

03;11;12

Формирование и эволюция фазового состава и связанных с ним свойств в процессе роста тонких пленок

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиностроения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 29 апреля 1996 г.)

Выведена полная система уравнений, описывающих эволюцию фазового состава островков, находящихся на стадии оствальдовского созревания в процессе роста тонких пленок, и найдено ее решение. Получена функция распределения островков твердых растворов при различных механизмах роста. Выработан общий подход к управлению фазовым составом и связанными с ним свойствами (электрическими, оптическими, прочностными и т.п.) в формирующихся многокомпонентных системах. Исследование ведется на примере роста тонких многокомпонентных пленок. Показано, что наибольшие возможности управления этими свойствами открываются на стадии оствальдовского созревания, а также при нелинейных явлениях, таких как автоколебания или самоорганизация. Выявлена связь между размером и составом зародышей новой фазы, образующихся в процессе конденсации пленок твердых растворов. Получена и решена система уравнений, описывающая эволюцию функции распределения свойств в островковых пленках твердых растворов при изменении внешних параметров системы. Показано, что существенная зависимость состава от внешних параметров проявляется при размерах островков с радиусом $R \leq 10^{-8}$ м независимо от типа вещества. Для островковых пленок стехиометрических соединений построена диаграмма сосуществования соответствующих свойств в координатах концентрация–температура, что позволяет определить условия, необходимые для их получения. Предсказано возможное периодическое изменение во времени и пространстве различных свойств в многокомпонентных системах, претерпевающих фазовый переход первого рода.

Введение

Хорошо известно, что тонкие пленки и покрытия широко применяются в оптике, микроэлектронике, лазерной технике и во многих других областях [1]. В зависимости от сферы их использования они должны обладать набором определенных свойств, например механических или электрофизических. Эти свойства, как правило, во многом связаны с составом растущих пленок, а также с размером кристаллических зерен, образующих пленки¹ [2]. Отметим, что проблема управления составом и размером кластеров или островков, а также составом сплошных пленок была заложена в цикле работ [1,3–10]. В результате исследований оказалось, что независимо от методов получения пленок в процессе своего роста они проходят ряд стадий, характерных для любого фазового перехода первого рода: зарождение кластеров или островков новой фазы [11–14], их рост [11], оствальдовское созревание [1], коагуляция [12], образование сплошной пленки. Если процесс зарождения протекает при большом пересыщении, то плотность островков новой фазы и степень заполнения подложки будут высокими и стадии, следующие за зарождением, могут не наступить [1]. При этом и состав, и структура будут определяться процессами зарождения,

которые, как известно, имеют сложную нелинейную природу [14,15]. Управление на этой стадии поэтому практически не возможно. Управлять этими параметрами, как показано в [3–10], можно только на стадии оствальдовского созревания, когда зарождение новых островков уже не происходит, а сплошная пленка еще не образовалась. Возможность управления основана на том, что на этой стадии ансамбль островков новой фазы вступает в своеобразное взаимодействие с обобщенными диффузионно-тепловыми полями, образующимися на поверхности подложки, и потоками атомов, падающих на нее.

В работах [3–10] подробно изложена теория, описывающая данное явление, однако основное внимание там уделялось анализу эволюции функции распределения островков по размерам и нахождению зависимости радиуса островков от времени. Целью же настоящей работы является нахождение зависимости функции распределения островков по составу и соответственно функций распределения по тому или иному свойству (проводимости, подвижности и т.п.), зависящему от состава. Ранее было показано, что имеется существенная разница в эволюции островков, растущих из веществ, образующих непрерывный ряд твердых растворов, и стехиометрических веществ, образующихся в результате химических реакций. Это приводит к существенному различию в процессах роста пленок как на стадии зарождения, так и на стадии оствальдовского созревания [3–10]. Поэтому эти случаи рассматриваются по отдельности.

¹ Укажем, что совершенно аналогично могут быть изучены и объемные системы. Пленочные системы мы исследуем лишь в качестве примера, поскольку они в настоящее время наиболее широко используются.

Эволюция фазового состава в островках новой фазы на стадии оствальдовского созревания

1) Эволюция фазового состава в островках твердых растворов. Пусть равновесная диаграмма состояния системы,² из которой выращивается пленка, имеет вид "сигары" (рис. 1). Это означает, что растущие пленки будут твердыми растворами. Отметим, что как процессы зарождения, так и процессы оствальдовского созревания возможны, только если температура переохлаждения системы лежит между линией ликвидуса и линией T_a (рис. 1). Если система охлаждается таким образом, что температура быстро достигает значений, лежащих между линией T_a и линией солидуса, то в этом случае система быстро застывает без расслоения на фазы и состав твердой фазы будет соответствовать составу жидкой фазы [16]. Эти процессы в настоящей работе не рассматриваются. Итак, если ансамбль островков на поверхности подложки находится на стадии оствальдовского созревания и температура переохлаждения лежит внутри интервала между T_a и линией ликвидуса, то, согласно [7–9], состав каждого островка связан с его радиусом R следующей зависимостью:

$$C_{SR} = \frac{2\sigma\omega C_{LO}}{k_B T R} + C_{LO} + \psi \left(\frac{2\sigma\omega C_{LO}}{k_B T R} + C_{LO} \right), \quad (1)$$

в которой σ — поверхность натяжения на границе островок — пар (раствор); k_B — константа Больцмана; T — температура; C_{LO} — равновесная концентрация одного из компонентов, например A (рис. 1) на линии ликвидуса, т.е. в жидкой или паровой фазе; ω — объем, приходящийся на один атом в островке; ψ — вид функциональной зависимости линии солидус и ликвидус, т.е. $C_{SO} - C_{LO} = \varphi(C_{LO})$, описывающей диаграмму состояния (рис. 1); C_{SO} — равновесная концентрация одного из компонентов твердого раствора, например A в твердой фазе.

