

УДК 621.315.592

Теория формирования многослойных тонких пленок на поверхности твердого тела

© В.Г. Дубровский^{*,+}, Н.В. Сибирев[^], Г.Э. Цырлин^{*,+}, В.М. Устинов^{*,+}

* Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр Российской академии наук, 195220 Санкт-Петербург, Россия

+ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[^] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 марта 2005 г. Принята к печати 16 мая 2005 г.)

Теоретически исследуется процесс роста бездислокационной тонкой пленки, осаждаемой на поверхность твердого тела из газообразной фазы. Рассматривается наиболее распространенный случай, когда монослои растут по двумерному механизму, а каждый следующий слой формируется на заполненных участках предыдущего слоя. Построена самосогласованная кинетическая модель формирования пленки, которая позволяет при известной энергетике системы и условиях роста рассчитать ее структурные характеристики на различных стадиях ростового процесса. Найдена функция распределения островков по размерам на стадии изолированного роста островков, периметр границы слоя и степень заполнения поверхности на стадии формирования сплошного слоя, средняя высота и шероховатость поверхности трехмерной пленки. Приведен алгоритм численных расчетов и примеры расчетов для модельных систем. Полученные результаты могут быть использованы для управления и оптимизации ростовых процессов в различных технологических методах осаждения тонких пленок.

PACS: 68.55.Ac, 81.15.As

1. Введение

Прогресс современной микро- и оптоэлектроники во многом определяется развитием тонкопленочных технологий, позволяющих создавать новые полупроводниковые структуры с уникальными свойствами [1]. Для контролируемого выращивания тонких пленок с необходимыми характеристиками требуется развитие детальной теории ростовых процессов. Различным аспектам этой задачи посвящено большое число работ, обзор которых дан, например, в [2]. Согласно общепринятым представлениям [2,3], формирование тонкой пленки на сингулярной поверхности твердого тела происходит в результате зарождения, роста и слияния островков из пересыщенного двумерного „пара“ адатомов. В зависимости от значений поверхностных энергий на границе материал–подложка, материал–газ и газ–подложка, а также от параметра рассогласования решеток различают двумерную (Франка–ван дер Мерве), трехмерную (Фольмера–Вебера) и комбинированную (Странского–Крастанова) ростовые моды [2]. При автоэпитаксиальном росте, а также во многих гетероэпитаксиальных системах с малым рассогласованием решеток, во всех монослоях пленки образуются двумерные островки, а вертикальный рост происходит в результате последовательного заполнения слоев. Процесс формирования тонкой пленки, как и любой процесс конденсации [3], можно разделить на стадии; в течение каждой стадии определенные характеристики системы меняются

медленно (так что часто их вообще можно считать постоянными на данной стадии), а другие — быстро. Возможность разделения всего процесса на стадии физически обусловлена наличием иерархии временных масштабов ростового процесса. При осаждении тонких пленок на поверхность с постоянной температурой T и постоянной скоростью осаждения V такими стадиями являются: зарождение островков, их изолированный рост, слияние островков и формирование трехмерной пленки. Теоретическое описание зарождения и изолированного роста островков обычно проводится в рамках классической теории нуклеации Беккера–Деринга–Зельдовича–Френкеля [2–4], примененной для случая нуклеации двумерных островков на поверхности в присутствии процессов адсорбции–десорбции [5,6]. Слияние островков и формирование сплошного монослоя по механизму твердофазной коалесценции исследуется на основе двумерной модели кристаллизации Колмогорова [7–9]. Трехмерный рост пленки при чисто послойном росте (когда каждый последующий слой формируется только на полностью заполненном предыдущем слое) есть просто периодическое повторение формирования двумерных монослоев. Полислойный рост пленки, при котором двумерные слои формируются на поверхности неполностью заполненных предыдущих слоев, исследуется на основе модели Кашиева [10] и ее обобщений [11].

В данной работе более детально исследуется процесс формирования трехмерной пленки по механизму полислойного роста. Предложена самосогласованная кинетическая модель, позволяющая определить зависимости от времени структурных характеристик растущей пленки

^{*} E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

на различных стадиях ростового процесса. В частности, определены функция распределения островков по размерам на стадии изолированного роста островков, периметр границы слоя и степень заполнения поверхности на стадии формирования сплошного слоя, средняя высота и шероховатость поверхности трехмерной пленки. Настоящие исследования продолжают работу [12], в которой были получены аналитические решения для указанных характеристик в режиме полной конденсации пленки. Приведенные далее результаты позволяют проводить численные расчеты в любых режимах. Они подходят как для описания ростовой кинетики при молекулярно-пучковой эпитаксии тонких пленок, так и для режимов с малыми потоками материала на поверхность. Приведен общий алгоритм численных расчетов и примеры расчетов для модельных систем. Полученные результаты могут быть использованы для управления и оптимизации ростовых процессов в различных технологических методах осаждения тонких пленок.

