

Пленка формироваться куполообразный зародыша размером r сопровождается изменением свободной энергии.

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta g_v + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

Как и при гомогенном зародышеобразовании, изменение свободной энергии на единицу объема Δg_v – движущая сила осаждения.

γ – межфазное натяжение: индексы -sv; fs; fv

$(a_1 r^2)$ – площадь поверхности зародыша; $(a_2 r^2)$ – площадь проекции на подложку; $(a_3 r^3)$ – объем.

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta), \quad a_2 = \pi \sin^2 \theta,$$

$$a_3 = \frac{\pi}{3} (2 - 3\cos\theta + \sin^3 \theta).$$

Равновесие действующих сил натяжения дается уравнением Юнга

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} - \gamma_{fv} \cos\theta \quad \text{или} \quad \cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{fv}}$$

Следует отметить, что если появляются новые поверхности, свободная энергия увеличивается, растут первые три члена уравнения

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta g_v + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

Уменьшается свободная энергия за счет изменения проекции площади подложка - пар.

Термодинамическое равновесие достигается, когда $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$,

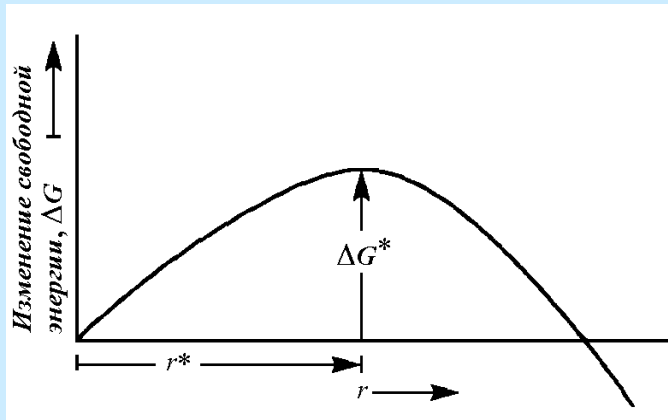
что достигается при критическом размере зародыша $r = r^*$ равном

$$r^* = \frac{-2(a_1 \gamma_{fv} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta g_v}$$

Соответственно ΔG^*

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{fv} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3}{27a_3^2 \Delta g_v^2}$$

Интересно, что изменение r^* и ΔG^* подобно «гомогенному» случаю.



В гетерогенном случае осаждение происходит при уменьшении ΔG^* за счет уменьшения контактного угла.

Подстановка геометрических констант приводит к выражению:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{fv})^3}{3(\Delta g_v)^2} \left\{ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right\}$$

Первый член в уравнении ΔG^* получен для гомогенного зародышеобразования, который модифицирован членом в скобках, который учитывает контактный угол смачивания.

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

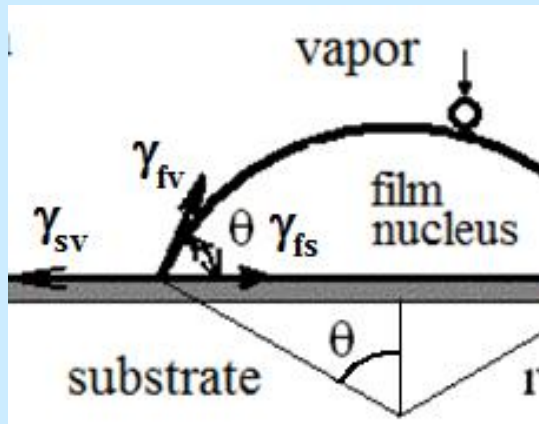
- функция контактного угла θ .

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{fv})^3}{3(\Delta g_v)^2} \Phi(\theta)$$

Механизмы роста пленки

Уравнение Юнга показывает возможность лучшего понимания трех механизмов роста пленки:

- 1) островковый механизм (Фольмер-Вебер);
- 2) послойный механизм (Ван дер Мерве);
- 3) послойно островковый механизм (Странский - Крастанов);

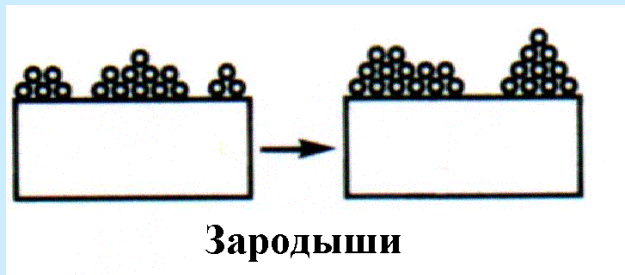


$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} - \gamma_{fv} \cos\theta;$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{fv}}$$

