

PACS numbers: 05.45.Df, 05.65.+b, 61.43.Hv, 64.75.Yz, 81.15.Aa, 81.15.Cd, 81.16.Dn

Статистический анализ структуры металлических конденсатов, полученных распылением при фазовом равновесии

А. И. Олемской^{*, **}, В. Н. Борисюк^{*}, О. В. Ющенко^{*}, Т. И. Жиленко^{*}

^{*}Сумской государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40007 Сумы, Украина

^{**}Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58,
40030 Сумы, Украина

На примере квазиравновесной стационарной конденсации меди в ионно-плазменном распылителе исследован новый механизм образования фазы. Показано, что при малой плотности центров кристаллизации на подложке образуется сетчатая структура, являющаяся результатом иерархической конденсации, в ходе которой сначала образуются малые кластеры зародышей фазы, затем на их границе происходит вторичная конденсация, многократно повторяющаяся далее. С использованием численных методов обработки изображений проведён анализ параметров исследуемой сетчатой структуры.

На прикладі квазірівноважної стаціонарної конденсації міді у йонно-плазмовому розпорощувачі досліджено новий механізм утворення фазы. Показано, що за малої густини центрів кристалізації на підложці утворюється сітчаста структура, що є результатом ієрархічної конденсації, під час якої спочатку утворюються малі кластери зародків фазы, а потім на їх межі відбувається вторинна конденсація, яка багаторазово повторюється надалі. З використанням чисельних метод оброблення зображень виконано аналізу параметрів досліджуваної сітчастої структури.

Copper condensates are fabricated to demonstrate that specific network structure is formed as a result of self-assembly in the course of deposition. As shown, at the low density of crystallization centres, condensate forms a branching structure as a result of hierarchical condensation. During such a process, condensation starts with small nuclei clusters of a new phase, and it is continuing repeatedly on the boundaries of primary formed clusters. For statistical analysis of the obtained branching structure, numerical methods are used.

Ключевые слова: иерархическая конденсация, сетчатая структура, ко-

эффицент кластеризации, DLA-модель.

(Получено 25 июня 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Будучи фазовым переходом первого рода, процесс конденсации может развиваться согласно двум механизмам [1, 2]. В случае спиноподального механизма осаждаемый пар термодинамически неустойчив, и конденсат образуется за счёт увеличения амплитуды гомогенных флуктуаций. Для биноподального механизма, когда возможно сосуществование пара и конденсата, эволюция системы сводится к росту размера гетерогенных флуктуаций, представляющих зародыши конденсируемой фазы. В реальных условиях эксперимента центры конденсации образуются в виде моноизгибов на ступеньках поверхности роста, неоднородностей атомно-шероховатой поверхности, мест срачивания кристаллитов и т.п. В результате спиноподальный механизм гомогенной конденсации оказывается, как правило, невозможным, и реализуется второй сценарий, известный как классический механизм зарождения и роста новой фазы.

В общем случае этот сценарий сводится к следующим стадиям [3].

Сначала происходит флуктуационное образование зародышей, в ходе которого они преодолевают критический размер $R_c \cong \sigma/\Delta f$, определяемый коэффициентом поверхностного натяжения σ и приходящейся на единицу объёма разностью свободных энергий фаз $\Delta f \propto n - n_e$, задаваемой концентрацией осаждаемых атомов n по отношению к равновесному значению n_e .

В том случае, если начальная концентрация n_{in} настолько велика, что $n_{in} \cong n_e$, то, несмотря на постоянный дрейф зародышей в закритическую область $R > R_c$, рост выделений протекает при концентрации $n(t) \cong n_{in}$, практически не отличающейся от начального значения.

В ходе дальнейшей конденсации наступает истощение осаждаемого пара, при котором его концентрация n становится сравнимой с равновесным значением n_e . Это обеспечивает экспоненциально быстрое спадание пересыщения $n - n_e$, в результате чего критический радиус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ достигает предельного размера R_g области, приходящейся на одно выделение. На этой стадии большинство зародышей имеет закритические размеры $R > R_c$, а их число остаётся практически неизменным.