2. Формирование двумерного монослоя

Основными процессами, приводящими к формированию монослоя, являются адсорбция, десорбция, зародышеобразование, рост и слияние двумерных островков. Условия роста определяются температурой поверхности T и скоростью осаждения материала V . Характеристики системы материал–подложка определяются критической температурой фазового перехода между разреженной и плотной фазой адсорбата T_c , активационными барьерами диффузии E_D и десорбции E_A адатома и межфазовой энергией границы двумерного островка на единицу его длины ε [2]. По порядку величины $\varepsilon = \gamma h$, где γ — поверхностная энергия осаждаемого материала, h — высота монослоя [13]. Из этих данных рассчитываются: равновесная плотность адатомов $n_{eq} = (1/\sigma) \exp(-\lambda/k_B T)$ ($\lambda = 2k_B T_c$ — скрытая теплота фазового перехода, σ — площадь адсорбционной ячейки), время жизни адатома на поверхности $\tau_A = \nu_A^{-1} \exp(E_A/k_B T)$, диффузионное время $t_D = \nu_D^{-1} \exp(E_D/k_B T)$ (ν_A, ν_D — соответствующие предэкспоненциальные факторы, k_B — постоянная Больцмана) и безразмерный энергетический параметр

$$a = \frac{4}{\sigma} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2. \quad (1)$$

Скорость роста закритических островков квадратной формы в терминах безразмерного линейного размера $\rho = r/\sigma^{1/2}$, равного длине стороны квадрата, выраженной в единицах постоянной решетки, определяется формулой [2,9,12] $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\xi(t)}{\tau_D}$. Здесь $\xi = n/n_{eq} - 1$ — пересыщение адатомов, n — зависящая от времени поверхностная концентрация адатомов, $\tau_D = t_D/(\sigma^{1/2} l_D n_{eq}) \approx t_D/\theta_{eq}$ — характерное время между двумя последовательными процессами встраивания

адатомов в моноатомную ступень, образованную границей островка, l_D — длина диффузионного прыжка, $\theta_{eq} \equiv \sigma n_{eq}$ — равновесная заполненность поверхности адатомами. Поскольку скорость роста островков не зависит от ρ , текущий размер островка, зародившегося в момент времени t' , есть

$$\rho(t', t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t'}^t dt' \xi(t'). \quad (2)$$

Скорость (интенсивность) зарождения островков на поверхности определяется формулой Зельдовича, примененной для случая зарождения двумерных островков на поверхности твердого тела из пересыщенного „пара“ адатомов [2,14]

$$I(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma \tau_D} (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp \left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)} \right]. \quad (3)$$

Уравнение материального баланса на поверхности с учетом конечной степени заполнения поверхности растущим монослоем $Z(t)$ имеет вид [9]

$$\int_0^t dt' [1 - Z(t')] \left(J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right) = n(t) [1 - Z(t)] + \frac{Z(t)}{\sigma}. \quad (4)$$

В правой части этого уравнения стоит число частиц, пришедших на поверхность к моменту времени t за счет процессов адсорбции–десорбции, $J = V/\sigma$ есть плотность потока атомов на поверхность из газообразной фазы, $n(t)$ — поверхностная концентрация адатомов на свободной части поверхности. Первое слагаемое в левой части есть число адатомов на единице площади поверхности, второе — число атомов на единице площади поверхности, находящихся в сформированных участках монослоя. Считается, что $n = Z = 0$ при $t = 0$, т.е. в момент начала осаждения на поверхности подложки нет ни адатомов, ни островков. Степень заполнения поверхности $Z(t)$ в случае коалесценции островков по твердофазному механизму находится по формуле Колмогорова [8]

$$Z(t) = 1 - \exp[-g(t)]. \quad (5)$$

Здесь $g(t)$ — степень заполнения поверхности без учета коалесценции, т.е. если все сросшиеся островки вновь раздвинуть:

$$g(t) = \sigma \int_0^t dt' I(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \frac{\xi(t'')}{\tau_D} \right]^2. \quad (6)$$

В выражении (6) использована формула (2) для размера островков.

Дифференцируя уравнение (4) по времени и используя формулы (5), (6), а также учитывая, что заполнение поверхности адатомами всегда очень мало ($\sigma n \ll 1$), при переходе к безразмерному времени $x = t/\tau_A$ нетрудно получить следующее замкнутое

интегро-дифференциальное уравнение для пересыщения адатомов:

$$\frac{d\xi}{dx} = \Phi_{\max} - \xi(x) \left[1 + 4\alpha^3 \int_0^x dx' \Psi(\xi(x')) \int_{x'}^x dx'' \xi(x'') \right]. \quad (7)$$

Здесь

$$\Psi(\xi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp \left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)} \right] \quad (8)$$

— обезразмеренная скорость нуклеации,

$$\Phi_{\max} = \frac{V\tau_A}{\theta_{\text{eq}}} - 1 \quad (9)$$

— пересыщение газообразной фазы и

$$\alpha = \frac{1}{\theta_{\text{eq}}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} \quad (10)$$

— кинетический параметр. Таким образом, в терминах безразмерного времени x решение (7) зависит от трех контрольных параметров Φ_{\max} , a и α .

