**Белоногов, Евгений Константинович. Структурные и субструктурные изменения с ростом толщины конденсированных пленок неорганических материалов : диссертация ... доктора физико-математических наук : 01.04.07 / Белоногов Евгений Константинович; [Место защиты: Воронеж. гос. техн. ун-т].- Воронеж, 2011.- 307 с.: ил. РГБ ОД, 71 12-1/108**

**ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**

**УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

05201100423

**Белоногов Евгений Константинович**

**СТРУКТУРНЫЕ И СУБСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
С РОСТОМ ТОЛЩИНЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния**

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

**Научный консультант: академик РАН, д. ф.-м. н., профессор Иевлев В.М.**

**Воронеж 2011**

ACM - атомно-силовая микроскопия;

БУГ - большеугловая граница

ВЧМР - высокочастотное магнетронное распыление;

ДБЭ - дифракция быстрых электронов;

ИКС - инфракрасная спектроскопия ИПК - ионно-плазменные конденсаты;

ИФО — импульсная фотонная обработка;

МСЗ - модели структурных зон;

МР - магнетронное распыление;

МУГ - малоугловая граница

ОЭС - оже-электронная спектроскопия;

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;

РЭМ - растровая электронная микроскопия;

СЗМ - сканирующая зондовая микроскопия;

РД - рентгеновская дифрактометрия;

ТИ - термическое испарение;

УМРЭС - ультрамягкая рентгено-электронная спектроскопия; ЭМИ — электромагнитное излучение;

ЭЛИ - электроннолучевое испарение;

**СОДЕРЖАНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ 3**

**ГЛАВА 1. Структурные и ориентационные изменения при росте конденсированных пленок Pd и сплавов на его основе 9**

1. Физико-технологические принципы и закономерности формирования градиентной

структуры пленок. 9

1. [Пленки на неориентирующих подложках 21](#bookmark2)
2. Пленки на ориентирующих подложках 3 8
3. [Эффект ионно-плазменного ассистирования 58](#bookmark3)
4. Заключение 72
5. Выводы 76
6. Литература к главе 77

**ГЛАВА 2. Синтез, субструктура и ориентация пленок Cu2Se и CuInSe2. 82** 2.1 ТИ компонентов из независимых источников и конденсация в вакууме 83

1. [МР составной мишени 101](#bookmark8)
2. Импульсная фотонная обработка пленок системы Cu-In-Se 105
3. Обсуждение 118

2.5 Выводы 123

2.6. Литература к главе 124

**ГЛАВА 3. Синтез и особенности субструктуры пленок оксидов,**

[**полученных методом МР 127**](#bookmark21)

1. Пленки ZnO 127
2. Пленки LiNb03 133
3. Пленки гидроксиапатита 139
4. [Заключение 162](#bookmark32)
5. [Выводы 163](#bookmark33)
6. Литература к главе 164

**ГЛАВА 4. Стохастический рост и структура пленок систем**

**оксид алюминия - алюминий и оксид алюминия - углерод 170**

1. [Методика нанесения пористых покрытий 175](#bookmark35)
2. Методы контроля открытой пористости 176
3. [Система оксид алюминия - алюминий . 178](#bookmark36)
4. Система оксид алюминия - углерод 187
5. Заключение и выводы 196 .
6. Литература к главе 200

[**ГЛАВА 5. Зависимость рельефа поверхности пленок от толщины 204**](#bookmark38)

1. [Пленки Pd и сплавов на его основе 210](#bookmark45)
2. [Пленки Cu2Se и CuInSe2 232](#bookmark47)
3. [Пленки CdTe 236](#bookmark48)
4. [Пленки ZnO 239](#bookmark49)
5. [Пленки LiNb03 и гидроксиапатита 242](#bookmark50)
6. Обсуждение 246
7. Заключение и выводы 250
8. Литература к главе 251

**ГЛАВА 6. Ионно-плазменное ассистирование и структурообразование 255**

6.1 Физико-технологические принципы

структурообразования в пленках, наносимых методом МР 258

1. Субструктура и открытая пористость пленок, полученных МР 267
2. Морфология фронта роста пленок ГА и LiNb03 при ВЧМР 274
3. Обсуждение 276
4. Выводы 285
5. Литература к главе 286
6. **Основные результаты и выводы 292**
7. [**ЗАКЛЮЧЕНИЕ 294**](#bookmark54)

з

**ВВЕДЕНИЕ**

В работе исследованы структурные и субструктурные изменения с ростом толщины пленок, полученных методами ТИ (ЭЛИ и терморезистивное испарение), МР (на постоянном токе и ВЧ) и конденсации вакууме на ориентирующие и аморфные подложки.

Актуальность проблемы. Разработка физико-технологических принципов создания ста­бильной градиентной структуры - фундаментальная проблема материаловедения. Интерес к исследованию закономерностей и методам синтеза пленочных структур, характеризующихся пространственной неоднородностью структурных параметров (компактность, дисперсность, дефектность, текстура, фазовый и элементный состав), обусловлен перспективой их использо­вания при создании функциональных материалов с принципиально новыми свойствами. Не­достаток информации о закономерностях морфологического развития и структурообразования пленки в зависимости от толщины сдерживает создание селективных мембран очистки водоро­да, тонкопленочных преобразователей солнечной энергии, модифицированных фольг электро­литических суперконденсаторов, синтетических материалов био-имплантатов.

