

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Пичугин В.Ф.

**Материаловедение поверхности и тонких
пленок**

Томск 2008

УДК 539.1

Пичугин В.Ф. Материаловедение поверхности и тонких пленок. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 173 с.

Рассматриваются основные физические явления и закономерности, лежащие в основе методов, используемых в производстве современных приборов и изделий. Материал представлен таким образом, чтобы дать читателю, начинающему работать в данной области необходимую вводную информацию. Книга содержит наиболее важные аспекты современной науки о поверхности и тонких пленках.

Издание предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов, занимающихся физикой твердого тела, материаловедением, а также полезно научным и инженерно-техническим работникам соответствующих специальностей.

Табл. 3. Илл. 48. Библ: 51 назв.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета
Томского политехнического университета

Рецензенты:

Шаркеев Ю.П., доктор ф.-м.н., профессор кафедры физики Томского
Государственного архитектурно - строительного
университета

Шишковский В.И., доктор ф.-м.н., профессор, зав. каф. физики
Томского Государственного педагогического
университета.

E45705-01

©Пичугин В.Ф., 2007

©Томский политехнический университет

Содержание

Введение	5
Глава 1. Термодинамика свойств и превращений вещества	6
1.1 Термодинамические системы и процессы	6
1.2 Основные термодинамические функции.....	8
1.3 Химический потенциал.....	13
1.4 Понятие о стандартном состоянии веществ.....	15
1.5 Химические реакции.....	17
1.6 Твердые растворы.....	22
Задачи для самостоятельной работы к главе 1	26
Глава 2. Фазовые и химические превращения веществ.....	28
2.1 Фазовые превращения и фазовые диаграммы	28
2.2 Закон действия масс и константы химического равновесия.....	35
2.3 Направление протекания химической реакции.....	43
Задачи для самостоятельной работы к главе 2	47
Глава 3. Точечные дефекты в кристаллах.....	48
3.1 Дефекты и физические свойства твердых тел.....	48
3.2 Квазихимический метод описания дефектов.....	52
3.3 Поверхностные дефекты.....	55
Задачи для самостоятельной работы к главе 3	60
Глава 4. Кинетические и диффузионные процессы.....	61
4.1 Диффузия. Законы Фика.....	61
4.2 Термоактивационные процессы. Закон Аррениуса.....	67
4.3 Атомные механизмы поверхностной диффузии.....	72
Задачи для самостоятельной работы к главе 4	76
Глава 5. Поверхностные явления.....	79
5.1 Поверхностная энергия.....	79
5.2 Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел.....	87
5.3 Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра.....	92
5.4 Поверхность подложки и формирование тонких пленок.....	96
5.5 Механизмы роста пленок на реальных поверхностях	97
5.6 Кристаллическая структура поверхности и расположение адатомов.....	103
5.7 Зародышеобразование.....	109
5.8 Гомогенное зародышеобразование.....	110
5.9 Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования.....	113
5.10 Механизмы роста пленки.....	116
5.11 Морфология тонких слоев.....	117
5.12 Зависимость зародышеобразования от	

температуры подложки и скорости осаждения	119
5.13 Кинетические процессы в зародышеобразовании и росте.	121
5.14 Атомистические модели зародышеобразования.....	124
5.15 Кинетические модели зародышеобразования.....	127
5.16 Коалесценция кластеров и истощение.....	129
5.17 «Вызревание» Оствальда. Спекание	130
5.19 Миграция кластеров. Коалесценция и размер зерен.	133
Задачи для самостоятельной работы к главе 5	135
Литература	137

Введение

Характерной особенностью современного этапа развития технологии является быстрое внедрение новейших достижений науки.

В основе любого технологического процесса лежит определенное физическое, химическое или электрохимическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его свойств. Такой взгляд на технологические процессы позволяет выделить их базовые физико-технологические черты и увидеть общие физические закономерности, управляющие этими процессами.

Одним из общих, базовых подходов к описанию физических явлений является термодинамический подход, который дает результаты, применимые к разнообразным системам.

Задача первой главы – рассмотреть фундаментальные вопросы термодинамики, необходимые для понимания физических закономерностей, лежащих в основе разнообразных методов и процессов, используемых в современной технологии электронного приборостроения. Во второй главе рассматриваются основные закономерности, описывающие изменения фазового состояния вещества, а также основные положения химической термодинамики, имеющие непосредственное отношение к технологическим проблемам. Третья и четвертая главы посвящены поведению точечных и линейных дефектов, а также рассматриваются кинетические и диффузионные процессы. Пятая глава посвящена поверхностным явлениям. В ней изложены основные положения термодинамики поверхностных явлений и межфазных взаимодействий, имеющие отношение к технологическим процессам, включая процессы зародышеобразования и роста пленки на реальных поверхностях.

1. Термодинамика свойств и превращений вещества

1.1 Термодинамические системы и процессы

При изучении процессов взаимодействия веществ или их превращений необходимо располагать критериями, позволяющими предопределять условия, при которых данный процесс будет протекать в необходимом направлении, а также условия стабильности изготовленного продукта при заданных внешних условиях. Такие критерии устанавливает термодинамика.

Термодинамической системой называют совокупность элементов (одно или несколько тел), между которыми возможен теплообмен и диффузия хотя бы одного сорта атомов. Причем размеры этих элементов должны быть такими, чтобы можно было определять их температуру и давление как статистические величины. Равновесным называют такое состояние системы, которое сохраняется неизменным сколь угодно долго. Состояние системы во многом определяется внешними условиями.

Если однородность внешних условий имеет своим следствием однородность внутри системы, то такая система называется *гомогенной*. Внутри гомогенной системы нет поверхностей раздела отдельных частей, различных по строению или свойствам.

Гетерогенная система – это неоднородная система. Гетерогенность системы выражается в распадении ее на отдельные области, имеющие различные физические и химические свойства и отделенные друг от друга поверхностями раздела. В пределах каждой данной области свойства одинаковы, т.е. гетерогенная система состоит из гомогенных частей, называемых *фазами*. Наиболее сильные и отчетливо выраженные фазовые различия присущи разным *агрегатным состояниям* вещества – твердому, жидкому и газообразному.

Изолированные гомогенные системы при постоянной температуре и давлении могут изменяться только путем частичного или полного фазового превращения. В гетерогенной системе при тех же условиях могут иметь место явления *межфазного обмена*, т.е. *химическое превращение* в результате протекания *химических реакций*, или *фазовое превращение* в результате перераспределения массы.

В термодинамике физическая или химическая система описывается определенным количеством макроскопических параметров. Опыт показывает, что изменения переменных, характеризующих состояние, взаимосвязаны друг с другом. Их связь описывается при помощи уравнений состояния, например:

$$V = f_V(P, T, x_1, x_2, \dots, x_i), \quad (1.1)$$

$$S = f_S(P, T, x_1, x_2, \dots, x_i), \quad (1.2)$$

где V – объем, P – давление, T – температура, S – энтропия x_1, x_2, \dots, x_i – число молей каждого i – го компонента системы.

Изменение параметров системы называется *термодинамическим процессом*. Переходная стадия термодинамического процесса, во время которой начальные однородные распределения перестраиваются в конечные однородные распределения, называется *релаксацией* системы. Она охватывает определенный период времени и характеризуется постоянной времени, называемой *временем релаксации* τ_r .

Процесс, который может быть представлен как последовательная смена равновесных состояний, называется *квазистатическим процессом*. Это имеет место тогда, когда релаксационные процессы в системе настолько быстрые, что время релаксации τ_r много меньше времени Δt , характеризующего скорость изменения внешних условий $\tau_r \ll \Delta t$. Квазистатический процесс обладает важным свойством *обратимости*, т.е. малая вариация внешних условий может привести к его обращению (изменению его направления). Нарушение условия квазистатичности процесса ($\tau_r \geq \Delta t$) приводит к его *необратимости*. Восстановление первоначального состояния может осуществиться *непосредственным обращением* процесса. При этом система проходит в обратной последовательности весь ряд равновесных состояний. Вполне возможно (бесчисленным множеством способов) вернуть систему в первоначальное состояние через ряд промежуточных неповторяющихся состояний. Такого рода процессы, началом и концом которых являются одно и то же состояние, называются *круговыми*.

Так как в квазистатическом процессе термодинамические параметры изменяются на бесконечно малую величину при изменении условий за время Δt , поэтому любой термодинамический процесс с точки зрения окружающей среды протекает *квазистатическим* образом. Действительно, внешняя среда (*Вселенная*) обладает настолько огромным запасом энергии, объемом и количеством частиц, что изменения внутренней энергии в результате обмена теплом, совершения механической работы либо обмена материальными частицами (молекулами, атомами, ионами, электронами), вызванные ее взаимодействием с телом, являются с точки зрения среды бесконечно малыми при любых скоростях протекания процесса. Следовательно, эти изменения для внешней среды не приводят к сколько-нибудь заметному изменению ее температуры, давления и химического потенциала.

Среди разнообразных термодинамических процессов обычно выделяют следующие процессы, проходящие в условиях постоянства того или иного параметра системы:

- *адиабатические (изоэнтропные) процессы*, протекающие в условиях идеальной тепловой изоляции тела, когда $dQ = TdS = 0$, так что $S = \text{const.}$;
- *изотермические процессы*, протекающие в условиях идеального теплового контакта с термостатом, когда тело принимает его температуру $T = \text{const.}$, при этом $dQ = TdS \neq 0$
- *изохорные процессы*, протекающие в условиях постоянства объема системы $V = \text{const.}$, так что $PdV = 0$;
- *изобарные процессы*, протекающие в условиях постоянства давления $P = \text{const.}$, при этом $dA = PdV \neq 0$.

В реальных технологических процессах трудно обеспечить идеальную тепловую изоляцию системы. Поэтому адиабатические процессы представляют меньший интерес, чем иные. Изохорные условия обычно осуществляются при проведении технологических операций в фиксированных объемах, например в запаянных кварцевых ампулах. Часто технологические процессы проводят в открытых проточных системах, в которых реализуется изобарное условие путем уравнивания давления P газообразных компонентов внешним атмосферным давлением.

Нередко технологические операции выполняются на вакуумных установках при непрерывной откачке выделяющихся газов, так что могут быть осуществлены как изохорные, так и изобарные условия. В том случае, когда скорость откачки много меньше скорости газовыделения, технологический процесс можно считать протекающим при $V = \text{const.}$, где V - объем вакуумной камеры. Если скорость откачки много больше скорости газовыделения имеет место условие $P = \text{const.}$, где P – предельное давление вакуумного насоса.

1.2 Основные термодинамические функции

Для технологических целей наибольший интерес представляют процессы, проходящие при постоянном давлении и температуре. Поэтому наибольший интерес представляют следующие характеристические функции: энтропия $S = S(U, V, x)$, энтальпия $H = H(S, P, x)$, свободная энергия Гиббса $G = G(T, P, x)$.

Согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии системы dU равно разности между количеством тепла dQ , поглощенным системой из окружающей среды и работой, совершенной системой против внешних сил:

$$dU = dQ - dA. \quad (1.3)$$

Внутренняя энергия U является функцией состояния системы, а значения dQ и dA зависят от способа перехода системы из начального в конечное состояние. Во время химических процессов часто единственным видом является работа против сил внешнего давления:

$$dA = pdV. \quad (1.4)$$

Для случая изобарного расширения по первому закону термодинамики имеем

$$dQ = dU - pdV = d(U + pV)_p. \quad (1.5)$$

Термодинамическую функцию $U + pV$ называют энтальпией H :

$$H = U + pV. \quad (1.6)$$

Проинтегрировав (1.3) от состояния 1 до состояния 2, получим

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = H_2 - H_1. \quad (1.7)$$

Следовательно, изменение энтальпии при равновесном изобарном процессе, равно сообщенному системе количеству теплоты.

Теплоемкость системы при постоянном объеме определяется выражением

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.8)$$

Взяв производную от выражения (1.6) по T при $p = \text{const}$, получим:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.9)$$

где C_p – теплоемкость системы при постоянном давлении.

В самом общем случае, когда термодинамическая система, кроме работы расширения, выполняет еще какую-либо работу, например работу намагничивания, работу против сил поверхностного натяжения и другие, первый закон термодинамики имеет вид

$$dQ = dH - Vdp + dA. \quad (1.10)$$

Очевидно, что энтальпия, подобно внутренней энергии, является функцией состояния системы, и ее значение не зависит от пути процесса.

