

Проектирование нанотехнологий

Мигас Дмитрий Борисович

д.ф.-м.н. профессор кафедры МНЭ

План курса

1. Физико-химические основы формирования твердотельных наноразмерных структур

1.1. Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

1.2. Термодинамика и кинетика формирования монослойной пленки

1.3. Формирование сплошной пленки

1.4. Одномерные и нульмерные квантовые структуры

1.5. Самосогласованная теория нуклеации тонких пленок

1.6. Самосогласованная теория формирования сплошной пленки: двумерный и трехмерный рост

План курса

2. Механизмы формирования квантовых точек в гетероэпитаксиальных системах

2.1. Свободная энергия образования когерентного островка

2.2. Кинетика формирования когерентных островков в рассогласованных гетероэпитаксиальных системах

2.3. Зависимость морфологии квантовых точек от условий роста

2.4. Квантовые точки в системах InAs/GaAs и Ge/Si

План курса

3. Моделирование процесса роста nanoшнуров и нанотрубок

3.1. Рост nanoшнуров и нанотрубок по механизму «пар-жидкость-твердое тело»

3.2. Диффузионный и комбинированный рост nanoшнуров

3.3. Зависимость длины nanoшнуров и нанотрубок от радиуса каталитической частицы и условий роста

3.4. Углеродные нанотрубки и nanoшнуры Si, Ge, TiO₂ и A^{III}-B^V

Литература по курсу

Дубровский, В.Г. Теоретические основы технологии наноструктур / В.Г. Дубровский. – уч. пособие, Санкт-Петербург.: 2006. – 347 с.

Технология эпитаксиального получения тонких пленок (наноструктур)

Для получения высококачественных тонких пленок и многослойных структур используют чаще всего механизмы эпитаксиального роста материала пленки на соответствующей монокристаллической подложке. Наибольшее распространение получил *метод молекулярно-лучевой эпитаксии*, позволяющий формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод успешно применяется для выращивания тонких пленок полупроводников, металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ, а также для получения полупроводниковых сверхрешеток и многослойных магнитных структур.

Технология эпитаксиального получения тонких пленок (наноструктур)

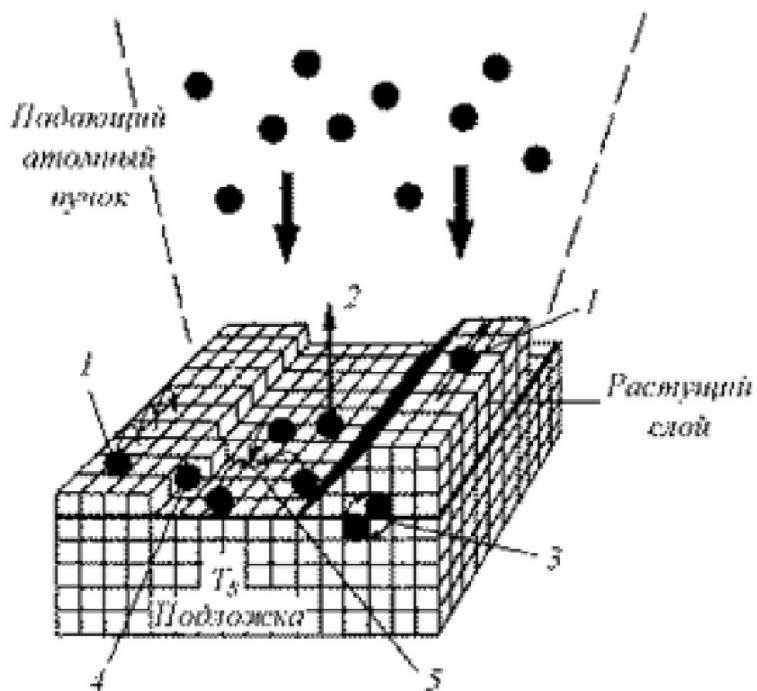
Для выращивания полупроводниковых сверхрешеток применяется *технология роста из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений*, где используется процесс эпитаксиального роста материалов на нагретой подложке при термическом разложении металлоорганических соединений. Этим методом успешно выращивают большинство полупроводниковых соединений $A^{III}-B^V$, $A^{II}-B^{IV}$ и $A^{IV}-B^{VI}$. Из методов эпитаксиального роста для получения полупроводниковых сверхрешеток может быть использована и *жидкофазная эпитаксия*, в которой монокристаллические слои получают из контактирующих с подложкой пересыщенных растворов. С понижением температуры избыточное количество полупроводника осаждается из раствора на подложку, что связано с уменьшением растворимости полупроводникового материала. Наилучшие результаты дает жидкофазная эпитаксия для полупроводниковых соединений типа $A^{III}-B^V$ и их твердых растворов.

Технология эпитаксиального получения тонких пленок (наноструктур)

Тонкие магнитные пленки и многослойные магнитные структуры, а также кремний и германий могут быть получены различными методами напыления, включая *высокочастотное* и *магнетронное распыление*. Эти методы позволяют получать слои практически любого состава.

Наилучшие возможности для синтеза магнитных многослойных структур дают различные методы *электролитического осаждения*.

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК



- Наиболее важные процессы при эпитаксиальном росте:
- адсорбция атомов или молекул на поверхности подложки;
 - поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул (1);
 - присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее (4) с последующей поверхностной агрегации (зародышеобразование) (5);
 - термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку (2);
 - взимодиффузия (3).

Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Конденсация на подложку нового материала из газовой фазы определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (ν), то есть ее можно также рассматривать как число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади

$$\nu = \frac{p}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

здесь p – давление паров, M – молекулярный вес частиц, k – постоянная Больцмана и T – температура источника.

Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

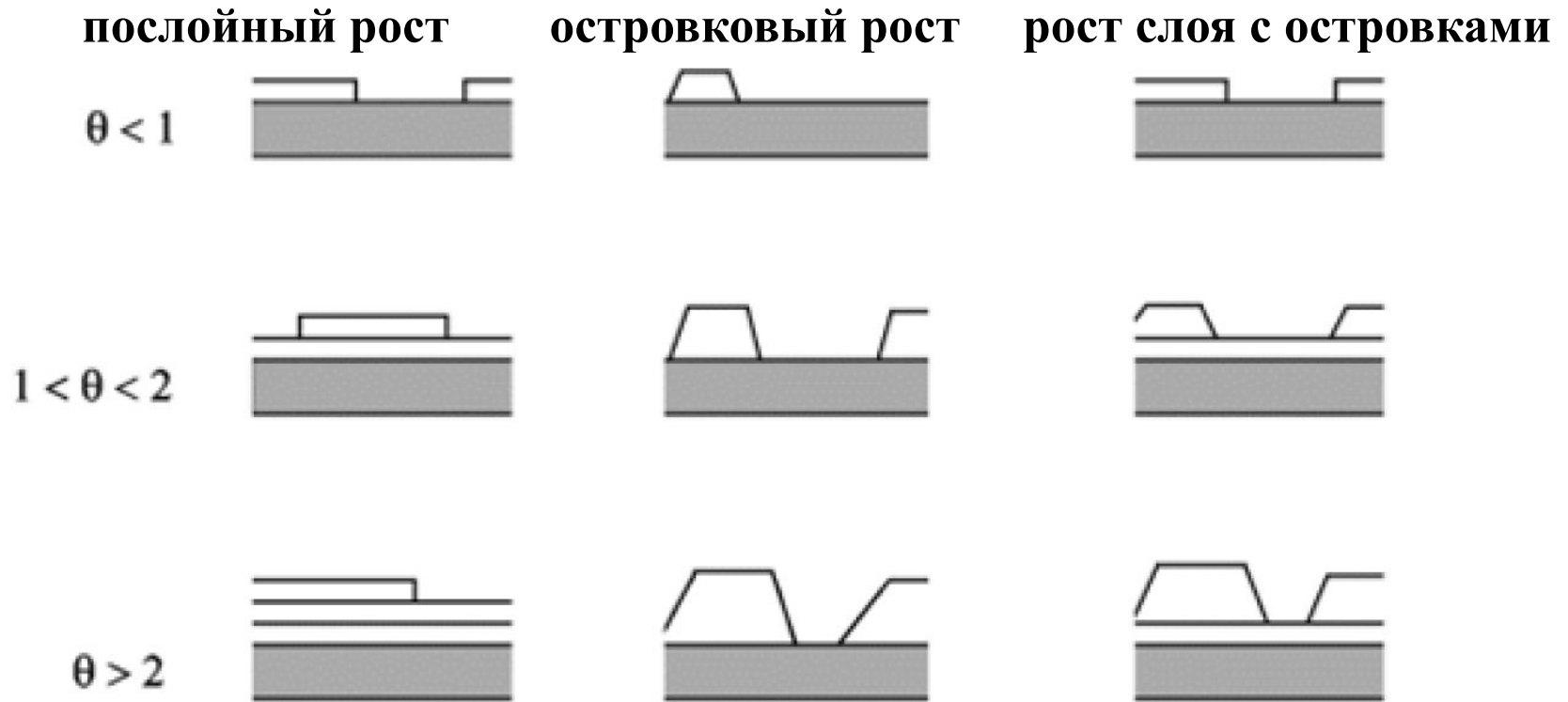
Процессы на поверхности, сопровождающие эпитаксиальный рост при молекулярно-лучевой эпитаксии, могут быть описаны количественно. Каждый из индивидуальных атомных процессов, рассмотренных выше, характеризуется собственной энергией активации и может быть в первом приближении представлен экспоненциальным законом, где скорость десорбции равна

$$v \propto \exp\left(\frac{E_d}{kT_s}\right)$$

где E_d – энергия активации процесса десорбции, T_s – температура подложки.

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

На феноменологическом уровне различают три основные типа роста тонких эпитаксиальных пленок



степень покрытия θ (в долях монослоев ML).

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

1. **Послойный рост** (*layer-by-layer growth*). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом **Франка-ван дер Мерве** (*Frank-van der Merve, FM*). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.
2. **Островковый рост** или **рост Вольмера-Вебера** (*island growth, Vollmer-Weber, VW*). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

3. Промежуточным между этими двумя механизмами является *рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows)*, при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводит многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

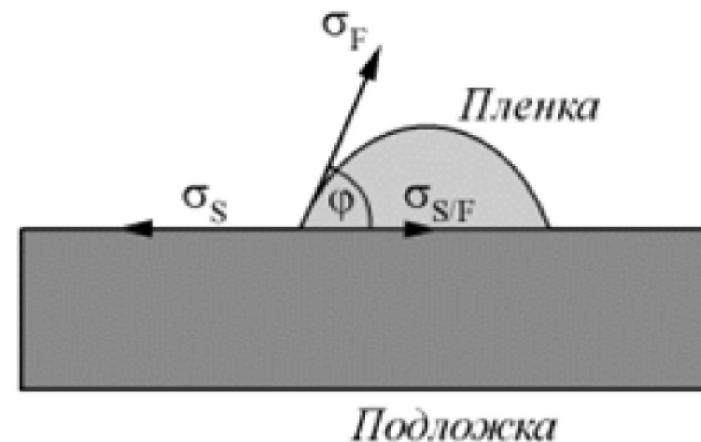
Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом σ_S , между пленкой и вакуумом σ_F и между подложкой и пленкой $\sigma_{S/F}$. Коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности. Соответственно эти коэффициенты определяют силы поверхностного натяжения, действующие на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению сила dF , действующая на бесконечно малый элемент dl границы раздела двух сред, выражается как $dF = \sigma dl$

Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума получим

$$\sigma_S = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos \varphi$$

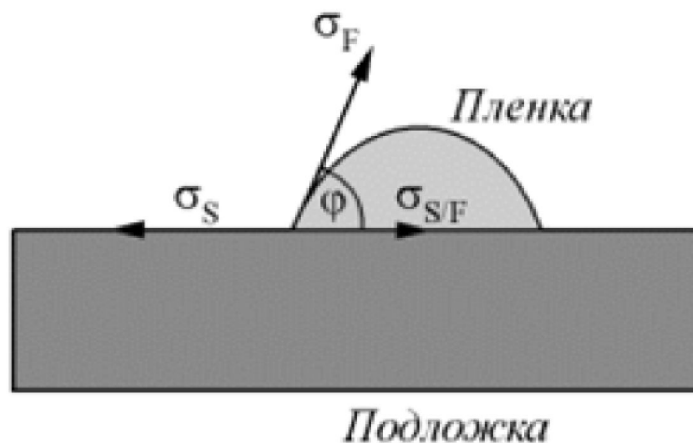
где φ - краевой угол, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.



Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

Если краевой угол равен нулю, то островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки (полное смачивание), что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения:

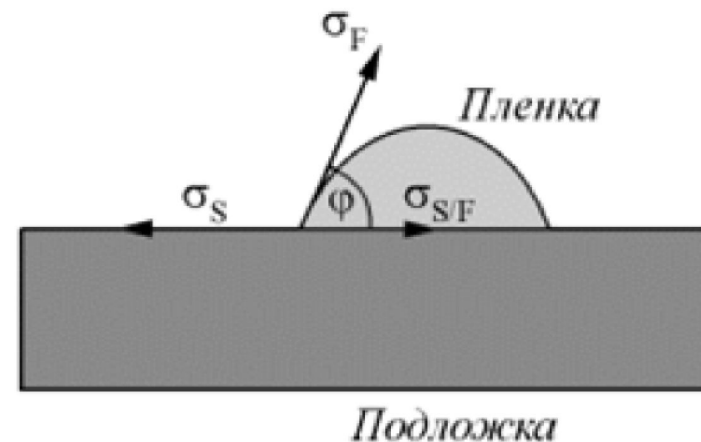
$$\sigma_S \geq \sigma_{S/F} + \sigma_F$$



Механизмы эпитаксиального роста ТОНКИХ ПЛЕНОК

Если краевой угол больше нуля, то реализуется механизм роста островков, условие которого

$$\sigma_S < \sigma_{S/F} + \sigma_F$$



Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Для более полного вывода условий, при которых реализуется тот или иной механизм роста, необходимо учесть влияние на условие равновесия между формируемой пленкой и подложкой газовой фазы в области роста пленки.

Часто в литературе рассматривают еще один механизм роста – *статистическое осаждение*. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Рассмотрим термодинамические свойства монослойной пленки, представляющей собой систему взаимодействующих адсорбированных атомов (адатомов). Будем считать, что адатомы находятся в идентичных узлах двумерной периодической решетки идеальной поверхности. Влияние ступеней, примесей, неоднородностей, шероховатостей, микротрещин не учитывается. В случае сильно локализованной адсорбции свойства монослойной пленки естественно рассматривать в рамках модели двумерного решеточного газа. В этой модели каждому узлу двумерной периодической решетки i сопоставляется число заполнения α_i , которое может принимать два значения: $\alpha_i = 0$ или 1 в зависимости от того, есть ли в данном узле адатом. Потенциал парного взаимодействия между адатомами V_{ij} зависит от радиус-вектора R_{ij} .