Работа выполнена в рамках проектов Ведомственной НП «Развитие научного потен­циала высшей школы» (проект № 37885), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направленням развития научно-технологического комплекса Рос­сии на 2007-2012 годы» (контракт № 02.513.11.3159), тематического плана НИР университета и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (05-03-96413- р\_цчр\_а, 06-08-01112-а, 09-08-12097-офи-м, 08-08-99071-р\_офи, 08-08-00214-а), программой грантов Президента для поддержки научных, школ (ШН-7098.2006.3 и НШ-4828.2010.3).1

Тенденция уменьшения размера элементов структуры одна из причин успеха современ­ного материаловедения. Фундамент успеха - размерный эффект, усиливающий структурочув­ствительность свойств материала, обладающего низкоразмерными элементами структуры. При уменьшении кластера материала размерный эффект способен изменить его электронную струк­туру и, как следствие, большинство физических свойств тонкопленочных материалов. В совре­менных и перспективных проектах материаловедения (нано-, микро-, оптоэлектроника) веду­щую роль играют тонкопленочные структуры - двумерные объекты (гетероструктуры, муль­тислои, сверхрешётки). Дизайн низкоразмерных материалов и структур с заданными стабиль­ными свойствами, как проблема современного материаловедения ожидает решения двух задач; во-первых, это разработка прецизионных методов воздействия параметрами процесса синтеза на структуру синтезируемого материала (инженерия дефектов субструктуры), а во-вторых, раз­работка фундаментальных физико-технологических подходов к синтезу пленочных конденса­тов с компактными и дискретными элементами архитектуры, с морфологическими и субструк­турными неоднородностями (индустрия наносистем).

Поскольку твёрдофазные реакции в тонких пленках последние. 40 лет интенсивно изучаются, уместно конкретизировать основное направление исследования — определение физико-технологических закономерностей формирования градиентной: структуры пленок с ростом толщины слоя: Работа ориентирована на изучение эффектовсформирования»гра- диентных микро- и наноструктур с ростом толщины слоя, при термическом и< ионно­плазменном ассистировании.

Цель , работы - установление природы эволюционных процессов и механизма формирования градиентных структур при росте неорганических пленок. .

Для достижения целирешали следующие основные задачи: . .

Выявление. закономерностей изменения; субструктуры,. ориентации, фазового состава’ и; морфологии фронта роста с увеличением толщины пленок металлов (Pd, Pd-Cu. Pd-Y). ок­сидов (ZnO; LiNb©3, Саю(Р04)б(©Н)2), полупроводниковых соединений (СиІп8е2, GdTe) и' композитов (С-А10х, А1-А10х).

Разработка физико-технологических принципов синтеза соединений\* в многокомпонент­ных пленках (на примере системы Cu-In-Se); установление общих закономерностей синте­за CuInSe2 методами ТИ и МР.

Установление влияния плазмы магнетронного разряда, условий; конденсацииш толщины пленок на их субструктурные и морфологические параметры.

Установление закономерностей синтеза; фазо-, структурообразования пленок: сложных оксидов (Саю(Р04)б(0НЬ LiNbG3) толщиной до 4 мкм, наносимых методом ВЧ МР: Разработка физико-технологических принципов создания шанопористых покрытий» с вы­сокими значениями открытой пористости и удельной поверхности проводящей фазы:

Научная новизна.’ В работе.впервые прямыми экспериментальными» методами вы­явлены закономерности эволюционных процессов, формирующих градиентную структуру пленок, конденсируемых в вакууме. Установлено, что:

-рост толщины пленок сопровождаетсясувеличением латеральных размеров зерен и совершенствованием одноосной текстуры» вследствие селективного роста и конденсаци­онно-стимулированной собирательной рекристаллизации, приводящих к формированию градиентной» зеренной субструктуры; в пленках состава Си-47% ат. Pd с. увеличением толщины уменьшается долясупорядоченного твердого раствора.

-при эпитаксиальном росте пленок Си-47% ат. Pd: на фторфлогопите эффект плазмы магнетронного разряда проявляется в понижении температуры эпитаксиального роста, мно­гоориентационной эпитаксии неупорядоченного (а) и упорядоченного (Р) твердых раство­ров в ориентационных соотношениях: (001),[110]ос ||: (001),[010]Ф; (001), [110] р || (001),

[110] ос; (001),***<****1*10> р || (110),<111> а.

-при конденсации потока (In-Se) на монокристаллические пленки CuiSe ориентаций (001), (111) и (112) происходит синтез пленок CuInSe2 соответствующих двухосных тек­стур; образование прослоек кубической фазы в матрице с тетрагональной кристалличе­ской решеткой одного элементного состава; дефекты обусловлены сдвигом атомов Си и In в плоскости (001) на вектор типа 1/2 [110];

-при конденсации потока (Cu-In-Se) на трехориентационную эпитаксиальную поли­кристаллическую пленку (110) Мо на фторфлоголите происходит синтез пленки CuInSe2 с двухосной текстурой [221], что обясняется «тройной симметрией» субструктуры пленки

1. Мо;

-стохастический рост пленок систем углерод - оксид алюминия и А1 - оксид алюминия обеспечивает формирование открытой пористости и увеличение удельной свободной по­верхности в 105 раз. Пористость возрастает вследствие эффекта экранирования объема конденсата, расслоения фаз, формирования фрактальной субструктуры и наноструктур­ных элементов (наноленты, нанотрубки, вискеры);

-латеральные неоднородности фазового состава, текстуры и рельефа пленок, обуслов­ленные пространственной неоднородностью плазмы магнетронного разряда, наиболее сильно проявляются в пленках сложных оксидов (Саю(Р04)б(0Н)2, ЫЫЬОз) и выражены в металлических пленках;

-с увеличением толщины пленок твердых растворов на основе палладия, оксида цинка, сложных оксидов, композитов углерод - оксид алюминия и А1 - оксид алюминия морфо­логия их фронта роста характеризуется монотонным увеличением шероховатости поверх­ности; общей закономерностью изменений рельефа пленок с ростом их толщины служит увеличение латеральных размеров и анизотропии зерен вследствие, возникающих по ме­ханизму эволюционной селекции, аксиальных текстур <111> ГЦК и [0001] ГПУ;

Практическая значимость. Разработаны физико-технологические подходы: -создания градиентных структур, реализации вариантов фазового состава и ориента­ции пленок Pd и сплавов на его основе; разработан и запатентован способ создания мембран для селективного пропускания водорода из металлических фольг;

-синтеза одно- и двухориентационных эпитаксиальных пленок CuInSe2; создания монокристаллических слоев CuInSe2 на поликристаллическом подслое (110) Мо;

-нанесения нанокристаллических пленок сложных оксидов методом ВЧМР; разра­ботан и запатентован способ создания компактных прочных пленочных покрытий из на­нокристаллического гидроксиаппатита

-модификации поверхности фольг нанесением в вакууме покрытия из композици­онного материала; разработан и запатентован способ модификации поверхности фольг электролитических конденсаторов;

-запатентован композиционный материал, в состав которого входит углерод в виде наночастиц, для модификации фольг электролитических конденсаторов.

