

©1995

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК

С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 ноября 1994 г.)

В окончательной редакции 28 декабря 1994 г.)

Исследован процесс образования новой фазы на подложках с учетом химической реакции между компонентами адсорбата. Показано, что при определенном соотношении коэффициентов диффузии компонентов и скорости осаждения частиц однородного распределение адатомов по подложке теряет устойчивость. При этом может возникнуть явление самоорганизации, приводящее к периодической зависимости от координат концентрации зародышей новой фазы. Таким образом, при нелинейном взаимодействии компонент растущая многокомпонентная пленка может быть существенно неоднородной даже при однородном потоке частиц, осаждаемых на подложку. Данное явление может наблюдаться при получении пленок методами, использующими газотранспортные химические реакции, в частности MOCVD-методом.

Как известно, исследование процесса конденсации тонких пленок вызывает большой теоретический и практический интерес, особенно в многокомпонентном случае [1,2]. Практически во всех работах, посвященных этому вопросу, предполагалось, что распределение адатомов по подложке является устойчивым. Однако если взаимодействие различных компонент пара, адсорбированного подложкой, является нелинейным, то устойчивость может теряться подобно тому, как это происходит в чисто химических системах [3]. В результате распределение зародышей новой фазы становится неоднородным. Более того, сам тот факт, что продукт реакции испытывает фазовый переход первого рода, может привести к развитию неустойчивости. Эта неустойчивость, по-видимому, является одной из причин, вызывающих неоднородный рост пленок, неоднократно регистрируемый различными методами [1]. В данной работе предлагается качественная модель этого явления.

Пусть на подложку поступают частицы двух компонент, поверхностные концентрации которых A и B меньше соответствующих равновесных концентраций, и поэтому зарождения новой фазы из A и B не происходит. Допустим также, что химическая реакция между A и B приводит к образованию продукта реакции, поверхностная концентрация C которого превышает равновесную концентрацию C_e [2]. В результате образуются зародыши новой фазы, концентрацию которых обозначим через N . Далее предположим, что продукт реакции не образует твердых растворов с веществами A и B и что скорость реакции

лимитирует только A , т.е. вещество B имеется на подложке в достаточно большом количестве. Тогда изменение A , C и N со временем t описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial A}{\partial t} = D_A \Delta A + J - \varphi(A, C), \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D_C \Delta C + \varphi(A, C) - \alpha NC, \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \psi(C - C_e), \end{cases} \quad (1)$$

где D_A и D_C — коэффициенты диффузии A и C соответственно, J — плотность потока частиц A на подложку, φ — скорость протекания химической реакции, ψ — скорость образования и растворения новой фазы. Здесь считается для простоты, что все N зародышей потребляют одинаковое количество частиц продукта реакции C , α — коэффициент пропорциональности. Зависимость φ от A и C может быть весьма сложной [3]. Однако в дальнейшем будет рассматриваться только наиболее простая и характерная для самоорганизации зависимость с нелинейной положительной обратной связью $\varphi = kAC^2$ [3], где k — коэффициент пропорциональности (продукт реакции является катализатором на одной или нескольких промежуточных стадиях реакции). Многие другие нелинейные зависимости, например $A^m C^l$ или $(1 + \text{const} A^m C^l)^{-1}$, приводят к аналогичным результатам [3]. Это объясняется тем, что анализ устойчивости проводится в линейном приближении, поэтому вид нелинейности особого значения не имеет. Однако характер зависимости $\varphi(A, C)$ влияет на существование особых точек и их количество. Зависимость функции ψ от своего аргумента также является очень сложной [4], но, поскольку анализ устойчивости все равно проводится в линейном приближении, ограничимся для качественного исследования линейной зависимостью $\psi(x) = \beta x$, где β — соответствующий коэффициент пропорциональности. Ниже будут рассмотрены два случая: $\beta = 0$ и $\beta = \text{const} > 0$. Случай $\beta = 0$ соответствует тому, что число зародышей новой фазы не зависит от времени. Это является довольно грубым приближением, тем не менее оно позволяет качественно описать многие основные особенности поведения системы.

