

Кинетические модели зародышеобразования

Кинетическое уравнение, подобное уравнению химических реакций было использовано для описания изменения плотности кластеров со временем на основе процессов, протекающих на поверхности подложки.

Приемлемо начать с обсуждения судьбы мономеров. Если коалесценцией пренебрегаем, то

$$\frac{dN_1}{dt} = \dot{R} - \frac{N_1}{\tau_s} - K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{\infty} K_i N_i \quad (18.1)$$

Уравнение утверждает, что скорость изменения плотности мономеров определяется:

- скоростью осаждения;
- минус скорость десорбции;
- минус скорость при которой два мономера взаимодействуют и образовывается димер; этот член следует кинетике второго порядка с постоянной K_1 .
- последний член представляет потерю в количестве мономеров из-за их захвата большими кластерами, содержащими два и более атома.

Общая форма кинетического уравнения для кластеров, размером i

$$\frac{dN_i}{dt} = K_{i-1}N_1N_{i-1} - K_iN_1N_i, \quad (18.2)$$

- первый член справа определяет рост кластеров в результате присоединения мономеров к наиболее к маленьким, размером $i - 1$;
- второй член определяет их уменьшение, когда они взаимодействуют с мономерами и образуют большие, размером $i + 1$ кластеры.

Можно записать i связанных кинетических уравнений, учитывающих как осаждение, так и десорбцию через связь через уравнение (17.16) для плотности мономеров

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

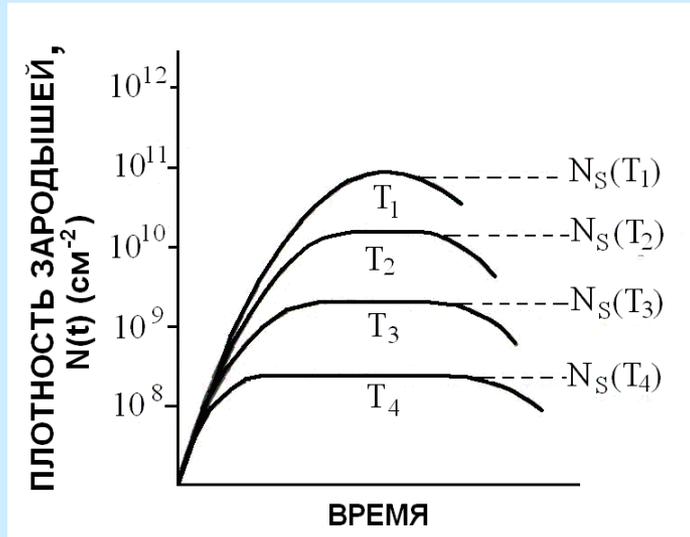
Включение диффузионных членов, $d^2 N_i / dx^2$

учитывает изменение формы кластеров. Если учесть и подвижность кластеров, достаточно подробная последовательность зародышеобразования может быть выстроена.

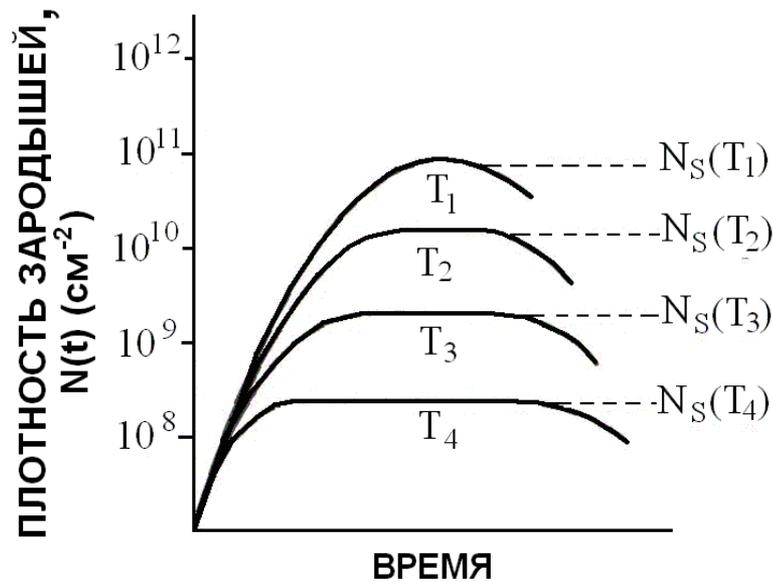
Решение для переходного, также как и установившегося состояние (т.е., где $dN_i/dt = 0$)

было получено для вышеупомянутых уравнений для различных физических ситуаций и для случайных величин i .