**Патенты РФ.**

1. В.М.Иевлев, С.В.Бурова, В.П Иевлев, Е.К.Белоногов, Т.Л.Тураева и др./Пористое покрытие для модификации поверхности фольги электролитического кон- денсатора/Патент на изобретение №2123738, приоритет от 21.03.97
2. В.М. Иевлев, С.В. Бурова, С.Б. Кущев, Е.К.Белоногов, Т.Л. Тураева и др./Способ модификации поверхности фольги для электролитических конденсатов/Патент № 2109362 на изобретение № 96110976 от 30 мая 1996г.
3. В.М.Иевлев, Е.К.Белоногов, А.А. Максименко, Г.С. Бурханов, Н.Р. Рошан / Способ изготовления композиционных мембран на основе тонких пленок металлов// Па­тент №238055 от 10 февраля 2010г.
4. Иевлев В.М., Белоногов Е К., Костюченко А.В. /Способ получения на под­ложке тонкого плотного кристаллического кальций-фосфатного покрытия с составом, со­ответствующим составу стехиометрического гидроксиапатита/ решение о выдаче патента на изобретение от 10.07.09 (заявка № 2008 115681/15 от 21.04.08).

Показана принципиальная возможность изготовления устойчивых к деградации пленочных солнечных элементов FTO/CdS/CdTe/Cu/ITO. Определены значения толщины слоев Си и CdTe, обеспечивающие оптимальные характеристики солнечных элементов. Получены новые экспериментальные данные о зависимости свойств пленочных гстерострук- тур от толщины слоев.

Экспериментальные результаты, разработанные подходы и способы могут быть использованы при разработке технологических процессов модификации поверхности фольг электролитических конденсаторов, создания мембран для сверхвысокой очистки водорода, создания тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей, создания ком­пактных прочных пленочных покрытий из гидроксиаппатита для био-имплантатов.

В диссертации проведен анализ современных представлений, физико­технологических принципов и закономерностей формирования градиентной структуры пленок, конденсируемых в вакууме. Рассмотрены механизмы роста и формирования мик­роструктуры пленок в условиях вакуумной конденсации при ионно-плазменном распыле­нии. Дан обзор существующих моделей структурных зон и механизмов, определяющих природу формирования градиентной структуры пленок.

Анализ закономерностей изменения субструктуры пленок от толщины проведен методами ПЭМ, РЭМ, ACM исследования вакуумных конденсатов палладия и твердых растворов на основе палладия, нанесенных методами электроннолучевого испарения (ЭЛИ) и магнетронного распыления (МР).

Закономерности синтеза и формирования субструктуры пленок, в условиях физико­химического взаимодействия компонентов, рассмотрены на примере пленок Cu2Se и CuInSe2. Рассмотрены различные подходы к синтезу пленок CuInSe2: термическое испаре­ние из независимых источников и одновременная конденсация компонентов в вакууме; импульсная фотонная обработка (ИФО) пленок системы Cu-In-Se; магнетронное распы­ление составной мишени (Cu-In-Se) в вакууме; послойное формирование пленочных гете­роструктур. Проведен анализ субструктуры и ориентации пленок CuInSe2 толщиной 0,1­5мкм, а также тонких пленок твердых растворов Al-Ag и АІ-Cu. Представлены экспери­ментальные результаты и установленные закономерности синтеза соединения CuInSe2 в результате ИФО пленок, полученных термическим испарением и конденсацией в вакууме, методом электрохимического осаждения. Показано, что твердофазный синтез происходит в пленках с составом близким к стехиометрии соединения CuInSe2.

На примере пленочной гетеросистемы ITO-CdS-CdTe разработан подход к оптими­зации толщины функциональных слоев и гетеропереходов фотоэлектрических преобразо­вателей, исследованы морфология, субструктура, фазовый и элементный состав пленоч­ной гетероструктуры ITO-CdS-CdTe.

Разработан новый подход к синтезу нанокристаллических пленок гидроксиапатита. Установлен эффект пространственной неоднородности ВЧ плазмы на фазовый состав и структуру пленок гидроксиапатита.

На основании экспериментальных результатов и установленных общих закономер­ностей стохастического роста пленок предложен физико-технологический подход к фор­мированию открытой пористости и увеличению удельной свободной поверхности конден­сата. Разработаны варианты модификации поверхности А1-фольг электролитических кон­денсаторов нанесением пористого покрытия. Предложены новые композиционные нано­пористые пленочные покрытия с высокой открытой пористостью: алюминий — оксид алюминия, углерод - оксид алюминия.

Рассмотрены закономерности развития рельефа пленок на гладкой и развитой по­верхности подложки. Исследованы пленки на атомарно гладких (свежерасщепленные по­верхности монокристаллов) и шероховатых (высокая открытая пористость) поверхностях подложек.

Рассмотрены эффекты ионно-плазменного ассистирования в формировании гради­ента морфологических и субструктурных параметров у свободной поверхности массивно­го и тонкопленочного материала. Показано, что компоненты плазмы выступая ассистен­тами конденсации материала, инициируют механизмы формирования дискретных и ком­пактных, пористых и плотных, изотропных и анизотропных, аморфных и кристаллических конденсатов. Установлены закономерные связи морфологических параметров и свойств ионно-плазменного конденсата с условиями нанесения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ПЭМ, ДБЭ, РЭМ, ACM, РД и др. исследованы структурные, субструк­турные и морфологические изменения с увеличением толщины пленок неорганических материалов, создаваемых методами термического испарения, магнетронного распыления и конденсации в вакууме: металлов (Pd, Pd-Cu, Pd-Y), оксидов (ZnO, ІЛІЧЬОз, Саю(РС>4)б(ОН)2), полупроводниковых соединений (Cu2Se, CuInSe2, CdS, CdTe) и компози­тов (C-A10x, Al-A10x).

