

ГЛАВА II. РОСТ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В данной главе излагается кинетическая теория формирования тонких пленок, осаждаемых на поверхность твердого тела из газообразной фазы. Для построения теории используются результаты, полученные в Главе I. Рассматривается процесс формирования пленки на планарной поверхности по двумерному механизму, когда различные слои пленки образуются за счет роста и слияния двумерных островков. Процесс роста разбивается на отдельные стадии, причем в каждом конкретном случае показывается, какие малые (или большие) физические параметры отвечают за возможность указанного разбиения. При формировании двумерной пленки энергетические параметры системы определяются активационными барьерами десорбции и поверхностной диффузии, критической температурой фазового перехода и межфазовой энергией границы островка. Условия роста задаются температурой поверхности, скоростью осаждения из газообразной фазы и зависимостью потока от времени. Нашей целью является получение выражений для структурных характеристик пленки при известных энергетических параметрах системы материал-подложка и условиях роста. Основными параметрами ростового процесса являются: скорость зарождения островков, функция распределения островков по размерам, степень заполнения поверхности, периметр границы слоя, средняя высота и шероховатость поверхности трехмерной пленки как функции времени и условий осаждения.

Структура Главы II такова. В п. II.1 формулируется теоретическая модель формирования монослоя по двумерному механизму с учетом конечной степени заполнения поверхности. В п. II.2 - II.5 излагается теория роста тонких пленок в режиме полной конденсации, который характерен для случая молекулярно-пучковой эпитаксии и других эпитаксиальных технологий. В данном режиме практически весь

материал, осаждаемый на поверхность, попадает в состав пленки, а десорбция с поверхности мала. Параграф II.2 посвящен исследованию стадии зарождения островков на основе самосогласованного уравнения для пересыщения адатомов. Используется модельная зависимость скорости роста островков от времени $di/dt \propto i^{1/2}$. Вводится кинетический контрольный параметр, зависящий от условий осаждения. Его численное значение определяет структурные характеристики монослоя на различных стадиях роста. В п. II.3 приводится аналитическое решение, описывающее эволюцию во времени среднего размера островков на стадии независимого роста. Показано, что функция распределения островков по размерам в режиме полной конденсации имеет приближенно гауссов вид с малым разбросом по размерам. В п. II.4 исследуется процесс слияния островков и формирование сплошного монослоя в механизме твердофазной коалесценции. Параграф II.5 посвящен исследованию трехмерного роста пленок. Выводятся выражения для средней высоты и шероховатости поверхности пленки в случаях высокотемпературного послойного роста и низкотемпературного полислоного роста. В п. II.6 излагается теория формирования тонких пленок в режиме неполной конденсации. В данном режиме, наблюдающемся при низких значениях пересыщения газообразной среды, большая часть осажденных на поверхность атомов десорбируется и лишь малая доля частиц захватывается растущими островками. Скорость нуклеации и функция распределения островков по размерам асимметричны относительно точки максимума. Разброс по размерам существенно больше, чем в режиме полной конденсации. В п. II.7 дан алгоритм численных расчетов процесса формирования монослоя на основе изложенной теории и приведены примеры расчетов для модельных систем. Параграф II.8 посвящен численному моделированию трехмерного роста в гетероэпитаксиальных системах без образования дислокаций несоответствия. Используется двухуровневая модель гетероэпитаксиального роста, в которой характеристики процесса формирования всех

слоев, кроме первого, одинаковы. Приведены примеры расчета средней высоты и шероховатости поверхности пленки для модельных систем. В п. II.9 рассматриваются процессы роста островков в режимах с остановкой роста. В данном случае, помимо температуры поверхности и скорости осаждения, появляется третий управляющий параметр – количество осажденного на поверхность материала к моменту остановки роста. Рассматривается переход от термодинамически к кинетически контролируемому режиму нуклеации в зависимости от толщины осаждения. В параграфе 2.10 приводится выражение для скорости двумерных зародышей, полученное на основе диффузионного уравнения для концентрации адатомов. Исследуется вопрос о временной асимптотике пересыщения при различных зависимостях скорости роста островка от числа частиц.

При исследовании начального этапа процесса формирования тонких пленок (зарождение и рост островков) используется асимптотический метод, основанный на чрезвычайно резкой экспоненциальной зависимости скорости зарождения от пересыщения. Именно сильная нелинейность задачи об адатомах и островках позволяет получить аналитическое решение для функции распределения. Оказывается, что характеристики системы на стадии зарождения островков, происходящей (в режиме полной конденсации) в очень узком интервале времени, определяют свойства пленки на последующих стадиях роста. Данное свойство дисперсных систем при фазовом переходе первого рода имеет общий характер. Многие результаты главы II будут использоваться в дальнейшем, в частности, при построении кинетической теории формирования квантовых точек.

II.1. Самосогласованная модель формирования монослоя

Рассмотрим процесс формирования монослойной пленки, осаждаемой на поверхность твердого тела из газообразной фазы. Считаем, если не оговорено особо, что осаждение происходит на подложку с тем же параметром решетки, что и осаждаемый материал (случай автоэпитаксиального роста или гетероэпитаксии в системах, согласованных по параметру решетки). Повсюду в дальнейшем используется однокомпонентное приближение. Основными кинетическими процессами на поверхности в данном случае являются: адсорбция, десорбция, двумерное зародышеобразование, рост и слияние островков двумерных островков. Вертикальный рост происходит в результате последовательного заполнения различных слоев пленки. Основными управляющими параметрами ростового процесса являются температура поверхности T и скорость осаждения материала V (или плотность потока на поверхность J). Они, если не оговорено особо, считаются постоянными в процессе роста. Характеристики материала при автоэпитаксиальном росте, в соответствии с изложенным в п. I.2, определяются критической температурой фазового перехода между разреженной и плотной фазой адсорбата T_c , активационным барьером диффузии E_D и десорбции E_A адатома и межфазовой энергией границы раздела газ-кристалл на единицу длины \mathcal{E} , а также геометрией решетки поверхности. Считаются известными равновесная плотность адатомов на поверхности $n_{eq} = (1/\sigma) \exp(-\mathcal{A}/k_B T)$ ($\mathcal{A} = 2k_B T_c$ – теплота фазового перехода, σ – площадь, занимаемая атомом на поверхности), время жизни адатома на поверхности $\tau_A = \nu_A^{-1} \exp(E_A/k_B T)$ и диффузионное время на поверхности $t_D = \nu_D^{-1} \exp(E_D/k_B T)$ где ν_A , ν_D – соответствующие предэкспоненциальные факторы. Характерное время роста островков есть $\tau_D = 2t_D/\theta_{eq}$, где $\theta_{eq} = n_{eq}/\sigma$ – равновесная заполненность поверхности адатомами.

Рассмотрим уравнение материального баланса на поверхности подложки с учетом конечной степени заполнения поверхности сформированными участками монослоя [25]. Если коалесценция островков происходит по твердофазному механизму, для степени

заполнения поверхности $Z(t)$ справедлива формула Колмогорова (1.55). Предполагаем, что скорость роста двумерных островков определяется уравнением (1.44) и механизм их роста не изменяется при увеличении размера. Тогда в отсутствие межслойного обмена адатомами при любой степени заполнения поверхности справедливо соотношение

$$\int_0^t dt' [1 - Z(t')] \left(J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right) = n(t) [1 - Z(t)] + \frac{Z(t)}{\sigma} \quad (2.1)$$

Правая часть данного уравнения равна числу частиц, пришедших на поверхность к моменту времени t за счет процессов адсорбции-десорбции, $J=V/\sigma$ есть плотность потока атомов на поверхность, $n(t)$ – поверхностная концентрация адатомов на свободной части поверхности. Первое слагаемое в левой части есть число адатомов на единице площади поверхности, второе – число атомов на единице площади поверхности, находящихся в составе островков с учетом коалесценции. Считаем, что при $t=0$ на поверхности подложки нет ни адатомов, ни островков: $n=Z=0$. Дифференцируя (2.1) и учитывая условие $\sigma n(t) \ll 1$, а также используя формулу Колмогорова (1.55), получаем

$$J - \frac{n(t)}{\tau_A} = \frac{dn}{dt} + \frac{1}{\sigma} \frac{dg}{dt} \quad (2.2)$$

где функция $g(t)$ есть заполнение поверхности без учета слияния островков (1.53). В интегральной форме уравнение материального баланса (2.2) имеет вид, аналогичный (1.48). Таким образом, в случае твердофазной коалесценции при любой степени заполнения поверхности уравнение материального баланса имеет тот же вид, что и на начальной стадии роста, когда заполнение близко к нулю. Именно такое уравнение используется при исследовании начальной стадии конденсации тонких пленок, осаждаемых на поверхность из газообразной фазы [2,18,23,50]. В терминах пересыщения адатомов ζ уравнение материального баланса можно записать в виде (1.50)

$$\frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \zeta(t')] - 1 = \zeta(t) + G(t) \quad (2.3)$$

Как и ранее, величина

$$\Phi_{\max} \equiv \frac{J\tau_A}{n_{eq}} - 1 = \frac{V\tau_A}{\theta_{eq}} - 1 \quad (2.4)$$

есть максимальное пересыщение, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зародышеобразования. Численное значение Φ_{\max} равно пересыщению газообразной фазы над поверхностью твердого тела. Функция

$$G(t) = \frac{n_{ISL}(t)}{n_{eq}} = \frac{g(t)}{\theta_{eq}} = \frac{1}{n_{eq}} \int_0^t dt' I(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \frac{\zeta(t'')}{\tau_D} \right]^2 \quad (2.5)$$

равна числу атомов в двумерной конденсированной фазе $n_{ISL}(t)$, выраженному в единицах равновесной концентрации адатомов n_{eq} . Она же равна степени заполнения без учета коалесценции $g(t)$, поделенной на θ_{eq} . Скорость нуклеации в (2.5) зависит от времени через пересыщение адатомов: $I(t)=I[\zeta(t)]$, а зависимость I от пересыщения определяется формулой Зельдовича (1.37)

$$I(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma\tau_D}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right] \quad (2.6)$$

Здесь $\tau_D = \frac{2t_D}{n_{eq}l_D\sqrt{\sigma}} \sim \frac{t_D}{\theta_{eq}}$ есть характерное время роста островков и $a \equiv 4\sigma\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2$ -

энергетический параметр, связанный с межфазовой энергией границы раздела газ-кристалл на единицу длины ε . Напомним, что для большинства материалов при типичных ростовых температурах параметр a обычно имеет значения 10 и более единиц.

При заданных условиях роста (T и V) и величинах n_{eq} , E_A , E_D , τ_A , t_D и a уравнение (2.3) с учетом (2.5), (2.6) есть нелинейное интегральное уравнение для пересыщения. Решив это уравнение и определив ζ , по изложенной в Главе I схеме мы сможем определить все остальные характеристики растущего монослоя. К ним относятся: скорость нуклеации, поверхностная плотность островков, функция распределения

островков по размерам на стадии их независимого роста, степень заполнения поверхности и периметр границ двумерного кристалла на стадии коалесценции и т.д.

II.2. Зарождение островков

Для аналитического исследования стадии зарождения островков мы будем использовать асимптотический метод Куни [60], основанный на чрезвычайно резкой зависимости скорости нуклеации от пересыщения (формула (2.6) с большим параметром a). Метод позволяет получить аналитическое решение задачи о фазовом переходе первого рода в динамических условиях. В рассматриваемом случае пересыщение адатомов меняется во времени не только в результате их поглощения растущими островками, но и в результате процессов адсорбции-десорбции. Следовательно, фазовый переход происходит в материально открытой системе. Тогда пересыщение как функция времени представляет собой функцию с одним максимумом, в котором приход атомов из газообразной фазы уравнивается их потреблением растущими островками. Условимся в дальнейшем обозначать все величины в точке максимума пересыщения индексом «*». Максимальное пересыщение иногда называют критическим пересыщением, при котором начинается зарождение островков.

Важнейшую роль в дальнейшем играет понятие идеального пересыщения $\Phi(t)$, равного пересыщению в отсутствие зарождения островков. Для него из (2.3) при $G(t)=0$ имеем

$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} + 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right] - 1 \quad (2.7)$$

Отсюда следует, что идеальное пересыщение возрастает от значения -1 при $t=0$ до Φ_{\max} с константой времени τ_A . Данная формула вполне аналогична (1.19). Выражение (2.6) для скорости зародышеобразования при больших значениях энергетической константы a

имеет чрезвычайно резкий максимум в точке максимума пересыщения. Поэтому функцию $I(\zeta)$ вблизи максимума можно представить в виде

$$I(\zeta) = I(\Phi_*) \exp\left[-\frac{\Gamma}{\Phi_*}(\Phi_* - \zeta)\right] \quad (2.8)$$

Здесь

$$\Gamma = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{a}{\ln^2(\Phi_* + 1)} = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} i_c(\Phi_*) \gg 1 \quad (2.9)$$

есть большой параметр теории, по порядку величины равный критическому размеру классической теории нуклеации при $\zeta = \Phi_*$. В (2.8) мы предполагаем, что в точке максимума пересыщения $\zeta_* \approx \Phi_*$. Данное предположение в дальнейшем нужно оправдать. Подчеркнем, что на данном этапе время достижения максимума пересыщения t_* и все характеристики в этот момент времени неизвестны.

Учитывая главную экспоненциальную зависимость скорости нуклеации от пересыщения вблизи его максимума, остальные функции вблизи t_* можно заменить их линейными аппроксимациями. В частности, разлагая (2.7) в ряд и ограничиваясь линейным членом по $t - t_*$, для идеального пересыщения имеем

$$\Phi(t) = \Phi_* + \alpha(t - t_*) \quad (2.10)$$

где $\alpha \equiv \frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\tau_A}$. Для размера островков $\rho(t', t)$ из (1.56) в линейном приближении

получим

$$\rho(t', t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t'}^t dt'' \zeta(t'') = \frac{\Phi_*}{\tau_D} (t - t') \quad (2.11)$$

Уравнение материального баланса (2.3) вблизи $t = t_*$ принимает вид

$$\Phi_* - \zeta(t) = G(t) - \alpha(t - t_*) \quad (2.12)$$

Теперь подставим (2.12) в (2.8) и используем получившееся выражение для скорости нуклеации совместно с формулой (2.11) в (2.5). В результате получим следующее интегральное уравнение для $G(t)$

$$G(t) = \frac{I(\Phi_*)}{n_{eq}} \left(\frac{\Phi_*}{\tau_D} \right)^2 \int_{-\infty}^{t-t_*} dt' (t-t_*-t')^2 \exp \left[\frac{t'}{\Delta t} - \frac{\Gamma}{\Phi_*} G(t') \right] \quad (2.13)$$

где мы устремили нижний предел интегрирования к $-\infty$, пользуясь быстрым убыванием подинтегральной функции вдали от точки ее максимума. В (2.13) введено обозначение

$$\Delta t = \frac{\Phi_*}{\Gamma \alpha} \quad (2.14)$$

Уравнение (2.13) решается итерациями, которые поочередно мажорируют решение сверху и снизу, быстро приближаясь к нему [60]. Численное исследование (2.13) показывает, что для практических расчетов вполне достаточно точности уже первой итерации, соответствующей подстановке $G(t)=0$ в правой части (2.13). Тогда решение имеет простой вид:

$$G(t) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \exp \left(\frac{t-t_*}{\Delta t} \right) \quad (2.15)$$

При нахождении нормировочной константы в (2.15) мы учли, что в точке максимума

пересыщения $G'(t_*) = \frac{(\Phi_{\max} - \Phi_*)}{\tau_A}$. Сравнивая последнее выражение с результатом

дифференцирования (2.13) при $t=t_*$, получим

$$\frac{2}{n_{eq}} \Phi_*^2 \frac{(\Delta t)^3}{\tau_D^2} I(\Phi_*) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \quad (2.16)$$

Воспользовавшись выражением (1.37) для $I(\Phi_*)$, с учетом определений для Δt и τ_D , из (2.16) путем несложных преобразований можно получить замкнутое трансцендентное уравнение для максимального пересыщения:

$$\frac{\sqrt{\pi}a(\sqrt{\sigma}/l_D)^2}{\Phi_*^2(\Phi_*+1)^3 \ln^{9/2}(\Phi_*+1)} \left(\frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\Phi_{\max} + 1} \right)^3 \frac{(Vt_D)^3}{\theta_{eq}^5} \exp\left[\frac{a}{\ln(\Phi_*+1)} \right] = 1 \quad (2.17)$$

Данное уравнение позволяет численно определить Φ_* при известных физических параметрах системы и заданных условиях роста.

При выращивании пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии [30] обычно выполняется сильное неравенство $\Phi_{\max} \gg 1$ и условие $\Phi_* \sim 1$. Тогда осуществляется так называемый режим полной конденсации [25,204], при котором подавляющее большинство атомов, осажденных на поверхность из газообразной фазы, встраивается в состав растущей пленки и лишь малая доля частиц десорбируется обратно в газообразную фазу. С учетом $a \gg 1$, сомножителями, сильно отличающимися по порядку величины от 1, в уравнении (2.17) являются члены $(Vt_D)^3/\theta_{eq}^5$ (малая величина) и экспонента от активационного барьера нуклеации (большая величина). Сомножитель

$$\frac{\sqrt{\pi}a(\sqrt{\sigma}/l_D)^2}{\Phi_*^2(\Phi_*+1)^3 \ln^{9/2}(\Phi_*+1)} \left(\frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\Phi_{\max} + 1} \right)^3$$

с логарифмической точностью может быть положен единицей. Тогда уравнение (2.17) сводится к $3 \ln(\theta_{eq}^{5/3}/Vt_D) = a/\ln(\Phi_*+1)$, причем в обеих частях этого равенства стоят величины, много большие единицы. Отсюда следует приближенное решение (2.17) вида

$$\Phi_* = \exp\left(\frac{a}{3 \ln Q} \right) - 1 \quad (2.18)$$

Здесь Q – кинетический контрольный параметр, содержащий управляющие параметры ростового процесса T и V и активационный барьер диффузии адатомов (приводятся различные варианты записи Q):

$$Q = \frac{1}{(\Phi_{\max} + 1)\theta_{eq}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{2/3}}{V\tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{5/3}}{Vt_D} = \frac{\nu_D}{V} \exp\left(\frac{-(5/3)\Lambda - E_D}{k_B T} \right) \quad (2.19)$$

Как уже указывалось (см. (1.41)), условием применимости классической теории нуклеации является достаточно большая величина активационного барьера зарождения.

