

Процессы конденсации, протекание химической реакции и рост пленки происходит тогда, когда наблюдается перенасыщение реагентов и недосыщение продуктов реакции.

Одно из наиболее часто используемых в химической термодинамике и уравнений, уравнение для вычисления изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \qquad - \Delta G^0 = RT \ln K$$

Здесь $K = \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\}$ - константа химической реакции.

a_i - активность, которая может рассматриваться как эффективная термодинамическая концентрация.

$a_{i(eq)}$ - активность a_i в состоянии равновесия, т.е. при $\Delta G = 0$.

Это уравнение позволяет исследовать процесс химического осаждения из газовой фазы.



так, что

$$\Delta G = RT \ln \left\{ \frac{(a_C / a_{C(eq)})^c}{(a_A / a_{A(eq)})^a (a_B / a_{B(eq)})^b} \right\}$$

$a_{i(eq)}$ - АКТИВНОСТЬ a_i В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ.

Тогда, если отношение $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} > 1$, то имеет место перенасыщение,

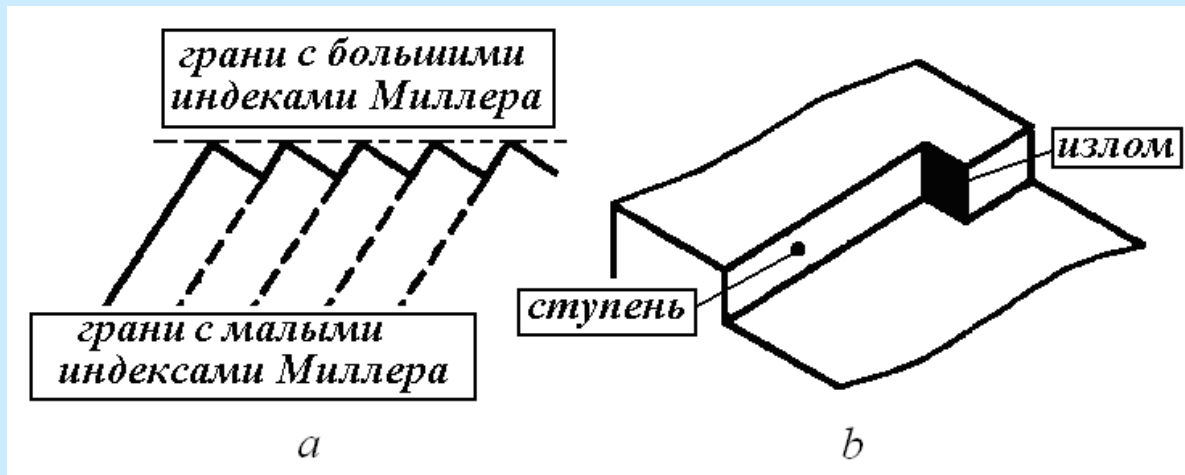
если отношение $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} < 1$, то имеет место недонасыщение..

Таким образом, если имеет место перенасыщение реагентов и недонасыщение продуктов реакции, то $\Delta G < 0$.

Послойный механизм роста

В центре совершенной грани определенном пересыщении возникает двухмерный зародыш, который разрастается в монослой путем диффузионного присоединения адатомов к моноатомной ступени.

Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях.