Решая уравнение (7) численно с начальным условием $\xi(0) = -1$, определяем пересыщение как функцию времени: $\xi(t) = \xi(\tau_A x)$. Это дает возможность рассчитать все характеристики растущего монослоя. Скорость нуклеации $I(t)$ находится по формуле (3). При $\xi < 0$, естественно, полагаем $I(\xi) \equiv 0$. Поверхностная плотность островков N_s определяется интегрированием скорости зарождения по времени:

$$N_s(t) = \int_0^t dt' I(t'). \quad (11)$$

Функция распределения закритических островков по размерам $f(\rho, t)$, получаемая из решения уравнения эволюции 1-го порядка со стационарным граничным условием при $\rho = 0$ $f(0, t) = \tau_D I(t) / \xi(t)$, имеет вид [2,4]

$$f(\rho, t) = \frac{\tau_D I[\rho^*(t) - \rho]}{\xi[\rho^*(t) - \rho]}. \quad (12)$$

Наиболее вероятный размер островков $\rho^*(t) = \rho(t^*, t)$ рассчитывается по формуле (2) при $t' = t^*$, где t^* — момент достижения максимума пересыщения, определяемый численно. Степень заполнения поверхности островками без учета их слияния $g(t) = \theta_{\text{eq}} G(t)$, а функция $G(t)$ (приведенное число атомов в островках) определяется по формуле, следующей из (4),

$$G(t) = \frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \xi(t')] - \xi(t) - 1. \quad (13)$$

Истинная степень заполнения с учетом слияния островков $Z(t)$ рассчитывается по формуле Колмогорова (5).

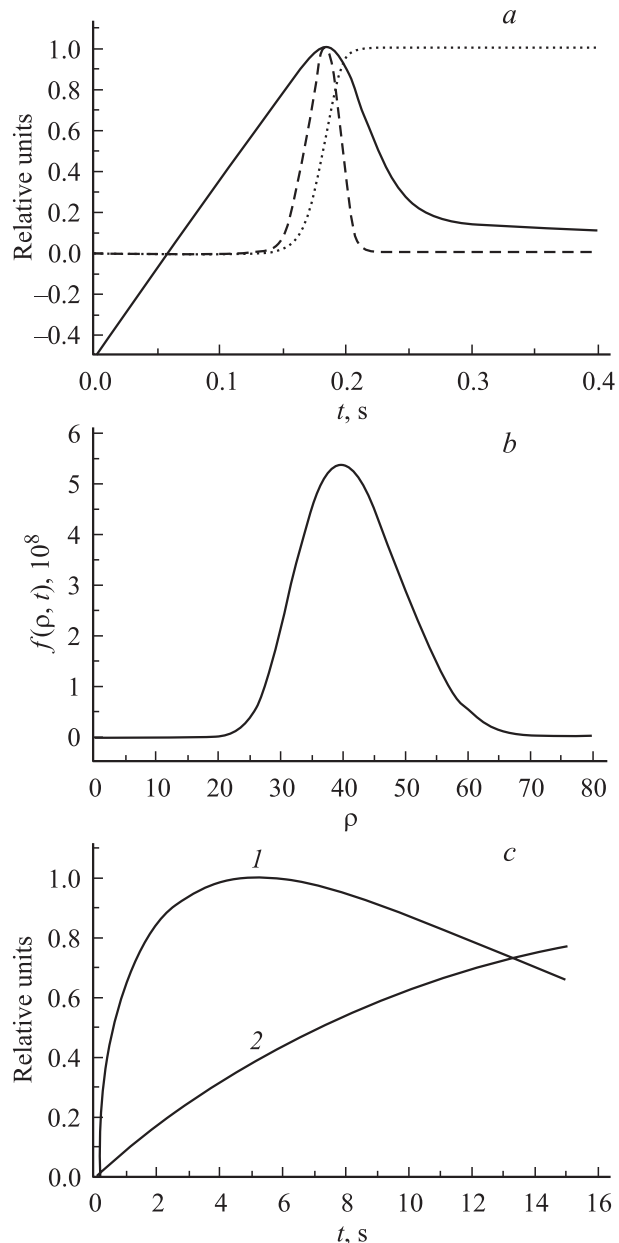


Рис. 1. Структурные характеристики монослоя в режиме полной конденсации. *a* — зависимости от времени приведенных пересыщения адатомов ξ/ξ^* (сплошная линия), скорости нуклеации $I/I(\xi^*)$ (пунктирная линия) и плотности островков N_s/N (точечная линия); *b* — функция распределения островков по размерам при $t = 0.4$ с; *c* — зависимости от времени приведенного периметра границы слоя P/P_{\max} (кривая 1) и степени заполнения поверхности Z (кривая 2).

