УДК 539.216:536.422

ТЕОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Теоретически исследован процесс неизотермического зарождения и роста тонких пленок. В рамках капиллярной модели вычислены основные характеристики этого процесса в зависимости от коэффициента теплопроводности подложки. Найдено температурное поле вокруг островка. Показано, что чем ниже теплопроводность, тем меньше скорость зародышеобразования на подложке. Исследован также процесс замедления роста островков новой фазы за счет их разогрева по отношению к двумерному пару адатомов.

Как известно, исследование процесса конденсации тонких пленок на твердых подложках представляет большой научный и практический интерес [1,2]. В настоящее время разработано несколько соответствующих теоретических моделей [1–6], однако все они предполагают процесс зарождения изотермическим, что возможно лишь при бесконечно высокой теплопроводности подложки. В реальной ситуации из-за выделения или поглощения теплоты фазового перехода температура островков отклоняется от температуры двумерного пара адатомов. Согласно соотношению Гиббса–Кельвина, это отклонение приводит к изменению концентрации адатомов, находящихся в равновесии с кластером. Иными словами, теплота перехода может привести к значительной неизотермичности процесса конденсации пленки и, следовательно, к возмущению фазового превращения. Подобные эффекты при росте пленок из бинарного расплава на стадии оствальдовского созревания были исследованы в работе [7], и было показано, что они играют весьма важную роль. В настоящей работе впервые исследуются тепловые эффекты на начальной стадии роста пленок из пара.

1. Неизотермическое зарождение островков

Как уже отмечалось, поглощение или испускание островком адатома сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты перехода q. Поэтому температура островков будет отклоняться от температуры подложки и двумерного пара адатомов T. Будем считать, что островки растут только за счет поглощения частиц, адсорбированных подложкой, которые пришли с ней в тепловое равновесие. Как показано в [8], это справедливо по крайней мере для островков, заметно меньших длины диффузионного пробега. Пусть i — число частиц в островке, T_i —

его температура, $F(i)$ — неизотермическая работа образования островка, выраженная в единицах $k_Б T$, ($k_Б$ — постоянная Больцмана), $g(i)$ — распределение островков по i . Будем считать, что число частиц $i_{кр}$ в островке критического размера много больше единицы, т.е. применима капиллярная модель зарождения [5]. Исследование нестационарного уравнения на функцию распределения зародышей по размерам и температуре проведено в работах [9,10] методами неравновесной термодинамики. Однако если величина $\Theta \equiv (T_i - T)/T$ много меньше единицы, т.е. система близка к тепловому равновесию, то теорию можно существенно упростить. Действительно, стационарный поток островков (скорость зародышеобразования) тогда записывается в виде [11]

$$J = -W(i)(gF' + g'), \tag{1}$$

где $W(i)$ — коэффициент диффузии адатомов в пространстве размеров, т.е. вероятность присоединения адатома к островку размера i (имеется в виду околокритическая область размеров) в единицу времени.

Если $F_{из}(i)$ — работа изотермического образования островка, то

$$F'(i) = F'_{из}(i) + \ln\left[n_\infty(T_i)/n_\infty(T)\right], \tag{2}$$

где n_∞ — концентрация адатомов, находящихся в равновесии с островком бесконечного размера. Из соотношения Гиббса–Кельвина следует

$$\ln\frac{n_\infty(T_i)}{n_\infty(T)} = q\left(\frac{1}{k_Б T} - \frac{1}{k_Б T_i}\right) \approx \beta\Theta, \tag{3}$$

где $\beta \equiv q/k_Б T$. Следовательно,

$$J = -W\left(gF'_{из} + q'\right) - \beta\Theta W g. \tag{4}$$

Выразив из уравнения баланса тепла величину $\beta\Theta$ через J, g, i и учитывая соотношение $dJ/di = 0$ с естественными граничными условиями на $g(i)$ [12], можно вычислить J .