При условии $R_c(t) \cong R_g$, выделения начинают возвращаться из суперкритической области $R > R_c$ в субкритическую $R < R_c$ согласно механизму коалесценции Лифшица–Слёзова, когда большие выде-

ления растут за счёт малых [4]. При этом критический радиус возрастает по степенному закону $R_c^p \propto t$ с показателем $p = 2, 3, 4$, величины которого определяются механизмами переноса атомов между выделениями [5].

Указанная картина проявляется при формировании различных наносистем в процессе конденсации, который достигается благодаря широкому использованию современных технологий типа молекулярно-лучевой эпитаксии, электролитического осаждения, жидкофазной эпитаксии и т.д. [6]. Использование данных технологий обеспечивает стационарное течение процесса конденсации при пересыщениях, низкие значения которых означают близость системы плазма–конденсат к фазовому равновесию. В результате критический радиус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ оказывается настолько большим, что флуктуационное образование зародышей практически невозможно.

Среди указанных технологий следует выделить экспериментальную методику [7–11], в рамках которой квазиравновесные условия конденсации достигаются самоорганизованным образом. При этом адсорбированные атомы закрепляются на ростовой поверхности только в том случае, если они реализуют наиболее сильные химические связи. В отличие от методик [6–11] здесь мы исследуем процесс квазиравновесной поверхностной конденсации, реализуемый в рамках стандартных плазменных технологий [12]. Здесь близость к фазовому равновесию системы пар–конденсат достигается благодаря предельному ослаблению осаждаемого потока в сочетании с повышенной температурой напыляемой поверхности и высоким давлением предварительно очищенного рабочего газа. В результате реализуется процесс иерархической конденсации, при котором картина роста фазы напоминает формирование перколяционного кластера при течении жидкости в среде со случайной структурой [13].

Настоящая работа посвящена исследованию иерархической конденсации в рамках классического механизма зарождения и роста новой фазы. В разделе 2 приводится описание экспериментальных условий, использование которых позволило реализовать данный процесс. Показано, что при малой плотности центров конденсации на подложке образуется сетчатая структура, являющаяся результатом иерархической конденсации. В разделе 3 эта структуры имитируется сложной сетью кружков, покрывающих кластеры выделений, после чего проводится анализ параметров такой сети. Раздел 4 содержит результаты численного моделирования процесса поверхностного роста конденсатов и сравнение полученных результатов с реальными структурами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались высокодисперсные конденсаты меди, напыление

которых выполнялось в планарном магнетронном распылителе постоянного тока с мощностью разряда, пониженной от обычных значений 50–100 Вт до 2,5–4 Вт. Такое понижение позволило уменьшить осаждаемый поток до предельных значений, которые обеспечивают формирование конденсата. В качестве рабочего газа использовался аргон, давление которого повышалось от 1 до 10 Па. Вакуумная камера была снабжена масс-анализатором МХ7304А, обладающим чувствительностью до 10^{-12} Па. Парциальное давление химически активных остаточных газов понижалось до $8 \cdot 10^{-8}$ Па за счёт распыления титана из вспомогательных магнетронов, помещённых сверху вакуумной камеры [14]. В ином случае увеличение давления рабочего газа приводит к усилению столкновений частиц плазмы, что сужает разброс их энергий [15] и способствует равномерному распределению напыляемого вещества на различные фасетки ростовой поверхности кристалла. Использование описанного устройства позволило обеспечить устойчивый режим квазиравновесного напыления.

Конденсация протекала в режиме Фольмера–Вебера на свежесколотых фасетированных поверхностях (001) подложек КСl. Как указывалось ранее, вблизи фазового равновесия процесс конденсации возможен только при наличии активных центров кристаллизации, обладающих повышенными энергиями химической связи. На подложке КСl роль таких центров играют вакансии Сl, образованные благодаря воздействию потока вторичных электронов, испускаемых магнетронным распылителем [12]. Закрепление конденсатов меди обеспечивалось нанесением аморфных слоёв углерода, после чего подложки КСl смывались потоком воды. Структура и фазовый состав определялись электронографически и на основе микродифракции высокоэнергетических электронов.