Рассмотрим те области значений функции ψ , которые лежат вблизи малых значений концентрации C_{LO} компонента A , т.е. вблизи начала координат.³ В этой области, как показывает эксперимент [16], функцию ψ можно заменить двумя прямыми линиями, выходящими из одной точки,⁴ т.е.

$$C_{SR} = \frac{2\sigma\omega C_{LO}}{k_B T R} + C_{LO} + \gamma \left(\frac{2\sigma\omega C_{LO}}{k_B T R} + C_{LO} \right), \quad (2)$$

где γ — тангенс угла наклона прямой, связывающей линии ликвидуса и солидуса; $(1 + \gamma)$ есть не что иное как коэффициент распределения жидкой и твердой фаз в

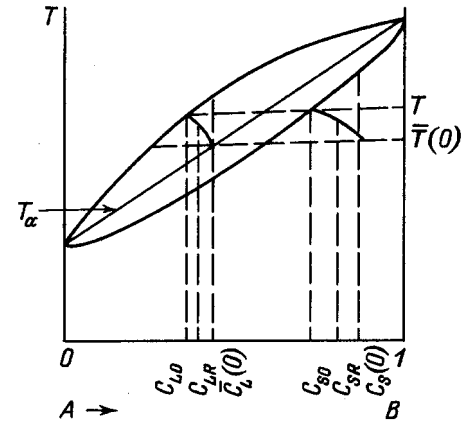


Рис. 1. Диаграмма состояний бинарной системы с непрерывной растворимостью компонентов в твердой фазе. $\bar{T}(0)$ и $\bar{C}_L(0)$ — начальная температура и концентрация в расплаве и твердой фазе соответственно.

равновесной, т.е. $1 + \gamma = C_{SO}/C_{LO}$, причем, если $\gamma < 0$, то концентрация компонента в жидкости больше, чем в твердом теле (т.е. рассматривается легкоплавкий компонент); если $(1 + \gamma) > 1$, т.е. $\gamma > 0$, то концентрация этого компонента больше в твердой фазе, чем в жидкой.

Выразим явно радиус островков R из уравнения (2), получим

$$R = \frac{2\sigma\omega C_{LO}(1 + \gamma)}{k_B T [C_{SR} - C_{LO}(1 + \gamma)]}. \quad (3)$$

Обозначим $C_{SR} - C_{LO}(1 + \gamma) = \xi_R$. Из выражения (3) можно видеть, что существует взаимно однозначное соответствие между радиусом островков и составом. Так, если $C_{SR} \rightarrow C_{LO}(1 + \gamma)$, т.е. $\xi_R \rightarrow 0$, то $R \rightarrow \infty$. Если $\xi_R \rightarrow \infty$, то $R \rightarrow 0$. В работах [7–9] было показано, что, для того чтобы найти функцию распределения островков по размерам $f(R, t)$ на стадии оствальдовского созревания, необходимо решить систему уравнений, состоящую из уравнения неразрывности для функции распределения, уравнения баланса вещества и тепла, уравнения, описывающего связь потока вещества, поступающего на островок, с потоком тепла, выделяющегося в процессе его роста, уравнения связи температуры плавления островка радиуса R с концентрацией вещества, находящейся в равновесии с ним, и уравнения зависимости скорости роста островка от радиуса.

Поскольку существует взаимнооднозначное соответствие между R и ξ_R , то перейдем от функции распределения $f(R, t)$ к функции распределения островков по значениям обратных составов, т.е. $\varphi(1/\xi_R, t)$. Поскольку в соответствии с (3) при $t \rightarrow \infty, R \rightarrow \infty, \xi_R \rightarrow 0$, то удобнее использовать обратные значения составов, т.е. $1/\xi_R$, с тем чтобы при $t \rightarrow \infty, 1/\xi_R \rightarrow \infty$. Итак, перейдем от $f(R, t)$ к $\varphi(1/\xi_R, t)$, т.е. $f(R, t)dR = \varphi(1/\xi_R, t)d(1/\xi_R)$. В этом случае система уравнений, описывающая функцию распределения по размерам $f(R, t)$, полученная

² В данном случае такой системой может быть либо пар–жидкость, либо жидкость–расплав.

³ Аналогично можно исследовать и область со стороны малых концентраций компонента B , т.е. $(1 - C_{LO})$.

⁴ В общем случае, если известна функциональная зависимость ψ , то совершенно не обязательно заменять ее прямыми линиями.

в [7–9] для функции $\varphi(1/\xi_R, t)$, перепишется в виде

$$\frac{\partial \varphi(1/\xi_R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial(1/\xi_R)} \left[\varphi \left(\frac{1}{\xi_R}, t \right) \frac{d(1/\xi_R)}{dt} \right] = 0, \quad (4)$$

$$Q_D(t) = N_0 \Delta C(t) + k \int_0^\infty \varphi(1/\xi_R, t) (1/\xi_R^3) d(1/\xi_R), \quad (5)$$

$$Q_T(t) = \lambda C_P \rho \Delta T(t) + k \int_0^\infty \varphi(1/\xi_R, t) (1/\xi_R^3) d(1/\xi_R), \quad (6)$$

$$LJ_{D,R} = J_{T,R}, \quad T_R = \varphi(C_L, R), \quad (7), (8)$$

$$\frac{d(1/\xi_R)}{dt} = \frac{A_p}{\alpha^p (1/\xi_R)^{p-1}} \left[\frac{\alpha(1/\xi_R)}{R_c} - 1 \right]. \quad (9)$$