Итак, пусть вначале $\psi = 0$, $\varphi = kAC^2$, тогда удобно ввести новые безразмерные переменные $a = Ak^{1/3}/J^{1/3}$, $c = Ck^{1/3}/J^{1/3}$, $\kappa = D_C/D_A$, $\tau = k^{1/3}J^{2/3}/\alpha N$ и измерять время в единицах $k^{1/3}J^{2/3}$, а пространственные координаты — в единицах $k^{1/6}J^{1/3}/D_C^{1/2}$. Система уравнений (1) в этих переменных имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial a}{\partial t} = \Delta a + 1 - ac^2, \\ \frac{\partial c}{\partial t} = \kappa \Delta c - c/\tau + ac^2. \end{cases} \quad (2)$$

Равновесные значения a и c равны $1/\tau^2$ и τ соответственно, однако при некоторых κ и τ они могут терять свою устойчивость. Для исследования этого явления введем новые переменные ξ и η следующим образом: $a = 1/\tau^2 + \xi$, $c = \tau + \eta$ — и линеаризуем систему по ξ и η

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix}, \quad L \equiv \begin{pmatrix} \Delta - \tau^2 & -2/\tau \\ \tau^2 & \kappa \Delta + 1/\tau \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Если известны собственные числа μ_{nm} и собственные векторы линейного оператора L , удовлетворяющие соотношению

$$L \begin{pmatrix} \xi_{nm} \\ \eta_{nm} \end{pmatrix} = \mu_{nm} \begin{pmatrix} \xi_{nm} \\ \eta_{nm} \end{pmatrix} \quad (4)$$

и соответствующим граничным условиям, то решение уравнения (3) можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \sum_{n,m} b_{nm} e^{\mu_{nm} t} \begin{pmatrix} \xi_{nm} \\ \eta_{nm} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где b_{nm} — константы, определяемые начальным условием. Если все μ_{nm} меньше нуля, то система устойчива. Если же хотя бы одно собственное значение μ_{nm} больше нуля, то эта мода будет нарастать, т.е. система неустойчива. Поскольку Δ — единственный дифференциальный оператор, фигурирующий в (3), его собственные векторы для случая с прямоугольной подложкой длиной l_1 и шириной l_2 должны иметь вид

$$\begin{pmatrix} \xi_{nm} \\ \eta_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi^0 \\ \eta^0 \end{pmatrix} \cos \frac{n\pi x}{l_1} \cos \frac{m\pi y}{l_2}, \quad (6)$$

где x и y — декартовы координаты в плоскости подложки ($n, m = 0, 1, 2, \dots$). Собственные числа μ_{nm} определяются уравнением

$$\mu_{nm}^2 - T\mu_{nm} + \Delta = 0, \quad (7)$$

где

$$T = -(\kappa + 1)\omega_{nm}^2 + 1/\tau - \tau^2, \quad (8)$$

$$\Delta = \kappa\omega_{nm}^4 - (1/\tau - \kappa\tau^2)\omega_{nm}^2 + \tau, \quad (9)$$

соответственно след и детерминант следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} -\omega_{nm}^2 - \tau^2 & -2/\tau \\ \tau^2 & -\kappa\omega_{nm}^2 + 1/\tau \end{pmatrix}, \quad (10)$$

$\omega_{nm} = \sqrt{(n\pi/l_1)^2 + (m\pi/l_2)^2}$. Из (7) находим $\mu_{nm} = T/2 \pm \sqrt{T^2/4 - \Delta}$. Очевидно, при $T < 0$ точка $\Delta = 0$ является точкой бифуркации, приводящей к образованию устойчивого предельного цикла [3]. Минимальное значение детерминанта $\Delta_{\min} = [\kappa\tau(4 + \tau) - 1/\tau]/4\kappa$ отвечает частоте $\omega_c = \sqrt{(1/\tau - \kappa\tau^2)/2\kappa}$. Следовательно, точка $\kappa = \kappa_c \equiv 1/[\tau^2(4 + \tau)]$ является точкой бифуркации. При $\kappa > \kappa_c$ система устойчива, при $\kappa < \kappa_c$ в системе нарастают периодические отклонения от положения равновесия. Быстрее всего нарастает мода с теми n и m , которые соответствуют максимальному собственному значению. В дальнейшем нарастание мод прекращается из-за нелинейности в (2) (устойчивый предельный цикл). Условие $T < 0$ при $\kappa = \kappa_c$, $\omega_{nm} = \omega_c$ равносильно условию $\tau > \tau_c$, где τ_c — положительный корень уравнения $\tau^2(4 + \tau) = 1$ ($\tau_c \approx 0.4728$). В противном случае неперiodическая мода $n = 0, m = 0$

