

Зависимость зародышеобразования от температуры подложки и скорости осаждения

$$\Delta G_V = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_S}{P_V} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (17.0)$$

Температура подложки и скорость осаждения \dot{R} (атом/см²·с) находятся среди основных параметров влияющих на процесс осаждения.

Расчет их влияния на r^* и ΔG^* поучителен.

Предположим, что \dot{R} пропорционален P_V (см.17.0) так, что

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \left(\frac{\dot{R}}{\dot{R}_e} \right), \quad (17.1)$$

где \dot{R}_e -равновесная интенсивность испарения из островков пленки при данной температуре подложки.

Предполагая инертную подложку, т.е. $\gamma_{fv} = \gamma_{fs}$, прямое дифференцирование уравнения для критического размера зародыша

$$r^* = \frac{-2(a_1 \gamma_{fv} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta G_V} \quad (17.2)$$

приводит к

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_{\dot{R}} = \frac{2}{3} \left[\frac{\gamma_{fv} (\partial \Delta G_V / \partial T) - (a_1 + a_2) \Delta G_V \partial \gamma_{fv} / \partial T}{a_3 (\Delta G_V)^2} \right] \quad (17.3)$$

Предполагая типичные величины $\gamma_{fv} = 1$ Дж/м² и $\partial \gamma_{fv} / \partial T = -0.05$ мДж/м² – К

Хорошая оценка $\partial \Delta G_V / \partial T$ - изменение энтропии в результате испарения,

имеющая величину порядка 8×10^6 Дж/м³-К для многих металлов.

До тех пор, пока $|\Delta G_V| \ll 1.6 \times 10^{10}$ Дж/м³, прямая подстановка показывает, что

$$\left(\partial r^* / \partial T\right)_{\dot{R}} > 0 \quad (17.4)$$

Используя подобные предположения и аргументы для ΔG^* ,

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{fv} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3}{27 a_3^2 \Delta g_v^2} \quad (17.5)$$

получаем: $\left(\partial \Delta G^* / \partial T\right)_{\dot{R}} > 0 \quad (17.6)$

Далее, можно показать, темп изменения r^* от скорости осаждения атомов

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (17.7)$$

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{fv} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_V} \quad (17.2) \quad \Delta G_V = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_S}{P_V} = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (17.0)$$

Прямое дифференцирование (17.2) и (17.0) с использованием цепного правила дает

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}}\right)_T = \left(\frac{\partial r^*}{\partial \Delta G_V}\right) \left(\frac{\partial \Delta G_V}{\partial \dot{R}}\right) = \left(-\frac{r^*}{\Delta G_V}\right) \left(-\frac{k_B T}{\Omega \dot{R}}\right) \quad (17.8)$$

Так как ΔG_V отрицателен, общий знак отрицательный.

Аналогично, можно показать $\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (17.9)$

Полученные 4 неравенства

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_{\dot{R}} > 0 \quad (17.4) \quad \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_{\dot{R}} > 0 \quad (17.6)$$

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (17.7) \quad \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0 \quad (17.9)$$

Позволяют сделать интересные выводы и выявить общие эффекты, наблюдаемые при осаждении пленок.

Из (17.4) $\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_{\dot{R}} > 0$ (17.4) видно, что повышение температуры подложки приводит к увеличению размера критического зародыша.

Прерывистая островковая структура позволяет предсказать более высокую плотность островков чем при более низкой температуре подложки.

Второе неравенство (17.6) $\left(\partial\Delta G^*/\partial T\right)_{\dot{R}} > 0$ (17.6)

предполагает, что порог зародышеобразования существующий при высокой температуре подложки, будет снижаться при понижении температуры.

Также, из-за экспоненциальной зависимости N^* от ΔG^* ,

$$N^* = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (17.6a)$$

где n_s – плотность всех возможных мест зародышеобразования,

число сверхкритических зародышей быстро уменьшается с температурой.

Таким образом, процесс получения непрерывной пленки более длительный при высокой температуре подложки.

Из (17.7) $\left(\partial r^* / \partial \dot{R}\right)_T < 0$ (17.7)

ясно, что увеличение скорости осаждения приводит к образованию меньших островков.