Периметр границы слоя, отнесенный к единице площади поверхности $P(t)$, определяется по формуле [7]

$$P(t) = \frac{\tau_D}{\sqrt{\sigma}} \frac{dg}{\xi(t) dt} \exp[-g(t)]. \quad (14)$$

Примеры численных расчетов структурных характеристик растущего монослоя на основе изложенной модели приведены на рис. 1 и 2. Для

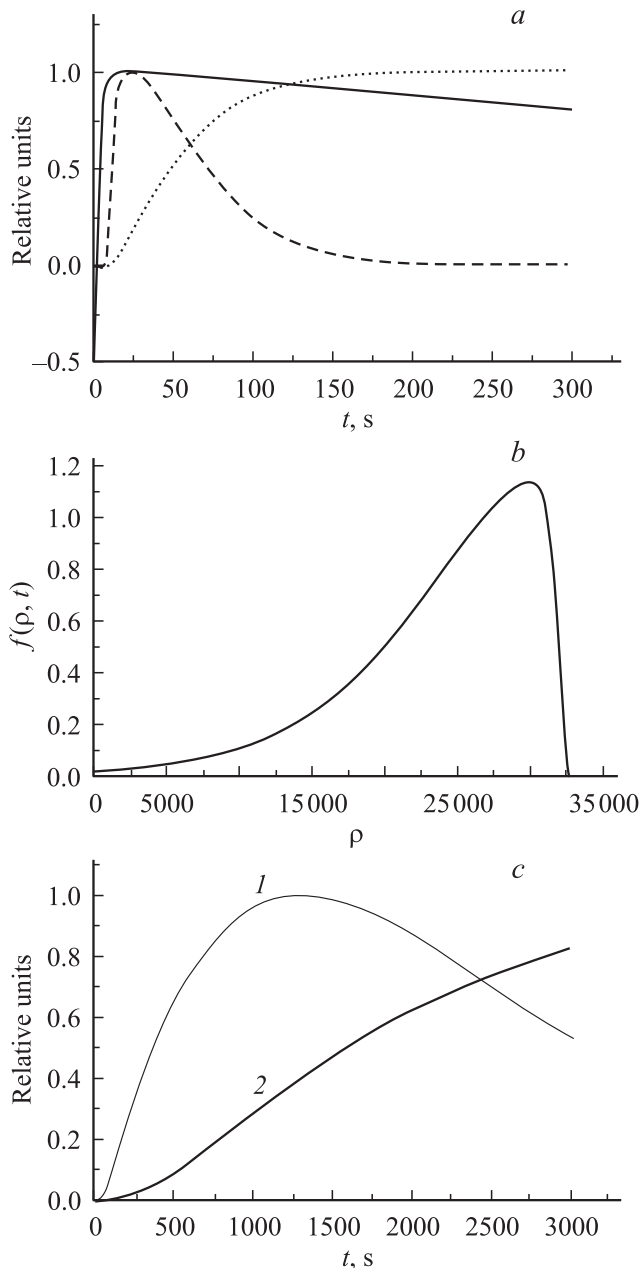


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, в режиме неполной конденсации. Функция распределения островков по размерам на рис. 2, *b*, соответствует моменту времени $t = 200$ с.

параметров системы использованы значения, примерно соответствующие автоэпитаксиальному росту GaAs на поверхности GaAs(100) [15,16]: $T_c = 2200$ К, $E_D = 0.8$ эВ, $E_A = 2.1$ эВ, $\nu_D = 3 \cdot 10^9$ с $^{-1}$, $\nu_A = 10^{12}$ с $^{-1}$, $\sigma^{1/2} = l_D = 0.4$ нм, $\varepsilon = 5.7 \cdot 10^{-6}$ эрг/см при постоянной температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$. При этом $\theta_{\text{eq}} = 6 \cdot 10^{-3}$, $t_D = 1.8 \cdot 10^{-5}$ с, $\tau_D = 3 \cdot 10^{-3}$, $\tau_A = 2.6$ с. Энергетическая константа $a = 15$ и кинетический параметр $\alpha = 4.8 \cdot 10^3$. При фиксированных параметрах a и α мы варьировали скорость осаждения V от $3.5 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 монослоев в секунду (МС/с). Максимальное значение $V = 0.1$ МС/с соответствует условиям молекулярно-

