

05;11;12

Механизмы и кинетика начальных стадий роста пленок, выращиваемых методом химического газофазного осаждения

© Д.А. Григорьев, С.А. Кукушкин

Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 13 февраля 1997 г.)

Исследуются начальные стадии роста пленок и покрытий методом химического газофазного осаждения. Получена система уравнений, описывающая процесс эволюции островковой пленки на стадии остальдовского созревания в условиях, характерных для процесса газофазного осаждения. Решение данной системы позволило получить зависимости всех основных характеристик островковой пленки (функцию распределения островков по размерам, зависимости среднего радиуса и плотности островков) как функции времени и пространственной координаты. Даны рекомендации по получению пленок с заранее заданными свойствами.

Введение

Метод химического газофазного осаждения (в зарубежной литературе CVD-метод) широко используется для получения пленок и покрытий различного назначения, таких как полупроводниковые пленки, пленки ВТСП состава и многие другие [1–5]. Существует множество работ, как экспериментальных [2,5], так и теоретических [3,4], в которых изучаются процессы роста пленок, получаемых этим методом. В теоретических исследованиях, как правило, изучают лишь гидродинамику процесса обтекания подложки, а влияние поверхности и происходящих на ней процессов сводится в основном только к вычислению потоков осаждаемых компонентов [3,4]. В частности, остается совершенно не исследованным влияние потоков осаждаемых веществ на кинетику роста пленок и такие характеристики островковых пленок, как распределение островков по размерам, средний и критический радиусы островков и др.

С другой стороны, целый ряд работ, посвященных процессам, происходящим на поверхности [6–8], рассматривает рост пленок только в случае, когда вещество поступает на подложку равномерно по ее площади. Настоящая работа представляет собой попытку рассмотреть теорию роста островковой пленки в условиях, характерных для CVD-процессов.

Постановка задачи и физическая сущность процессов

Суть метода газофазного осаждения состоит в обдувании подложки газом-носителем, в котором содержится один или несколько компонентов-примесей, которые служат источником вещества для роста пленки. Пленка может расти как непосредственно из компонентов-примесей или продуктов их реакции между собой (например, в выращивании пленок селенида цинка [3]), так и из продуктов их распада (в случае использования в качестве примесей металлоорганических соединений [2]). В связи с этим для удобства описания процесс газофазного

нанесения можно разделить на два этапа. На первом этапе происходят доставка компонентов-примесей на поверхность подложки и химическая реакция, при которой выделяются вещества, из которых будет расти пленка, например реакции газообразного цинка и селена с образованием селенида цинка [3], разложение металлоорганических соединений с выделением металлов [2] и т.д. Этот процесс описывается уравнением конвективной диффузии с соответствующими граничными условиями, которые мы более подробно рассмотрим ниже.

На втором этапе вначале идет накопление на подложке избыточного по сравнению с равновесным количества вещества, из которого будет расти пленка (например, селенида цинка [3]). Накопление вещества для роста может происходить как непосредственно за счет доставляемых на поверхность компонентов, так и за счет химической реакции между ними. Затем происходит фазовый переход первого рода с образованием твердых островков новой фазы. Фазовый переход первого рода на поверхности твердых тел, как правило, разделяют на несколько стадий [1,6]. Вначале происходит флуктуационное образование островков новой фазы на поверхности подложки, затем независимый друг от друга рост островков без изменения их количества, а затем в островковой пленке начинается процесс коалесценции, или остальдовского созревания. Этот процесс характеризуется образованием обобщенных теплового и диффузионных полей, в которых островки с размером меньше критического растворяются, а с размером больше критического растут. При этом происходит уменьшение общего числа островков и устанавливается определенное распределение их по размерам и фазовому составу (в случае многокомпонентной системы). Этот этап является наиболее продолжительным по времени и именно на нем, как правило, происходит окончательное формирование структуры пленки, как было показано в целом ряде экспериментальных и теоретических работ [5–8].¹ В силу гидродинамики процесса обтекания газом-носителем подложки количество

¹ В настоящей работе мы будем исследовать только процесс остальдовского созревания, процессу зародышеобразования посвятим отдельное рассмотрение.