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

В модели решеточного газа V_{ij} есть потенциал притяжения, а отталкивание учитывается запретом на нахождение двух и более частиц в одном узле. Термодинамические свойства двумерного решеточного газа с заданными значениями температуры T , числа узлов N_0 и химического потенциала μ (большой канонический ансамбль) полностью определяются конфигурационной частью статистической суммы

$$\Xi = \sum_{\alpha_i=0,1} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_i - \frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} V_{ij} \alpha_i \alpha_j\right) \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

В случае монослойной пленки T есть температура поверхности, $S=N_0\sigma$ - площадь поверхности, σ - площадь, занимаемая одним адатомом на поверхности. В дальнейшем нас будет интересовать величина $\theta=\langle\alpha\rangle=N/N_0$ - среднее заполнение поверхности адатомами, N - полное число адатомов на поверхности. Поверхностная плотность адатомов n связана с заполнением как $n=\theta/\sigma$. Заполнение θ определяется из статистической суммы (1) по формуле

$$\theta = \frac{k_B T}{N_0} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_T \quad (2)$$

где производная берется при постоянной температуре.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Простейшим способом приближенного расчета статистической суммы, позволяющим получить содержательную информацию о фазовом переходе, является приближение среднего поля. Суть этого приближения – пренебрежение термодинамическими флуктуациями, нарастающими по мере приближения к критической точке, но не столь существенными вдали от нее. В приближении среднего поля энергия межчастичного взаимодействия в (1) заменяется самосогласованным выражением

$$-\frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} V_{ij} \alpha_i \alpha_j \cong \varphi \theta \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_i \quad (3)$$

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

$$\varphi \equiv \frac{V_0}{k_B T}; \quad V_0 \equiv -\sum_i V_{0i} \quad (4)$$

Величина φ называется константой взаимодействия. При подстановке (3) в (1) статистическая сумма факторизуется, как и в отсутствии взаимодействия, однако содержит зависимость от θ :

$$\Xi = \left[1 + \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} + \varphi\theta\right) \right]^{N_0} \quad (5)$$

Используя (5) в (2), получаем самосогласованное выражение для химического потенциала монослойной пленки

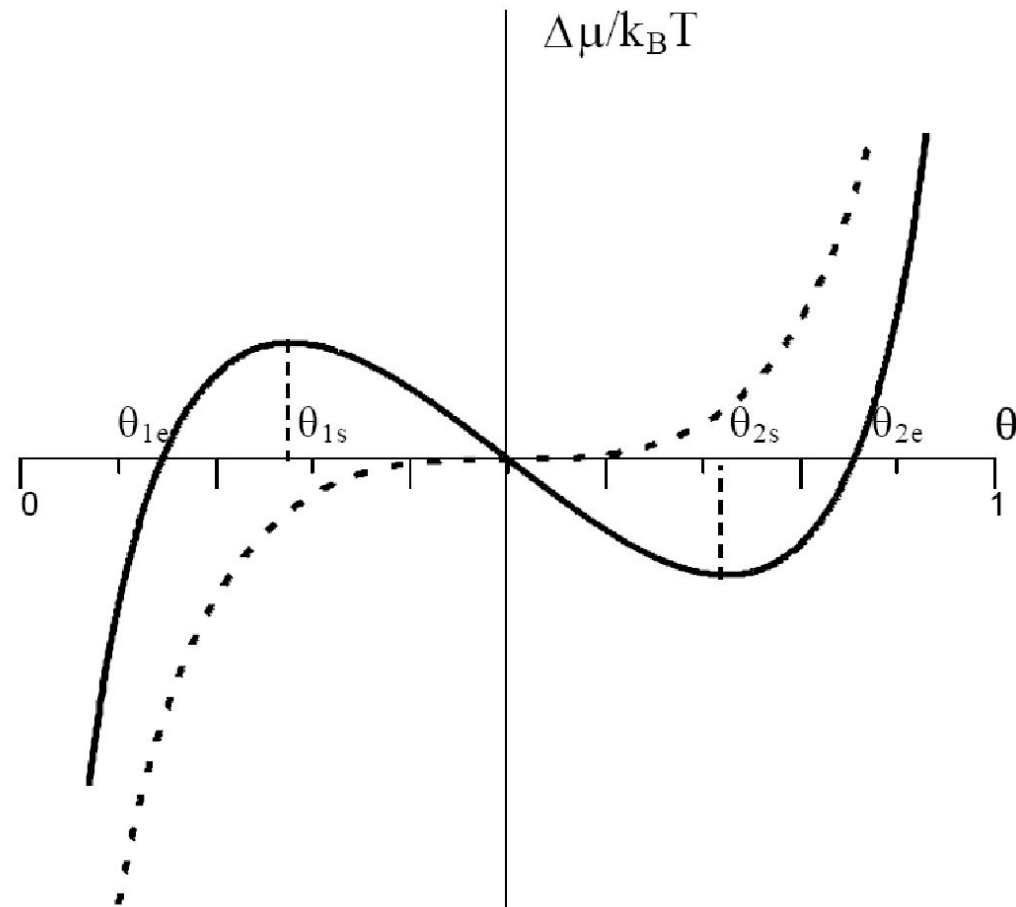
$$\frac{\mu}{k_B T} = -\varphi\theta + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (6)$$

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Очевидно, что $\mu(\theta)$ монотонно возрастает с ростом θ при $\varphi < 4$, имеет перегиб в точке $\theta = 1/2$ при $\varphi = 4$ (пунктирная линия) и петлю ван-дер-Ваальса при $\varphi > 4$ (сплошная линия) с локальным максимумом и минимумом в точках

$$\theta_{1s} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\varphi}} \right); \quad (7)$$
$$\theta_{2s} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{\varphi}} \right)$$

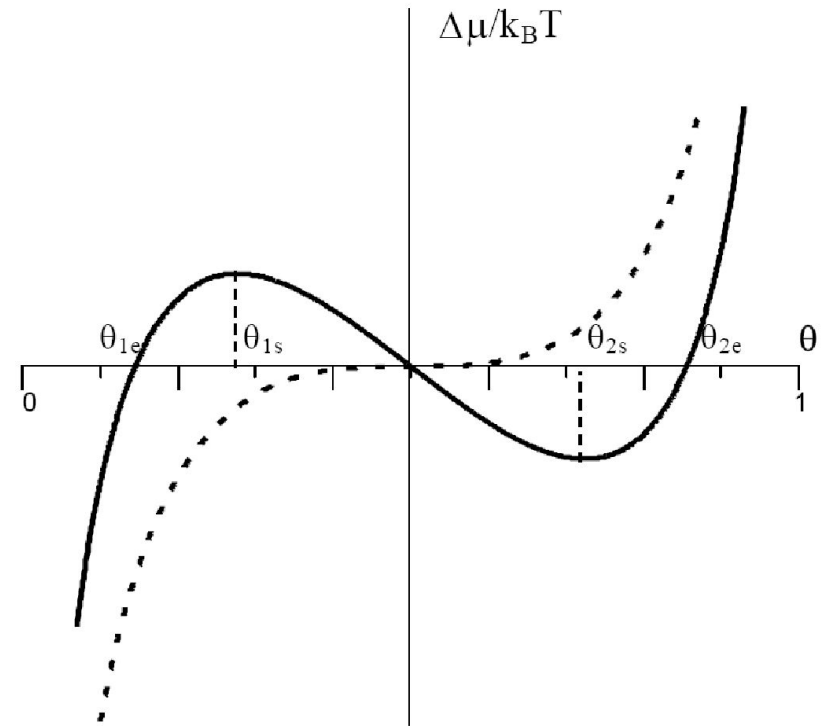


Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Таким образом, значение $\varphi=4$ соответствует критической температуре T_c , ниже которой возможно сосуществование двух фаз пленки с различной поверхностной плотностью. Для значений температуры, плотности и химического потенциала в критической точке из (6) получаем

$$T_c = \frac{V_0}{4k_B} ; \quad \theta_c = 1/2 ; \quad \mu_c = -\frac{V_0}{2} \quad (8)$$



Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

В равновесной термодинамике волнообразный участок зависимости $\mu(\theta)$ при $T < T_c$ заменяется горизонтальным отрезком, соответствующей скачку плотности адатомов при фазовом переходе. Положение этого отрезка определяется правилом площадей Максвелла: площади петель $\mu(\theta)$ над и под равновесным значением химического потенциала μ_e должны быть равны. В случае двумерной пленки правило Максвелла означает, что в равновесии должны быть равны не только химические потенциалы, но и поверхностные энергии обеих фаз.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Рассматривая химический потенциал как функцию отклонения заполнения от его критического значения $\Delta\theta = \theta - 1/2$, с учетом формулы (8) из (6) следует

$$\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\mu_c}{k_B T} - \varphi \Delta\theta + \ln \left(\frac{1/2 + \Delta\theta}{1/2 - \Delta\theta} \right) \quad (9)$$

Зависящая от $\Delta\theta$ функция в правой части этого уравнения - нечетная функция $\Delta\theta$, интеграл от которой по симметричному промежутку $(1/2 - \Delta\theta; 1/2 + \Delta\theta)$ равен нулю. Поэтому правило Максвелла автоматически выполняется, когда равновесное значения химических потенциалов разреженной и плотной фазы адатомов равны химическому потенциалу в критической точке:

$$\mu_e = \mu_c \quad (10)$$

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Равновесные значения плотности разреженной и плотной фаз определяются из условия $\mu(\theta) = \mu_c$. В соответствии с (9), равновесные заполнения определяются выражениями

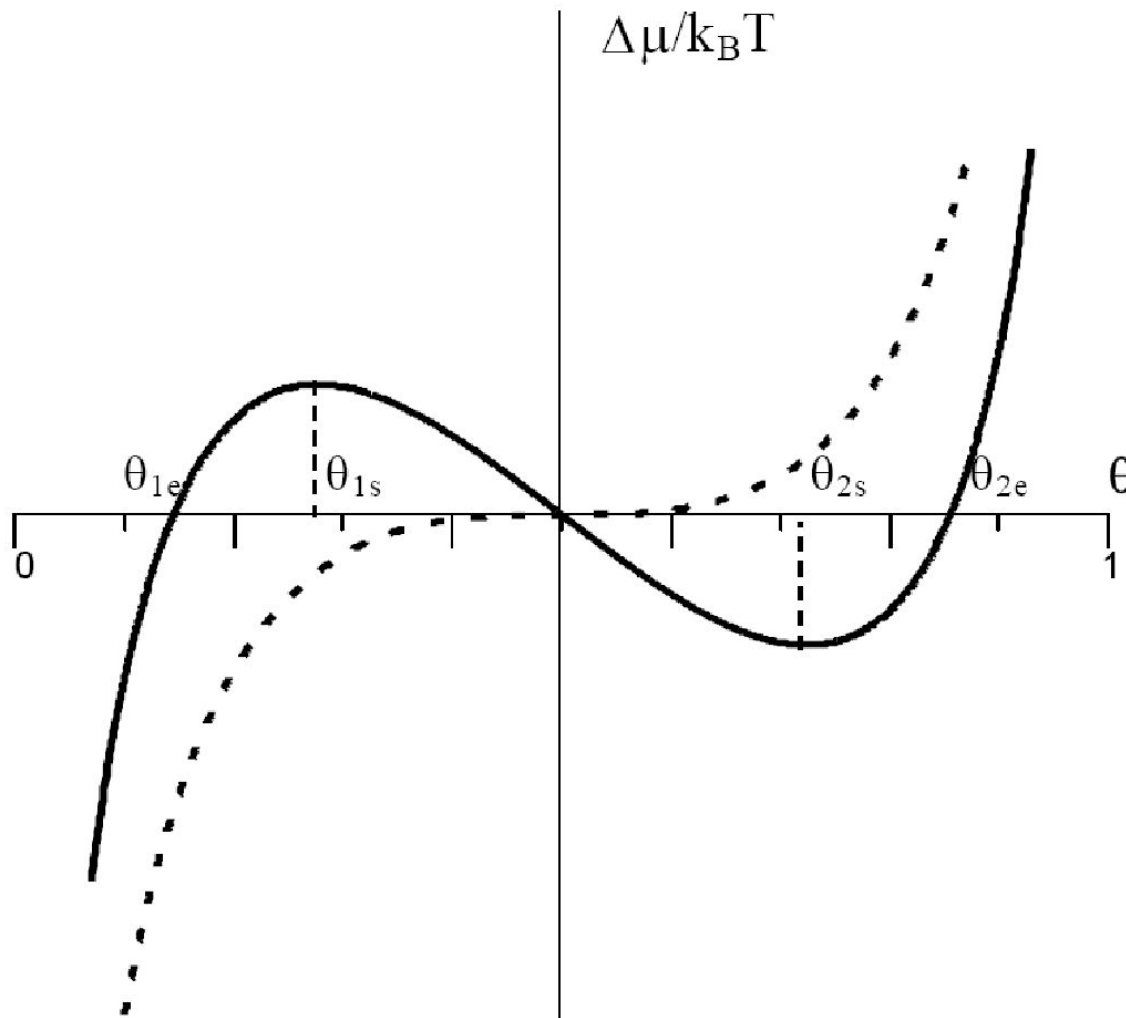
$$\theta_{1e} = 1/2 - \Delta\theta_e ; \quad \theta_{2e} = 1/2 + \Delta\theta_e \quad (11)$$

где $\Delta\theta_e$ является решением уравнения

$$\frac{1}{\Delta\theta_e} \ln \left(\frac{1/2 + \Delta\theta_e}{1/2 - \Delta\theta_e} \right) = \varphi \quad (12)$$

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

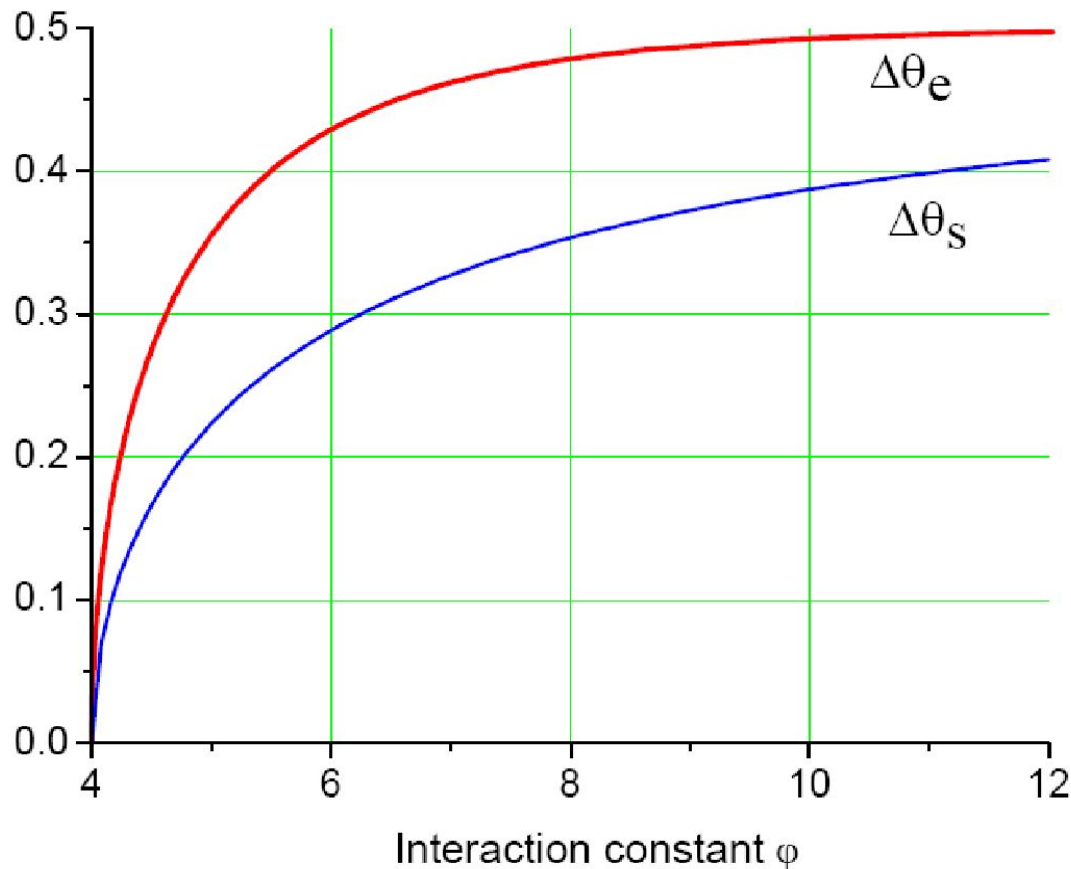
Термодинамика монослойной пленки



Графики отклонения химического потенциала монослойной пленки от его равновесного значения в зависимости от заполнения θ при $T = T_c$ и $T < T_c$. Согласно (7) и (11), равновесные заполнения θ_{1e} , θ_{2e} и экстремумы химического потенциала θ_{1s} , θ_{2s} расположены симметрично относительно точки $1/2$.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки



Зависимости равновесных заполнений и экстремумов химического потенциала от константы взаимодействия ϕ

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

В равновесии петля ван-дер-Ваальса на рисунке зависимости $\mu(\theta)$ не имеет физического смысла и должна быть заменена горизонтальным отрезком. Однако, при исследовании возможных неравновесных состояний пленки и сценариев кинетики фазового перехода вид кривой играет важную роль. В этом случае области $\theta_{1e} < \theta < \theta_{1s}$ и $\theta_{2s} < \theta < \theta_{2e}$ соответствуют метастабильным состояниям пленки. В области $\theta_{1e} < \theta < \theta_{1s}$ формирование пленки идет через образование зародышей – островков плотной фазы. Область $\theta_{1s} < \theta < \theta_{2s}$, называемая спинодальной областью (или просто спинодалью), отвечает абсолютно неустойчивым состояниям пленки. Исходное пространственно – однородное состояние, попавшее внутрь спинодали, распадается на фазы с заполнением θ_{1e} и θ_{2e} не в результате образования зародышей, а в результате нарастания флуктуаций плотности.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Теоретическое исследование кинетики формирования пленки в области метастабильности и вблизи спинодали требует применения различных подходов. В области слабой метастабильности (вдали от границы спинодали) используется классический подход, основанный на теории нуклеации Беккера-Деринга-Зельдовича-Френкеля. Для систем, находящихся вблизи границы спинодали или внутри спинодали, применяются различные варианты нелинейных диффузионных уравнений. В области $\theta_{1e} < \theta < \theta_{1s}$ мерой метастабильности системы адатомов является пересыщение

$$\zeta = n/n_e - 1 \tag{13}$$

где n – текущая и $n_e \equiv \theta_{1e}/\sigma$ – равновесная концентрация адатомов. Очевидно, величина $\zeta_{max} = \theta_{1s}/\theta_{1e} - 1$ есть максимально возможное пересыщение адатомов, по достижении которого система переходит в область спинодали.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

