

# ОБРАЗОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Г.П. Гололобов\*, И.А. Зельцер\*\*

\* 390005, ул. Гагарина, 59/1, Рязань, Россия,

Рязанская государственная радиотехническая академия

\*\* 390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»

*Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучено изменение морфологии поверхности гальванопокрытий герконов при осаждении в условиях близких к термодинамическому равновесию и существенно неравновесных. Представлена первая попытка рассмотрения процессов электрохимического осаждения металлов с позиций синергетики.*

*The change of the surface morphology of reed switch electroplating at deposition under conditions near to thermodynamic equilibrium and essentially nonequilibrium has been investigated using atomic force microscopy (AFM). The first attempt of consideration of electrochemical metal deposition processes from positions of synergetics is presented.*

Многочисленные факты самоорганизации при росте кристаллов в условиях, значительно отклоняющихся от равновесия [1], не вмещаются в рамки классических теорий и могут найти теоретические решения только при рассмотрении их с позиций синергетики (теории возникновения диссипативных структур) [2]. Известно [2], что диссипативные структуры могут возникать в физических, химических, биологических системах во всех тех случаях, когда выполняются следующие четыре необходимых условия:

1. Система является термодинамически открытой, т.е. может обмениваться веществом и (или) энергией со средой.

2. Динамические уравнения системы нелинейны.

3. Отклонение от равновесия превышает критическое значение.

4. Микроскопические процессы происходят кооперативно (согласовано).

Независимо от метода кристаллизации получение слоев и пленок идет в термодинамически неравновесных условиях, когда большую роль играют процессы доставки материала на поверхность подложки, адсорбция осаждаемых атомов, поверхностная диффузия и десорбция, флуктуационные образования центров новой фазы и, наконец, рост этих центров с образованием в начале островкового слоя и последующего слияния островков в сплошной слой.

Отличие атомного механизма начальных стадий формирования поликристаллических пленок и слоев заключается в том, что процесс протекает в условиях, более далеких от термодинамически равновесных, чем это происходит при получении эпитаксиальных слоев (выше скорость доставки материала, ниже температура подложки) [3].

Контактные покрытия герконов имеют поликристаллическую структуру и изготавливаются в основном электрохимическим путем (методом электрокристаллизации из раствора) [4]. Осаждение обычно проводят на поликристаллических электродах, отличающихся по составу от осаждаемого металла. В отличие от процессов кристаллизации металла из паровой фазы, процесс электрокристаллизации металла из раствора осложнен наличием между электродом и раствором двойного электрического слоя и электрического поля высокой напряженности, присутствием на поверхности электрода различных типов адсорбированных частиц (атомов, ионов, молекул) и наличием других стадий, предшествующих кристаллизации (диффузия, химические реакции, перенос электронов) [4].

В настоящей работе с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучено изменение морфологии поверхности гальванопокрытий герконов при осаждении в условиях, близких к термодинамическому равновесию (рис. 1, 2) и существенно неравновесных (рис. 3, 4, табл. 1).

Объектами исследований были поверхности контакт-деталей герконов после рутенирования. Слои рутения субмикронной (250-500 нм) и микронной (1000-1300 нм) толщины ( $t$ ) осаждались на подслои золота. Из рассмотрения АСМ-изображений поверхностей (рис. 1-4) видим, что в «равновесном» случае (рис. 1, 2) пленка получилась крупнозернистая с латеральным размером у субмикронного покрытия – 1-3 мкм (рис. 1), микронного – 6-7 мкм (рис. 2) и практически бестекстурная. При этом наблюдается значительная дисперсия по размерам зерен. В неравновесном случае (рис. 3) пленка мелкозернистая (латеральный размер зерна приблизительно равен 0,2-0,7 мкм) отчетливее становится сферолитная форма зерен и их текстурированность. Зерна при осаждении растут преимущественно в направлении