уже является нарастающей, причем с максимальной скоростью. Если κ лишь немного меньше κ_c так, что только одна мода является нарастающей, то характерная длина волны неоднородностей будет приблизительно равна $\lambda_c = 2\pi/\sqrt{\tau}$. Собственный вектор в этом случае будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} \xi^0 \\ \eta^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2/\tau^2 \\ 2 + \tau \end{pmatrix}, \quad (11)$$

т.е. a и c колеблются в противофазе. Таким образом, для того чтобы в системе произошла самоорганизация, необходимо выполнение условий $\kappa < \tau^{-2}(4 + \tau)$, $\tau > \tau_c$, или что то же самое

$$\frac{D_C}{D_A} < \frac{\alpha^2 N^2}{4k^{2/3}J^{4/3} + kJ^2/\alpha N}, \quad N < 2.115 \frac{k^{1/3}J^{2/3}}{\alpha}. \quad (12)$$

Эти неравенства могут выполняться только при условии $D_C/D_A < 1$. Следовательно, молекулы продукта реакции должны быть менее подвижными, чем молекулы реагента. Только в этом случае реализуется неустойчивость. В частности, при $\tau = k^{1/3}J^{2/3}/\alpha N = 2 D_c$ должно быть меньше, чем $0.04 D_A$.

Рассмотрим теперь более сложный случай $\psi = \beta(C - C_e)$. Введем безразмерные переменные $\alpha = Ak^{2/3}\beta^{-1/3}\alpha^{-1/3}$, $c = Ck^{2/3}\beta^{-1/3}\alpha^{-1/3}$, $n = Nk^{1/3}\beta^{-2/3}\alpha^{-1/3}$ и будем измерять время в единицах $k^{-1/3}\beta^{2/3}\alpha^{2/3}$, а координаты — в единицах $D_A^{-1/2}k^{-1/6}\beta^{1/3}\alpha^{1/3}$. Тогда система (1) примет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial a}{\partial t} = \Delta a + J_0 - ac^2, \\ \frac{\partial c}{\partial t} = \kappa \Delta c - nc + ac^2, \\ \frac{\partial n}{\partial t} = c - c_0 \quad (n > 0), \end{cases} \quad (13)$$

где $J_0 = Jk/\alpha\beta$, $\kappa = D_C/D_A$, $c_0 = C_e k^{2/3}\beta^{-1/3}\alpha^{-1/3}$. Равновесные значения величин a , c и n равны $a = J_0/c_0^2$, $c = c_0$, $n = J/c_0$, поэтому для исследования их устойчивости введем новые переменные $\xi = a - J_0/c_0^2$, $\eta = c - c_0$, $\zeta = n - J/c_0$ и линеаризуем систему (13)

$$\begin{cases} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \Delta \xi - c_0^2 \xi - \frac{2J_0}{c_0} \eta, \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = \kappa \Delta \eta + c_0^2 \xi + \frac{J_0}{c_0} \eta - c_0 \zeta, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \eta. \end{cases} \quad (14)$$

Так же как и в предыдущем случае, ее решение можно выразить через собственные значения и собственные векторы соответствующего дифференциального оператора

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi^0 \\ \eta^0 \\ \zeta^0 \end{pmatrix} \sum_{n,m=0}^{\infty} b_{nm} e^{\mu_{nm} t} \cos \frac{n\pi x}{l_1} \cos \frac{m\pi y}{l_2}, \quad (15)$$

где μ_{nm} удовлетворяют уравнению

$$\mu_{nm}^3 - T\mu_{nm}^2 + \delta\mu_{nm} - \Delta = 0. \quad (16)$$

Здесь Δ — детерминант, T — след, δ — сумма главных миноров матрицы

$$\begin{pmatrix} -\omega_{nm}^2 - c_0^2 & -\frac{2J_0}{c_0} & 0 \\ c_0^2 & -\kappa\omega_{nm}^2 + \frac{J_0}{c_0} & -c_0 \\ 0 & \eta & 0 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