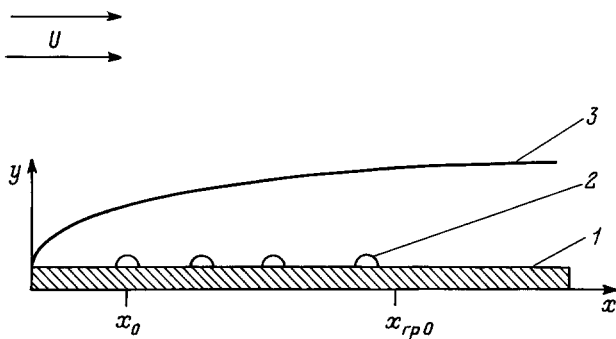


Рис. 1. Схема протекания процесса. Стрелками показано направление движения газа-носителя. 1 — подложка, 2 — островки, 3 — пограничный слой.

реагентов поступающих и реагирующих на ее поверхности различно по ее площади. Это приводит к тому, что и концентрация вещества, из которого растет пленка, различна в различных частях подложки, т. е. рост пленки, а соответственно и ее структура будут неоднородными по площади.

Рассмотрим для определенности вариант метода газофазного нанесения, при котором подложка расположена вдоль потока газа-носителя (рис. 1). Ниже будет показано, каким образом можно распространить предлагаемую теорию и на другие варианты расположения подложки. Для прояснения физической сущности происходящих процессов мы будем исследовать случай, когда на поверхности образуются островки только одного состава, т. е. одной фазы. Эти островки образуются как минимум из двух компонентов (вторым компонентом формально может служить поверхность подложки). Пусть процесс проходит в изотермических условиях, т. е. температура подложки постоянна. Схема процесса представлена на рис. 1. В работе [1,6] показано, что необходимым условием протекания процесса оствальдовского созревания является нахождение ансамбля островков в пределах пограничного слоя газа. В случае срыва пограничного слоя происходит нарушение процесса оствальдовского созревания, островки начинают расти независимо друг от друга, происходит нарушение обобщенного диффузионного поля и пленка в этом случае не будет иметь предсказуемого структурного и фазового состава. Этим явлением, очевидно, можно объяснить тот факт, что наносить пленки и покрытия хорошего качества методом газофазного осаждения удается, как правило, на изделия с хорошей гидродинамической обтекаемостью.

Пример вычисления потока реагирующего вещества из газа-носителя на подложку

Примем, что длина и ширина пластины, выбранной нами в качестве подложки (рис. 1), много больше ее толщины. В этом случае ее можно рассматривать

как бесконечно тонкую. Подложка обдувается газом-носителем при давлении ниже атмосферного и с постоянной температурой. Скорость движения газа вдали от подложки равна U . К газу-носителю примешивают реагирующие компоненты с концентрациями C_i . Если концентрация компонентов-примесей значительно меньше концентрации газа-носителя и они не взаимодействуют между собой, то их поведение можно рассматривать по отдельности. Примем, что процесс проходит в стационарных условиях. Запишем двумерное (рис. 1) стационарное уравнение конвективной диффузии (1) для каждого компонента-примеси в несжимаемом газе-носителе, движущемся прямолинейно и ламинарно. Если параметры проведения процесса существенно меняются во времени, то необходимо использовать нестационарное уравнение конвективной диффузии, для решения которого применяются, как правило, численные методы [3,4]

$$V_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_{C_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где C_i — концентрация i -го компонента-примеси в газе-носителе; V_x, V_y — составляющие скорости газа; D_{C_i} — коэффициент диффузии компонента i в газе.

Граничным условием вдали от пластины для концентрации C_i будет $C_i|_{y \rightarrow \infty} = C_{0i}$, где C_{0i} — концентрация компонента-примеси в толще газа. Это условие отражает, то, что падение концентрации реагирующего компонента происходит в достаточно тонком пограничном слое. Граничным условием на поверхности реакции (т. е. при $y = 0$) является уравнение смешанной кинетики

$$D_{C_i} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = k^* C_i^j,$$

где k^* — константа химической реакции образования вещества из которого будет расти пленка (например, реакции разложения металлоорганического соединения [2]).