Типично они предсказывают увеличение $N(t)$ со временем и последующее насыщение до величины N_s .



На практике плотность зародышей увеличивается линейно со временем осаждения, затем насыщается при значении $\sim(10^9 - 10^{12}) \text{ см}^{-2}$ в зависимости от скорости осаждения и температуры подложки. Наблюдается приблизительно линейное увеличение плотности стабильных зародышей от времени осаждения, затем насыщение при величине порядка $\sim 10^9$ to 10^{12} см^{-2} в зависимости от скорости осаждения и температуры подложки.



Более того, N_s выше, чем ниже температура подложки, как показано на рисунке. В общем, плотность стабильных кластеров дается уравнением

$$N_s = An_0(\dot{R}/n_0v)^p \exp(E/k_B T) \quad (18.3)$$

где A – рассчитываемая безразмерная константа, зависящая от степени покрытия подложки.

Энергия десорбции E_{des} и энергия поверхностной диффузии E_s

В результате таких обобщенных уравнений экспериментальные данные для N_s были проверены в зависимости от температуры подложки и скорости осаждения.

Параметры p и E имеют содержание i^* и энергии активации десорбции, диффузии и связи кластеров.

Осаждаемый материал	Подложка	E_{des} (eV)	E_s (eV)
Ag	NaCl (100)	0.41	0.19
	W (110)	2.2	0.15
	Pt (111)	2.23	0.097
	Si (111)	2.25	0.4
	Ge (111)	2.65	0.35

Коалесценция кластеров и истощение

плотность стабильных зародышей достигает некоторого максимального уровня, прежде чем уменьшится из-за коалесценции. Рост и коалесценция зародышей характеризуется следующими особенностями:

1. Уменьшается площадь полной проекции поверхности зародышей на подложку.
2. Высота сохраняющихся кластеров увеличивается.
3. Ядра с хорошо определенными кристаллографическими гранями иногда скругляются.
4. Со временем, сложные островки, как правило, заново приобретают кристаллографическую форму.

5. Когда два островка различной ориентации коалесцируют, сложный конечный кластер принимает кристаллографическую ориентацию большего островка.

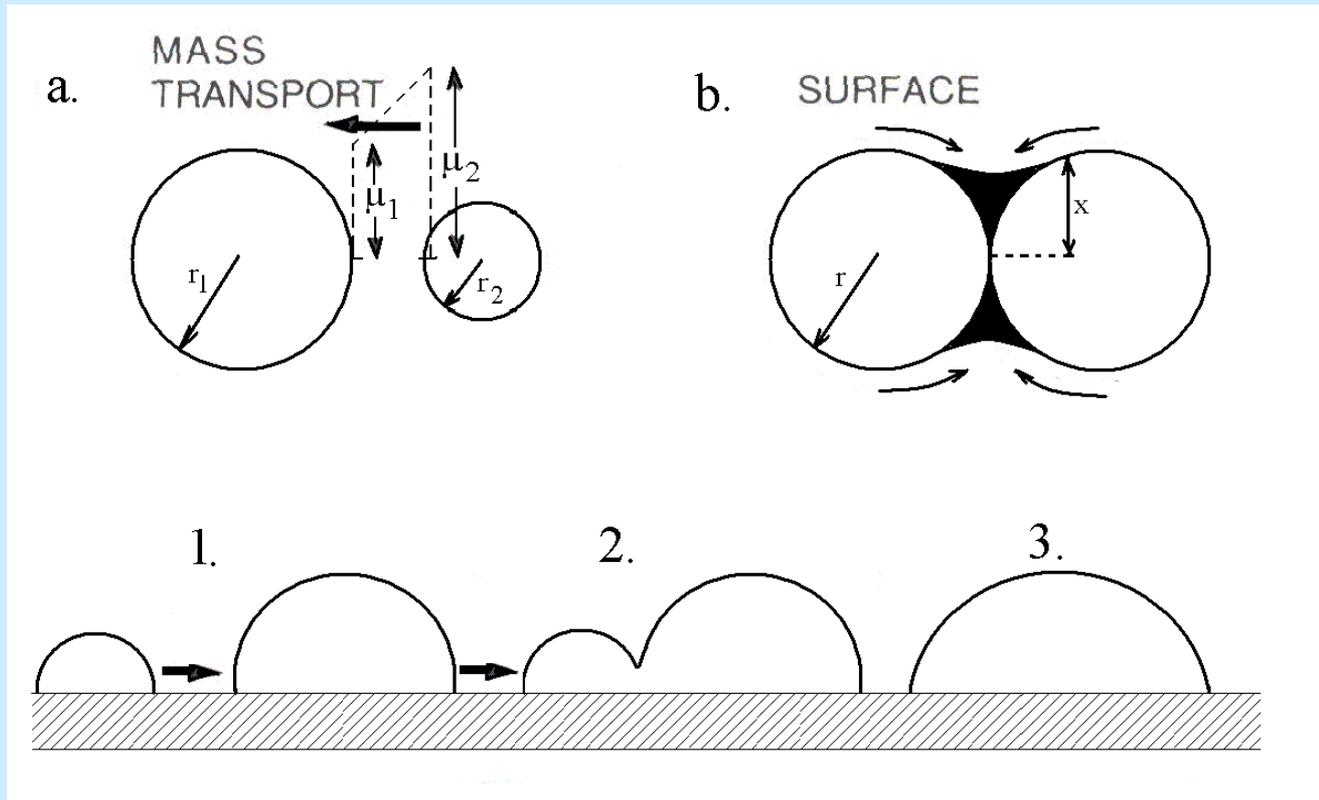
6. Процесс коалесценции часто напоминает жидкость с островками, которые сливаются и меняют свою форму в результате движения капель. Это особенно верно при повышенных температурах.