нормали к поверхности подложки. При этом дисперсия зерен по размерам незначительная. По направлению к  $XX'$  (разориентированному относительно оси подложки  $OO'$  на угол  $45-60^\circ$ ) можно видеть участки, покрытые периодическим рельефом в виде фасеток со средней шириной террас приблизительно 600 нм и высотой 85 нм. Более толстое покрытие, изображенное на рис. 4, по сравнению с пленкой, изображенной на рис. 3, имеет более крупное зерно с латеральным размером приблизительно 1-2 мкм. Зерна также имеют сферолитную форму, текстурированность и растут преимущественно в направлении нормали к поверхности. Периодичность рельефа наблюдается в направлении  $OO'$ , совпадающем с осью подложки. При этом ширина террас достигает приблизительно 800 нм, а высота – 85 нм.

Таким образом, в неравновесных случаях (рис. 3, 4) наблюдается некая форма супермолекулярной организации, свойственная диссипативным структурам.

С точки зрения нелинейной термодинамики и теории возникновения диссипативных структур, растущая пленка является термодинамически открытой системой, т.е. может обмениваться веществом и (или) энергией со средой.

Поэтому на поверхности ее, когда отклонение от равновесия превысит критическое значение, а микроскопические процессы образования и роста новой фазы, в силу наличия особых связей, обусловленных нелинейностью системы, начнут происходить кооперативно (согласованно), возможно формирование нового динамического состояния – диссипативной структуры.

Рассмотрим электролитическую ячейку, через которую течет ток в состоянии текущего равновесия. После включения напряжения ток возрастает, пока не достигнет высокой когерентности движения ионов электролита и атомов растущей пленки, высокой степени упорядоченности и низкой энтропии. В слое, облегающем кристалл, благодаря уменьшению его плотности относительно окружения при выпадении осадка (рутения) и выделения скрытой теплоты создается подъемная сила. Облегченный нагретый раствор из слоя стремится вверх, замещаясь более холодным и концентрированным раствором. Автоциркуляция раствора известна в практике выращивания кристаллов и имеет конвективную природу [1, 4]. Подобные конвективные течения при сверхкритической разности температур в слое могут привести, например, к образованию на нем правильных шестиугольных ячеек, так называемых ячеек Бенара [2]. При этом поверхность растущей пленки является наиболее чувствительным индикатором реального состава и микроморфологии среды. Детали покрытий, изображенных на рис. 3, 4, последовательно отражают кинематику среды. В данном случае (рис. 3, 4) морфологические особенности поверхностной диссипативной структуры не характерны для образования ячеек Бенара в приповерхностном слое, облегающем растущую пленку, т.к. периодический рельеф имеет преимущественную ориентацию (развивается только в определенном направлении). Можно предположить о наличии некоторых ориентирующих воздействий в указанном направлении, как это, например, имеет место при фасетировании поверхности твердого тела при наличии в нем продольных градиентов электрического поля или температуры [5-7], а также при сублимации и конденсации [8]. При этом механизм образования фасеток при сублимации и конденсации, по-видимому, близок к рассматриваемому случаю электролитического осаждения. Кроме автоциркуляции, при образовании зародышей на поверхности металла подложки большую роль играют процессы взаимодействия массопереноса ионов в электролите и изменения распределения электрического поля. В результате этого зародыши распределяются на поверхности на определенном расстоянии друг от друга [4]. При достаточно высоком перенапряжении расстоянии между зародышами приближается к их радиусу.

В стационарном случае система (сообщество кристаллов как целое, единое, органически связанное со структурой среды, из которой оно растет) отдает энтропии столько, сколько производится внутри системы.

При этом поверхность растущей пленки принимает такую форму, при которой полный поток энтропии, выходящей из нее, максимален [5, 6]. Это условие позволяет, решив задачу на экстремум, получить уравнение поверхности [7].