Поэтому областью применимости излагаемой теории является сильное неравенство $3\ln Q \gg 1$. Оценим величину Q для условий роста и параметров материала, примерно соответствующих молекулярно-пучковой эпитаксии GaAs [205,206]: $T = 580^\circ\text{C}$, $V=0.1$ МС/сек, $T_c=2200$ К, $E_D=0.8$ эВ, $\nu_D=3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\sqrt{\sigma}=l_D$. При данных значениях параметров $\theta_{eq}=6 \times 10^{-3}$, $t_D=1.8 \times 10^{-5}$ сек, $\tau_D=3 \times 10^{-3}$ сек, $Q=110$ и $3\ln Q=14.1$. Следовательно, условие применимости теории выполнено с большим запасом. Параметр Q уменьшается обратно пропорционально V при увеличении скорости осаждения и экспоненциально убывает при уменьшении температуры T . Поэтому условия применимости теории могут нарушаться при очень низких температурах поверхности (подавляется диффузия) и очень быстром осаждении (нарушается иерархия временных масштабов конденсации). С другой стороны, при очень высоких температурах возрастает влияние десорбции и режим полной конденсации переходит в режим неполной конденсации, рассматриваемый в п.2.6. В подавляющем большинстве случаев эпитаксиальный рост происходит именно при таких значениях параметров, когда применение излагаемой теории оправдано. Так, чрезмерное повышение температуры поверхности приводит к нежелательной десорбции материала, а чрезмерное ее понижение – к замедлению поверхностной диффузии и, как следствие, увеличению шероховатости и низкому качеству поверхности пленки.

Определив максимальное пересыщение Φ_* по формуле (2.18) (или из решения точного трансцендентного уравнения (2.17)), нетрудно найти аналитические выражения для всех остальных характеристик процесса зарождения островков. Выразим их через известные параметры Φ_* , $\Gamma=\Gamma(\Phi_*)$ и Q . Подстановка (2.15) в (2.12) и (2.8) для пересыщения адатомов и скорости зарождения дает соответственно

$$\zeta(t) = \Phi_* + \frac{\Phi_*}{\Gamma} \left[\frac{t-t_*}{\Delta t} - \exp\left(\frac{t-t_*}{\Delta t}\right) \right] \quad (2.20)$$

$$I(t) = I(\Phi_*) \exp\left[\frac{t-t_*}{\Delta t} - \exp\left(\frac{t-t_*}{\Delta t}\right) \right] \quad (2.21)$$

Из (2.20) следует, что $\zeta_* = \Phi_*(1-I/\Gamma)$, что оправдывает сделанное вначале предположение $\zeta_* \approx \Phi_*$. Выражение (2.20) справедливо только до $|t-t_*| \sim \Delta t$, а (2.21) – при всех t , поскольку вне области зарождения $I(t)$ быстро стремится к нулю. Из (2.21) видно, что вблизи точки максимума пересыщения скорость нуклеации имеет приблизительно гауссовский вид с полушириной $\sqrt{2}/\Delta t$. Параметр Δt имеет смысл продолжительности стадии нуклеации. Отметим, что небольшое отличие ζ_* от Φ_* приводит к уменьшению скорости нуклеации в e раз, поскольку при $t=t_*$ $I(t_*)=I(\Phi_*)/e$,

Поверхностная плотность островков N_s определяется интегрированием скорости зарождения по времени:

$$N_s(t) = \int_0^t dt' I(t') \quad (2.22)$$

Результат интегрирования (2.21) имеет вид

$$N_s(t) = N \left[1 - \exp \left(- \exp \left(\frac{t-t_*}{\Delta t} \right) \right) \right] \quad (2.23)$$

По окончании стадии нуклеации плотность островков очень быстро выходит на постоянное значение $N=I(\Phi_*)\Delta t$, для которого из выражений (2.14), (2.16) следует

$$N = n_{eq} \frac{\Gamma(1-\varepsilon)^2}{2\theta_{eq}^{2/3} \Phi_*^3 Q^2} \quad (2.24)$$

Здесь введено обозначение

$$\varepsilon \equiv \frac{\Phi_* + 1}{\Phi_{\max} + 1} = \frac{n_*}{J\tau_A} \quad (2.25)$$

По физическому смыслу параметр ε есть отношение максимальной концентрации адатомов n_* к ее значению $J\tau_A$, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зарождения. В режиме полной конденсации, соответствующем случаю молекулярно-

пучковой эпитаксии, ε - величина, заведомо много меньшая единицы. Для характерной продолжительности стадии нуклеации с учетом сделанных обозначений из (2.14) имеем

$$\Delta t = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{\tau_A}{\Gamma} \quad (2.26)$$

Наконец, время достижения максимума пересыщения находится из уравнения (2.7):

$$t_* = \tau_A [-\ln(1 - \varepsilon)] \quad (2.27)$$

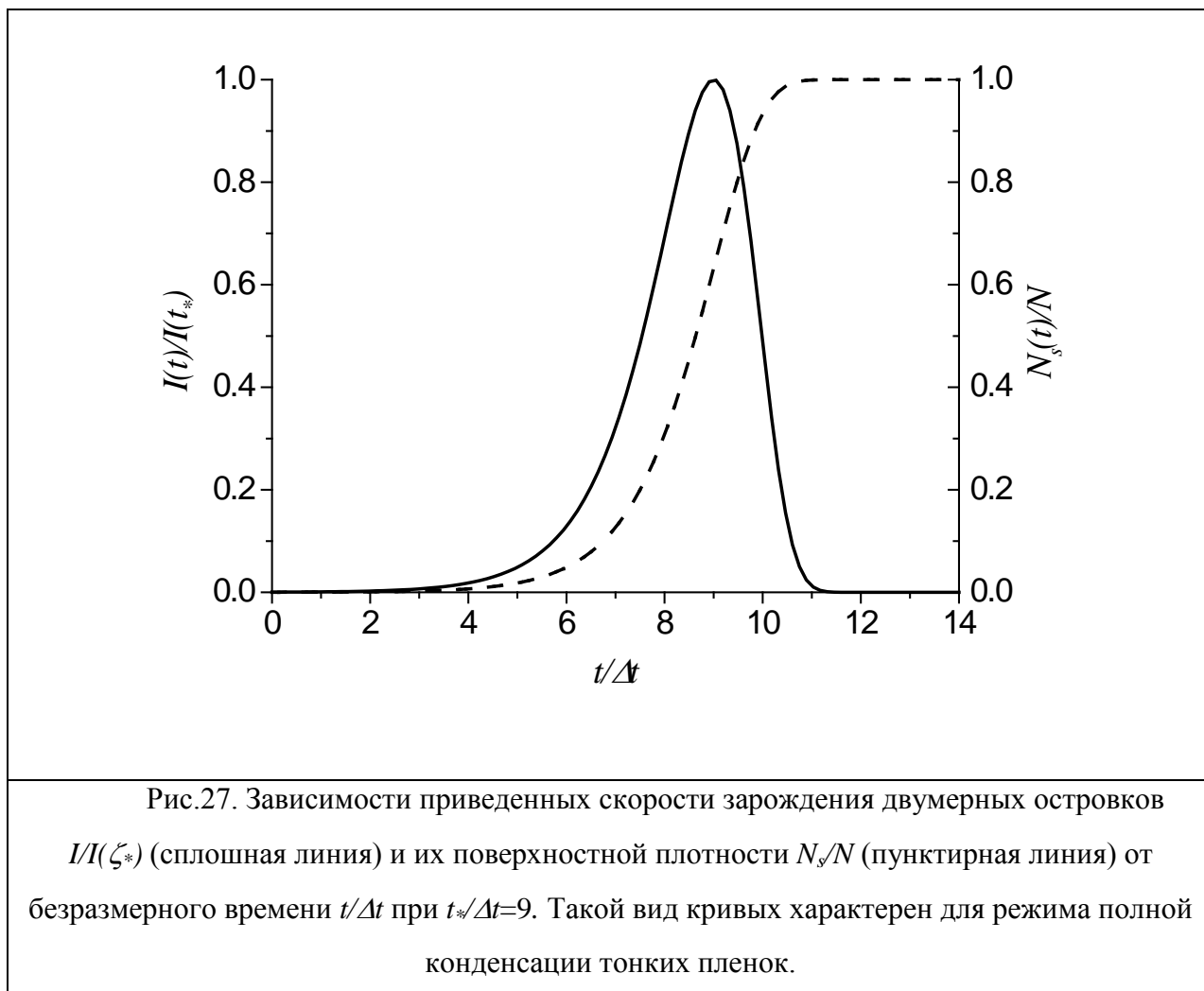
Полученные выражения решают задачу аналитического описания стадии зарождения при островковом росте двумерной пленки. Для модельной системы с параметрами $T = 580^\circ\text{C}$, $V = 0.1 \text{ ML/s}$, $T_c = 2200 \text{ K}$, $E_D = 0.8 \text{ эВ}$, $E_A = 2.1 \text{ эВ}$, $\nu_D = 3 \times 10^9 \text{ сек}^{-1}$, $\nu_A = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, $a = 15$, $\sqrt{\sigma} = l_D = 0.4 \text{ нм}$ характеристики процесса зарождения островков таковы: $\tau_A = 2.6 \text{ сек}$, $\Phi_{max} = 42$, $\Phi_* = 1.9$, $\varepsilon = 0.065$ (режим полной конденсации), $i_c(\Phi_*) = 14$ (соответствующий критический размер $r_c \sim 1 \text{ нм}$), $\Gamma = 9.2$, $\Delta t = 0.011 \text{ сек}$, $t_* = 0.17 \text{ сек}$. Отброшенный при приближенном решении уравнения (2.17) член равен 1.7 и действительно много меньше $3 \ln Q = 14.1$. Поэтому использование приближенного выражения для максимального пересыщения (2.18) оправдано. Зарождение островков происходит в очень узком интервале времени $2\Delta t \sim 0.02 \text{ сек}$ спустя время $t_* \sim 0.2 \text{ сек}$ после начала осаждения материала, которое требуется для достижения максимума пересыщения адатомов. Данное время в дальнейшем называется временем задержки нуклеации. После прекращения зарождения плотность островков достигает своего максимального значения $N \approx 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. В режиме полной конденсации $t_* \sim \varepsilon \tau_A$, поэтому

$$\Delta t / t_* \sim 1/\Gamma \ll 1 \quad (2.28)$$

Неравенство (2.28) показывает, что продолжительность стадии зарождения много меньше времени задержки нуклеации t_* . Типичные зависимости от времени скорости зарождения и поверхностной плотности островков, определяемые выражениями (2.21) и (2.23), изображены на Рис.27.

Из формул (2.24), (2.19) и аррениусовских температурных зависимостей n_{eq} и t_D при $\Phi_* \sim I$ следует главная зависимость поверхностной плотности островков от скорости осаждения и температуры имеет вид

$$N \propto V^2 \exp\left(\frac{3\Lambda + 2E_D}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$



Таким образом, плотность островков увеличивается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. Зависимость N от V в рассматриваемом случае квадратична, а температурная зависимость N имеет вид аррениусовской экспоненты, в показатель которой входит кинетический параметр E_D . Выражение (2.29) имеет

кинетическую природу, поскольку плотность островков зависит от кинетических параметров V и E_D и практически не зависит от энергетического параметра a .

II.3. Функция распределения островков по размерам

Уравнение эволюции для функции распределения закритических островков по размерам является уравнением первого порядка со стационарным граничным условием в нуле и не зависящей от размера скорости роста. Поэтому решение (2.21) для скорости нуклеации позволяет сразу же определить распределение островков по размерам на стадии независимого роста [24]. В терминах размера $\rho \equiv r/\sqrt{\sigma} = i^{1/2}$, равного линейному размеру островков в единицах постоянной решетки, функция распределения по размерам $f(\rho, t)$ имеет вид

$$f(\rho, t) = cN \exp\left[c(\rho - \rho_*(t)) - e^{c(\rho - \rho_*(t))}\right] \quad (2.30)$$

Здесь N – поверхностная плотность островков по окончании стадии нуклеации (2.24); $\rho_*(t)$ есть максимально представительный («средний») размер островков, зародившихся при максимальном пересыщении

$$\rho_*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t_*}^t dt' \zeta(t') \quad (2.31)$$

Для нахождения последнего как функции времени необходимо решить уравнение материального баланса на стадии независимого роста островков, что будет сделано ниже.

Константа c в (2.30) определяется из условия нормировки $cN = cI(\Phi_*)\Delta t = I(\Phi_*)\tau_D/\Phi_*$. С учетом (2.19) и (2.26) указанное условие дает

$$c = \frac{\tau_D}{\Phi_* \Delta t} = (1 - \varepsilon) \frac{\Gamma}{\Phi_*^2} \frac{1}{\theta_{eq}^{1/3} Q} \quad (2.32)$$

Как и скорость нуклеации, функция распределения (2.30) имеет приблизительно гауссовский вид вблизи максимума $\rho_*(t)$. Ширина распределения по размерам

$$\Delta\rho \cong \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

уменьшается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. Для приведенных в п.П.2 модельных параметров получаем $c=0.14$ и $\Delta\rho=20$, что соответствует $\Delta r=8$ нм.

Для полного описания процесса роста островков осталось найти их средний размер как функцию времени. Поскольку функция распределения по окончании стадии зарождения имеет весьма узкую ширину, на основном этапе независимого роста можно воспользоваться дельта-образной аппроксимацией для $I(t)$ в выражении для числа атомов в островках $G(t)$. Тогда формула (2.5) сводится к выражению

$$G(t) = \frac{N}{n_{eq}} \rho_*^2(t) \quad (2.34)$$

Полное число атомов в островках на единицу площади поверхности равно их поверхностной плотности, умноженной на число атомов в одном островке, поскольку мы пренебрегли дисперсией по размерам. Подставим (2.34) в уравнение материального баланса (2.3) и учтем, что при $t \leq t_*$ $\zeta(t) \approx \Phi(t)$, а также выражение (2.31). В результате получим дифференциальное уравнение для среднего размера

$$\tau_D \frac{d\rho_*}{dt} + \frac{N}{n_{eq}} \rho_*^2 + \frac{\tau_D}{\tau_A} \rho_* = \Phi_* + \frac{\Phi_{\max}}{\tau_A} (t - t_*) \quad (2.35)$$

с начальным условием $\rho(t_*)=0$. Нелинейное уравнение первого порядка (2.35) с помощью ряда подстановок может быть приведено к линейному уравнению второго порядка для специальных функций Эйри. Нетрудно убедиться, что точное решение уравнения (2.35) есть

$$\rho_*(t) = \rho_0 [U(z) - \delta] \quad (2.36)$$

где параметры определены согласно

$$\rho_0 \equiv \left(\frac{n_{eq}}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_D}{\tau_A} \Phi_{\max} \right)^{1/3} \quad (2.37)$$

$$\delta \equiv \frac{1}{2^{2/3} (1-\varepsilon)^{2/3} \Gamma^{1/3}} \frac{\Phi_*}{\Phi_{\max}^{1/3} (\Phi_{\max} + 1)^{2/3}} \quad (2.38)$$

Функция $U(z)$ в (2.37) является отношением линейных комбинаций функций Эйри $Ai(z)$, $Bi(z)$ (Ai – убывающая, Bi – возрастающая на бесконечности [207]) и их производных

$$U(z) = \frac{Bi'(z) - k|Ai'(z)|}{Bi(z) + kAi(z)}, \quad k \equiv \frac{Bi'(z_0) - \delta Bi(z_0)}{|Ai'(z_0)| + \delta Ai(z_0)} \quad (2.39)$$

Переменная z линейно зависит от времени

$$z(t) = \beta \left(1 + \mu + \frac{\Phi_{\max}}{\Phi_*} \frac{(t - t_*)}{\tau_A} \right) \quad (2.40)$$

с коэффициентами

$$\beta \equiv \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{\Phi_{\max} + 1}{\Phi_{\max}} \right)^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3} \quad (2.41)$$

$$\mu \equiv \frac{\varepsilon^2}{2\Gamma} \left(\frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \right)^2 \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.42)$$

Величина z_0 в (2.39) определена согласно $z_0 \equiv z(t=0) = \beta(1 + \mu)$.

Решение (2.36)-(2.42) позволяет рассчитывать средний размер двумерных островков как функцию времени при известных условиях осаждения и физических параметрах системы. Оно справедливо на всем протяжении стадии независимого роста островков до начала процесса коалесценции. Эволюция во времени среднего размера островков при различных значениях физических параметров представлена на Рис.28. Рассчитав средний размер в какой-либо момент времени и подставив результат в (2.30), получаем функцию распределения островков по размерам в данный момент времени.

Рассмотрим полученное решение для среднего размера островков в наиболее важном с точки зрения эпитаксиальных технологий режиме полной конденсации ($\varepsilon \ll 1$).

