

Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев

© В.Г. Дубровский[¶], Г.Э. Цырлин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 марта 2005 г. Принята к печати 15 марта 2005 г.)

Исследуется кинетическая модель роста тонкой пленки на поверхности твердого тела, справедливая для случая, когда слои формируются в результате двумерного зародышеобразования. В условиях больших пересыщений газообразной фазы получены решения для функции распределения островков по размерам на начальном этапе роста, степени заполнения подложки островками на этапе коалесценции, скорости вертикального роста пленки и шероховатости ее поверхности. Эти решения выражают структурные характеристики растущей пленки через физические константы системы (межфазовая энергия на границе газ–твердое тело, активационные барьеры диффузии и десорбции) и параметры ростового процесса (температура поверхности и скорость осаждения материала). Полученные результаты позволяют проводить расчеты ростовой динамики тонких пленок в конкретных системах.

1. Введение

Исследования процессов формирования тонких пленок, осаждаемых на поверхность твердого тела из газообразной фазы, чрезвычайно важны для развития технологий полупроводниковых эпитаксиальных структур, применяемых в микро- и оптоэлектронике [1]. Для контролируемого выращивания структур с необходимыми свойствами требуется развитие детальной кинетической теории роста тонких пленок. Различным аспектам этой задачи посвящено большое число работ, обзор которых можно найти, например, в [2]. В случае сингулярных поверхностей основным механизмом формирования слоев является двумерное зародышеобразование [2–4]. В настоящее время достаточно хорошо исследована начальная стадия конденсации тонких пленок, на которой происходит зарождение и независимый рост двумерных островков (прежде всего в работах [2,5–7]), а также стадия остальдовского созревания островков [8]. Теоретическое описание этих стадий основано на кинетической теории фазовых переходов первого рода [9] и некоторых общих теоретических подходах, развитых в работах Лившица и Слезова [10], Куни [11,12], Биндера [13] и ряда других авторов. Для исследования коалесценции (слияния) островков используется геометрико-вероятностная модель кристаллизации Колмогорова [14], примененная к случаю двумерного роста [15–17]. Теория полислоного роста пленок базируется на модели Кашиева [18] и ее обобщениях [19]. Рост тонких пленок при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и ее разновидностях исследовался с помощью компьютерного моделирования [20,21]. Несмотря на обилие моделей, задача построения единого теоретического описания ростового процесса, позволяющего получить простые аппроксимации для структурных характеристик пленки, еще далека от решения.

[¶] E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Цель настоящей работы — построение и исследование модели автоэпитаксиального роста пленки, осаждаемой на поверхность твердого тела из газообразной фазы. Особое внимание уделяется нахождению физически прозрачных выражений для структурных характеристик пленки, которые удобны для сравнения с экспериментом и позволяют проводить расчеты ростовой динамики в конкретных системах.

2. Теоретическая модель

Основными процессами при формировании тонких пленок являются адсорбция, десорбция, зародышеобразование, рост и слияние двумерных островков. Вертикальный рост происходит в результате последовательного заполнения слоев (рис. 1). Условия роста определяются температурой поверхности T и скоростью осаждения материала V . Оба эти параметра в дальнейшем считаются постоянными. Если V измеряется в монослоях в секунду (МС/с), то $V = \sigma J$, где σ — площадь, занимаемая атомом на поверхности, J — поток атомов на

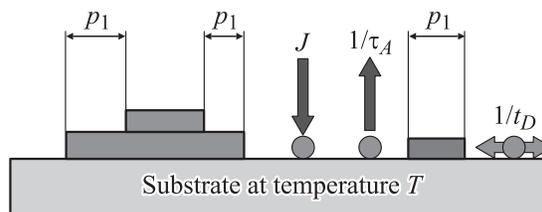


Рис. 1. Схематическое изображение роста тонкой пленки: J — интенсивность поступления атомов из газообразной фазы, $1/\tau_A$ — вероятность десорбции адатома за единицу времени; $1/t_D$ — вероятность диффузионного прыжка за единицу времени; $\psi(t)$ — степень заполнения поверхности в момент времени t ; $H(t)$ — средняя высота пленки; $R(t)$ — шероховатость поверхности; $p_k(t)$ — вероятность нахождения случайной точки поверхности пленки на высоте k -го монослоя.

поверхность. Характеристики материала определяются критической температурой фазового перехода между разреженной и плотной фазами адсорбата (T_c), активационными барьерами диффузии (E_D) и десорбции (E_A) адатома и межфазовой энергией границы газ–кристалл на единицу длины (γ). Считаются известными [2] равновесная плотность адатомов $n_{\text{eq}} = (1/\sigma) \exp(-\lambda/k_B T)$ ($\lambda = 2k_B T_c$ — теплота фазового перехода), время жизни адатома на поверхности $\tau_A = \nu_A^{-1} \exp(E_A/k_B T)$ и диффузионное время $t_D = \nu_D^{-1} \exp(E_D/k_B T)$, где ν_A, ν_D — предэкспоненциальные множители, k_B — постоянная Больцмана.