Теплоемкость довольно сильно зависит от температуры. Для многих твердых веществ при температурах от умеренно высоких до комнатных C_p подчиняется закону Дюлонга и Пти и имеет значение, близкое к 6 кал/(моль·К). Для расчетов используют эмпирические формулы, выражающие температурную зависимость теплоемкостей, например,

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (1.11)$$

где a , b , c - эмпирические постоянные, которые табулированы во многих справочниках.

Знание энтальпии процесса или реакции недостаточно, чтобы определить, какая фаза из сосуществующих при данных внешних условиях является наиболее устойчивой. Для предопределения направления протекания процесса при данных внешних условиях необходимо располагать критерием, характеризующим состояние равновесия системы. Для этого вводится понятие энтропии как критерия обратимости процессов:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.12)$$

В термодинамике принимается, что критерий обратимости всегда является и критерием равновесия. Для обратимого процесса, используя уравнение (1.12), первый закон термодинамики можно записать в следующем виде:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.13)$$

Рассмотрим фазовое превращение чистого вещества при постоянном давлении и при температуре равновесия фаз. Так как по первому закону термодинамики $dU = dQ - pdV$, при $P = \text{const}$

$$dQ = dH, \quad (1.14)$$

и, следовательно,

$$dS = \frac{dH}{T}. \quad (1.15)$$

Поскольку условием обратимости процесса принято $T = \text{const}$, интегрирование этого уравнения дает

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (1.16)$$

где ΔH - энтальпия процесса превращения; ΔS - соответствующее изменение энтропии системы, кал/(моль·К).

Если система поглотила ΔH калорий, то окружающее пространство потеряло такое же количество калорий. Полное изменение энтропии системы и внешней среды равно нулю.

Изменение внутренней энергии системы может происходить в результате протекания следующих процессов:

- обмена тепловой энергией dQ (тепловой контакт);
- совершения механической работы PdV (механический контакт);
- обмен материальными частицами (материальный контакт) с изменением внутренней энергии на dU_m .

Изменение состава системы на величину dn_i вносит соответствующий вклад в dU_m

$$dU_m = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (1.17)$$

Здесь N - число компонентов системы, n_i - число молей компонентов разного сорта. Коэффициент пропорциональности μ_i называется химическим потенциалом частиц i -го сорта.

Таким образом, уравнение для первого закона термодинамики может быть записано в следующем виде:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (1.18)$$

Для необратимых самопроизвольных процессов разность изменения энтальпии и произведения энтропии системы на температуру, при которой идет процесс, должна быть величиной отрицательной

$$dH - TdS < 0. \quad (1.19)$$

Для системы, пришедшей в состояние равновесия

$$dH - TdS = 0. \quad (1.20)$$

Величина $G = H - TS$ называется *свободной энергией Гиббса* или *изобарным потенциалом*. Она используется как критерий самопроизвольного протекания процессов.

$$\begin{aligned}dG &= dH - TdS; \\ G &= H - TS.\end{aligned}\tag{1.21}$$

Если процесс протекает не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, то вводится функция F , равная

$$F = U - TS,\tag{1.22}$$

Определенная таким образом функция F называется *свободной энергией Гельмгольца*, или *изохорным потенциалом*.

Таким образом, условие самопроизвольности изохорно-изотермических процессов имеет вид $\Delta F < 0$, а для изобарно-изотермических процессов $\Delta G < 0$.

В случае процесса, протекающего при постоянном давлении, используется изобарный критерий (уравнения 1.19, 1.20). Из уравнений 1.19, 1.20 видно, что возможность протекания некоторого процесса определяется конкуренцией энтальпийного dH и энтропийного TdS факторов. Для процессов, сопровождающихся повышением разупорядоченности, повышается энтропия ($dS > 0$). Упорядочение сопровождается ростом сил притяжения между частицами, приводящим к уменьшению потенциальной энергии системы с выделением избыточной энергии в виде тепла. Следовательно, переход к более упорядоченным системам сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии:

$$dH < 0 \quad \& \quad dS < 0.\tag{1.23}$$

Напротив, все процессы, сопровождаемые понижением степени упорядоченности, сопровождаются поглощением тепла и увеличением энтропии:

$$dH > 0 \quad \& \quad dS > 0.\tag{1.24}$$

Это процессы, связанные с дезагрегацией вещества, такие как сублимация и плавление, растворение, диссоциация молекул, эндотермические химические реакции с увеличением количества вещества в системе и др.

1.3 Химический потенциал

Термодинамические функции, внутренняя энергия U , энтальпия $H = U + PV$, свободная энергия Гельмгольца $F = U - TS$ и свободная энергия Гиббса $G = H - TS$, являются функциями состояния. Выбор той или иной функции в качестве основной определяется условиями задачи. Например, в случае изохорно-изотермических условий ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) используются U и F . Приращение ΔU характеризует тепловой эффект процесса, а ΔF служит критерием условия самопроизвольности неравновесного процесса и равновесия.

Полные дифференциалы термодинамических функций (см. уравнения 1.17, 1.18) имеют вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (1.25)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (1.26)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (1.27)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (1.28)$$

Отсюда видно, что независимыми переменными являются: S , V , n_i - для внутренней энергии U ; S , p и n_i - для энтальпии H ; T , V и n_i - для свободной энергии Гельмгольца F ; T , p и n_i - для свободной энергии Гиббса G . Тогда из полных дифференциалов (1.25) – (1.28) следуют соотношения:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i}, \quad (1.29)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}, \quad (1.30)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i}, \quad (1.31)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i}, \quad (1.32)$$

Если в выражениях $U = F + TS$ и $H = G + TS$ исключить энтропию S с помощью равенств (1.30), то получим *уравнения Гиббса-Гельмгольца*

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, n_i}, \quad (1.33)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{p, n_i}. \quad (1.34)$$

Приведенные уравнения содержат функции состояния. Поэтому, записывая их для начального и конечного состояний и вычитая первое из второго, получаем соответствующие уравнения для теплового эффекта изохорного и изобарного процессов:

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p. \quad (1.35)$$

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right)_V, \quad (1.36)$$

Химический потенциал i -го компонента μ_i в уравнениях (1.25 – 1.28) является коэффициентом пропорциональности между полным дифференциалом термодинамической функции и приращением dn_i числа молей компонентов i -го сорта при постоянстве других параметров.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{при } j \neq i \quad (1.37)$$

Отсюда вытекает следующее физическое содержание химического потенциала: для каждого i -го компонента в системе его химический потенциал μ_i выражает скорость изменения термодинамических функций U, H, F, G при увеличении числа частиц данного сорта в условиях постоянства соответствующих независимых переменных.

Химический потенциал является движущей силой для процесса массопереноса в условиях неоднородного распределения частиц. Пусть химический потенциал i -го компонента в одной части системы равен μ_i' , а в другой - μ_i'' . Если число частиц в этих областях изменяется соответственно на dn_i' и dn_i'' , так что $n_i' + n_i'' = const$, то, согласно (1.28), изменение изобарного потенциала системы, происходящее в результате переноса частиц между двумя областями при $T = const$ и $P = const$, определяется выражением:

$$dG = \mu_i' dn_i' + \mu_i'' dn_i'' = (\mu_i' - \mu_i'') dn_i' = -(\mu_i' - \mu_i'') dn_i'' < 0. \quad (1.38)$$

Здесь неравенство записано на основании условия самопроизвольности процесса (1.19), откуда получаем

$$dn_i' < 0 \quad \& \quad dn_i'' > 0 \quad \text{при} \quad \mu_i' > \mu_i'' \quad (1.39)$$

Таким образом, частицы любого компонента самопроизвольно переходят из области с большим значением его химического потенциала в область с меньшим значением, стремясь обеспечить однородное распределение химического потенциала. Однородность химического потенциала в системе является условием одновременного существования нескольких равновесных фаз.

1.4 Понятие о стандартном состоянии веществ

При любых термодинамических расчетах практический интерес представляют не абсолютные значения величин, а их относительные изменения, происходящие в результате того или иного процесса. Отсюда возникает необходимость отсчета реального состояния многообразных веществ от некоторого условного состояния, единого для всех веществ и называемого *стандартным состоянием*.

Для однокомпонентного газа свободная энергия Гиббса может быть представлена в виде [36]

$$G(T, P) = H - TS = G^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P_0} \quad (1.40)$$

и химический потенциал

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}, \quad (1.41)$$

где $G^0(T) = H(T) - TS^0(T)$ и $\mu^0(T) = G^0(T)/n$ – изобарный и химический потенциалы газа в стандартном состоянии, n – полное число молей в объеме V . Выражение (1.41) может быть обобщено на i -ю компоненту в виде выражения

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (1.42)$$

которое обычно используют для газов. С помощью равенства $p_i = c_i RT = x_i P$, где p_i – парциальное давление, $c_i = n_i/V$ – мольно-объемная концентрация i -го компонента, x_i – мольная доля i -го компонента можно получить две другие формы записи для химического потенциала, которые обычно используют для жидких и твердых растворов

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.43)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.44)$$

Из этих формул (1.42, 1.43, 1.44) видно, что μ_i равняется стандартному химическому потенциалу μ_i^0 , принимаемому за точку отсчета, при равенстве единице величин, стоящих под логарифмами.

Таким образом, в соответствии с тремя формами записи химического потенциала возможны три варианта для выбора *стандартного состояния*:

- для химического потенциала в форме (1.42) условились полагать $P_i^0 = 1$ атм, так что стандартное состояние соответствует газовой смеси, в которой каждый компонент имеет единичное парциальное давление $P_i = 1$ атм;
- для химического потенциала в форме (1.43) условились полагать $c_i^0 = 1$ моль/л, так что стандартное состояние соответствует раствору, в котором каждый компонент имеет единичную мольно-объемную концентрацию $c_i = 1$ моль/л;
- для химического потенциала в форме (1.44) стандартное состояние жидкого или твердого раствора соответствует совокупности независимых компонентов, входящих в раствор, но взятых в чистом виде. При этом $x_i = 1$ (для реальных растворов мольные доли x_i заменяются активностями a_i)

Для многокомпонентных конденсированных сред чаще используется третий вариант стандартного состояния в виде набора компонентов раствора в чистом виде, хотя нередко применяют и второй вариант при анализе жидких растворов и для квазихимического описания дефектов в кристаллах.

Таким образом, в стандартном состоянии все вещества берутся в том агрегатном состоянии, которое для них устойчиво при рассматриваемой температуре (обычно 298 К) и общем давлении $P = 1$ атм, при этом парциальные давления p_i каждого газообразного компонента принимаются равными одной атмосфере, а конденсированные вещества (жидкие и твердые), входящие в состав растворов, берутся в чистом виде.

На основании вышесказанного, выбор стандартных значений в форме $P_i^0 = 1$ атм и $c_i^0 = 1$ моль/л позволяет записать выражения для химического потенциала в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i, \quad (1.45)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i, \quad (1.46)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i. \quad (1.47)$$

Введение стандартного состояния необходимо для практического использования. При фиксированных температуре ($T = 298 \text{ K}$), давлении $P = 1 \text{ атм}$ и составе системы (заданном единичными концентрациями и парциальными давлениями) стандартные значения различных термодинамических величин отражают только внутреннюю специфику конкретных веществ. Это позволяет сравнивать вещества по тем или иным физико-химическим признакам и проводить термодинамические расчеты фазовых и химических превращений. Для этой цели существуют таблицы термодинамических свойств веществ в стандартных условиях. Эти таблицы обычно соответствуют $T = 298^0 \text{ K}$

1.5 Химические реакции

Ранее отмечалось, что анализ возможности протекания реакции удобно проводить, исследуя изменения свободной энергии Гиббса, которая определена как

$$G = H - TS, \quad (1.48)$$

где H – энтальпия, S – энтропия и T – абсолютная температура. Так, если система меняется из некоторого начального (i) состояния к конечному (f) при $T = \text{const}$ в результате химической реакции или процесса, изменение свободной энергии $\Delta G = G_f - G_i$ дается уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.49)$$

где ΔH и ΔS соответствующие изменения энтальпии и энтропии. Следствием II закона термодинамики является то, что при постоянной температуре и давлении реакция может протекать самопроизвольно только в том случае, если ΔG отрицательно, т.е. $\Delta G < 0$. Из этого условия следует, что система стремится минимизировать свою свободную энергию последовательными переходами из состояния со свободной энергией G_i в состояние с более отрицательным значением G_f до тех пор, пока G не будет изменяться ($\Delta G = 0$). Система достигает состояния равновесия.