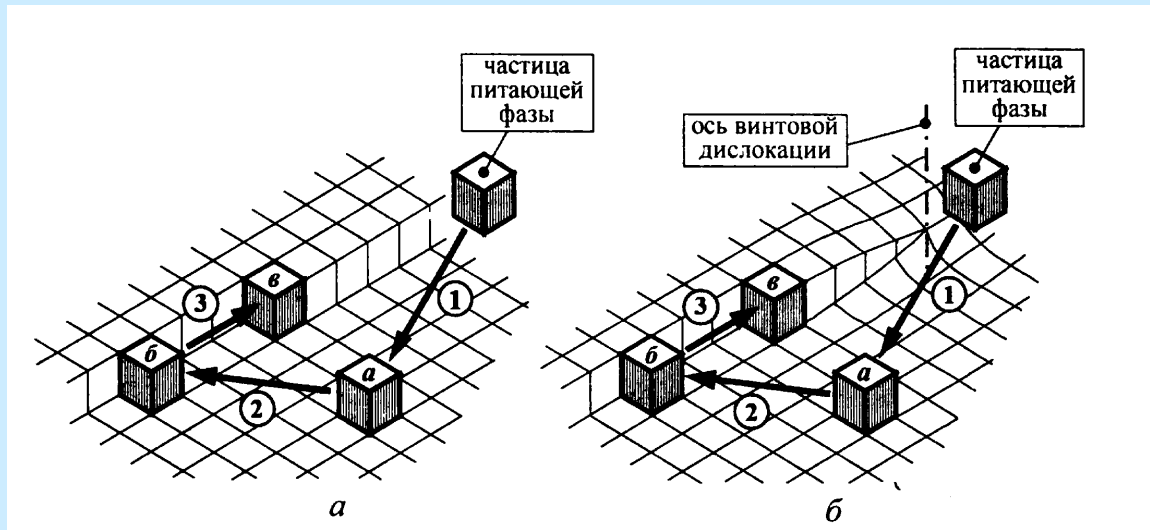


Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера (рис. *a*).

При низкой температуре, близкой к $T = 0$ К, фронт ступеней является атомно-гладким. Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях (рис. *б*).

При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий:

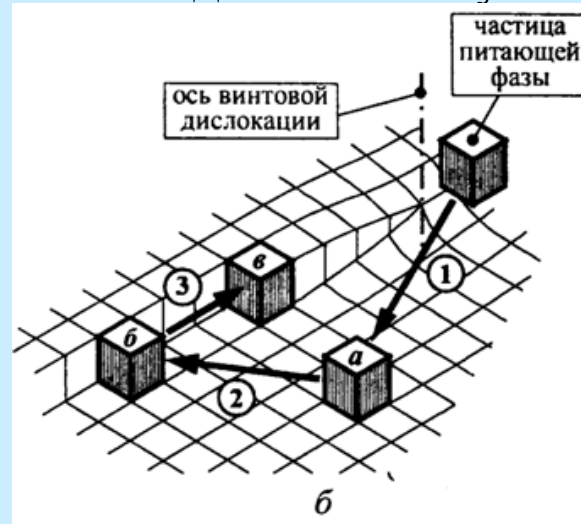
1. адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адатомов;
2. поверхностная диффузия адатомов к ступени с закреплением в ее углу;
3. миграция атомов вдоль ступени с окончательным закреплением в изломе.



*1 - адсорбция, 2 - поверхностная диффузия, 3 - миграция вдоль ступени;
a - адатом на поверхности подложки, б - атом в углу ступени, в - атом в изломе ступени*

Атомно-шероховатая грань с большим числом равномерно распределенных изломов на поверхности растет в перпендикулярном направлении, так как осаждающиеся атомы присоединяются к атомам подложки практически в любой точке своего падения, находя там энергетически выгодное место для закрепления. Такой механизм называется *нормальным ростом*, так как застраивание всей совокупности ступеней происходит по нормали к поверхности, в отличие от тангенциального движения ступени при послойном росте.

Спиральный механизм роста реализуется на подложках, имеющих на своей поверхности выходы винтовых дислокаций.



Эпитаксиальный рост означает процесс ориентированного наращивания монокристаллического слоя, продолжающего в процессе роста кристаллографическую ориентацию подложки. В настоящее время принято различать *автоэпитаксию* (ориентированное наращивание материала на собственной подложке) и *гетероэпитаксию* (ориентированное наращивание материала на чужеродной подложке).

Было сформулировано правило: эпитаксиальный рост возможен лишь в том случае, если срастающиеся кристаллы имеют одинаковый тип химической связи и являются изоструктурными с расхождением периодов решеток не более 15%.

Последующие эксперименты показали, что эпитаксиальным образом могут срастаться кристаллы различной кристаллографической симметрии при несоответствии периода решеток вплоть до 90-100%.

Для объяснения - модель образования псевдоморфных слоев.