При достаточно низких температурах поверхности ($T < 0.5T_c$) из (11) и (12) следуют простые выражения для заполнений разреженной и плотной фазы

$$\theta_{1e} = \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right) ; \quad \theta_{2e} = 1 - \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right) \quad (14)$$

При этом заполнение разреженной фазы меньше 0.02, а плотной фазы – больше 0.98. Первое из выражений (14) является аналогом уравнения Клапейрона-Клаузиуса для плотности насыщенного пара. Разреженная фаза представляет собой идеальный двумерный «газ» адатомов, а плотная фаза – островки двумерного кристалла. Такая ситуация характерна для эпитаксиального роста пленок. Сравнивая (14) с экспериментальными данными по равновесной плотности адатомов, оценивают значение критической температуры, которая обычно превосходит 2000 К.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

При температурах, характерных, например, для выращивания пленок GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии ($T < 600-650^\circ \text{C}$), соотношения (14) всегда выполнены и имеет место островковый механизм роста эпитаксиальных слоев. Однако островковый механизм роста может нарушаться не только при повышении температуры поверхности, но и при очень высоких начальных значениях пересыщения, когда критический размер классической теории нуклеации близок к единице. Такие сильнометастабильные системы требуют отдельного рассмотрения. Вместе с тем, в случае эпитаксиального роста при высокой температуре метастабильность системы регулируется уравнением материального баланса, и достижение пересыщений, сравнимых с ζ_{max} , практически невозможно. Это же замечание относится и к возможности наблюдения спинодального распада в тонких пленках.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Термодинамика монослойной пленки

Для достижения плотности адатомов, находящейся вблизи или внутри спинодали, можно произвести низкотемпературное осаждение (например, 0.5 монослоев материала – количества, всегда попадающего внутрь спинодали). При этом диффузия будет «заморожена» и материал будет распределен по поверхности примерно равномерно. После разогрева поверхности до температуры T нанесенное количество материала будет расслаиваться на фазы с заполнениями $\theta_{1e}(T)$ и $\theta_{2e}(T)$ по механизму, заведомо отличному от классического.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

В дальнейшем мы будем рассматривать теорию образования новой фазы материала, осаждаемого на поверхность твердого тела из газообразной среды. Основными элементарными процессами на поверхности в этом случае считаются адсорбция, десорбция, поверхностная диффузия адатомов и их встраивание в моноатомную ступень. Скорость поступления частиц на поверхность из газообразной фазы характеризуется плотностью потока вещества на поверхность J ($\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$), или скоростью осаждения $V=J\sigma$, измеряемой в монослоях в секунду (МС/сек). В простейшем случае конденсации из пара с давлением P и температурой T_v поток J равен

$$J = c_g \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T_v}} \quad (15)$$

где m – масса осаждаемой молекулы и c_g – геометрический фактор.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

При молекулярно-пучковой эпитаксии поток определяется температурой источника и геометрией взаимного расположения источника и подложки. В дальнейшем мы всегда считаем, что поток пространственно-однороден, то есть J не зависит от координаты в плоскости поверхности. Зависимость потока от времени контролируется технологически. В случае осаждения с постоянной скоростью

$$V(t) = \begin{cases} V = \text{const}, t \leq t_0 \\ 0, t > t_0 \end{cases} \quad (16)$$

где t_0 – момент выключения источника. Общее количество материала на единицу площади поверхности, осажденного в течение всего ростового процесса, есть $N_0 = Vt_0$.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

При малых степенях заполнения поверхности растущей пленкой адатомы возникают на всех участках поверхности с одинаковой плотностью вероятности J . Время жизни одиночного адатома на поверхности τ_A определяется согласно

$$\tau_A = \nu_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (17)$$

Здесь E_A – активационный барьер десорбции, ν_A – частота колебаний в направлении, перпендикулярном поверхности, по порядку величины равная частоте тепловых колебаний решетки ($\sim 10^{12}$ сек⁻¹). За время жизни адатома на поверхности он либо встраивается в моноатомную ступень в результате диффузии по поверхности, либо десорбируется.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

В отсутствии встраивания поверхностная плотность адатомов n удовлетворяет уравнению

$$\frac{dn}{dt} = J - \frac{n}{\tau_A} \quad (18)$$

Из (18) следует, что n стремится к своему максимальному значению $J\tau_A$ со временем релаксации τ_A :

$$n(t) = J\tau_A \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right] \quad (19)$$

Формула (19) справедлива при $n < n_{eq}$ (n_{eq} - равновесная концентрация), когда на поверхности не происходит зарождение островков.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

Важнейшим процессом, который обычно и приводит к формированию новой фазы на поверхности, является поверхностная диффузия адатомов. Ее количественно характеризует коэффициент диффузии адатома D . Простейшая аппроксимация для D имеет вид

$$D = \frac{l_D^2}{4t_D} ; \quad t_D = \nu_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (20)$$

Здесь E_D – активационный барьер диффузии, l_D – длина диффузионного прыжка, ν_D – частота колебаний в латеральном направлении.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

Для грубых оценок можно полагать $E_D \approx E_A/3$. Величина l_D по порядку величины совпадает со средним межатомным расстоянием на поверхности $\sigma^{1/2}$. Время t_D по физическому смыслу есть среднее время между двумя последовательными диффузионными прыжками. Среднее расстояние, пройденное адатомом за время t равно $(Dt)^{1/2}$. Диффузионная длина адатома определяется как среднее расстояние, на которое перемещается диффундирующий атом за время своей жизни на поверхности

$$\lambda = \sqrt{D\tau_A}$$

(21)

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

Рассмотрим теперь процессы встраивания адатомов в ступень. Моноатомные ступени на сингулярной поверхности (на которых нет ступенек) в основном образуются границами растущих островков. В случае вицинальной поверхности плотность моноатомных ступеней определяется углом разориентации. В рамках решеточной модели число атомов, поступающих к ступени длины L за единицу времени, можно оценить как произведение числа атомов, способных достигнуть ступени за один диффузионный прыжок, на вероятность такого прыжка за единицу времени:

$$W_L^+ = L \frac{l_D}{4t_D} n \quad (22)$$

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

Очевидно, при $n = n_{eq}$ ступень должна находиться в равновесии с системой адатомов. Поэтому число атомов, встраивающихся в ступень длины L за единицу времени, определяется выражением

$$\frac{di_L}{dt} = n_{eq} \frac{l_D}{4t_D} L \zeta \quad (23)$$

Отсюда следует, что при положительном пересыщении ступень растет, а при отрицательном, наоборот, испаряется.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Элементарные процессы на поверхности

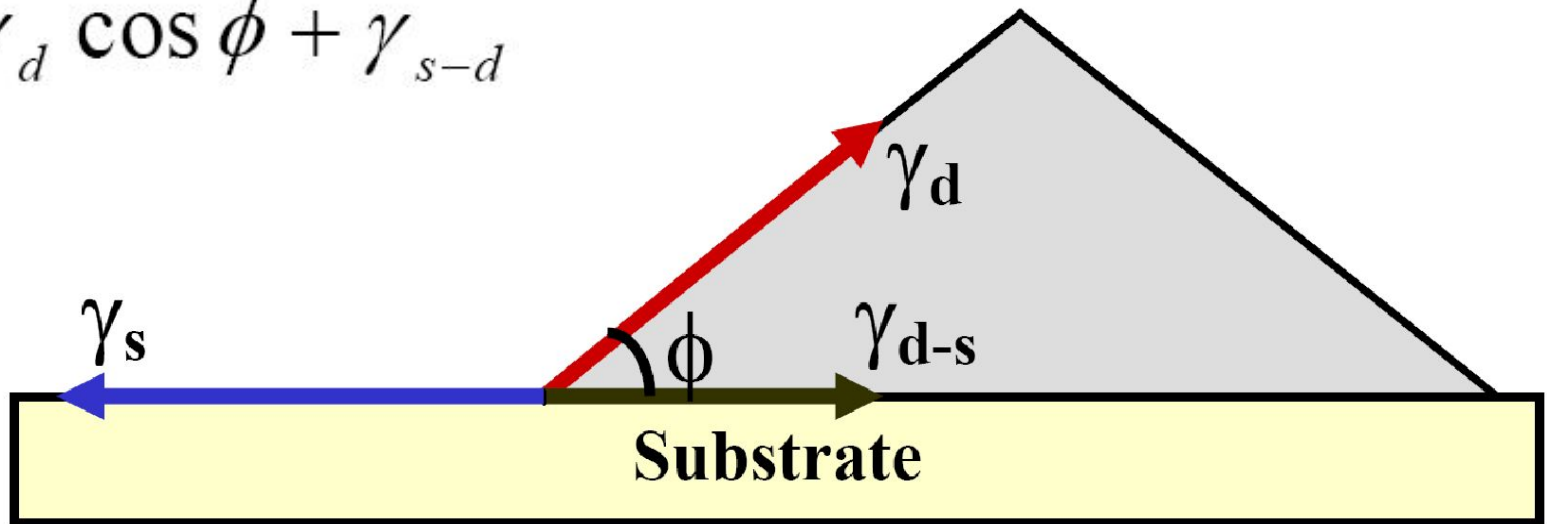
В простейшем случае однокомпонентного осаждения управляющими параметрами ростового процесса, определяющими количественные характеристики элементарных процессов на поверхности, являются: *температура поверхности T* , *скорость осаждения V* и *общее количество осажденного материала H_0* . Последнюю величину часто называют эффективной толщиной осаждения, так как она равна средней толщине пленки в отсутствие десорбции (то есть при достаточно низких температурах поверхности). Во всех методах осаждения из газообразной фазы эти параметры контролируются технологически.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

Простейшая модель, классифицирующая механизмы роста тонких пленок, учитывает трехмерный островок с контактным углом ϕ , находящимся в равновесии с подложкой и газообразной фазой при условии равенства сил, действующих на точку соприкосновения твердой, адсорбированной и газообразной фаз

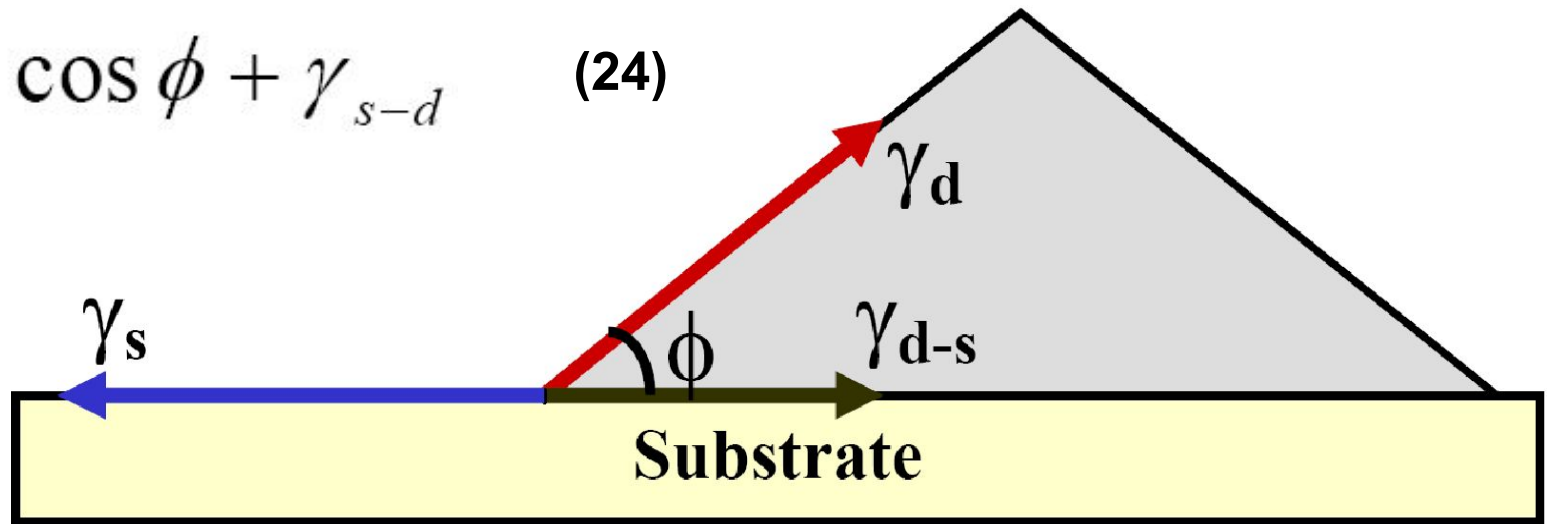
$$\gamma_s = \gamma_d \cos \phi + \gamma_{s-d}$$



Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

$$\gamma_s = \gamma_d \cos \phi + \gamma_{s-d} \quad (24)$$



Здесь γ_s есть поверхностная энергия подложки, γ_d – поверхностная энергия осажденного материала, γ_{s-d} – поверхностная энергия границы раздела адсорбат – подложка. Формула (24) является аналогом выражения, определяющего краевой угол между поверхностью жидкости и твердого тела в трехфазной системе газ – жидкость – твердое тело.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

В случае $\gamma_s < \gamma_d + \gamma_{d-s}$ осуществляется островковый механизм роста, или механизм роста Фольмера - Вебера. Атомы осаждаемого материала в данном случае связаны друг с другом сильнее, чем с подложкой. В островковом режиме роста зародыши с самого начала растут трехмерно, превращаясь в большие трехмерные островки и, после заполнения промежутков между ними, образуя сплошную шероховатую пленку. В противоположном случае $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_{d-s}$ равенство (24) выполняется только при бессмысленном мнимом значении контактного угла. Следовательно, здесь возможно две ситуации.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

Во-первых, пленка может все время расти послойно. В этом случае атомы осаждаемого материала связаны с подложкой сильнее, чем друг с другом. При послойном росте островки все время растут двумерно, их слияние приводит к формированию двумерных слоев пленки моноатомной высоты. Если новые двумерные островки возникают только на полностью сформированном предыдущем слое, то говорят о чисто послойном росте (механизм Франка – ван-дер-Мерве). Если же островки могут образовываться на неполностью заполненном предыдущем слое, то говорят о полислоном росте. Такой рост обычно описывается в рамках модели Кашчиева. При автоэпитаксиальном росте $\gamma_s = \gamma_d$ и $\gamma_{s-d} = 0$, откуда $\theta = 0$, поэтому автоэпитаксиальные пленки обычно растут послойно. Чисто послойный рост наблюдается при высоких, а полислоный – при низких температурах поверхности.

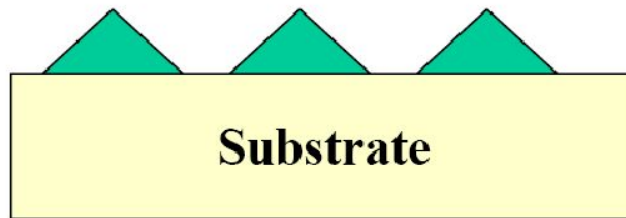
Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

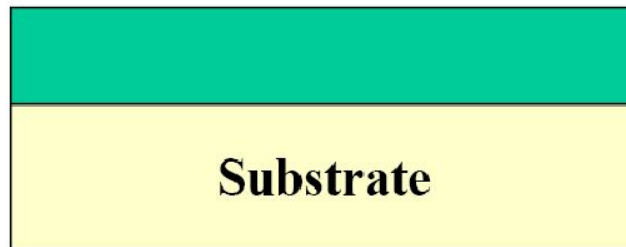
Во-вторых, может осуществляться промежуточный механизм роста (механизм Странского-Крастанова), когда несколько монослоев пленки растут послойно, а затем происходит смена механизма роста на островковый. Причина смены механизма роста всегда связана с изменением энергетики поверхности после формирования так называемого смачивающего слоя. Примером роста по механизму Странского-Крастанова являются гетероэпитаксиальные системы, рассогласованные по параметру решетки, где смена механизма роста объясняется релаксацией упругих напряжений в бездислокационных трехмерных островках. За счет чего при достижении некоторой толщины смачивающего слоя трехмерный рост становится энергетически более выгодным, чем двумерный. Спонтанное формирование упруго-напряженных бездислокационных трехмерных островков широко используется для прямого формирования квантовых точек в полупроводниковых гетероэпитаксиальных системах.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

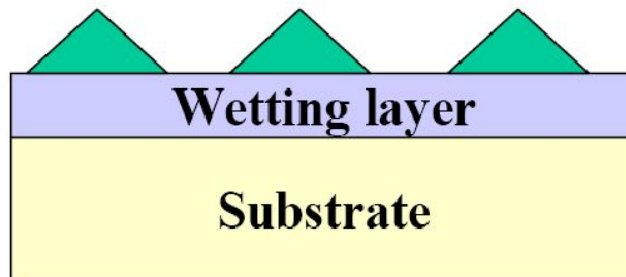
Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста



Островковый механизм роста
(Фольмера-Вебера)



Послойный механизм роста
(Франка – ван дер Мерве)



Промежуточный механизм роста
(Странского - Крастанова)

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

Стадии ростового процесса

Любой фазовый переход первого рода представляет собой сложный многоэтапный процесс. Физической предпосылкой возможности разделения фазового перехода на различные стадии, на которых одни величины меняются быстро, а другие – медленно, является иерархия временных масштабов конденсации. Иерархия времен релаксации любой системы к равновесному состоянию является одним из основных принципов неравновесной статистической физики. Возможность разделения процесса на стадии является радикальным упрощающим обстоятельством. Оно позволяет, во-первых, использовать результаты, полученные для предыдущей стадии, в качестве граничных условий к следующей стадии, и, во-вторых, применять различные теоретические подходы для описания различных стадий.