С другой стороны, для процесса, который не может протекать $\Delta G > 0$. Следует отметить, что знаков ΔH и ΔS , взятых отдельно недостаточно, чтобы определить направление протекания реакции, в то время как знак комбинированной функции ΔG является ключевым. Например, в процессе роста пленки из газа энтропия уменьшается $\Delta S < 0$. Однако уменьшение энтальпии в противовес энтропии

приводит к тому, что результирующее изменение свободной энергии ΔG отрицательно.

Концепция минимизации свободной энергии, как критерия стабильности системы, так и направления изменений в реакции или процессе – одна из центральных в материаловедении. Она используется для термодинамического анализа химических реакций и анализа фазовых превращений вещества. Особенно продуктивен этот подход для анализа процессов вакуумного напыления, диффузионных процессов в тонких пленках и др.

В качестве примера, рассмотрим химическую реакцию, включающую 3 вещества А, В и С. В общем виде она может быть записана:



Изменение свободной энергии реакции

$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B, \quad (1.51)$$

где a, b, c стехиометрические коэффициенты. Свободная энергия реагентов или продуктов реакции дается в виде

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.52)$$

где R – универсальная газовая постоянная и G_i^0 – свободная энергия продукта реакции в стандартном состоянии. Для твердых тел это стабильный чистый материал при давлении $P = 1$ атм и $T = 298$ К. Активность a_i может рассматриваться как эффективная термодинамическая концентрация и отражать изменение свободной энергии реагентов, когда они не в стандартном состоянии. Подстановка уравнения (1.51) в (1.52) приводит к

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b}, \quad (1.53)$$

где

$$\Delta G^0 = cG_C^0 - aG_A^0 - bG_B^0, \quad (1.54)$$

Если система находится в состоянии равновесия $\Delta G = 0$ и все a_i также в состоянии равновесия, т.е. $a_{i(eq)}$, тогда:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\} \quad (1.55)$$

или

$$-\Delta G^0 = RT \ln K, \quad (1.56)$$

где $K = \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\}$.

Уравнение 1.56 одно из наиболее часто используемых в химической термодинамике и будет полезным с его помощью исследовать процесс химического осаждения из газовой фазы. Комбинируя уравнения (1.53) и (1.55) имеем

$$\Delta G = RT \ln \left\{ \frac{(a_C/a_{C(eq)})^c}{(a_A/a_{A(eq)})^a (a_B/a_{B(eq)})^b} \right\}. \quad (1.57)$$

Если отношение $a_i/a_{i(eq)}$ больше 1, то имеет место пересыщение, если $a_i/a_{i(eq)}$ меньше 1 – недонасыщение. Таким образом, если имеет место пересыщение реагентов и недонасыщение продуктов реакции, то $\Delta G < 0$. Реакция развивается самопроизвольно с движущей силой, пропорциональной величине ΔG . Часто на практике величина a_i практически равна активности в стандартном состоянии, которая принята равной единице. В этом случае имеем:

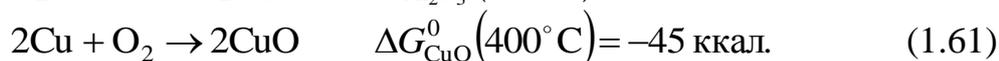
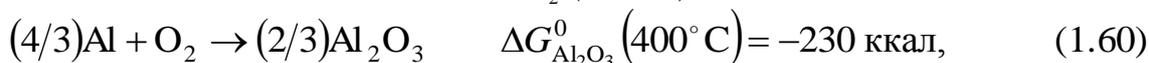
$$\Delta G = \Delta G^0. \quad (1.58)$$

Количественная информация о возможности протекания химической реакции определяется величиной ΔG^0 и может быть вычислена с использованием данных о термодинамических свойствах материалов.

В качестве примера, на рисунке 1.1 представлены данные изменения стандартной свободной энергии ΔG^0 образования ряда окислов в зависимости от температуры (диаграмма Эллингама).

Как используются подобные данные? Предположим, что для организации интегральной схемы необходимо сформировать тонкопленочное металлическое соединение на подложке SiO_2 . Простота нанесения и высокая проводимость позволяют предположить, что для этих целей наиболее приемлемыми материалами являются Al и Cu. Какой из этих металлов (при прочих равных условиях) предпочтительнее использовать для этих целей?

Предполагая температуру осаждения равной 400°C , имеют место следующие реакции окисления:



После удаления кислорода O_2 две реакции восстановления имеют следующие характеристики:



Зависимость ΔG^0 от T для Al_2O_3 более негативная (ниже) чем для SiO_2 , а для CuO более позитивная (выше) чем для SiO_2 ; поэтому, реакция (1.62) термодинамически возможна, а реакция (1.63) термодинамически невозможна. Таким образом, Al покрытие стремится восстановить пленку SiO_2 , оставляя свободные атомы Si. Для исключения этой реакции между пленкой Al и SiO_2 формируются диффузионные барьеры из TiN или W.

Подобные реакции не протекают в случае напыления Cu, поэтому медь является более предпочтительным материалом для целей формирования проводящих дорожек на подложке SiO_2 . В настоящее время Cu заменяет Al для этих целей. Как правило, металл на окисле имеющий более отрицательную ΔG^0 чем второй окисел будет восстанавливать последний и окисляться в процессе реакции.

В качестве примера рассмотрим окружающий газ, требуемый для химического вакуумного осаждение из газовой фазы чистого Al. Использование уравнений (1.56) и (1.57) показывает, что

$$K = \frac{(a_{Al_2O_3})^{2/3}}{(a_{(a_{Al})})^{4/3} P_{O_2}} = \exp(-\Delta G^0/RT). \quad (1.64)$$

Al_2O_3 и Al можно рассматривать находящимися в стандартном состоянии с единичной активностью, тогда как активность O_2 принимается зависящей от парциального давления P_{O_2} . Следовательно

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}. \quad (1.65)$$

В процессе испарения Al из тигля для формирования пленки, величина P_{O_2} в равновесии с Al и Al_2O_3 может быть вычислена при некоторой температуре, если значение ΔG^0 известно.

Когда фактическое парциальное давление кислорода превышает давление в состоянии равновесия, тогда Al окисляется. Однако, если имеет место обратное, то Al_2O_3 будет восстанавливаться до Al. При $1000^\circ C$ (или 1273 K), $\Delta G^0 = -202$ ккал, и $P_{O_2} = 2 \times 10^{-35}$ атм. Так как эти величины на много порядков ниже реального парциального давления кислорода в вакуумной системе, Al должен окисляться. Это

происходит в некоторой степени, и тонкая пленка окиси алюминия формируется на поверхности расплавленной алюминиевой мишени. Тем не менее, на практике пленки чистого алюминия удается формировать. Можно показать, что неокисленные медные пленки

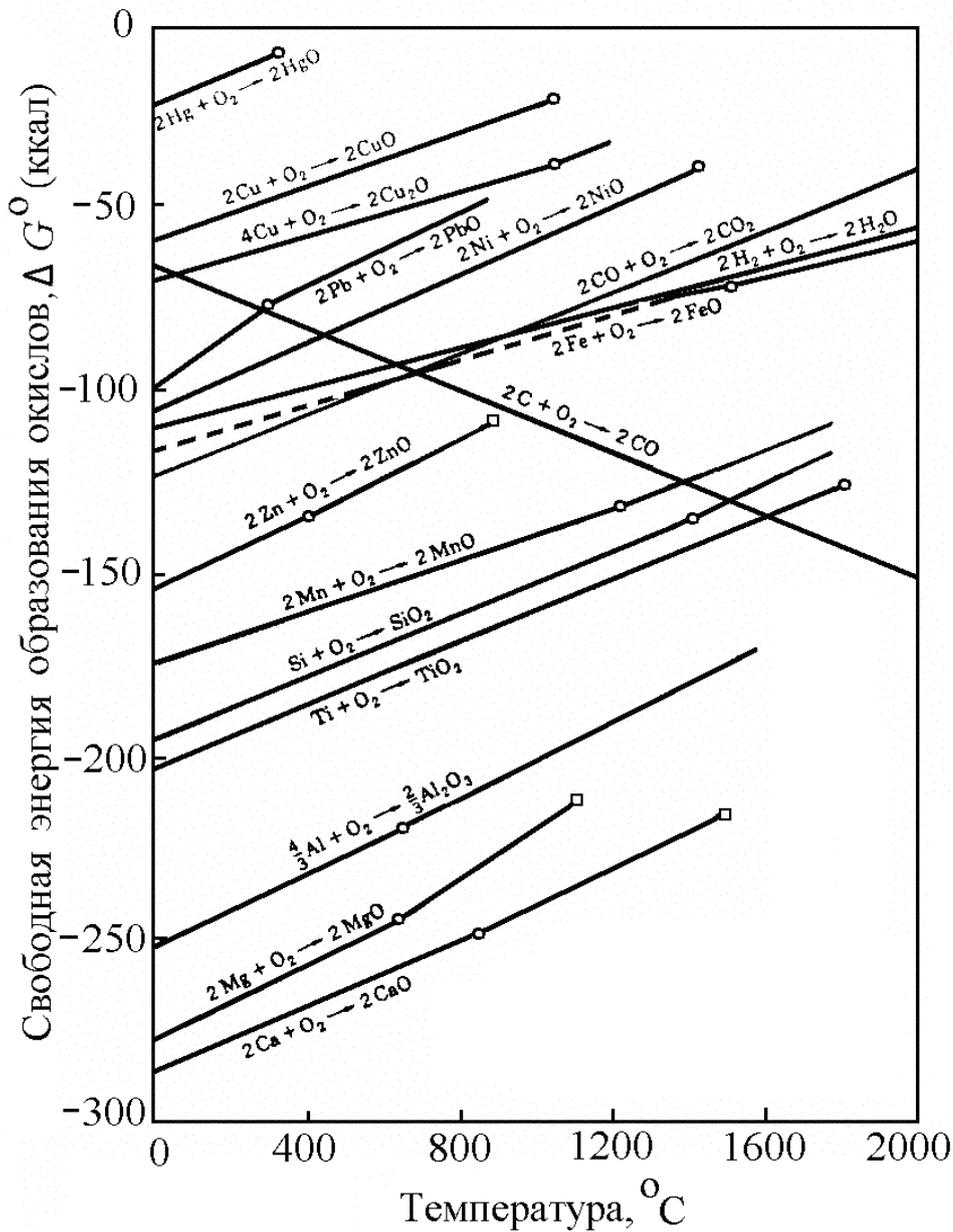


Рис. 1.1 Стандартная свободная энергия образования окислов как функция температуры:

o - точка плавления металла; □ - точка кипения металла

формируются легче.

Подобные диаграмме Эллингама зависимости свободной энергии образования от температуры существуют для сульфидов, карбидов, нитридов и хлоридов.

1.6 Твердые растворы

Одним из возможных путей управления свойствами веществ является изготовление твердых растворов двух или нескольких элементов или соединений. Известны и изучены методы изготовления и свойства различных твердых растворов. При образовании твердых растворов их свойства закономерно изменяются при изменении соотношений компонентов, что позволяет, например, обеспечивать непрерывное изменение ширины запрещенной зоны полупроводника.

Управление структурно – чувствительными свойствами большинства полупроводниковых материалов осуществляется путем введения в их решетку небольших количеств определенным образом выбранных примесей. При этом образуется твердый раствор.

Большая часть конструкционных и специальных металлических сплавов является многокомпонентными твердыми растворами.

По определению, твердыми растворами называются такие твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности.

Существует три структурных типа твердых растворов: 1) *замещения*, 2) *внедрения*, 3) *вычитания*.

В твердых растворах *замещения*, возникших на основе химического элемента, атомы растворенного вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя, распределяясь среди них статистически.

В кристаллах твердых растворов *внедрения* атомы растворенного элемента не замещают атомы растворителя, а располагаются в межатомных промежутках кристаллической решетки.