Псевдоморфизм - изменение периода решетки в результате упругой деформации пленки, индуцированное подложкой и происходящее так, что объем элементарной ячейки сохраняется неизменным.

Модель образования псевдоморфных слоев.

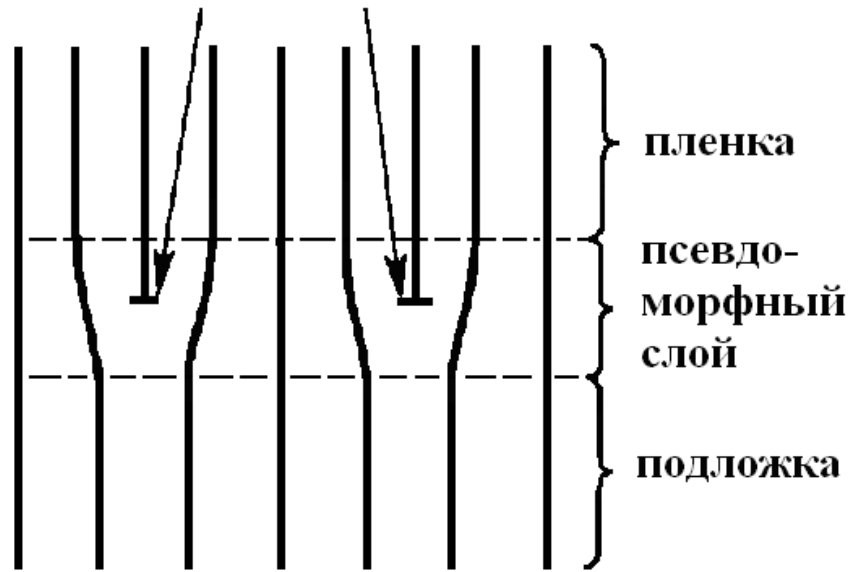
Псевдоморфизм - изменение периода решетки в результате деформации пленки, индуцированное подложкой и происходящее так, что объем элементарной ячейки сохраняется неизменным.

Вынужденная деформация пленки обеспечивает сопряжение ее кристаллической решетки с решеткой подложки.

Если несоответствие периодов решеток относительно невелико ($\sim 4\%$), то пленка упруго деформируется так, что кристаллы срастаются когерентно.

В этом случае атомы, расположенные по разные стороны границы раздела, точно подходят один к одному, а в растущей пленке возникает псевдоморфный слой, в котором происходит плавный переход от периода решетки подложки к периоду решетки объемного материала пленки с соответствующим уменьшением упругих деформаций.

ДИСЛОКАЦИИ НЕСООТВЕТСТВИЯ



При большом несоответствии периодов двух решеток ($>12\%$), энергия упругих деформаций пленки возрастает так, что когерентное срастание кристаллов становится энергетически невыгодным.

В этом случае образуется полукogerентная граница раздела, на которой зарождаются краевые дислокации, называемые *дислокациями несоответствия*.

Существующие эмпирические правила и модели эпитаксии позволяют составить только качественную картину ориентированного наращивания.

В настоящее время ясно, что основными параметрами, определяющими процесс эпитаксии, являются структурно-геометрическое подобие решеток кристалла и подложки, характер кристаллохимических связей в кристалле и подложке, дефектность и неоднородность поверхности подложки и температура процесса.

Однако пока отсутствует строгая и непротиворечивая теория, которая бы достоверно объясняла и предсказывала эпитаксиальные взаимосвязи кристаллохимического и кристаллографического характера между растущей пленкой и подложкой.

Зародышеобразование

Парадоксально, но зародышеобразование, в котором участвует небольшое количество атомов, может быть описано методами классической термодинамики, которая имеет дело с континуумом множества атомов.

В связи с этим, основные вопросы, которые необходимо исследовать:

- Условия, определяющие термодинамическую стабильность зародышей тонких пленок.
- Какова роль поверхностной энергии пленки и подложки при зародышеобразовании?
- Каковы могут быть размеры ядер-зародышей и каков энергетический барьер их образования при данных условиях осаждения (т.е., пересыщенный пар)?
- Как можно описать термодинамически различные механизмы роста пленки?
- Какое влияние оказывает скорость осаждения пленки и температура на энергию нуклеации и размер зародышей?