Электронно-микроскопические изображения конденсатов меди, приведенные на рис. 1, представляют эволюцию их кластерной

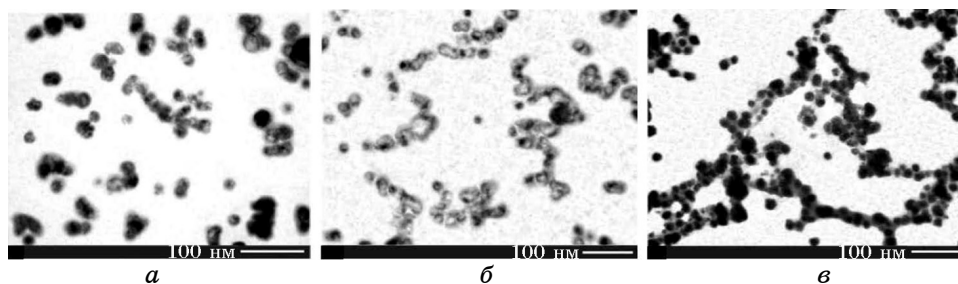


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения конденсатов меди, выращенных *ex-situ* в течение напыления 10, 12 и 14 минут (поля *a*, *b* и *c* соответственно).

структуры в ходе напыления. Согласно рисунку 1, *а*, на начальной стадии образуются изолированные кластеры, каждый из которых состоит из нескольких зародышей конденсата. С течением времени происходит вторичное зарождение выделений вблизи исходных кластеров, границы которых играют роль центров кристаллизации. Из рисунка 1, *б* видно, что наиболее эффективными центрами вторичной конденсации являются одиночные зародыши фазы. Поэтому в ходе напыления они выстраиваются в ветвящиеся цепочки, что отвечает самосборке сетчатой структуры конденсата, показанной на рис. 1, *в*. Характерно, что такое поведение обнаруживается только при малой плотности центров кристаллизации на подложке.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для обработки полученных электронно-микроскопических изображений воспользуемся численными методами, представляя кластеры конденсата в виде сложных сетей, в исследовании которых в последнее время достигнут значительный прогресс [16]. С этой целью покрываем зародыши новой фазы, показанные на рис. 1, кружками одинакового размера и связываем рёбрами те из них, которые находятся в непосредственном контакте. В результате получаются сети, изображенные на рис. 2.

Основной характеристикой сложной сети является, как известно, коэффициент кластеризации, представляющий отношение числа c_i рёбер, которые связывают между собой k_i ближайших соседей вершины i , к количеству всех возможных рёбер между этими соседями:

$$C_i = \frac{c_i}{k_i(k_i - 1) / 2}. \quad (1)$$

Для сетей, показанных на рис. 2, *а*, *б*, определение коэффициентов

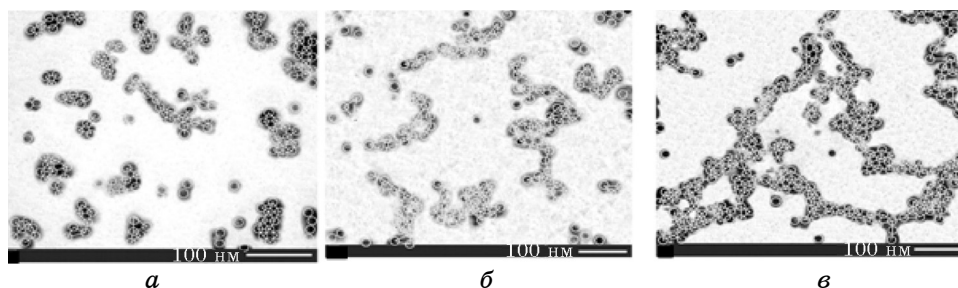


Рис. 2. Имитация конденсатов меди, показанных на рис. 1, сетями покрывающих кружков.