Из-за того, что ΔG^* также уменьшается, зародыш формируется при более высокой скорости предполагая, что пленка получается непрерывной при низкой средней толщине пленки.

Если в данный момент r^* и ΔG^* большие, это приводит к образованию больших кристаллитов или даже монокристаллов, такие условия превалируют при высокой температуре подложки и низкой скорости осаждения.

В противном случае, низкая температура подложки и высокая скорость осаждения приводит к формированию поликристаллической структуры. Эти примеры суммируют многие практические знания по осаждению.

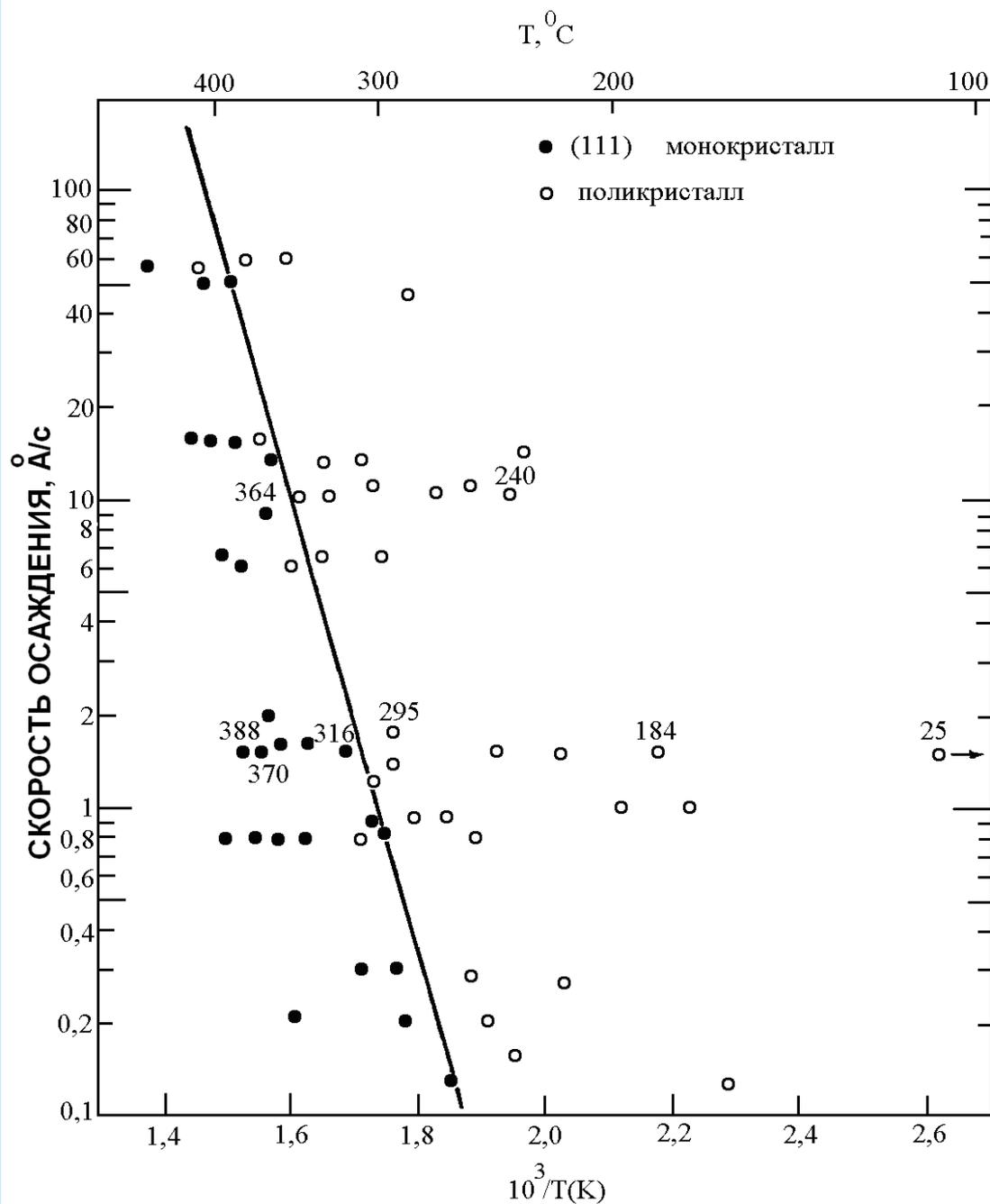


Диаграмма этих структурных зон в зависимости от скорости осаждения и температуры подложки показана на рисунке для медной пленки, осажденной на плоскости (111) кристалла поваренной соли.