Гомогенное зародышеобразование

Процесс, известный как *зародышеобразование* происходит на ранних стадиях фазовых превращений, когда появляется новая фаза.

Если зародышеобразование возможно, обычно стараются определить темп зародышеобразования

\dot{N} - число стабильных зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени.

Зародышеобразование твердой фазы сферической формы радиусом r из пересыщенного пара сопровождается уменьшением свободной химической энергии системы $(4\pi r^3/3)\Delta G_V$,

где ΔG_V соответствует изменению свободной химической энергии системы на единицу объема.

Для реакции конденсации, пар твердое тело

$$\Delta G_V = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_S}{P_V} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (5.38)$$

где P_S – давление пара над твердым телом, P_V – давление пересыщенного пара и Ω - атомный объем.

Уравнение 5.38 можно записать в виде

$$\Delta G_V = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_S}{P_V} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (5.38)$$

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + S),$$

где S – перенасыщение пара, определяемое как $(P_V - P_S)/P_S$

В отсутствии перенасыщения, $S = 0$ и $\Delta G_V = 0$ так, что зародышеобразование невозможно.,

Если, $P_V > P_S$ то ΔG_V отрицательно, что соответствует уменьшению энергии.

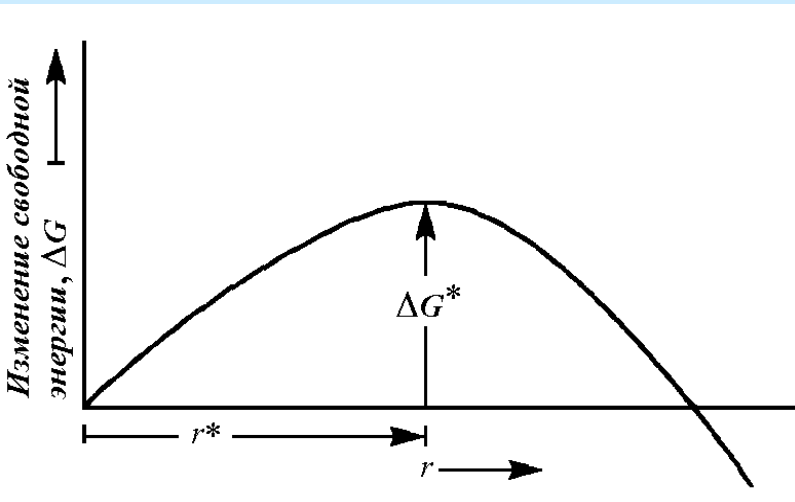
Одновременно формируются новые поверхности и границы раздела, что приводит к увеличению поверхностной свободной энергии системы $4\pi r^2 \gamma$, где γ - поверхностная энергия границы твердое тело – пар на единицу поверхности.

Полное изменение свободной энергии при зародышеобразовании задается уравнением

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

Минимизация ΔG_V по r $d(\Delta G_V)/dr = 0$ дает равновесное значение $r = r^*$

$$r^* = 2\gamma/\Delta G_V \quad \text{и равновесное значение } \Delta G_V \quad \Delta G^* = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_V)^2$$



ΔG^* - энергетический барьер для процесса зародышеобразования.

Если сферические кластеры формируются с радиусом, меньшим, чем r^* , кластеры нестабильны и будут уменьшаться из-за потери атомов.

Кластеры размером больше r^* преодолевают энергетический барьер зародышеобразования и становятся стабильными.

Скорость зародышеобразования пропорциональна произведению трех величин:
 N^* - равновесной концентрации (в см^3) стабильных зародышей,
 ω - скорость, с которой сталкиваются (в $\text{см}^3 \cdot \text{с}$) атомы с зародышем критической площади A^* (см^2).