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

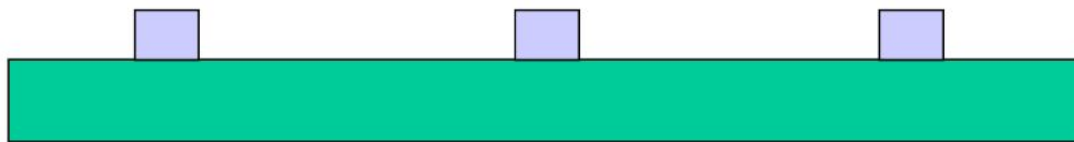
Стадии ростового процесса

В случае роста тонких пленок на поверхности твердого тела принято выделять следующие основные стадии:

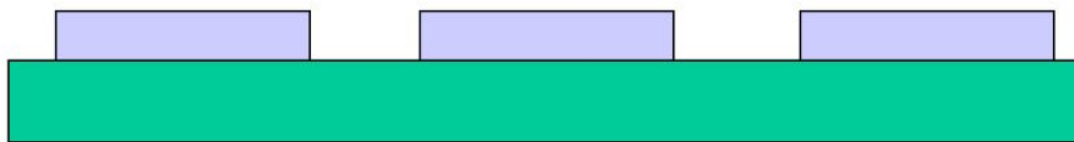
- Зарождение (нуклеация) островков.**
- Независимый рост островков.**
- Оствальдовское созревание (при убывающих потоках или в режимах с остановкой роста).**
- Слияние (коалесценция) островков.**
- Трехмерный рост пленки.**

Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела

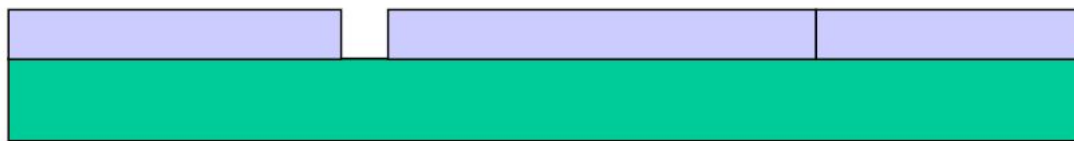
Стадии ростового процесса



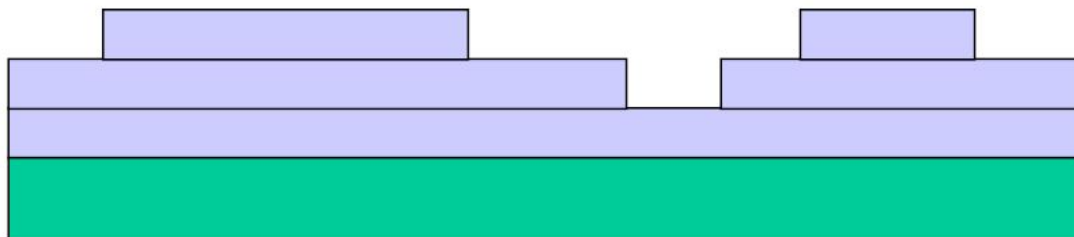
Зарождение островков



Независимый рост



Коалесценция



Формирование
трехмерной пленки

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Согласно классической теории нуклеации Беккера–Деринга–Зельдовича-Френкеля, зарождение островков происходит за счет флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации. Наличие барьера связано с конкуренцией энергетически выгодного процесса перехода частиц из метастабильной в стабильную фазу с меньшим значением химического потенциала и энергетически невыгодного процесса образования поверхности или границы островка. В результате, свободная энергия образования зародыша как функция числа частиц в нем имеет максимум при определенном размере, называемом критическим размером. Этот максимум и есть активационный барьер нуклеации. Зародыши закритического размера, преодолевшие барьер за счет флуктуаций, в дальнейшем растут уже устойчиво. В настоящее время теория нуклеации стала основным методом исследования начального этапа формирования новой фазы на поверхности твердого тела.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Свободная энергия образования двумерного островка из i адатомов, выраженная в единицах $k_B T$, имеет вид

$$\Delta F(i) = 2\sqrt{ai} - i \ln(\zeta + 1) + \ln(\sigma n) \equiv \Delta F_0(i) + \ln(\sigma n) \quad (25)$$

Первое слагаемое в (25) есть энергия, потраченная на создание границы островка, второе – разность химических потенциалов атома на поверхности и в кристаллической фазе, третье – энтропийная поправка, связанная с вероятностью распределения n атомов по $n_0 = 1/\sigma$ адсорбционным местам. Энергетический параметр a имеет вид

$$a \equiv 4\sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \quad (26)$$

где ε - межфазовая энергия границы островка на единицу длины.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

По порядку величины ε можно оценивать как $\varepsilon \sim \gamma h$, где γ - поверхностная энергия осаждаемого материала, h - высота монослоя. Для большинства материалов параметр a при типичных ростовых температурах имеет значение 10 и более единиц. Выражение (26) записано для островка квадратной формы, для другой формы островка в (26) вместо 4 будет стоять константа формы (например, π для круглых островков). Очевидно, энтропийная поправка в (25) существенно понижает активационный барьер нуклеации, хотя и не дает вклада в зависимость энергии образования от числа частиц. Например, при $\sigma n = 10^{-3}$ разность ΔF и ΔF_0 в формуле (25) составляет 6.9 единиц. Без энтропийной поправки рассчитанная по классической формуле скорость нуклеации дает нереально низкие значения (так называемый парадокс Лоте и Паунда).

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Из (25) легко получить следующие формулы для основных параметров классической теории нуклеации:

$$F \equiv \Delta F(i_c) = \frac{a}{\ln(\zeta + 1)} + \ln(\sigma n) \quad (27)$$

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\zeta + 1)} \quad (28)$$

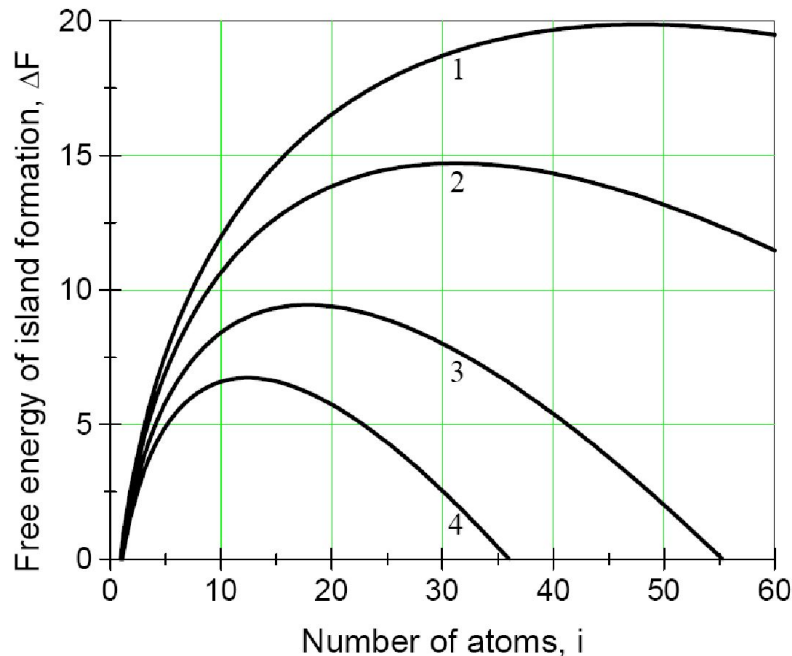
$$|\Delta F''(i_c)| = \frac{\ln^3(\zeta + 1)}{2a} \quad (29)$$

Здесь F – активационный барьер нуклеации, i_c – критический размер, $|\Delta F''(i_c)|$ – величина, определяющая полуширину свободной энергии образования зародыша Δi вблизи ее максимума: $\Delta i = 2/(\Delta F''(i_c))^{1/2}$.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Активационный барьер нуклеации $\Delta F(i)$ убывает при увеличении ζ , так как зарождение островков тем легче, чем больше метастабильность системы. Для данной комбинации материалов подложки и депозита активационный барьер нуклеации уменьшается при увеличении температуры, что объясняется увеличением интенсивности термодинамических флуктуаций.



Зависимость свободной энергии образования двумерного зародыша от числа частиц в нем при $\sigma n = 10^{-3}$, $a = 15$ и различных значениях пересыщения ζ : $\zeta = 0.75$ (1), 1 (2), 1.5 (3) и 2 (4).

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

При заданной свободной энергии образования зародышей вся ось размеров i делится на докритическую ($i < i_c - \Delta i$), прикритическую ($i_c - \Delta i < i < i_c + \Delta i$) и закритическую ($i > i_c + \Delta i$) области. Скорость нуклеации I определяется как число островков, зарождающихся на единице площади поверхности в единицу времени. При этом считается, что в докритической области постоянно поддерживается равновесное бoльцмановское распределение зародышей по размерам

$$f_e(i) = n \exp[-\Delta F(i)] \quad (30)$$

Функция распределения зародышей по размерам $f(i,t)$ подчиняется уравнению Зельдовича

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial i}; \quad I = -W^+(i) f_e \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{f}{f_e} \right) \quad (31)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Это уравнение имеет смысл уравнения непрерывности на оси размеров, где $I(i)$ – поток зародышей через точку i , $W^+(i)$ – число атомов, приходящих к границе островка из i атомов за единицу времени. Равновесным решением (31) является бoльцмановское распределение по размерам f_e . Стационарное решение (31) в прикритической области позволяет найти скорость нуклеации. Рассмотрим стационарное решение (31) f_s , соответствующее $I=\text{const}$, со следующими граничными условиями

$$f_s / f_e \rightarrow 1, i \rightarrow 0 ; f_s / f_e \rightarrow 0, i \rightarrow \infty \quad (32)$$

Интегрируя вторую формулу (31) при $I=\text{const}$ и используя второе граничное условие (32), получим

$$f_s(i) = I \exp[-\Delta F(i)] \int_i^{\infty} \frac{di'}{W^+(i')} \exp[\Delta F(i')] \quad (33)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Для выполнения первого граничного условия (32) необходимо, чтобы скорость нуклеации была равна

$$I = n \left[\int_0^{\infty} \frac{di}{W^+(i)} \exp[\Delta F(i)] \right]^{-1} \quad (34)$$

Чрезвычайно резкий максимум подинтегральной функции в (34) при $i=i_c$ позволяет вычислить интеграл методом Лапласа. В результате для I получим

$$I = n \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} W^+(i_c) \exp(-F) \quad (35)$$

где выражение под квадратным корнем иногда называют неравновесным фактором Зельдовича.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Для рассматриваемого случая нуклеации двумерных островков на поверхности функция $W^+(i)$ имеет вид, аналогичный (22)

$$W^+(i) = \frac{l_D}{t_D} \sqrt{\sigma n i^{1/2}} \quad (36)$$

где длина ступени l должна быть заменена на периметр островка $p_i = 4(\sigma i)^{1/2}$. Такая аппроксимация справедлива для решеточной модели в случае сильно локализованной адсорбции. Используя (27) – (29) и подставляя (36) в (35), находим окончательное выражение для скорости нуклеации двумерных островков

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi \sigma \tau_D}} (\zeta + 1) \ln^{1/2} (\zeta + 1) \exp \left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)} \right] \quad (37)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

В формуле (37) τ_D – характерное время роста островков, определяемое согласно

$$\tau_D = \frac{2t_D}{n_{eq} l_D \sqrt{\sigma}} \sim \frac{t_D}{\theta_{eq}} \quad (38)$$

Аналогичным образом можно получить скорость нуклеации трехмерных островков. Результат будет иметь вид

$$I \sim \frac{1}{\sigma \tau_D} \exp \left[-\frac{b}{\ln^2(\zeta + 1)} \right] \quad (39)$$

$$b = 16(\gamma / k_B T)^3 \sigma^3 (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2 / 3$$

где γ - поверхностная энергия депозита, ϕ - контактный угол.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Теория нуклеации

Время установления стационарного режима нуклеации в прикритической области t_s

$$t_s \sim \frac{1}{|F''(i_c)|W^+(i_c)} \quad (40)$$

И для плоских, и для трехмерных островков это время очень мало - не более 10^{-4} – 10^{-5} сек. Поэтому для практических расчетов вполне достаточно знать только скорость нуклеации, считая, что стационарное состояние мгновенно охватывает всю прикритическую область. Условием применимости классической теории нуклеации является сильное неравенство

$$\exp(F) \gg 1 \quad (41)$$

Это условие физически означает малость флуктуаций в прикритической области, которая обеспечивается большой высотой активационного барьера зародышеобразования.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

В закритической области диффузия в пространстве размеров, описываемая вторыми производными в уравнении Зельдовича, становится несущественна, так как все закритические островки растут уже устойчиво. В результате функция распределения закритических островков по размерам подчиняется уравнению первого порядка. В этом уравнении удобно выбрать такую переменную, связанную с размером островков, в терминах которой скорость латерального роста островково не зависит от их размера, а зависит только от времени. Если скорость присоединения адатомов к островку пропорциональна его периметру, то из (36) с учетом определения для τ_D (38) следует выражение для скорости роста закритических островков

$$\frac{di}{dt} = \frac{2}{\tau_D} i^{1/2} \zeta \quad (42)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Отсюда видно, что скорость роста не зависит от размера островка для переменной

$$r = \sqrt{\sigma i} \equiv \sqrt{\sigma} \rho ; \quad \rho = i^{1/2} \quad (43)$$

Здесь r есть длина стороны квадратного островка, ρ - размер островка, выраженный в единицах постоянной решетки. Для него из (42) получаем

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\zeta(t)}{\tau_D} \quad (44)$$

Таким образом, в терминах переменной ρ скорость роста закритических островков пропорциональна пересыщению адатомов с характерным временем латерального роста τ_D .

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

В случае механизма латерального роста, отличного от (42), всегда можно выбрать такую переменную ρ , для которой скорость роста не зависит от ρ . Например, если $di/dt \sim i^m$, то $\rho = i^{1-m}$.

Уравнение для функции распределения закритических островков по размерам $f(\rho, t)$ имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\zeta}{\tau_D} \frac{\partial f}{\partial \rho} \\ f(\rho, t = 0) = 0; f(\rho = 0, t) = f_s(t) = \frac{\tau_D I(\zeta(t))}{\zeta(t)} \end{cases} \quad (45)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Начальное условие к (45) очевидно: мы считаем, что в момент времени $t=0$ на поверхности нет островков. Граничное условие к (45) должно ставиться на границе прикритической и закритической областей. Однако, поскольку критический размер зародыша всегда мал (порядка нескольких десятков атомов), при рассмотрении роста закритических островков его можно положить равным нулю. Стационарная функция распределения при $\rho=0$ равна $\tau_D I / \zeta$. Это означает, что зародыши, рождающиеся с интенсивностью I , проходят через прикритическую область со скоростью $dp/dt = \zeta / \tau_D$. Решением уравнения (45) является функция распределения

$$f(\rho, t) = f_s(\zeta(\rho_*(t) - \rho)) \quad (46)$$

Здесь $\rho_*(t)$ – функция времени, полученная интегрированием уравнения (44).