7. Прежде чем столкнуться и объединиться наблюдается миграция кластеров по поверхности подложки. Этот процесс описывается как коалесценция в результате движения кластеров.

Несколько механизмов переноса массы были предложены для понимания явлений коалесценции

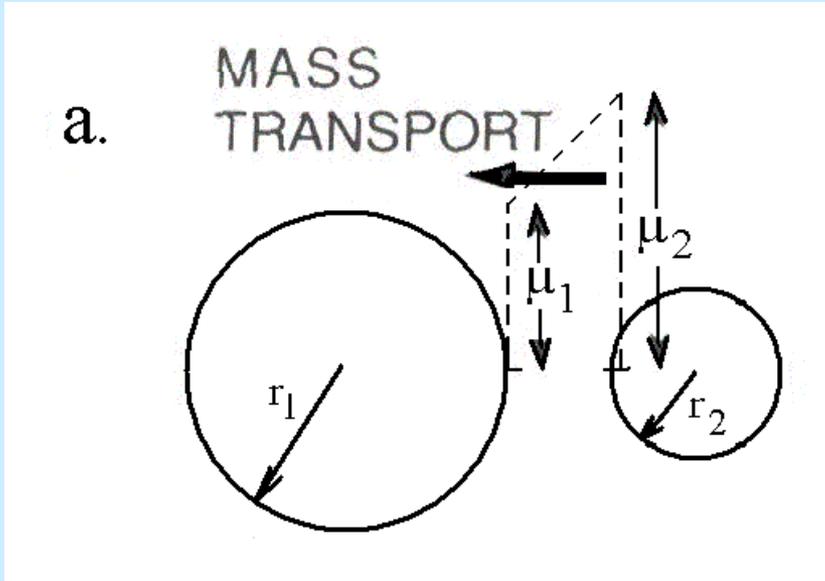
«Вызревание» Оствальда. Спекание.

До коалесценции имеется набор островков различного размера. Со временем самые большие растут или “вызревают” за счет маленьких. Движущая сила этого процесса – минимизация свободной поверхностной энергии.



Коалесценция островков обусловленная (a) созреванием Оствальда, (b) спеканием, (c) миграцией кластеров.

Для понимания этого рассмотрим два изолированных островка с поверхностным натяжением γ и различными размерами недалеко друг от друга.



они имеют сферическую форму с радиусами r_1 and r_2 . Следовательно, свободная энергия (G) данного островка

$$4\pi r_i^2 \gamma \quad (i = 1, 2)$$

Островок содержит число атомов n_i , определяемых уравнением

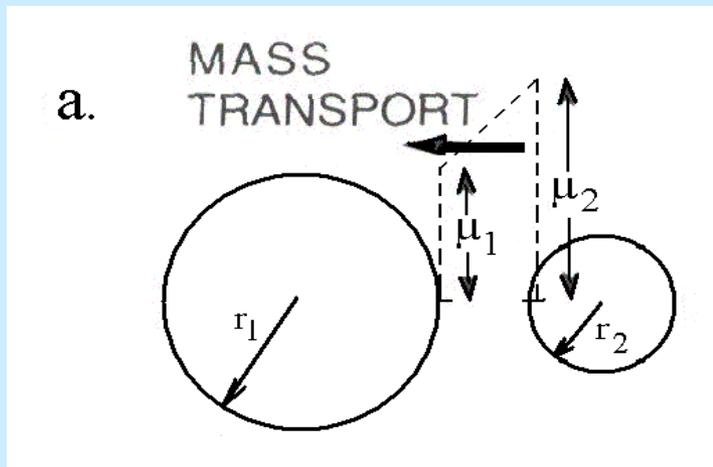
$$4\pi r_i^3 / 3\Omega \quad \Omega - \text{ атомный объем.}$$