## Литература

1. Процессы реального кристаллообразования. Коллектив авторов. - М.: Наука. 1977. С. 234.
2. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. - М.: Прогресс. 1986. С. 432.
3. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. - М.: Металлургия. 1988. С. 576.
4. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. - Л.: Химия. 1990. С. 288.
5. Зельцер И.А., Шуппе Г.Н. К вопросу об ориентированной рекристаллизации металлов при протекании в них электрического тока. В межвуз. сб.: Вакуумная и газоразрядная электроника. РРТИ, Рязань. 1982. С. 96.

6. Зельцер И.А., Карабанов А.С., Моос Е.Н. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо - и электропереносе. ФТТ, т. 47, вып. 11, 2005, в печати.
7. Зельцер И.А., Моос Е.Н. Образование диссипативных структур в кристаллах. Тезисы докладов VIII Международная конференция “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий”, (МИТ-VIII), Обнинск, 14-18 июня 2005 г., С. 91.
8. Байзер М.В., Витухин В.Ю., Закурдаев И.В., Руденко А.И. Фасетирование поверхности арсенида галлия, близкой по ориентации к (100), в условиях неравновесного массопереноса. ФТП, т. 32, №5, 1998, С. 527.

**Морфологические характеристики покрытий,  
изображенных на рис. 3 и 4**

Таблица 1

№	Характеристики	Покрытие, изображенное на рис. 3, нм	Покрытие, изображенное на рис. 4, нм
1	Перепад высот	435	900
2	Шероховатость	40	75
3	Среднее значение высоты	216	350
4	Среднеквадратичное отклонение	46	83

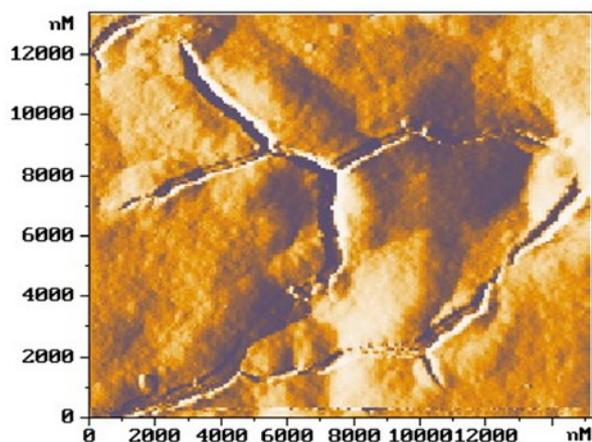
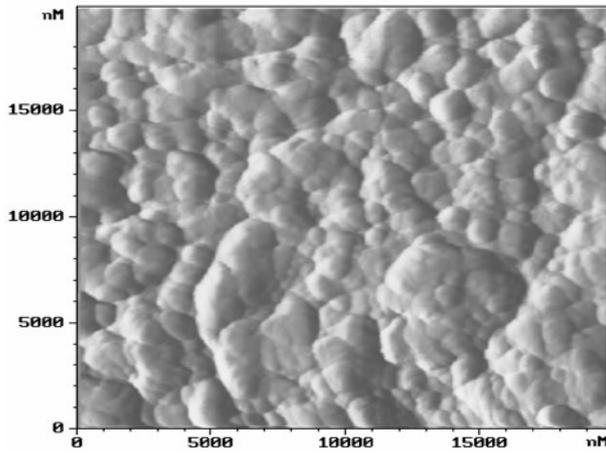
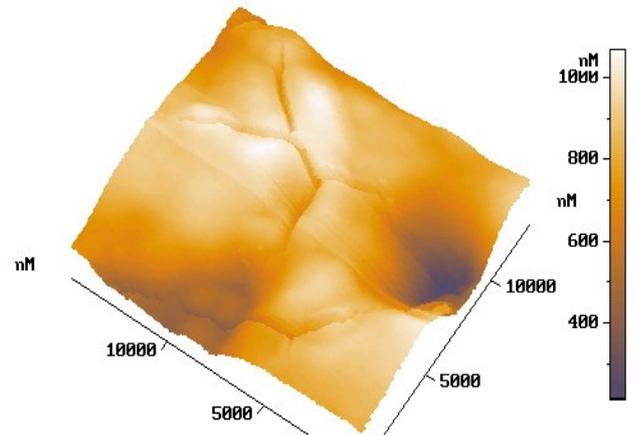


Рис. 1. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, близких к термодинамическому равновесию,  $t = 250-350$  нм, вид сверху.