Уравнение (4) — уравнение неразрывности для функции распределения островков по составу; (5) — уравнение закона сохранения вещества, записанное через функцию распределения по составу; (6) — уравнение закона сохранения тепла, записанное через функцию распределения по составу; (7) — уравнение связи потока тепла и вещества на поверхности островка состава C_{SR} ; (8) — уравнение связи температуры плавления островка радиуса R и состава; (9) — уравнение, описывающее изменение состава островка во времени; $Q_D(t)$ и $Q_T(t)$ — соответственно мощности потока вещества поступающего на подложку и мощность стока (или притока) тепла от подложки; $\Delta C(t)$ и $\Delta T(t)$ — соответственно пересыщение и переохлаждение на подложке или в расплаве [7–9]; C_p и ρ — соответственно теплоемкость и плотность расплава или подложки в зависимости от того, где происходит процесс созревания; λ — толщина слоя расплава или подложки, в котором происходит процесс оствальдовского созревания, порядка среднего размера островков, т. е. $\lambda \sim \bar{R}$, более подробно данные о величине λ и расчете ее значения можно найти в [1]; A_p — коэффициент, зависящий от механизма роста островков [1]; p — коэффициент, зависящий от механизма роста островков [7–9], может принимать значения $p = 2, 3, 4$ (в случае эволюции остранных островков и $p = 5$); R_c — критический радиус островков;

$$k = \frac{2\sigma\omega C_{L0}(1+\gamma)}{k_B T} \frac{2}{3} \frac{\pi}{\omega N_0} [\chi(\Theta)]^{-1};$$

$k^* = k/L$; L — скрытая теплота кристаллизации на один атом выпавшей фазы; N_0 — число мест адсорбции на подложке $N_0 \sim 1/a^2$ (или полное число атомов в растворе N_a в зависимости от того, какой из механизмов тепло-массопереноса в системе реализуется [7–9]; a — параметр решетки подложки; $\chi(\Theta) = 2(2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta)^{-1}$; Θ — краевой угол; $\alpha = 2\sigma\omega C_{L0}(1+\gamma)$. Отметим, что в общем случае, как показано в [7–9], величины $Q_D(t)$ и $Q_T(t)$ могут быть представлены в виде $Q_D(t) = Q_{0D} + g_{0D}t^n$, $Q_T(t) = Q_{0T} + g_{0T}t^n$, где Q_{0D} и Q_{0T} — полное количество вещества и тепла на подложке к началу оствальдовского

созревания соответственно; g_{0D} и g_{0T} — мощности источников (стоков) вещества и тепла; n — любое число $n \geq 0$ на стадии оствальдовского созревания, т. е. когда $t \rightarrow \infty$, $Q_D(t) \rightarrow g_{0D}t^n$ и $Q_T(t) \rightarrow g_{0T}t^n$.

Уравнения (4)–(9) получены при помощи замены переменных по уравнению (3) в уравнениях, описывающих эволюцию функции распределения островков по размерам [7–9]. Так как

$$R_c(t) = \frac{\alpha'}{\Delta(t)}, \quad \text{где} \quad \alpha' = \frac{\alpha C_{L0}}{C_{L0}(1+\gamma)},$$

то

$$\frac{\alpha/\xi_R}{R_c(t)} = \frac{(\bar{C}(t) - C_{L0})(1+\gamma)}{C_R - C_{L0}(1+\gamma)}. \quad (10)$$

Поскольку $C_{L0}(1+\gamma) = C_{S0}$, то

$$\frac{\alpha}{\xi_R R_c(t)} = \frac{(\bar{C}(t) - C_{L0})C_{S0}}{(C_R - C_{S0})C_{L0}}. \quad (11)$$

Перепишав уравнение (9) с учетом (11), получим

$$\frac{d(1/\xi_R)}{dt} = \frac{A'_p}{(1/\xi_R)^{p-1}} \left[\frac{(\bar{C}(t) - C_{L0})(1+\gamma)}{C_R - C_{S0}} - 1 \right], \quad (12)$$

где $A'_p = A_p/\alpha$.

Итак, система уравнений (4)–(8) и (12) полностью описывает эволюцию фазового состава на поздней стадии к равновесному состоянию ансамбля островков твердых растворов, веществ, имеющих диаграмму состояния типа ”сигары”. Введем следующие переменные:

$$U = \frac{(\bar{C}(t) - C_{L0})(1+\gamma)}{C_R - C_{S0}}; \quad x = \frac{\Delta_0}{\Delta(t)};$$

$\tau = \ln x^p$, где Δ_0 и $\Delta(t)$ — соответственно пересыщение в начале процесса созревания n в момент времени t .

В этих переменных уравнение движения имеет вид

$$\frac{dU^p}{d\tau} = \gamma(\tau)(U - 1) - U^p, \quad (13)$$

где $\gamma(\tau) = dt'/dx^p$, $t' = tA'$.

Обозначим через $U(v, \tau)$ решение уравнения (13) при начальном условии $U|_{\tau=0} = v$, а поскольку $1/\rho_R = \xi_{Rc0}/\xi_R = U(v, \tau)x$; $\xi_{Rc0} = (\bar{C}(0) - C_{L0})(1+\gamma)$; $x(0) = 1$; $\tau|_{t=0} = 0$, то полное количество вещества в островках может быть записано через начальную функцию распределения $\varphi_0(1/\rho_R)$

$$Q_D(t) = k \int_{v_0(\tau)}^\infty \varphi_0(v) x^3(\tau) U^3(v, \tau) dv, \quad (14)$$

где $v_0(\tau)$ — решение уравнения $U(v_0(\tau), \tau) = 0$, т. е. нижняя граница первоначальных размеров островков не растворившихся к моменту τ .