Решение уравнения (1) в данном случае не представляет трудностей, поэтому мы сразу же выпишем важное для дальнейшего рассмотрения значение мощности потока компонента, падающего на подложку в точке $y = 0$, в зависимости от координаты x

$$g_{gi}(x) = D_{C_i} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} \approx \frac{3^{2/3}}{2} \frac{C_{0i} D_{C_{0i}} \sqrt{0.665 U^{3/4}}}{\eta^{1/4} \Gamma(1/3) \sqrt{x + x_0}}, \quad (2)$$

где η — динамическая вязкость газа; U — скорость газа-носителя вдали от подложки; x — расстояние от края подложки, x_0 — левая граница области, в которой идет процесс оствальдовского созревания (рис. 1); $\Gamma(z)$ — гамма-функция, значения которой можно найти в математических таблицах; z — аргумент.

Укажем, что для иллюстрации мы рассмотрели здесь простейший стационарный вид уравнения конвективной диффузии. Для получения более точного решения, учитывая особенности технологии (например, нестационарность процесса, конфигурацию реактора, вращение

подложки и т.п.), необходимо использовать иные, как правило, численные методы [3,4]. Методику применения полученных такими методами значений потоков вещества для изучения эволюции островковой пленки мы рассмотрим ниже.

Теперь перейдем непосредственно к описанию процессов происходящих на поверхности подложки при выращивании пленок методом газофазного осаждения.

Эволюция островковых пленок при газофазном осаждении

Итак, пусть на поверхности подложки (рис. 1) находится ансамбль островков одного состава, т.е. одной фазы,² имеющих равновесную форму, например сферическую форму с радиусом R . Островки цилиндрической формы можно описать аналогично. На поверхности подложки между веществами, поступившими из газа-носителя (см. выше), происходит химическая реакция по уравнению

$$\nu\mu = k, \quad (3)$$

где μ и ν — концентрации компонентов поступивших на подложку, k — константа химической реакции.

Стехиометрический коэффициент реакции мы приняли за единицу.

В силу неравномерности по длине поступления веществ из газа вдоль подложки возникают диффузионные потоки. Распределение вещества по подложке в этом случае должно описываться уравнением диффузии для каждого из компонентов. В эти уравнения должна входить мощность стока вещества в островки новой фазы $(d/dt)I(x, t)$, где $I(x, t) = \frac{1}{2}\chi \int_0^\infty f(R, x, t)R^3(x, t)dR$ — объем вещества в островках; $f(R, x, t)$ — функция распределения островков по размерам

$$\chi = \frac{1/3\pi(2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta)}{V_m N_n Q_0};$$

Θ — краевой угол; V_m — объем на атом (молекулу) в новой фазе; N_n — число мест адсорбции на единице поверхности; Q_0 — количество вещества новой фазы к моменту начала процесса остwaldовского созревания; $f(R, x, t)$ — функция распределения островков по размерам. Множитель $1/2$ в выражении для $I(x, t)$ применен для того, чтобы не учитывать сток в островки дважды. В случае, когда стехиометрические коэффициенты в уравнении (3) не равны единице, этот множитель необходимо заменить отношением соответствующих стехиометрических коэффициентов. В уравнения диффузии должен входить источник фазы $d_g^s(x)$, который определяется минимальным из источников компонентов (2) также со множителем $1/2$. Таким образом, уравнения диффузии компонентов вдоль поверхности с соответствующими граничными условиями будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = D_\nu \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} + \frac{1}{2} d_g^s(x) - \frac{d}{dt} I(x, t); \quad (4)$$

² Эволюцию многофазных пленок мы здесь не будем рассматривать, чтобы не затенять физическую сущность происходящих процессов.

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = D_\mu \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} + \frac{1}{2} d_g^s(x) - \frac{d}{dt} I(x, t); \quad (5)$$

$$x = 0; \quad \mu = \mu_0; \quad \nu = \nu_0;$$

$$x = \infty; \quad \mu = \mu_\infty; \quad \nu = \nu_\infty. \quad (6)$$

Согласно [7], в систему уравнений, описывающую процесс остwaldовского созревания ансамбля островков, должно также входить уравнение непрерывности для функции распределения островков в пространстве размеров

$$\frac{\partial f(R, t, x)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (f(R, t, x)V_R(R)) = 0, \quad f(R, t, x)|_{t=0} = f_0, \quad (7)$$