Установлено, что фазо-, структурообразование, ориентационные, морфологические и субструктурные изменения происходят непрерывно в процессе роста толстых пленок и обусловлены конденсационно-стимулированными процессами на ростовом фронте и в объеме конденсата: диффузия, кристаллизация, рекристаллизация, синтез, атомное упоря­дочение. С ростом толщины пленки происходит формирование градиентной зеренной субструктуры, которая формируется путем многократного увеличения размеров зерен в направлении роста, а также в плоскости подложки (латеральное развитие). На неориенти­рующих подложках вследствие конденсационно-стимулированной рекристаллизации в процессе роста пленки происходит усиление аксиальной текстуры, свойственной данному кристаллографическому типу, что обусловлено механизмом эволюционной селекции.

Исследование субструктурных изменений с увеличением толщины пленок метал­лов в условиях термического испарения и магнетронного распыления на примере палла­дия и твердого раствора палладий — медь установило ряд закономерных структурных и субструктурных превращений с увеличением толщины конденсата:

-при термическом испарении и конденсации в вакууме Pd на аморфной подложке (a-Si02) происходит формирование градиентной зеренной субструктуры, проявляющееся в многократном увеличении размера зерен;

-с ростом толщины пленок Pd, Pd-Cu происходит усиление аксиальной текстуры типа <111>; формирование столбчатой морфологии фронта роста;

-при магнетронном распылении и конденсации в вакууме с ростом толщины плен­ки идет организация мозаичной субструктуры в направлении роста и латерального разрас­тания субзерен пленки; снижение дисперсности блоков и субзерен; усиление аксиальной текстуры;

-для пленок (Си-47% ат. Pd) характерна двухфазная (а+р) структура ГДК и ОЦК фаз твердого раствора PdCu, реализующаяся в широком температурно-концентрационном интервале; с ростом толщины пленки наряду с увеличением размера зерен возрастает доля ГЦК твердого раствора (а фаза);

-в тонких пленках фазовый переход а—>р (упорядочение твердого раствора ГЦК- ОЦК) проходит в более широком (по сравнению с толстыми) температурно­концентрационном интервале и вызывает большее число двухосных текстур;

-специфика морфологии роста новой фазы - локализация у свободной поверхности анизотропных кристаллитов; столбчатая структура конденсата — результат самореализа­ции селективного роста;

-конденсационно-стимулированные субструктурные превращения с ростом толщи­ны происходят непрерывно в исследуемом интервале толщин; максимальный градиент на начальном этапе роста; градиент фазового состава в конденсате возникает вследствие ра- зупорядочения твердого раствора;

-существует пороговое значение толщины слоя, после которого латеральные раз­меры зерен изменяются незначительно и реализуется столбчатая морфология роста;

-наращивание толстых пленок сопровождается конденсационным нагревом нижних слоев, что инициирует фазовые превращения; чем больше толщина пленки, тем меньше объемная доля высоко дисперсной фазы;

Механизм формирования градиентной структуры в условиях сильно ограниченной рекристаллизации: после конденсации в высокодисперсном слое эвтектического состава при активизации конденсационно-стимулированной диффузии идет медленная рекристал­лизация с образованием столбчатой структуры в направлении быстрой диффузии. Избыток примеси отторгается из решетки твердого раствора с последующей локализацией у свободной поверхности. Медленная рекристаллизация происходит непрерывно с ростом пленки, поэто­му нижние слои пленки имеют более совершенную субструктуру.

Исследование закономерностей изменения субструктуры и ориентации пленок на монокристаллических подложках установило, что при росте эпитаксиальных пленок твер­дых растворов на основе палладия в условиях ТИ и МР происходит формирование гради­ентной субструктуры, но в меньшей степени. Градиентная зеренная структура проявляется в снижении дисперсности и азимутальной разориентации субзерен эпитаксиальных пленок. Наблюдаемый процесс может быть обусловлен релаксацией напряжений с ростом толщи­ны пленки.

Исследование влияния плазмы магнетронного разряда позволило выявить эффект плазмы магнетронного разряда, который проявляется в снижении температуры эпитаксиального роста пленок по сравнению с ТИ. Механизм влияния плазмы, безусловно связан с большой энергией адатомов, а также частичной ионизацией конденсируемого потока. В условиях МР наблюдается большое число двухосных текстур упорядоченной и неупорядоченной фаз твер­дого раствора PdCu, наряду с двухосной эпитаксиальной текстурой [111] реализуется несвой­ственная для ГЦК металлов на фторфлогопите ориентация: (001), [110] PdCu (ГЦК) || (001), [010]Ф. В эпитаксиальных двухфазных тонких пленках Си-47% ат. Pd между зернами упо­рядоченной (Р) и неупорядоченной (а) фаз реализуются ориентационные соотношения:

(001), [ПО] р || (001), [ПО] а; (001),<110> р ||(110),<111> а. Поэтому эффект плазмы прояв­ляется в многоориентационной эпитаксии пленок твердого раствора Pd Си-47%ат.