В этом случае $\delta \sim \varepsilon/\Gamma^{1/3} \ll 1$ и $\mu \sim \varepsilon^2/\Gamma \ll 1$, в то время как параметр β при больших Γ и малых ε всегда больше 1.5 (в нашем численном примере $\beta = 1.62$). Поэтому в режиме полной конденсации можно перейти к пределу $\delta \rightarrow 0$ и $\mu \rightarrow 0$. Поскольку $z > \beta$, в формулах (2.39) можно воспользоваться асимптотиками для функций Эйри при больших z : $Ai(z) = (1/2 \pi^{1/2} z^{-1/4}) \exp[-(2/3)z^{3/2}]$, $Bi(z) = (1/\pi^{1/2} z^{-1/4}) \exp[(2/3)z^{3/2}]$ [207]. В результате решение для среднего размера (2.36)-(2.42) сильно упростится:

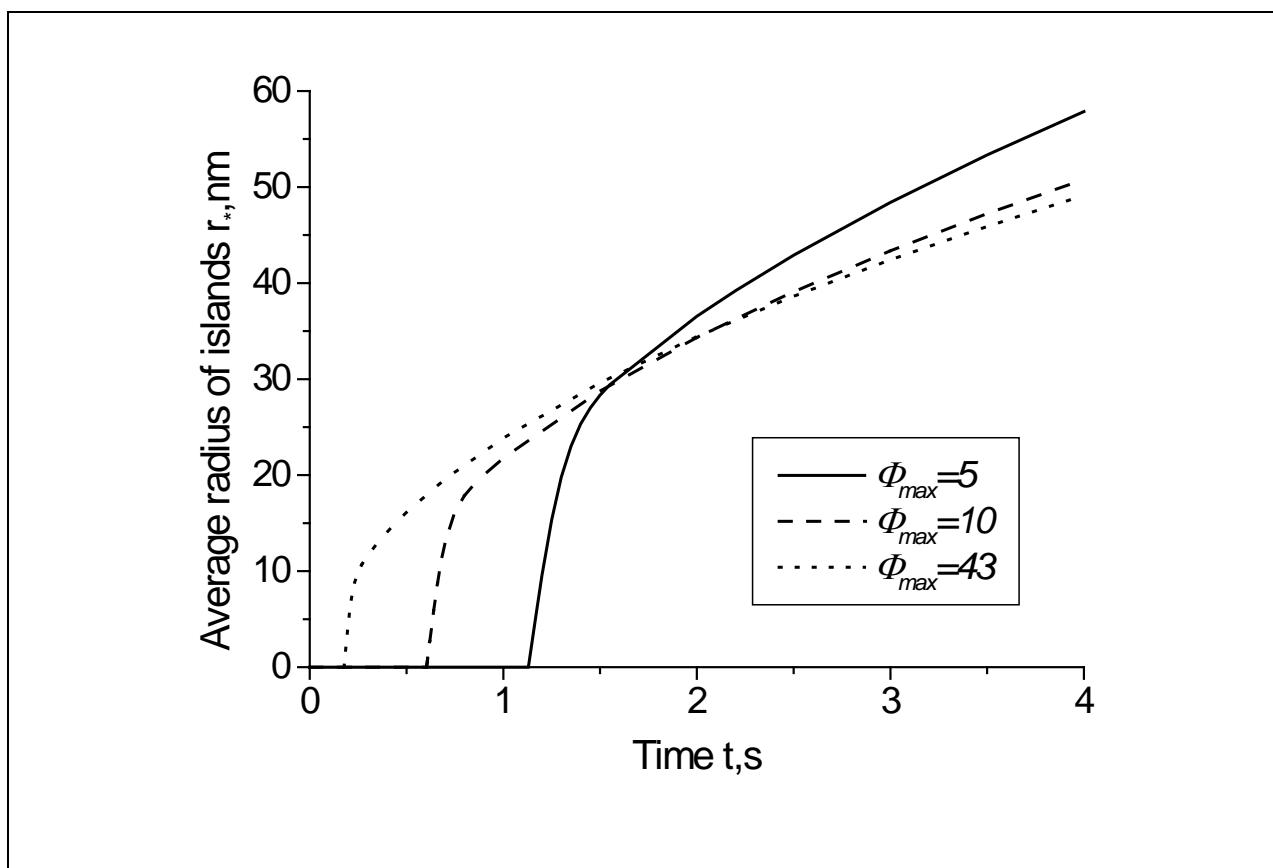


Рис.28. Зависимости от времени среднего латерального размера островков $r^* = \sqrt{\sigma \rho^*}$, рассчитанные по формулам (2.9), (2.18), (2.25), (2.36)-(2.42) при трех различных значениях максимального пересыщения газообразной среды $\Phi_{max} = 5, 25, 43$, соответствующих различным скоростям осаждения V и фиксированной температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$. Модельные параметры системы приведены в п.П.2. Случай $\Phi_{max} = 43$ соответствует среднему размеру при скорости осаждения $V = 0.1$ МС/сек и функции распределения, изображенной на Рис.29.

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_*\theta_{eq} + x}{\sigma N}} \tanh \left[A \left(\left(\frac{\Phi_*\theta_{eq} + x}{\Phi_*\theta_{eq}} \right)^{3/2} - 1 \right) \right] \quad (2.43)$$

где

$$A \equiv \frac{2}{3} \beta^{3/2} = \frac{\sqrt{2\Gamma}}{3} \left(\frac{\Phi_{\max}}{\Phi_{\max} + 1} \right) (1 - \varepsilon) \quad (2.44)$$

В (2.43) введена безразмерная переменная x , связанная со временем осаждения:

$$x \equiv (1 - \gamma_{des}) V (t - t_*) \quad (2.45)$$

где $\gamma_{des} \equiv n_{eq}/J\tau_A = \theta_{eq}/V\tau_A$ – десорбционный член. По физическому смыслу переменная x есть количество материала (выраженное в единицах монослоев), осажденного на поверхность в течение времени t с учетом десорбции (γ_{des}) и задержки нуклеации островков (t_*). Решение (2.43) для среднего размера показывает, что непосредственно после завершения стадии нуклеации островки растут очень быстро, что также видно из Рис.28. Затем их рост замедляется, выходя за время

$$t_g \cong \frac{\Phi_*}{\Phi_{\max}} \tau_A \sim \varepsilon \tau_A \quad (2.46)$$

на асимптотику

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_*\theta_{eq} + x}{\sigma N}} \quad (2.47)$$

Таким образом, спустя время $t_{diff} \sim 5t_g$ после начала зарождения имеет место «диффузионный» закон роста, при котором радиус островков растет пропорционально квадратному корню от времени осаждения: $\rho = (x/\sigma N)^{1/2}$ [71]. Единственными характеристиками, сохранившимися от процесса зарождения в характеристиках дальнейшей эволюции ансамбля островков, остаются поверхностная плотность островков N и время задержки нуклеации t_* . Средний размер островков в фиксированный момент

наблюдения t уменьшается при увеличении скорости осаждения и увеличивается при увеличении температуры поверхности согласно

$$\rho_* \propto \sqrt{\frac{Vt}{N}} \propto \frac{1}{V^{1/2}} \exp\left(\frac{-(3/2)\lambda - E_D}{k_B T}\right) t^{1/2} \quad (2.48)$$

Эволюция функции распределения островков по размерам на стадии независимого роста для модельной системы с параметрами, приведенными в п.П.2, представлена на Рис.29. Видно, что сформированные участки спектра размеров не меняют свой вид во времени. Для выбранных значений параметров время $t_g=0.11$ сек. Значит, за время $t_{diff} \sim 0.5$ сек после начала зарождения островки выходят на режим роста $\rho=(x/\sigma N)^{1/2}$ и большую часть времени растут по данному закону (напомним, что время осаждения 1 монослоя материала в нашем численном примере = 10 сек).

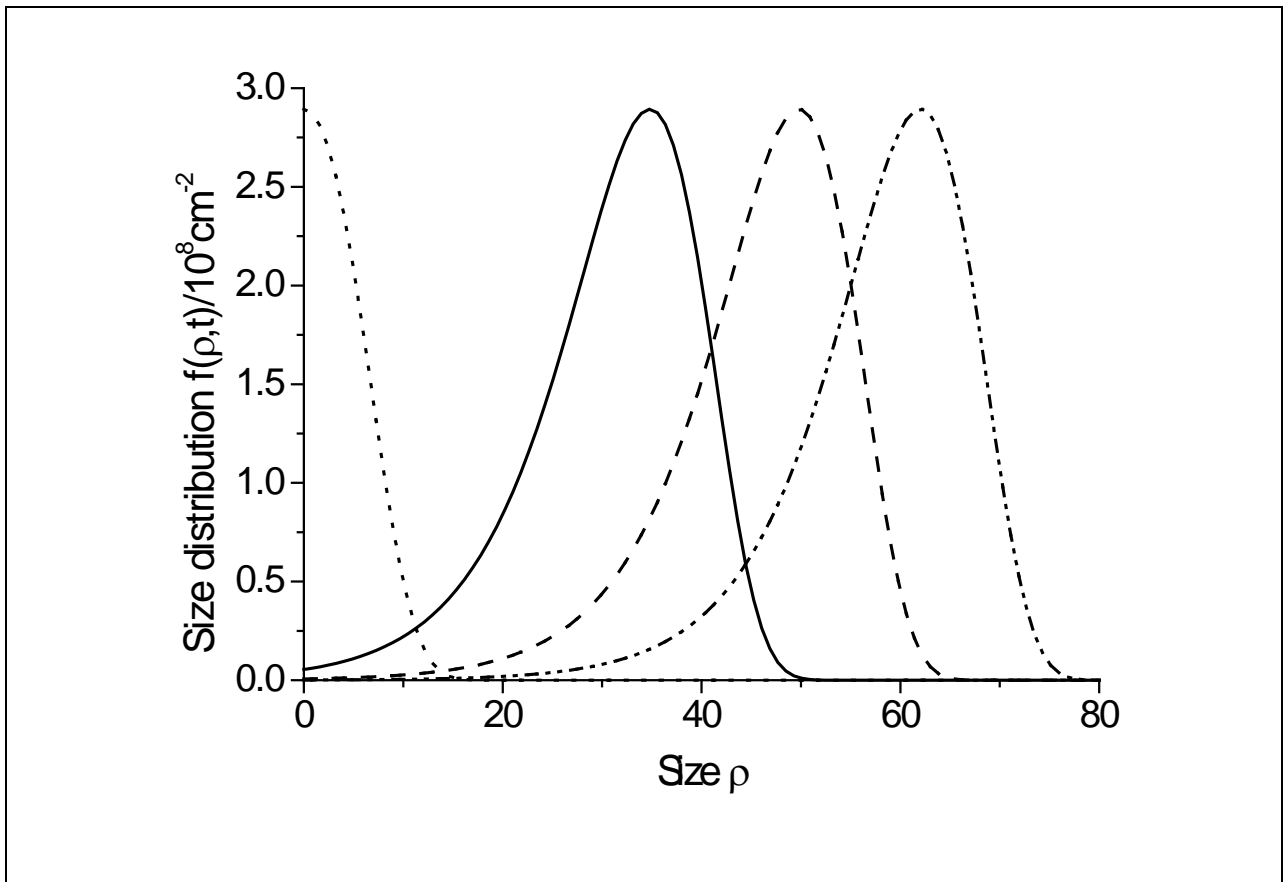


Рис.29. Функция распределения островков по размерам при 4 различных временах $t=t_*$, $t_*+0.5t_g$, t_*+t_g и t_*+2t_g для модельной системы при $V=0.1$ МС/сек.

II.4. Формирование сплошного монослоя

В режиме полной конденсации островки большую часть времени растут по закону роста (2.47). Характерная продолжительность стадии нуклеации в режиме полной конденсации очень мала. Воспользовавшись формулой (2.34) для $G(t)$ и учитывая, что $g(t) = \theta_{eq}G(t)$, получим $g(x) = \Phi_*\theta_{eq} + x$. Поскольку величина Φ_* порядка единицы и θ_{eq} – очень малая величина, не превосходящая 10^{-2} , с достаточной для практических вычислений точностью можно положить просто $g(x) = x$. В результате из формулы Колмогорова (1.55) следует простейшая формула для степени заполнения поверхности, соответствующая случаю мгновенного зарождения и диффузионного закона роста островов

$$Z(x) = 1 - e^{-x} \quad (2.49)$$

Подчеркнем, что выражение (2.49) справедливо только в случае полной конденсации при высоких пересыщениях газообразной фазы. Вообще говоря, функцию $G(t)$ необходимо находить из уравнения (2.34) со средним размером, рассчитанным на основе решений (2.36)-(2.42). Но и это не общий случай. Как будет показано в п. II.6, в режиме неполной конденсации, когда зарождение островков является медленным процессом, как скорость нуклеации, так и функция распределения островков по размерам не являются даже приближенно симметричными вблизи точки максимума пересыщения [25,208]. В этом режиме роста пользоваться аппроксимацией (2.34) нельзя, и полученные выше выражения для среднего размера островков перестают быть справедливыми.

В рассматриваемом сейчас режиме полной конденсации для периметра островков, приходящегося на единицу площади поверхности, из (1.57) при $g(x) = x$ следует выражение

$$P(x) = 4\sqrt{Nx}e^{-x} \quad (2.50)$$

Очевидно, периметр фронта двумерной кристаллизации сначала возрастает за счет роста островков, а затем убывает вследствие их коалесценции. Поэтому характерное время

слияния островков и формирования сплошного монослоя t_C можно определить как точку максимума P : $x_C=1/2$ или $t_C=t_{ML}/2$. Средний размер островков при их слиянии $\rho_C=(x/\sigma N)^{1/2}$.

Время формирования монослоя t_{ML} находится по формуле

$$t_{ML} = t_* + \frac{1}{(1 - \gamma_{des})V} \quad (2.51)$$

Отсюда следует, что t_{ML} всегда несколько больше, чем время осаждения 1 монослоя материала за счет двух факторов: задержки нуклеации на время t_* и десорбции γ_{des} .

В режиме полной конденсации время начала коалесценции островков t_c всегда много больше времени выхода на режим роста (2.47) $t_{diff} \sim 5t_g$. Иерархия времен различных стадий двумерной конденсации выражается системой неравенств

$$\Delta t \ll t_* \ll t_{diff} \ll t_C \quad (2.52)$$

Для рассматриваемой модельной системы значения γ_{des} и t_* малы: $\gamma_{des}=2.3 \times 10^{-2}$, $t_*=0.17$ сек, поэтому время роста первого монослоя на поверхности мало отличается от времени осаждения $1/V$: $t_{ML}=10.4$ сек.

II.5. Средняя высота и шероховатость поверхности пленки

В случае чисто послойного высокотемпературного роста по механизму Франка – ван дер Мерве скорость вертикального роста пленки $V_s=1/t_{ML}$ определяется из (2.51)

$$V_s = \frac{(1 - \gamma_{des})V}{1 + (1 - \gamma_{des})Vt_*} \quad (2.53)$$

Средняя высота пленки $H(t)=V_s t$. Следует отметить, что даже при нулевой десорбции с поверхности ($\gamma_{des} \rightarrow 0$) скорость вертикального роста будет несколько меньше скорости осаждения из-за задержки нуклеации, связанной с необходимостью создания определенной концентрации адатомов n_* в каждом слое, при которой начинается зарождение островков. При ненулевой десорбции выражение (2.53) содержит две поправки к скорости вертикального роста: Vt_* и $(1-\gamma_{des})$.

Для исследования геометрических характеристик трехмерной поверхности пленки воспользуемся результатами, изложенными в п.1.9. В случае чисто послойного механизма роста в формулах (1.61) для вероятностей обнаружения случайной точки поверхности пленки на высоте k монослоев и (1.62) для средней высоты и шероховатости поверхности пленки достаточно рассматривать лишь два соседних слоя с $l=0$ и $l=1$. Тогда $p_0(t)=1-Z(t)$, $p_1(t)=Z(t)$ и процесс заполнения слоев друг на друге периодически повторяется. Шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$ будет периодической функцией времени с периодом, примерно равным скорости роста монослоя t_{ML} . Как функция безразмерного времени x , шероховатость поверхности пленки равна

$$R_H(x) = \sqrt{(1 - e^{-x})e^{-x}} \quad (2.54)$$

В случае низкотемпературного полислоистого роста степени заполнения поверхности различными слоями пленки Z_l связаны интегральными соотношениями (1.63), которые удобно записать в терминах x

$$Z_{l+1}(x) = \int_0^x dx' F_{l+1}(x-x') Z_l(x') \quad (2.55)$$

$$F_{l+1}(x) = -\frac{d}{dx} \exp[-g_{l+1}(x)] \quad (2.56)$$

Функции $g_l(x)$ описывают кинетику заполнения k -го слоя на полностью заполненном предыдущем слое. В рассматриваемом случае полной конденсации слоев при автоэпитаксии все $F_l(x)=e^{-x}$. Тогда из (2.55), (2.56) для вероятностей $p_l(t) = Z_l(t) - Z_{l+1}(t)$ получаем систему дифференциальных уравнений $dp_l/dx = p_{l-1} - p_l$ при всех $l > 1$. Решение данной системы дает пуассоновское распределение точек поверхности пленки по высоте

$$p_l(x) = \frac{x^l}{l!} e^{-x} \quad (2.57)$$

При низкотемпературном полислоном росте высота пленки равна квадрату шероховатости ее поверхности

$$H(x) = R_H^2(x) = x \quad (2.58)$$

что обосновывает приведенный ранее результат (1.74).