(1) достигается элементарным подсчётом связей между ближайшими соседями. Однако сеть, изображённая на рис. 2, *в*, намного сложнее, и её описание требует использования более развитой процедуры [16]. Она основывается на использовании матрицы смежности (соседства) A_{ij} , элемент которой $A_{ij} = 1$, если вершины i, j связаны между собой, в противном случае $A_{ij} = 0$. После определения матрицы A_{ij} порядок вершины k_i и число c_i связанных между собой ближайших соседей в формуле (1) задаются равенствами

$$k_i = \sum_j A_{ij}, \quad c_i = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{nn(j)} A_{ij} A_{i nn(j)}, \quad (2)$$

где индекс $nn(j)$ отвечает ближайшим соседям узла j , который связан также с исходным узлом i . В результате для узлов сети, показанной на рис. 2, *в*, получаем распределение коэффициентов кластеризации, приведенное на рис. 3.

Поскольку коэффициент кластеризации (1) быстро изменяется от узла к узлу, то удобно использовать среднее значение

$$C = N^{-1} \sum_{i=1}^N C_i. \quad (3)$$

Для сетей, приведенных на рис. 2, средние значения (3) составляют $C = 0,09, 0,16, 0,41$ соответственно. Из этих данных можно заключить, что средний коэффициент кластеризации увеличивается, как

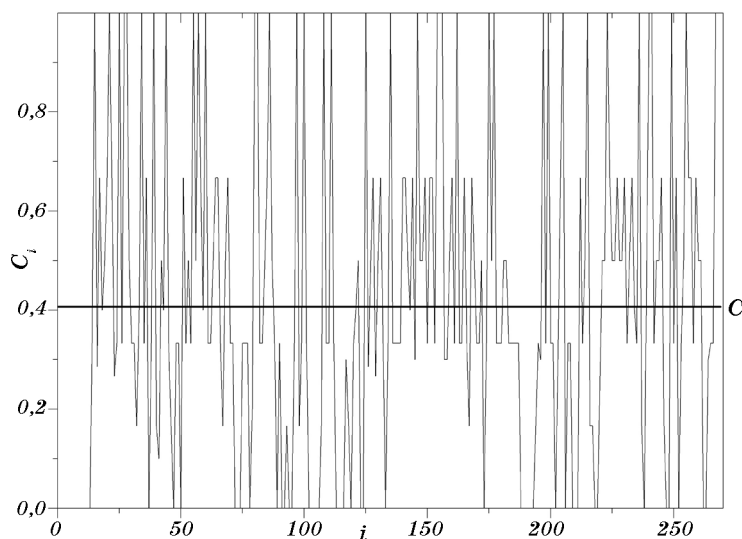


Рис. 3. Коэффициенты кластеризации узлов сети, показанной на рис. 2, *в*, и среднее значение C .

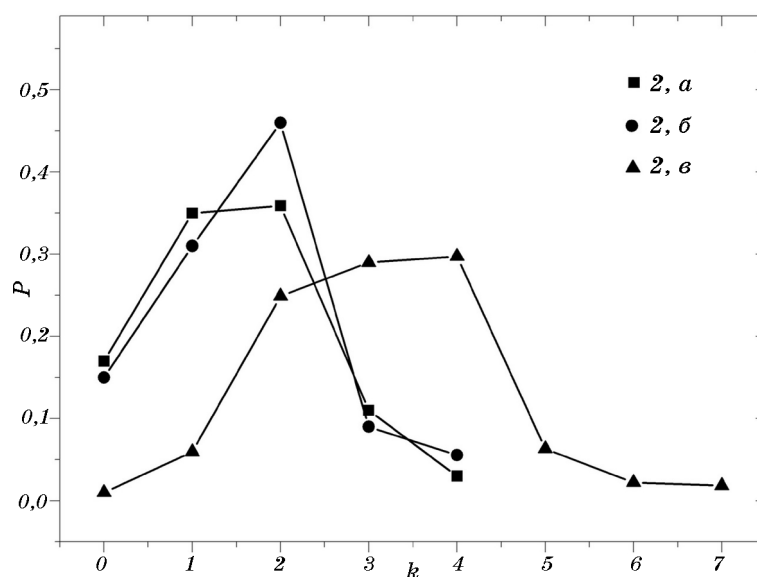


Рис. 4. Распределения по порядкам вершин сложных сетей, соответствующих рис. 2, а–в.