Перепишем теперь уравнения (5) и (6) в новых переменных

$$1 + g_0 D t^n = N_0 \frac{\Delta_0 e^{-\tau/p}}{Q_{0D}} + \frac{k e^{3\tau/p}}{Q_{0D}} \int_{v_0(\tau)}^{\infty} \varphi_0(v) u^3(v, \tau) dv, \quad (15)$$

$$1 + g_0 T t^n = \frac{\lambda c_p \rho}{Q_{0T}} e^{-\tau/\rho} + \frac{k^*}{Q_{0T}} \int_{v_0(\tau)}^{\infty} \varphi_0(v) u^3(v, \tau) dv. \quad (16)$$

Уравнение (4) в переменных u и τ будет иметь вид

$$\frac{\partial \chi(u, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u} \left[\chi(u, \tau) \frac{du}{d\tau} \right] = 0, \quad (17)$$

где $\chi(u, \tau)$ — функция распределения островков по относительным размерам

$$\chi(u, \tau) = \varphi \left(\frac{1}{\rho_R}, t \right) \frac{d(1/\rho_R)}{du}.$$

Если теперь сравнить уравнения (13), (15)–(17) с уравнениями, описывающими неизотермический процесс остальдовского созревания, полученными в [7–9], то можно увидеть их полную тождественность. Соответственно их решения в переменных u и τ также будут совпадать. Их вид приведен в [1]. Переходя в полученных решениях от переменных u и τ к переменным $1/\xi_R$ и t и функции $\varphi(1/\xi_R, t)$, мы получим зависимость распределения островков по составу от времени, зависимость концентрации островков $N(t)$ и вид зависимости состава каждого островка и среднего состава всех островков от времени. Это решение существенно зависит от способа осаждения материала на подложку и от интенсивности ее охлаждения (или нагрева). Как известно, стадия остальдовского созревания наступает только при слабых источниках вещества с $0 \leq n \leq 3/p$. В этом случае, как показывает анализ [10],

$$\varphi(1/\xi_R, t) = \frac{2\sigma\omega C_{L0}(1+\gamma)N(t)}{k_B T R_C(t)} P_p(U). \quad (18)$$

Здесь $P_p(U)$ — плотность вероятности для U будет лежать в интервале между U и $(U + dU)$; индекс p указывает на конкретный механизм тепло-массопереноса, реализующийся в данной системе; $N(t)$ — плотность островков на подложке в момент времени t ; $R_C(t)$ — критический размер островков к моменту времени t . Величина

$$\frac{2\sigma C_{L0}(1+\gamma)\omega}{k_B T R_C(t)} = \frac{2\sigma C_{S0}\omega}{k_B T R_C(t)} = \Delta(t)$$

есть не что иное, как пересыщение. Поэтому $\varphi(1/\xi_R, t)$ можно записать в виде

$$\varphi(1/\xi_R, t) = N(t)\Delta(t)P_p(U). \quad (19)$$

Пересыщение является трудно измеряемой величиной. Поэтому в вычислениях более удобно использовать формулу (18), чем (19). Кроме того, в (18) можно вместо

критического радиуса $R_C(t)$ использовать средний, поскольку, согласно [3–9], они связаны друг с другом соотношением $\bar{R}(t) = R_C(t)C_{pn}$. Коэффициенты C_{pn} , зависят от механизма тепло-массопереноса и мощности источников (стоков) вещества и тепла. Численные значения C_{pn} можно найти в [5–6]. Плотность островков на подложке, согласно [7,8], меняется во времени следующим образом:

$$N(t) = \frac{C_n^p}{(3/p - n) \left(1 + \frac{A_p^0 (C_{pn})^p}{R_0^p} t \right)^{3/p-n}}. \quad (20)$$

Здесь \bar{R}_0 — средний размер островков к началу остальдовского созревания; C_n^p — коэффициенты, которые находятся из решения уравнений баланса массы (5) или баланса тепла (6), зависят от показателя степени затухания источников n и механизма тепло-массопереноса; конкретные значения C_n^p при различных значениях n приведены в [1]. В первом приближении C_n^p можно положить равным начальной плотности островков $N(0)$. Коэффициент A_p^0 — кинетический коэффициент, он связан с коэффициентом A_p , введенным выше, и зависит от механизма тепло-массопереноса, реализующегося в данной системе. Значения этих коэффициентов для всех возможных механизмов тепло-массопереноса приведены в [7]. В частности, когда островки представляют собой сферические сегменты, а их рост происходит в основном за счет тепло-массопереноса, происходящего на поверхности подложки при $\lambda_s \gg R_1$, $p = 4$,

$$A_p^0 = \frac{27}{32} \frac{D_a \sigma \omega^2 N_{sb} C_{sb0} K_s l_{sb} \phi_1(\Theta)}{(D_a N_{sb} C_{Lsb0} L^2 \ln(H/R_1) + K_s l_{sb} k_B T_0^2 \ln(\lambda_s/R_1))},$$

где λ_s — длина свободного пробега адатомов; D_a — коэффициент броуновской диффузии адатомов; σ — поверхностное натяжение на границе островок–старая фаза (раствор, расплав, пар); N_{sb} — число мест адсорбции на поверхности подложки, $N_{sb} \sim 1/a$; a — параметр решетки подложки; $\phi_1(\Theta)$ — коэффициент, учитывающий то, что островок имеет форму сферического сегмента; K_s — коэффициент теплопроводности подложки, $K_s [\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$; l_{sb} — толщина слоя подложки, в котором происходит процесс созревания [1]; L — скрытая теплота кристаллизации на атом выпавшей фазы; C_{Lsb0} — равновесная концентрация адатомов на подложке; T_0 — равновесная температура кристаллизации (раствора, пара, расплава); H — среднее расстояние на подложке между островками [1]; $R_1 = R \cdot \sin \Theta$; Θ — краевой угол.