При переходе от низкотемпературного чисто послойного роста к высокотемпературному полислоному росту увеличивается доля десорбции γ_{des} и возникает задержка нуклеации в каждом слое. Поэтому скорость вертикального роста при высокотемпературном росте всегда меньше. Два предельных случая поведения средней высоты и шероховатости поверхности пленки иллюстрируются Рис.30. Там же качественно показан промежуточный режим, когда шероховатость поверхности ведет себя во времени как функция $t^{1/2}$ с наложенными на нее осцилляциями. Такое поведение шероховатости поверхности при выращивании пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии подтверждается данными прямого компьютерного моделирования, в том числе, для автоэпитаксиального роста GaAs [39,206]. Как уже указывалось, при молекулярно-пучковой эпитаксии возможна визуализация состояния поверхности (в обратном пространстве) непосредственно в процессе роста с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение [91]. Характер динамической зависимости зеркального рефлекса при послойном механизме роста (или близком к нему) является осциллирующим с характерным периодом, равным времени формирования монослоя. Максимум данной зависимости соответствует практически полному заполнению монослоя. Минимальной интенсивности дифракции соответствует неполное заполнение монослоя; положение минимума зависит от ряда технологических параметров (обычно заполнение составляет 0.4-0.6). Таким образом, приведенные зависимости шероховатости поверхности от времени могут быть, по крайней мере, качественно поставлены в соответствие динамическим зависимостям дифракции быстрых электронов на отражение, преобразованным в прямое пространство.

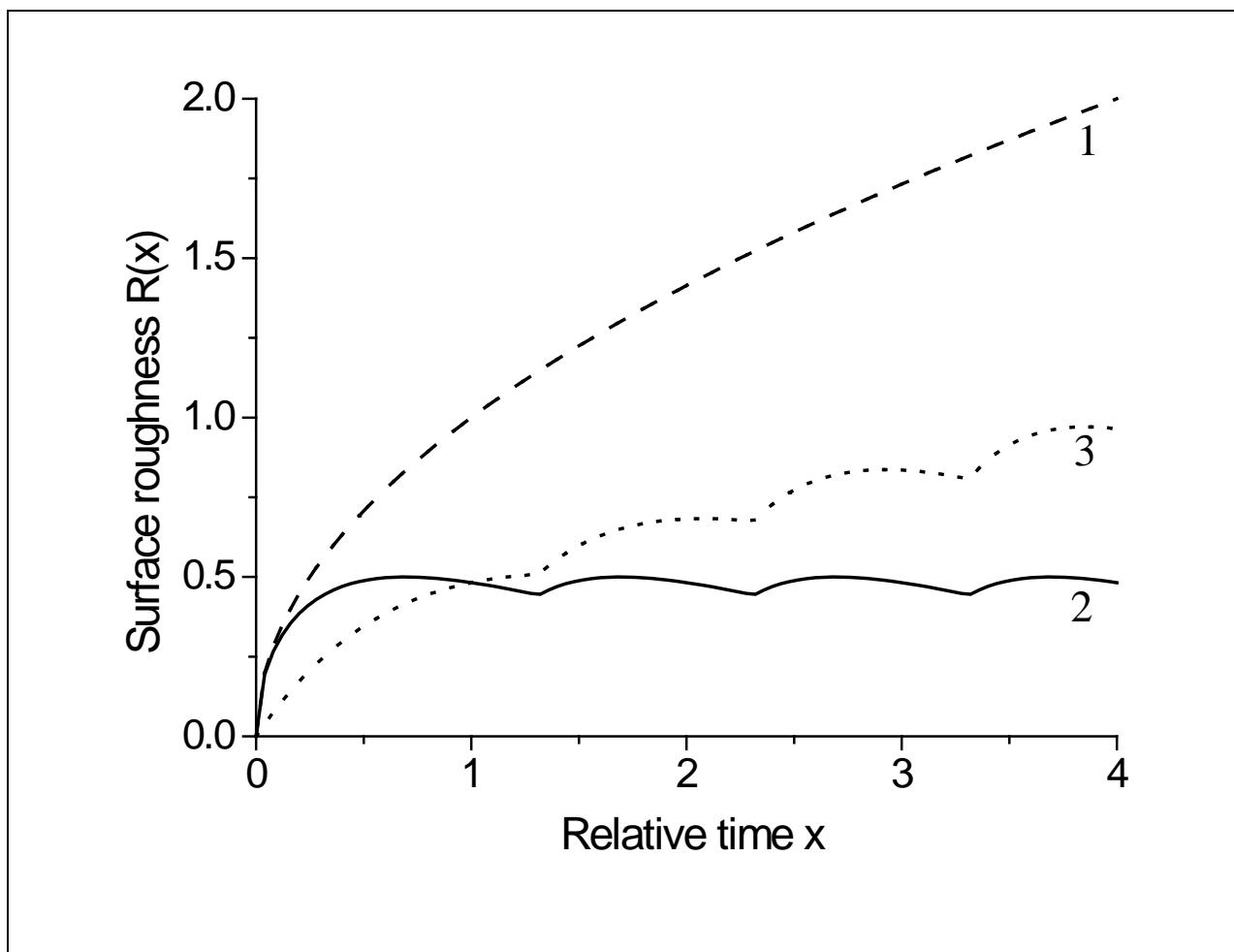


Рис.30. Зависимость шероховатости от безразмерного времени x , выраженного в единицах времени роста монослоя, в случае полислоного роста (кривая 1), чисто послойного роста (кривая 2) и в промежуточном режиме (кривая 3).

II.6. Режим неполной конденсации тонких пленок

Рассмотренный выше режим полной конденсации характеризуется большими значениями пересыщения газообразной фазы Φ_{max} . Максимум пересыщения адатомов на поверхности $\zeta_* \approx \Phi_*$ устанавливается за счет нуклеации островков, при этом всегда выполнено сильное неравенство $\zeta_* \ll \Phi_{max}$. Очевидно, что при уменьшении пересыщения газообразной фазы Φ_{max} до величины порядка единицы возрастает доля десорбирующихся атомов. Это происходит, например, при сильном понижении скорости осаждения материала или при повышении температуры поверхности. Величина максимального

пересыщения ζ_* становится сравнимой с Φ_{max} . Поясним сказанное на основе уравнения материального баланса (2.3). Продифференцировав (2.3) по времени и перейдя к безразмерному времени $\tau \equiv t/\tau_A$, получим эквивалентное интегро-дифференциальное уравнение для пересыщения адатомов

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = \Phi_{max} - \zeta(\tau) \left[1 + 4\alpha^3 \int_0^\tau d\tau' \Psi(\zeta(\tau')) \int_{\tau'}^\tau d\tau'' \zeta(\tau'') \right] \quad (2.59)$$

Здесь функция $\Psi(\zeta)$ есть безразмерная скорость нуклеации (1.37)

$$\Psi(\zeta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right] \quad (2.60)$$

Параметр α в (2.60) определен согласно

$$\alpha \equiv \frac{1}{\theta_{eq}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = (\Phi_{max} + 1)Q \quad (2.61)$$

При $\Phi_{max} \gg 1$ $\alpha \gg Q$, а при $\Phi_{max} \sim 1$ α есть величина порядка Q . Из (2.59) следует, что в точке максимума пересыщения адатомов имеет место асимптотическое соотношение

$$\Phi_{max} \sim \zeta_* \left[1 + 4\alpha^3 \exp\left(-\frac{a}{\ln(\zeta_* + 1)}\right) \right] \quad (2.62)$$

где мы заменили значение интеграла в (2.59) в точке максимума пересыщения его асимптотической оценкой. В режиме полной конденсации второй член в квадратных скобках (2.62) заведомо много больше 1, поскольку $\alpha \gg Q$ и $Q^3 \exp[-a/\ln(\zeta_* + 1)] \sim 1$ согласно (2.18). Если, однако, имеет место сильное неравенство

$$4\alpha^3 \exp\left[-\frac{a}{\ln(\Phi_{max} + 1)}\right] \ll 1 \quad (2.63)$$

то даже при пересыщении, близком к Φ_{max} , второй член в квадратных скобках (2.62) много меньше единицы и ζ_* близко к Φ_{max} . Режим неполной конденсации осуществляется при выполнении условия (2.63) [25]. Последнее соответствует низким пересыщениям

газообразной фазы или большим значениям межфазовой энергии, когда затруднено образование двумерных зародышей.

В режиме неполной конденсации максимум пересыщения адатомов на поверхности устанавливается за счет балансов процессов адсорбции-десорбции. Затем пересыщение медленно спадает в результате зарождения и роста островков. Лишь незначительная часть атомов, пришедших на поверхность из газообразной фазы, попадает в состав пленки, а большая их часть десорбируется. Задача о конденсации в динамических условиях переходит в задачу о конденсации с мгновенным созданием пересыщения [53]. Действительно, если известно, что пересыщение адатомов за время порядка τ_A выходит на значение Φ_{max} , а нуклеация есть более медленный процесс, то нет никаких проблем с определением максимума пересыщения, поскольку $\zeta(t=0) \approx \Phi_{max}$. Под $t=0$ теперь понимается момент достижения максимума пересыщения, а число атомов в островках к этому моменту практически равно нулю. Задача аналитического описания процесса формирования монослоя при этом сильно упрощается. Перейдем к его подробному изложению [25, 209].

Продифференцировав уравнение (2.59) по τ , получим

$$-\frac{\Phi_{max}}{\zeta^3} \frac{d\zeta}{d\tau} + \frac{1}{\zeta^3} \left[\frac{d\zeta}{d\tau} \right]^2 - \frac{1}{\zeta^2} \frac{d^2\zeta}{d\tau^2} = 4\alpha^3 \int_0^\tau d\tau' \Psi(\tau') \quad (2.64)$$

Последние два слагаемых в левой части (2.64) в режиме неполной конденсации малы вблизи $\tau=0$. Они исчезающе малы и при больших временах, поскольку $\zeta(\tau) \rightarrow const/\tau^{1/2}$, а

следовательно $\frac{1}{\zeta^2} \frac{d^2\zeta}{d\tau^2} \sim \frac{1}{\zeta^3} \left[\frac{d\zeta}{d\tau} \right]^2 \sim \tau^{-3/2} \rightarrow 0$, тогда как первое слагаемое в левой части

уравнения (2.35) и его правая часть при больших τ стремятся к константе. Введем новую неизвестную функцию $U(\tau)$ согласно определению

$$U = \frac{\Phi_{max}^2}{\zeta^2} - 1 \quad (2.65)$$

Очевидно,

$$U(\tau = 0) = \left. \frac{dU}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0; \quad \frac{dU}{d\tau} = -\frac{2\Phi_{\max}^2}{\zeta^3} \frac{d\zeta}{d\tau} \quad (2.66)$$

Пользуясь, как и ранее, чрезвычайно резкой зависимостью скорости нуклеации от пересыщения, функцию Ψ в (2.60) можно представить в виде

$$\Psi[\zeta(\tau)] = \Psi(\Phi_{\max}) \exp[-\Gamma_1 U(\tau)] \quad (2.67)$$

Параметр

$$\Gamma_1 = \frac{\Phi_{\max}}{2(\Phi_{\max} + 1)} i_c(\Phi_{\max}) \quad (2.68)$$

по порядку величины равен половине критического размера классической теории нуклеации. Он является большим параметром теории. Подстановка (2.67) в (2.64) с учетом (2.66) дает

$$\frac{dU}{d\tau} = 8\alpha^3 \Psi(\Phi_{\max}) \int_0^{\tau} d\tau' \exp[-\Gamma U(\tau')] ; \quad U(\tau = 0) = 0 \quad (2.69)$$

Дифференцируя (2.69) по τ и вводя новую переменную $y \equiv t/\Delta t$, где

$$\Delta t = \frac{\tau_A}{[4\Gamma_1 \Phi_{\max} \alpha^3 \Psi(\Phi_{\max})]^{1/2}} \quad (2.70)$$

получим дифференциальное уравнение для функции $V \equiv \Gamma_1 U$

$$\frac{d^2 V}{dy^2} = 2 \exp[-V(y)]; \quad V(0) = \left. \frac{dV}{dy} \right|_{y=0} = 0 \quad (2.71)$$

Данное уравнение имеет точное решение $V(y) = 2 \ln(\cosh y)$. В результате приходим к выражению для $U(\tau)$ вида

$$U(\tau) = \frac{2}{\Gamma_1} \ln \cosh \left(\frac{t}{\Delta t} \right) \quad (2.72)$$

Зависимость от времени пересыщения адатомов в режиме неполной конденсации определяется из решения (2.72) с учетом определения для функции U (2.65):

$$\zeta(t) = \frac{\Phi_{\max}}{[1 + (2/\Gamma_1) \ln \cosh(t/\Delta t)]^{1/2}} \quad (2.73)$$

Отсюда ясно, что параметр Δt имеет смысл продолжительности стадии нуклеации.

Оценивая его по порядку величины из (2.70), (2.60), с учетом (2.63) следует

$$\Delta t \sim \alpha^{-3/2} \exp\left[\frac{a}{2 \ln(\Phi_{\max} + 1)}\right] \tau_A \gg \tau_A \quad (2.74)$$

Полученная формула показывает, что в режиме неполной конденсации зарождение островков – существенно более медленный процесс, чем установление максимального пересыщения за счет баланса процессов адсорбции-десорбции, что и предполагалось ранее.

На основе (2.74) легко определить все необходимые характеристики формирования монослоя. В частности, для скорости нуклеации в режиме неполной конденсации из (2.72), (2.67) имеем результат

$$I(t) = \frac{I(\Phi_{\max})}{\cosh^2(t/\Delta t)} \quad (2.75)$$

Интегрирование (2.75) по времени дает зависимость от времени поверхностной плотности островков N_s на стадии нуклеации

$$N_s(t) = I(\Phi_{\max}) \Delta t \tanh\left(\frac{t}{\Delta t}\right) \quad (2.76)$$

Подобные зависимости от времени скорости нуклеации и поверхностной плотности островков экспериментально наблюдаются при малых потоках осаждаемого материала [210]. Выражения (2.73), (2.75), (2.76) показывают, что скорость нуклеации спадает от своего максимального значения при $t=0$ до нуля за время порядка Δt , а плотность островков по окончании стадии нуклеации выходит на постоянное значение $N=I(\Phi_{\max})\Delta t$. Поскольку $\Gamma_1 \gg 1$, пересыщение адатомов на стадии нуклеации меняется относительно мало. Значение N определяется из (1.37), (2.70):

$$N = n_{eq} \left[\frac{\Psi(\Phi_{max})}{\Gamma_1 \Phi_{max} \alpha} \right]^{1/2} \quad (2.77)$$

Используя формулу (1.26) для энергетического параметра a , из (2.77) получим главную зависимость плотности островков от температуры поверхности T и максимального пересыщения Φ_{max}

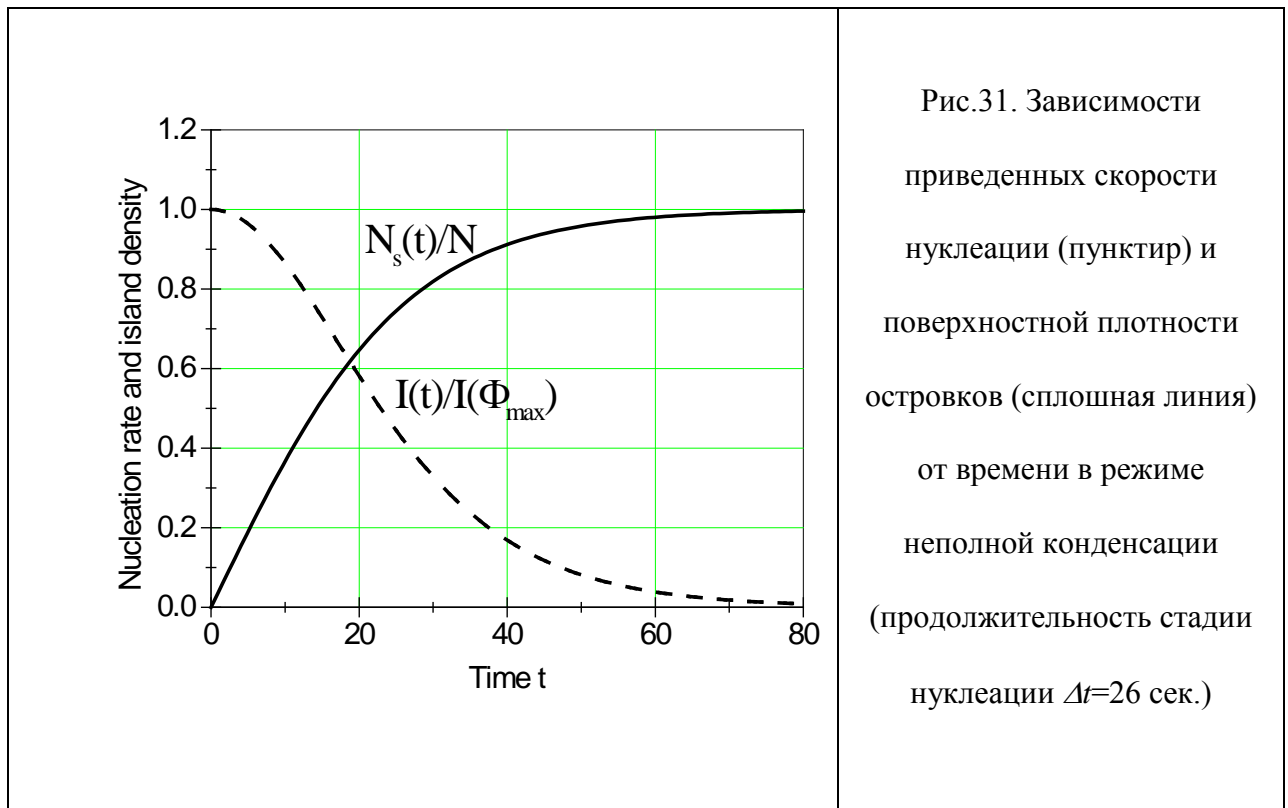
$$N \propto \exp \left[-2\sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\ln(\Phi_{max} + 1)} \right] \quad (2.78)$$

Таким образом, плотность островков при данной скорости осаждения материала увеличивается с увеличением температуры. При данной температуре поверхности плотность островков возрастает с увеличением скорости осаждения V (напомним, что $\Phi_{max} + 1 \propto V$), причем это возрастание экспоненциальное. Выражение (2.78) имеет термодинамическую природу, поскольку активационный барьер нуклеации определяется интенсивностью термодинамических флуктуаций в докритической области размеров. Результат (2.78) качественно отличает режим неполной конденсации тонких пленок от рассмотренного выше режима полной конденсации, в котором плотность островков уменьшается при увеличении температуры и лишь степенным образом возрастает с увеличением скорости осаждения (см. формулу (2.29)).