2. Баланс тепла на подложке

Рассмотрим звено марковской цепи, на котором зародыши из i частиц переходят в зародыши из $i+1$ частиц, и обратно. В стационарном режиме в околокритической области размеров на каждом таком звене должен поддерживаться баланс тепла [11]

$$i \quad \underset{P_{пар}+P_{подл}}{\overset{qJ}{\rightleftarrows}} \quad i+1,$$

где $P_{пар}$ и $P_{подл}$ — потоки тепла, отдаваемого островками с $i+1$ частицами двумерному пару адатомов и подложке соответственно. На одном звене выделяется тепло qJ , а поглощается $P_{пар} + P_{подл}$. Следовательно,

$$qJ = P_{пар} + P_{подл}. \tag{5}$$

Здесь из-за малости $c\Theta/\beta$, где c — молекулярная теплоемкость пара адатомов в единицах $k_Б$, пренебрегается теплом, расходуемым на нагревание островков [11] . Пусть α — коэффициент конденсации адатомов на зародыше (вероятность конденсации), тогда

$$P_{\text{пар}} = \alpha^{-1} W c k_Б (T_i - T) g \,. \tag{6}$$

Величину $P_{\text{подл}}$ можно найти, рассчитав температурное поле $T_п(r,z)$ вокруг островка из уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах

$$\frac{\partial^2 T_п}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T_п}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_п}{\partial z^2} = 0\,,$$

$$T_п(r,\infty) = T, \qquad T_п(\infty, z) = 0\,,$$

$$T_п(r,0) = T_i, \qquad r \leqslant R\,,$$

$$\frac{\partial T_п}{\partial z}(r,0) = T, \qquad r > R\,. \tag{7}$$

Здесь R — радиус основания островка (подложка считается бесконечной как в толщину, так и в ширину; теплообмен между подложкой и паром отсутствует). Решение системы (7) имеет вид

$$T_п(r,z) = T + \frac{2}{\pi}(T_i - T)\arcsin\frac{2R}{\sqrt{(r+R)^2 + z^2} + \sqrt{(r-R)^2+z^2}}\,, \tag{8}$$

отсюда

$$P_{\text{подл}} = -\varkappa g \int_0^R 2\pi r T_z(r,0)\,dr = 4\varkappa R (T_i - T) g\,, \tag{9}$$

где $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности подложки, $T_z \equiv \partial T_п/\partial z$. Решеточная модель для околокритических зародышей дает $W = 2\pi R D_s/\Omega$, где D_s — коэффициент гетеродиффузии адатомов; Ω — объем, занимаемый атомом подложки. Поэтому

$$P_{\text{подл}} = 2 W g \varkappa (T_i - T)\Omega/\pi D_s\,. \tag{10}$$

Из (5), (6), (10) вытекает

$$kJ = \beta\Theta W g\,, \tag{11}$$

$$k = \frac{\beta^2}{\alpha^{-1} c + 2\varkappa\Omega/\pi k_Б D_s}\,. \tag{12}$$

3. Влияние теплоты перехода на околокритические зародыши и скорость зарождения островков

Введем равновесную функцию распределения докритических островков в изотермическом случае $g_0(i) = n_1 exp(-F_{из}(i))$, где n_1 — концентрация адатомов. Тогда из (4), (11) получим

$$(1+k)J = -Wg_0(g/g_0)'. \tag{13}$$

Проинтегрируем (13), учитывая, что J не зависит от i

$$g/g_0 = -(1+k)J\int_i^\infty W^{-1}(i)g_0^{-1}(i')\,di'. \tag{14}$$

Так как при $i \to 0$ $\quad g/g_0$ стремиться к единице [12], то

$$J = (1+k)^{-1}J_{из}, \tag{15}$$

$$J_{из} = \left[\int_0^\infty W^{-1}(i)g_0^{-1}(i)\,di\right]^{-1} \approx n_1\sqrt{-F''_{из}(i_{кр})/2\pi}W(i_{кр})\exp(-F_{из}(i_{кр})), \tag{16}$$