Величина пересыщения, входящая в (19), согласно [7], меняется во времени следующим образом:

$$\Delta(t) = \frac{2\sigma\omega C_{L0}}{k_B T C_{pn}} (\bar{R}_0^p + A_p^0 t)^{-1/p}. \quad (21)$$

Аналитические выражения функций $P_p(U)$ при всех значениях p приведены в [1,3–6], поэтому на рис. 2 представлены только графики значений $P_p(U)$ при $p = 2, 3$ и 4 и $n = 0$. Функции $P_p(U)$ можно экспериментально находить с помощью методики, представленной

в [1,4], т.е., выражая U через средний радиус островков, $U = R \cdot C_{pm}/\bar{R}$. Это удобнее, чем выражать U через концентрации $U = (\bar{C}(t) - C_{s0})/(C_R - C_{s0})$, которые являются трудно измеряемыми в эксперименте величинами. В этом и заключается преимущество развиваемого нами метода, так как реально функция распределения по составу (18) может быть выражена через величины, не зависящие от состава, кроме величины C_{s0} . Равновесные концентрации C_{L0} и C_{s0} , а также равновесная температура T_0 определяются из решения уравнений (5)–(8) при $t \rightarrow \infty$. При $t \rightarrow \infty$ эти уравнения переходят в алгебраические, которые могут быть легко решены, в результате чего будут получены значения C_{L0} , C_{s0} и T_0 (подробнее см. [7–9]).

Средний состав островков вычисляется из уравнения

$$\bar{\xi}(t) = \left[\int_0^\infty \frac{1}{\xi_R(t)} \varphi(1/\xi_R, t) d\left(\frac{1}{\xi_R}\right) \right]^{-1}. \quad (22)$$

Учитывая (3) и выражая $\varphi(1/\xi_R, t)d(1/\xi_R)$ через $f(R, t)dR$, как это было сделано выше, получим

$$\bar{\xi}(t) = \frac{2\sigma\omega C_{L0}(1+\gamma)}{k_B T} [\bar{R}(t)]^{-1}. \quad (23)$$

Отсюда окончательно находим

$$\bar{\xi}(t) = \frac{2\sigma\omega C_{L0}(1+\gamma)}{k_B T} [\bar{R}_0^p + A_p^0 t]^{-1/p}. \quad (24)$$

Сравнивая уравнение (24) с уравнением (21), получим $\Delta(t) = \bar{\xi}(t)/(1+\gamma)$. Данный результат связан с тем, что составы твердой и жидкой фаз связаны друг с другом диаграммой состояния (рис. 1).

Изменения концентрации отдельного островка можно определить следующим образом:

$$C_R = C_{s0} + \frac{\Delta(t)}{U}, \quad (25)$$

где $\Delta(t)$ определяется из (21), а $U = R/R_c$.

На рис. 3, *a, b, c* представлены зависимости состава островков от их размера, состава данного конкретного

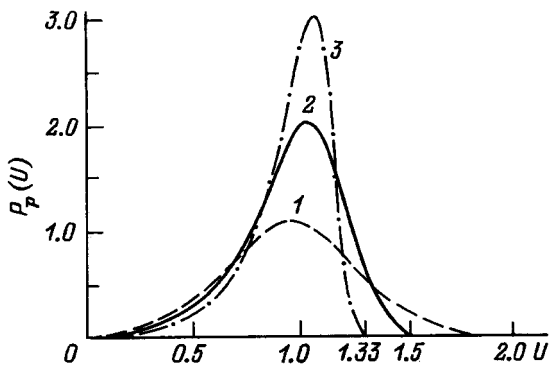


Рис. 2. Функции $P_2(U)$ для островков в форме сферического сегмента. $p = 2$ (1), 3 (2), 4 (3).

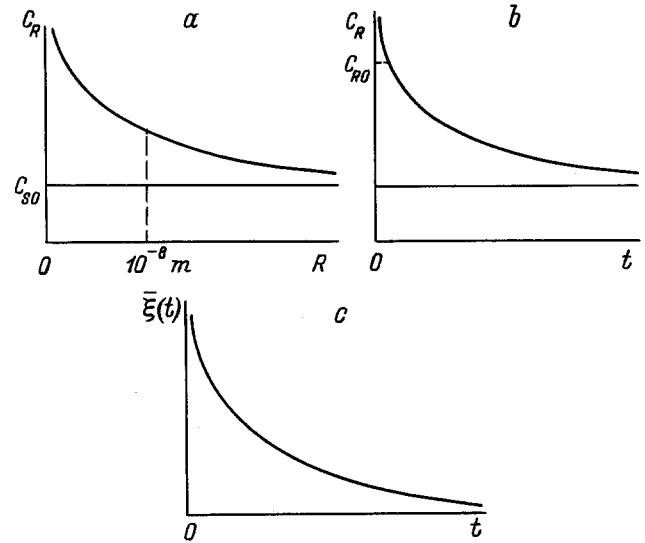


Рис. 3. Зависимости состава островка от размера (*a*) и времени (*b*) и зависимость среднего состава островков от времени (*c*).

островка от времени его роста и зависимость среднего состава островков от времени. Сделаем некоторые оценки. Из (25) следует, что

$$C_R = C_{s0} + \frac{2\sigma\omega C_{s0}}{k_B T R}.$$

При разумных значениях констант для большинства полупроводников $\sigma \sim 10^{-1} - 10 \text{ J/m}^2$, отсюда при $kT \sim 10^{-19} \text{ J}$

$$C_R \sim C_{s0} \left(1 + \frac{10^{-10}}{R} \right).$$

Таким образом, основное изменение состава островков происходит при размерах $R \leq 10^{-8} \text{ m}$. При этом изменение состава будет находиться в пределах десятков атомных процентов, что существенно для изменения электрофизических свойств.