Типичные зависимости скорости нуклеации и поверхностной плотности островков от времени в режиме неполной конденсации представлены на Рис.31. Сравнивая их с Рис.27, видим второе существенное отличие: в режиме полной конденсации скорость зарождения примерно симметрична вблизи точки максимума пересыщения, а в режиме неполной конденсации – существенно ассиметрична. Эффект объясняется тем, что процесс установления максимума пересыщения в режиме полной конденсации – медленный процесс по сравнению с процессом нуклеации, а в режиме неполной конденсации – наоборот, быстрый. Поскольку $\Delta t \gg \tau_A$, в первом приближении можно вообще считать, что пересыщение мгновенно возрастает от нуля до Φ_{max} , а затем уже

медленно спадает в процессе зарождения островков с постоянной времени Δt . Функция распределения островков по размерам в режиме неполной конденсации при этом имеет вид

$$f(\rho, t) = \begin{cases} \frac{cN}{\cosh^2[c(\rho_*(t) - \rho)]}, & \rho < \rho_*(t) \\ 0, & \rho > \rho_*(t) \end{cases} \quad (2.79)$$



Константа c , как и ранее, определяется из условия нормировки $cN=I(\Phi_{max})\tau_D/\Phi_{max}$ и равна $\tau_D/\Phi_{max}\Delta t$. Для параметров нашей модельной системы ($\tau_D=3 \times 10^{-3}$ сек, $\tau_A=2.6$ сек) при $\Delta t=10\tau_A=26$ сек и $\Phi_{max}=1$, получим $c=1.2 \times 10^{-4}$, что на три порядка меньше, чем в режиме полной конденсации. Следовательно, разброс по размерам островков в режиме неполной конденсации возрастает на порядки величины. Размер $\rho_*(t)$, определяющий передний фронт спектра островков по размерам, есть максимальный размер островков, зародившихся при $\zeta=\Phi_{max}$. В отличие от режима полной конденсации, распределение по

размерам имеет очень крутой передний фронт и медленно убывающий «хвост» при $\rho < \rho_*(t)$. Данный вид распределения типичен для конденсации в условиях мгновенного создания пересыщения [2,53,211]. На основании проведенного рассмотрения можно заключить, что, зафиксировав, например, температуру поверхности, и увеличивая скорость осаждения, мы преобразуем вид функции распределения островков по размерам от весьма широкого асимметричного распределения с крутым передним фронтом и медленно спадающим «хвостом» в области меньших размеров к узкому и симметричному распределению. Тот же эффект при фиксированной скорости осаждения может быть достигнут уменьшением температуры поверхности. Зарождение островков в режиме полной конденсации всегда ведет к более однородному по размерам ансамблю островков, чем в режиме неполной конденсации. Данное заключение будет проиллюстрировано численными расчетами в следующем параграфе.

Поскольку формула (2.73) приближенно справедлива при всех t , максимальный размер островков получается прямым ее интегрированием

$$\rho_*(t) = \frac{\Phi_{\max} \Delta t^{t/\Delta t}}{\tau_D} \int_0^t d\xi \frac{1}{[1 + (2/\Gamma_1) \ln \cosh(\xi)]^{1/2}} \quad (2.80)$$

Степень заполнения поверхности без учета слияния островков в режиме неполной конденсации определяется выражением

$$g(t) = V(1 - \gamma_{des}) \left[t - \frac{\tau_D}{\Phi_{\max}} \rho_*(t) \right] \quad (2.81)$$

где γ_{des} – десорбционный член, определенный в (2.45). При больших t ($t/\Gamma_1 \Delta t \gg 1$) (2.81) переходит в линейную асимптотику $g(t) = V(1 - \gamma_{des})t = x$, то есть в формулу, полученную ранее для режима полной конденсации. Однако сейчас это простое соотношение заведомо несправедливо при всех временах и нет никакой гарантии, что оно вообще установится до начала процесса коалесценции островков. Характерное время формирования монослоя, определенное из решения уравнения $g(t_{ML}) = 1$, заведомо много меньше времени осаждения

монослоя I/V . Скорость вертикального роста пленки много меньше скорости осаждения. Поэтому режим неполной конденсации никогда не используют в качестве технологического режима эпитаксиального роста тонких пленок.

II.7. Численные расчеты кинетики формирования монослоя

Аналитические решения для двух предельных случаев полной и неполной конденсации позволяют в явном виде проследить зависимость структурных характеристик растущего монослоя на различных стадиях роста от параметров материала и условий роста. Для промежуточного режима конденсации тонких пленок аналитические решения построить уже не удастся и необходимо проводить численные расчеты. Изложенная теория формирования монослоя в равной степени применима и для случая гетероэпитаксии в системах с малым рассогласованием решеток, когда рост пленки происходит по двумерному механизму. В случае гетероэпитаксии при исследовании процессов формирования трехмерной пленки необходимо лишь учесть различия в параметрах (межфазовая энергия, активационные барьеры диффузии и десорбции и т.д.) нескольких первых слоев вблизи поверхности подложки и верхних слоев, когда влияние подложки становится несущественным. В соответствии с результатами, изложенными в п. I.9, для описания трехмерного роста необходимо знать кинетику формирования двумерных слоев друг на друге. Перейдем к изложению общей схемы расчетов для монослоя либо на поверхности подложки, либо на полностью заполненном предыдущем слое пленки [211]. В следующем параграфе указанная схема будет распространена на случай трехмерного роста.

В качестве исходных данных необходимо задать следующие параметры: теплоту фазового перехода L (или критическую температуру T_c), активационный барьер десорбции E_A , предэкспоненциальный фактор ν_A , активационный барьер диффузии адатома E_D , предэкспоненциальный фактор ν_D , площадь адсорбционной ячейки σ и межфазовую

энергию на единицу длины границы двумерного островка ε . Условия осаждения определяются температурой поверхности T и скоростью осаждения материала V . При известных физических параметрах системы и условиях осаждения, рассчитываются равновесная заполненность поверхности адатомами θ_{eq} , время жизни адатома на поверхности τ_A , характерное время роста островков τ_D (соответствующие формулы приведены в начале п. II.1). Энергетический параметр a находится по формуле (1.26). По формулам (2.4) и (2.61) рассчитываются пересыщение газообразной фазы Φ_{max} и кинетический параметр α , соответственно.

Таким образом, мы определили три безразмерных управляющих параметра Φ_{max} , α и a , входящие в уравнение (2.59) для пересыщения адатомов с функцией $\Psi(\zeta)$ вида (2.60). Решая (2.59) численно с начальным условием $\zeta(0)=-1$, находим пересыщение как функцию времени: $\zeta(t)=\zeta(\tau\tau_A)$, что дает возможность рассчитать все характеристики растущего монослоя. Скорость нуклеации $I(t)$ находится по формуле (1.37). При $\zeta < 0$, естественно, полагаем $I \equiv 0$. Функция распределения двумерных островков по размерам в момент времени t , в соответствии с (1.46) определяется по зависимостям $I(t)$ и $\zeta(t)$ с заменой аргумента t на $\rho_*(t)-\rho$: $f(\rho,t)=I[\rho_*(t)-\rho]/\zeta[\rho_*(t)-\rho]\tau_D$. Максимально представительный размер островков $\rho_*(t)$ рассчитывается по формуле (1.47), где t^* - момент достижения максимума пересыщения, определяемый численно. Поверхностная плотность островков $N_s(t)$, в соответствии с (2.22), получается интегрированием $I(t)$ по времени. Степень заполнения поверхности островками без учета их слияния $g(t)=\theta_{eq}G(t)$, где функция $G(t)$ определяется по формуле (2.3). Истинная степень заполнения с учетом слияния островков $Z(t)$ рассчитывается по формуле Колмогорова (1.55). Периметр границы слоя $P(t)$ определяется по формуле (1.57).

Примеры численных расчетов кинетики формирования монослоя приведены на Рис.32 и 33. Для параметров системы использованы модельные значения $T_c=2200$ К, $E_D=0.8$ эВ, $E_A=2.1$ эВ, $\nu_D=3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\nu_A=10^{12}$ сек⁻¹, $\sqrt{\sigma}=l_D=0.4$ нм, $a=15=const$ (что

соответствует межфазовой энергии $\varepsilon=5.7 \times 10^{-6}$ эрг/см и поверхностной энергии $\gamma \approx 396$ эрг/см²) при постоянной температуре поверхности $T=580^{\circ}\text{C}$. Для указанных значений, как и ранее, имеем $\theta_{eq}=6 \times 10^{-3}$, $\tau_D=3 \times 10^{-3}$ сек, $\tau_A=2.6$ сек, откуда параметр $\alpha=4.8 \times 10^3 = \text{const}$. При фиксированных параметрах a и α мы варьировали скорость осаждения V от 3.5×10^{-3} МС/сек до 0.1 МС/сек. Максимальное значение $V=0.1$ МС/сек соответствует условиям молекулярно-пучковой эпитаксии и режиму полной конденсации пленки, рассмотренному в пп. II.2-II.5. При минимальном значении скорости осаждения материала $V=3.5 \times 10^{-3}$ МС/сек получим $\Phi_{max}=0.51$, тогда $4\alpha^3 \exp\left[-\frac{a}{\ln(\Phi_{max} + 1)}\right] \cong 0.056$. В соответствии с условием (2.63), в данном случае осуществляется режим неполной конденсации, рассмотренный в п. II.6. Результаты численных расчетов для двух указанных режимов формирования монослоя представлены на Рис. 32 и 33.

На Рис.32 а) приведены зависимости структурных характеристик ансамбля двумерных островков от времени на стадии зарождения в режиме полной конденсации. Численные расчеты достаточно хорошо соответствуют аналитической теории, изложенной в пп. II.2-II.5. Расчеты для максимального пересыщения адатомов дают $\zeta_* \approx \Phi_* = 1.95$, для плотности островков по окончании стадии нуклеации $N=4.26 \times 10^9$ см⁻², для максимальной скорости нуклеации $I(\zeta_*)=3.38 \times 10^{11}$ см⁻²сек⁻¹. Зарождение островков происходит в очень узком интервале времени вблизи точки максимума пересыщения $t_*=0.17$ сек и практически завершается при $t=0.22$ сек. Скорость нуклеации симметрична относительно точки максимума пересыщения. Функция распределения островков по размерам, изображенная на Рис.32 б), примерно симметрична вблизи максимально представительного размера $\rho_*(t)$. Этот размер с высокой относительной точностью равен среднему размеру островков, который получается при усреднении с полученной функцией распределения. На Рис. 32 в) приведены зависимости степени заполнения поверхности растущим слоем и периметра границы слоя на единицу площади поверхности. Видно, что

время формирования монослоя практически совпадает с временем его осаждения $I/V=10$ сек. Периметр границы слоя имеет максимум в момент времени $t \approx 5$ сек, соответствующий моменту слияния островков друг с другом. Максимальное значение периметра границы слоя на единицу площади поверхности $P_{max}=2.7 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$.

На Рис. 33 приведены аналогичные характеристики процесса формирования монослоя в режиме неполной конденсации. В соответствии с результатами п. II.6, максимальное пересыщение адатомов на поверхности практически равно пересыщению газообразной среды ($\zeta_{max} \approx \Phi_{max}=0.554$). Как видно из Рис. 33 а), характерная продолжительность стадии зарождения островков примерно равна 80 сек, что много больше, чем время достижения максимума пересыщения (2.6 сек). Как скорость нуклеации, так и функция распределения по размерам, изображенная на Рис. 33 б), асимметричны относительно точки максимума пересыщения и наиболее представительного размера. Рис. 33 в) показывает, что характерное время коалесценции островков равно 1400 сек, а время формирования монослоя – 2200 сек, что много больше, чем время осаждения монослоя $I/V=286$ сек. Поверхностная плотность островков по окончании стадии нуклеации достигает значения $N=5.5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$, а максимальная скорость нуклеации $I(\zeta_*)=203 \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$. Полученные величины на несколько порядков меньше, чем в режиме полной конденсации. Характерный размер островков на стадии независимого роста составляет десятки микрон, что намного больше, чем в режиме полной конденсации. Максимальный периметр слоя на единицу площади поверхности $P_{max}=3.1 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$.

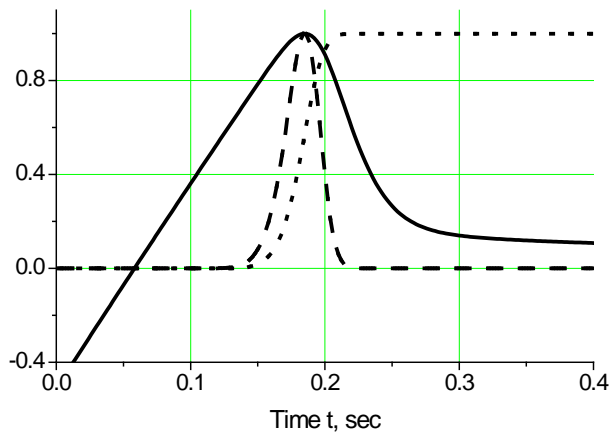


Рис. 32 а). Расчетные зависимости от времени приведенных пересыщения адатомов ζ/ζ^* (сплошная линия), скорости нуклеации $I/I(\zeta^*)$ (пунктирная линия) и плотности островков N_s/N (точечная линия) в режиме полной конденсации.

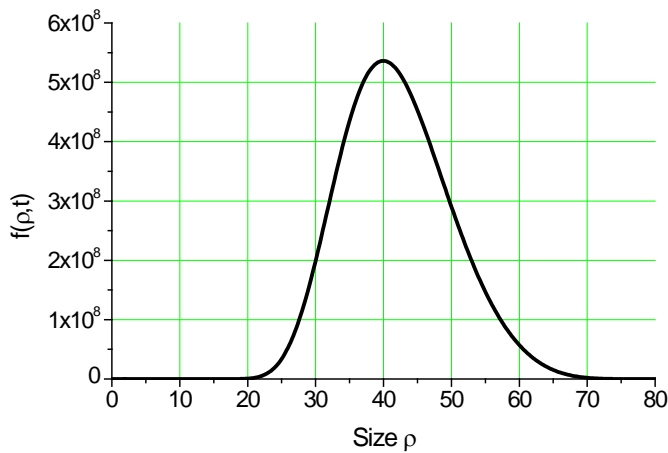


Рис 32 б). Функция распределения островков по размерам в режиме полной конденсации при $t=0.4$ сек.

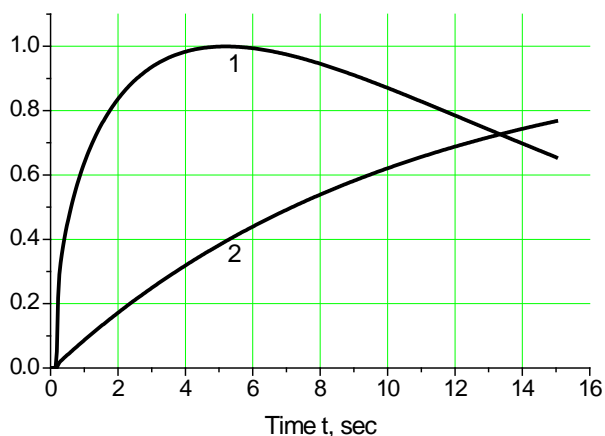


Рис. 32 в). Расчетные зависимости от времени приведенного периметра границы слоя P/P_{max} (кривая 1) и степени заполнения поверхности Z (кривая 2) в режиме полной конденсации.

	<p>Рис. 33 а). То же, что на Рис. 32 а), в режиме неполной конденсации.</p>
	<p>Рис 33 б). Функция распределения островков по размерам в режиме неполной конденсации при $t=200$ сек.</p>
	<p>Рис. 33 в). То же, что на Рис. 32 в), в режиме неполной конденсации.</p>

II.8. Численные расчеты кинетики трехмерного роста пленки

Для проведения численных расчетов кинетики формирования трехмерной пленки [39,211] воспользуемся двухуровневой моделью гетероэпитаксиального роста в системах

без рассогласования решеток [36] и результатами, изложенными в п.1.9. Если характеристики пленки во всех слоях, начиная со второго, не отличаются друг от друга, для расчета кинетики латерального роста слоев необходимы следующие параметры: A_1 , E_A^1 , ν_A^1 , E_D^1 , ν_D^1 , ε^1 для первого слоя и соответствующие величины для верхних слоев A^* , E_A^* , ν_A^* , E_D^* , ν_D^* , ε^* . По формулам, приведенным в предыдущем параграфе, при заданной температуре поверхности T рассчитываются равновесные заполнения адатомами поверхности подложки и верхних слоев θ_{eq}^1 и θ_{eq}^* , характерные времена жизни адатома на поверхности подложки и в верхних слоях τ_A^1 и τ_A^* , характерные времена роста островков на поверхности и в верхних слоях τ_D^1 и τ_D^* . Затем по формуле (2.61) определяются значения кинетических параметров α_1 и α_* на поверхности подложки и в верхних слоях. При заданной скорости осаждения материала V по формуле (2.4) находим максимальные пересыщения газообразной фазы над поверхностью подложки Φ_{max}^1 и над плоской поверхностью пленки Φ_{max}^* . Энергетические константы на поверхности подложки a_1 и на поверхности пленки a_* вычисляются по формуле (1.26) с межфазовыми энергиями ε_1 и ε^* соответственно.