пучковой эпитаксии и режиму полной конденсации пленки, рассмотренному в [12]. В этом случае $\Phi_{\text{max}} = 42$. Как видно из рис. 1, *a*, зарождение островков происходит в очень узком интервале времени вблизи точки максимума пересыщения $t^* = 0.17$ с и практически завершается при $t = 0.22$ с. Скорость нуклеации симметрична относительно точки максимума пересыщения. Функция распределения островков по размерам, изображенная на рис. 1, *b*, примерно симметрична вблизи наиболее вероятного размера $\rho^*(t)$. Этот размер с высокой относительной точностью равен среднему размеру островков, который получается при усреднении с полученной функцией распределения. На рис. 1, *c* приведены зависимости степени заполнения поверхности растущим слоем и периметра границы слоя на единицу площади поверхности в режиме полной конденсации. Видно, что время формирования монослоя практически совпадает с временем его осаждения $1/V = 10$ с. Следовательно, практически все атомы, пришедшие на поверхность из газообразной фазы, остаются в составе пленки, и лишь малая их часть десорбируется. Периметр границы слоя имеет максимум в момент времени $t \approx 5$ с, соответствующий моменту слияния островков друг с другом. Максимальное пересыщение адатомов $\xi^* = 1.95$, что много меньше Φ_{max} . Значения плотности островков по окончании стадии нуклеации $N = 4.2 \cdot 10^9$ см $^{-2}$, максимальной скорости нуклеации $I(\xi^*) = 3.38 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, максимального периметра границы слоя на единицу площади поверхности $P_{\text{max}} = 2.7 \cdot 10^9$ см $^{-1}$.

На рис. 2 приведены аналогичные характеристики процесса формирования монослоя в режиме неполной конденсации ($V = 3.5 \cdot 10^{-3}$ МС/с). В этом случае $\xi_{\text{max}} = \Phi_{\text{max}} = 0.554$, т.е. максимальное пересыщение адатомов на поверхности в точности равно пересыщению газообразной среды. Как видно из рис. 2, *a*, характерная продолжительность стадии зарождения островков примерно равна 80 с, что много больше, чем время достижения максимума пересыщения (~ 2.6 с). Как скорость нуклеации, так и функция распределения по размерам, изображенная на рис. 2, *b*, асимметричны относительно точки максимума пересыщения и наиболее вероятного размера соответственно. На рис. 2, *c* показано, что характерное время коалесценции островков составляет 1400 с, а время формирования монослоя — около 2200 с, что много больше, чем время осаждения монослоя $1/V = 286$ с. Это означает, что подавляющее число атомов, пришедших на поверхность из газообразной фазы, десорбируется и лишь малая их часть входит в состав пленки. Поверхностная плотность островков по окончании стадии нуклеации достигает значения $N = 5.5 \cdot 10^3$ см $^{-2}$, а максимальная скорость нуклеации $I(\xi^*) = 203$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, т.е. обе эти величины на несколько порядков меньше, чем в режиме полной конденсации. При этом характерный размер островков на стадии независимого роста составляет десятки микрон, т.е. намного больше, чем в режиме полной конденсации. Максимальный периметр слоя на единицу площади

поверхности $P_{\max} = 3.1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, возрастание скорости осаждения материала приведет к изменению вида функции распределения островков по размерам от весьма широкого асимметричного распределения с очень крутым передним фронтом и медленно спадающим „хвостом“ в области меньших размеров к узкому и симметричному распределению по размерам. Тот же эффект при фиксированной скорости осаждения может быть достигнут при понижении температуры поверхности. Зарождение островков в режиме полной конденсации всегда ведет к более однородному по размерам ансамблю островков, чем в режиме неполной конденсации.

3. Трехмерный рост пленки

Для проведения численных расчетов кинетики формирования трехмерной пленки воспользуемся двухуровневой моделью Кашиева гетероэпитаксиального роста в системах с малым рассогласованием решеток [10] и результатами, изложенными в разд. 2. В рамках этой модели считается, что все слои пленки, кроме первого, имеют одинаковые энергетические и кинетические характеристики. Тогда для расчета кинетики латерального роста слоев необходимы следующие параметры: λ^1 , E_A^1 , ν_A^1 , E_D^1 , ν_D^1 , ε^1 для первого слоя и соответствующие им параметры для верхних слоев λ^* , E_A^* , ν_A^* , E_D^* , ν_D^* , ε^* . По формулам, приведенным в предыдущем разделе, при заданной температуре поверхности T рассчитываются равновесные заполнения адатомами поверхности подложки и верхних слоев θ_{eq}^1 и θ_{eq}^* , характерные времена жизни адатома на поверхности подложки и в верхних слоях τ_A^1 и τ_A^* , характерные времена роста островков на поверхности и в верхних слоях τ_D^1 и τ_D^* . Затем по формуле (10) определяем значение кинетических параметров α^1 и α^* на поверхности подложки и в верхних слоях. При заданной скорости осаждения материала V по формуле (9) находим максимальные пересыщения газообразной фазы над поверхностью подложки Φ_{\max}^1 и над плоской поверхностью пленки Φ_{\max}^* . Энергетические константы на поверхности подложки a^1 и на поверхности пленки a^* вычисляются по формуле (1) с межфазовыми энергиями ε^1 и ε^* соответственно.