2) Эволюция состава в островках стехиометрического состава. В том случае, если островки имеют строго стехиометрический состав, как показано в [5,6], области сосуществования фаз и соответственно состав островковых пленок (и конечных структур) определяются из решения следующей системы уравнений:

$$\sum_{s^i} \nu_i J^s = Q_{ig}(t) - C_{i\infty}, \quad (26)$$

$$\prod_{i=1}^{n^s} (C_{i\infty})^{\nu_i^s} = K_\infty^s(T_0), \quad (27)$$

$$N_0 \sum_{s^i} L^s J^s = C_p \rho_T (T_0 - Q_{Tg}(t)), \quad (28)$$

$$K_\infty^s = \varphi^s(T_0), \quad (29)$$

где ν_i^s — стехиометрический коэффициент i -го компонента в s -фазе, т. е. островка данного химического состава s ; J^s — относительное число молекул фазы s на единицу поверхности

$$J^s = \frac{1}{V_m^s N_0} \frac{k(\Theta)4}{3} \pi \int_0^\infty f^s(R, t) R^3 dR;$$

V_m^s — объем молекулы фазы s ; N_0 — число мест адсорбции на поверхности подложки $N_0 \sim 1/a^2$; a — параметр решетки подложки; $f^s(R, t)$ — функция распределения островков фазы s по подложке; C_p и ρT — соответственно плотность и теплоемкость подложки, пара, раствора (зависит от механизма тепло-массопереноса); $k(\Theta)$ — коэффициент формы (см. выше); L^s — теплота химической реакции, выделяемая при фазовом превращении; $C_{i\infty}$ и T_0 — соответственно равновесная концентрация i -го компонента и равновесная температура в системе; $Q_{ig}(t)$ и $Q_{Tg}(t)$ — мощности потоков (стоков) вещества и тепла, поступающих или отводящихся от системы.

В [1] выполнен подробный анализ этой системы уравнений и приведены некоторые ее частные решения в конкретных системах. Перейдем теперь к описанию эволюции фазового состава на стадии зарождения.

Эволюция фазового состава в островках новой фазы на стадии зарождения новой фазы

1) Эволюция фазового состава в островках твердых растворов. На стадии зарождения однозначной связи между размером и составом островков, как на стадии остальдовского созревания, нет. Отметим, что процессы зарождения новой фазы в таких системах исследовались многими авторами [13,14,17]. В работе [17] была получена зависимость состава зародышей новой фазы от их размера. Однако оказалось, что эта связь далеко не однозначна, поскольку она находится из решения соответствующего нелинейного уравнения. Кроме того, результаты, полученные в [17], вообще вызывают сомнения, так как в исходной постановке задачи предполагалось, что в процессе зарождения флуктуации по составу зародышей каждого компонента являются не независимыми друг от друга, хотя в действительности это не так. Только в работах [13,14] была построена строгая теория роста зародышей новой фазы в таких системах. При этом оказалось, что в процессе зарождения флуктуации каждого из компонентов, из которых состоит зародыш, происходят независимо друг от друга, причем между составом и размером островков новой фазы. Поэтому управление составом на этой стадии представляется невозможным.

2) Эволюция фазового состава в островках стехиометрического состава. Если островки новой фазы являются стехиометрическими соединениями, то процесс их зарождения может

протекать в несколько стадий. Все они подробно проанализированы в работе [18]. Показано, что процесс зарождения существенно зависит от того, протекают химические реакции в многокомпонентном адсорбированном газе одновременно с образованием зародыша конечного продукта реакции или нет.

Если скорость химической реакции в паре адатомов много больше скорости образования зародышей новой фазы, то процесс ее зарождения можно рассматривать аналогично зарождению однокомпонентной системы. Химический состав сплошной пленки при этом соответствует химическому составу пара после прохождения химических реакций в нем, поэтому процесс зарождения в такой системе, как показано в [18], полностью аналогичен процессу зарождения в однокомпонентной системе. Если же химические реакции в многокомпонентной паре протекают одновременно с процессом образования новой фазы, то в этом случае при определенных соотношениях между скоростями химической реакции, потоком падающих на подложку атомов, напыляемого вещества и плотностью образовавшихся зародышей новой фазы устанавливаются определенные взаимодействия, которые могут привести к таким явлениям, как автоколебания и самоорганизация. Например, в [19] были исследованы две простые модели с положительной обратной связью, в которых при определенных условиях реализовались выше названные процессы. Ниже при изучении связи состав-свойства мы подробнее остановимся на этих процессах.

Эволюция свойств растущих пленок, зависящих от их состава

Хорошо известно, что многие свойства твердых тел существенно зависят от их химического и фазового состава. Этими свойствами могут быть концентрация носителей заряда в полупроводниках, их подвижность, проводимость металлов и сплавов, поглощение и рассеяние электромагнитных волн, прочностные свойства [20], зависимость электронной эмиссии от размера и состава островков новой фазы [21]. Не претендуя ни в коей мере на сколько-нибудь последовательное их исследование, покажем здесь лишь основной принцип расчета их эволюции в процессе роста тонких пленок.

1) Эволюция свойств в островках твердых растворов. Пусть $F(C, t)$ есть функция, описывающая в общем случае зависимость некоторых из свойств твердого тела (в данном случае островка), от его состава. Найдем теперь функцию распределения свойств в островках разного состава. Для этого перейдем от функции $\phi(1/\xi_R)$, описывающей распределение островков по составу к функции распределения по свойствам $\Theta(F, t)$

$$\Theta(F, t)d(F) = \varphi\left(\frac{1}{\xi_R}, t\right) d\left(\frac{1}{\xi_R}\right). \quad (30)$$

Среднее значение свойств в островках меняется во времени в общем случае как

$$\bar{F}(t) = \int_0^{\infty} F(t)\Theta(F(t), t)d(F). \quad (31)$$

Отметим, что уравнения (4)–(9) описывают не только эволюцию состава и соответственно свойств в островковых пленках, но и значения этих величин в сплошных пленках. Для этого необходимо оценить время слияния островков в сплошной слой по уравнениям работы [6] и вычислить соответствующие этому времени функции распределения островков по составу.⁵

Если какое-либо свойство островков зависит и от их размера,⁶ и от состава, т.е. $\Theta = \Theta(C, R, t)$, то с помощью формулы (3) следует перейти от переменной R в выражении для $\Theta(C, R, t)$ к переменной C_{SR} . В результате вновь получится функция $\Theta(C, t)$.