Зависимость микроструктуры от скорости осаждения и температуры подложки для пленки из меди (Cu) на плоскости (111) NaCl.

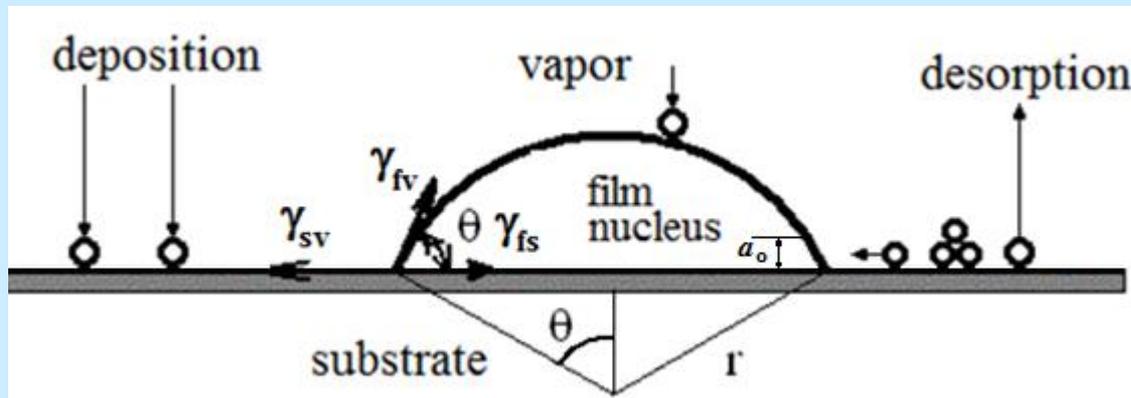
Для некоторых точек температура отмечена на рисунке.

Подобного рода “карты” построены для различных комбинаций “подложка - пленка”.

Кинетические процессы в зародышеобразовании и росте

Скорость зародышеобразования определяется числом зародышей, имеющих критические размеры появляющихся на единице площади в единицу времени. Зародыши могут расти за счет прямого присоединения атомов из газовой фазы, однако это маловероятно на ранних стадиях образования пленки.

Скорее всего, скорость роста критических зародышей зависит от скорости присоединения к ним адсорбируемых мономеров (адатомов).



В модели (рис.) атомы пара, имеющие достаточно энергии, которые сталкиваются с подложкой могут сразу же десорбироваться, однако обычно они остаются на поверхности в течение времени τ_s , которое определяется уравнением

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (17.8)$$

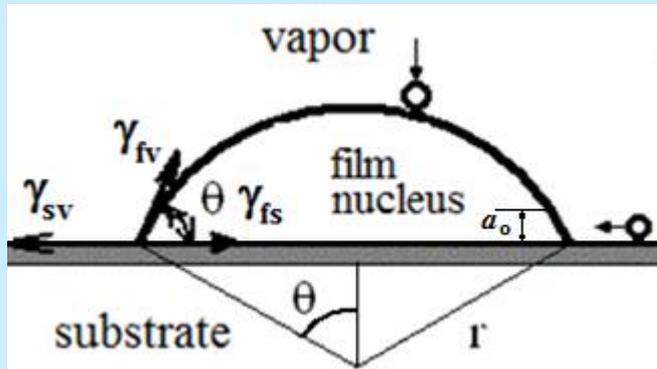
Частота колебаний адатомов на поверхности ν имеет типичное значение 10^{13} c^{-1} , в то время как E_{des} – энергия, требуемая для десорбции адатома обратно в пар.