В терминах безразмерного времени $\tau = t/\tau_A^*$ для расчета интегральных характеристик трехмерной пленки (средняя высота, шероховатость поверхности, вероятности нахождения точки поверхности пленки на данной высоте) в двухуровневой модели необходимо знать значение девяти параметров:

$$\theta_{\text{eq}}^1, \theta_{\text{eq}}^*, \delta = \tau_A^*/\tau_A^1, \quad \alpha_1 = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{\text{eq}}^1}} \frac{\tau_A^1}{\tau_D^1}, \quad \alpha^* = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{\text{eq}}^*}} \frac{\tau_A^*}{\tau_D^*},$$

$$\Phi_{\max}^1 = \frac{V\tau_A^1}{\theta_{\text{eq}}^1} - 1, \quad \Phi_{\max}^* = \frac{V\tau_A^*}{\theta_{\text{eq}}^*} - 1,$$

$$a^1 = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon^1}{k_B T} \right)^2, \quad a^* = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right)^2. \quad (15)$$

Далее производится переход к размерному времени $t = \tau \tau_A$. Для расчета более детальных размерных характеристик растущих слоев (скорость нуклеации, поверхностная плотность островков, средний размер островков, функция распределения по размерам, периметр границы слоя) нужно знать еще времена τ_A^1 , τ_A^* , τ_D^1 и τ_D^* по отдельности. Очевидно, в случае автоэпитаксиального роста $\theta_{\text{eq}}^1 = \theta_{\text{eq}}^*$, $\tau_A^1 = \tau_A^*$, $\tau_D^1 = \tau_D^*$, $a^1 = a^*$, $\delta = 1$ и число параметров модели в терминах времени x сокращается до четырех.

Расчет кинетики формирования трехмерной пленки по механизму чисто послыйного роста не представляет затруднений, поскольку все слои растут только после полного заполнения предыдущего слоя и необходимо лишь повторять процедуру расчета кинетики формирования монослоя, изложенную в предыдущем параграфе. Для первого слоя пленки нужно брать характеристики с индексом „1“, относящиеся к поверхности подложки, а для всех верхних слоев — характеристики с индексом „*“.

При полислоном росте пленки, когда новые слои начинают расти сразу же на сформированных участках предыдущих слоев, алгоритм расчета следующий. Пересыщение адатомов на свободной части поверхности определяется из численного решения уравнений вида (7)

$$\frac{d\xi_l}{dx} = \Phi_{\max}^l - \xi_l(x) \left[1 + 4\alpha_l^3 \int_0^x dx' \Psi_l(\xi_l(x')) \int_{x'}^x dx'' \xi_l(x'') \right], \quad (16)$$

$$\Psi_l(\xi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp \left[-\frac{a_l}{\ln(\xi + 1)} \right]. \quad (17)$$

Здесь и далее индекс l принимает два значения $l = 1$ или $*$ в зависимости от того, рассматривается ли первый приповерхностный слой пленки ($l = 1$) или ее верхние слои ($l = *$). Приведенное число частиц в островках $G_l(x)$ определяется по численному решению для пересыщения $\xi_l(x)$ из уравнения типа (13)

$$G_l(x) = \int_0^x dx' [\Phi_{\max}^l - \xi_l(x')] - \xi_l(x) - 1. \quad (18)$$

Для первого слоя, полагая $l = 1$, получаем зависимости $\xi_l(x)$ и $G_l(x)$. Полагая затем $x = \delta\tau$, получим зависимости характеристик первого слоя от безразмерного времени τ и находим степень заполнения поверхности первым слоем пленки по формуле

$$Z_1(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{\text{eq}}^1 G_1(\delta\tau)]. \quad (19)$$

Для всех слоев, начиная со второго, полагая $l = *$, $x = \tau$ и получаем зависимости характеристик верхних слоев от τ . Функция $Y_* = Y_2 = Y_3 = \dots$, описывающая кинетику верхних слоев на полностью заполненном предыдущем слое, получается из $G_*(\tau)$ по формуле

$$Y_*(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{\text{eq}}^* G_*(\tau)]. \quad (20)$$

При полислоном росте заполненности поверхности различными слоями пленки связаны между собой интегральными соотношениями [10–12]

$$Z_{l+1}(\tau) = \int_0^{\tau} d\tau' F_*(\tau - \tau') Z_l(\tau'), \quad l \geq 1, \quad (21)$$