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

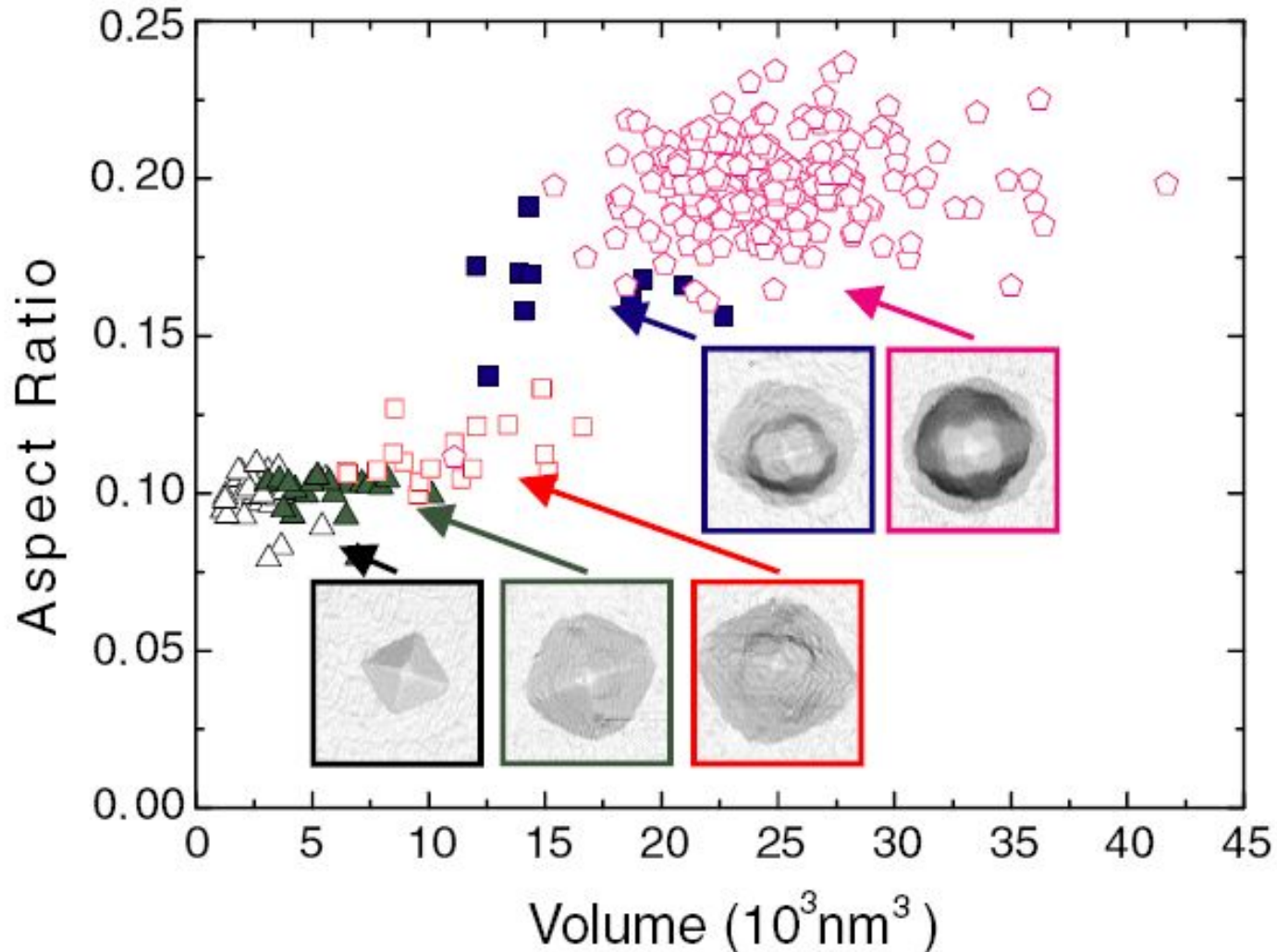
Начальное условие для $\rho_*(t)$ естественно выбрать следующим образом: размер ρ_* равен нулю в точке максимума пересыщения, когда островки зарождаются с максимальной интенсивностью. Это определение означает, что $\rho_*(t)$ описывает рост во времени наиболее представительного («среднего») размера островков, соответствующего максимуму функции распределения по размерам:

$$\rho_*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t_*}^t dt' \zeta(t') \quad (47)$$

Решение (46) позволяет утверждать, что функция распределения по размерам не меняет своей формы во времени и как единое целое перемещается по оси размеров ρ с постоянной для всех островков скоростью $\zeta(t)/\tau_D$, зависящей только от времени.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков



Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Именно для этого и была введена переменная ρ , для которой скорость роста не зависит от размера островка. Все характеристики функции распределения по размерам (поверхностная плотность, дисперсия по размерам и т.д.) определяются на стадии нуклеации, а уравнение (47) определяет закон движения спектра островков по размерам по оси размеров. Эволюция во времени среднего размера и распределения по размерам целиком определяется зависимостью от времени пересыщения адатомов. Для нахождения этой зависимости, необходимо привлечь уравнение материального баланса на поверхности подложки. На начальном этапе роста, когда степень заполнения поверхности островками мала, это уравнение имеет вид

$$\int_0^t dt' \left[J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right] = n(t) + n_{ISL}(t) \quad (48)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Правая часть (48) дает общее количество атомов, поступивших на единицу площади поверхности за время t с момента начала осаждения. Оно равно сумме концентрации адатомов $n(t)$ в момент времени t и числу атомов, находящихся в составе островков на единице площади поверхности $n_{ISL}(t)$. Последнюю величину можно выразить как через функцию распределения островков по размерам, так и через интенсивность зарождения и скорость роста островков:

$$n_{ISL}(t) = \int_0^{\infty} d\rho \rho^2 f(\rho, t) = \int_0^t dt' I(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \frac{\zeta(t'')}{\tau_D} \right]^2 \quad (49)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Эквивалентность двух форм записи (49) следует из (44) и (45). В терминах пересыщения адатомов (49) примет вид

$$\frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \zeta(t')] - 1 = \zeta(t) + G(t) \quad (50)$$

Здесь $G(t)$ – число атомов в островках, выраженное в единицах равновесной концентрации адатомов

$$G(t) = \frac{n_{ISL}(t)}{n_{eq}} \quad (51)$$

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

Величина Φ_{\max} по физическому смыслу равна максимальному идеальному пересыщению адатомов, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зарождения островков (приводим различные варианты записи Φ_{\max}):

$$\Phi_{\max} \equiv \frac{J\tau_A}{n_{eq}} - 1 = \frac{V\tau_A}{\theta_{eq}} - 1 = \frac{V}{v_A} \exp\left(\frac{E_A + \Lambda}{k_B T}\right) - 1 \quad (52)$$

Здесь учтены приведенные ранее формулы для равновесной плотности адатомов n_{eq} , времени жизни адатома на поверхности τ_A и скрытой теплоты конденсации Λ . Максимальное идеальное пересыщение является важнейшим управляющим параметром ростового процесса. Согласно (52), для данной системы материалов оно определяется температурой поверхности T и скоростью осаждения V .

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Независимый рост островков

На стадии независимого роста островков степень заполнения ими подложки $g(t)$ равна

$$g(t) = \sigma n_{ISL}(t) = \theta_{eq} G(t) \quad (53)$$

Это выражение справедливо только при малых $g(t)$. Слияние островков наступает тогда, когда $g(t)$ возрастает до величины, сравнимой с единицей.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Освальдовское созревание

Стадия освальдовского созревания является поздней стадией фазового перехода. В случае тонких пленок она имеет место только при достаточно слабых источниках осаждения или в режимах с остановкой роста, когда на стадии независимого роста островков пересыщение адатомов уменьшается до нуля, поскольку островки растут именно за счет потребления адатомов с поверхности. Для достаточно больших островков может происходить смена режима роста, то есть скорость роста островков может отличаться от (44). Новых островков при этом больше не рождается. Сформированный на стадии нуклеации спектр островков по размерам движется вправо по оси размеров, однако начинает возрастать и критический размер i_c , определяемый формулой (28), где при $\zeta \rightarrow 0$ критический размер стремиться к бесконечности. Это означает, что на некотором этапе роста критический размер может догнать перемещающийся по оси размеров спектр островков.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Оствальдовское созревание

Поскольку островки докритического размера распадаются, а закритического – растут, на данном этапе в системе возникает особого рода взаимодействие, передающиеся через обобщенное диффузионное поле. Оно приводит к тому, что большие островки начинают расти за счет распада меньших. Этот процесс и называется *Оствальдовским созреванием*.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Оствальдовское созревание

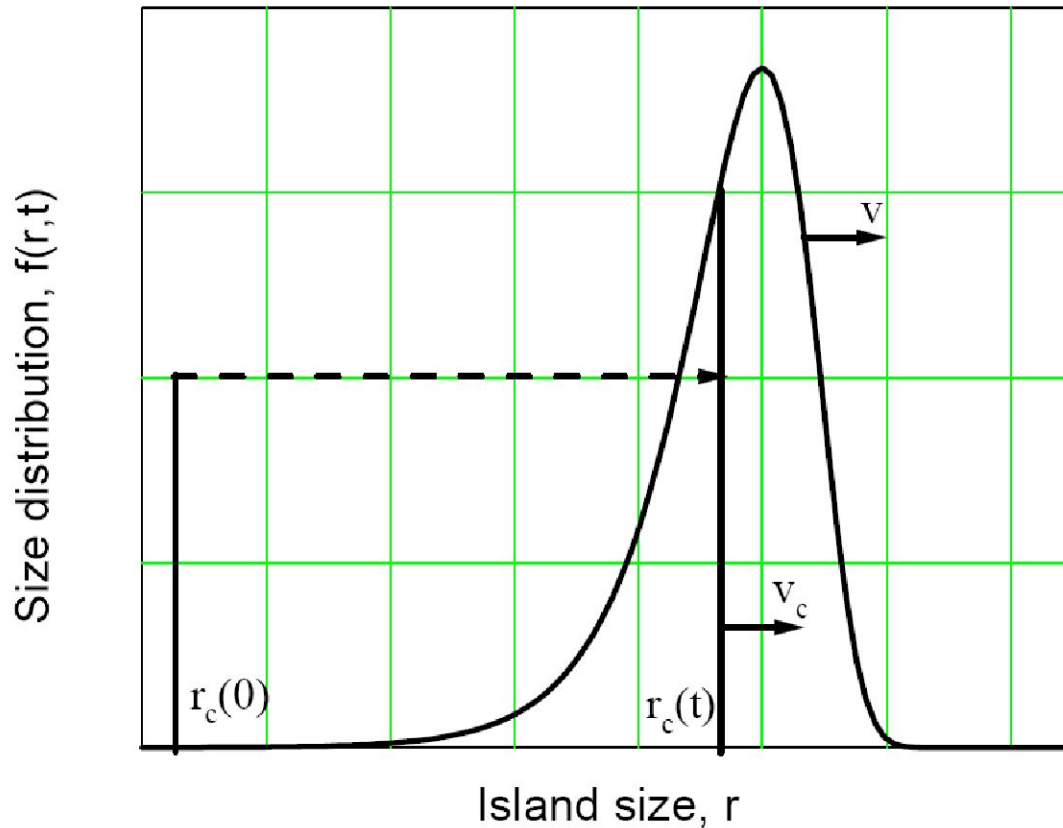
Для того, чтобы стадия оствальдовского созревания наблюдалась, в случае сингулярной поверхности необходимо, чтобы поверхностная плотность островков N и их средний размер r^* по окончании стадии независимого роста (когда $\zeta \rightarrow 0$) удовлетворяли неравенствам

$$[r_* + \lambda]^{-2} < N < r_*^{-2} \quad (54)$$

где λ – диффузионная длина адатома (21). Если $N > r_*^{-2}$, то островки сольются раньше, чем наступит стадия Оствальдовского созревания. Если, напротив, $N < [r_* + \lambda]^{-2}$, то атомы десорбируются с поверхности и не смогут участвовать в диффузионном процессе.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Оствальдовское созревание



Схематическое изображение процесса Оствальдовского созревания. Если скорость роста островков v меньше скорости роста критического размера v_c , то он догонит движущийся вправо по оси размеров спектр. При этом все островки размера $r < r_c$ испаряются, а островки с $r > r_c$ вырастут.

Зарождение и рост островков на поверхности твердого тела

Освальдовское созревание

Поскольку в дальнейшем будут в основном рассматриваться вопросы, связанные с эпитаксиальным выращиванием тонких пленок и наноструктур, для которого типичны большие скорости осаждения и высокие плотности островков, нас обычно не будет интересовать стадия Освальдовского созревания. В рассматриваемых ниже проблемах определенный тип взаимодействия между островками (прямое слияние, упругое взаимодействие, передаваемое через подложку и т.п.) всегда наступает раньше, чем стадия Освальдовского созревания, то есть осуществляется режим с $N > r^{*-2}$.

Формирование сплошной пленки

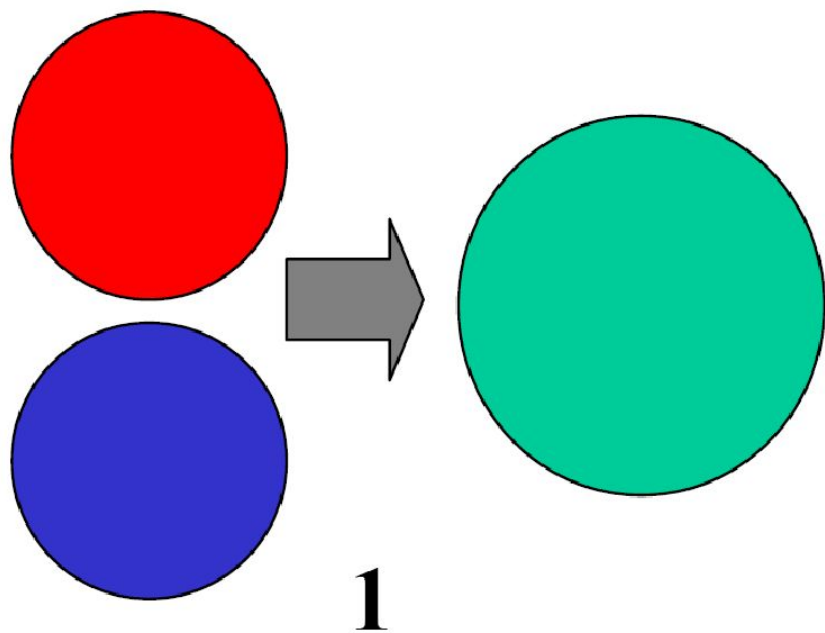
Слияние островков. Модель Колмогорова

После завершения стадии независимого роста островков начинается их слияние (иначе - коалесценция), в результате которого на поверхности и образуется сплошная пленка. Вначале процесс коалесценции носит характер парного столкновения островков, затем, по мере увеличения степени заполнения, начинают происходить множественные столкновения трех, четырех и т.д. островков. Рассматривают два основных механизма коалесценции: жидкокапельная и твердофазная. В случае жидкокапельной коалесценции сливающиеся островки ведут себя подобно каплям жидкости, то есть из двух маленьких островков образуется один островок большего размера, но той же формы, что и маленькие. В случае твердофазной коалесценции сливающиеся островки ведут себя подобно кристаллам, то есть при соприкосновении островков их рост в местах соприкосновения прекращается, а в других местах продолжается прежним образом.

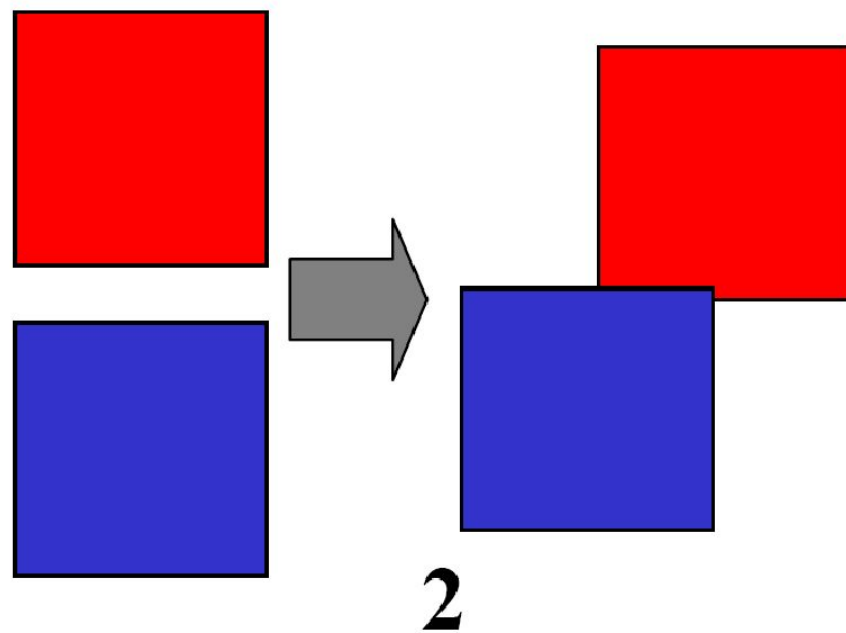
Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

жидкокапельная коалесценция



твердофазная коалесценция



Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

Жидкокапельная коалесценция двумерных островков за счет их бокового роста описывается в рамках кинетической модели для функции распределения островков по размерам, где парная коалесценция описывается моделью Смолуховского (определяются основные характеристики ансамбля островков на стадии коалесценции, в частности функция распределения островков по размерам, поверхностная плотность и степень заполнения подложки островками). Согласно этой модели в результате коалесценции плотность островков достигает максимума при некотором значении степени заполнения. В частности, при постоянном ядре коагуляции этот максимум достигается при заполнении, примерно равном 0,38.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

При росте тонких пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии и его разновидностями в подавляющем большинстве случаев наблюдается твердофазный механизм коалесценции. Для теоретического исследования твердофазной коалесценции широко используется геометрико – вероятностная модель Колмогорова. В иностранной литературе эту модель иногда называют моделью Колмогорова - Авраами или Колмогорова – Джонсона – Мейла - Авраами (КJМА), по имени ученых, получивших аналогичные результаты несколько позднее.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

Теория кристаллизации Колмогорова справедлива в рамках следующих предположений:

- 1) Зародыши кристалла возникают с одинаковой вероятностью во всех точках системы, свободных от кристалла, с интенсивностью $I(t)$, зависящей только от времени; рождающиеся зародыши имеют нулевой размер.
- 2) Все зародыши имеют одинаковую форму и ориентацию.
- 3) Скорость роста зародышей в терминах их линейного размера r зависит только от времени и не зависит от размера зародыша:
 $v = dr/dt = v(t)$.
- 4) Пренебрегается влиянием границ.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

Функции $I(t)$ и $\nu(t)$ являются внешними функциями модели, то есть в рамках самой модели никак не определяются.