Твердые растворы внедрения обычно образуются при растворении неметаллов с малыми атомными радиусами (например, H, N, C, B) в металлах переходных групп. Нестехиометрические соединения, являющиеся *соединениями (фазами) переменного*

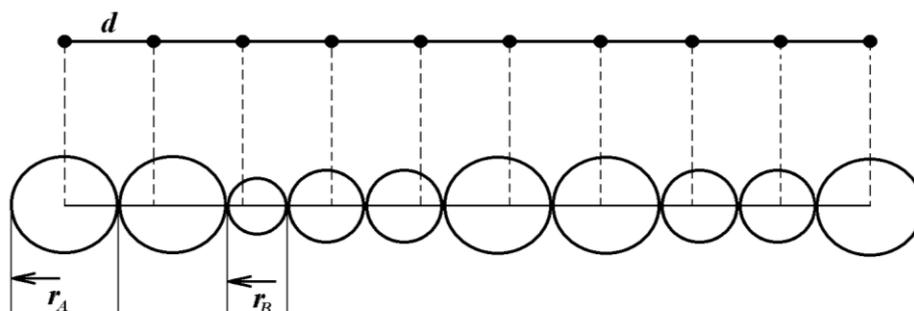


Рис. 1.2 Схема искажения одномерного сплава

состава, можно рассматривать как твердые растворы. Обычно *соединением переменного состава* обозначаются в виде $AB_{1+\delta}$. Если отклонения от стехиометрии обусловлены избытком или недостатком одного из атомов (например, атомов A) бинарного соединения AB , то в

первом случае образуется твердый раствор *внедрения* (атомы компонента A находятся в междоузлии); во втором случае - твердый раствор *вычитания* вида $AB_{1-\delta}$ (образование вакантных узлов в подрешетке A). Коэффициент δ (обычно $\delta \ll 1$), используемый в обозначениях $AB_{1\pm\delta}$ (или в общем виде $A_mB_{n(1\pm\delta)}$), отражает степень нестехиометричности соединения AB (или A_mB_n), вызванной собственными дефектами решетки - междоузельными атомами и вакансиями.

Твердые растворы внедрения из-за различия компонентов являются *ограниченными*, т. е. существуют лишь до определенной концентрации исходных компонентов, выше которой они распадаются. *Неограниченные* твердые растворы, существующие во всем интервале концентраций исходных компонентов (элементов A и B в двойных системах или стехиометрических соединений типа AB и AC в тройных системах), могут быть построены по типу раствора замещения для компонентов с одинаковым типом кристаллической решетки и с близкими по размерам и электронному строению атомами. Такие соединения принято называть *упорядоченными твердыми растворами*. Их состав выражается формулами: $A_{1-x}B_x$ - для растворов элементов A и B , $A_{1-x}B_xC$ - для растворов соединений AC и BC или $AB_{1-x}C_x$ - для растворов соединений AB и AC , где x - атомная доля ($0 \leq x \leq 1$) элемента или соединения в твердом растворе.

Независимо от типа все твердые растворы имеют атомарный характер: в кристаллической решетке твердого раствора можно обнаружить лишь атомы, а не молекулы растворенного вещества. Поскольку атомы растворителя и растворенного элемента имеют различные радиусы, кристаллическая решетка твердого раствора замещения искажена (рис. 1.2). Еще более резкие искажения возникают при внедрении атомов и при образовании вакансий. Нельзя говорить об определенном периоде кристаллической решетки твердого раствора: период этот в разных участках решетки различен; можно говорить лишь о среднем его значении. Эту среднюю величину называют периодом кристаллической решетки твердого раствора.

Определение периодов d решетки твердого раствора в сочетании с точным измерением плотности позволяет установить тип твердого раствора. По экспериментальным данным находят общее число атомов n , приходящихся на элементарную ячейку кристаллической решетки твердого раствора. Если n совпадает с n_0 нормальным числом атомов в ячейке данной кристаллической структуры, значит раствор построен по типу замещения, при $n > n_0$ раствор построен по типу внедрения и при $n < n_0$ - по типу вычитания.

При образовании твердых растворов замещения растворение элементов с меньшим атомным радиусом, чем атомный радиус растворителя, вызывает уменьшение периода решетки; при

растворении же элементов с большим атомным радиусом период решетки возрастает.

Как показывают исследования, для многих твердых растворов период кристаллической решетки a изменяется по линейному закону:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)C \quad (1.66)$$

где a_1 - период решетки растворителя; a_2 - период решетки растворенного компонента; C - концентрация твердого раствора, % (атомн.). Описываемый уравнением (1.66) закон аддитивности является лишь первым, приближением.

На основании имеющегося экспериментального материала можно сформулировать необходимые условия взаимной растворимости двух элементов:

1. Непрерывные ряды твердых растворов по типу замещения образуются между элементами, имеющими одинаковые кристаллические решетки. Если сплавляемые элементы полиморфны, то неограниченная взаимная растворимость может наблюдаться, лишь между их изоморфными модификациями.
2. Атомные радиусы и, следовательно, периоды кристаллической решетки сплавляемых элементов не должны отличаться более чем на 10 - 15%.
3. Электрохимические свойства (сродство к электрону) сплавляемых элементов не должны сильно различаться, иначе проявляется тенденция к образованию металлических соединений. Очевидно, для выполнения этого условия сплавляемые элементы должны принадлежать к одной и той же группе периодической системы элементов или к смежным, родственным группам. При достаточно большой разности атомных радиусов происходит разрыв сплошной области однофазных твердых растворов на диаграмме состояния.

Если сплавляемые элементы принадлежат к разным (достаточно далеким) группам периодической системы, взаимодействие между разнородными атомами будет иное, чем взаимодействие между атомами одного и того же элемента; энергия смешения будет велика и взаимная растворимость металлов будет ограничена. В случае отрицательной энергии смешения будет возникать металлическое соединение, в случае положительной - смесь твердых растворов компонентов A в B , и B в A .

Твердые растворы образуются и при растворении газов в твердых телах, которое может происходить как в молекулярной (без диссоциации молекул), так и в атомарной форме (с диссоциацией молекул).

Молекулярное растворение газов характерно для диэлектрических силикатных материалов типа стекол и керамики, когда газовые молекулы локализуются в пустотах силикатной сетки.

Этот механизм является экзотермическим процессом (изменение энтальпии $\Delta H < 0$). Возможность осуществление этого процесса зависит от энтропии растворения, которая может иметь разный знак.

Атомарное растворение газов характерно для металлов. Так как процесс диссоциации молекул на атомы требует подвода энергии, то теплота процесса содержит три слагаемых: теплоту фазового перехода ΔH_{cp} , теплоту, вызванную взаимодействием частиц растворителя и растворяемого вещества ΔH_{in} , и теплоту диссоциации $\Delta H_{diss} > 0$, т.е.

$$\Delta H = \Delta H_{cp} + \Delta H_{in} + \Delta H_{diss}. \quad (1.67)$$

В отличие от жидких растворов, вклад ΔH_{in} , учитывающий химическое взаимодействие растворенных атомов с кристаллической решеткой сравним с двумя другими слагаемыми в выражении (1.67). При этом $\Delta H_{in} < 0$, так как силы притяжения, обеспечивающие это взаимодействие, уменьшают потенциальную энергию системы. Фазовый переход газ \rightarrow твердое тело является экзотермическим процессом, для которого имеет место соотношение

$$\Delta H_{cp} = \Delta H^{g \rightarrow s} \approx -(\Delta H_{ev} + \Delta H_{mel}) < 0. \quad (1.68)$$

Результирующий тепловой эффект определяется соотношением между двумя величинами: $\Delta H_{diss} > 0$ и $(\Delta H_{cp} + \Delta H_{in}) < 0$. Возможны следующие две ситуации:

1) Растворение газов в обычных *конструкционных материалах* (типа Fe, Cu, Ni, Mo, W и др., в том числе, их сплавах) происходит с образованием *твердых растворов* внедрения или замещения. В этом случае энергия связи растворенных атомов с решеткой относительно невелика, так что $|\Delta H_{cp} + \Delta H_{in}| < \Delta H_{diss}$ и растворение носит *эндотермический* характер ($\Delta H > 0$ - поглощение тепла). Для осуществления процесса растворения необходимо иметь ($\Delta S > 0$, так как в противном случае $(\Delta G = \Delta H + T|\Delta S| > 0$). Следовательно, при достаточно низких температурах, когда снижается вклад энтропийного фактора $T\Delta S$, растворение газа в конструкционных металлах может прекратиться.

2) Растворение газов в активных *газопоглощающих материалах* (типа Ti, Ta, Zr, Nb и др.) происходит с образованием в твердой фазе *химических соединений* (типа гидридов, нитридов, оксидов). Энергия связи атомов газа в химических соединениях настолько велика, что $|\Delta H_{cp} + \Delta H_{in}| > \Delta H_{diss}$, т. е. растворение носит *экзотермический* характер ($\Delta H < 0$ - выделение тепла). С точки зрения возможности осуществления процесса здесь ситуация аналогична растворению газов в жидкостях.

Знание полных величин ΔH и ΔS позволяет выяснить возможность образования раствора из чистых компонентов по знаку изобарного потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При $\Delta G < 0$ процесс растворения идет самопроизвольно, и раствор остается ненасыщенным. Условие равновесия $\Delta G = 0$ соответствует *насыщенному раствору*, в котором одновременно существуют раствор и избыток растворяемых веществ в виде фазы. Концентрация растворенного компонента в насыщенном (равновесном) растворе называется *растворимостью* данного вещества. Она зависит от температуры и давления (а также от присутствия других компонентов в растворе) и выражается в виде функциональной зависимости $x_i = f(T, P)$. Парогазовая среда над раствором, находящаяся с ним в равновесии, называется насыщенной, а парциальное давление каждого компонента в газе называют *давлением насыщенного пара* этого компонента. Давление насыщенного пара в общем случае зависит от температуры и давления $p_i = f(T, P)$.

Нахождение зависимостей $c_f = f(T, P)$ и $p_i = f(T, P)$ составляет основную задачу термодинамического анализа растворов. Эти зависимости следуют из так называемых условий фазового и химического равновесия. Анализ физических закономерностей, вытекающих из этих условий, и выяснение принципиальных возможностей для управления ими в технологических процессах является важной задачей.

Задачи для самостоятельной работы к главе 1

1.1. Пленку, имеющую ГЦК решетку, осадили на (100) плоскость монокристалла с ГЦК решеткой. Угол между [100] направлениями пленки и подложки оказался равным $63,4^\circ$. Определить индексы Миллера плоскости поверхности пленки.

1.2. Au с ГЦК решеткой и W с ОЦК решеткой имеют одинаковую плотность $19,3 \text{ г/см}^3$. Атомный вес 197,0 и 183,9 соответственно.

(а) Определить параметр решетки каждого металла.

(б) Предполагая, что кристаллы состоят из абсолютно твердых атомов сферической формы, определить отношение их диаметров.

1.3. Потенциальная энергия взаимодействия атомов в ионном кристалле в зависимости от межатомного расстояния определяется уравнением $V(r) = -A/r + Br^{-n}$, где A , B и n константы.

(а) Получите уравнение, связывающее равновесное расстояние между атомами a_0 и константами A , B и n .

(б) Постоянная силы взаимодействия между атомами дается уравнением $K_s = \left(d^2V/dr^2 \right)_{r=a_0}$. Если модуль Юнга (в единицах сила/площадь) по

существо дается отношением K_s/a_0 показать, что он изменяется как a_0^{-4} в ионных кристаллах.

1.4. Металлы Al и Pb являются кандидатами для создания тонкопленочных электрических контактов в высокотемпературных сверхпроводящих приборах, которые состоят из смеси оксидов Y_2O_3 , BaO и Cu_2O . Энтальпия образования оксидов следующая: $\Delta H^0(Y_2O_3) = -455$ ккал/моль, $\Delta H^0(BaO) = -132$ ккал/моль и $\Delta H^0(Cu_2O) = -40,8$ ккал/моль. Какой из металлов будет лучшим материалом для контактов? Почему?

1.5. Расплав 80 ат% Ga и 20 ат% As охлажден в тигле от $1200^\circ C$ до $0^\circ C$.

(а) Провести полный фазовый анализ содержимого тигля при $1200^\circ C$, $1000^\circ C$, $600^\circ C$, $200^\circ C$, $30^\circ C$ и $29^\circ C$. Какие фазы присутствуют? Каков их химический состав и каково относительное содержание этих фаз?

(б) Термопара, погруженная в расплав, записывает температуру охлаждения тигля. Начертите, качественно, ожидаемую зависимость температура – время охлаждения.

(в) Выполните полный фазовый анализ для расплава 80 ат% As и 20 ат% Ga при $1000^\circ C$, $800^\circ C$ и $600^\circ C$.