Как показано в [17], в случае коалесценции по механизму твердофазного спекания [15] и „свободномолекулярного“ режима роста двумерных островков (скорость роста числа атомов i в закритическом островке di/dt пропорциональна его периметру [2]) концентрация адатомов на свободной части поверхности n подчиняется уравнению [17]

$$n(t) = \int_0^t dt' \left(J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right) - \frac{g(t)}{\sigma}. \quad (1)$$

Здесь

$$g(t) = 4 \int_0^t dt' I(t') r^2(t', t) \quad (2)$$

есть степень заполнения поверхности в момент времени t без учета коалесценции, $I(t)$ — скорость (интенсивность) нуклеации, $r(t', t)$ — линейный размер островка, родившегося в момент времени t' , определенный согласно

$$r(t', t) = \int_{t'}^t dt'' v(t''). \quad (3)$$

Скорость латерального роста островков определяется выражением

$$v(t) = \frac{r_0}{\tau_D} \xi(t), \quad (4)$$

где $r_0 \equiv \sigma^{1/2}/2$, $\tau_D \equiv t_D/\sigma^{1/2} l_D n_{\text{eq}} \sim t_D/\theta_{\text{eq}}$ — характерное время роста, l_D — длина диффузионного прыжка, $\theta_{\text{eq}} \equiv \sigma n_{\text{eq}}$ — равновесная заполненность поверхности адатомами, $\xi \equiv n/n_{\text{eq}} - 1$ — пересыщение по адатомам. Уравнения (1)–(4) записаны для случая квадратного зародыша ($\sigma = 4r^2$), в этом случае r есть половина длины стороны квадрата. Для другой формы коэффициент 4 в выражении (2) заменяется константой формы s . При малых заполнениях физический смысл (1) очевиден: это уравнение баланса вещества на поверхности, где интегральный член в правой части дает число атомов, поступивших на поверхность за время t , второй член есть число атомов в островках на единицу площади поверхности. Уравнение (4) учитывает поступление адатомов в островок за счет поверхностной диффузии к ступени, образованной его границей. При увеличении степени заполнения поверхности уравнение (1) является

следствием формулы Колмогорова [14] для истинной степени заполнения

$$\psi(t) = 1 - \exp[-g(t)], \quad (5)$$

а также уравнения баланса с учетом ненулевого заполнения [17].

Скорость зародышеобразования определяется формулой Зельдовича [2]

$$I(\xi) = \frac{n_{\text{eq}}}{\sigma} \frac{l_D^2}{2\sqrt{\pi} t_D} (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)}\right]. \quad (6)$$

Здесь $a \equiv 4\sigma(\gamma/k_B T)^2$ есть квадрат безразмерной межфазовой энергии на границе газ–кристалл, для большинства веществ эта величина велика (~ 10).

Скорость вертикального роста пленки V_s в соответствии с формулой Колмогорова (5) определяется временем заполнения монослоев t_{ML} [3]:

$$V_s = 1/t_{\text{ML}}, \quad g(t_{\text{ML}}) = 1. \quad (7)$$

При низкотемпературном полислоином росте, когда следующие слои формируются на незаполненных участках предыдущих слоев, среднюю высоту и шероховатость поверхности пленки можно найти на основе модели Кашиева [18,19].

Изложенная картина представляет собой достаточно общую модель автоэпитаксиального роста пленки на всех стадиях (зародышеобразование, независимый рост островков, коалесценция, рост следующих слоев), но не учитывает стадию оствальдовского созревания [10]. Известно, однако, что при достаточно больших значениях скорости осаждения островки сольются друг с другом раньше, чем критический размер догонит средний размер зародышей $r_*(t)$, и стадия оствальдовского созревания не наблюдается [2]. Тогда приведенные уравнения представляют собой самосогласованную систему, позволяющую определить структурные характеристики пленки в зависимости от температуры T , потока J и физических констант λ, E_A и E_D . Обратимся теперь к исследованию изложенной модели на различных стадиях роста.

3. Стадия зарождения островков

Для исследования стадии зарождения островков мы воспользуемся методом Куни [11,12], который позволяет получить аналитическое решение задачи о нуклеации в динамических условиях. В терминах пересыщения по адатомам ξ уравнение материального баланса (1) принимает вид

$$\xi(t) + G(t) = \frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\text{max}} - \xi(t')] - 1. \quad (8)$$

Здесь $G(t) \equiv g(t)/\theta_{\text{eq}}$ — число атомов в островках на единице площади поверхности, выраженное в единицах

равновесной концентрации адатомов. Величина Φ_{\max} есть пересыщение газообразной фазы. Она содержит оба управляющих параметра ростового процесса T и V (приводим различные варианты записи Φ_{\max}):

$$\Phi_{\max} = \frac{J\tau_A}{n_{\text{eq}}} - 1 = \frac{V\tau_A}{\theta_{\text{eq}}} - 1 = \frac{V}{v_A} \exp\left(\frac{E_A + \lambda}{k_B T}\right) - 1. \quad (9)$$