и следовало ожидать, с ростом времени напыления.

Рассмотрим теперь распределение по степеням k_i , значения которых представляют для каждого узла число связей с ближайшими соседями. Для сложных сетей, показанных на рис. 2, это распределение показано на рис. 4.

Из него следует, что с ростом времени напыления максимум распределения по порядкам узлов сдвигается от предельных величин $k = 0-2$, отвечающих минимальным кластерам, к повышенным значениям $k = 2-4$.

Сравнение различных полей рис. 2 показывает, что столь слабое различие между характерными величинами k обусловлено вытянутой формой кластеров конденсата, набор которых трансформируется в ходе напыления в сетчатую структуру, характеризующуюся наличием замкнутых ячеек. Очевидно, такую структуру уместно определять отношением $m = N_{\min}/N_{\text{tot}}$ минимального числа N_{\min} узлов, необходимых для формирования максимально связанной сети, к полному числу N_{tot} узлов, образующих данную структуру. Поскольку кластеры на полях а и б рис. 2 не образуют замкнутых ячеек, то для них следует положить $m = 0$. С другой стороны, сетчатая структура на рис. 2, в образует не менее пяти ячеек, каркас которых выделен на рис. 5 тёмными кружками.

Элементарный подсчёт числа этих кружков по отношению к полному их количеству приводит к величине $m = 0,52 \pm 6\%$. Она означа-

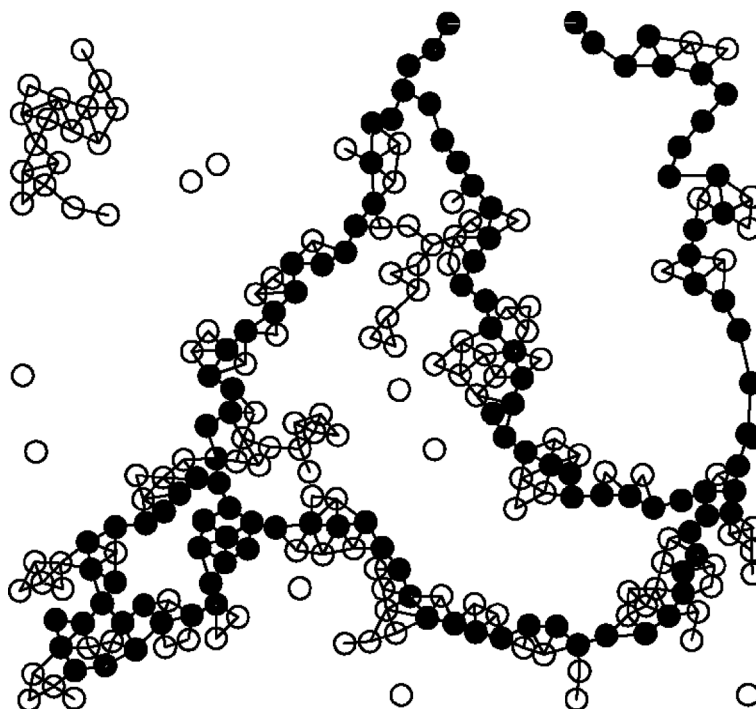


Рис. 5. Выделение из сети, показанной на рис. 2, *в*, минимального каркаса (тёмные кружки), сохраняющего связность сети.

ет, что около половины выделений конденсата принимают участие в формировании сетчатой структуры, показанной на рис. 1, *в*.