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \quad (\text{nuclei/cm}^2 \cdot \text{s})$$

Основываясь на опыте принимают $N^* = n_s \exp(-\Delta G^*/k_B T)$, где n_s – плотность всех возможных мест зародышеобразования,

поток ($\dot{\omega}$) дается уравнением
$$\frac{\alpha(P_V - P_S)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}},$$

где M – атомный вес, N_A – число Авогадро и α – коэффициент адгезии. Атомы газа соударяются со сферической поверхностью зародыша, площадью $4\pi r^2$ тогда,

$$\dot{N} = n_s \left[\exp - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right] 4\pi r^2 \frac{\alpha(P_V - P_S)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

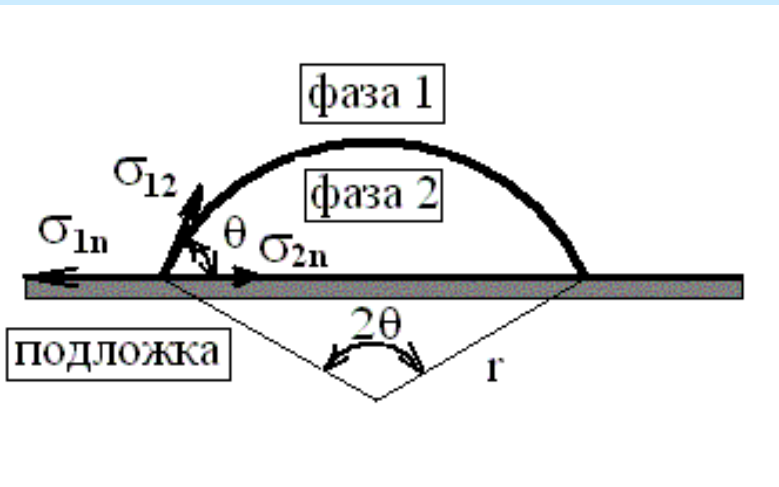
Наиболее влияющий член в этом уравнении – экспоненциальный. Он содержит ΔG^* , который, в конечном счете, зависит от S .

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + S)$$

Гомогенное зародышеобразование в газе возможно, когда его перенасыщенность достаточно велика.

Это явление ненадежно при химическом осаждении из пара, так как любая твердая частица, которая образовалась, может быть встроена в растущую пленку, нарушая ее целостность.

Гетерогенное зародышеобразование



Гетерогенное зародышеобразование пленок процесс более сложный, что связано с появлением взаимодействия между осаждаемым веществом и подложкой.

Места зародышеобразования в этом случае могут пресекаться, имеются выступы, дислокации и т.д., которые служат для закрепления зародышей различного размера.

Элементы термодинамической теории гетерогенного зародышеобразования рассматриваются в рамках модели трехмерного (куполообразного) зародыша.

Модель трехмерного зародыша применима к кристаллам с изотропной или слабо анизотропной поверхностной энергией, зародыш которых имеет куполообразную форму с радиусом кривизны r и контактным (краевым) углом θ (см. рис.), величина которого определяется соотношением поверхностных натяжений на границах раздела трех фаз:

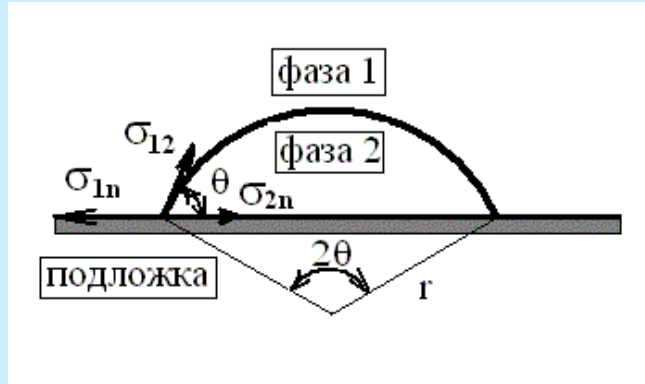
первичная фаза - подложка (σ_{1n}),

вторичная фаза - подложка (σ_{2n})

первичная фаза - вторичная фаза (σ_{12}).