где f_0 — начальная функция распределения, и выражения для скорости роста островков $V_R(R)$. В [7] показано, что $V_R(R)$ находится решением уравнения диффузии для выделенного островка в обобщенном поле, определяемом остальными островками, и зависит от средней концентрации компонентов в системе. В нашем случае, если эта концентрация слабо меняется по длине подложки, ее можно положить средней и использовать данные работы [7].³ В частности, в случае, когда скорость роста островков ограничивается скоростью образования химических связей на поверхности частицы, т.е. скоростью встраивания компонентов в кристаллическую решетку островка

$$V_R = \frac{2\sigma\beta V_m^2 \psi_1(\Theta)\alpha(\Theta)}{K_B T R} \left(\frac{R}{R_{cr}} - 1 \right), \quad (8)$$

где β — удельный граничный поток на островок, σ — поверхностное натяжение, K_B — константа Больцмана, R_{cr} — критический радиус островка, T — температура проведения процесса.

Система уравнений (4)–(7) является полной замкнутой нелинейной системой уравнений, описывающей процесс остwaldовского созревания в островковой пленке в условиях, характерных для газофазного осаждения. Решим вначале совместно уравнения (3)–(5). Вычтем уравнение (4) из (5) и обозначим разность концентраций как $M = \mu - \nu$. Примем для простоты, что коэффициенты диффузии компонентов равны между собой $D_\mu = D_\nu = D$. Введем новую независимую переменную

$$m = \frac{x + x_0}{D(t + t_0)},$$

тогда уравнения (4) и (5) перейдут в

$$\frac{d^2 M}{dm^2} + 2m \frac{dM}{dm} = 0, \quad (9)$$

³ Из работы [7] и настоящего исследования следует, что в этом приближении мы получаем, что критический и средний радиусы островка не зависят от пространственной координаты. При небольшом размере подложки это согласуется с экспериментом [1]. Учету влияния неравномерности концентрации по длине подложки на скорость роста островка и его среднего и критического радиуса мы посвятим отдельное сообщение.

граничные условия (6) при этом преобразуются соответственно в

$$m = 0; \quad \mu = \mu_0; \quad \nu = \nu_0 \text{ и } M = \mu_0 - \nu_0 = M_0,$$

$$m = \infty; \quad \mu = \mu_\infty; \quad \nu = \nu_\infty \text{ и } M = \mu_\infty - \nu_\infty = M_\infty.$$

Решив (9) и (3) совместно, получим выражения для μ и ν

$$\mu = \frac{1}{2} \left(M + \sqrt{M^2 + 4k} \right), \quad \nu = \frac{1}{2} \left(M - \sqrt{M^2 + 4k} \right), \quad (10)$$

где

$$M = M_0 - \left(M_0 - M_\infty \right) \Phi \left(\frac{x + x_0}{\sqrt{D(t + t_0)}} \right);$$

$\Phi(z)$ — функция ошибок.

Теперь, зная явный вид функции $\mu(x, t)$ и $\nu(x, t)$ из уравнений (4) и (5), получим выражение для суммарного потока на поверхности

$$g\Sigma(x, t) = \frac{1}{2} g_g(x) - \frac{d}{dt} I(x, t),$$

при больших временах t

$$g\Sigma(x, t) = \frac{2k(M_0 - M_\infty)^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x+x_0)^2}{D(t+t_0)}\right)}{\pi D(t+t_0)(M_0 + 4k)^{3/2}}. \quad (11)$$

Запишем уравнение баланса массы на подложке [8]

$$\int_0^t g\Sigma(x, t) = \chi \int_0^\infty f(R, x, t) R^3(x, t) dR, \quad (12)$$

подставим в него значение потока (11) и, интегрируя левую часть уравнения (12), получим

$$\begin{aligned} & \frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \left\{ \text{Ei} \left(-\frac{1}{2} \frac{(x + x_0)^2}{D(t + t_0)} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{(x + x_0)^2}{D(t_0)} \right) \right\} + \frac{3^{2/3}}{2} \frac{D_{C_i} \sqrt{0.665} U^{3/4}}{\eta^{1/4} \Gamma(1/3) \sqrt{x + x_0}} t \\ & = \chi \int_0^\infty f(R, x, t) R^3(x, t) dR, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\text{Ei}(z)$ — интегральная показательная функция.

Рассмотрим теперь два физически важных предельных случая.