Приведенные экспериментальные данные указывают на иерархическую природу процесса конденсации: сначала на центрах кристаллизации подложки образуются малые кластеры зародышей фазы, затем на их границе происходит вторичная конденсация, которая далее многократно повторяется. В результате образуется характерная сетчатая структура аналогичная той, что наблюдается в процессе образования фазы, ограниченном диффузией.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЕВЫХ СТРУКТУР

Как указывалось в разделе 2, процесс роста конденсатов обеспечивается агрегацией распыленного вещества на активных центрах — вакансиях $СГ$. Данная ситуация может быть качественно представлена моделью агрегационного роста, ограниченного диффузией (diffusion-limited aggregation (DLA) model) [17]. В рамках указанной модели, частицы вещества, совершающие хаотическое, подоб-

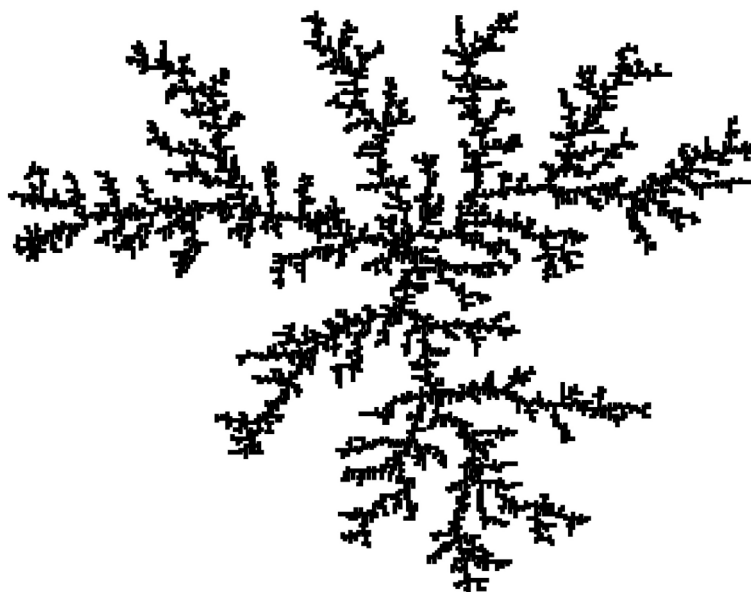


Рис. 6. Типичная структура агрегационного кластера полученного в рамках DLA-модели с одним активным центром роста.

ное броуновскому, движение, оседают на образовавшиеся на подложке агрегационные островки, чем обеспечивают их дальнейший рост. Постоянно увеличивающийся в размере агрегационный кластер притягивает все большее количество диффундирующих частиц, образуя сложную самоподобную структуру, пример которой приведен на рис. 6. Как видно из рисунка, некоторые области, свободные от конденсата, могут оказаться недоступными для диффундирующих частиц, и не принимают участие в дальнейшей агрегации вещества.

В рамках DLA-алгоритма было выполнено моделирование процесса двумерного роста конденсата на поверхности подложки. Предполагалось, что диффундирующая частица может попасть на подложку в любой ее точке, после чего, в результате хаотического движения, либо агрегироваться на активных центрах роста, либо выйти за границы области формирования конденсата. Активные центры задавались равномерным распределением по поверхности подложки в концентрации $n_{ic} \cong 10^{-3} n_{dp}$, где n_{ic} , n_{dp} — концентрации центров роста и диффундирующих частиц соответственно. В результате моделирования была получена структура, фрагмент которой приведен на рис. 7, в сравнении с экспериментально полученным изображением конденсата меди. Размер фрагмента подобран в соответствии с приблизительным количеством частиц в кластере меди на электронно-микроскопическом изображении рис. 2, *в*.