Ранее мы определили, что скорость зародышеобразования \dot{N} пропорциональна произведению трех величин, а именно,

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \quad (\text{nuclei/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (17.9)$$

N^* – равновесная концентрация (на cm^2) стабильных зародышей и ω – скорость с которой атомы сталкиваются (на $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) с зародышами критической площади A^* (cm^2). Если n_s плотность возможных мест нуклеации, некоторая часть которой будет оккупирована адатомами, поверхностная плотность этих адатомов n_a , задается произведением скорости бомбардировки пара и временем жизни адатомов

$$\frac{\Phi}{N_A} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{moles/cm}^2 \cdot \text{s} \quad n_a = \frac{\tau_s P N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (17.10)$$



Φ - поток атомов на подложку.

Окружение куполообразных зародышей на рисунке – адатомы, уравновешенные связью с кольцевой областью площадь которой

Величины r^* , a_0 , и θ были определены ранее. $A^* = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \quad (17.10a)$

Наконец, темп соударений на площадь A^* требует диффузионных прыжков адатомов по поверхности подложки с частотой

$$\nu \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (17.11)$$

где E_s – энергия активации поверхностной диффузии. Полный поток соударяющихся атомов определяется как произведение частоты прыжков и n_a или

$$\omega = \frac{\tau_s P N_A \nu \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (17.12)$$

В течение времени существования, адатомы способны продиффундировать на среднее расстояние X от исходной позиции,

$$X = (2D_s \tau_s)^{1/2} \quad (17.13)$$

Коэффициент поверхностной диффузии, D_s , определяется $D_s = \frac{1}{2} a_0^2 \nu \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)$

И тогда,
$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{2k_B T}\right) \quad (17.14)$$

Большая величина E_{des} в комбинации с маленькой величиной E_s служат для расширения возможных значений радиуса зародыша.

$$N^* = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (17.6a) \quad n_a = \frac{\tau_s P N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (17.10) \quad A^* = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \quad (17.10a)$$

$$\omega = \frac{\tau_s P N_A v \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (17.12) \quad \dot{N} = N^* A^* \omega \quad (\text{nuclei/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (17.9)$$

Подставляя уравнения **17.6a**, **17.10**, **17.10a** и **7.12** в **17.9**, получим

$$\dot{N} = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{P N_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} n_s \exp\left(\frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (17.14)$$

Скорость зародышеобразования сильно зависит от энергии зародышеобразования, что заложено в значениях ΔG^* .

Высокая скорость зародышеобразования стимулирует формирование мелкозернистой и даже аморфной структуры пленки, в то время как при низкой скорости осаждения формируется крупнозернистая структура.

Атомистические модели зародышеобразования

Атомные теории зародышеобразования описывают роль индивидуальных атомов и их небольших ассоциаций на ранних стадиях образования пленки.

Теория, предложенная Волтоном, рассматривает кластеры как макромолекулы и используются концепции статистической механики для их описания.

Была введена критическая энергия диссоциации E_i , определенная как энергия, требуемая для разделения критического кластера, содержащего i атомов на i отдельных адатомов.

Критическая концентрация кластеров на единицу поверхности размером i , N_i , дается тогда уравнением

$$N_i^* / n_0 = (N_1 / n_0)^{i^*} \exp(E_i^* / k_B T), \quad (17.15)$$

$$N_i^*/n_0 = (N_1/n_0)^{i^*} \exp(E_i^*/k_B T), \quad (17.15)$$

которое выражает условие химического равновесия между кластерами и мономерами.

В этом уравнении

E_i^* может рассматриваться как отрицательная энергия образования кластеров,

n_0 – полная плотность центров адсорбции и

$$n_a = \frac{\tau_s P N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (17.10)$$

N_1 – плотность мономеров.

Последнее по аналогии с (17.10), дается выражением $N_1 = \dot{R}\tau_s$.

Таким образом,
$$N_1 = \dot{R}v^{-1} \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (17.16)$$

$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{2k_B T}\right) \quad (17.14)$$

Наконец, критическое значение нормы подачи мономеров существенно определяется скоростью соударений из пара о площадь, где адатомы способны диффундировать прежде, чем быть десорбированными.