2) Эволюция свойств в островках стехиометрического состава. При росте островков стехиометрического состава островки каждой из фаз однородны, поэтому функция свойства будет зависеть только от размера островков. Свойства пленки в целом при этом будут определяться числом островков той или иной фазы и распределением столкнувшихся друг с другом островков по размерам. Система уравнений (26)–(29) позволяет находить области сосуществования фаз. Методика их определения подробно изложена в работах [3–6], там же для трехкомпонентной двухфазной системы (один из компонентов которой входит в обе фазы одновременно) построена диаграмма областей сосуществования фаз. Если сопоставить каждой из фаз соответствующее ей свойство, например ширину зоны, и выразить каждую функцию J^s в системе (26)–(29) через это свойство, то вместо диаграммы сосуществования фаз можно сразу построить диаграмму сосуществования соответствующего свойства. На рис. 4 в качестве примера приведена диаграмма значений функции свойств в двухфазной трехкомпонентной системе, один из компонентов которой входит в обе фазы одновременно, рассчитанная по уравнениям (26)–(29) по методу [3–6]. Из рис. 4 можно видеть, что в том случае, если островки образовали сплошную пленку, в областях I и II будет находиться структура с одним значением свойств, определяемым только его зависимостью от размера островков. В области $I + II$ будут расти островки смешанного состава, т.е. с разным значением свойств F^I и F^{II} . Срастаясь, они

⁵ При этом необходимо только учитывать, что уравнения (4)–(9) и соответственно (18)–(29) справедливы, строго говоря, только для степени заполнения подложки, близкой к нулю. Если степень заполнения значительно превосходит нулевую, необходимо в уравнения (4)–(9) ввести интеграл столкновения [22]. Однако, как следует из расчетов [22], значения этих функций изменяются незначительно, поэтому уравнения (18)–(29) обеспечивают хорошее приближение.

⁶ В том случае, если свойство является функцией только размера, т.е. $\Theta(R)$, то условия его эволюции могут быть найдены при помощи функции распределения по размерам $f(R, t)$ [1].

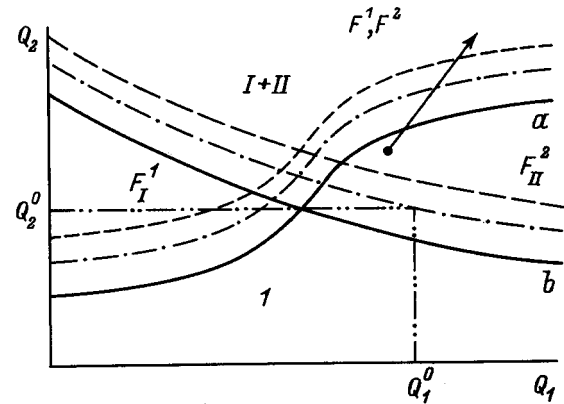


Рис. 4. Диаграмма значений свойств в пространстве компонентов Q_i и температуры (проекция на плоскость Q_1, Q_2). Сплошная кривая — границы значений свойств в системе; штриховая и штрихпунктир — смещение этих границ при изменении температуры; Q_1^0 и Q_2^0 — некоторые начальные количества компонентов; I и II — области разных фаз; F^1 и F^2 — значения свойства в островках разного химического состава. Стрелкой отмечена траектория системы, если в системе действуют источники компонентов; I — подложка с паром адатомов.

приведут к неоднородным свойствам. В случае действия источников компонентов (или охлаждения подложки) можно изменять области значений F . Для этого, как и в случае твердых растворов, необходимо подобрать определенное значение степени затухания источников n в зависимости от механизма роста островков [3–6]. Если имеется однозначная связь между функцией распределения значений свойств F фаз s $\Theta^s(F, t)$ от размеров частиц, то аналогично (20) можно получить функцию распределения при $n < 3/p$

$$\Theta^s(F, t) = \frac{N^s(t)}{R_c^s(t)} \frac{dR}{dF^s} P_p^s(U), \quad (32)$$

где $N^s(t)$, $P_p^s(U)$, $R_c^s(t)$ есть хорошо известные функции числа островков $N^s(t)$, плотности вероятности $P_p^s(U)$ и критического радиуса островков фазы s [3–6]; dF^s/dR — производная зависимости свойства от радиуса островка фазы s ; $p = 2, 3, 4$ в зависимости от механизма роста островков.

Эволюция среднего значения свойства может быть описана уравнением, аналогичным (22). Таким образом, все выводы о влиянии нагрева или охлаждения подложки, мощности источников компонентов, развитые в [3–6] для функции распределения по размерам $f^s(R, t)$, могут быть полностью перенесены на случай функции $\Theta^s(F, t)$. Если островки разных фаз (химических соединений) имеют области взаимной растворимости, т.е. могут быть твердыми растворами, то эволюцию их свойств можно описать так же, как в подразделе 2.

Если же, наоборот, имеется зависимость свойства от размеров островков и известна функция $\Theta(F, t)$, то можно выразить относительное число молекул фа-

зы sJ^s (см. (26–(29))) через нее, исходя из условия $f^s(R, t)dR = \Theta^s(F, t)dF^s$,

$$J^s = \frac{1}{V_m^s N_0} \kappa(\Theta) \int_0^\infty \Theta^s(F, t) \frac{dF^s}{dR} (F^{-1})^3 d(F^{-1}), \quad (33)$$

где через F^{-1} обозначена обратная функция от $F = Z(R)$.