Разработка физико-технологических принципов синтеза соединений в многоком­понентных пленках (на примере системы Cu-In-Se) и установление общих закономерно­стей синтеза CuInSe2 методами ТИ и МР позволило установить следующие принципы:

-при конденсации методами термического испарения и магнетронного распыления потока (In-Se) на монокристаллическую пленку СигБе происходит синтез пленки CuInSe2 с двух­осной текстурой;

* при конденсации методами термического испарения и магнетронного распыления потока (Cu-In-Se) на поликристаллическую трехориентационную эпитаксиальную (110) пленку Мо происходит синтез пленки CuInSe2 двухосной текстуры <221>, что обусловлено «тройной симметрией» субструктуры пленки (110) Мо;
* в интервале толщины 0.05-5 мкм в пленках CuInSe2 формируется субструктура дефектов, которая представляет собой прослойки кубической фазы в матрице с тетрагональной кри­сталлической решеткой одного элементного состава и обусловлена сдвигом атомов Си и In в плоскости (001) на вектор типа 1/2 [110]; эффект плазмы магнетронного разряда про­является в увеличении дисперсности субструктуры, количества микродвойников и азиму­тальной разориентации субзерен;

-увеличение толщины пленки приводит к расслоению по фазовому составу и фор­мированию межфазных границ (111) [011] ГЦК II (112) [111], [201 ], [110] ГЦТ, образо­ванию дополнительных эпитаксиальных ориентаций и микродвойникованию.

Двухориентационные пленки CuInSe2 имеют субструктурные дефекты, возникаю­щие при кооперативном сдвиге атомов индия и меди относительно неподвижной подре­шетки атомов селена. В эпитаксиальных гетероструктурах (112) CuInSe2 - (НО) Мо - (001) фторфлогопит (Ф) и (112) CuInSe2 - (111) Cu2Se - (001) Ф взаимная ориентация кри­сталлических решеток CIS и Ф совпадает с ориентацией эпитаксиального роста CIS при одновременной конденсации компонентов на Ф. На трехориентационной эпитаксиальной пленке молибдена, используемой в качестве подслоя, вырастают одноориентационные эпитаксиальные пленки CIS. По мере увеличения толщины пленки уменьшается азиму­тальное размытие, т.е. возрастает степень совершенства текстуры. Метод последователь­ной конденсации слоев Cu-Se и In-Se на поликристаллической эпитаксиальной пленке мо­либдена позволяет синтезировать монокристаллические слои CIS толщиной до 5мкм. Для субструктуры толстых пленок CIS присущи: увеличение с толщиной размеров субзерен; высокая плотность дислокаций ростового происхождения; одновременная реализация тет­рагональной и кубической модификаций CuInSe2; многопозиционные эпитаксиальные ориентации; регулярные дислокационные сетки на межфазных границах; многократное двойникование; развитие субструктурных дефектов с толщиной и увеличение дисперсно­сти пленки. На примере пленок Ag2Al показано, что дефекты субструктуры пленки (мик­родвойники) в исходном слое предопределяют текстуру и морфологию кристаллитов но­вой фазы. Синтез интерметаллического соединения Ag2Al сопровождается текстуриро­ванным ростом ГПУ фазы в объеме пленки при соблюдении параллельности плоскостей (00.1) и (111) ГПУ и ГЦК решеток. С увеличением толщины происходит формирование пленок, поверхность которых отвечает иррациональным индексам кристаллографических плоскостей. На примере синтеза пленок А1 — Си показано, что в тонких пленках реализу­ются совершенные двухосные текстуры кристаллических фаз интерметаллических соеди­нений с существенным отклонением от стехиометрии. В толстых слоях этому препятст­вуют рекристаллизация и перераспределение элементного состава.

Исследование синтеза, фазо-, структурообразования пленок сложных оксидов (Саю(РС>4)б(ОН)2, LiNbCb) толщиной до 4 мкм, наносимых методом ВЧ МР, позволило ус­тановить следующие общие закономерности:

-при конденсации методом ВЧМР и росте пленок сложных оксидов (Саю(Р04)б(0Н)2 (ГА), ІЛМЮз) толщиной от 0,1 до 4 мкм выявлена зависимость фазового состава, текстуры и рельефа пленок от пространственной неоднородности магнетронного разряда;

-при росте толстых нанокристаллических пленок ГА формируется гомогенная по толщине изотропная субструктура, т.е. градиент субструктуры не выражен или выражен очень сла­бо; ВЧМР керамической мишени Г А сохраняет элементный состав в объеме толстых од­нофазных пленок.

Причиной слабого градиента зеренной структуры служит отсутствие рекристалли­зационных процессов вследствие слабовыраженной трансляционной симметрии кристал­лической решетки ГА и сложного атомного состава (44 атома в элементарной ячейке).

В процессе разработки физико-технологических принципов создания нанопори­стых покрытий с высокими значениями открытой пористости и удельной поверхности проводящей фазы были исследованы закономерностей изменения субструктуры, ориента­ции, фазового состава и морфологии фронта роста с увеличением толщины пленок компо­зитов систем С-А10х и А1-А10х. Установлено, что стохастический рост пленок систем С-

АЮЧ и А1-А10х в условиях МР при низкой подвижности адатомов обеспечивает формиро­вание открытой пористости, что приводит к увеличению с толщиной пленки удельной свободной поверхности в 105 раз. Пористость возрастает вследствие эффекта экранирова­ния объема конденсата, расслоения фаз, формирования наноструктурных элементов (на­ноленты, нанотрубки, вискеры).

Установлены общие закономерности морфологии фронта роста и рельефа-поверх­ности пленок твердых растворов на основе палладия, оксида цинка, сложных оксидов, композитов С-А10х и А1-А10х:

* монотонное увеличение шероховатости поверхности пленки с ростом толщины;
* с ростом толщины пленки происходит увеличение латеральных размеров зерен и усиление анизотропии их формы.

Латеральные размеры анизотропных зерен и высота рельефа поверхности моно­тонно возрастают с толщиной пленки, вследствие, возникающих по механизму эволюци­онной селекции аксиальных текстур [0001] ГПУ и <111> ГЦК.

Исследование удельной свободной поверхности островковых и сплошных тон­ких пленок показало, что при росте средней толщины увеличение удельной откры­той поверхности островковой пленки происходит вследствие нормального роста вертикальной поверхности островков. В сплошной пленке увеличение шерохова­тости с толщиной обусловлено формированием открытой пористости. Увеличе­ние шероховатости, уменьшение дисперсности происходят непрерывно (с ростом толщины слоя конденсата). На аморфных подложках в отличие от монокристалличе­ских монотонное увеличение шероховатости дискретных пленок достигает мак­симума на этапе сплошности, а затем уменьшается.