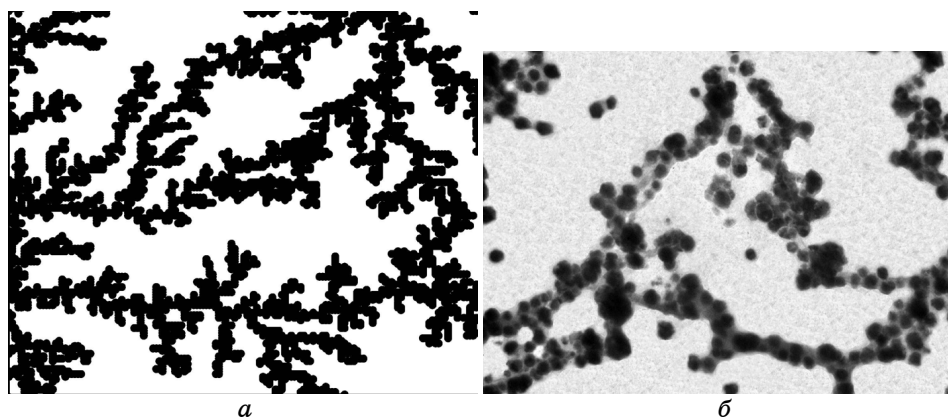


Рис. 7. Структура, полученная моделированием с помощью DLA-алгоритма (а); изображение конденсата меди, полученное в квазиравновесной распылительной системе (б).

Расчет коэффициента кластеризации для полученной модели конденсата по формулам (1)–(3) приводит к значению $C_m = 0,44$, при этом параметр $m_m = 0,48 \pm 5\%$. Полученные значения с довольно высокой точностью совпадают с параметрами $C = 0,41$ и $m = 0,52 \pm 6\%$ реальных конденсатов меди.

5. ВЫВОДЫ

В данной работе была описана экспериментальная методика получения металлических конденсатов в распылительной системе вблизи фазового равновесия.

Как видно из электронно-микроскопических изображений, полученные таким образом конденсаты имеют сложную сетчатую структуру, для характеристики которой был предложен ряд статистических параметров, используемых в теории графов. Поскольку в рамках предложенной методики представления структуры конденсата сложной сетью, значения сетевых параметров будут зависеть от конкретной, сопоставимой структуры конденсата, сетевой модели, то можно говорить только о средних значениях указанных параметров. Однако, как показало численное моделирование процесса роста, полученные неточности незначительно сказываются на итоговых результатах, так как усреднение выполняется по большому количеству кластеров напыляемого вещества, составляющих конденсат.

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенная методика позволит качественно оценить структурные особенности конденсатов, обладающих сложным сетчатым строением.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Cook, *Acta Metall.*, **23**: 1027 (1975).
2. A. J. Bray, *Adv. Phys.*, **43**: 357 (1994).
3. A. I. Olemskoi, *Theory of Structure Transformations in Non-Equilibrium Condensed Matter* (New York: NOVA Science: 1999).
4. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ*, **35**: 2 (1958).
5. А. И. Олемской, А. В. Парипский, *Изв. высш. учеб. заведений. Физика*, **11**: 122 (1978).
6. C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani, *Nanoscience. Nanotechnologies and Nanophysics* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2007).
7. В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *Письма в ЖТФ*, **32**: 1 (2005).
8. В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *ФТТ*, **50**: 1304 (2008).
9. В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *Письма в ЖЭТФ*, **53**: 1364 (2008).
10. В. И. Перекрестов, А. И. Олемской, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *ФТТ*, **51**, № 5: 1003 (2009).
11. V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Yu. O. Kosminska, and A. A. Mokrenko, *Phys. Lett. A*, **373**: 3386 (2009).
12. L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology* (New York: McGraw-Hill: 1970), vol. 1.
13. J. Feder, *Fractals* (New York: Plenum Publishers: 1988).
14. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, *Инструменты и экспериментальные методы*, **45**: 404 (2002).
15. Б. С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Москва: Энергоатомиздат: 1989).
16. M. E. J. Newman, A.-L. Barab'asi, and D. J. Watts, *The Structure and Dynamics of Networks* (Princeton: Princeton University Press: 2006).
17. T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. B*, **27**: 5686 (1983).