В двумерном случае площадь зародыша есть cr^2 , где r – линейный размер (радиус) зародыша, c – константа формы.

Формула Колмогорова для степени заполнения поверхности двумерной пленкой $Z(t)$ в момент времени t имеет вид

$$Z(t) = 1 - \exp\left[-c \int_0^t d\tau I(\tau) r^2(\tau, t)\right] \equiv 1 - \exp[-g(t)] \quad (55)$$

Здесь $r(\tau, t)$

$$r(\tau, t) = \int_{\tau}^t dt' \nu(t') \quad (56)$$

есть текущий линейный размер зародыша, родившегося в момент времени τ .

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

В формулу (55) входит функция $g(t)$ – степень заполнения поверхности островками в отсутствие коалесценции, то есть если все сросшиеся островки вновь раздвинуть. Поскольку при независимом росте островков считается, что критический размер зародыша стремится к нулю, то интенсивность зарождения в модели Колмогорова в точности равна интенсивности нуклеации, определяемой формулой (37). Константа формы c для квадратных островков равна 1. Далее, для скорости роста $\nu(t)$ из (43), (44) следует $\nu(t) = \sigma^{1/2} \zeta(t) / \tau_D$. Следовательно, $g(t)$ в формуле (55) в случае двумерного роста квадратных островков определяется формулой (53) с $n_{ISL}(t)$ в виде (49). Результаты для стадии независимого роста островков при малых степенях заполнения получаются из (55) разложением экспоненты в ряд: $Z(t) \approx g(t)$.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

Теория Колмогорова позволяет найти и другие динамические характеристики растущей пленки с учетом коалесценции островков. В частности, для периметра границы двумерного кристалла, приходящегося на единицу площади поверхности подложки из (55) получаем

$$P(t) = \frac{1}{v(t)} \frac{dg}{dt} \exp[-g(t)] \quad (57)$$

На стадии независимого роста островков их общий периметр увеличивается, а на стадии коалесценции, наоборот, уменьшается. Поэтому время начала непосредственного слияния островков друг с другом t_c можно определить как точку максимума $P(t)$: $P'(t_c)=0$.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

Приведем выражения для степени заполнения поверхности двумерной пленкой в некоторых частных случаях.

1) Постоянное зарождение и постоянная скорость роста островков ($I=\text{const}$, $\nu=\text{const}$):

$$Z(t) = 1 - \exp\left[-(V_{ML}t)^3\right]; \quad V_{ML} = \left(\frac{c}{3}I\nu^2\right)^{1/3} \quad (58)$$

При постоянных I и ν колмогоровская экспонента содержит третью степень времени, а скорость формирования монослоя V_{ML} по порядку величины равна $(I\nu^2)^{1/3}$.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

2) Мгновенное зарождение, постоянная скорость роста островков ($I=N\delta(t)$, $v=\text{const}$, где $\delta(t)$ – дельта-функция, N – поверхностная плотность островков):

$$Z(t) = 1 - \exp\left[-(V_{ML}t)^2\right]; \quad V_{ML} = \sqrt{cNv} \quad (59)$$

В случае мгновенного зарождения и постоянной скорости латерального роста колмогоровская экспонента содержит вторую степень времени. Скорость формирования монослоя по порядку величины равна произведению скорости латерального роста и квадратного корня поверхностной плотности островков.

Формирование сплошной пленки

Слияние островков. Модель Колмогорова

3) Мгновенное зарождение, закон роста $r \sim t^{1/2}$ ($I = N\delta(t)$, $v = r_0/(t_0 t)^{1/2}$):

$$Z(t) = 1 - \exp(-V_{ML}t) ; \quad V_{ML} = 4c \frac{Nr_0^2}{t_0} \quad (60)$$

При мгновенном зарождении и $v \propto t^{-1/2}$ колмогоровская экспонента содержит t в первой степени, скорость формирования монослоя по порядку величины равна $N\sigma/t_0$, где t_0 – характерное время латерального роста островков.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Теоретическое исследование трехмерного роста пленки представляет собой достаточно сложную задачу. Законченной теории трехмерного роста в настоящий момент не существует, однако есть несколько моделей, позволяющих в какой-то мере описать основные закономерности ростового процесса.

В модели пирамидального роста предполагается, что в каждой точке сформировавшегося на поверхности двумерного слоя немедленно начинается рост вверх с постоянной скоростью, пропорциональной скорости осаждения. В такой модели после слияния островков образуется стационарный, не зависящий от времени рельеф пленки. При этом удастся рассчитать не только шероховатость поверхности пленки, но и автокорреляционную функцию шероховатостей, которая определяет интенсивность рассеянного света.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Достаточно много работ, посвященных моделированию роста в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, используют различные варианты нелинейных диффузионных уравнений на искривленной поверхности для локальной высоты пленки $h(r,t)$. В этом случае обычно предполагается отсутствие десорбции. Если морфология поверхности контролируется адсорбционно-десорбционными процессами, $h(r,t)$ подчиняется уравнению Кардара-Паризи-Занга. В ряде работ развивалась микроскопическая кинетика трехмерного роста, основанная на модели решеточного газа с учетом латеральных взаимодействий и элементарных процессов адсорбции, десорбции, диффузии и межслойных переходов.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

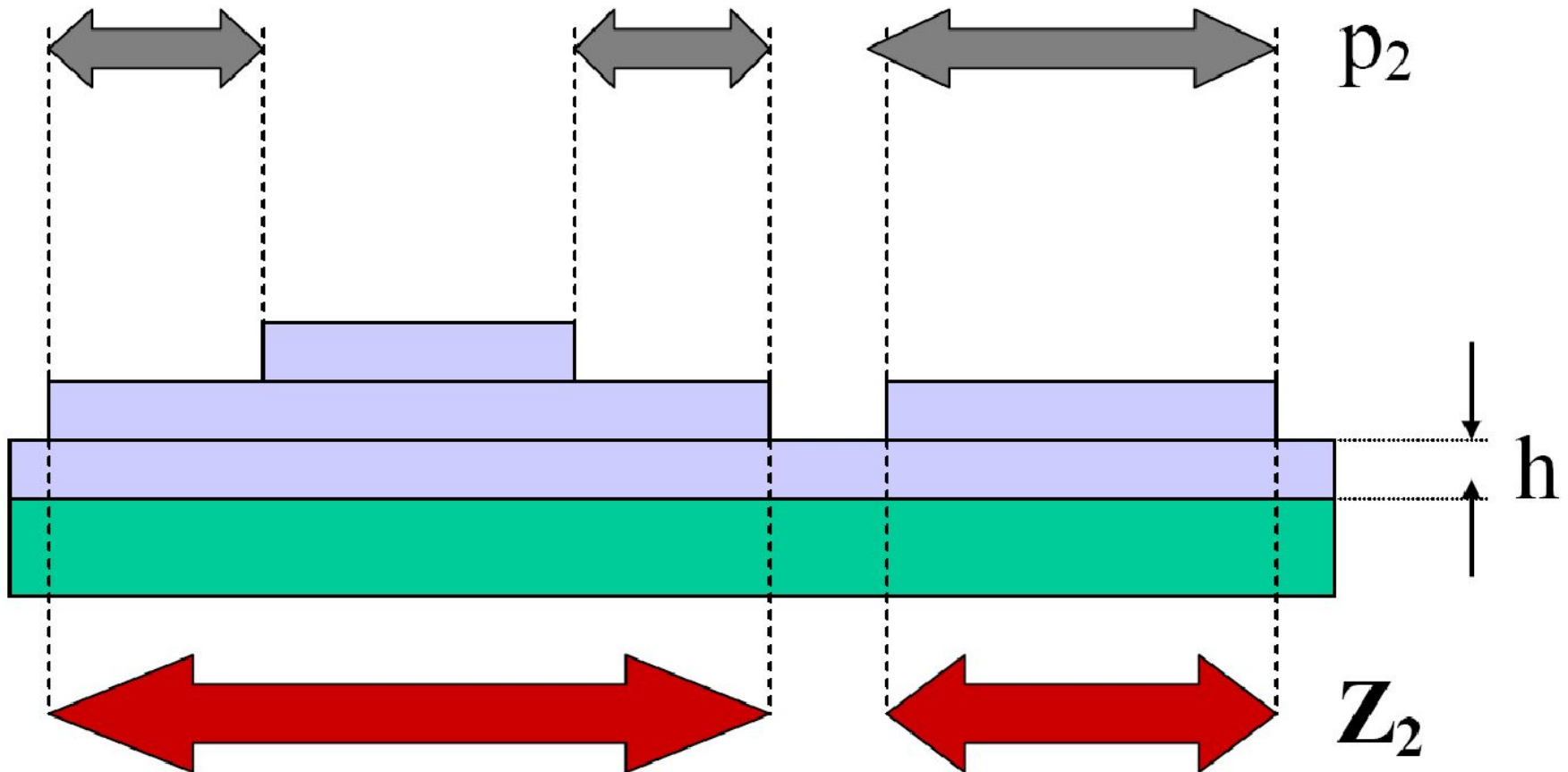
В случае двумерного механизма роста слоев теоретическое рассмотрение удобно проводить на основе модели обобщенной модели Кашиева. Допустим, что трехмерная поверхность пленки сформирована в результате двумерного роста слоев друг на друге. Подчеркнем, что речь идет именно о полислоном, а не о чисто послойном росте Франка – ван-дер-Мерве, то есть для начала формирования верхнего слоя отнюдь не требуется полного заполнения предыдущего слоя. Обозначим степени заполнения поверхности подложки слоями $l=1,2,3\dots$ в момент времени t как $Z_1(t)$, $Z_2(t)$, $Z_3(t)$ В отсутствие вакансий и нависания слоев друг над другом функции

$$p_l(t) = Z_l(t) - Z_{l+1}(t) \quad (Z_0 \equiv 1) \quad (61)$$

являются вероятностями нахождения точки трехмерной поверхности пленки на высоте $H_l=lh$ (h – высота монослоя). В частности, $p_0(t)=1-Z_1(t)$ есть вероятность нахождения на поверхности подложки.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки



Полислойная модель роста: Z_2 – степень заполнения поверхности вторым слоем пленки, $p_2 = Z_2 - Z_3$ – вероятность нахождения точки поверхности пленки на высоте второго монослоя.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Очевидно, в любой момент времени $\sum_l p_l(t) = 1$ Средняя высота $H(t)$ и шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$, выраженные в единицах высоты монослоя, в этом случае определяются первым и вторым центрированным моментом вероятностей распределения по высоте $p_i(t)$:

$$H(t) = \sum_{l=1}^{\infty} l p_l(t) ; \quad R_H^2(t) = \sum_{l=1}^{\infty} l^2 p_l(t) - H^2(t) \quad (62)$$

В отсутствие вакансий степени заполнения поверхности слоями $l+1$ и l связаны между собой интегральными соотношениями

$$Z_{l+1}(t) = \int_0^t dt' F_{l+1}(t-t') Z_l(t'), \quad l \geq 1 \quad (63)$$

$$Z_1(t) = 1 - \exp[-g_1(V_1 t)] \quad l=1 \quad (64)$$

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Функции $F_2(t)$, $F_3(t)$... определяются согласно

$$F_{l+1}(t) = \frac{dY_{l+1}(t)}{dt}, \quad l \geq 1 \quad (65)$$

Функции $Y_2(t)$, $Y_3(t)$... описывают кинетику двумерного роста верхних слоев при условии полного заполнения предыдущего:

$Y_{l+1}(t) = Z_{l+1}(t) \Big|_{Z_l=1}$ Их можно представить в виде:

$$Y_l(t) = 1 - \exp[-g_l(V_l t)], \quad l \geq 2 \quad (66)$$

Функции $g_l(V_l t)$, как и в (55), определяют механизм двумерного роста слоев l при условии полного заполнения предыдущего. Все $g_l(x)$ удовлетворяют условиям $g_l(0)=0$ и $g_l(\infty)=\infty$. Величины V_l есть характерные скорости формирования слоев l в МС/сек.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Не конкретизируя пока вид этих функций, предположим только, что $g_1 \neq g_2 = g_3 = g_4 = \dots \equiv g_*$ и $V_1 \neq V_2 = V_3 = V_4 = \dots \equiv V_*$. Такая «двухуровневая» модель является простейшей моделью бездислокационной гетероэпитаксиальной системы. Применяя к (63) преобразование Лапласа по переменной t и используя (61), для лаплас-образов вероятностей распределения по высоте в двухуровневой модели получим

$$p_l(\omega) = \frac{(1 - \varphi_1(\omega))(1 - \varphi_*(\omega))^{l-1} \varphi_*(\omega)}{\omega} \quad (67)$$

$$\varphi_1(\omega) \equiv \omega \int_0^{\infty} dt \exp[-\omega t - g_1(V_1 t)] \quad (68)$$

$$\varphi_*(\omega) \equiv \omega \int_0^{\infty} dt \exp[-\omega t - g_*(V_* t)]$$

где ω - переменная, лаплас-сопряженная t .

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Формулы обращения для средней высоты и шероховатости следуют из (67) и (62):

$$H(t) = \int_0^t dt' \Psi_*(t-t') Z_1(t') \quad (69)$$

$$R_H^2(t) = 2 \int_0^t dt' \Psi_*(t-t') H(t') - H^2(t) - H(t) \quad (70)$$

где $\Psi_*(t)$ есть лаплас-оригинал функции $1/\varphi_*(\omega)$. Решения для средней высоты и шероховатости поверхности пленки представимы в явном виде для случая $g_*(V_*t) = V_*t$ при произвольной зависимости $g_1(V_1t)$.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Точный результат, следующий из (69), (70) при $\varphi_*(\omega) = \omega/(\omega+V_*)$ имеет вид

$$H(t) = 1 - \exp[-g_1(V_1t)] - \nu A_1(V_1t) + V_*t \quad (71)$$

$$R_H^2(t) = [Z_1(V_1t) - 2\nu A_1(V_1t) + 2V_*t] \exp[-g_1(V_1t)] + \nu A_1(V_1t) [\nu A_1(V_1t)(2B_1(V_1t) - 1) - 1] + V_*t \quad (72)$$

где $\nu \equiv V_*/V_1$. Функции $A_1(x)$ и $B_1(x)$ определяются выражениями

$$A_1(x) = \int_0^x dx' \exp[-g_1(x')] ; \quad B_1(x) = \frac{1}{A_1^2(x)} \int_0^x dx' x' \exp[-g_1(x')] \quad (73)$$

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Из (71) и (72) следует, что после заполнения первого слоя (начиная с момента времени $t_1 \sim 1/V_1$) скорость вертикального роста пленки равна V_* , а квадрат шероховатости равен средней высоте: $R_H^2(t) = H(t) = V_* t$. Как известно, такая зависимость характерна для пуассоновского распределения по высоте. Действительно, при $g_1 = g_* = V_* t$, $\varphi_1(\omega) = \varphi_*(\omega) = \omega / (\omega + V_*)$ и из (67) после обратного преобразования Лапласа получим, что распределение по высоте в точности пуассоновское:

$$p_l(t) = \frac{(V_* t)^l}{l!} \exp(-V_* t) \quad (74)$$

Следовательно, для механизма двумерного роста всех слоев, когда во всех слоях степень заполнения без учета коалесценции растет линейно со временем, имеет место пуассоновский рельеф трехмерной поверхности, при котором в любой момент времени квадрат шероховатости равен средней высоте пленки.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Как видно из (60), такой механизм двумерного роста слоев, и, следовательно, пуассоновский трехмерный рельеф осуществляется при мгновенном зарождении островков и латеральном росте по закону $v \sim 1/t^{1/2}$. Пуассоновская структура поверхности характерна для формирования пленок при очень низких температурах поверхности, когда мала диффузия адатомов. Тогда атомы, попавшие из газообразной фазы на островок предыдущего слоя, не успевают встраиваться в ступень, образованную его границей, а формируют участки верхнего слоя.