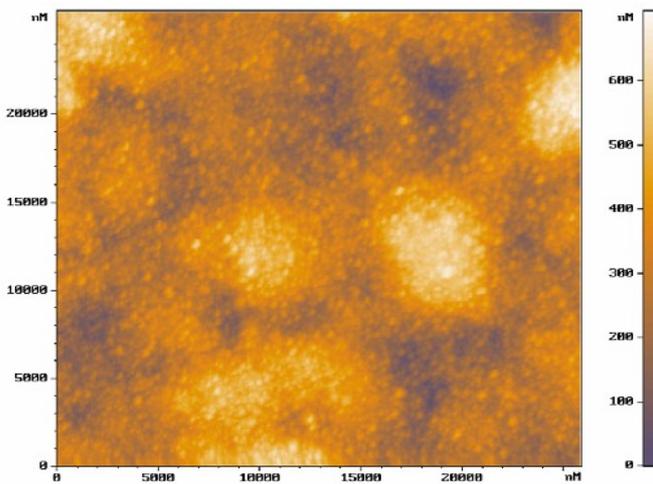


а)

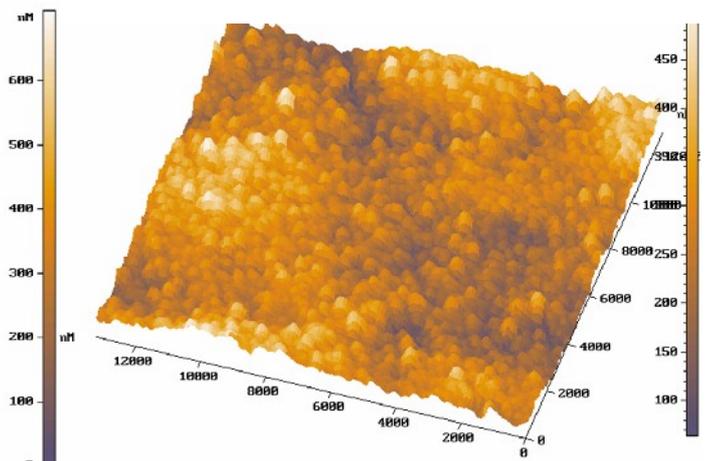


б)

Рис. 2. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, близких к термодинамическому равновесию,  $t = 1100-1300$  нм: а) вид сверху, б) трехмерное изображение.



а)



б)

Рис. 3. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, далеких от термодинамического равновесия,  $t = 350-500$  нм, а - вид сверху, б - трехмерное изображение.