Специфика рельефного фронта роста в том, что в зависимости от размеров неоднород­ностей рельефа и подвижности адатомов может происходить, как уменьшение, так и увеличе­ние шероховатости наращиваемого слоя с ростом толщины. Высокая открытая пористость подложки при ограниченной поверхностной диффузии обеспечивает формирование высоких значений шероховатости конденсата. При высокой подвижности адатомов с ростом толщины конденсируемого слоя, вначале происходит декорирование рельефа затем его наследование и в последствие — сглаживание. Эффект декорирования рельефа подложки сохраняется с уве­личением толщины конденсата.

Развитие рельефа толстых пленок с блочной структурой вызвано формированием блоков одноориентированных дисперсных кристаллов и образованием вертикальных гра­ницы по деформационно-сдвиговому механизму. Механизм предполагает действие тан­генциальных напряжений растущей пленки на систему кристаллитов с одинаково ориен­тированными плоскостями скольжения, что вызывает экструзию материала - выдавлива­ние в направлении свободной поверхности блока одноориентированных кристаллов. Экс­трузия происходит постоянно, поэтому высота неоднородностей рельефа увеличивается с толщиной конденсата.

Развитие рельефа эпитаксиальных пленок может быть следствием вицинальной по­верхности монокристаллической подложки, когда отклонение от горизонтального поло­жения фронта роста соседних кристаллитов приводит к формированию вертикальной ма­лоугловой границы. При эпитаксиальном наращивании конденсата этот механизм приво­дит к монотонному увеличению шероховатости с толщиной слоя. Полированная поверх­ность монокристаллической подложки влияет на морфологию роста, текстуру и шерохо­ватость конденсата как виртуально вицинальная. Угол отклонения ростовой поверхности от кристаллографической плоскости увеличивает шероховатость эпитаксиальной пленки с толщиной. Отклонение конденсируемого потока от нормали к ростовой поверхности спо­собствует росту шероховатости конденсата вследствие декорирования рельефа подложки. Таким образом, при прочих равных условиях: ориентирующая ростовая поверхность ини­циирует развитие рельефа с ростом толщины слоя вследствие самореализации текстуры и блочной структуры конденсата; аморфная ростовая поверхность способствует выравнива­нию рельефа с ростом толщины слоя вследствие дисперсности и произвольной ориента­ции кристаллитов; поступление материала под углом к нормали подложки развивает рель­еф конденсата.

Эффект ионно-плазменного ассистирования сглаживает рельеф с толщиной слоя, залечивая открытую пористость (субмикронного размера) подложки при толщине конден­сата ~1 мкм и более. В условиях химического взаимодействия компонентов конденсата и подложки на начальном этапе наращивания происходит интенсивное возрастание шеро­ховатости; с ростом толщины конденсата этот эффект становится малозаметным вследст­вие ослабления процесса взаимодиффузии компонентов.

Реализация аксиальных текстур [0001] ГПУ и <111> ГЦК обусловлена механизмом эволюционной селекции растущих кристаллитов и совпадением направления поступления материала (мишень — подложка) с нормалью к ростовой поверхности. В таких пленках развитие рельефа происходит монотонно с ростом толщины, а при достижении толщины конденсата больше, чем предельные размеры анизотропных кристаллитов аксиальной тек­стуры, значение шероховатости остается неизменным.

Латеральные размеры рельефообразующего элемента монотонно возрастают с толщиной конденсата. Отношение латерального размера рельефообразующего элемента к величине шероховатости остается постоянной с толщиной конденсата.

Инициирование синтеза CuInSe2 ИФО, эффективно для пленок толщиной до 5 мкм с составом близким к стехиометрии соединения. Влияние ИФО (при суммарной дозе из­лучения до 20 Дж/см2) на элементный и фазовый состав пленок, полученных осаждением в вакууме при Тп =400-600°С, незначительно. Структура и морфология поверхности таких пленок устойчива к воздействию ИФО. ИФО пленок Cu(InGa)Se2 (полученных при Тп=600С) с дозой 32 Дж/см2 вызывает уменьшение параметров кристаллической решетки, что обусловлено диффузией, сегрегации галлия по границам зерен и релаксацией дефор­мированной решетки CuInSe2.

Установлена принципиальная технологическая возможность синтеза CuInSe2 при ИФО пленок, полученных методом электрохимического осаждения с элементным соста­вом, близким к соотношению 1/1/2. Слои Cu-In-Se, содержащие аморфно­кристаллическую смесь селенидов, после ИФО с дозой в интервале 12-18 Дж/см2 форми­руют компактную поликристаллическую пленку CuInSe2 тетрагональной модификации, с решеткой халькопирита. При существенном отклонении элементного состава исходных пленок от стехиометрии CuInSe2 в сторону избытка селена ИФО инициирует испарение избыточного Sе равномерно по всей толщине пленки. Твердофазный синтез CuInSe2 реа­лизуется в широком концентрационном интервале элементного состава пленок.

Эффективность ИФО пленок на непрозрачном подслое обусловлена локализацией энергии светового излучения в пленке молибдена (скин-эффект). Активация синтеза со­единения в тонких пленках CIS обусловлена увеличением значения эффективной темпе­ратуры подложки.

Активация синтеза пленок CIS фотонной обработкой при твердофазном взаимодей­ствии компонентов позволяет ускорить реакцию фазообразования, управлять дисперсно­стью структуры, снизить температурное воздействие на подложку. Это открывает пер­спективу ИФО в технологии изготовления преобразователей солнечной энергии на основе пленок CuInSe2 и других гетеросистем.