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

Для произвольных механизмов роста первого и верхних слоев, используя разложение выражения (68) в ряд при малых ω/V_1 и ω/V_* , можно получить асимптотические решения для средней высоты и шероховатости при больших t . Они содержат не зависящие от времени слагаемые и слагаемые, пропорциональные t ; последние и определяют асимптотическую структуру поверхности:

$$H(t) \rightarrow \frac{V_* t}{A_*(\infty)} ; \quad R_H^2 \rightarrow [2B_*(\infty) - 1] \frac{V_* t}{A_*(\infty)} \quad (75)$$

$$A_*(\infty) = \int_0^{\infty} dx' \exp[-g_*(x')] \quad (76)$$

$$B_*(\infty) = \frac{1}{A_*^2(x)} \int_0^{\infty} dx' x' \exp[-g_*(x')]$$

Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

В отличие от случая диффузионного механизма роста верхних слоев, теперь скорость вертикального роста пленки равна $V_*/A_*(\infty)$. Отношение квадрата шероховатости поверхности пленки к ее средней высоте определяется параметром планарности

$$q_\infty \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{R_H^2(t)}{H(t)} \right] = 2B_\infty - 1 \quad (77)$$

В частности, в случае $g_* = (V_* t)^m$ интегралы (76) сводятся к гамма-функциям, при этом величина q_∞ является функцией показателя степени m

$$q_\infty(m) = \frac{2m\Gamma(2/m)}{\Gamma^2(1/m)} - 1 \quad (78)$$

Значение q_∞ быстро убывает с ростом m : $q_\infty(1)=1$, $q_\infty(2)=0.274$, $q_\infty(3)=0.132$, \rightarrow «выглаживание» поверхности пленки.

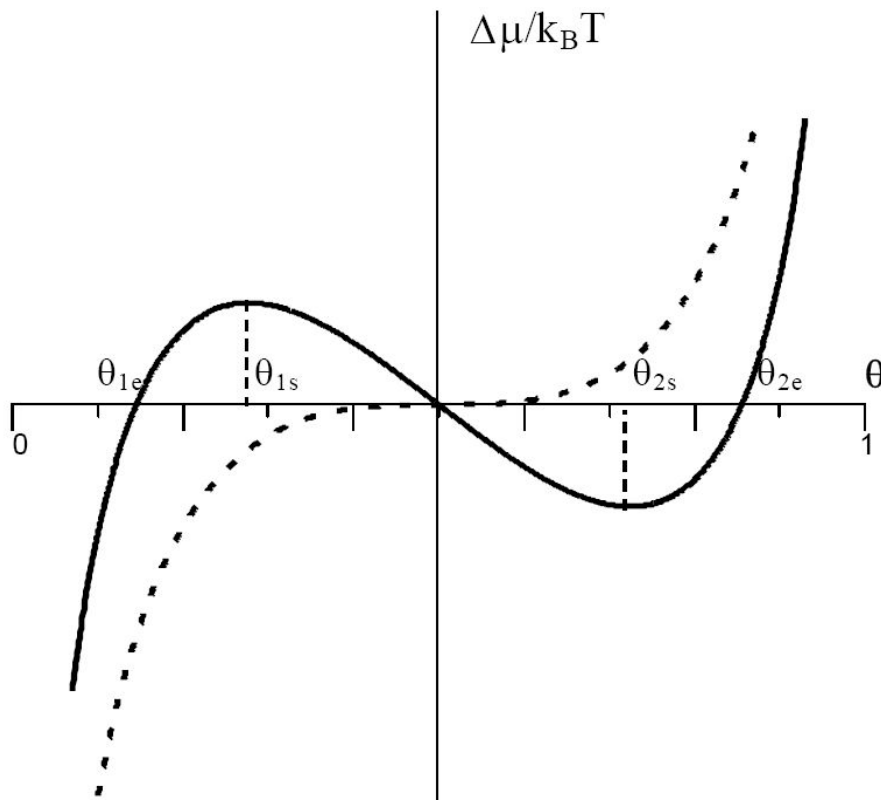
Формирование сплошной пленки

Трехмерный рост пленки

При чисто послойном росте Франка – ван-дер-Мерве в (61), (62) достаточно рассматривать лишь соседние слои с $k=0$ и $k=1$, при этом $p_0(t)=1-Z(t)$, $p_1(t)=1-Z(t)$, $H(t)=Z(t)$, $R_H(t)=Z(t)[1-Z(t)]$ и процесс заполнения слоев друг на друге периодически повторяется. Следовательно, шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$ является периодической функцией времени с периодом, равным скорости роста монослоя $t_{ML}=1/V_{ML}$. Именно эта периодическая зависимость приводит к осцилляциям сигнала от дифракции быстрых электронов на отражение, используемым для контроля состояния поверхности непосредственно в процессе роста методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в частности, для калибровки скорости роста.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад



Изложенная выше картина роста относится к классическому случаю формирования островков из пересыщенного разреженного газа адатомов. Рассмотрим теперь случай двумерной пленки, когда начальное пространственно-однородное состояние с заполнением θ_0 находится вблизи граница спинодали θ_{1s} . Здесь возможны две ситуации:

- 1) точка θ_0 вблизи, но левее θ_{1s} (сильнометастабильная система) и
- 2) θ_0 внутри спинодали ($\theta_{1s}; \theta_{2s}$).

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

В случае сильнометастабильной системы адатомов характер фазового перехода существенно изменяется по сравнению с классическим механизмом нуклеации. Во-первых, радиус корреляций в системе при приближении к θ_{1s} может превосходить средний размер островков. Во-вторых, термодинамические флуктуации настолько сильны, что распределение зародышей по размерам даже в докритической области не может быть равновесным. В третьих, меняется внутренняя структура самих зародышей, поэтому трудно пользоваться понятиями межфазовой энергии и границы зародыша. В случае, когда начальное пространственно-однородное состояние находится внутри спинодали, система адатомов является абсолютно неустойчивой, и термодинамические флуктуации приводят к нарастанию периодических осцилляций плотности вещества. При этом, по крайней мере в начале процесса спинодального распада, вообще невозможно разделить систему на разреженную и плотную подсистемы.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Для описания фазового перехода в таких условиях требуется применение иных теоретических подходов, чем для слабометастабильных систем. Здесь обычно используются континуальные модели, рассматривающие фазовый переход как релаксацию скалярного поля $s(r,t) \equiv 2\theta(r,t) - 1 = 2\Delta\theta(r,t)$, зависящего от координаты в плоскости подложки и времени. Общий вид релаксационного уравнения для $s(r,t)$ имеет вид

$$\tau \frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta s} + f_* \quad (79)$$

где τ – кинетический коэффициент размерности времени, F – свободная энергия системы в единицах $k_B T$, приходящаяся на один узел двумерной решетки, представляемая в виде функционала от s , f_* – случайная сила, описывающая термодинамические флуктуации.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Изменение F при постоянной температуре T и числе узлов N_0 $dF = \mu d\theta$. Отсюда следует представление для функционала $F[s]$ в рассматриваемом случае

$$F[s] = \int d\vec{r} \left[\frac{R_s^2}{2} (\nabla s)^2 + E(s) \right] \quad (80)$$

Здесь R_s есть масштабный фактор, зависящий от вида потенциала притяжения атомов, а функция $E(s)$ определяется формулой

$$E(s) = \frac{1}{k_B T} \int ds \mu(s) \quad (81)$$

где $\mu(s)$ -химический потенциал решеточного газа (9) при $s=2\Delta\theta$, отсчитанный от своего равновесного значения и выраженный в тепловых единицах

$$\mu(s) = -\frac{\varphi}{2} s + \ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right) \quad (82)$$

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Из (79)-(82) следует нелинейное уравнение для s вида

$$\tau \frac{\partial s}{\partial t} = R_s^2 \Delta s - \mu(s) + f_* \quad (83)$$

Химический потенциал (83) имеет разное поведение вблизи точки своего максимума $s_0 = -(1-4/\varphi)^{1/2}$, соответствующей левой границе спинодали, и точки $s=0$, соответствующей нахождению системы внутри спинодали. В окрестности s_0 $\mu(s) = a - b(s-s_0)^2$ (константы a и $b > 0$), откуда при соответствующем масштабировании переменных в (83) получим уравнение для $u = s - s_0$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + 2(u^2 - 1) + f_* \quad (84)$$

Это уравнение описывает поведения сильнометастабильных систем вблизи границы спинодали.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Скорость зарождения островков зависит от пересыщения как

$$I(\zeta) = I(\zeta_{\max}) \exp\left[-const(\zeta_{\max} - \zeta)^2\right] \quad (85)$$

В окрестности точки $s=0$ химический потенциал ведет себя как $\mu(s) = 2[-(\varphi/4-1)s + s^3/3]$. Уравнение для s в спинодальной области при соответствующем масштабировании имеет вид

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \Delta s + s(s_*^2 - s^2) + f_* \quad (86)$$

где величины $s_* = \pm(3(\varphi/4-1))^{1/2}$ описывают в данном приближении значения параметра порядка находящихся в равновесии фаз. Это уравнение показывает, что в спинодальной области флуктуации плотности нарастают, поскольку уже в линейном приближении (86) имеет периодические решения. Расслоение начального пространственно-однородного состояния с $s=0$ на фазы с $s = \pm s_*$ имеет характер нарастающих периодических осцилляций плотности, вначале линейных, а затем нелинейных.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Можно также обобщить модель двумерного решеточного газа на случай зависящих от времени чисел заполнения узлов $\alpha_i(t)$.

Самосогласованные уравнения для заполнения узлов i в момент времени t $\theta_i(t) = \langle a_i \rangle_t$ учитывают диффузию и латеральные взаимодействия адатомов:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{1}{4t_D} \sum_j \left[(1 - \theta_i) \theta_j \exp[-\varphi \theta_j] - (1 - \theta_j) \theta_i \exp[-\varphi \theta_i] \right] + \frac{1}{\tau_A} (b + 1) (\theta_0 - \theta_i) \quad (87)$$

Здесь φ – константа взаимодействия, t_D – диффузионное время адатома, τ_A – время жизни адатома на поверхности, эти параметры имеют тот же смысл, что и в выражениях (4), (17), (20) соответственно. Величина $b \equiv J\sigma\tau_A$ определяет пространственно-однородное решение (87) ленгмюровского типа $\theta_i = \theta_0 = b/(1+b)$.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Сумма по j в (87) ведется по ближайшим соседям узла i . Эта сумма представляет собой нелинейный диффузионный оператор, суммирующий вероятности диффузионных прыжков из узлов j в i и наоборот. Множители $(1-\theta_j)$ учитывают запрет на нахождение более чем одного атома в одном узле: при $\theta_i=1$ вероятность прыжка в узел i равна нулю, так как он занят (отталкивание). Множители $\exp[-\varphi\theta_j]$ учитывают притяжение между атомами: чем больше заполнение поверхности вблизи узла i , тем сложнее осуществить прыжок из этого узла, в приближении среднего поля заполнение вблизи i заменяется его значением в самом узле i . Диффузионный оператор в (87) линеаризуется в случае $\theta_i \rightarrow 0$ (разреженная система) и $\varphi \rightarrow 0$ (отсутствие притяжения).

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Уравнение (87) сохраняет среднее по поверхности значение плотности адатомов θ_0 . Континуальное приближение (87) получается разложением θ_j в ряд по постоянной решетки $a=\sqrt{\sigma}$ с удержанием членов первого и второго порядка по a :

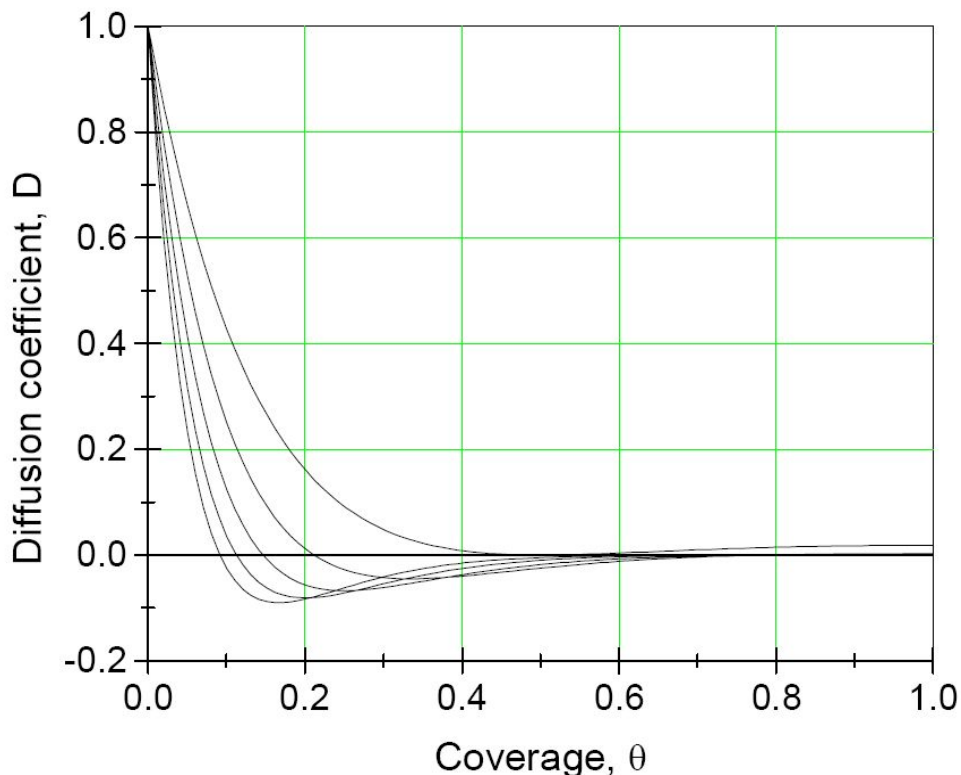
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [D(\theta) \nabla \theta] + \theta_0 - \theta \quad (88)$$

Зависящий от заполнения решетки коэффициент диффузии имеет вид

$$D(\theta) = (1 - \varphi\theta + \varphi\theta^2) \exp(-\varphi\theta) \quad (89)$$

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад



Коэффициент диффузии $D(\theta)$ при различных значениях $\phi = 4; 6; 8; 10$ и 12 . С увеличением ϕ функция $D(\theta)$ опускается вниз, тем самым расширяется спинодальная область

Функция $D(\theta)$ при различных ϕ всегда положительна выше T_c , а при $T < T_c$ обращается в ноль на границах спинодали θ_{1s} , θ_{2s} и отрицательна внутри спинодали. Это означает, что в спинодальной области имеет место так называемая восходящая диффузия, когда диффузионный поток направлен не в сторону уменьшения, а в сторону увеличения плотности. Такая аномальная диффузия осуществляется благодаря притяжению частиц, которое внутри спинодали превалирует над обычным диффузионным размытием.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Уравнение (89) является примером уравнения типа «диффузия плюс реакции». Однако обычно в уравнениях «диффузия плюс реакции», описывающих формирование пространственно - упорядоченных структур, нелинейным является реакционный член, а диффузионный член линеен, тогда как в (89) нелинейным является именно диффузионный оператор.