Следовательно, с учетом 17.14

$$\dot{R}X^2 = \dot{R}a_0^2 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{k_B T}\right) \quad (17.17)$$

$$N_i^*/n_0 = (N_1/n_0)^{i^*} \exp(E_i^*/k_B T), \quad (17.15) \quad \dot{R}X^2 = \dot{R}a_0^2 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{k_B T}\right) \quad (17.17)$$

Комбинируя уравнения (17.15) и (17.17), критическая скорость зародышеобразования ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) определяется

$$\dot{N}_{i^*} = \dot{R}a_0^2 n_0 \left(\frac{\dot{R}}{n_0 v}\right)^{i^*} \exp\left(\frac{(i^* + 1)E_{des} - E_s - E_{i^*}}{2k_B T}\right) \quad (17.18)$$

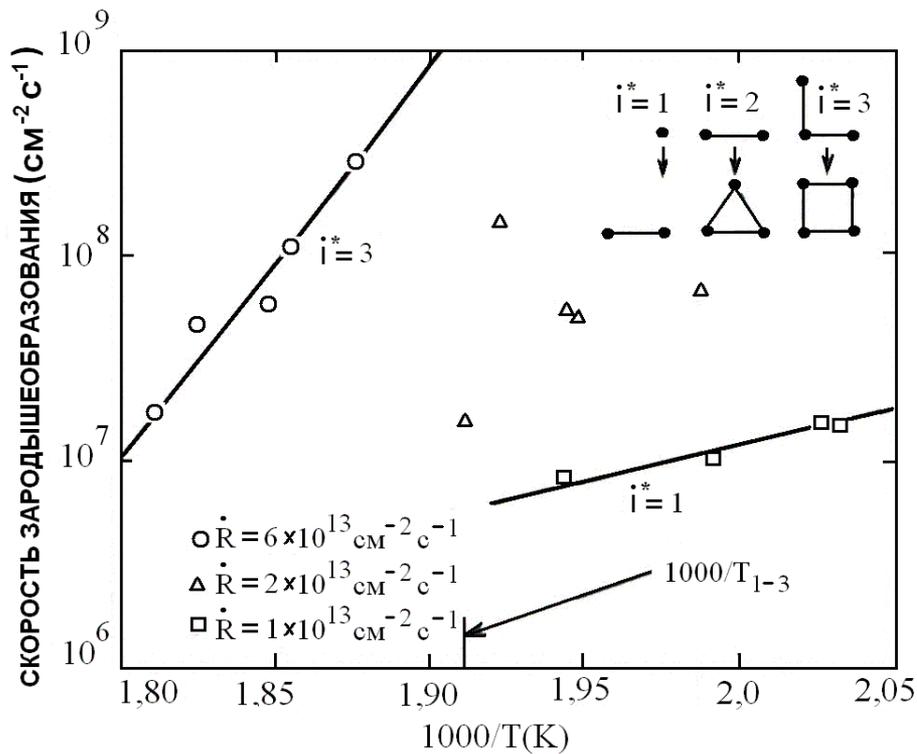
Это уравнение для скорости зародышеобразования было центральным в последующих теоретических разработках и в различных формах использовалось для обработки многих экспериментальных результатов.

В отличие от нашего предыдущего уравнения (17.14) для \dot{N}

$$\dot{N} = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} n_s \exp\left(\frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (17.14)$$

с которым оно может сравниться и оно имеет преимущество, так как выражает скорость зародышеобразования на основе измеряемых параметров точнее, чем макроскопические величины, такие как ΔG^* , γ , или θ ;

эти величины, являющиеся характеристиками капиллярной теории зародышеобразования не известны с достаточной надежностью и их нелегко оценить. Сейчас, однако, имеется неопределенность в значениях i^* и E_{i^*} .



Скорость зародышеобразования Ag на плоскости (100) NaCl в зависимости от температуры. Представлены данные для трех различных скоростей осаждения. Показаны, также, наименьшие стабильные эпитаксиальные кластеры, соответствующие критическим зародышам.

На рисунке приведены экспериментальные данные роста Ag пленки на поверхности (100) кристалла NaCl.

Здесь же приведена атомистическая модель эволюции стабильного кластера в результате присоединения одиночных адатомов.

При высоком перенасыщении и низкой температуре часто наблюдается квадратичная зависимость вероятности зародышеобразования от скорости осаждения, т.е. $\dot{N}^* \sim \dot{R}^2$ указывающая, что $i^* = 1$.

Это означает, что одиночный адатом и есть в сущности критическое ядро.