В технологически важных случаях пересыщение Φ_{\max} всегда велико (порядка нескольких десятков единиц), поскольку при выращивании пленок адсорбция всегда превалирует над десорбцией [2,4]. Важнейшую роль в теории играет идеальное пересыщение $\Phi(t)$, т.е. пересыщение в отсутствие зарождения, для которого из (8) при $G = 0$ следует

$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} + 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right] - 1. \quad (10)$$

Выражение (6) для скорости зародышеобразования имеет чрезвычайно резкий максимум в точке максимума пересыщения. Следуя [11,12], представим $I(\xi)$ вблизи максимума в виде

$$I(\xi) = I(\Phi_*) \exp\left[-\frac{\Gamma}{\Phi_*} (\Phi_* - \xi)\right]. \quad (11)$$

Здесь

$$\Gamma = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{a}{\ln^2(\Phi_* + 1)} = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} i_c(\Phi_*) \gg 1 \quad (12)$$

есть большой параметр теории, по порядку величины равный критическому размеру классической теории нуклеации i_c при $\xi = \Phi_*$.

Учтя главную экспоненциальную зависимость скорости нуклеации от пересыщения вблизи его максимума, остальные функции вблизи времени достижения максимума пересыщения t_* можно заменить их линейными аппроксимациями. Тогда для идеального пересыщения из (10) имеем

$$\Phi(t) = \Phi_* + \alpha(t - t_*), \quad (13)$$

где $\alpha \equiv (\Phi_{\max} - \Phi_*)/\tau_A$. Для размера $r(t', t)$ из (3), (4) следует

$$r(t', t) = \frac{r_0 \Phi_*}{\tau_D} (t - t'). \quad (14)$$

Уравнение материального баланса (8) вблизи $t = t_*$ принимает вид

$$\Phi_* - \xi(t) = G(t) - \alpha(t - t_*). \quad (15)$$

Подставив выражения (11), (14) в (2) и учтя, что $G(t) \equiv g(t)/\theta_{\text{eq}}$, а также используя (15), получим замкнутое интегральное уравнение для $G(t)$:

$$G(t) = \frac{I(\Phi_*)}{n_{\text{eq}}} \left(\frac{\Phi_*}{\tau_D}\right)^2 \times \int_{-\infty}^{t-t_*} dt' (t - t_* - t')^2 \exp\left[\frac{t'}{\Delta t} - \frac{\Gamma}{\Phi_*} G(t')\right]. \quad (16)$$

Здесь введено обозначение $\Delta t \equiv \Phi_*/\Gamma\alpha$. Уравнение (16) решается итерациями, которые поочередно мажорируют

решение сверху и снизу, быстро приближаясь к нему. Для практических целей достаточной точности уже первой итерации:

$$G(t) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \exp\left(\frac{t - t_*}{\Delta t}\right). \quad (17)$$

При нахождении нормировочной константы в (17) мы учли, что в точке максимума пересыщения $G'(t_*) = (\Phi_{\max} - \Phi_*)/\tau_A$, откуда

$$\frac{2}{n_{\text{eq}}} \Phi_*^2 \frac{(\Delta t)^3}{\tau_D^2} I(\Phi_*) = \frac{\Phi_*}{\Gamma}. \quad (18)$$

Воспользовавшись выражением (6) для $I(\Phi_*)$, с учетом определений для Δt и τ_D из (18) можно получить следующее уравнение для максимального пересыщения:

$$\frac{2\sqrt{\pi}a(\sqrt{\sigma}/l_D)^2}{\Phi_*^2(\Phi_* + 1)^3 \ln^{9/2}(\Phi_* + 1)} \times \left(\frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\Phi_{\max} + 1}\right)^3 \frac{(Vt_D)^3}{\theta_{\text{eq}}^5} \exp\left[\frac{a}{\ln(\Phi_* + 1)}\right] = 1. \quad (19)$$

При $a \gg 1$, $\Phi_{\max} \gg 1$ и $\Phi_* \sim 1$ сомножителями, сильно отличающимися по порядку величины от 1, в (19) являются $(Vt_D)^3/\theta_{\text{eq}}^5$ (малая величина) и экспонента от активационного барьера нуклеации (большая величина). Первые два сомножителя с логарифмической точностью могут быть положены равными единице. Отсюда следует приближенное решение (19)

$$\Phi_* = \exp\left(\frac{a}{3 \ln Q}\right) - 1. \quad (20)$$

Здесь Q — кинетический контрольный параметр [22], определенный как

$$Q = \frac{1}{(\Phi_{\max} + 1) Q_{\text{eq}}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = \frac{\theta_{\text{eq}}^{2/3}}{V\tau_D} = \frac{\theta_{\text{eq}}^{5/3}}{Vt_D} = \frac{v_D}{V} \exp\left(\frac{-(5/3)\lambda - E_D}{k_B T}\right). \quad (21)$$

Условие применимости классической теории конденсации является большая величина активационного барьера зарождения [11]. Поэтому областью применимости теории является сильное неравенство $3 \ln Q \gg 1$. Оценим величину Q для типичных в методе МПЭ условий роста и параметров материала, соответствующих GaAs [20]: $T = 580^\circ\text{C}$, $V = 0.1 \text{ МС/с}$, $T_c = 2200 \text{ К}$, $E_D = 0.8 \text{ эВ}$, $v_D = 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\sqrt{\sigma} = l_D$. При этом $\theta_{\text{eq}} = 6 \cdot 10^{-3}$, $t_D = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_D = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $Q = 110$ и $3 \ln Q = 14.1$.