учитывающими запаздывание в формировании верхних слоев. Ядро $F_*(\tau) = \frac{dY_*(\tau)}{d\tau}$ в двухуровневой модели одинаково для всех верхних слоев. В отсутствие нависания слоев друг над другом вероятности $p_l(t)$ нахождения точки поверхности пленки на высоте l МС в момент времени t определяются по формуле [11,12]

$$p_l(\tau) = Z_l(\tau) - Z_{l+1}(\tau), \quad l \geq 0, \quad (22)$$

причем $Z_0 \equiv 1$, а функция $Z_1(\tau)$ определяется формулой (19). После нахождения вероятностей $p_l(t)$ средняя высота $H(t)$ и шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$ (в единицах высоты монослоя h) находятся по формулам

$$H(t) = \sum_{l \geq 1} l p_l(t), \quad (23)$$

$$R_H(t) = \left[\sum_{l \geq 1} l^2 p_l(t) - H^2(t) \right]^{1/2}. \quad (24)$$

На рис. 3 и 4 представлен пример численного расчета процесса формирования трехмерной пленки по механизму полислоного роста для следующих модельных параметров: $T_c^1 = T_c^* = 2200$ К ($\theta_{\text{eq}}^1 = \theta_{\text{eq}}^* = 6 \cdot 10^{-3}$), $E_A^1 = E_A^* = 2.1$ эВ, $\nu_A^1 = \nu_A^* = 10^{12}$ с $^{-1}$, $\nu_D^1 = \nu_D^* = 3 \cdot 10^9$ с $^{-1}$, $\sigma^{1/2} = 0.4$ нм, $E_D^* = 0.8$ эВ, $E_D^1 = 1$ эВ, $\varepsilon^* = 5.7 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, $\varepsilon_1 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ эрг/см, при $T = 580^\circ\text{C}$ и $V = 0.1$ МС/с. Характеристики верхних слоев те же, что и в разд. 2, поэтому после заполнения первого слоя все последующие слои растут в режиме полной конденсации. В первом слое затруднено как образование зародышей, так и поверхностная диффузия адатомов, так как межфазовая энергия границы островка и активационный барьер диффузии адатомов выше, чем в верхних слоях. Поэтому в первом слое при заданных параметрах осуществляется промежуточный режим роста. Значение энергетической константы a_1 в первом слое равно 104. Для нуклеации островков в первом слое требуется примерно 12 с с момента начала осаждения. Время формирования первого слоя равно 32 с, т.е. в 3 раза больше, чем время осаждения слоя $1/V = 10$ с. На рис. 3 приведены зависимости средней высоты пленки H и шероховатости ее поверхности R_H от времени. Видно, что пленка начинает расти с задержкой 32 с, требующихся для формирования первого слоя. Вначале на зависимости $H(t)$ наблюдается провал, а при больших временах зависимость $H(t)$ выходит на линейную. Шероховатость поверхности $R_H(t)$, напротив, вначале растет быстрее, а затем выходит на зависимость $R_H(t) \approx \sqrt{H(t)}$. При больших временах квадрат шероховатости поверхности пленки практически равен ее средней высоте, что характерно для режима полной конденсации [12]. На рис. 4 даны расчетные кривые

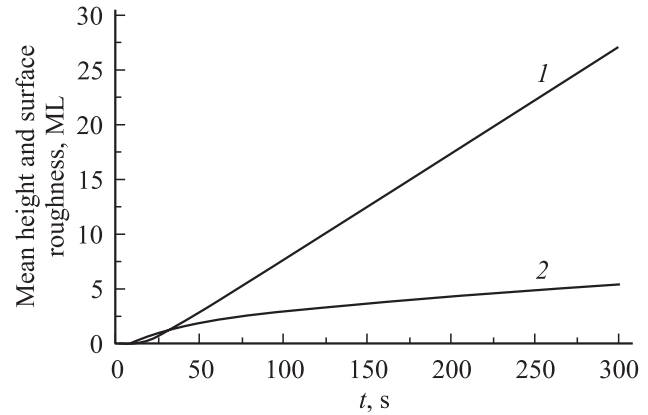


Рис. 3. Зависимости средней высоты (1) и шероховатости поверхности пленки (2) от времени.

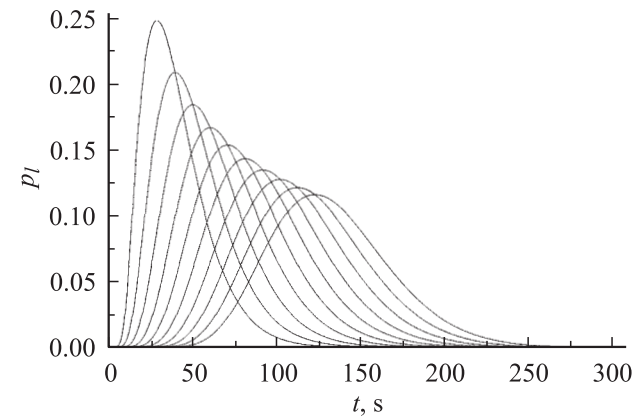


Рис. 4. Зависимости от времени вероятностей нахождения поверхности пленки на высоте l монослоев для первых 10 слоев пленки.