2. Фазовые и химические превращения веществ

В основе любого технологического процесса лежит некоторое физическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его состояния, структуры или состава. Несмотря на многообразие технологических операций, методов и процессов, они могут быть объединены общностью физических явлений, лежащих в основе их действия. Например, технологические операции, проводимые в вакууме и газовых средах (такие как вакуумное обезгаживание и очистка материалов, термовакuumное испарение и конденсация, газофазная эпитаксия, легирование полупроводников из газовой фазы и др.), управляются по законам испарения или сублимации конденсированных сред, растворения и диффузии газов в этих средах. Закономерности взаимодействия между жидкой и твердой фазами, описываемые с помощью диаграмм плавкости, лежат в основе таких технологических операций, как пайка припоями, формирование омических контактов к полупроводникам, эпитаксия, кристаллизационные методы выращивания и очистки веществ и др.

В данной главе рассмотрены закономерности, описывающие равновесие между фазами и управляющие изменением фазового состояния вещества. Частным случаем фазового превращения являются фазовые переходы первого рода, связанные с обратимым изменением агрегатного состояния вещества, такие как плавление \Leftrightarrow кристаллизация, испарение \Leftrightarrow конденсация и сублимация \Leftrightarrow кристаллизация. Именно агрегатные превращения веществ представляют практический интерес для технологических применений.

2.1 Фазовые превращения и фазовые диаграммы

Правило фаз дает число термодинамических степеней свободы C с учетом ограничений, накладываемых условиями фазового и химического равновесия [32]

$$C = 2 + K - \Phi - X, \quad (2.1)$$

где K – число компонентов в системе, Φ - число фаз, X - количество протекающих химических реакций.

Для однокомпонентной системы $K = 1$ и $X = 0$. Такая система имеет число термодинамических степеней свободы $C = 3 - \Phi$. Следовательно, в инвариантных условиях ($C = 0$) однокомпонентная система содержит максимальное число фаз, соответствующих трем агрегатным состояниям вещества. Существование одной фазы является

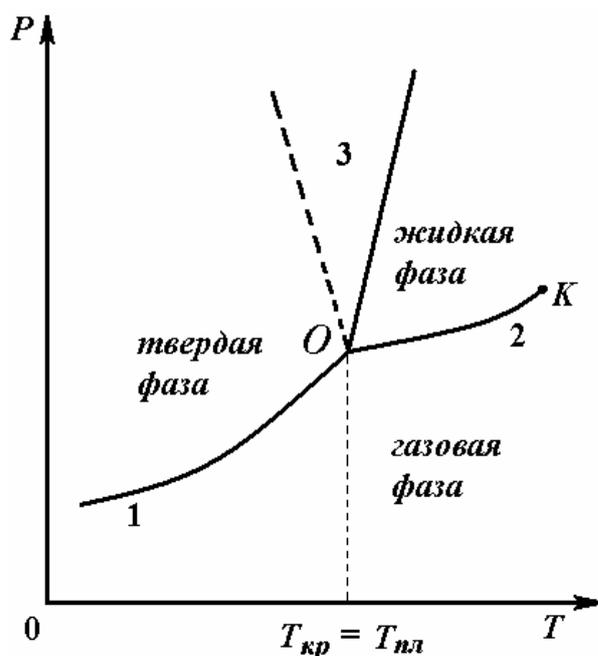
бивариантным ($C = 2$), т. е. температура и давление могут изменяться независимо друг от друга.

Две фазы не могут находиться в равновесии при произвольных значениях температуры и давления, поскольку система является моновариантной ($C = 1$), т. е. задание одной величины T или P однозначно определяет другую. Требование, накладываемое на химические потенциалы μ фаз, для чистого вещества записывается в следующем виде:

$$\mu^I(T, P) = \mu^{II}(T, P) \quad , \quad (2.2)$$

где римские цифры определяют сосуществующие равновесные фазы. Равенство (2.2) представляет собой уравнение, позволяющее найти функциональную зависимость $P = f(T)$.

Состояние однокомпонентной системы изображается в P - T координатах в виде *фазовой диаграммы*, приведенной на рис. 2.1. Кривые 1, 2 и 3, найденные из решения уравнения (2.2), дают линии равновесия, вдоль которых сосуществуют две фазы: 1 — кривая



сублимации или возгонки (равновесие твердой и газовой фаз), 2 — кривая испарения (равновесие жидкой и газовой фаз), 3 — кривая плавления (равновесие твердой и жидкой фаз). Кривая испарения, в отличие от кривых сублимации и плавления, оканчивается в так называемой критической точке K (рис. 2.1), в которой плотность пара сравнивается с плотностью жидкости, так что различие между ними исчезает.

Рис. 2.1. Фазовая диаграмма для чистого вещества:

1 — кривая сублимации (возгонки), 2 — кривая испарения, 3 — кривая плавления, O — тройная точка, K — критическая точка

Каждая кривая равновесия разделяет две смежные однофазные области, в которых система бивариантна. Изменение ее состояния, происходящее вдоль линии, которая пересекает кривую равновесия, соответствует фазовому превращению, называемому *фазовым переходом первого рода*. Точка O пересечения трех кривых, называемая *тройной точкой*,

дает неинвариантное равновесие твердой, жидкой и газовой фаз. Такая физическая ситуация возникает при кристаллизации твердой фазы из жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром (или при обратном процессе плавления твердого тела). Поэтому температуру тройной точки можно принять за температуру кристаллизации $T_{кр}$ жидкости или температуру плавления $T_{пл}$ твердого тела.

Фазовые переходы первого рода, соответствующие агрегатным превращениям вещества, всегда сопровождаются тепловым эффектом и

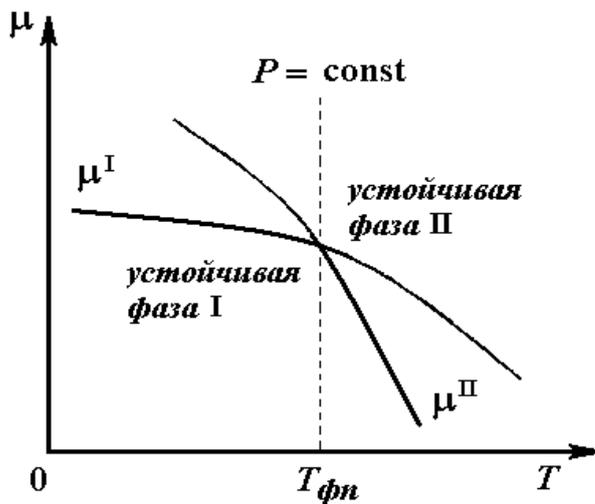


Рис. 2.2. Температурные зависимости химического потенциала i -го вещества, находящегося в двух фазах, для определения устойчивости и равновесия фаз при температуре фазового перехода $T_{\phi n}$

изменением мольного объема. Для этого качественно изобразим на рис. 2.2 температурный ход химических потенциалов μ^I и μ^{II} для одного и того же вещества, находящегося в двух фазах I и II при $P = \text{const}$. Отрицательный наклон этих кривых соответствует условию $\partial\mu/\partial T = -S < 0$. Аналогично могут быть построены зависимости $\mu^{I,II} = f(T)$ при $T = \text{const}$, но с положительным наклоном, поскольку $\partial\mu/\partial P = V > 0$. Точка пересечения химических потенциалов дает температуру фазового

перехода $T_{\phi n}$, при которой две фазы, в соответствии с равенством (2.2), находятся в равновесии при давлении $P = \text{const}$. С изменением давления температура $T_{\phi n}$ изменяется, давая одну из кривых равновесия 1, 2 или 3, показанных на рис. 2.1. При температурах, отличных от $T_{\phi n}$, устойчивой является фаза, имеющая наименьший химический потенциал (который в однокомпонентной системе при $n = \text{const}$ обеспечивает минимальность свободной энергии Гиббса $G = n\mu$).

Фаза I на рис. 2.2 является низкотемпературной, так как существует при $T < T_{\phi n}$, а фаза II, существующая при $T > T_{\phi n}$ – высокотемпературной. Результирующий температурный ход химического потенциала описывается жирной кривой, которая имеет излом в точке фазового перехода $T_{\phi n}$, такой что

$$\left(\frac{\partial\mu^I}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial\mu^{II}}{\partial T}\right)_P \quad \text{или} \quad S^I < S^{II}. \quad (2.3)$$

Следовательно, фазовый переход $I \rightarrow II$, возникающий при повышении температуры, всегда сопровождается скачкообразным увеличением мольной энтропии на величину $\Delta S^{I \rightarrow II} = S^{II} - S^I > 0$. Так как переход происходит равновесным образом ($\Delta G = 0$), то изменение энтальпии

$$\Delta H^{I \rightarrow II} = T_{phl} \Delta S^{I \rightarrow II} = T_{phl} (S^{II} - S^I) < 0 \quad (2.4)$$

проявляется в виде поглощаемой теплоты, называемой *скрытой теплотой фазового перехода*. Этот термин означает, что поглощение тепла не приводит к изменению температуры системы, так как оно расходуется на перестройку структуры вещества при $T_{\phi n} = \text{const}$. Очевидно, что для обратного перехода $II \rightarrow I$, происходящего при понижении температуры, имеем $\Delta S^{II \rightarrow I} < 0$ и $\Delta H^{II \rightarrow I} < 0$, т. е. теплота выделяется.

Аналогично рассмотренному выше должен наблюдаться излом и на зависимости $\mu = f(P)$ при $T = \text{const}$, для которого в точке фазового перехода

$$\left(\frac{\partial \mu^I}{\partial P} \right)_T > \left(\frac{\partial \mu^{II}}{\partial P} \right)_T \quad \text{или} \quad V^I \neq V^{II}. \quad (2.5)$$

Таким образом, фазовый переход $I \rightarrow II$ обязательно сопровождается изменением мольного объема на величину

$$\Delta V^{I \rightarrow II} = V^{II} - V^I \neq 0. \quad (2.6)$$

Для процессов испарения и сублимации, когда конечным состоянием является газообразное, всегда $\Delta V_{ev(subl)} = V^g - V^c > 0$, так как мольный объем пара много больше объема, занимаемого тем же молекулом в конденсированном (жидком или твердом) состоянии. Например, моль воды имеет объем, равный 18 см^3 , в то время как при $T = 273 \text{ К}$ и $P = 3 \text{ атм}$ для идеального газа мольный объем равняется $22,4$ литра, т. е. $V^v > V^l$. Плавление большинства твердых тел также происходит с увеличением объема, т. е. $\Delta V_{fus} = V^l - V^c > 0$. Однако имеются вещества с неплотной упаковкой атомов в твердом состоянии (такие как лед, германий, галлий и др.), объем которых при плавлении уменьшается $\Delta V_{fus} < 0$.

Скачок *первых производных* химического потенциала по температуре и давлению, наблюдающийся при агрегатных превращениях вещества, дал им название фазовых переходов *первого рода*. Наряду с этим, в природе наблюдаются физические ситуации, когда в точке фазового перехода химические потенциалы на рис. 2.2 пересекаются с одновременным касанием, обеспечивающим непрерывность их первых производных. Если при этом скачком изменяются вторые частные производные, то имеют место фазовые переходы второго рода. Для этих переходов отсутствуют как тепловой $\Delta H = 0$, так и объемный $\Delta V = 0$ эффекты, однако претерпевают резкие изменения такие физические величины, как изобарный коэффициент теплового расширения α_P , изотермическая сжимаемость β_T и изобарная теплоемкость C_P , пропорциональные вторым производным химического потенциала:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P}, \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2},$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$$
(2.7)

Фазовые переходы второго рода наблюдаются, как правило, в твердой фазе и связаны с изменением симметрии твердого тела (например, переходы ферромагнетик-парамагнетик, сегнетоэлектрик - параэлектрик и т. п.). Такие переходы не представляют существенного интереса для технологических применений и в дальнейшем не будут рассматриваться.

У многих элементов при соответствующих изменениях давления и температуры происходит изменение типа кристаллической структуры. Такие изменения также являются фазовыми превращениями. Например, объемно-центрированная кубическая структура железа (α -железо) представляет собой наиболее устойчивую структуру в температурном интервале от абсолютного нуля до 910°C (при небольших давлениях). При 910°C структура изменяется на гранецентрированную кубическую структуру (γ -железо). В свою очередь при 1402°C гранецентрированная кубическая структура снова превращается в объемно-центрированную кубическую (δ -железо). Наконец, при 1539°C δ -железо плавится. Такие изменения кристаллической структуры (*аллотропные превращения*) наблюдаются у многих элементов.