В терминах безразмерного времени $\tau=t/\tau_A^*$ для расчета интегральных характеристик трехмерной пленки (средняя высота, шероховатость поверхности, вероятности нахождения точки поверхности пленки на данной высоте) в двухуровневой модели необходимо знать значения девяти параметров:

$$\theta_{eq}^1; \theta_{eq}^*; \delta = \tau_A^* / \tau_A^1; \alpha_1 = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{eq}^1}} \frac{\tau_A^1}{\tau_D^1}; \alpha_* = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{eq}^*}} \frac{\tau_A^*}{\tau_D^*};$$

$$\Phi_{max}^1 = \frac{V\tau_A^1}{\theta_{eq}^1} - 1; \Phi_{max}^* = \frac{V\tau_A^*}{\theta_{eq}^*} - 1; a_1 = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right)^2; a_* = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right)^2 \quad (2.82)$$

Далее производится переход к размерному времени $t = \tau\tau_A$. Для расчета более детальных размерных характеристик растущих слоев (скорость нуклеации, поверхностная плотность островков, средний размер островков, функция распределения по размерам, периметр

границы слоя) нужно знать времена τ_A^l , τ_A^* , τ_D^l и τ_D^* по отдельности. В случае автоэпитаксиального роста $\theta_{eq}^l = \theta_{eq}^*$, $\tau_A^l = \tau_A^*$, $\tau_D^l = \tau_D^*$, $a_l = a_*$, $\delta = 1$ и число параметров модели сокращается до четырех.

Расчет кинетики формирования трехмерной пленки по механизму чисто послойного роста Франка – ван дер Мерве не представляет затруднений, поскольку все слои растут только после полного заполнения предыдущего слоя и необходимо лишь повторять процедуру расчета кинетики формирования монослоя, изложенную в предыдущем параграфе. Для первого слоя пленки нужно использовать характеристики с индексом «1», относящиеся к поверхности подложки, а для всех верхних слоев – характеристики с индексом «*».

При полислоином росте пленки, когда новые слои начинают расти сразу же на сформированных участках предыдущих слоев, алгоритм расчета иной. Пересыщение адатомов на свободной части поверхности определяется из численного решения уравнений вида (2.59)

$$\frac{d\zeta_l}{dx} = \Phi_{\max}^l - \zeta_l(x) \left[1 + 4\alpha_l^3 \int_0^x dx' \Psi_l(\zeta_l(x')) \int_{x'}^x dx'' \zeta_l(x'') \right] \quad (2.83)$$

$$\Psi_l(\zeta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp \left[-\frac{a_l}{\ln(\zeta + 1)} \right] \quad (2.84)$$

Здесь и далее индекс l принимает два значения $l=1, *$ в зависимости от того, рассматривается ли первый слой пленки ($l=1$) или верхние слои ($l=*$). Приведенное число частиц в островках $G_l(x)$ определяется по численному решению для пересыщения $\zeta_l(x)$ из уравнения типа (2.3)

$$G_l(x) = \int_0^x dx' [\Phi_{\max}^l - \zeta_l(x')] - \zeta_l(x) - 1 \quad (2.85)$$

Для первого слоя, полагая в (2.83)-(2.85) $l=1$, получаем зависимости $\zeta_1(x)$ и $G_1(x)$. Полагая затем $x=\delta\tau$, получим зависимости характеристик первого слоя от безразмерного времени τ и находим степень заполнения поверхности первым слоем пленки по формуле

$$Z_1(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{eq}^1 G_1(\delta\tau)] \quad (2.86)$$

Для всех слоев, начиная со второго, полагая в (2.85)-(2.87) $l=*$, $x=\tau$ и получаем зависимости характеристик верхних слоев от τ . Функция $Y_*=Y_2=Y_3=\dots$, описывающая кинетику верхних слоев на полностью заполненном предыдущем слое, получается из $G_*(\tau)$ согласно

$$Y_*(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{eq}^* G_*(\tau)] \quad (2.87)$$

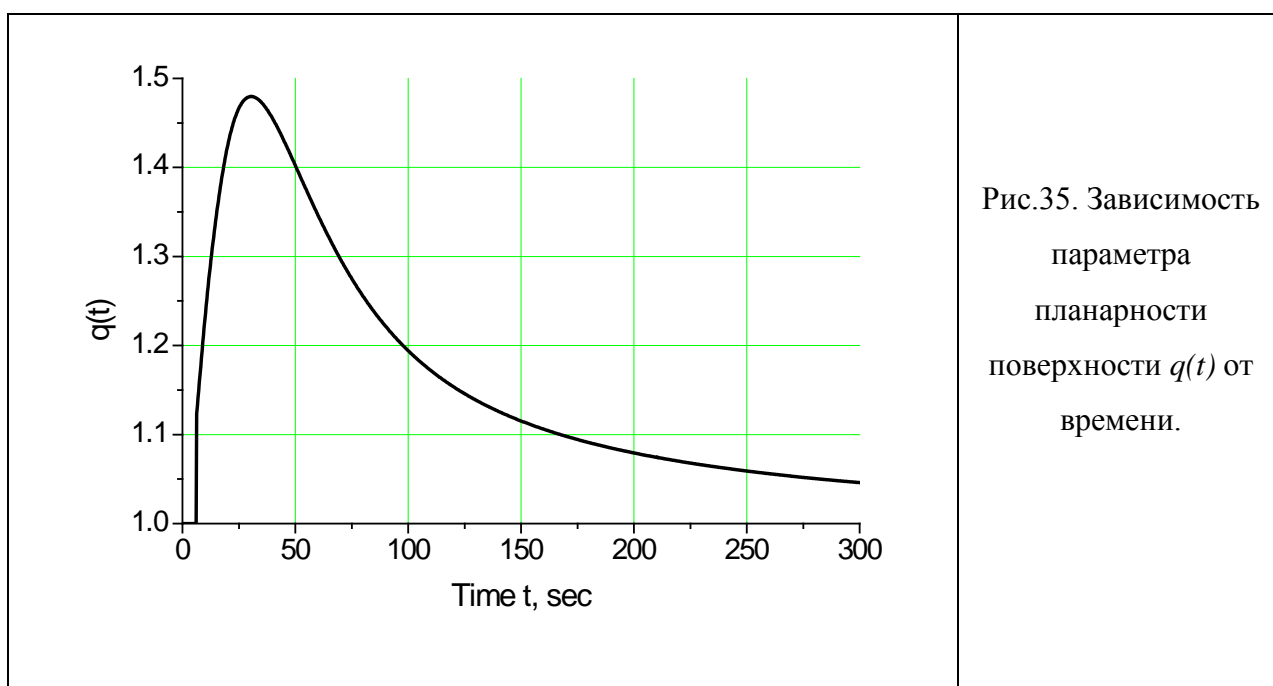
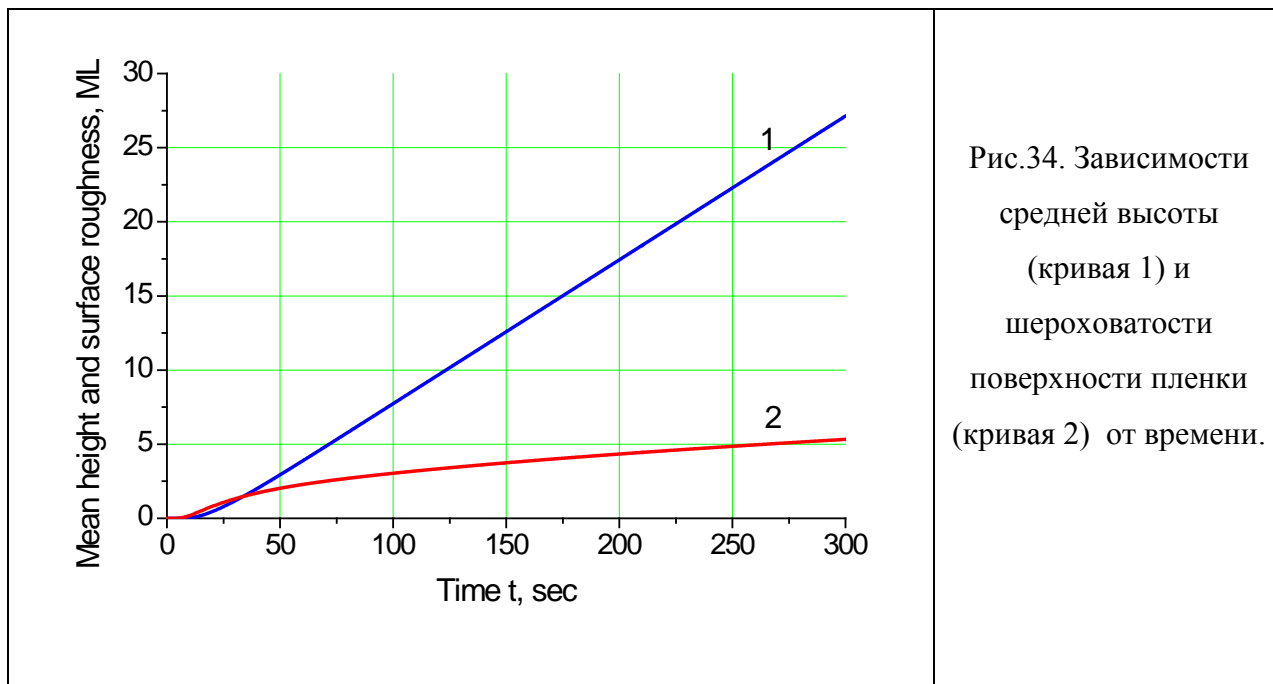
Далее учтем, что интегральное соотношение (1.63) для двухуровневой модели в терминах безразмерного времени τ сводится к виду

$$Z_{l+1}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' F_*(\tau - \tau') Z_l(\tau'), \quad l \geq 1 \quad (2.88)$$

где $F_*(\tau) = \frac{dY_*(\tau)}{d\tau}$. Средняя высота и шероховатость поверхности пленки

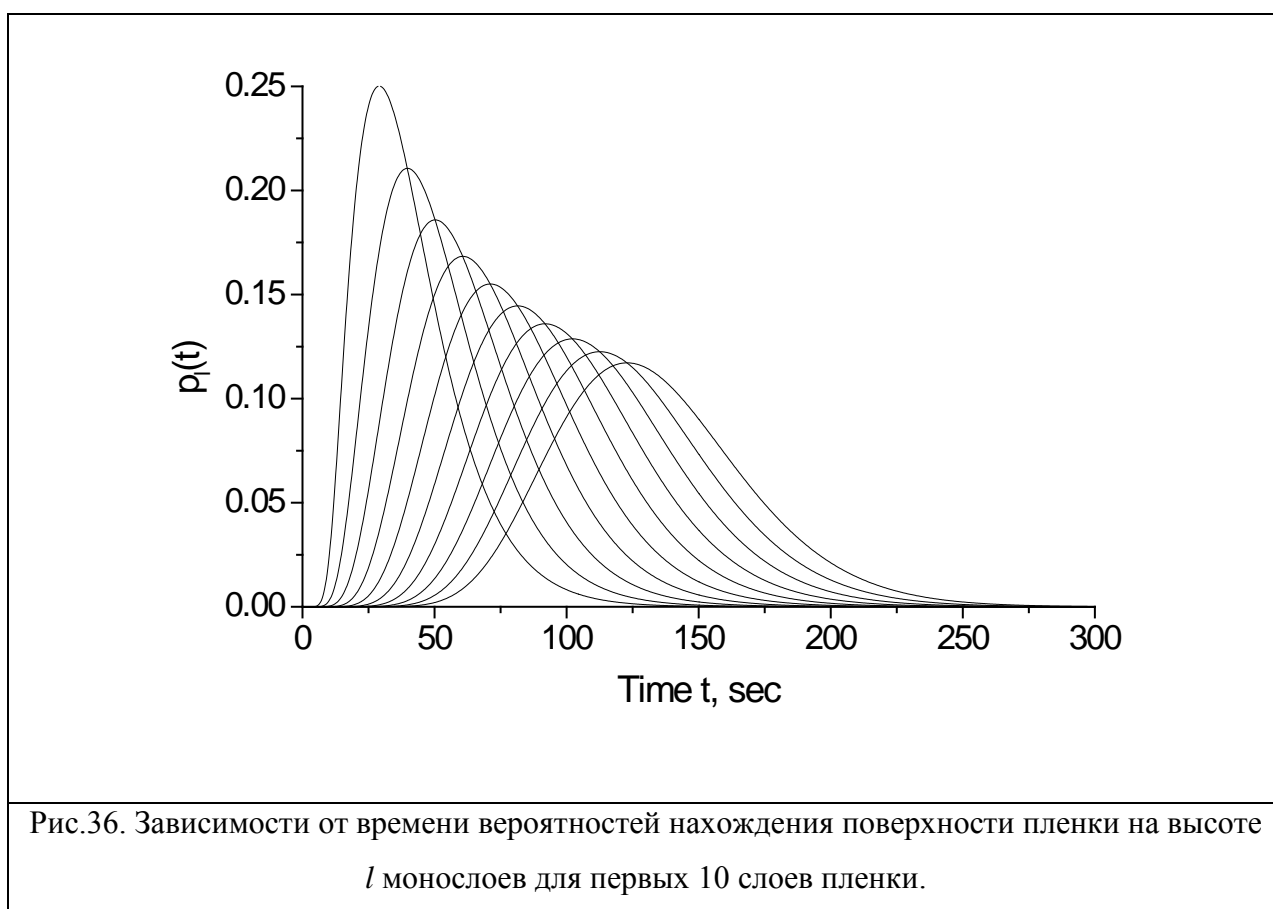
рассчитываются по формулам (1.62) с вероятностями $p_l(\tau) = Z_l(\tau) - Z_{l+1}(\tau)$, $l=0,1,2,3,\dots$, где $Z_0=1$, а функция $Z_l(\tau)$ определяется формулой (2.86).

На Рис. 34-36 представлен пример численного расчета процесса формирования трехмерной пленки по механизму полислоного роста для следующих модельных параметров: $T_c^l = T_c^* = 2200$ К ($\theta_{eq}^l = \theta_{eq}^* = 6 \times 10^{-3}$), $E_A^l = E_A^* = 2.1$ эВ, $\nu_A^l = \nu_A^* = 10^{12}$ сек $^{-1}$, $\nu_D^l = \nu_D^* = 3 \times 10^9$ сек $^{-1}$, $\sigma^{l/2} = 0.4$ нм, $E_D^* = 0.8$ эВ, $E_D^l = 1$ эВ, $\varepsilon_* = 5.7 \times 10^{-6}$ эрг/см, $\varepsilon_l = 1.5 \times 10^{-5}$ эрг/см, при $T=580^0$ С и $V=0.1$ МС/сек. Характеристики верхних слоев те же, что и в П.2, поэтому после заполнения первого слоя все последующие слои растут в режиме полной конденсации. В первом слое затруднено как образование зародышей, так и поверхностная диффузия адатомов, поскольку межфазовая энергия границы островка и активационный



барьер диффузии адатомов выше, чем в верхних слоях. При выбранных параметрах в первом слое осуществляется промежуточный режим роста. Значение энергетической константы a_1 в первом слое равно 104, а характерное время роста островков $\tau_1=4.7 \times 10^{-3}$ сек. Для нуклеации островков в первом слое требуется примерно 12 сек с момента начала осаждения. Время формирования первого слоя равно 32 сек, что в три раза больше, чем время осаждения слоя $I/V=10$ сек. На Рис. 34 приведены зависимости средней высоты

пленки H и шероховатости ее поверхности R_H от времени. Видно, что пленка начинает расти с задержкой 32 сек, требующихся для формирования первого слоя. Вначале на зависимости $H(t)$ наблюдается провал, а при больших t зависимость $H(t)$ выходит на линейную. Шероховатость поверхности $R_H(t)$, наоборот, вначале быстро увеличивается, а при больших t выходит на асимптотику $t^{1/2}$. Параметр планарности поверхности $q(t)=R_H^2/H$, представленный на Рис. 35, на начальном этапе роста тонкой пленки возрастает до значения 1.48, а при больших временах стремится к единице. В верхних слоях пленки наблюдается пуассоновское распределение по высоте, характерное для режима полной конденсации слоев. На Рис. 36 представлены расчетные кривые для распределения точек поверхности пленки по слоям l $p_l(t)$. Для каждого слоя вероятность $p_l(t)$ имеет максимум при определенном значении времени, которое соответствует максимальной площади поверхности слоя, контактирующей с газообразной средой.