Определяя свободную энергию на атом μ_i или химический потенциал как $dG/d n_i$ после подстановки имеем

$$\mu_i = \frac{d(4\pi r_i^2 \gamma)}{d(4\pi r_i^3 / 3\Omega)} = \frac{8\pi r_i \gamma dr_i}{4\pi r_i^2 dr_i / \Omega} = \frac{2\Omega \gamma}{r_i}$$

если $r_1 > r_2$ как показано, $\mu_2 > \mu_1$, атомы будут диффундировать вдоль подложки от частицы 2 (уменьшая ее размеры) к частице 1 которая растет за счет предыдущей.

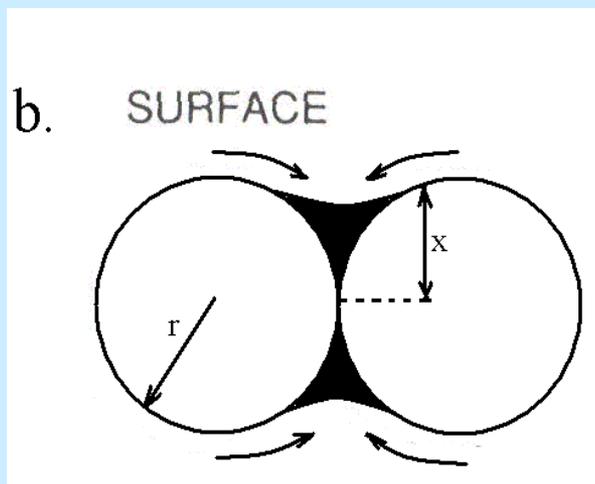
Таким образом, установленный для коалесценции механизм не нуждается в прямом контакте островков.



$$\mu_i = \frac{2\Omega\gamma}{r_i}$$

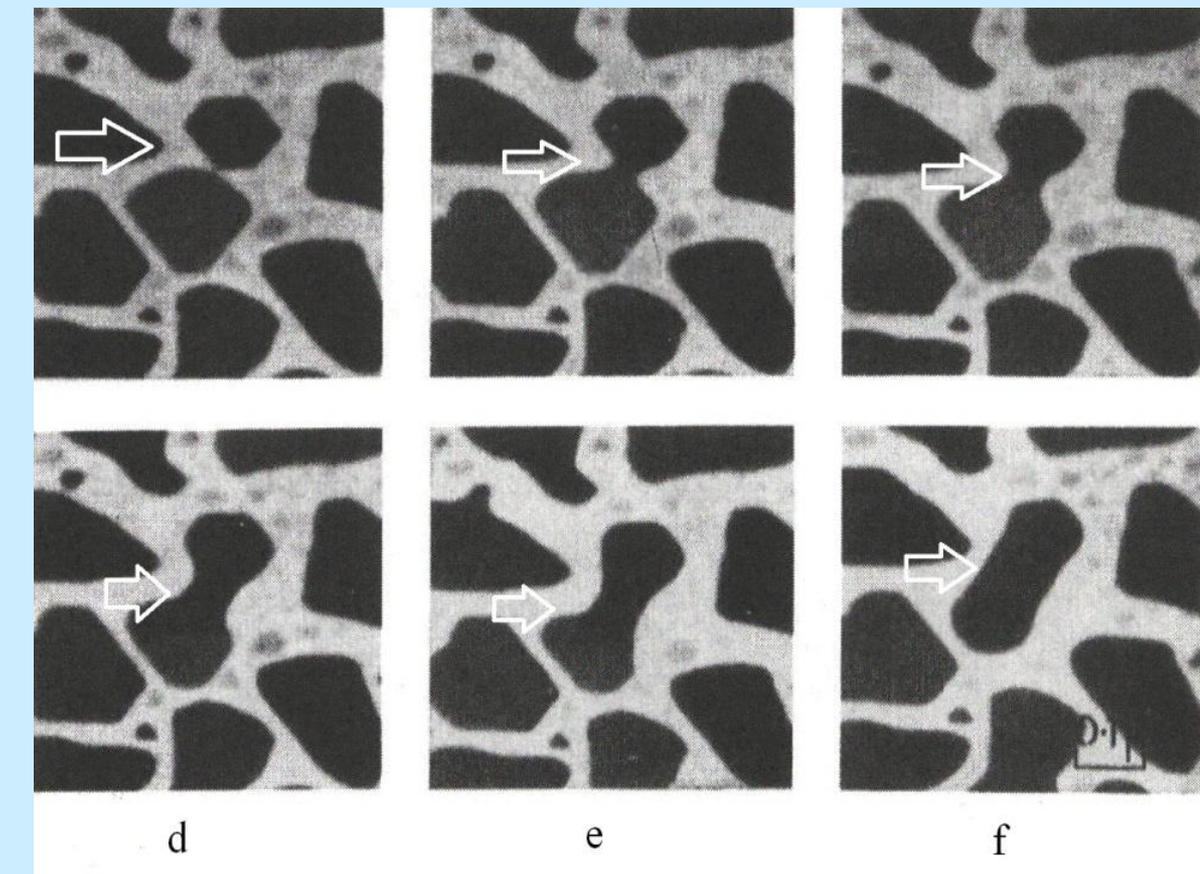
В многоостровковой системе детали кинетики сложны, однако вызревание служит для того, чтобы установить квазистационарное состояние распределение размеров островков, которое меняется со временем.