Отсюда, зная значения F , можно определить область сосуществования различных составов. Перейдем теперь к зарождению островков новой фазы в многокомпонентных системах с химическими реакциями. Обратимся теперь к эволюции островков в случае стехиометрического состава. Как и ранее, связывая функции свойств с составом зародышей и следуя работе [19], мы можем записать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= D_A \Delta A + J - \varphi(A, C), \\ \partial C / \partial t &= D_C \Delta C + \varphi(A, C) - \alpha N C, \\ dN / dt &= \beta(C - C_e), \quad F = Y(N), \quad N \geq 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь C_e — равновесная концентрация; D_A и D_C — коэффициенты диффузии компонентов A и C , соответственно; J — плотность потока атомов A на подложку; φ — скорость протекания химической реакции; β — коэффициент пропорциональности между числом зародышей и концентрацией адатомов; α — коэффициент пропорциональности, описывающий убыль числа островков в новую фазу; Y — функция, связывающая состав зародышей со свойством; F — значение свойства в островках данного состава; N — концентрация зародышей новой фазы.

Следуя [19], в системе (34) предполагается, что все зародыши новой фазы имеют один и тот же размер и поглощают одно и то же число адатомов. Кроме того, считается, что скорость химической реакции φ равна $k_{ch} A C^2$, где k_{ch} — константа химической реакции, т.е. функция φ имеет самый простой вид, обеспечивающий положительную обратную связь.

Если D_A и D_C равны нулю, то система (34) перейдет в систему, исследованную в [19], с той лишь разницей, что в ней сразу записано значение свойства F вместо плотности зародышей. Анализ, подобный [19], показывает, что в такой системе при потоках $J > k_{ch} C_A^3 - \beta \alpha / k_{ch}$

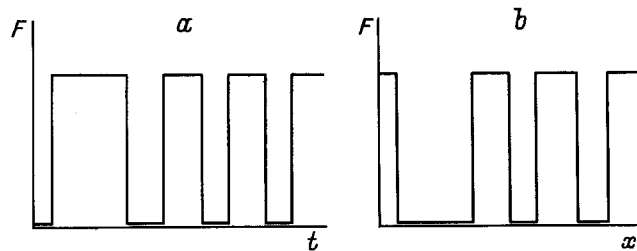


Рис. 5. Схема изменения значений свойств в случае зарождения новой фазы в многокомпонентных системах при наличии автоколебаний состава (а) или самоорганизации (б).

могут возникнуть колебания, приводящие к периодическому изменению свойств. Например, значение F будет периодически меняться во времени (рис. 5, а).

Если D_A и D_C не равны нулю, то может возникнуть периодическое пространственное распределение свойств. Значения свойства F будут периодически изменяться вдоль подложки [19] (рис. 5, б).

Если в системе образуются островки нескольких фаз (химических соединений), то поведение свойств станет значительно сложнее. Однако, если в системе происходят самоорганизация, или автоколебания, то соответствующие свойства тоже будут периодически меняться либо в пространстве, либо во времени.

Обсуждение результатов

В работе выявлена связь между размером и составом зародышей новой фазы, образующихся при фазовых переходах первого рода в процессе конденсации пленок твердых растворов. Анализ показал, что наибольшие возможности управления составом пленок открываются на стадии остальдовского созревания. Установлено, что именно на этой стадии можно найти однозначную связь между функцией распределения зародышей по размерам и функцией распределения этих свойств. Это позволило перейти от уравнений, описывающих эволюцию функции распределения по размерам, к эволюции функции распределения свойств в островках твердых растворов. Анализ показал, что наибольшее изменение состава происходит при размерах островков, меньших 10^{-8} м. При этом их состав может измениться на десятки атомных процентов, что соответствует $10^{12} - 10^{13}$ ат/м³. При значениях радиуса островков $R > 10^{-8}$ м практически независимо от вещества состав островков не зависит от размера.

Показано, что для стехиометрических соединений можно построить "диаграммы сосуществования" свойств и при помощи изменения потоков атомов и степени охлаждения или нагрева подложки переходить от одного значения свойства к другому.

Установлено, что управление свойствами на стадии зарождения ограничено. И только в случае зарождения стехиометрических соединений, если при этом происходят автоколебания или самоорганизация, возможно получение структур с заданными свойствами. При этом, однако, необходимо заранее рассчитывать период колебаний состава (что представляет собой трудную задачу [19]) либо определить его экспериментально и остановить рост при достижении нужного состава.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Н.Д. Потехиной за ряд ценных замечаний и интерес к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код № 96-03-32396) и гранта ISSEP552р.

Список литературы

- [1] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. in Surf. Sci. 1996. Vol. 56. N 1. P. 1.
- [2] *Mott H., Дэвид Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: 1982. 652 с.
- [3] *Kukushkin S.A.* // Thin Solid Films. 1992. Vol. 207. P. 302–312.
- [4] *Kukushkin S.A.* // Thin Solid Films. 1994. Vol. 239. P. 16–26.
- [5] *Кукушкин С.А.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1582–1596.
- [6] *Кукушкин С.А.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1597–1608.
- [7] *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* // Поверхность. 1989. № 4. С. 38–47.
- [8] *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* // Поверхность. 1990. № 11. С. 22–26.
- [9] *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 3657–3666.
- [10] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Thin Solid Films. 1993. Vol. 227. P. 119–127.
- [11] *Osipov A.V.* // Thin Solid Films. 1993. Vol. 227. P. 111–118.
- [12] *Osipov A.V.* // Thin Solid Films. 1995. Vol. 231. P. 173–182.
- [13] *Осипов А.В.* // ФТТ. 1995. Т. 36. Вып. 5. С. 1213–1228.
- [14] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 2. С. 107–115.
- [15] *Osipov A.V.* // J. Phys. D. 1995. Vol. 28. P. 1670–1679.
- [16] Физическое металловедение. Вып. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими способами / Под ред. Р.У. Кана, Хаазена. М., 1987. 624 с.
- [17] *Темкин Д.И.* // Рост кристаллов. 1983. Т. 14. С. 74–88.
- [18] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 5. С. 1258–1270.
- [19] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 7. С. 2127–2132.
- [20] *Кацнельсон А.А., Олемский А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М., 1987. 334 с.
- [21] *Потехина Н.Д.* // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 10. С. 2033–2042.
- [22] *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 9. С. 1401–1411.