Для изучения сплавов важно понимание происходящих в них фазовых превращений. Характер этих превращений можно наглядно продемонстрировать с помощью рисунка 2.3, где показана фазовая

диаграмма для простого сплава вблизи области совместного существования двух фаз - жидкости и твердого тела. Возьмем образец из сплава с составом C_0 . При температурах ниже T_1 этот сплав представляет собой гомогенный твердый раствор. Если температура возрастет точно до T_1 , часть образца расплавится. Первая порция жидкости будет иметь состав C_1 . Эта порция богаче компонентом А,

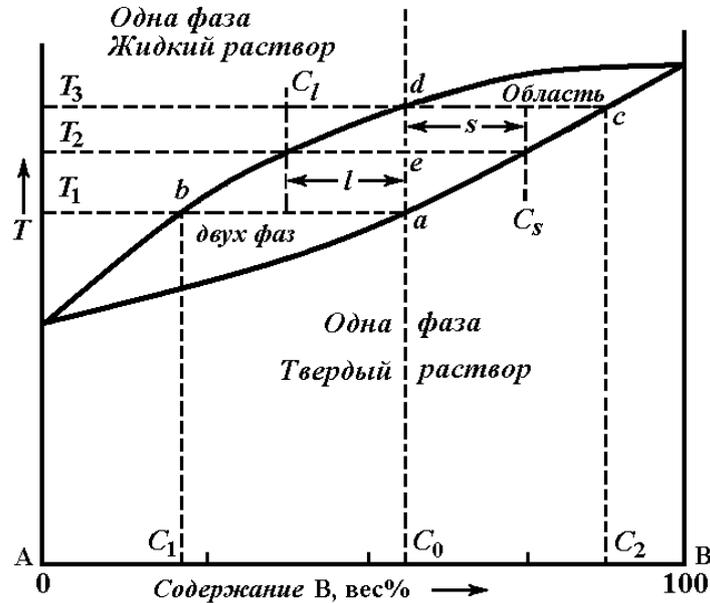


Рис. 2.3. Гипотетическая область сосуществования жидкой и твердой фаз на фазовой диаграмме

чем исходный сплав. Чем выше поднимается температура сплава, тем больше образуются жидкости. При каждой температуре состав жидкости характеризуется точкой на линии bd , которая называется линией *ликвидуса*. При любой температуре вся масса жидкости однородна по своему составу. Жидкость всегда богаче элементом А, чем исходный твердый сплав. Из закона сохранения вещества следует, что при любой температуре твердый остаток содержит меньше компонента А, чем исходный твердый сплав.

При повышении температуры состав твердого тела выражается точкой линии ac - линии *солидуса*. Когда температура повысится до значения T_3 , последняя крупинка твердого тела будет иметь состав C_2 . Выше этой температуры (T_3) вся жидкость имеет исходный состав C_0 .

Область фазовой диаграммы между линиями солидуса и ликвидуса - это область двух фаз, т. е. в этой области сосуществуют в равновесии две фазы. Чтобы полностью охарактеризовать две фазы при любой температуре (например, T_2), должны быть известны как составы каждой фазы (т. е. концентрация компонента В в весовых процентах), так и относительные количества обеих фаз. Составы определяются непосредственно по абсциссам точек пересечения линий ликвидуса и солидуса с горизонтальной линией, проведенной через точку e (линией

постоянной температуры). Количество каждой фазы, существующей в этих условиях, также можно определить из фазовой диаграммы, пользуясь так называемым *правилом рычага*.

Правило рычага настолько важно для количественных расчетов с помощью фазовых диаграмм, что целесообразно дать его полный вывод. Вывод правила рычага легко сделать с помощью диаграммы фиг. 5.3. Снова рассмотрим сплав при температуре T_2 , т.е. в области существования двух фаз. Здесь сосуществуют две фазы: 1) жидкая - с составом C_l , и 2) твердая - с составом C_s . Общая концентрация компонента В в сплаве равна C_0 . Очевидно, что общее количество компонента В в сплаве равно сумме весового количества В в жидкости и весового количества В в твердой фазе, т. е. $L \cdot C_l + S \cdot C_s = (L + S) \cdot C_0$, где L - общий вес жидкой фазы, S - общий вес твердой фазы. Это уравнение можно представить в виде пропорции

$$\frac{S}{L} = \frac{C_0 - C_l}{C_s - C_0}, \quad \text{или} \quad Ss = Ll, \quad (2.8)$$

где разницы концентраций s и l можно уподобить «плечам рычага» (с опорой в точке «e»). Отсюда и возникло название этого правила. Правило рычага определяет относительные количества обеих сосуществующих фаз в зависимости от состава каждой фазы и среднего состава сплава.

Необходимо сделать два общих замечания относительно фазовых диаграмм. Во-первых, основные понятия, обсуждаемые при анализе примера на Рис. 2.3, можно распространить на любые фазовые превращения, включая превращения внутри твердой или внутри жидкой фазы. Во-вторых, построение фазовых диаграмм основано на термодинамике равновесных состояний. Поэтому фазовые диаграммы не дают никаких сведений о скорости достижения равновесия или характере приближения к равновесию. Чтобы успели произойти необходимые для достижения равновесия перестройки в расположении атомов, требуется определенное время. В связи с этим, если желательно постоянно поддерживать равновесие, фазовые превращения должны осуществляться медленно. Практически такие идеальные, бесконечно медленные превращения не осуществимы. Другим крайним случаем является закалка, когда температура изменяется столь быстро, что фазовые превращения не успевают произойти. Эти процессы тоже трудно получить в совершенно чистом виде, так как в реальных условиях бесконечно быстрые изменения температуры невозможны.

Мы описали, каким образом происходит плавление однородного твердого раствора, но не объяснили, почему этот процесс протекает именно так. Почему, например, твердый раствор, имеющий при низких температурах состав C_0 , должен разделяться на две фазы в интервале

температур от T_1 до T_3 (Рис. 2.3), причем ни одна из фаз не имеет начального состава C_0 ? Конечно, ответ должен заключаться в том, что при таком разделении фаз свободная энергия системы меньше. Детальные термодинамические обоснования можно найти в некоторых книгах, приведенных в списке литературы в конце книги. Здесь достаточно сказать, что фазовая диаграмма показывает, *какое* равновесие существует в системе.

2.2 Закон действия масс и константы химического равновесия

Химические реакции являются основой многих технологических процессов. Закономерности химического и электрохимического взаимодействия управляют процессами очистки, травления и окисления поверхности, ростом пленок на подложках, формированием люминофорных и эмиссионных покрытий и т. д. Поэтому особый интерес представляет рассмотрение основных положений химической термодинамики для систем с реактивными компонентами, включая ионные и электрохимические процессы, имеющие непосредственное отношение к технологическим проблемам материаловедения.

Обратимая химическая реакция может быть записана в обобщенной форме



где A_i и A_f – начальные и конечные участники реакции, ν_i и ν_f – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается. При равенстве скоростей наступает состояние химического равновесия.

Параллельные реакции: если вещества реагируют двумя или более различными путями, то скорость реакции определяется суперпозицией скоростей превращения по отдельным каналам.

Последовательные реакции: исходные вещества образуют сначала промежуточные вещества, которые затем реагируют друг с другом, либо с исходными веществами, дают конечные продукты.

Химическое равновесие динамично и подвижно: с изменением внешних условий равновесие сдвигается в ту или другую сторону. Можно считать, что бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Поэтому, химические реакции могут протекать как термодинамические равновесные процессы и к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Условия химического равновесия. Рассмотрим химическую реакцию (2.9). Если массы компонентов выражены в молях, то их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции, взятым со знаком минус для исчезающих веществ, и со знаком плюс для образующихся. Обозначая через dn_i и dn_f изменения масс компонентов в процессе реакции, получим уравнение

$$\sum_i \frac{dn_i}{-v_i} = \sum_f \frac{dn_f}{v_f} = d\chi . \quad (2.10)$$

Изменение свободной энергии системы, в которой протекает химическая реакция

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_f \mu_i dn_i . \quad (2.11)$$

Отношение изменения массы dn к стехиометрическому коэффициенту v одинаково для всех участников реакции и может быть записано в виде дифференциала некоторой функции χ . Эта величина, называемая химической переменной, показывает массу каждого компонента, вступившую к данному моменту в реакцию и измеренную в эквивалентных единицах, отвечающих уравнению данной реакции. С учетом этого обстоятельства имеем

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_i (\mu_i v_i) d\chi + \sum_f (\mu_f v_f) d\chi . \quad (2.12)$$

Частная производная этой функции по χ равна, в общем виде, алгебраической сумме произведений $\sum_i \mu_i v_i$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum_i \mu_i v_i . \quad (2.13)$$

Когда реакция достигает равновесия, функция $G=f(\chi)$ имеет минимальное значение

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum_i (\mu_i v_i) = 0 . \quad (2.14)$$

Равенство (2.13) выражает условие химического равновесия.

Таким образом, общее требование равновесия $\Delta G = 0$ реакции дает условие химического равновесия реакции (2.9) в виде:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_f \nu_f \mu_f. \quad (2.15)$$

Закон, действия масс. Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражает закон действия масс. Этот закон выводится согласно уравнению (2.14), если химический потенциал выразить как функцию концентраций или парциальных давлений.

Гомогенные химические реакции являются простейшим случаем. Пусть в системе протекает реакция (2.9), все участники которой являются газообразными компонентами. Считаем, что смесь реагирующих газов подчиняется законам идеальных газов. Тогда выражение для химического потенциала может быть записано в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i. \quad (2.16)$$

Здесь μ_i^0 - химический потенциал газа в стандартном состоянии, при котором условились полагать давление газа $p_i^0 = 1$ атм, так что стандартное состояние соответствует газовой смеси, в которой каждый компонент имеет единичное парциальное давление $p_i = 1$ атм.

Подставим это выражение в (2.15) и преобразуем его к виду

$$\sum_f \nu_f \ln p_f - \sum_i \nu_i \ln p_i = -\frac{1}{RT} \left[\sum_f \nu_f \mu_f^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \right] \equiv f(T), \quad (2.17)$$

в котором правая часть зависит только от температуры. Заменяя в левой части сумму логарифмов логарифмом произведения и вводя новую функцию температуры $K_p(T) = \exp[f(T)]$, получаем

$$\frac{\prod_f p_f^{\nu_f}}{\prod_i p_i^{\nu_i}} = K_p(T). \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) выражает *закон действия масс*. Величина $K_p(T)$, которая зависит только от температуры и нечувствительна к суммарному давлению P и парциальным давлениям компонентов в исходной смеси, называется *константой химического равновесия*. В левой части формулы (2.18) стоит произведение равновесных парциальных давлений для конечных участников реакции, взятых в

степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, деленное на аналогичное произведение для начальных реагентов.

В качестве примера записи закона действия масс рассмотрим газообразные кислород, окись и двуокись углерода, взаимодействующие по обратимой реакции



Для этой реакции общее условие химического равновесия (2.15) и закон действия масс (2.18) принимают следующий вид:

$$2\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}_2} \rightleftharpoons 2\mu_{\text{CO}_2} \quad \text{и} \quad \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = K_p(T). \quad (2.20)$$

Парциальное давление p_i и мольно-объемная концентрация c_i i -го компонента связаны уравнением состояния $p_i = c_i RT$. Закон действия масс можно записать через мольно-объемные концентрации:

$$\frac{\prod_f c_f^{v_f}}{\prod_i c_i^{v_i}} = K_c(T). \quad (2.21)$$

Здесь константа равновесия $K_c(T)$, связана с $K_p(T)$ соотношением

$$K_c(T) = K_p(T) (RT)^{-\Delta v^g}. \quad (2.22)$$

При этом изменение числа молей в газовой фазе, происходящее при одном пробеге реакции слева направо определяется выражением:

$$\Delta v^g = \sum_f v_f^g - \sum_i v_i^g. \quad (2.23)$$

Для реакции (2.19) $\Delta v^g = -1$.

Наряду с мольной концентрацией c_i , состав часто характеризуют мольными долями x_i , равными числу молей i -го компонента в одном моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{N_i}{\sum_i N_i}, \quad \text{при этом} \quad \sum_{i=1}^K x_i = 1, \quad (2.24)$$

так, что для смеси идеальных газов

$$p_i = x_i p. \quad (2.25)$$

Тогда закон действия масс (2.18) принимает вид:

$$\frac{\prod_f x_f^{v_f}}{\prod_i x_i^{v_i}} = K_x(T), \quad (2.26)$$

где константа равновесия $K_x(T)$, связана с $K_p(T)$ соотношением

$$K_x(T) = K_p(T)(p)^{-\Delta v^g}. \quad (2.27)$$

Многообразие и сложность взаимодействия частиц в растворах, делают невозможным их строгое описание. Поэтому в термодинамике растворов вводится специальная величина a_i , называемая активностью i -го компонента. Это позволяет сохранить для химического потенциала форму записи (1.47), полученную в рамках модели идеального газа, заменив в ней мольную долю компонента x_i на его активность $a_i = \gamma_i \cdot x_i$:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i, \quad (2.28)$$

где γ_i – коэффициент активности, отражающий взаимодействие частиц в растворе и зависящий от его состава и температуры, μ_i^{id} – химический потенциал идеальной системы. Коэффициент активности определяет избыточный потенциал

$$\mu_i^{ex} = \mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \gamma_i, \quad (2.29)$$

который вводится по отношению к потенциалу идеальной системы

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \quad (2.30)$$

где $\mu_i^0 = H_i^0 + TS_i^0$ – химический потенциал чистого i -го компонента.