Подстановка (17) в (11) для скорости зарождения дает

$$I(t) = I(\Phi_*) \exp\left[\frac{t - t_*}{\Delta t} - \exp\left(\frac{t - t_*}{\Delta t}\right)\right]. \quad (22)$$

Плотность островков N_s получается интегрированием скорости зарождения по времени:

$$N_s(t) = N \left\{ 1 - \exp\left[-\exp\left(\frac{t - t_*}{\Delta t}\right)\right] \right\}. \quad (23)$$

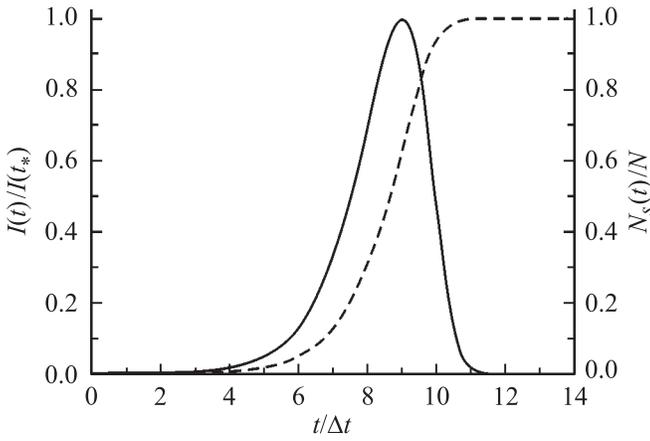


Рис. 2. Зависимости приведенной скорости зарождения двумерных островков $I/I(\xi_*)$ (сплошная линия) и их поверхностной плотности N_s/N (штриховая) от безразмерного времени $t/\Delta t$ при $t_*/\Delta t = 9$.

По окончании стадии зарождения плотность островков выходит на постоянное значение $N = I(\Phi_*)\Delta t$, для которого из (18), (21) следует

$$N = n_{\text{eq}} \frac{\Gamma(1-\varepsilon)^2}{\theta_{\text{eq}}^{2/3} 2\Phi_*^3 Q^2}. \quad (24)$$

В (24) введено обозначение

$$\varepsilon \equiv \frac{\Phi_* + 1}{\Phi_{\text{max}} + 1} = \frac{n_*}{J\tau_A}. \quad (25)$$

По физическому смыслу ε есть отношение максимальной концентрации адатомов n_* к ее значению $J\tau_A$, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зарождения. В режиме полной конденсации [2,17] ε — величина, много меньшая единицы. Время

$$\Delta t = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{\tau_A}{\Gamma} \quad (26)$$

имеет смысл продолжительности стадии нуклеации. Наконец, время достижения максимума пересыщения находится из уравнения (10):

$$t_* = \tau_A [-\ln(1-\varepsilon)]. \quad (27)$$

Полученные выражения решают задачу аналитического описания стадии зарождения при островковом росте пленки. Для модельной системы с параметрами $T = 580^\circ\text{C}$, $V = 0.1 \text{ МС/с}$, $T_c = 2200 \text{ К}$, $E_D = 0.8 \text{ эВ}$, $E_A = 2.1 \text{ эВ}$, $\nu_D = 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\nu_A = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $a = 15$, $\sqrt{\sigma} = 0.4 \text{ нм}$ характеристики процесса зарождения островков таковы: $\tau_A = 2.6 \text{ с}$, $\Phi_{\text{max}} = 43$, $\Phi_* = 1.9$, $\varepsilon = 0.065$ (режим полной конденсации), $i_c(\Phi_*) = 14$, $\Gamma = 9.2$, $\Delta t = 0.011 \text{ с}$, $t_* = 0.17 \text{ с}$. Зарождение островков происходит в очень узком интервале времени $2\Delta t \approx 0.02 \text{ с}$ спустя время $t_* \approx 0.2 \text{ с}$ после начала осаждения материала, которое требуется для достижения

максимума пересыщения по адатомам. После прекращения зарождения плотность островков достигает значения $N = 5.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. В режиме полной конденсации $t_* \sim \varepsilon\tau_A$, поэтому

$$\Delta t/t_* \sim 1/\Gamma \ll 1. \quad (28)$$

Неравенство (28) показывает, что продолжительность стадии зарождения много меньше времени задержки нуклеации τ_* . Типичные зависимости от времени скорости зарождения и поверхностной плотности островков изображены на рис. 2. Из формул (24), (21) и аррениусовских температурных зависимостей n_{eq} и t_D при $\Phi_* \sim 1$ следует полученная ранее в [23] зависимость плотности островков от скорости осаждения и температуры

$$N \propto V^2 \exp\left(\frac{3\lambda + 2E_D}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Таким образом, плотность островков увеличивается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности.