Конденсационно-стимулированный отжиг пленочной гетеростуктуры CdS/CdTe/Cu/Au при магнетронном наращивании слоя ITO вызывает кристаллизацию теллура на поверхности CdTe, повышение электропроводности и КПД СЭ. Конденсация нанослоев меди приводит к формированию на поверхности базового слоя туннельный контакт Cu-p+CdTe с низким электросопротивлением, что увеличивает КПД приборной структуры CdS/CdTe/Cu/Au по сравнению с СЭ CdS/CdTe/ITO.

Увеличение толщины базового слоя приводит к тому, что эффект присутствия меди ослабевает и не оказывает существенного влияния на КПД приборной структуры. Напро­тив, при малых толщинах CdTe шунтирование гетероперехода pCdTe-nCdS за счет диффу-

ЗОЇ

зии атомов меди на межфазную границу становится существенным. Присутствие меди уменьшает время рекомбинации свободных носителей и шунтирует р-n переход; эти два процесса оказывают конкурирующее влияние на выходные параметры СЭ. Толщина базо­вого слоя (2,7 мкм) CdTe эффективных СЭ удовлетворяет условиям, при которых положи­тельный эффект рекомбинационных процессов максимален, шунтирование р-n перехода незначительно, аксиальная текстура сформирована и не размыта.

Установлены размерные эффекты слоев меди и теллурида кадмия на фотоэлектри­ческие свойства пленочных гетеростуктур, которые обусловлены изменениями элемент­ного состава и дефектности субструктуры на межфазных границах. Определены значения толщины слоев Си и CdTe, обеспечивающие оптимальные характеристики СЭ. Двойники и дефекты упаковки, как основные дефекты кристаллической структуры, сопутствуют формированию аксиальной текстуры <111> ГЦК решетки CdTe. Дефектность субструкту­ры и шероховатость пленки CdTe возрастает с увеличением толщины. Определены физи­ко-технологические принципы формирования пленочной гетероструктуры CdS/CdTe/Cu/Au для создания эффективных СЭ: совершенная аксиальная текстура <111> слоя CdTe с шероховатостью не более 30 нм, толщина —2.7 мкм при минимальной плотно­сти субструктурных дефектов; создание подслоя меди толщиной -1 нм, обеспечивающего туннельный контакт на поверхности CdTe.

Рассмотрены эффекты ионно-плазменного ассистирования при МР обусловленные воздействием на всех этапах роста пленки некогерентного ЭМИ плазмы, электрического потенциала, электронной и ионной бомбардировкой.

Замеченный эффект пространственной неоднородности плазменного разряда на структуру и субструктуру пленки может изменять кинетику роста через образование де­фектов на поверхности подложки. При ВЧ плазменном ассистировании образование аморфных толстых слоев наиболее вероятно по причине снижения энергетического воз­действия плазмы на конденсат. Формирование сплошного слоя ИПК опережает синтез со­единений. Поэтому при распылении многокомпонентного материала, на подложке форми­руется однофазный компактный слой аморфного конденсата, а затем происходит кристал­лизация и синтез соединений. Поэтому эффект плазмы проявляется в увеличении количе­ства фаз.

Для многокомпонентного пленок при МР характерна глобулярная морфология рос­та. Механизм образования нанопор: стохастическое зародышеобразование приводит к об­разованию блоков из разориентированных и разделенных аморфной прослойкой нанокри­сталлитов; рекристаллизация с изменением объема на поздних этапах формирования кон­денсата вызывает возникновение анизотропных напряжений и пор. Если компоненты

сильно отличаются температурой плавления, то при высоких температурах поверхности и внутренних напряжениях в конденсате из материала легкоплавкого компонента образуют­ся нитевидные кристаллы (вискеры), погруженные в матрицу из тугоплавкого компонен­та. У свободной поверхности возникают вискеры при эффективной температуре, обеспе­чивающей высокую подвижность атомов легкоплавкого компонента.

Для конденсата, содержащего неограниченно растворимые и химически взаимо­действующие компоненты, наиболее вероятен столбчатый рост по механизму эволюцион­ной селекции — прорастание выгодно ориентированных зерен на всю толщину конденсата.

Специфика ориентированного роста пленок при МР: эпитаксиальный рост при меньшей Тп; реализация кристаллографических ориентаций несвойственных пленкам, по­лученным термическим методом; зависимость степени совершенства текстуры от геомет­рии расположения подложки относительно зоны эрозии магнетрона.

Шероховатость пленок наносимых МР с увеличением толщины до ~ 2 мкм возрас­тает, а затем (на больших толщинах) убывает до постоянного значения, определяемого пересыщением, материалом конденсата и рельефом подложки.

Градиент температур у свободной поверхности позволяет реализовать селективный рост нитевидных нанокристаллов легкоплавкого компонента ИПК по механизму ПЖК, что дает принципиальную возможность нанесения суперпористых покрытий. Ионно­плазменная конденсация ассистирует нанесение аморфно-нанокристаллических слоев, градиентных структур, управление рельефом и пористостью (открытой и закрытой). Аморфно-нанокристаллические структуры с высокой открытой пористостью способны изменять электростатические, оптические, адсорбционные, диффузионные, тепловые, трибомеханические и др. свойства материала. Формирование нанопористого слоя пер­спективно для создания приборов наноэлектроники на квантовых эффектах.

При низкой Тп и высоком значении плотности плазмы, синтез второй фазы вызыва­ет расслоение пленки по вертикали (столбчатый рост); с увеличением Т„ и уменьшением плотности плазмы происходит слоевой рост. Электронная бомбардировка подавляет слое­вой рост пленки, т. к. латерального разрастания кристаллитов не происходит по причинам: ослабление межфазного взаимодействия пленка - подложка. Вместе с тем реализуются дополнительные двухосные текстуры, что приводит к увеличению дисперсности конден­сата. Ионная, электронная и фотонная активация приповерхностного слоя конденсата ини­циируют синтез градиентных структур вследствие снижения энергии активации дефекто­образования; увеличения эффективного нагрева ростовой поверхности; десорбции; рас­пыления; имплантации и генерации дефектов.