1. Пусть в рассматриваемом интервале пространства и времени между членами в левой части выражения (14) действует следующее соотношение:

$$\begin{aligned} & \frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \left\{ \text{Ei} \left(-\frac{1}{2} \frac{(x + x_0)^2}{D(t + t_0)} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{(x + x_0)^2}{D(t_0)} \right) \right\} \\ & \ll \frac{3^{2/3}}{2} \frac{D_{C_i} \sqrt{0.665} U^{3/4}}{\eta^{1/4} \Gamma(1/3) \sqrt{x + x_0}} t \end{aligned} \quad (14)$$

физически это означает, что поток вещества из газаносителя на поверхность велик и первым членом в уравнении (14) мы пренебрегаем. Тогда уравнение (14) примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{3^{2/3}}{2} \frac{D_{C_i} \sqrt{0.665} U^{3/4}}{\eta^{1/4} \Gamma(1/3) \sqrt{x + x_0}} t \\ & = \chi \int_0^\infty f(R, x, t) R^3(x, t) dR. \end{aligned} \quad (15)$$

Введем новые переменные $u = R/R_{cr}$ и $X = \Delta_0/\Delta(x, t)$, где

$$\Delta(x, t) = \frac{\nu - \nu_\infty}{\nu_\infty} + \frac{u - u_\infty}{u_\infty}$$

— относительное пересыщение по фазе, Δ_0 — начальное относительное пересыщение. В качестве "времени" необходимо выбрать величину $\tau = \ln(X^2)$, которая при больших t имеет однозначную связь со временем. Перепирав в новых переменных выражение (22), получим

$$1 = \chi^* e^{\frac{3}{p}\tau} \int_0^p \chi(\tau + \psi) \frac{u^3}{g^s(u)} du, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \chi^* &= \frac{3^{2/3}}{2} \frac{\chi \eta^{1/4} \Gamma(1/3) \sqrt{x + x_0}}{D_{C_i} \sqrt{0.665} U^{3/4}}, \\ \psi &= \int_0^u \frac{du}{g(u)} = \ln(2 - u)^2 - \frac{4}{2 - u} - 2 - \ln 4; \end{aligned}$$

$\chi(\tau + \psi)$ — некоторая произвольная функция, подлежащая определению из условия сохранения вещества;

$$g^s(u) = \frac{1}{2u} (u - 2)^2,$$

p — принимает значения $p = 2, 3, 4$ в соответствии с механизмом транспорта массы в системе [7].

Мы привели уравнение (15) к виду (16), который соответствует уравнению, решенному в работе [7], с той только разницей, что χ^* в данном случае зависит от пространственной координаты x . Отметим, что, преобразовав выражение (2) к виду $g_g t^{n-1}$, мы увидим, что это соответствует формально $n = 1$. Как показано в работе [8], источники вещества являются затухающими при $n < 3/p$, при $n \geq 3/p$ источники называются незатухающими. Таким образом в рассматриваемых нами стационарных условиях (т.е. $n = 1$) источник может быть как затухающим при механизме транспорта массы, соответствующего $p = 2$, так и постоянным при $p = 3$ или нарастающим при $p = 4$. Следовательно, при нанесении различных веществ одни и те же условия проведения процесса могут привести к образованию принципиально разных структур, от монодисперсных (в

данной точке пространства) при $p \leq 3$ до полидисперсных с распределением по размерам, которое будет получено ниже. Рассмотрим здесь только случай $p = 2$, остальные варианты могут быть получены по аналогии в соответствии с результатами работы [8] и настоящим исследованием.

Не приводя промежуточных вычислений, выпишем теперь основные зависимости, характеризующие островковую пленку на стадии оствальдовского созревания при ее выращивании методом газофазного осаждения и условия, что распределение компонента в основном определяется гидродинамическим подводом вещества из газовой фазы. Итак, в этом случае критический радиус островков будет $R_{cr}^p = R_{cr0}^p + A_p t$, где R_{cr0} — критический радиус островков к моменту начала процесса оствальдовского созревания, а значения коэффициента A_p можно найти в работе [7]. Например, при $p = 2$ коэффициент A_2 будет

$$A_2 = \frac{\beta \sigma V_m^2 \psi_1(\Theta) \alpha(\Theta)}{K_B T}$$

Средний радиус островков меняется во времени как

$$R(x, t) = C_{pm} (A_p t)^{1/p}, \tag{17}$$

где

$$C_{pm} = \frac{\int_0^{u_0} P_p^s(u) u du}{\int_0^{u_0} P_p^s(u) du},$$

u_0 — запирающая точка; при $p = 2$ значение $u_0 = 2$ (см [7]).