где $J_{из}$ — изотермическая скорость зародышеобразования. Таким образом, параметр k служит мерой проявления тепловых эффектов. Для различных веществ он изменяется в пределах от 10^{-5} до 10^3. Из (12) видно, что при отсутствии отвода тепла от островка в подложку, т.е. в случае адиабатической конденсации $\varkappa = 0$, параметр k равен величине $k_\alpha = \alpha\beta^2/c$ (тепло отводится только адатомами). В случае относительно высокой теплопроводности ($P_{подл} \gg P_{пар}$) тепло, наоборот, отводится только в подложку. Тогда параметр k равен $k_s = \pi\beta^2 k_Б D_s/2\varkappa\Omega$. Как и следовало ожидать, $k \to 0$, $J \to J_{из}$ при $\varkappa \to \infty$. Для того чтобы тепловые эффекты были заметны на стадии зародышеобразования, необходимо выполнение условия $\beta^2 D_s/\varkappa > 2\Omega/\pi k_Б \sim 10^{-6}$ м$^3 \cdot$ К/Дж. На практике это условие может быть выполнено лишь при достаточно больших коэффициентах гетеродиффузии ($D_s > 10^{-8}$ м$^2 \cdot$ с$^{-1}$), что объясняется необходимостью присоединять достаточное количество адатомов.

С помощью (14) легко находится распределение околокритических островков по размерам

$$g(i) = J_{из}e^{-F_{из}(i)}\int_i^\infty W^{-1}(i')e^{F_{из}(i')}\,di', \tag{17}$$

которое совпадает с соответствующим изотермическим распределением. Через него выражается относительное отклонение температуры островков и неизотермическая работа их образования

$$\Theta(i) = \frac{k}{k+1}\,\frac{J_{из}}{\beta g(i)W(i)}, \tag{18}$$

$$F_i = F_{\text{из}}(i) + \frac{k}{k+1} \ln \frac{g_0}{g}. \tag{19}$$

В околокритической области величина Θ достигает своего максимального значения $\Theta_{\max}$ примерно в точке $i_{\text{кр}}$

$$\Theta_{\max} \approx \frac{2}{\beta} \sqrt{\frac{-F''_{\text{из}}(i_{\text{кр}})}{2\pi}} \approx \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\ln(n_1/n_\infty)}{\pi i_{\text{кр}}}} \tag{20}$$

(здесь для простоты считается $k \gg 1$). При $i_{\text{кр}} = 10$, $n_1/n_\infty = 20$ имеем $\Theta_{\max} \sim 0.3\beta^{-1}$; следовательно, требование $\Theta \ll 1$ сводится к условию $\beta > 3$. Для большинства веществ величина β при $T = 10^3$ K находится в пределах от 20 до 100; следовательно, это условие выполняется с большим запасом. В качестве конкретного примера рассмотрим осаждение Cu на SiO_2 при $T = 10^3$ K. В этом случае имеем $\beta \approx 38$, $c \approx 3.0$, $\varkappa \approx 1$ Дж/м $\cdot$ K $\cdot$ c, $\Omega \approx 7.7 \cdot 10^{-29}$ м^3, $D_s \approx 10^{-7}$ м$^2 \cdot$ с$^{-1}$, поэтому $k = 32$ (считаем $\alpha = 1/3$), $J = 3.0 \cdot 10^{-2} J_{\text{из}}$, $T_{i_{\text{кр}}} - T \sim 10$ K, причем даже при такой низкой теплопроводности 80 % тепла от островков отводится в подложку (как правило, эта доля заметно больше, т.е. $P_{\text{подл}} \gg P_{\text{пар}}$; поэтому можно считать $k = k_s$).