Островковый рост, $\theta > 0$, и тогда

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$$

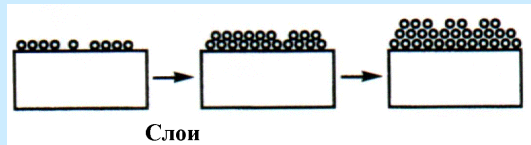


Зародыши

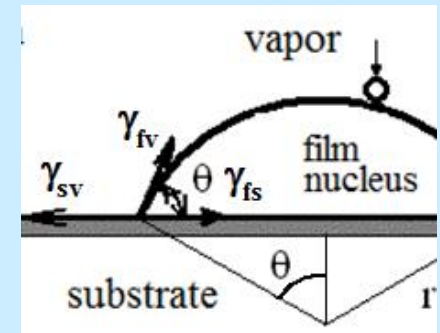
Если γ_{fs} мало, это уравнение показывает, рост островков будет иметь место тогда, когда поверхностное натяжение пленки превышает поверхностное натяжение подложки.

В случае, когда **осаждаемый слой «смачивает» подложку $\theta \cong 0$.**

Следовательно:



$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$$



особый случай в этих условиях - идеальная гомо- или «авто-эпитаксия». Так как граница раздела между пленкой и подложкой практически исчезает $\gamma_{fs} = 0$. Эпитаксиальная пленка высокого качества требует отсутствия каких-либо отклонений в росте слоя.

Наконец, для **S-K роста**, в начале, по меньшей мере



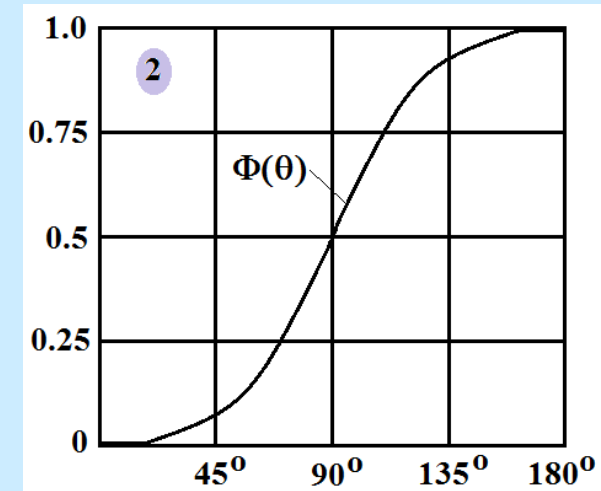
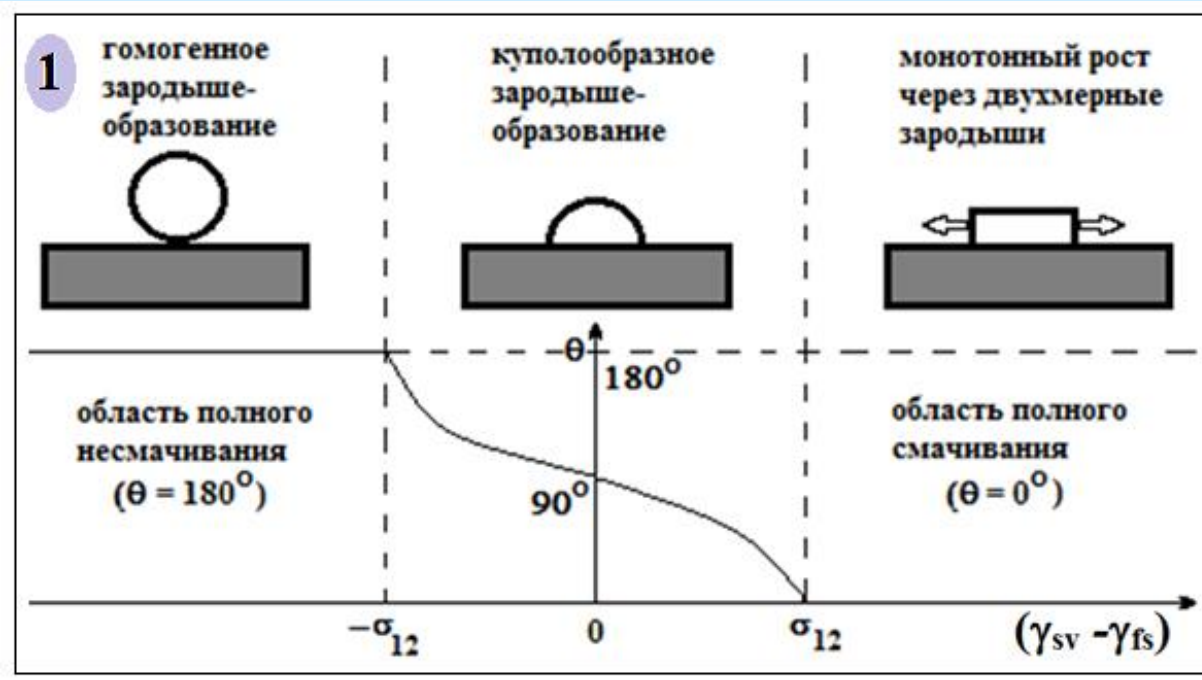
$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$$