Число островков меняется в соответствии с законом

$$N_g(x, t) = \frac{G_{gp}}{(3/p - 1)(A_p t)^{3/p-1} \sqrt{x + x_0}},$$

$$G_{gp} = \frac{3^{2/3}}{2} \frac{\gamma_0 D_{Ci} \sqrt{0.665} U^{3/4} V_m R_{k0}^{p-2} N_n}{\eta^{1/4} \Gamma(1/3) \pi A_p}$$

$$\times \int_0^{u_0} \frac{e^{-(3/p-n)\tau(u)} u^3 du}{(du^{p-1}/d\tau)^s}, \tag{18}$$

где $\tau(u) = \int_0^{u_0} du / (du^{p-1}/d\tau)^s$ [7]; N_n — число мест адсорбции на единице площади поверхности; γ_0 — коэффициент, определяемый в соответствии с [7].

Функция распределения островков по размерам в общем случае будет иметь вид

$$f(R, x, t) = \frac{N(x, t)}{R_{cr}(t)} P_p(u). \tag{19}$$

Вид функции $P_p(u)$ приведен в работе [1,6,7]. Например, при $p = 2$

$$P_2(u) = \begin{cases} \frac{2e^{3-2n} u \exp\left(-\frac{3-2n}{1-u/2}\right)}{(2-u)^{2+2(3/2-n)}} & u < 2, \\ 0 & u \geq 2, \end{cases}$$

где n для рассматриваемого стационарного случая равно единице $n = 1$.

При нестационарном процессе n будет отличаться от единицы. На рис. 2, a представлен вид функции $f(R, x, t)$ в данный момент времени t .

Степень заполнения подложки в случае полусферических островков будет иметь вид

$$\xi(x, t) = \frac{4\pi G_{pg} C_{pn}^2 (A_p t)^{1-1/p}}{(3/p - 1) \sqrt{x + x_0}}. \tag{20}$$

2. Рассмотрим теперь случай, когда поток вещества из газовой фазы на подложку мал по сравнению с диффузией компонентов по поверхности подложки (15). Такой случай может реализоваться, например, при малой концентрации компонентов примесей в толще газа (см. (2)). При этом уравнение (14) примет вид

$$\frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \left\{ \text{Ei} \left(-\frac{1}{2} \frac{(x + x_0)^2}{D(t + t_0)} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{(x + x_0)^2}{D(t_0)} \right) \right\}$$

$$= \chi \int_0^\infty f(R, x, t) R^3(x, t) dR. \tag{21}$$

Рассмотрим выражение в левой части при больших t . Заменяем интегральную показательную функцию ее приближенным значением при больших временах t

$$\frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \left\{ \ln \left(\frac{t + t_0}{\gamma} \right) - \ln \left(\frac{1}{2} \frac{(x + x_0)^2}{D} \right) \right\}$$

$$= \chi \int_0^\infty f(R, x, t) R^3(x, t) dR, \tag{22}$$

где $\gamma = 1.781 \dots$ — постоянная Эйлера.

Приравняем левую часть уравнения нулю и, решая полученное уравнение относительно x , получим правую границу области пространства, в которой происходит процесс оствальдовского созревания (рис. 1)

$$x_b = \sqrt{\frac{2D(t + t_0)}{\gamma}} - x_0.$$

Таким образом, процесс оствальдовского созревания ансамбля островков происходит в области $x_0 < x < x_b$, которая расширяется с течением времени. Перейдя в уравнении (22) к переменным u и τ , имеем

$$\frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \ln \left(\frac{2D}{\gamma(x + x_0)^2} \right)$$

$$= \chi e^{\frac{3}{2}\tau} \int_0^p \chi(\tau + \psi) \frac{u^3}{g^s(u)} du - \tau \tag{23}$$