Рассмотрим стационарное решение уравнения (88) в одномерном случае, который особенно прост для анализа. Обозначив как $\eta \equiv \theta - \theta_0$ отклонение от пространственно-однородного решения, запишем стационарное уравнение (88) в форме

$$\frac{d}{dx} \left[D(\theta_0 + \eta) \frac{d\eta}{dx} \right] = \eta \quad (90)$$

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Будем считать, что точка θ_0 лежит внутри спинодали. Уравнение (90) с $D(\theta)$ в виде (89) имеет первый интеграл

$$K = \left[D(\theta_0 + \eta) \frac{d\eta}{dx} \right]^2 + U(\eta) \quad (91)$$

$$U(\eta) = -2 \int_0^\eta d\eta' \eta' D(\theta_0 + \eta) = 2 \exp(-\varphi\theta_0) [(\eta^3 + a\eta^2 + \varphi c\eta + c) \exp(-\varphi\eta) - c] \quad (92)$$

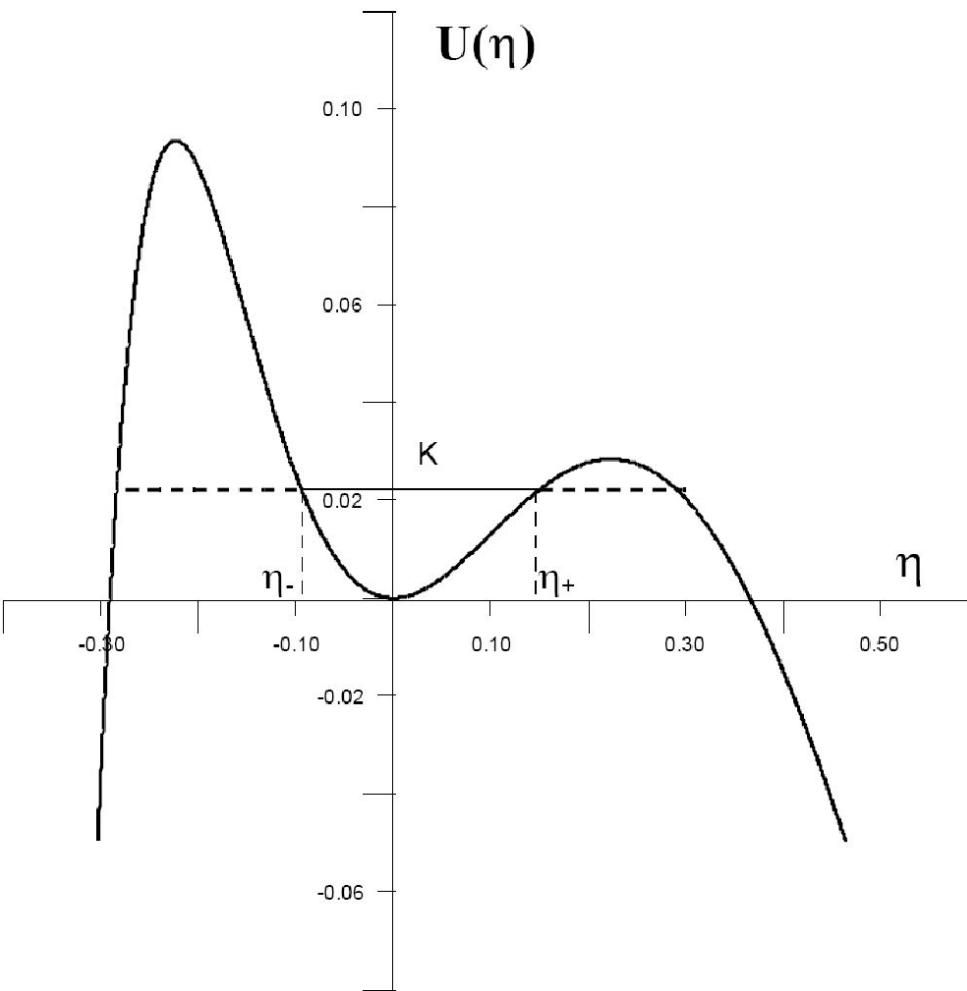
Константы a и c выражаются через пространственно-однородное заполнение θ_0 :

$$a \equiv [3 + \varphi(2\theta_0 - 1)] / \varphi,$$

$$b \equiv [6 - \varphi + 4\varphi\theta_0 + \varphi^2\theta_0(\theta_0 - 1)] / \varphi^3.$$

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад



Функция $U(\eta)$ является аналогом потенциального поля в системе с полной энергией K , временем x и зависящей от координаты η «массой» $2D^2(\theta_0 + \eta)$. Потенциал $U(\eta)$ имеет максимум на границах спинодали (нули «массы») и минимум при $\eta=0$, соответствующий основному пространственно-однородному состоянию системы. Полную энергию K можно интерпретировать как интенсивность тепловых флуктуаций.

Вид потенциала $U(\eta)$ при $\theta_0=0.5$ и $\varphi=5$.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

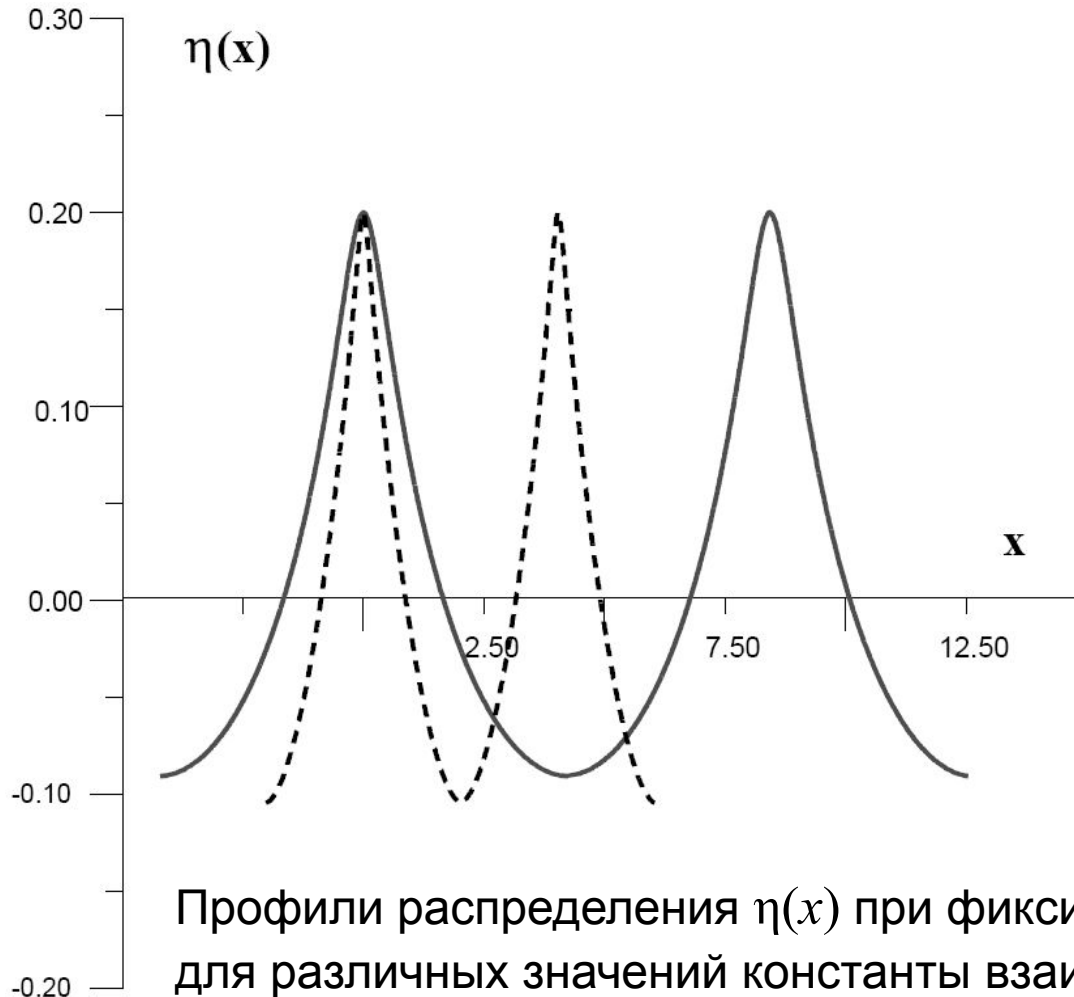
Очевидно, в системе с полной энергией, меньшей обеих максимумов потенциала $U(\eta)$, возникает периодическое стационарное распределение плотности адатомов по поверхности подложки. Уравнение $K=U(\eta)$ имеет два решения $\eta_-(K)$ и $\eta_+(K)$, соответствующие минимальной и максимальной плотности адатомов. Профиль плотности $\eta(x)$ можно найти из (91) в виде обратной зависимости

$$x(\eta) = \pm \int_{\eta}^{\eta_+} d\eta' \frac{D(\theta_0 + \eta')}{\sqrt{K - U(\eta')}} \quad (93)$$

Амплитуда осцилляций плотности $B=\eta_+-\eta_-$, период осцилляций $l=2x(\eta_-)$. Обе эти величины возрастают с ростом φ .

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

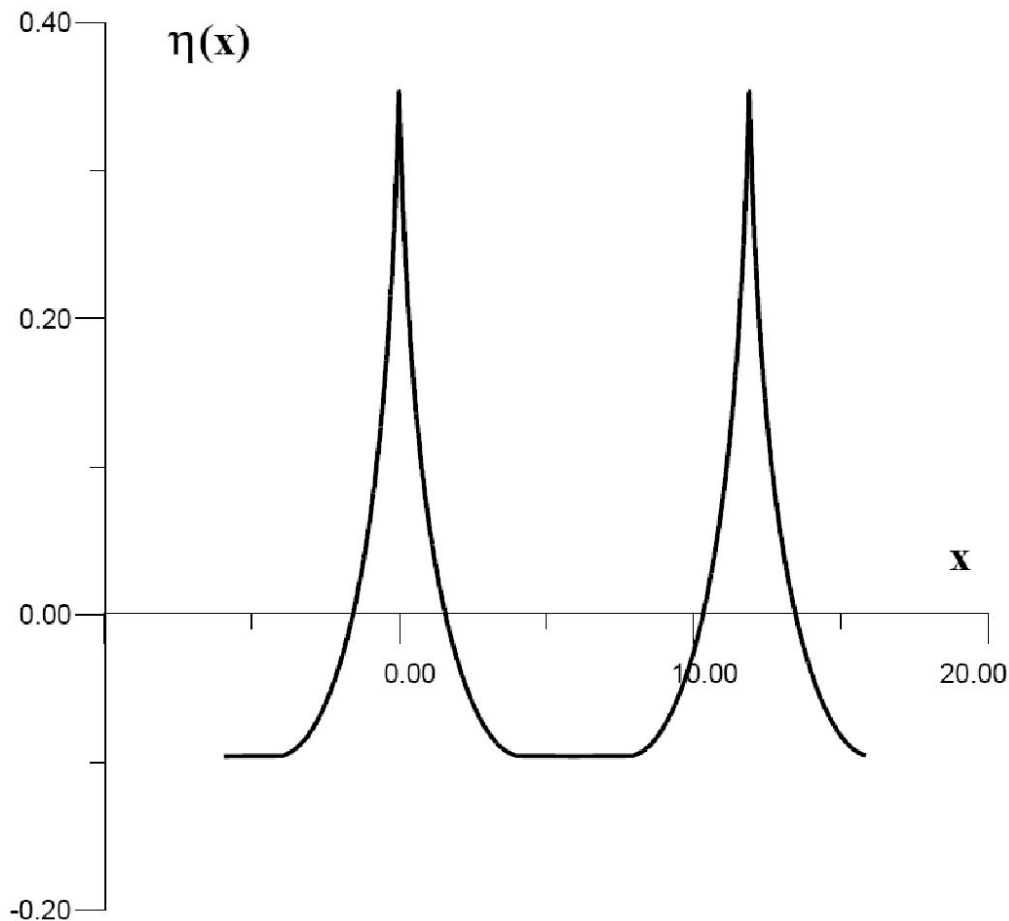


Зависимости $\eta(x)$,
полученные в результате
численного интегрирова-
ния (93)

Профили распределения $\eta(x)$ при фиксированном значении $\eta_+ = 0.2$ и 0.5 для различных значений константы взаимодействия: $\phi=5$ (пунктирная линия) и $\phi=8$ (сплошная линия). Соответствующие значения K равны соответственно 0,104 и 0.028.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад



Пилообразные структуры в случае $K=U(\eta_+)$ при $\theta_0=0.5$ и $\varphi=8$.

Пилообразные структуры, соответствующие равенству K меньшему из максимумов $U(\eta)$. Производная плотности в точке максимума имеет конечный скачок, равный $2\sqrt{\eta_+ / D'(\theta_0 + \eta_+)}$. Возможность существования таких распределений связана с тем, что в точке η_+ коэффициент диффузии обращается в ноль. Поэтому производная $d\eta/dx$ в этой точке может быть и отличной от нуля, а условие (91) все равно будет выполнено.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

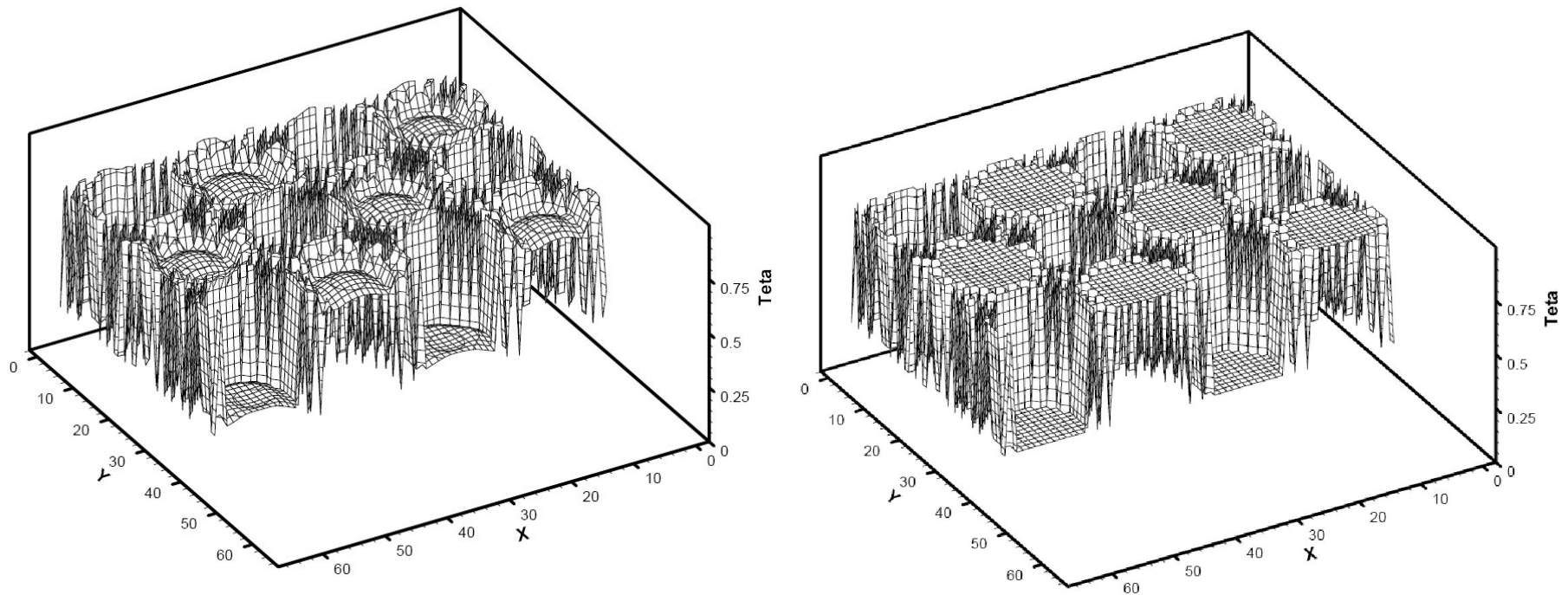
Проведено численное решение дискретных уравнений (87). На неустойчивое пространственно-однородное состояние $\theta_0=0.5$ в спинодальной области накладывалось малое двоякопериодическое возмущение при $t=0$ и рассчитывалась его дальнейшая эволюция. Вычисления проводились на квадратной решетке 1200×1200 узлов с периодическими граничными условиями на границе. Период начального возмущения соответствовал критическому периоду, при котором континуальное уравнение (88) теряет устойчивость по линейному приближению.

Подставляя в линеаризованное уравнение (88) $\partial \eta / \partial t = D(\theta_0) \Delta \eta - \eta$ решение в виде диффузионной волны $\eta = \exp(i\vec{k}\vec{r} + \omega t)$, получаем дисперсионное уравнение $\omega = -1 - D(\theta_0)k^2$, откуда видно, что неустойчивость возникает только в спинодальной области ($D(\theta_0) < 0$) при возмущениях с волновым вектором $k > k_c = 1/\sqrt{|D(\theta_0)|}$. Значение k_c соответствует критическому периоду возмущения

$$L_c = 2\pi \sqrt{\sigma \Gamma |D(\theta_0)|} \quad (94)$$

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спиновальный распад



Эволюция морфологии поверхности при спиновальном распаде, $L_c = 10$ нм, $\theta_0 = 1.2$, $\varphi = 8$. Справа - момент времени $t = 0.01\tau_A$, слева - стационарное состояние.

Формирование сплошной пленки

Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Коротковолновые флуктуации с $L < L_c$ нарастают, а длинноволновые с $L > L_c$ – убывают. При этом размер структур в стационарном состоянии примерно равен L_c . При достаточно низких температурах поверхности ($\varphi > 5$) малое линейное периодическое возмущение с течением времени нарастает, становится нелинейным и трансформируется в систему островков плотной фазы, имеющих четко выраженную границу с разреженной фазой. Эти фазы находятся в динамическом равновесии друг с другом, по крайней мере в течение времени, много большем, чем формирования. Такая картина эволюции системы из пространственно-однородного неустойчивого состояния через нарастание флуктуаций к упорядоченным структурам характерна для *спинодального распада*.