В этом случае энергия натяжения на единицу площади разрастающейся пленки больше по отношению γ_{fv} позволяющей зародышам формироваться на первоначальных слоях.

Переход от двух-размерного к объемному росту, что происходит обычно после появления 5-6 монослоев, окончательно не понят; причиной может быть некоторый фактор, который нарушает монотонное уменьшение энергии связи, характеризующей рост слоя.

Зависимость контактного угла θ от разности поверхностных натяжений $(\gamma_{sv} - \gamma_{fs})$ на границе подложки с первичной и зародышевой фазами, построенная по формуле Юнга.

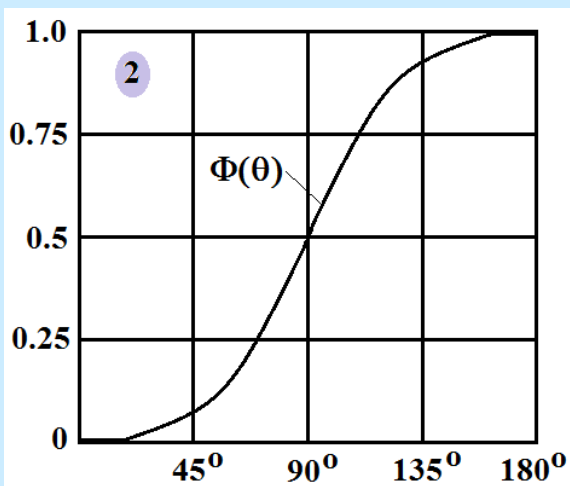
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{fv}}$$



1 – показана зависимость контактного угла θ от $(\gamma_{sv} - \gamma_{fs})$ на границе подложки и зародышевой фазами, построенная по формуле Юнга.

Изображены формы зародышевой фазы, включая промежуточную область с краевыми углами $0 < \theta < 180^\circ$.

2- функция контактного угла.



1) Из рис.: при $\theta = 180^\circ$ (область полного несмачивания

$\gamma_{sv} < (\gamma_{fs} + \gamma_{fv})$ имеем $\Phi(\theta) = 1$.

Это обеспечивает максимальное (при данном пересыщении) значение ΔG^* .

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{fv})^3}{3(\Delta g_v)^2} \Phi(\theta)$$

В этом случае подложка не оказывает влияния на рост зародыша, т.е. ситуация аналогична гомогенному зародышеобразованию, в объеме первичной фазы.

2) В области промежуточных контактных углов $0 < \theta < 180^\circ$ имеем $\Phi(\theta) < 1$.

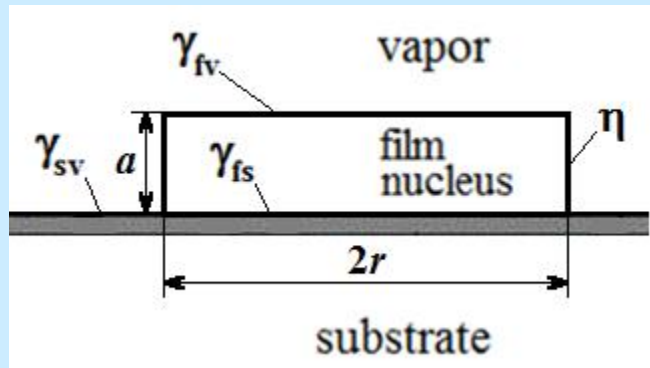
Это снижает работу образования критического зародыша по сравнению с гомогенным зародышеобразованием.