Практическая значимость результатов в содержательной части разработанных фи­зико-технологические подходов и отработанных приемов и режимов нанесения пленок для создания градиентных структур, реализации вариантов фазового состава и ориентации пленок металлов и сплавов и изготовления мембран для селективного пропускания водоро­да (Патент №238055 от 10 февраля 2010г.).

Разработаны способы формирования аморфных, аморфно-кристаллических или од­нофазных нанокристаллических пленок ГА методом ВЧМР (Патент на изобретение 115681/15 от 10.07.09, заявка от 21.04.08). Показано, что методом ВЧМР на неподогревае­мых подложках в зависимости от пространственного расположения подложек относи­тельно плазмы ВЧ разряда возможен синтез пленок ГА с градиентом фазового состава от аморфного до нанокристаллического. Кристаллизация пленки в процессе конденсации на подложку происходит вследствие воздействия компонентов плазмы ВЧ разряда. Морфо­логия поверхности пленок Г А зависит от пространственного расположения подложек от­носительно зоны эрозии мишени, времени осаждения, температуры подложек. Высокая нанотвердость пленок ГА обусловлена их нанокристаллической структурой, которая ис­ключает дислокационный механизм пластической деформации.

Методом ВЧМР получены однофазные нанокристаллические пленки ІлІЧЬОз на Si и Si02 с элементным составом, близким к стехиометрическому. На (001)Si и (lll)Si пре­имущественно формируется одноосная текстура <0001> с идентичной субструктурой пле­нок, которые при этом не являются одноориентационными по толщине.

Показана возможность получения эпитаксиальных пленок LiNbC^ на (lll)Ag. Пленки имеют состав, близкий к стехиометрическому,, причем в используемом режиме роста формируется двухосная текстура с ориентационным соотношением (0001), [1120] LiNbCb || (111), <110> Ag, задающая мозаичную субструктуру LiNbC>3.

Методом ВЧМР получены композиционные покрытия системы оксид алюминия - углерод на алюминиевых фольгах с предельными значениями открытой пористости. Раз­витая поверхность проводящей фазы обеспечивается формированием углеродных наност­руктур - нанотрубки и наноленты в пористой матрице оксида алюминия. Формирование градиента пористости обеспечивается присутствием в конденсируемом потоке атомов уг­лерода. Разработана методика (Патент на изобретение №2123738. приоритет от 21,03.971 модификации поверхности алюминиевых фольг с целью повышения удельной электриче-

*•у*

ской емкости (до 200000 мкФ/дм ) за счет формирования пористых пленочных компози­ций с высокой удельной поверхностью проводящей фазы.

Определены физико-технологические принципы (Патент № 2109362 на изобрете­ние № 96110976 от 30 мая 1996г.) формирования субструктуры и фазового состава плё­ночных композиций: С-А1хОу, А1-А1хОу. Пленки на основе углерода имеют аморфную структуру с включением углеродных нанотрубок и наночастиц графита. Столбчатая мор­фология роста пленок, образование наноструктурных модификаций углерода и формиро­вание открытой пористости реализуются при максимальных значениях сок , а также при геометрии расположения подложки и зоны эрозии магнетрона, обеспечивающей интен­сивную бомбардировку поверхности растущего слоя электронами плазмы. При этом под­ложки должна находиться под одним потенциалом с анодом магнетрона. Максимальная пористость, дисперсность структуры и шероховатость рельефа поверхности пленок А1- А1хОу, синтезируемых реактивным магнетронным распылением достигается при повыше­нии удельной мощности на магнетроне и содержании кислорода в газовой смеси 2-3 %. Естественное старение пористых покрытий на алюминиевых фольгах в течение первых 72 часов снижает удельную электроемкость (Суд) на 30 — 50 ***%*** вследствие сорбционной ак­тивности наноструктуры композитов. При длительном старении Суд практически неиз­менна, а вакуумный отжиг увеличивает ее на 10 - 15 %.

С увеличением толщины конденсата происходит возрастание удельных значений электросопротивления и электрической емкости углеродных покрытий, что обусловлено перколяционным характером проводимости. Тонкие (~0,1 мкм) пассивирующие слои - пленки оксида алюминия и углерода, нанесенные на пористые поверхности алюминиевых фольг для исключения химического взаимодействия алюминия с электролитом, препятст­вуют деградации свойств электролитических конденсаторов. Разработан способ ИФО мо­дифицированных конденсаторных фольг для стабилизации свойств.

Оптимальная гетероструктура для модификации катодных алюминиевых фольг - двухслойная пленочная система из углерода (нижний слой) и А1-А1хОу, где углерод обес­печивает предельные значения открытой пористости, а оксид алюминия - высокую ста­бильность параметров. Текстура филаментарных образований в конденсатах С-А1хОу, А1- AlxOy реализуется только у свободной поверхности конденсата. Оказываясь в объеме пленки (по мере наращивания толщины слоя) филаментарные фрагменты формируют на­нопористость конденсата. Научная новизна способа заключается в использовании влияния ионизирующей составляющей конденсируемого потока и неравновесной концентрации точечных дефектов кристаллического строения при последующей импульсной фотонной обработке на увеличение открытой пористости тонкопленочных систем для создания по­ристых материалов. Этот физико-технологический принцип может быть использован для создания тонкопленочных модифицирующих покрытий, изменяющих электрические, оп­тические, теплоизолирующие и теплоаккумулирующие свойства различных материалов. Способ модификации поверхности алюминиевой конденсаторной фольги ВЧМР состав­

ной мишени (АЬОз и графита) в среде аргона, позволяющий создавать градиентную структуру двухфазного покрытия, защищен патентом. Гетерогенный состав покрытия и нанокристаллические модификации углерода позволяют создавать слои с максимально возможной удельной поверхностью проводящей фазы.

Автор искренне благодарен академику РАН Иевлеву Валентину Михайловичу, своему Учителю и коллеге, за постоянное внимание, помощь и поддержку в настоящей работе.