4. Стадия независимого роста островков

Поскольку уравнение эволюции для функции распределения закритических островков по размерам является уравнением первого порядка со стационарным граничным условием в нуле и скорость роста островков не зависит от их размера, на основе решения (22) можно сразу же определить распределение островков по размерам [11]. В обозначениях размера $\rho \equiv r/r_0 = t^{1/2}$ функция распределения имеет вид

$$f(\rho, t) = cN \exp\{c[\rho - \rho_*(t)] - e^{c[\rho - \rho_*(t)]}\}. \quad (30)$$

Здесь $\rho_*(t)$ есть средний размер островков, зародившихся при максимальном пересыщении,

$$\rho_*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t_*}^t dt' \xi(t'). \quad (31)$$

Константа c определяется из условия $\int_0^\infty d\rho f(\rho) = \int_0^t dt' I(t')$:

$$c = \frac{\tau_D}{\Phi_* \Delta t} = (1-\varepsilon) \frac{\Gamma}{\Phi_*^2} \frac{1}{\theta_{\text{eq}}^{1/3} Q}. \quad (32)$$

Очевидно, вблизи максимума $\rho_*(t)$ функция распределения (30) имеет приблизительно гауссовский вид. Ширина распределения по размерам

$$\Delta\rho \approx \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right) \quad (33)$$

уменьшается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры. Для приведенных выше модельных параметров $c = 0.14$ и $\Delta\rho = 20$, что соответствует $\Delta r = 8 \text{ нм}$.

Для полного описания процесса роста островков осталось найти их средний размер как функцию времени. Поскольку функция распределения имеет весьма малую ширину, на стадии независимого роста можно воспользоваться δ -образной аппроксимацией для $I(t)$ в выражении для числа атомов в островках

$$G(t) = \frac{N}{n_{\text{eq}}} \rho_*^2(t). \quad (34)$$

Подставив (34) в уравнение материального баланса (8) и учитывая, что $\xi(t) \approx \Phi(t)$ при $t \leq t_*$, а также выражение (31), получим уравнение для среднего размера

$$\tau_D \frac{d\rho_*}{dt} + \frac{N}{n_{\text{eq}}} \rho_*^2 + \frac{\tau_D}{\tau_A} \rho_* = \Phi_* + \frac{\Phi_{\text{max}}}{\tau_A} (t - t_*) \quad (35)$$

с начальным условием $\rho(t_*) = 0$. Точное решение (35) есть

$$\rho_*(t) = \rho_0 [U(z) - \delta], \quad (36)$$

где параметры определены следующим образом:

$$\rho_0 \equiv \left(\frac{n_{\text{eq}}}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_D}{\tau_A} \Phi_{\text{max}} \right)^{1/3}, \quad (37)$$

$$\delta \equiv \frac{1}{2^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3} \Gamma^{1/3}} \frac{\Phi_*}{\Phi_{\text{max}}^{1/3} (\Phi_{\text{max}} + 1)^{2/3}}. \quad (38)$$

Функция $U(z)$ в (36) является отношением линейных комбинаций функций Эйри $\text{Ai}(z)$, $\text{Bi}(z)$ (Ai — убывающая, Bi — возрастающая на бесконечности [24]) и их производных

$$U(z) = \frac{\text{Bi}'(z) - k |\text{Ai}'(z)|}{\text{Bi}(z) + k \text{Ai}(z)}, \quad k \equiv \frac{\text{Bi}'(z_0) - \delta \text{Bi}(z_0)}{|\text{Ai}'(z_0)| + \delta \text{Ai}(z_0)}. \quad (39)$$

Переменная z линейно зависит от времени,

$$z(t) = \beta \left(1 + \mu + \frac{\Phi_{\text{max}}}{\Phi_*} \frac{(t - t_*)}{\tau_A} \right), \quad (40)$$

с коэффициентами

$$\beta \equiv \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{\Phi_{\text{max}} + 1}{\Phi_{\text{max}}} \right)^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3}, \quad (41)$$

$$\mu \equiv \frac{\varepsilon^2}{2\Gamma} \left(\frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \right)^2 \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (42)$$

и $z_0 \equiv z(t=0) = \beta(1 + \mu)$. Результаты решения (36)–(42) при различных параметрах представлены на рис. 3.