Следовательно, подложка оказывает каталитическое воздействие на рост трехмерных зародышей, обеспечивая преимущественно гетерогенное зародышеобразование.

3) При $\theta = 0$ (область полного смачивания, где $\gamma_{sv} > (\gamma_{fs} + \gamma_{fv})$ функция $\Phi(\theta) = 0$.

Это соответствует полной «растекаемости» зародышевой фазы по подложке в виде монослоя, образование которого может происходить только по механизму двухмерного роста.

Модель двумерного зародыша



Зародыш имеет форму плоского диска моноатомной толщины a с радиусом r . В анизотропном многогранника. Имеет место

По аналогии с трехмерным зародышем выражение для объемной и поверхностной энергии образования дискообразного зародыша имеет вид:

$$\Delta G_v = -\pi r^2 a \Delta g_v ,$$

$$\Delta G_s = \pi r^2 \gamma_{fv} + \pi r^2 (\gamma_{fs} - \gamma_{sv}) + 2\pi r^2 \eta$$

η - удельная свободная энергия моноатомной ступени высотой a [$(\eta/a) = \gamma_{fv}$]

Выражение для суммарного изобарного потенциала образования двумерного зародыша

$\Delta G_2 = \Delta G_s + \Delta G_v$ позволяет найти критический радиус и соответствующее значение изменения изобарного потенциала, т.е. работу образования двумерного зародыша.

критический радиус

$$r_2^* = \frac{\eta}{\Delta g_v a - (\gamma_{fv} + \gamma_{fs} - \gamma_{sv})},$$

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{fv} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta g_v}$$

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\gamma_{fv} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})^3}{27a_3^2\Delta g_v^2}$$

изменения изобарного потенциала

$$\Delta G_2^* = \frac{\pi\eta^2}{\Delta g_v a - (\gamma_{fv} + \gamma_{fs} - \gamma_{sv})} \equiv \frac{1}{2} \frac{\eta}{a} A_2^*,$$

где введена площадь поверхности ступени для дискообразного зародыша критических размеров

$$A_2^* = 2\pi r_2^* a$$

Основные отличия для работы образования трехмерного и двухмерного зародыша:

1) Разная зависимость от пересыщения Δg_v : $\Delta G_3^* \propto \frac{1}{\Delta g_v^2}$, то время как $\Delta G_2^* \propto \frac{1}{\Delta g_v}$

2) Наличие в знаменателе уравнения для ΔG_2^* слагаемого $(\gamma_{fv} + \gamma_{fs} - \gamma_{sv})$, которое, в зависимости от результирующего знака может увеличивать или уменьшать работу образования двумерного зародыша.

Морфология тонких слоев

Обращаясь к энергии (G_S) натяжения (свободной) полуколичественно можно заметить, что теория пластичности предполагает

$$G_S = \frac{1}{2} Y \varepsilon^2 ,$$

где Y – модуль упругости слоя и ε – его деформация. В значительной мере ε на границе раздела пленка-подложка является решеточным несовпадением деформации или проще несоответствие параметров (кристаллической решетки) f , определяемый как

$$f = \frac{[a_0(s) - a_0(f)]}{a_0(f)}$$

где a_0 – параметр решетки, а f и s относятся к пленке и подложке, соответственно.

изменение полной свободной энергии зародышеобразования полусферического островка (не купола) на поверхности роста деформированного эпитаксиального слоя толщиной h дается уравнением

$$\Delta G_S = \frac{2\pi r^3}{3} \Delta G_V + \pi r^2 \sigma + \Delta G_S$$

В этом процессе островок предполагается рыхлым (или ненапряженным) в то время как эпислой частично релаксирует. ΔG_V , ΔG_S и Y – величины объемной свободной энергии островка и поверхности раздела, а также энергия деформации взаимодействия между островком и эпитаксиальным слоем, соответственно.

Член ΔG_S интерпретируется как разность энергии деформации эпислоя на единицу поверхности после зарождения островка

$$\frac{1}{2} Y \varepsilon^2 h$$

по отношению к этой же энергии в эпислое до зарождения островка

$$\frac{1}{2} Y f^2 h$$

Таким образом, $\Delta G_S = \frac{1}{2} (\varepsilon^2 - f^2) Y h A$

где ε – среднее несоответствие в деформированной пленке и A ($=\pi r^2$) – площадь, затронутая деформацией.