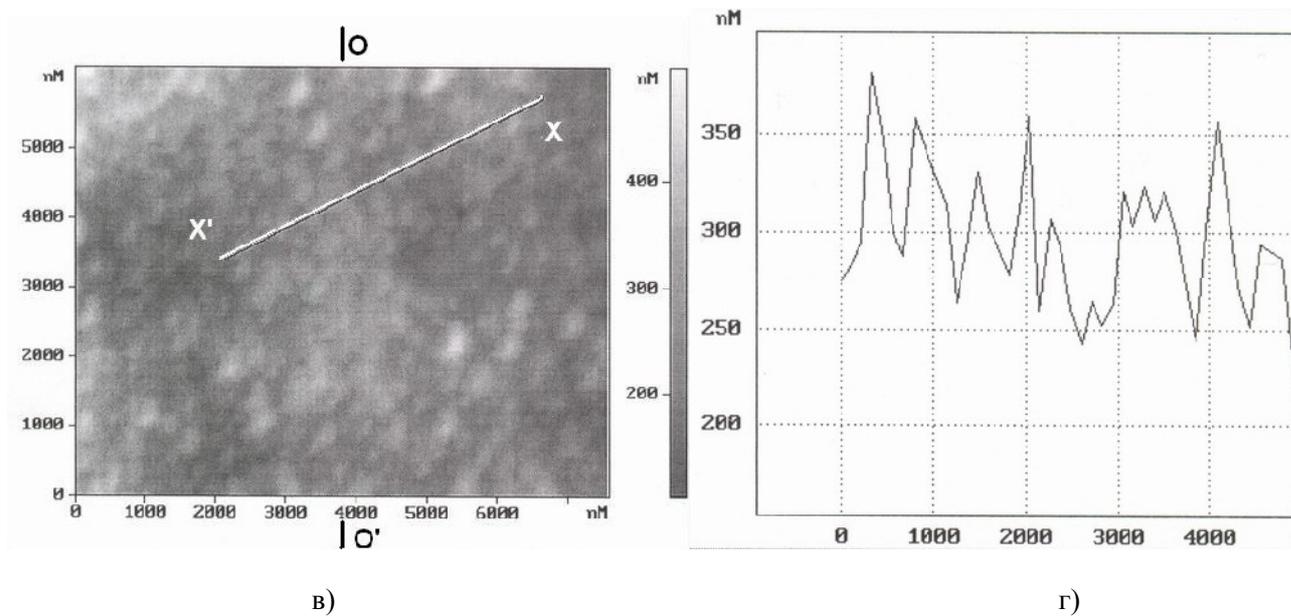


Рис. 3. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, далеких от термодинамического равновесия,  $t = 350-500$  нм: в - фрагмент участка поверхности, г - сечение по направлению XX'.

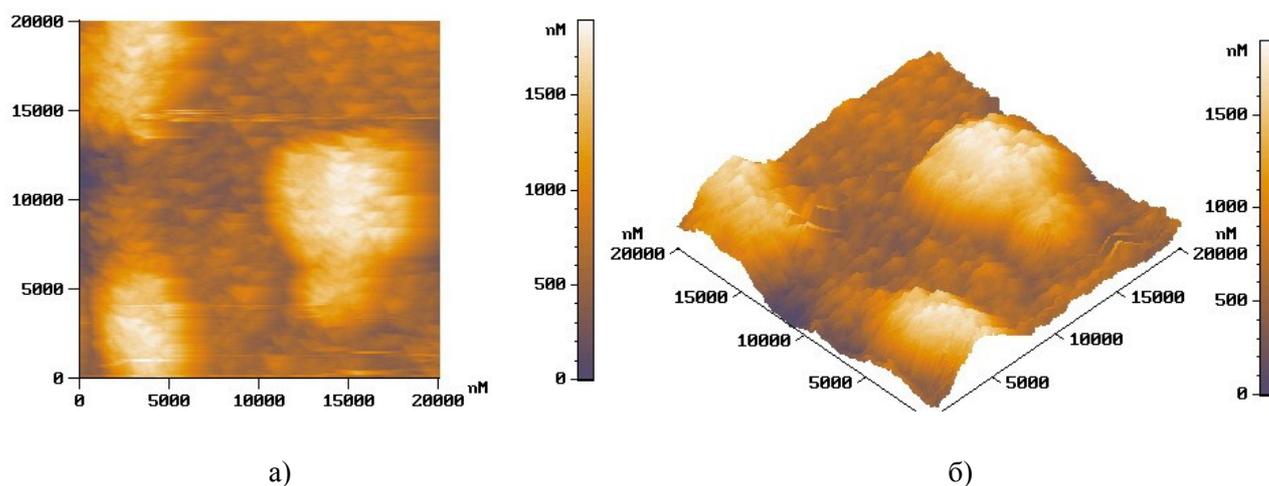
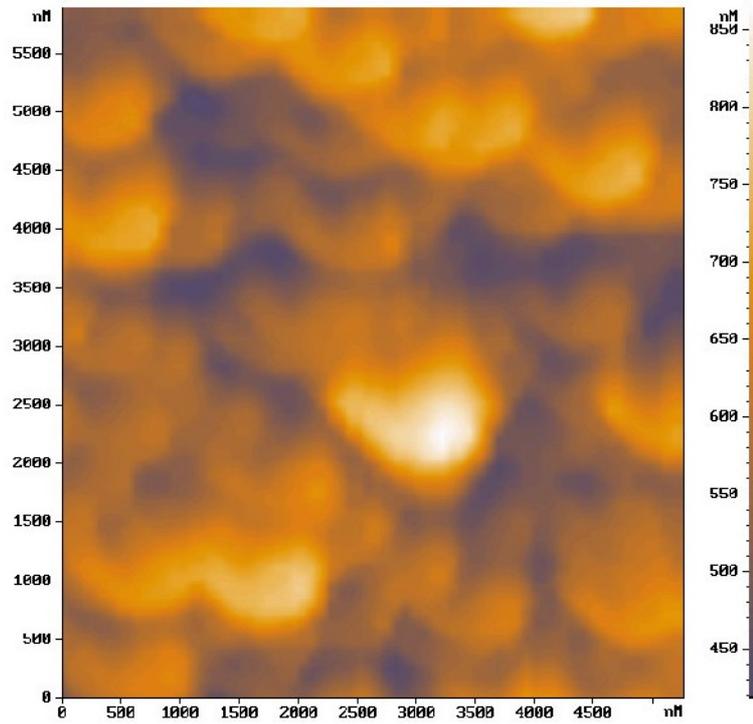