По знаку избыточного химического потенциала принято различать:

а) *положительные растворы*, для которых $\mu_i^{ex} > 0$ и $\gamma_i > 1$, т.е. активность компонента превышает его молярную долю;

б) *отрицательные растворы*, для которых $\mu_i^{ex} < 0$ и $\gamma_i < 1$, т.е. активность компонента меньше его молярной доли ($a_i < x_i$).

Избыточный химический потенциал μ_i^{ex} можно выразить через избыточные значения для парциальных величин

$$\Delta\mu_i^{ex} = (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}) - T(\bar{S}_i - \bar{S}_i^{id}) \equiv \Delta\bar{H}_i^{id} - T\Delta\bar{S}_i^{id}. \quad (2.31)$$

и для коэффициента активности имеем:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta\bar{H}_i^{id}}{RT} - \frac{\Delta\bar{S}_i^{id}}{R}. \quad (2.32)$$

Таким образом, если химическая реакция, оставаясь гомогенной, протекает не в газовой, а в конденсированной фазе, то прямым аналогом «газовой» формы (2.18) закон действия масс является уравнение

$$\frac{\prod_f a_f^{v_f}}{\prod_i a_i^{v_i}} = K_a(T, p). \quad (2.33)$$

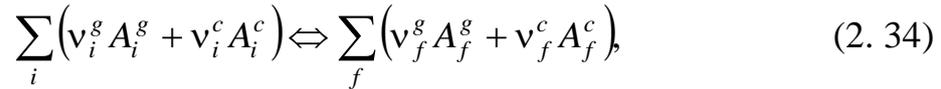
Константа равновесия K_a , сформированная, по аналогии с (2.18) и (2.21), из химических потенциалов $\mu_i^0(T, p)$ для чистых конденсированных фаз, в общем случае зависит как от температуры, так и общего давления в системе. Последней зависимостью обычно пренебрегают (т. е. полагают $K_a(T, p) = K_a(T)$), в силу того, что стандартный химический потенциал для чистой конденсированной фазы практически не зависит от давления, являясь, как и для газа, функцией только температуры $\mu_i^0(T, p) \cong \mu_i^0(T)$. Для идеального раствора каждый компонент имеет $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i$. Тогда закон действия масс (2.33) принимает форму (2.26) с выражением состава через мольные доли x_i , полученную для идеального газа, в которой $K_x(T) = K_a(T)$.

К предельно разбавленным растворам также применим закон действия масс в форме (2.21), содержащей мольно-объемные концентрации $c_i = x_i c$.

Итак, для идеальных и предельно разбавленных растворов всегда применим закон действия масс, записанный в форме (2.21) и (2.22), которые были получены для идеального газа. «Концентрационная» форма (2.21) используется при квазихимическом описании дефектов в

полупроводниках, ведущих себя как примеси в предельно разбавленных растворах.

Гетерогенные химические реакции видоизменяют форму закона действия масс. Для реакций между конденсированной смешанной фазой, содержащей твердые и жидкие растворы, характеризуемые активностями компонентов $a_i = \gamma_i x_i$ и газовой фазой, которую по-прежнему считаем идеальной, не требующей замены парциальных давлений p_i их фугити вностями $f_i = \gamma_i p_i$. По аналогии с (2.9) запишем эту реакцию в обобщенной форме



где по-прежнему нижние индексы « i » и « f » соответствуют начальным и конечным реагентам, а верхние индексы « g » и « c » отражают газообразное и конденсированное состояния. На основании вышеизложенного закон действия масс для реакции (2.34) записывается как

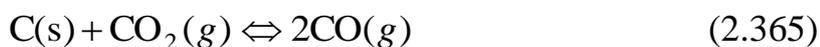
$$\frac{\prod_f p_f^{v_f^g} a_f^{v_f^c}}{\prod_i p_i^{v_i^g} a_i^{v_i^c}} = K_{pa}(T). \quad (2.35)$$

Уравнение (2.35) является наиболее общей формой записи закона действия масс. Если конденсированная фаза подчиняется модели идеального раствора, то активности соответствующих веществ заменяются их мольными долями. Для практически чистых конденсированных фаз (как и растворителей в предельно разбавленном растворе) имеем $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i \cong 1$, так что они исключаются из равенства (2.35), которое принимает форму (2.18). В то же время для примесей в предельно разбавленном растворе коэффициенты активности $\gamma_i(T)$, будучи функциями только температуры, оказываются включенными в константу равновесия $K_{px}(T)$, связанную с $K_{pa}(T)$ тем же множителем, который входит в соотношение (2.32) между $K_x(T)$ и $K_a(T)$. При этом в равенстве (2.35) активности a_i примесей заменены мольными долями x_i .

Таким образом, когда в реакции участвуют только газы и чистые конденсированные вещества (без жидких и твердых растворов), закон действия масс сохраняет форму (2.18), полученную для гомогенной газофазной реакции. В этом случае левая часть (2.18) содержит парциальные давления только газообразных компонентов, несмотря на участие в реакции и конденсированных веществ. Последнее может

быть интерпретировано как результат включения парциальных давлений $p_i(T)$ насыщенного пара чистых веществ (зависящих, согласно только от температуры) в температурную зависимость константы равновесия $K_{pa}(T)$, которая входит в выражение (2.34) и обозначена в равенстве (2.18) как $K_p(T)$.

Например, для гетерогенной химической реакции



закон действия масс имеет форму

$$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}. \quad (2.37)$$

Если в реакции участвует всего один газообразный продукт, возникающий как результат разложения исходного твердого соединения, то равновесное давление этого газа называется *давлением диссоциации* химического соединения. Например, для реакции разложения карбоната бария BaCO_3



закон действия масс, включающий давление диссоциации p_{CO_2} для соединения BaCO_3 , имеет вид

$$K_p(T) = p_{\text{CO}_2}. \quad (2.39)$$

Следовательно, давление диссоциации твердого химического соединения (созданное молекулами CO_2), как и его давление насыщенного пара (созданное газовыми молекулами BaCO_3), зависит только от температуры T и не зависит от количества твердого вещества и от полного давления p в системе. Однако последнее оказывает влияние на характер разложения соединения. Так как процесс разложения всегда требует подвода тепла ($\Delta H > 0$), то с ростом температуры константа равновесия $K_p(T)$, а значит, и давление $p_{\text{CO}_2}(T)$ всегда возрастают. Температура, при которой давление диссоциации равняется внешнему давлению, называется *температурой разложения* T_{dec} .

Таким образом, закон действия масс связывает между собой равновесные парциальные давления, концентрации или активности всех участников реакции таким образом, что при фиксированной температуре ни одно из них не может быть изменено без нарушения

равновесия. При анализе химических процессов (как равновесных, так и неравновесных) константы равновесия для любой формы записи закона действия масс считаются известными функциями температуры, рассчитанными в стандартных условиях.

2.3 Направление протекания химической реакции

Для химической реакции типа (2.9) изобарный потенциал ΔG определяется как изменение $G_f - G_i$ происходящее в системе при химическом превращении веществ за один пробег реакции слева направо, т. е. в расчете на один акт взаимодействия исходных веществ. Из этого определения следует, что при $\Delta G = 0$ рассматриваемая реакция находится в равновесии, при $\Delta G = G_f - G_i < 0$ - смещена вправо (т. е. самопроизвольно протекает слева направо, так как $G_i > G_f$) и при $\Delta G = G_f - G_i > 0$ - смещена влево (т. е. самопроизвольно протекает справа налево, так как $G_f > G_i$), поскольку в условиях $p = \text{const}$ система стремится к минимуму свободной энергии Гиббса.

Сначала будем рассматривать гетерогенные химические реакции с участием газовой фазы и чистых конденсированных (твердых) веществ без растворов. Полученные ниже результаты нетрудно обобщить на реакции с участием растворов, используя результаты предыдущего параграфа.

Уравнение (2.16) определяет химический потенциал газообразных реагентов. Для чистых конденсированных веществ их химический потенциал практически зависит только от температуры. Тогда изобарный потенциал химической реакции (2.9) равен

$$\Delta G \equiv G_f - G_i = \sum_f \nu_f \mu_f - \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_s^0 + RT \left(\sum_f \nu_f \ln p_f - \sum_i \nu_i \ln p_i \right) \quad (2.40)$$

где введена функция температуры

$$\Delta G_T^0 = \sum_f \nu_f \mu_f^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T), \quad (2.41)$$

называемая *стандартным изобарным потенциалом* реакции. В стандартных условиях, когда $p_i = p_f = 1$ атм, из равенства (2.40) действительно получаем $\Delta G = \Delta G_s^0$.

Суммирование в выражении (2.41) включает всех участников реакции, а в последнем равенстве (2.42) - только газообразные компоненты, при этом их парциальные давления p_i и p_f соответствуют реальной неравновесной ситуации. Чтобы отличить эти давления от

парциальных давлений в условиях химического равновесия, обозначим последние как \bar{p}_i и \bar{p}_f (в отличие от предыдущего параграфа, где все равновесные давления, входящие в закон действия масс (2.18), имели обозначения p_i и p_f). Полагая при равновесии $\Delta G = 0$, из (2.37) получаем

$$\Delta G_T^0 = -RT \left(\sum_f \nu_f \ln \bar{p}_f - \sum_i \nu_i \ln \bar{p}_i \right) \equiv -RT \ln K_p(T), \quad (2.42)$$

где по закону действия масс (2.18) (с обозначением равновесных давлений в виде \bar{p}_i

$$K_p(T) = \frac{\prod_f \bar{p}_f^{\nu_f}}{\prod_i \bar{p}_i^{\nu_i}} \quad (2.43)$$

Выражение (2.42) дает важное для термодинамических расчетов соотношение между стандартным изобарным потенциалом ΔG_s^0 и константой химического равновесия $K_p(T)$.

Подстановка (2.42) в (2.40) приводит изобарный потенциал химической реакции в неравновесных условиях ($p_i \neq \bar{p}_i$) к виду

$$\Delta G = RT \left[\left(\sum_f \nu_f \ln p_f - \sum_i \nu_i \ln p_i \right) - \ln K_p(T) \right], \quad (2.44)$$

называемой *уравнением изотермы Вант-Гоффа*. Первое слагаемое в квадратных скобках (2.44) содержит парциальные давления газовых компонентов p_i , в реальных условиях, отличных от равновесного состояния системы. Введем обозначение в виде новой функции

$$П(p_i) = \frac{\prod_f p_f^{\nu_f}}{\prod_i p_i^{\nu_i}} \quad (2.45)$$

зависящей от реальных давлений $p_i \equiv \{p_i, p_f\}$ в системе. По структуре выражение (2.45) в точности совпадает с константой равновесия $K_p(T)$ в законе действия масс (2.43), которая, в отличие от $П(p_i)$, выражается через равновесные давления \bar{p}_i и зависит лишь от температуры T . С

учетом (2.45) уравнение изотермы Вант-Гоффа (2.44) принимает следующий вид:

$$\Delta G = RT[\Pi(p_i) - \ln K_p(T)], \quad (2.46)$$

Соотношение между величинами $\Pi(p_i)$ и $K_p(T)$ определяет *химическое равновесие* ($\Delta G = 0$ при $\Pi(p_i) = K_p(T)$) и *самопроизвольное протекание* обратимой реакции (2.9) в обоих направлениях: слева направо при $\Pi(p_i) < K_p(T)$ ($\Delta G < 0$) и справа налево при $\Pi(p_i) > K_p(T)$ ($\Delta G > 0$).