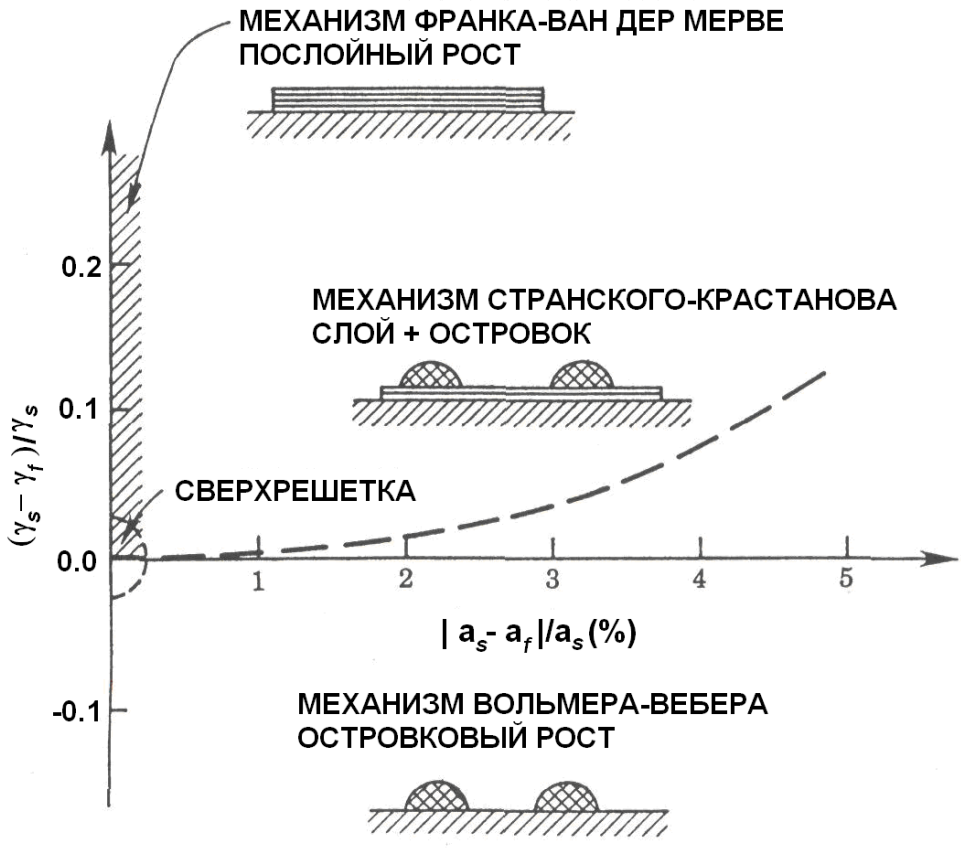
Как и ранее критический радиус r^* определен условием: $d\Delta G/dr = 0$

Отсюда,
$$r^* = \frac{\left[\sigma - \frac{1}{2}(\varepsilon^2 - f^2)Yh \right]}{\Delta G_V}$$

и в пределе, когда $r^* = 0$, критическая толщина пленки (h^*) для начала формирования неровной островковой морфологии (т.е., S-K рост) определяется следующим образом

$$h^* = \frac{2\sigma}{(\varepsilon^2 - f^2)Y}$$

Это соотношение предполагает, что h^* изменяется приблизительно пропорционально f^2 . Для InGaAs на GaAs, величина $h^*(\text{см}) \times f^2 = 1.8 \times 10^{-10}$ после подстановки соответствующих констант. Если $h^*(\text{см}) \times f^2 > 1.8 \times 10^{-10}$ происходит переход от роста 2-D слоя к 3-D островковому росту пленки.



Теперь можно лучше понять рисунок , на котором различаются режимы, определяющие три механизма роста пленки на основе энергетических отношений W и f . Как отмечалось ранее, когда

$$\sigma_f > \sigma_s$$

т.е. $W < 0$, рост островков доминирует.

Но область их преобладания расширяется, когда присутствует дополнительное несоответствие. Рост слоя возможен только тогда, когда $W > 0$; неожиданно, однако, этот механизм роста может позволить небольшое несоответствие, обстоятельство, приводящее к возможности существования деформированного эпитаксиального слоя. Механизм роста S-K находится между механизмами островкового и послойного роста и конкурирует с ними.