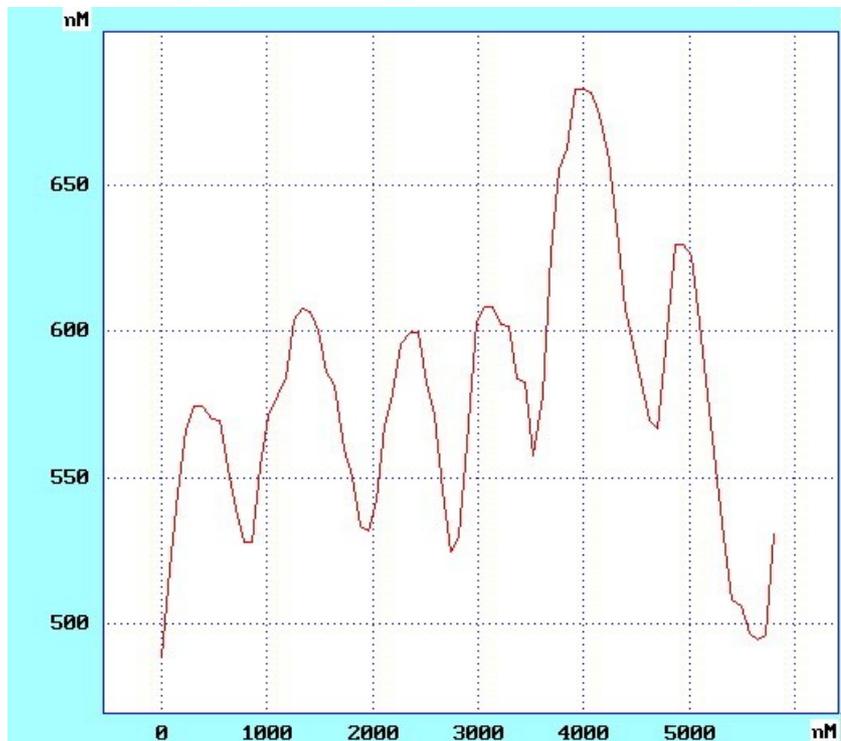
Рис. 4. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, далеких от термодинамического равновесия,  $t = 1000-1200$  нм: а - вид сверху, б - трехмерное изображение.

1°



1°

В)



Г)

Рис. 4. АСМ-изображение типичного участка поверхности после нанесения покрытия в условиях, далеких от термодинамического равновесия,  $t = 1000-1200$  нм: в - фрагмент участка поверхности, г - сечение по направлению  $OO'$