Спекание - это механизм коалесценции, приводящий островки в контакт. Пример: временная последовательность событий коалесценции частиц золота Au на молебдените (MoS_2) при 400°C . В течение десятков секунд формируется шейка между островками, которая утолщается за счет атомов, переносимых в эту область.



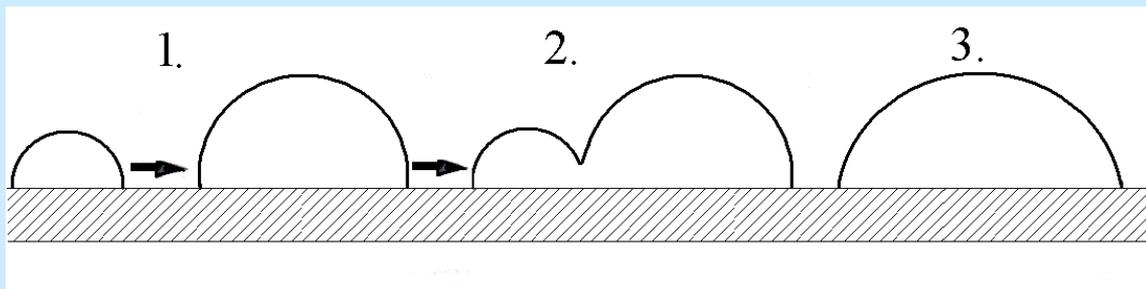
В случае спекания или коалесценции сфер радиусом r , теоретические расчеты, показывают, что кинетика спекания задается уравнением

$$X^n / r^n = A(T)t$$



здесь X – радиус шейки, $A(T)$ – температурно-зависимая константа, которая изменяется в зависимости от механизма массопереноса, n и m – константы, t – время₁₀

Миграция кластеров. Коалесценция и размер зерен.



Последний механизм коалесценции рассматривает миграцию кластеров по поверхности подложки. Коалесценция происходит в результате взаимодействия между кристаллитами, подобными разделенным островкам (или капельками), которые хаотически двигаются.

Электронная микроскопия показала, что кристаллиты, диаметром $\sim (50\ 100)$ Å могут мигрировать, если температура подложки достаточно высока.

Миграция кластеров наблюдалась во многих системах, например Ag и Au на MoS₂, Au и Pd на MgO, и Ag и Pt на графите в так называемых консервативных системах, в которых осаждаемая масса остается постоянной из-за того, что дальнейшее осаждение из пара прекращается.

Поверхностная миграция куполообразных кластеров с проективным радиусом r происходит с эффективным коэффициентом диффузии $D(r)$ имеющим размерность $\text{см}^2/\text{с}$.

$$D(r) = \frac{B(T)}{r^3} \exp\left(\frac{E_c}{k_B T}\right)$$

миграция кластеров температурно - зависима с энергией активации E_c относящейся к поверхностной самодиффузии, которая тем быстрее, чем меньше кластер.

Однако имеется недостаточно соответствующих экспериментальных данных, позволяющих разграничить модели. Действительно, трудно разграничить коалесценцию в основе которой лежит подвижность кластеров от вызревания Оствальда, основанное на наблюдаемом распределении части по размерам.