Рассмотрим полученное решение в режиме полной конденсации ($\varepsilon \ll 1$). Тогда $\delta \sim \varepsilon/\Gamma^{1/3} \ll 1$ и $\mu \sim \varepsilon^2/\Gamma \ll 1$, в то время как параметр β при больших Γ и малых ε всегда больше 1.5 (в нашем примере $\beta = 1.62$). Поэтому можно перейти к пределу $\delta \rightarrow 0$ и $\mu \rightarrow 0$. Поскольку $z > \beta$, можно воспользоваться асимптотиками для функций Эйри при больших z : $\text{Ai}(z) = (1/2)\pi^{1/2} z^{-1/4} \exp[-(2/3)z^{3/2}]$,

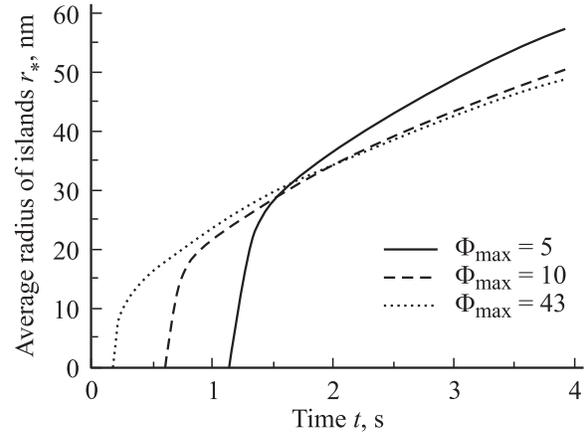


Рис. 3. Зависимости от времени среднего латерального размера островков $r_* = \sqrt{\sigma \rho_*}$, рассчитанные по уравнениям (21), (22), (26), (38)–(44) при трех различных значениях максимального пересыщения газообразной среды $\Phi_{\text{max}} = 5, 25, 43$, соответствующих различным скоростям осаждения V и фиксированной температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$. Значения расчетных параметров приведены в тексте. Случай $\Phi_{\text{max}} = 43$ соответствует временной эволюции среднего размера при $V = 0.1 \text{ МС/с}$ и функции распределения, изображенной на рис. 4.

$\text{Bi}(z) = (1/\pi^{1/2} z^{1/4}) \exp[(2/3)z^{3/2}]$ [24]. В результате решение для среднего размера сильно упростится:

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_* \theta_{\text{eq}} + x}{\sigma N}} \text{th} \left\{ A \left[\left(\frac{\Phi_* \theta_{\text{eq}} + x}{\Phi_* \theta_{\text{eq}}} \right)^{3/2} - 1 \right] \right\}, \quad (43)$$

где

$$A \equiv \frac{2}{3} \beta^{3/2} = \frac{\sqrt{2\Gamma}}{3} \left(\frac{\Phi_{\text{max}}}{\Phi_{\text{max}} + 1} \right) (1 - \varepsilon). \quad (44)$$

В (43) введена безразмерная переменная x , связанная с временем осаждения,

$$x \equiv (1 - D)V(t - t_*), \quad (45)$$

где $D \equiv n_{\text{eq}}/J\tau_A = \theta_{\text{eq}}/V\tau_A$ — десорбционный член. Физический смысл переменной x очевиден: это количество образовавшихся на поверхности монослоев материала за время t с учетом десорбции (D) и задержки нуклеации островков (t_*). Решение (45) для среднего размера показывает, что в самом начале роста островки растут очень быстро, выходя за время $t_g \approx (\Phi_*/\Phi_{\text{max}})\tau_A \sim \varepsilon\tau_A$ на асимптотику

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_* \theta_{\text{eq}} + x}{\sigma N}}. \quad (46)$$

Спустя время $t_{\text{diff}} \sim 5t_g$ после начала зарождения имеет место закон, при котором радиус островков растет пропорционально $(t - t_*)^{1/2}$: $\rho = (x/\sigma N)^{1/2}$. Средний размер островков в фиксированный момент времени t

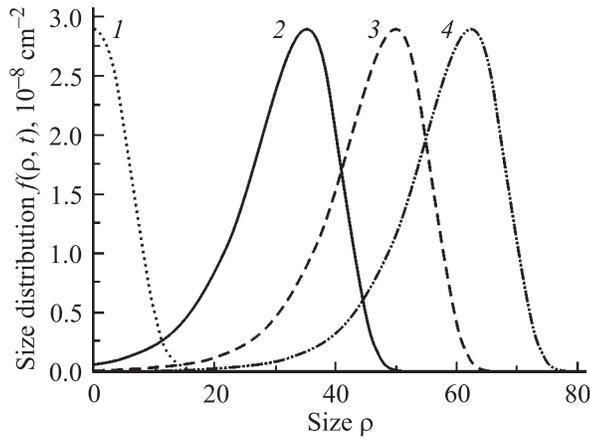


Рис. 4. Функция распределения островков по размерам при временах $t = t_*$ (1), $t_* + 0.5t_g$ (2), $t_* + t_g$ (3) и $t_* + 2t_g$ (4). Значения расчетных параметров приведены в тексте.

уменьшается при увеличении скорости осаждения и увеличивается при увеличении температуры поверхности,

$$\rho_* \propto \sqrt{\frac{Vt}{N}} \propto \frac{1}{V^{1/2}} \exp\left(\frac{-(3/2)\lambda - E_D}{k_B T}\right) t^{1/2}. \quad (47)$$

Эволюция функции распределения островков по размерам на стадии независимого роста для модельной системы представлена на рис. 4.