Равновесие сил поверхностного натяжения дает уравнение Юнга для контактного угла:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{1n} - \sigma_{2n}}{\sigma_{12}} \quad (5.43)$$



Объем куполообразного зародыша равен

$$V_{зар} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \equiv \frac{4\pi r^3}{3} \Phi(\theta) \quad (5.44)$$

где введена функция контактного угла θ :

$$\Phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$$

Объемная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается

$$\Delta G_v = -V_{зар} \Delta g_v = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \Delta g_v \quad (5.45)$$

где Δg_v — удельное объемное пересыщение, равное изобарному потенциалу, отнесенному к единице объема вторичной фазы. Если зародыш объемом $V_{зар}$, даваемым формулой (5.44), содержит i частиц, то

$$\Delta g_v \equiv \frac{|\Delta G_v|}{V_{зар}} = \frac{|\Delta G_v|/i}{V_{зар}/i} = \frac{|\Delta\mu|}{\Omega} \quad \Delta G_v = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_s}{P_v} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_v}{P_s} \quad (5.38)$$

где $\Omega \equiv V_{зар}/i = v^*/N_A = M^*/\rho^*N_A$ — объем конденсата, приходящийся на одну частицу. В частности, при осаждении из пара, согласно имеем

$$\Delta g_v = \left(\frac{kT}{\Omega} \right) \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right)$$

p_i - парциальное давление;
 p_i^0 - равновесное парциальное давление.

Поверхностная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается

$$\Delta G_S = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{12} + \pi r^2 \sin^2 \theta(\sigma_{2n} - \sigma_{1n}) \quad (5.46)$$

Здесь первое слагаемое связано с образованием новой границы раздела в форме купола между первичной фазой и зародышем с площадью поверхности $2\pi r^2(1 - \cos \theta)$, а второе слагаемое – с заменой старой границы раздела подложка - фаза 1 на новую границу подложка - зародыш в форме круга с радиусом $r \sin \theta$.

Подстановка (5.45) и (5.46) в уравнение для изобарного потенциала зародышеобразования $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$, (ΔG_V и ΔG_S – избыточная объемная и поверхностная энергия соответственно), с учетом (5.43) дает окончательное выражение для изобарного потенциала образования трехмерного зародыша (нижний индекс 3)

$$\Delta G_3 = \left(-\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma_{12}\right) \Phi(\theta). \quad (5.48)$$

$$\Delta G_V = -V_{зар} \Delta g_v = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^3 \theta) \Delta g_v \quad (5.45)$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{1n} - \sigma_{2n}}{\sigma_{12}} \quad (5.43)$$

Из условия $\left. \frac{d(\Delta G_3)}{dr} \right|_{r=r^*} = 0$

находим радиус кривизны критического зародыша $r_3^* = \frac{2\sigma_{12}}{\Delta g_v}$ (5.49)

Тогда работа его образования ΔG_3^* вычисляется путем подстановки (5.49) в выражение (5.48):

$$\Delta G_3^* = \frac{16\pi\sigma_{12}^3}{3\Delta g_v^2} \Phi(\theta) = \frac{1}{2} \Delta g_v V_3^* \quad (5.50)$$

где с учетом (5.46) введен объем куполообразного зародыша критических размеров

$$V_3^* = \frac{4\pi r_3^{*3}}{3} \Phi(\theta)$$

Из формул (5.49) и (5.50) видно, что с увеличением удельного пересыщения Δg_v уменьшается как размер критического зародыша, так и работа его образования.

Условия взаимодействия подложки и зародышевой фазы, характеризуемые краевым углом θ , не влияют на критический радиус r_3^* , но существенно воздействуют на величину ΔG_3^* через функцию $\Phi(\theta)$.

$$\Delta G_3 = \left(-\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma_{12} \right) \Phi(\theta). \quad (5.48)$$

Вероятность флуктуационного возникновения критических зародышей на адсорбционных центрах описывается больцмановской формулой

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

поэтому их концентрация равняется $N_i^* = N_C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$

где $N_C = \frac{1}{a_0^2}$ - плотность адсорбционных центров на поверхности подложки, расположенных на расстоянии a_0 друг от друга ($N_C \approx 10^{15} \text{см}^{-2}$).