4. Тепловое замедление скорости роста островков

Рассмотрим теперь влияние скрытой теплоты перехода на стабильные (т.е. закритические) островки. Их распределение уже не является стационарным, поэтому баланс тепла следует рассматривать только по отношению к отдельному островку

$$di/dt = 2\pi R D_s (k\Omega)^{-1} \beta\Theta \approx 4\varkappa\Theta R / k_{\text{Б}}\beta. \tag{21}$$

Здесь вновь из-за малости $c\Theta/\beta$ пренебрегается теплом, расходуемым на нагрев островка. Будем считать скорость роста островков зависящей от радиуса его основания R степенным образом

$$di/dt = \frac{n_1 - n_R(T_R)}{n_\infty t_0} \left(\frac{R}{R_0}\right)^p, \tag{22}$$

где t_0 — характерное время роста; R_0 — характерный радиус островка; $n_R(T_R)$ — концентрация адатомов, находящихся в равновесии с островком радиуса R и имеющих температуру T_R (очевидно, между i и R имеется однозначная связь); $n_\infty \equiv n_\infty(T)$; p — показатель роста. Данная зависимость с $0 \leqslant p \leqslant 2$ справедлива практически для всех механизмов роста островков [7]. Присоединение растущим островком адатомов вызывает его разогрев, который приводит к увеличению концентрации n_R и, следовательно, к замедлению его роста.

Как видно из (21), (22), возможны две принципиально различные ситуации. Первая отвечает случаю $p < 1$. Тогда все тепло, которое выделяется в островке, успевает отвестись в подложку (и частично в пар), причем тем быстрее, чем больше R. Поэтому при $p < 1$ все островки рано или поздно приобретают температуру T, т.е. $\Theta \to 0$ при $R \to \infty$.

Выразив с помощью соотношения Гиббса–Кельвина $n_R(T_R)$ через $\beta\Theta$ и считая $n_R(T) = n_\infty(1+\gamma/R)$, где γ — константа, имеющая размерность длины [13], нетрудно вычислить Θ из (21), (22). Опуская выкладки, приведем окончательный результат

$$\beta\Theta = \left(S - \frac{\gamma}{R}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^{1-p}\frac{1}{a^{-1}+(R_0/R)^{1-p}} \approx \mathrm{const}(R_0/R)^{1-p}, \qquad (23)$$

$$\frac{di}{dt} = t_0^{-1}\left(S - \frac{\gamma}{R} - \beta\Theta\right)\left(\frac{R}{R_0}\right)^p, \qquad (24)$$

$$a \equiv \frac{k\Omega}{2\pi D_s R_0 t_0} \approx \frac{k_Б \beta^2}{4\varkappa R_0 t_0}, \qquad (25)$$

где $S = n_1/n_\infty - 1$ — пересыщенность двумерного пара.

Отсюда видно, что в данном случае тепловые эффекты слабо влияют на скорость роста островков. При $p = 0$ стадия оствальдовского созревания описывается аналогично изотермическому случаю [13]. Стадия образования островков и их жидкостно-подобной коалесценции описывается так же, как и в изотермической теории [14,15], при всех $p < 1$ (с учетом (15)), поскольку на этой стадии обычно $n_1 \gg n_\infty$, $R \gg R_{кр} = \gamma/S$, $\beta\Theta \ll 1$. Отметим, что значение a обычно порядка единицы; в частности, при $p = 0$, $\beta = 40$, $\varkappa = 1$ Дж/м $\cdot$ К $\cdot$ с, $t_0 = 10^{-10}$ с, $R_0 = 10^{-10}$ м имеем $a \approx 0.55$.

Вторая ситуация возникает при $p \geqslant 1$. В этом случае температура островков все время растет, поскольку подложка не успевает поглощать выделяющееся тепло. Из (3) следует, что

$$n_R(T_R) = (s+1)n_R(T)\exp(\beta\Theta - \ln(S+1)) \approx (S+1)n_R(T)(1+\beta\Theta - \ln(S+1)) \qquad (26)$$

(малость величины $\beta\Theta - \ln(S+1)$ будет показана ниже). Приравнивая правые части (21) и (22), с учетом (25), (26) получим

$$\beta\Theta = \frac{\ln n_1/n_\infty - \gamma/R}{a^{-1}(R_0/R)^{p-1} n_\infty/n_1 + 1}, \qquad (27)$$

$$di/dt = \frac{1}{at_0}\frac{R}{R_0}\beta\Theta. \qquad (28)$$

Очевидно, в случае $p = 1$

$$\beta\Theta \to (1 + n_\infty/n_1 a)^{-1}\ln n_1/n_\infty \quad \text{при} \quad R \to \infty,$$