5. Трехмерный рост пленки

Из уравнений (5), (34), (46) с учетом $g = \theta_{\text{eq}} G$ следует простейшая формула для степени заполнения поверхности в режиме полной конденсации

$$\psi(x) = 1 - e^{-x}. \quad (48)$$

Время формирования монослоя есть

$$t_{\text{ML}} = t_* + \frac{1}{(1-D)V}. \quad (49)$$

Для рассматриваемой модельной системы значения D и t_* малы: $D = 2.3 \cdot 10^{-2}$, $t_* = 0.17$ с, поэтому время формирования монослоя мало отличается от $1/V$: $t_{\text{ML}} = 10.4$ с.

В случае чисто послойного высокотемпературного роста скорость вертикального роста пленки определяется из (7) и (49):

$$V_s = \frac{(1-D)V}{1 + (1-D)Vt_*}. \quad (50)$$

Для исследования трехмерной поверхности пленки введем вероятности обнаружения случайной точки поверхности пленки на высоте k монослоев в момент времени t

$p_k(t)$ [19]. Согласно рис. 1, в отсутствие нависания слоев друг над другом

$$p_k(t) = \psi_k(t) - \psi_{k+1}(t) \quad (\psi_0 \equiv 1), \quad (51)$$

где $\psi_k(t)$ — доля заполнения поверхности k -м слоем пленки в момент времени t . Средняя толщина $H(t)$ и шероховатость поверхности $R(t)$ пленки, выраженные в единицах высоты монослоя, определяются согласно

$$H(t) = \sum_{k \geq 1} k p_k(t), \quad R^2(t) = \sum_{k \geq 1} k^2 p_k(t) - H^2(t). \quad (52)$$

При чисто послойном росте в (51) достаточно рассматривать лишь $k = 0$ и $k = 1$. Тогда $p_0(t) = 1 - \psi(t)$, $p_1(t) = \psi(t)$ и $H(t) = \psi(t)$, и процесс заполнения слоев друг на друге периодически повторяется. Шероховатость поверхности пленки $R(t)$ будет периодической функцией времени с периодом, примерно равным скорости роста монослоя t_{ML} . Как функция x квадрат шероховатости есть

$$R^2(x) = (1 - e^{-x}) e^{-x}. \quad (53)$$

В случае низкотемпературного полислоистого роста степени заполнения поверхности различными слоями связаны интегральными соотношениями [18]

$$\psi_{k+1}(x) = \int_0^x dx' F_{k+1}(x - x') \psi_k(x'),$$

$$F_{k+1}(x) = -\frac{d}{dx} \exp[-g_{k+1}(x)], \quad (54)$$

где $g_k(x)$ — функция, описывающая кинетику заполнения k -го слоя на полностью заполненном предыдущем слое. В режиме полной конденсации при автоэпитаксии все $F_k(x) = e^{-x}$, откуда из (54) с учетом (51) получаем $dp_k/dx = p_{k-1} - p_k$. Данная система уравнений дает пуассоновское распределение точек поверхности пленки по высоте

$$p_k(x) = \frac{x^k}{k!} e^{-x}. \quad (55)$$

При этом высота пленки равна квадрату шероховатости ее поверхности:

$$H(x) = R^2(x) = x. \quad (56)$$

Два предельных случая поведения средней высоты и шероховатости поверхности пленки иллюстрирует рис. 5. Там же качественно показан и промежуточный режим, когда шероховатость поверхности ведет себя во времени как функция $t^{1/2}$ с наложенными на нее осцилляциями. Такое поведение шероховатости поверхности при росте в методе МПЭ подтверждается данными прямого компьютерного моделирования, в том числе для автоэпитаксиального роста GaAs [19,21]. Следует также отметить, что при МПЭ возможна *in situ* визуализация состояния поверхности в обратном пространстве с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение

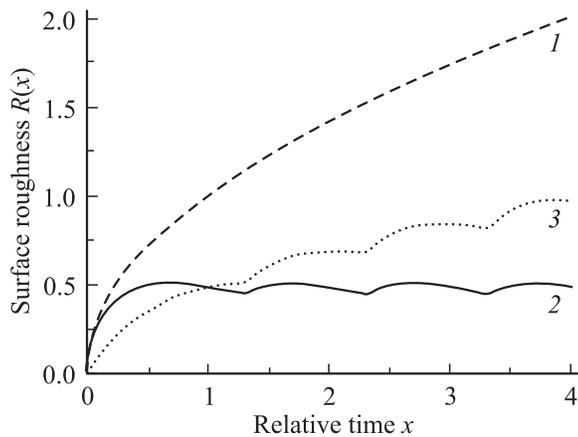


Рис. 5. Зависимость шероховатости от безразмерного времени x (в единицах времени роста 1 монослоя) для случаев низкотемпературного полислоистого роста (1), высокотемпературного послойного роста (2) и в промежуточном режиме (3).