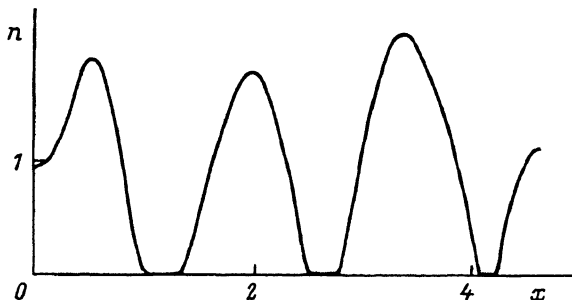
$\omega_{nm} = \sqrt{(n\pi/l_1)^2 + (m\pi/l_2)^2}$. При $T < 0$, $\Delta < 0$, что всегда имеет место при $c_0^3 > J_0$, точка бифуркации находится из уравнения $\Delta - T\delta = 0$ [3]. Это уравнение удобно переписать в виде

$$\kappa(1 + \kappa)\omega_{nm}^6 - \gamma_1\omega_{nm}^4 + \gamma_2\omega_{nm}^2 + J_0(c_0^3 - J_0 - 1) = 0, \quad (18)$$

где $\gamma_1 = J_0/c_0 - 2\kappa c_0^2(1 + \kappa/2 - J_0/c_0^3)$, $\gamma_2 = (J_0/c_0)^2 + \kappa c_0(c_0^3 + 1)$. Выражение в левой части (18) достигает своего минимума при

$$\omega_{nm}^2 = \omega_c^2 \equiv \frac{\gamma_1 + \sqrt{\gamma_1^2 - 3\kappa(1 + \kappa)\gamma_2}}{3\kappa(1 + \kappa)}. \quad (19)$$

Если этот минимум больше нуля, то система устойчива; если меньше, то в системе развиваются периодические отклонения от равновесия (15). Анализ показывает, что условие возникновения самоорганизации $(\Delta - T\delta)_{\min} < 0$ приводит к условию $\kappa < \kappa_c$, где κ_c — определенная функция от c_0 и J_0 . Это условие вместе с условием $T(\omega_c) = J_0/y_0 - y_0^2 - (1 + \kappa)\omega_c^2 < 0$ выполняется лишь при малых $\kappa = D_C/D_A$. На рисунке приведено решение системы (13) в одномерном приближении, соответствующее устойчивому предельному циклу при $t = 104$ и следующих значениях констант: $J_0 = 2$, $\kappa = 0.02$, $c_0 = 2$, $l_1 = 4.65$ (условия $\Delta < 0$; $T < 0$; $\Delta - T\delta < 0$ выполнены). Из рисунка видно, что неоднородность в распределении зародышей новой фазы по подложке имеет довольно неперриодический вид. Это объясняется тем, что наряду с основной модой, соответствующей ω_c , нарастают и другие моды, удовлетворяющие условиям $T < 0$; $\Delta < 0$; $\Delta - T\delta < 0$. Кроме того, проявляют себя нелинейные эффекты, которые, естественно, не



Зависимость поверхностной концентрации зародышей новой фазы от пространственной координаты, найденная из (13) при $\kappa = 0.02$, $c_0 = J_0 = 2$, $t = 104$.

учитываются при исследовании линеаризованной системы (14). Таким образом, если коэффициент диффузии продукта реакции гораздо меньше коэффициента диффузии реагентов, то в процессе конденсации пленки может произойти самоорганизация, которая приведет в конечном итоге к неоднородной структуре пленки. Данное явление может наблюдаться при получении пленок методами, использующими газотранспортные химические реакции, в частности MOCVD-методом.

Авторы выражают благодарность А.В. Кандакову за помощь в численном решении системы (13).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код № 93-03-5351).

Список литературы

- [1] Eckertova L. Physics of thin films. N.Y. (1986). 340 p.
- [2] Кукушкин С.А., Осипов А.В. ФТТ **36**, 5, 1258 (1994).
- [3] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М. (1979). 512 с.
- [4] Osipov A.V. Thin Solid Films **227**, 119 (1993).