II.9. Формирование островков в режимах с остановкой роста

До настоящего момента мы всегда исследовали случай осаждения материала на поверхность с постоянным потоком вещества на поверхность $J=const$. Рассмотрим теперь режим с остановкой роста в некоторый момент времени t_0 , то есть $J(t)=J=const$ при $t < t_0$ и $J(t)=0$ при $t > t_0$ [212]. В целях упрощения рассуждений, не влияющего на суть дела, будем считать, что пересыщение газообразной фазы очень велико ($\Phi_{max} \gg I$), а остановка роста происходит в момент времени t_0 , при котором идеальное пересыщение $\Phi(t_0)$ много меньше Φ_{max} . Данное предположение справедливо для интервалов времен, много меньших τ_A , что, по существу, означает пренебрежение десорбцией материала с поверхности. Уравнение материального баланса (2.3) с учетом (2.4) принимает вид, характерный для систем, в которых присутствует только поступление материала на поверхность в промежутки времени от 0 до t_0 :

$$\Phi = \zeta + G \quad (2.89)$$

где идеальное пересыщение как функция времени имеет вид

$$\Phi(t) = \begin{cases} t/t_\infty - 1, t \leq t_0 \\ t_0/t_\infty - 1 \equiv \Phi_0, t > t_0 \end{cases} \quad (2.90)$$

Параметр $t_\infty = n_{eq}/J$ соответствует времени, за которое концентрация адатомов достигает своего равновесного значения n_{eq} при постоянном потоке материала на поверхность J в отсутствие десорбции и задает характерный масштаб изменения полного количества материала. Очевидно, $\Phi(t) = n_{tot}(t)/n_{eq} - I$, где полная поверхностная концентрация атомов (в составе островков и двумерного пара адатомов) есть $n_{tot}(t) = Jt$ при $t < t_0$ и $n_{tot} = n_{max} = Jt_0$ при $t > t_0$. Величина Φ_0 есть максимальное идеальное пересыщение адатомов, достигаемое в момент остановки роста.

Для исследования процесса нуклеации островков в рассматриваемом случае воспользуемся методом работ [24,60], который технически несколько отличен, но идейно эквивалентен методу, изложенному в п. II.2. Будем рассматривать пересыщение адатомов,

скорость нуклеации, число атомов в островках и прочие характеристики как функции переменной $x(\rho, t) = z(t) - \rho$. Здесь $z(t) \equiv \rho^*(t)$ есть максимально представительный размер островков, определяемый по формуле (1.47). Очевидно, точка максимума пересыщения в терминах переменной x соответствует $x=0$. Функция распределения островков по размерам, выраженная в единицах равновесной концентрации адатомов на поверхности n_{eq} , зависит только от переменной x :

$$f(\rho, t) = f_s(\zeta(x)) \equiv f(x) \quad (2.91)$$

Здесь $f_s(\zeta) = I(\zeta) \tau_D / \zeta n_{eq}$ есть безразмерная стационарная функция распределения, определяемая согласно (2.6):

$$f_s(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \theta_{eq}} \frac{(\zeta + 1)}{\zeta} \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right] \quad (2.92)$$

Общее число атомов в островках G связано с $f(x)$ интегральным соотношением

$$G(z) = \int_{-\infty}^z dx (z - x)^2 f(x) \quad (2.93)$$

где учтено, что число атомов в островке размера ρ равно $\rho^2 = (z - x)^2$.

Действуя аналогично п. II.2, представим функцию распределения (2.92) вблизи точки максимума пересыщения $\zeta^* \approx \Phi^*$ в виде (2.8)

$$f(x) = f_s(\Phi^*) \exp\left[-\frac{\Gamma}{\Phi^*} (\Phi^* - \zeta(x))\right] \quad (2.94)$$

Параметр $\Gamma \gg 1$ здесь имеет тот же вид, что и в (2.9). Идеальное пересыщение Φ заменим линейной аппроксимацией вблизи $x=0$

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi^* + (\Phi^* / \Gamma) cx, & x \leq z_0 \\ \Phi^* + (\Phi^* / \Gamma) z_0, & x > z_0 \end{cases} \quad (2.95)$$

Значение константы

$$c = \frac{\Gamma}{\Phi_*} \frac{d\Phi}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{\Gamma}{\Phi_*^2 \theta_{eq}^{1/3} Q} = \frac{\Gamma V \tau_D}{\Phi_*^2 \theta_{eq}} \quad (2.96)$$

получается из формулы (2.32) предельным переходом $\varepsilon \rightarrow 0$, или $\tau_A \rightarrow \infty$, поскольку мы пренебрегли десорбцией с поверхности. Кинетический контрольный параметр Q в (2.96) совпадает с (2.19). Величина z_0 в (2.95) определяется отношением максимального идеального пересыщения в момент остановки роста Φ_0 и максимального пересыщения адатомов Φ_* :

$$z_0 = \frac{\Gamma}{c} \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_*} - 1 \right) \quad (2.97)$$

Как было показано в п. II.2, в режиме постоянного осаждения максимум пересыщения достигается тогда, когда скорость поступления атомов на поверхность из газообразной среды становится равной скорости потребления адатомов растущими островками. Данное значение, определяемое формулой (2.18), в дальнейшем будем называть критическим пересыщением и обозначать Φ_c . В режиме постоянного осаждения критическое пересыщение одновременно является и максимальным пересыщением ($\Phi_c = \Phi_*$). Для исследования зависимости структурных параметров растущего слоя от температуры поверхности учтем, что в конденсированных средах межфазовая энергия границы двумерного островка ε имеет вид [213]

$$\varepsilon = \Delta h - k_B T \Delta s \quad (2.98)$$

Здесь Δh и Δs – изменения энтальпии и энтропии системы при образовании границы островка, отнесенные к единицы длины данной границы, которые в некотором интервале температур можно приближенно считать не зависящими от T . Тогда из выражения (1.26) получаем температурную зависимость энергетической константы a

$$a = \frac{1}{4} \left(\frac{T_A}{T} - B \right)^2 \quad (2.99)$$

где $T_A \equiv 4\sigma^{1/2} \Delta h / k_B$ – параметр размерности температуры и $B \equiv 4\sigma^{1/2} \Delta s$ – безразмерная константа. Используя (2.99) и формулу (2.19) для Q , выражение (2.18) для критического пересыщения можно представить в виде

$$\Phi_c(T, V) = \exp\left(\frac{1}{12 \ln(v_D/V) - (T_D + 10T_c/3)/T} \frac{(T_A/T - B)^2}{T}\right) - 1 \quad (2.100)$$

Здесь $T_D \equiv E_D/k_B$ есть характерная диффузионная температура и T_c – критическая температура фазового перехода. Из (2.100) следует, что критическое пересыщение убывает при увеличении температуры поверхности и возрастает с увеличением потока вещества на поверхность. Поскольку всегда справедливо сильное неравенство $\ln(v_D/V) \gg (T_D + 10T_c/3)/T$, главная температурная зависимость критического пересыщения содержит лишь энергетические параметры T_A и B . Следовательно, величина Φ_c определяется термодинамикой системы.

В режиме с остановкой роста возможны две принципиально различные ситуации:

1) Закритическое количество осажденного материала $n_{max} > n_c = n_{eq}(\Phi_c + 1)$. Максимальное идеальное пересыщение в момент остановки роста больше критического пересыщения, тогда $\Phi_0 > \Phi_c$, $\Phi_* = \Phi_c < \Phi_0$ и $z_0 > 0$. Максимум поверхностной концентрации адатомов достигается за счет кинетического баланса процессов адсорбции и поглощения адатомов растущими островками. При достаточно больших z_0 этот случай соответствует нуклеации островков в присутствии потока вещества на поверхность, для которого справедливы результаты п. II.2.

2) Докритическое количество осажденного материала $n_{max} < n_c = n_{eq}(\Phi_c + 1)$. Максимальное идеальное пересыщение в момент остановки роста меньше критического пересыщения, тогда $\Phi_0 < \Phi_c$, $\Phi_* = \Phi_0$ и $z_0 = 0$. Максимум поверхностной концентрации адатомов достигается в момент остановки роста.

Общее выражение для поверхностной плотности адатомов в режиме с остановкой роста получается следующим образом [212]. Формула для идеального пересыщения (2.95)

подставляется в (2.89), откуда разность $\Phi_* - \zeta(x)$ выражается через $G(x)$. Результат подставляем в формулу (2.94) для функции распределения по размерам островков. Далее используем эту формулу в (2.93), что приводит к замкнутому интегральному уравнению для числа атомов в островках $G(x)$. Данное уравнение решается итерациями. С достаточной для практических расчетов точностью можно ограничиться первой итерацией, которая соответствует подстановке $G=0$ в подинтегральное выражение в правой части (2.93). Получившийся интеграл разбивается на два, с областями интегрирования по x при $x < z_0$ и при $x > z_0$. Оба интеграла легко вычисляются аналитически. Результат для $G(x)$ подставляем в (2.94), откуда получаем функцию распределения по размерам в терминах переменной x . Поверхностная плотность островков по окончании стадии зарождения N_{isl} определяется интегрированием функции распределения $f(x)$ по x

$$N_{isl} = n_{eq} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \quad (2.101)$$

Окончательный ответ для N_{isl} имеет вид

$$N_{isl} = KN(1 - e^{-f} + G(f)) \quad (2.102)$$

где

$$K = \begin{cases} (\Phi_c / \Phi_0)^2 (\Phi_c + 1) \ln(\Phi_c + 1) / (\Phi_0 + 1) \ln(\Phi_0 + 1), & \Phi_0 \leq \Phi_c \\ 1, & \Phi_0 > \Phi_c \end{cases} \quad (2.103)$$

$$f = \begin{cases} [\ln(\Phi_0 + 1) / \ln(\Phi_c + 1)]^{9/2} (\Phi_0 / \Phi_c)^2 [(\Phi_0 + 1) / (\Phi_c + 1)]^4 \exp[-(F(\Phi_0) - F(\Phi_c))], & \Phi_0 \leq \Phi_c \\ \exp[\Gamma_c (\Phi_0 / \Phi_c - 1)], & \Phi_0 > \Phi_c \end{cases} \quad (2.104)$$

$$G(f) = f \int_0^{\infty} d\mu \exp \left[-f \sum_{i=0}^3 \frac{\mu^i}{i!} \right] \quad (2.105)$$

Величина $F(\Phi) = a / \ln(1 + \Phi)$ есть активационный барьер нуклеации и $\Gamma_c \equiv \Gamma(\Phi_c)$.

Максимальная поверхностная плотность островков в закритической области толщин осаждения совпадает с выражением (2.24) при $\varepsilon \rightarrow 0$

$$N = \frac{2}{\sigma} \frac{\Gamma_c}{\Phi_c^3} \frac{(Vt_D)^2}{\theta_{eq}^3} \quad (2.106)$$

Наиболее представительный латеральный размер островков L в режиме с остановкой роста не возрастает неограниченно, как в случае постоянного осаждения, а стремится к определенному квазистационарному значению L_R , соответствующему окончанию стадии релаксации по размерам. В конце данной стадии концентрация адатомов стремится к своему равновесному значению, а остальной материал оказывается распределенным в островках. В дальнейшем, если поверхность не охлаждается, в режиме с остановкой роста обязательно будет наблюдаться стадия Оствальдовского созревания [61]. Однако данная стадия требует длительной экспозиции поверхности и происходит на временах, много больших, чем характерное время релаксации островков по размерам. Квазистационарный размер островков L_R легко оценить из уравнения баланса вещества на поверхности при $\zeta \rightarrow 0$: $\Phi_0 = G \approx (N_{isl}/n_{eq})(L_R/l_0)^2$, откуда

$$L_R = \left(\sigma \frac{n_{eq}}{N_{isl}} \Phi_0 \right)^{1/2} = \left(\sigma \frac{(n_{max} - n_{eq})}{N_{isl}} \right)^{1/2} \quad (2.107)$$

Разумеется, реально наблюдаемый размер островков $L(t)$ на стадии релаксации по размерам может быть меньшим L_R , причем островки растут тем медленнее, чем меньше количество осажденного материала. Квазистационарный размер L_R есть максимально достижимый размер островков при данном количестве материала на поверхности.

Выражения (2.102)-(2.107) позволяют выделить два предельных механизма формирования островков в режимах с остановкой роста [212]:

1) Кинетический механизм, который наблюдается при существенно закритическом количестве осажденного материала. Данный случай соответствует $f \gg I$ в формуле (2.102), что дает $K=I$, $G(f) \rightarrow 0$ и $N_{isl} \rightarrow N$. Плотность островков стремится к максимальному значению в режиме постоянного осаждения. Как следует из (2.106) и (2.107) при $\Phi_c \sim 1$, структурные характеристики ансамбля островков определяются кинетикой роста

(диффузионной температурой T_D и скоростью осаждения материала V) и не содержат термодинамических параметров, связанных с активационным барьером нуклеации (T_A и B):

$$N_{isl} = N \propto \frac{1}{\sigma} V^2 \exp\left[\frac{2T_D + 6T_c}{T}\right] \quad (2.108)$$

$$L_R \propto \sigma^{1/2} \frac{\Phi_0^{1/2}}{V} \exp\left(-\frac{T_D + 3T_c}{T}\right) \quad (2.109)$$

При закритическом количестве осажденного материала плотность островков увеличивается при увеличении потока, уменьшается при увеличении температуры и не зависит от количества осажденного материала. Характерный размер островков по окончании стадии релаксации по размерам уменьшается при увеличении потока, экспоненциально возрастает при увеличении температуры и степенным образом возрастает при увеличении количества осажденного материала.

2) Термодинамический механизм, который наблюдается при существенно докритическом количестве осажденного материала. Данный случай соответствует $f \ll 1$ в формуле (2.102).

Тогда $1 - \exp(-f) \approx f$, и асимптотика функции $G(f)$ в (2.105) при малых f определяется выражением

$$G(f) = f \int_0^{\infty} d\mu \exp\left(-f \frac{\mu^3}{6}\right) = \frac{2^{1/3}}{3^{2/3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) f^{2/3} \quad (2.110)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Как следует из (2.104), при существенно докритических толщинах осаждения функция f ведет себя как $\exp[F(\Phi_c) - F(\Phi_0)]$. Поверхностная плотность островков $N_{isl} \sim \exp[F(\Phi_c) - F(\Phi_0)] N$, что с учетом (2.106) и асимптотического соотношения

$\frac{(Vt_D)^3}{\theta_{eq}^5} \exp[F(\Phi_c)] \sim 1$, следующего из (2.17), дает

$$N_{isl} \propto \frac{\theta_{eq}^{1/3}}{\sigma} \exp\left[-\frac{2}{3} F(\Phi_0)\right] = \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{2T_c}{3T} - \frac{(T_A/T - B)^2}{6 \ln(\Phi_0 + 1)}\right] \quad (2.111)$$

$$L_R \propto \frac{\sigma^{1/2}}{\theta_{eq}^{1/6}} \exp\left[\frac{F(\Phi_0)}{3}\right] = \sigma^{1/2} \exp\left[\frac{T_c}{3T} + \frac{(T_A T - B)^2}{12 \ln(\Phi_0 + 1)}\right] \quad (2.112)$$

Полученные выражения для плотности и размера островков имеют чисто термодинамическую природу, поскольку они содержат только равновесные параметры T_c , T_A и B и не зависят от кинетики роста. Плотность островков увеличивается при увеличении температуры и экспоненциально увеличивается с увеличением количества осажденного материала. Размер островков по окончании стадии релаксации по размерам уменьшается при увеличении температуры и при увеличении количества осажденного материала. Структурные характеристики докритических ансамблей островков не зависят от скорости осаждения материала V , поскольку при длительной стадии нуклеации неважно, с какой скоростью осаждается материал.

Таким образом, при увеличении количества осажденного материала n_{max} в режиме с остановкой роста до критической концентрации n_c происходит переход от термодинамического к кинетическому механизму формирования островков. Проведенное рассмотрение позволяет представить поверхностную плотность N и квазистационарный размер островков L_R в виде функций от трех управляющих параметров ростового процесса: температуры T , скорости осаждения материала V (или потока J) и количества осажденного материала n_{max} (или идеального пересыщения в момент остановки роста Φ_0). Характерный вид данных зависимостей приведен на Рис. 37 и 38. Плотность и квазистационарный размер островков представлены в виде функций максимального идеального пересыщения Φ_0 при фиксированном потоке и различных температурах (Рис. 37) и, наоборот, при фиксированной температуре и различных потоках (Рис.38). Вычисления проводились по формулам (2.102)-(2.107) для значений параметров $\sigma^{1/2}=0.4$ нм, $T_c=2200$ К, $T_A=4200$ К, $B=1$, $T_D=10500$ К ($E_D \approx 0.9$ эВ) и $\nu_D=10^{12}$ сек⁻¹. Из рисунков видно, что переход от термодинамически к кинетически контролируемому режиму нуклеации островков вблизи критического значения идеального пересыщения Φ_c . При