(ДБЭО) [4]. Характер динамической зависимости зеркального рефлекса при послойном механизме роста (или близком к нему) является осциллирующим с периодом, равным времени формирования слоя. При этом максимум на зависимости соответствует практически заполненному слою, в то время как минимальная интенсивность дифракции отражает наличие незаполненных участков слоя. Таким образом, полученные зависимости шероховатости поверхности от времени могут быть поставлены в соответствие динамическим зависимостям ДБЭО, преобразованным в прямое пространство.

6. Заключение

Сформулируем основные физические итоги проведенного теоретического рассмотрения процесса роста тонких пленок. На стадии нуклеации двумерных островков, происходящей в очень узком интервале времени, формируется функция распределения островков по размерам. Поверхностная плотность островков достигает своего максимума по окончании стадии нуклеации, остается неизменной на стадии изолированного роста островков и уменьшается лишь после начала коалесценции. Плотность островков увеличивается, а их размер уменьшается при понижении температуры поверхности и увеличении скорости осаждения. На стадии изолированного роста островков распределение островков по размерам не меняет своей формы, а как единое целое перемещается по оси размеров. Разброс по размерам уменьшается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. Средний размер островков в типичном для МПЭ режиме полной конденсации большую часть времени растет пропорционально $t^{1/2}$. Слияние островков приводит к образованию сплошного слоя, при этом степень заполнения поверхности ведет себя во времени как $1 - \exp(-t/t_{ML})$. При высокотемпературном чисто послойном росте процесс

заполнения слоев периодически повторяется. Средняя высота пленки растет линейно со временем, а шероховатость является периодической функцией времени. При низкотемпературном полислоистом росте формируется пуассоновский рельеф поверхности, для которого квадрат шероховатости равен средней высоте, и обе эти величины растут пропорционально времени осаждения. В промежуточном режиме шероховатость поверхности имеет вид функции, пропорциональной $t^{1/2}$ с наложенными на нее осцилляциями.

Итак, в работе изложена кинетическая модель формирования тонких пленок, позволяющая в аналитическом виде описать все стадии ее формирования в зависимости от условий роста и физических параметров системы. Показано, что в характерном для МПЭ и ее разновидностей режиме полной конденсации стадии зарождения, независимого роста и коалесценции островков существенно разнесены во времени, что сильно облегчает задачу теоретического описания ростового процесса. Полученные аналитические выражения для среднего размера, поверхностной плотности и разброса по размерам островков, средней высоты и шероховатости поверхности пленки могут применяться для расчетов и оптимизации ростовых режимов в конкретных системах.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-0216568.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 1 (1998).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168**, 1083 (1998).
- [3] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография*. Т. 3. *Образование кристаллов* (М., Наука, 1980).
- [4] A.Y. Cho, J.R. Arthur. Prog. Sol. St. Chem., **10**, 157 (1975).
- [5] A.V. Osipov. Thin Sol. Films, **277**, 111 (1993).
- [6] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Chem. Phys., **107**, 3247 (1997).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **38**, 443 (1996).
- [8] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел* (СПб., Наука, 1996).
- [9] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000).
- [10] И.М. Лившиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ, **35**, 479 (1958).
- [11] F.M. Kuni. Preprint N 84-178.E (Kiev, Institute of Theoretical Physics, 1984).
- [12] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. Коллоид журн., **46**, 23 (1984).
- [13] K. Binder. Phys. Rev. B, **15**, 4425 (1977).
- [14] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат., **3**, 355 (1937).
- [15] В.З. Беленький. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М., Наука, 1980).
- [16] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. *Рост и морфология тонких пленок* (М., Энергоатомиздат, 1993).
- [17] V.G. Dubrovskii. Phys. Status Solidi B, **171**, 345 (1992).
- [18] D. Kashchiev. J. Cryst. Growth, **40**, 29 (1977).
- [19] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. ЖТФ, **67**, 136 (1997).
- [20] А.Г. Филаретов, Г.Э. Цырлин. ФТТ, **33**, 1329 (1991).
- [21] Г.Э. Цырлин. Письма ЖТФ, **23** (4), 61 (1997).

- [22] В.Г. Дубровский, Ю.Г. Мусихин, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, Н.К. Поляков, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, Н.В. Крыжановская, Н.А. Берг, В.М. Устинов. ФТП, **38**, 342 (2004).
- [23] V.G. Dubrovskii. J. Phys.: Condens. Matter, **16**, 6929 (2004).
- [24] *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Шаронова

Growth kinetics of thin films formed by the nucleation mechanism of the layer formation

V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

Abstract A kinetic model of the growth of thin films is investigated that is valid when the film layers are formed due to the nucleation and growth of two-dimensional islands. In the case of high supersaturations of a gaseous phase, simple analytical solutions for the island size distribution, the coverage of the surface, the vertical growth rate of thin film and the surface roughness are obtained and analyzed. These solutions provide the relationship between the structural characteristics of the growing film, the physical constants of the system (interfacial energy of gas–solid interface, activation energies for the diffusion and desorption) and the technologically controlled growth conditions (surface temperature and deposition rate). The results obtained enables us to simulate the growth dynamics of thin films in particular systems.