$p_l(t)$ для распределения точек поверхности пленки по слоям l . Для каждого слоя вероятность $p_l(t)$ имеет максимум при определенном значении времени, которое соответствует максимальной площади его поверхности, контактирующей с газообразной средой.

4. Заключение

Изложенная теоретическая модель позволяет проводить численные расчеты кинетики формирования трехмерной пленки, слои которой растут по двумерному механизму. Модель применима как для высокотемпературного чисто послойного роста Франка–ван дер Мерве, так и для низкотемпературного полислоного роста. Полученные результаты дают возможность исследовать зависимости структурных характеристик растущей пленки на различных стадиях ее формирования от условий роста, в частности от температуры поверхности и скорости осаждения материала. Это позволяет определить функцию распределения островков по размерам, степень заполнения поверхности, периметр границы слоя, среднюю высоту и шероховатость поверхности трехмерной

пленки как функции времени, энергетических параметров системы материал–подложка и условий роста. Проведенный анализ позволяет выделить экспериментально наблюдаемые режимы полной и неполной конденсации тонких пленок [2,3,9,12]. В режиме полной конденсации, характерном для выращивания тонких пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии и ее разновидностями, доля десорбирующихся с поверхности атомов очень мала. При этом скорость вертикального роста пленки практически совпадает со скоростью осаждения материала. 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 полислоном росте формируется пуассоновский рельеф поверхности, для которого квадрат шероховатости равен средней высоте и обе эти величины растут пропорционально времени осаждения [12]. В режиме неполной конденсации, который наблюдается при формировании адсорбционных пленок из газообразной среды с малым пересыщением или при создании островковых структур на поверхности [2], большинство атомов десорбируется с поверхности и лишь малая их часть попадает в состав пленки. В этом случае скорость вертикального роста много меньше скорости осаждения. Изложенная модель позволяет также проводить расчеты для промежуточного режима конденсации тонких пленок, а также для гетероэпитаксиальных систем, в которых энергетика и кинетика формирования первого и верхних слоев пленки сильно отличаются друг от друга.

Полученные результаты могут быть использованы для моделирования ростовых процессов при формировании тонких пленок в конкретных системах для различных технологических методов осаждения пленок. Кроме того, они полезны при исследовании более сложных ростовых процессов, происходящих при образовании эпитаксиальных нанообъектов различного типа. Одной из таких задач является теоретическое описание роста неактивированной поверхности при формировании нанометровых нитевидных кристаллов (нановискеров) Si [17] и GaAs [18] методом молекулярно-пучковой эпитаксии в диффузионном механизме роста. В этом случае ростовые процессы на неактивированной поверхности оказывают существенное влияние на характер диффузии атомов к вершине нановискеров и во многом определяют структурные характеристики получаемых нанообъектов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 05-02-16568 и 05-02-16495.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 1 (1998).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168**, 1083 (1998).
- [3] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000).

- [4] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. Коллоид. журн., **46**, 23 (1984).
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3247 (1997).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **38**, 443 (1996).
- [7] В.З. Бельский. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М., Наука, 1980).
- [8] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. *Рост и морфология тонких пленок* (М., Энергоатомиздат, 1993).
- [9] V.G. Dubrovskii. *Phys. Status Solidi B*, **171**, 345 (1992).
- [10] D. Kashchiev. *J. Cryst. Growth*, **40**, 29 (1977).
- [11] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. ЖТФ, **67**, 136 (1997).
- [12] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. ФТП, **39**, 1312 (2005).
- [13] А.А. Чернов. *Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов*, под ред. Б.К. Вайнштейна (М., Наука, 1980).
- [14] V.G. Dubrovskii. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 6929 (2004).
- [15] А.Г. Филаретов, Г.Э. Цырлин. ФТТ, **33**, 1329 (1991).
- [16] Г.Э. Цырлин. Письма ЖТФ, **23** (4), 61 (1997).
- [17] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4968 (2004).
- [18] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. ФТП, **39**, 587 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Theory of formation of multi-layer thin films upon solid surfaces

V.G. Dubrovskii^{*,+,^}, N.V. Sibirev[^], G.E. Cirilin^{*,+,^}, V.M. Ustinov^{*,+}

^{*} Saint Petersburg Physicotechnical Centre,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia
⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
[^] Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190083 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper deals with a theoretical study of the growth of a dislocation-free thin film during the deposition onto a solid surface from a gaseous phase (supersaturated vapor, molecular beam etc). Three dimensional growth of thin film is described as a re-iterative building of two-dimensional monolayers. A self-consistent model of the thin film formation has been developed that enables us to calculate structural characteristics of thin films as functions of the surface energy and technologically controlled growth conditions. In particular, we have found the island size distribution, the total perimeter of growing layer, the substrate coverage, the film height and the surface roughness. Numerical algorithms for the simulations of growth dynamics are presented. The results obtained allow us to control and optimize the growth process in particular systems for different technological methods of the thin film deposition.