и, устремляя $r \rightarrow \infty$, получим

$$\frac{2k(M_0 - M_\infty)^2}{\pi(M_0^2 + 4k)^{3/2}} \ln \left(\frac{2D}{\gamma(x + x_0)^2} \right)$$

$$= \chi e^{\frac{3}{2}\tau} \int_0^p \chi(\tau + \psi) \frac{u^3}{g^s(u)} du. \tag{24}$$

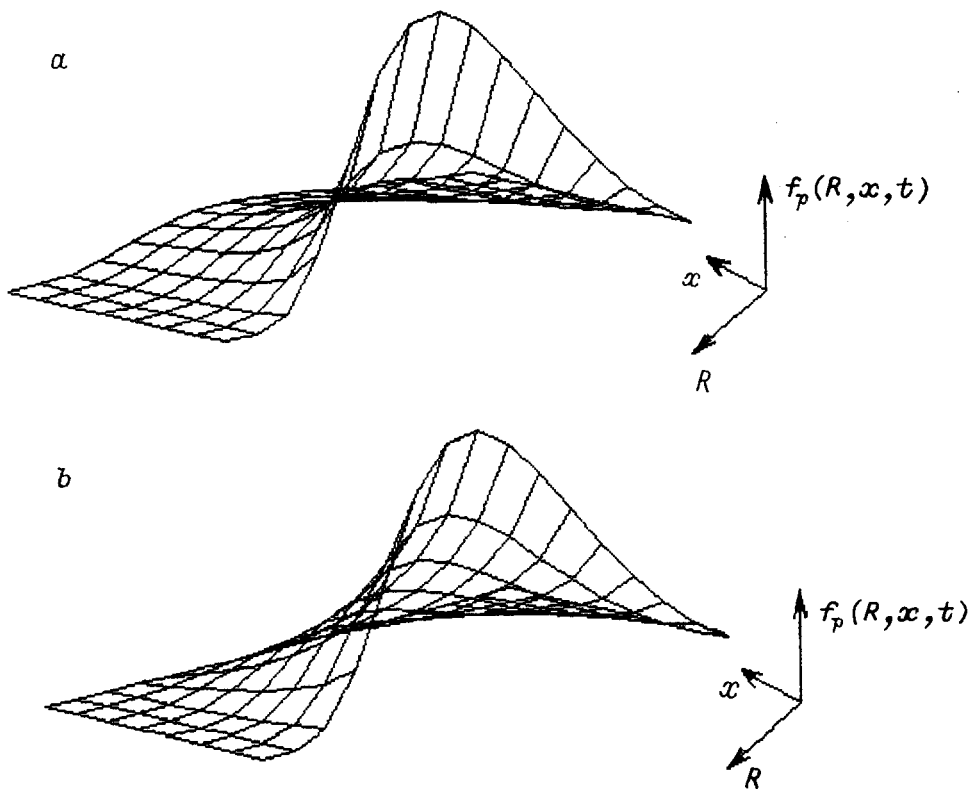


Рис. 2. Зависимость функции распределения островков $f_p(R, x)$ от радиуса R и координаты x . a — эволюция ансамбля островков определяется гидродинамическим источником вещества, b — эволюция ансамбля островков определяется диффузией вдоль подложки.

Из уравнения (22) видно, что оно формально подобно уравнению баланса массы в работе [7], поэтому, не приводя промежуточных выкладок, выпишем сразу все основные параметры островковой пленки в зависимости от пространственной и временной координаты. Средний радиус островков в этом приближении определяется выражением (17), а число островков на единице поверхности равно

$$N_d(x, t) = \frac{G_{pd} \ln \left(\frac{2D}{\gamma(x+x_0)^2} \right)}{3/p(A_p t)^{3/p}}, \quad (25)$$

где

$$G_{pd} = \frac{2\gamma_0(M_0 - M_\infty)^2 V_m R_{k0}^{p-2} N_n}{(M_0^2 + 4k)^{3/2} \pi} \times \int_0^{u_0} \frac{e^{-(3/p-n)\tau(u)} u^3 du}{(du^{p-1}/d\tau)^s}.$$

Функция распределения в этом случае будет иметь вид (19), в котором в выражении для $P_p(u)$ $n = 0$. Вид этой функции приведен на рис. 2, b .