причем зависимость скорости роста di/dt от R не изменяется: $di/dt \sim R$. Отсюда при больших R

$$\beta\Theta - \ln n_1/n_\infty \approx (1 + an_1/n_\infty)^{-1} \times \ln n_1/n_\infty.$$

Для значений констант $n_1/n_\infty = 20$, $a = 1/2$ имеем $\beta\Theta \approx 2.7$, $\beta\Theta - \ln n_1/n_\infty \approx 0.127$, поэтому аппроксимация (26) справедлива (в противном случае (27) также теряет силу). При $p > 1$

$$\beta\Theta \to \ln\frac{n_1}{n_\infty},$$

поэтому аппроксимация (26) выполняется с гораздо большим запасом (условие $\Theta \ll 1$ также выполняется, поскольку $\beta \gg 1$). В этом случае теплота перехода выделяется настолько быстро, что она не успевает отвестись в подложку. Это приводит к существенному замедлению скорости роста: зависимость di/dt от R уменьшается с R^p до R. Коэффициент замедления, т.е. отношение изотермической скорости роста (при $R \gg R_{\text{кр}}$) к неизотермической, равен

$$\xi = \frac{an_1/n_\infty}{\ln n_1/n_\infty}\left(\frac{R}{R_0}\right)^{p-1}. \tag{29}$$

В частности, при $p = 2$, $R/R_0 = 10$, $a = 1/2$, $n_1/n_\infty = 20$ получим $\xi \approx 33$; следовательно, рост пленки становится очень медленным. Стадия оствальдовского созревания при $p = 1$ и $p = 2$ описывается аналогично [13], но при $p = 2$ изменяются показатели асимптотик всех величин.

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы. Выделение скрытой теплоты фазового перехода может существенно исказить процесс конденсации пленки. На стадии зародышеобразования этот эффект заметен при $\beta^2 D_s/\varkappa > 10^{-6}$ м^{3}К/Дж, причем $J = (1+k)^{-1}J_{\text{из}}$. Дальнейший рост островков также претерпевает изменения, особенно если скорость роста островка пропорциональна площади его поверхности, т.е. $p = 2$. В этом случае подложка не успевает отводить тепло и рост пленки поэтому может сильно замедлиться.

В заключение авторы выражают благодарность В.И.Полищук за помощь в решении системы (7).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-03-5351).

Список литературы

[1] Lewis B., Anderson J.C. Nucleation and growth of thin films. N.Y.: Acad. Press, 1978. 504 p.
[2] Kern R., Le Lay G., Metois J.J.// Curr. Top. Mat. Sci. 1979. V. 3. P. 139–419.
[3] Zinsmeister G.// Thin Solid Films. 1971. V. 7. N 1. P. 51–75.
[4] Venables J.A. // Phil. Mag. 1973. V. 27. N 3. P. 697–738.
[5] Stoyanov S., Kashchiev D.//Curr. Top. Mat. Sci. 1981. V. 7. P. 69–141.
[6] Осипов А.В. //Изв.СО АН СССР. Сер.техн.наук. 1990.В. 2. С. 92–98.
[7] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Поверхность.1989. № 4. С. 38–47.
[8] Sigsbee R.A. //J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 10. P. 3904–3915.
[9] Башкиров А.Г. // ТМФ. 1970. Т. 3. № 2. С. 525–533.
[10] Гринин А.П., Куни Ф.М. // ТМФ. 1989. Т. 80. № 3. С. 418–434.
[11] Куни Ф.М. // Препринт ИТФ-83-80Р. Киев, 1983. 29 с.
[12] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11(12). С. 525–538.
[13] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1983. № 7. С. 22–28.
[14] Осипов А.В. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 6. С. 92–101.
[15] Осипов А.В. // Поверхность. 1992. № 4. С. 5–15.

Институт проблем машиностроения РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
25 декабря 1992 г.