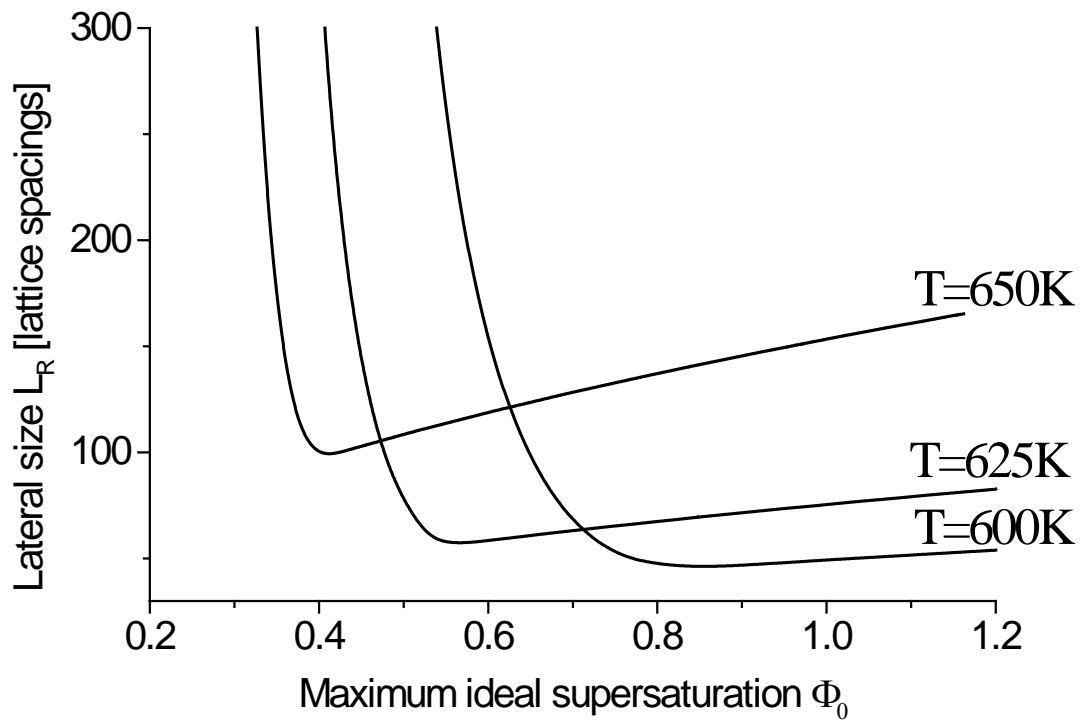
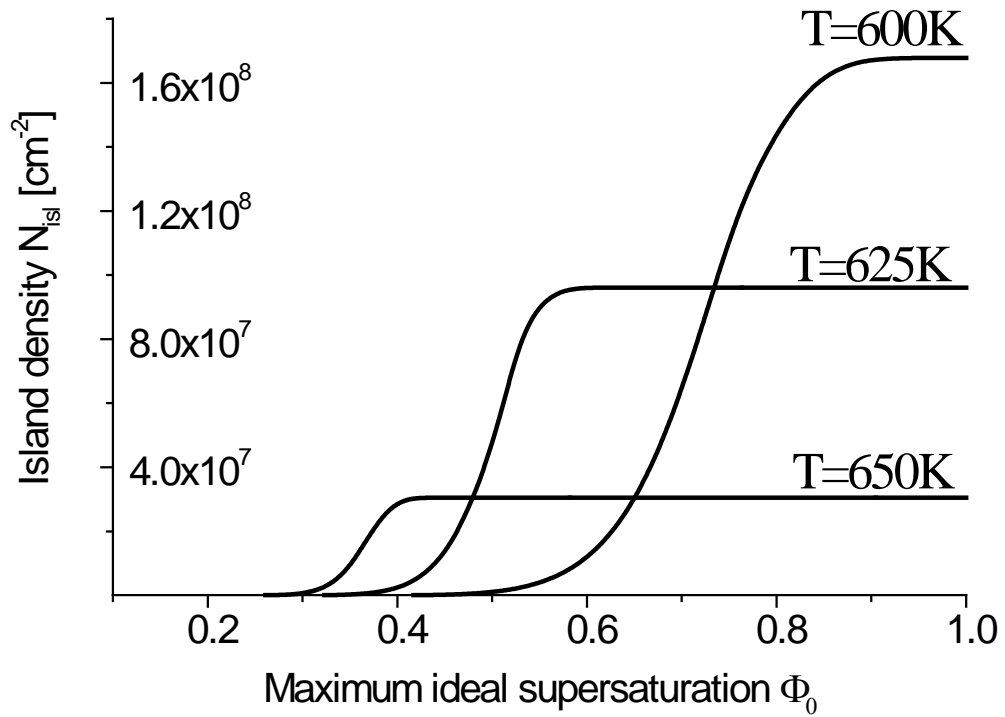


Рис.37. Зависимости поверхностной плотности двумерных островков N_{isl} и их максимального размера по окончании стадии релаксации по размерам L_R от Φ_0 при трех различных температурах поверхности и фиксированном потоке $J=2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$.

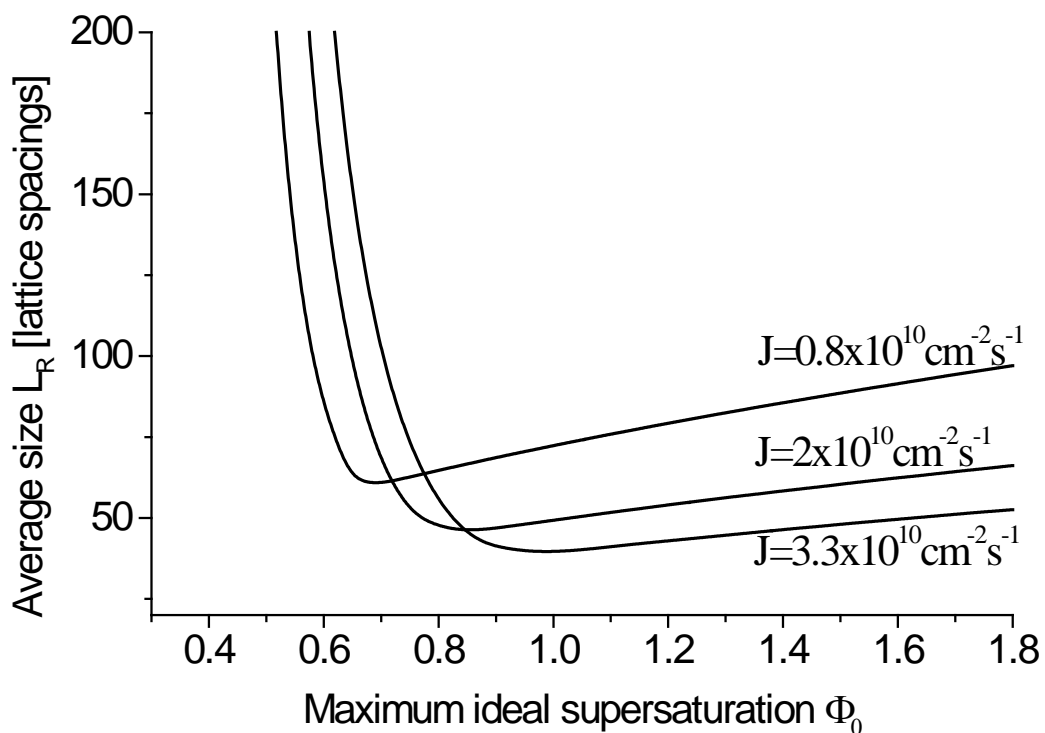
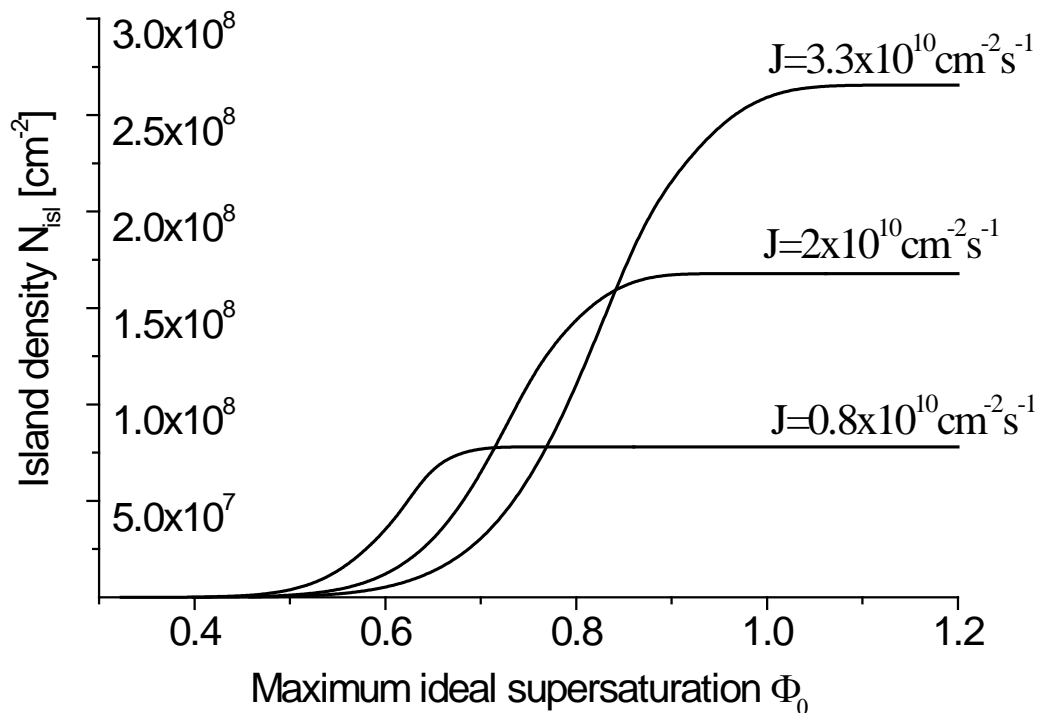


Рис.37. Зависимости поверхностной плотности двумерных островков N_{isl} и их максимального размера по окончании стадии релаксации по размерам L_R от Φ_0 при трех различных потоках и фиксированной температуре поверхности $T=600$ К.

достижении пересыщения Φ_c зависимости N и L_R от потока J при фиксированной температуре T расщепляются. В закритической области $\Phi > \Phi_c$ плотность островков при увеличении J растет, а размер L_R – уменьшается, в то время как в докритической области обе величины не зависят от J . Температурные зависимости N и L_R при фиксированном потоке J опрокидываются вблизи Φ_c . В закритической области плотность островков при повышении температуры уменьшается, а их размер увеличивается; в докритической области ситуация обратная.

II.10. Скорость роста островков в диффузионной модели

В предыдущем изложении мы пользовались модельным выражением для скорости роста островка $di/dt \propto \tilde{\zeta} i^{1/2}$, считая, что число адатомов, присоединяющихся за единицу времени к границе островка, пропорционально его периметру независимо от размера. Данный вид скорости роста гарантирует применимость формулы Колмогорова для степени заполнения поверхности при любых значениях времени. Модель $di/dt \propto i^{1/2}$ соответствует случаю сильно локализованного решеточного адсорбата [1], когда частицы большую часть времени проводят вблизи минимума потенциала поверхности и совершают прыжки в ближайшие узлы независимо от локального диффузионного поля. В противоположном случае слабо локализованного адсорбата уравнение состояния пленки представляет собой двумерный аналог уравнения ван-дер-Ваальса [1]. Для описания миграции адатомов по поверхности необходимо использовать континуальное уравнение диффузии. Простейший вид стационарного уравнения для концентрации адатомов $n(\rho)$ (ρ - двумерный радиус-вектор в плоскости поверхности подложки) имеет вид

$$\lambda^2 \Delta n + n_\infty - n = 0 \quad (2.113)$$

Здесь Δ - двумерный оператор Лапласа, n_∞ - концентрация адатомов вдали от островка, λ - диффузионная длина адатома. Данное уравнение учитывает классическую диффузию по поверхности, процессы адсорбции – десорбции и нуклеации, если под n_∞ и λ понимать

соответствующие эффективные величины, определяемые интегральным уравнением баланса вещества. Для островков, имеющих круглое основание радиуса r , задача симметрична по полярному углу и общее решение (2.113) зависит только от расстояния ρ от центра островка

$$n(\rho) = n_{\infty} + c_1 I_0(\rho/\lambda) + c_2 K_0(\rho/\lambda) \quad (2.114)$$

Здесь $I_0(z)$, $K_0(z)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого порядка в стандартных обозначениях (I – возрастающая, K – убывающая на бесконечности), c_1 , c_2 – константы, определяемые граничными условиями. Поскольку мы предположили, что при $\rho \rightarrow \infty$ $n \rightarrow n_{\infty}$, константа c_1 должна равняться нулю. Выберем условие на границе островка в виде

$$n(\rho = r) = 0 \quad (2.115)$$

Данное условие означает, что адатомы, мигрирующие к границе островка, очень быстро преодолевают приграничную область [12]. Решение для концентрации $n(\rho)$ принимает вид

$$n(\rho) = n_{\infty} \left[1 - \frac{K_0(\rho/\lambda)}{K_0(r/\lambda)} \right] \quad (2.116)$$

Типичные профили концентрации, определяемые полученным выражением, приведены на Рис. 38.

Скорость присоединения адатомов к границе островка радиуса r $W^+(r)$ в рамках диффузионной модели определяется согласно

$$W^+(r) = 2\pi r D \left. \frac{dn}{d\rho} \right|_{\rho=r} \quad (2.117)$$

где D – коэффициент диффузии. Используя решение (2.116), отсюда получаем

$$W^+(r) = \frac{2\pi r D n_{\infty}}{\lambda} \frac{K_1(r/\lambda)}{K_0(r/\lambda)} \quad (2.118)$$

Скорость роста закритического островка должна обращаться в ноль при $n_{\infty} = n_{eq}$. Поэтому для изменения числа частиц i в двумерном островке за единицу времени можно написать

$$\frac{di}{dt} = \frac{2\pi r D n_{eq}}{\lambda} \zeta \frac{K_1(r/\lambda)}{K_0(r/\lambda)} \quad (2.119)$$

Как и в (1.42), скорость роста островка пропорциональна пересыщению адатомов. Сохранилась и использованная ранее геометрическая зависимость $r \propto i^{1/2}$ (для круглого двумерного островка $\pi r^2 = \sigma i$). Отличие состоит в том, что скорость роста (2.119) зависит также от отношения радиуса островка к диффузионной длине r/λ . В случае $r/\lambda \ll 1$, используя асимптотики функций Бесселя при малых значениях аргумента $K_0 \sim -\ln z$, $K_1 \sim 1/z$ [207], находим

$$\frac{di}{dt} \cong \frac{2\pi D n_{eq}}{\ln(\lambda/r)} \zeta \quad (2.120)$$

Для достаточно маленьких островков и больших эффективных диффузионных длин скорость роста лишь логарифмически зависит от размера островка. Переход к решеточной модели монослоя и прыжковой диффузии получается из (2.119), если формально положить диффузионную длину равной длине диффузионного прыжка l_D (величина порядка постоянной решетки). Тогда выполнено условие $r/\lambda \gg 1$, при котором $K_1(z)/K_0(z) \sim 1$ [207], и (2.119) переходит в выражение

$$\frac{di}{dt} \cong \frac{\sqrt{\pi\sigma}}{2} \frac{l_D}{t_D} n_{eq} i^{1/2} \zeta \quad (2.121)$$

В (2.121) учтено, что в решеточной модели $D \approx l_D^2/4t_D$, где t_D – среднее время между двумя последовательными диффузионными прыжками. Легко видеть, что формула (2.121) с точностью до геометрического множителя ~ 1 , связанного с изменением формы островка с квадратной на круглую, совпадает с (1.42). Зависимость скорости роста от размера островка в общем случае приведена на Рис. 39, из которого наглядно виден переход между рассмотренными предельными случаями. Если островок трехмерен, то вместо степени $i^{1/2}$ в (2.121) будет стоять степень $i^{1/3}$, так как в этом случае $r \propto i^{1/3}$. Зависимость типа (2.121) будет справедлива и в случае классической диффузии для достаточно

больших островков, но только до тех пор, пока не станут существенными процессы прямого попадания частиц из газообразной фазы на поверхность островка. Когда прямое попадание доминирует, скорость роста островка пропорциональна его площади. Таким образом, при фиксированной диффузионной длине скорость роста двумерных островков вначале практически не зависит от их размера, затем пропорциональна $i^{1/2}$, а для очень больших островков пропорциональна i . В общем случае можно написать

$$\frac{di}{dt} = \frac{\zeta}{\tau} i^m \quad (2.122)$$

где степень m зависит от энергетики системы материал/подложка, температуры поверхности, механизмов массопереноса, размера и формы островка и может меняться в процессе роста.

Как было показано ранее, в случае $m=1/2$ пересыщение адатомов на поверхности ζ падает до нуля по окончании стадии нуклеации, но это утверждение не обязательно верно для других законов латерального роста островков. Рассмотрим данный вопрос подробнее на основе интегрального уравнения баланса вещества на поверхности при постоянном потоке (2.3). По окончании стадии нуклеации (2.3) имеет вид

$$\frac{1}{\tau_A} [\Phi_{\max} - \zeta(t)] = \zeta(t) + \frac{N}{n_{eq}} \frac{di_*(t)}{dt} \quad (2.123)$$

Здесь N – поверхностная плотность островков, Φ_{\max} – пересыщение газообразной среды, $i_*(t)$ – средний размер островков, растущий со временем по закону (2.122). Интегрируя (2.122) и подставляя результат в (2.123), получаем следующую асимптотику

$$A = B\zeta + C\zeta \left[\int_0^t dt' \zeta(t') \right]^{m/(1-m)} \quad (2.124)$$

где A , B и C – известные константы, которые мы не выписываем. Данное уравнение записано для случая $m \neq 1$, однако полученный ниже результат будет справедлив и при $m=1$. Разыскивая решение (2.124) в виде степенной зависимости $\zeta \sim t^\alpha$, находим

$$A = Bt^\alpha + Ct^{\frac{\alpha+m}{1-m}} \quad (2.125)$$

По физическому смыслу, константа A в левой части (2.125) есть число частиц, приходящих на поверхность в результате осаждения, первое слагаемое в правой части – число свободных адатомов, второе слагаемое – число частиц в островках. Для выполнения (2.125) необходимо, чтобы при больших t правая часть обращалась в константу. Отсюда для степени α следует

$$\alpha = -m \quad (2.126)$$

При любом $m > 0$ пересыщение адатомов степенным образом убывает при больших t , а число частиц в островках стремится к константе. Например, в рассмотренном выше случае $m=1/2$ пересыщение ведет себя как $t^{-1/2}$. Если же $m=0$, то и $\alpha=0$; тогда по окончании стадии нуклеации пересыщение не убывает до нуля, а стремится к некоторому постоянному значению. Физически это объясняется тем, что островки в процессе роста потребляют адатомы достаточно медленно, и на поверхности устанавливается динамический баланс между процессами осаждения частиц и их стока в островки при ненулевом пересыщении.