Степень заполнения подложки островками изменяется со временем по закону

$$\xi(x, t) = \frac{4\pi G_{pd}}{3/p(A_p t)^{1/p}} \ln \left(\frac{2D}{\gamma(x+x_0)^2} \right). \quad (26)$$

Обсуждение результатов

На основании проведенного анализа можно сделать выводы, важные для понимания кинетики образования пленки при газофазном осаждении и методов управления ее ростом. Рассмотрим вначале случай роста островков новой фазы, контролируемого поступлением вещества из газа-носителя (15). Отметим, что мы рассмотрели простейший стационарный случай, а в большинстве работ по гидродинамике процесса газофазного нанесения рассматриваются нестационарные процессы в трехмерном пространстве. Решение в этом случае проводят численными методами. Для рассмотрения кинетики роста пленки в соответствии с предыдущим разделом настоящей работы можно воспользоваться следующим методом.

В работах [6–8] было показано, что при больших значениях времени любые внешние источники могут быть мажорированы полиномами вида $g_g t^{n-1}$, где g_g — мощность стока, n — любое число $n > 0$. Поэтому в случае рассмотрения нестационарного процесса полученную численную зависимость потока вещества на подложку [3,4] необходимо мажорировать функцией вида $g_g(x, t) = g_g(x) t^{n-1}$ и проводить рассмотрение эволюции островковой пленки на поверхности согласно методу, предложенному выше. Для рассмотренного нами стационарного потока можно отметить следующие особенности эволюции островковой пленки. Если в системе реали-

зается механизм транспорта массы, соответствующий $p = 2$ [8], то в каждой точке на подложке частицы будут иметь широкий спектр размеров (рис. 2). Степень заполнения подложки при этом растёт, а время образования сплошной пленки в зависимости от координаты может быть оценено по выражению

$$t_{\text{mid } g} = \frac{1}{A_p} \left(\frac{(3/p - 1)\sqrt{x + x_0}}{4\pi G_{pg} C_{pn}^2} \right)^{\frac{p}{p-1}}. \quad (27)$$

Пользуясь выражением (27), можно оценить время проведения процесса до образования сплошной тонкой пленки в данной точке образца. В нестационарном случае при $n \leq 1/p$, согласно [8], образуется пористая несплошная пленка. Отметим, что если рассматривается система с островками различного состава, то будет изменяться по пространству не только размер, но и состав островков, так как между этими характеристиками существует связь [7,8]. Если в системе реализуется механизм переноса вещества, соответствующий $p = 3.4$, то это будет соответствовать незатухающим источникам вещества⁴ и пленка будет иметь более мелкодисперсную структуру с практически монодисперсным распределением по размеру и составу островков [8]. В этом случае если поток из газовой фазы слабо зависит от x , то возможно получение пленки, однородной по структурному и фазовому составу на достаточно большой части подложки. В случае, если поток вещества, поступающего на подложку из газовой фазы, мал и вещество будет перераспределяться за счет процесса диффузии вдоль подложки, формально источника вещества нет, степень заполнения подложки падает и как результат будет расти несплошная пленка и островки будут распределены по размерам согласно закону (19). Если растущая пленка состоит из островков различного состава, то, кроме того, пленка в этом случае будет иметь распределение островков по составам и как следствие неоднородную по пространству структуру.

Укажем, что управление эволюцией ансамбля островков требует предварительного определения механизма роста выбранного вещества на данной подложке. Подробно метод получения этих данных рассмотрен в работе [8].

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

Список литературы

- [1] Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): Механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996. 312 с.
- [2] Разуваев Г.А., Грибов Б.Г. и др. Металлорганические соединения в микроэлектронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
- [3] Воробьев А.Н., Гарибин Е.А. и др. // Высокоочищенные вещества. 1996. № 3. С. 41–52.
- [4] Garibin E.A., Mironov I.A., Khorushnikov S.E., Vorob'ev A.N. // Materials Science & Engineering. B. 1996. Vol. 39. P. 8–14.
- [5] Жидков А.Б., Кукушкин С.А., Смирнов Е.П., Денисова А.Т. // Поверхность. 1990. № 4. С. 71–76.
- [6] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Progress in Surf. Sci. 1996. Vol. 51. N 1. P. 1–107.
- [7] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1582–1596.
- [8] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1597–1608.

⁴ При рассмотренном нами варианте стационарного потока. При исследовании нестационарного процесса необходимо провести решение и анализ в соответствии с [7,8] и настоящей работой.