Для гетерогенных химических реакций типа (2.34) с участием газовой и смешанных конденсированных фаз (включая чистые вещества и растворы) закон действия масс имеет наиболее общую форму (2.35), которая отражает состав газа и растворов в виде определенной комбинации, связывающей парциальные давления p_i и активности a_i химических реагентов в равновесных условиях. В неравновесных условиях аналогичная комбинация, включающая реальные давления p_i и активности a_i должна дать новую функцию $\Pi(p_i, a_i)$ тождественную с (2.45) по смыслу

$$\Pi(p_i, a_i) = \frac{\prod_f p_f^{v_f^g} a_f^{v_f^c}}{\prod_i p_i^{v_i^g} a_i^{v_i^c}}. \quad (2.47)$$

В этом случае уравнение изотермы Вант-Гоффа (2.47) и закон действия масс (2.35) (с обозначением равновесных величин в виде \bar{p}_i и \bar{p}_f) переписываются в форме

$$\Delta G = RT[\Pi(p_i) - \ln K_p(T)], \quad (2.48)$$

$$\Pi(p_i) = \frac{\prod_f p_f^{v_f}}{\prod_i p_i^{v_i}} \quad (2.49)$$

До сих пор речь шла об управлении химическими реакциями, протекающими при $p = \text{const}$. Реакцией, протекающей при постоянном объеме ($V = \text{const}$) управляет свободная энергия Гельмгольца $F = G - pV = \sum_i n_i \mu_i - pV$. Ее изменение $\Delta F = \Delta G - p\Delta V$,

происходящее при одном пробеге реакции слева направо и называемое *изохорным потенциалом* реакции, с использованием (2.40) записывается в виде

$$\Delta F \equiv F_f - F_i = \sum_f \nu_f \mu_f - \sum_i \nu_i \mu_i - \Delta p V = \Delta F_s^0 + RT \left(\sum_f \nu_f \ln c_f - \sum_i \nu_i \ln c_i \right) \quad (2.50)$$

При выводе (2.50) использовано выражение для химических потенциалов в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i, \quad (2.51)$$

а изменение общего давления Δp в объеме $V = \text{const}$, вызванное изменением числа газовых молей $\Delta \nu^g$ и даваемое формулой (2.23), записано в виде $\Delta p = \Delta \nu^g RT/V$. В равновесных условиях, когда $\Delta F = 0$, выражение (2.50) дает равенство

$$\Delta F_s^0 = -RT \ln K_c(T), \quad (2.52)$$

определяющее связь между *стандартным изохорным потенциалом* ΔF_s^0 и константой химического равновесия $K_c(T)$. Равенство (2.52) аналогично (2.42), при этом константы равновесия $K_c(T)$ и $K_p(T)$ связаны между собой соотношением (2.22). Окончательное выражение для изохорного потенциала химической реакции в неравновесных условиях, когда $c_i \neq \bar{c}_i$, получается подстановкой (2.52) в (2.50)

$$\Delta F = RT \left[\left(\sum_f \nu_f \ln c_f - \sum_i \nu_i \ln c_i \right) - \ln K_c(T) \right], \quad (2.53)$$

по форме совпадающее с (2.44) и также называемое *уравнением изотермы Вант-Гоффа*.

Таким образом, изобарный ΔG и изохорный ΔF потенциалы в реальных неравновесных условиях являются движущей силой процесса химического (а также и фазового) превращения, характеризуя так называемое *пересыщение*, возникающее в системе при условиях, отличных от равновесных. Это пересыщение можно рассчитать по уравнению изотермы Вант-Гоффа (2.44) или (2.53), причем в случае идеальных и практически чистых сред величины ΔG и ΔF равны между собой. Однако их стандартные значения $\Delta G_s^0 = -RT \ln K_p(T)$ и $\Delta F_s^0 = -RT \ln K_c(T)$ численно различны и используются для расчета температурных зависимостей $K_p(T)$ и $K_c(T)$. В практике термодинамических расчетов обычно вычисляют стандартный

изобарный потенциал $\Delta G_s^0 = \Delta H_s^0 - T\Delta S_s^0$, пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин [36].

Задачи для самостоятельной работы к главе 2

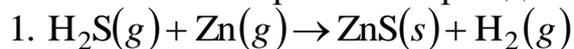
2.1. При построении фазовых диаграмм состав системы характеризуется концентрацией компонентов, которая выражается либо в весовых, либо в атомных процентах.

(а) Вывести соотношение для перехода от одних процентов к другим (для двойных систем).

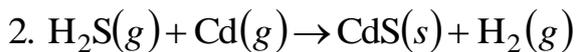
(б) Используя выведенное соотношение, рассчитать, какая весовая доля в каменной соли NaCl приходится на долю ионов натрия.

2.2. Сплав, состоящий из 75 ат.% свинца и 25 ат.% олова, выдерживается при 200°C до тех пор, пока не достигается равновесие. Какая часть от общего количества атомов содержится в каждой фазе?

2.3. Предполагая, что необходимо осадить ZnS и CdS для инфракрасных оптических покрытий. Термодинамические данные следующие



$$\Delta G^0 = -76400 + 82,1T - 5,9T \ln T \text{ (кал/моль)}$$



$$\Delta G^0 = -50000 + 85,2T - 6,64T \ln T \text{ (кал/моль)}$$

(а) Эндотермический или экзотермический характер имеют эти реакции?

(б) На практике, реакции 1 и 2 выполняются при 680°C и 600°C, соответственно. Из давления насыщенного пара Zn и Cd при этих температурах, оценить отношение $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ для каждой реакции, предполагая условия термодинамического равновесия.

2.4. Поликристаллический кремний осаждается со скоростью 30 Å/мин при 540°C. Какую скорость осаждения можно ожидать при 625°C, если энергия активации осаждения пленки 1,65 эВ?

2.5. Выберите некоторый материал для пленки (полупроводник, оксид, нитрид, карбид, металлический сплав) который может быть осажден или выращен обеими плазменным PVD и химическим CVD методами. В отчете сравните результирующую структуру, стехиометрию и свойства. Для написания отчета используйте рекомендуемую в пособии литературу, а также периодические издания, например, *Journal of Vacuum Science and Technology* и *Thin Solid Films*.

3. Точечные дефекты в кристаллах

3.1 Дефекты и физические свойства твердых тел

Реальные кристаллы отличаются от идеальных тем, что в них наблюдаются различные нарушения периодичности расположения атомов. Эти нарушения, называемые структурными дефектами, оказывают значительное влияние на структурно – чувствительные свойства кристаллов, к которым относятся электропроводность, прочность и пластичность, фотопроводимость, люминесценция, окраска кристаллов и др. Анализ процессов дефектообразования и влияния дефектов на физические свойства материалов является одной из ключевых проблем физики твердого тела.

Дефекты в кристаллах принято классифицировать по их геометрическим признакам. Выделяют четыре класса дефектов: *точечные* и *атомные* дефекты (нульмерные), *линейные* дефекты (одномерные), *поверхностные* дефекты (двумерные), *объемные* дефекты (трехмерные). Появление объемных дефектов соответствует выделению второй фазы и, следовательно, нарушению монокристалличности образца. В этом случае создается гетерогенная система, в которой выделившаяся фаза не оказывает непосредственного влияния на структурно - чувствительные свойства материнской фазы, хотя свойства образца в целом претерпевают заметные и часто резкие изменения.

К **объемным дефектам** относятся пустоты, включения инородной фазы, ассоциации точечных и линейных дефектов.

К **поверхностным дефектам** относятся: границы зерен в монокристаллах, границы блоков мозаики, границы двойников, плоскости раздела между твердыми фазами и свободные внешние поверхности кристаллов.

Линейными дефектами называют дислокации, которые соответствуют смещениям большого числа атомов из нормальных узлов в некоторые промежуточные положения.

К **атомным и точечным дефектам** относятся атомы примесей, входящие в решетку по схеме замещения или внедрения, атомы основного вещества, отсутствующие или смещенные из нормальных узлов. Узел решетки, в котором отсутствует атом, называют *вакансией*.

Часто термином *вакансия* называют *дефект Шоттки*, образованный перемещением атома из нормального узла решетки в некоторое положение на поверхности кристалла. Обычно разупорядочение по Шоттки реализуется в бинарных соединениях, причем с соотношением 1:1 между компонентами. В этом случае дефект Шоттки – это пара вакансий противоположного знака, которые

не обязательно находятся в непосредственной близости друг от друга. Дефекты по Шоттки обычно встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически невыгодно. Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. В чистых щелочно-галогидных кристаллах доминируют дефекты по Шоттки.

Междузельный атом представляет собой дефект, образованный перемещением атома из среднего положения на поверхности кристалла в междоузлие (в идеальном кристалле оно свободно). Если же междузельный атом образуется путем переноса атома из регулярного узла (где возникает вакансия) в достаточно удаленное междоузлие, то этот парный дефект называют *дефектом Френкеля*. Значительная часть исследований радиационных повреждений в твердых телах связана главным образом с изучением возникновения и отжига дефектов типа Френкеля. Парные дефекты Френкеля возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки. Маловероятно встретить в обычных условиях междоузельные атомы в гранцентрированных металлах. Единственным типом междоузельных атомов здесь являются лишь малые примесные атомы, такие, как атомы бора, углерода, азота. Полупроводники со структурой алмаза, вюрцита, цинковой обманки являются относительно рыхлыми, содержат большие межатомные пустоты, в которых легко размещаются междоузельные атомы. Междоузлия в алмазоподобных структурах имеют тетраэдрическое окружение. При образовании дефектов по Френкелю плотность кристалла остается неизменной, так как его объем не изменяется. Схемы, иллюстрирующие образование дефектов по Шоттки и по Френкелю в кристаллах, представлены на рисунке 3.1. Вакансии и междузельные атомы могут перемещаться в объеме кристалла. Движение вакансии происходит в результате переноса соседнего атома в свободный узел. Движение междузельных атомов носит более сложный характер, в некоторых случаях их перемещение осуществляется целиком по междоузлиям.

Точечные дефекты, в отличие от линейных и поверхностных, могут существовать в термодинамическом равновесии в кристалле при конечной температуре. Линейные же и поверхностные дефекты являются метастабильными образованиями, возникающими при росте, механической деформации или вследствие термической и иной обработки кристалла, следовательно, можно получить кристалл, не содержащий линейных или поверхностных дефектов (за исключением, конечно, внешних поверхностей кристалла), но он всегда будет содержать точечные дефекты того или иного вида.

Каждый вид дефекта оказывает соответствующее влияние на различные структурно-чувствительные свойства материала. Кроме того, дефекты способны взаимодействовать друг с другом, создавать ассоциации. Например, вакансии могут объединиться в пары или более крупные комплексы, влияние которых на рассматриваемое свойство должно отличаться от влияния изолированных вакансий. Вакансии, а также примесные атомы могут ассоциироваться с дислокациями, образуя ступени на линии дислокации и так называемые примесные атмосфереры.

Присутствие примесных атомов сильно влияет на электрические, магнитные, оптические, тепловые и механические свойства материалов. Более того, равновесная концентрация собственных дефектов может зависеть от концентрации примесей.

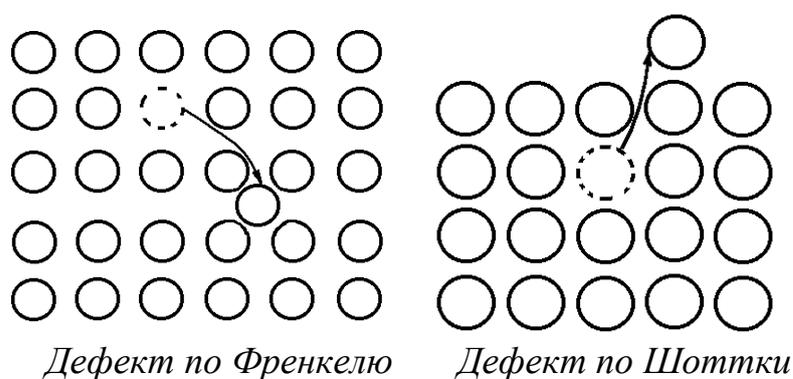


Рис. 3.1. Термические дефекты в кристаллах

По энергетическому состоянию принято различать равновесные и неравновесные дефекты. Точечные дефекты образуются как результат тепловых колебаний решетки и существуют в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. При облучении кристаллов ионизирующей радиацией и частицами высоких энергий появляются неравновесные точечные дефекты, называемые радиационными дефектами. Линейные, поверхностные и объемные дефекты также относятся, как говорилось ранее, к неравновесным дефектам. Ниже мы ограничим свое рассмотрение лишь *равновесными* точечными дефектами. Задача данной главы - изучение физических закономерностей, определяющих поведение точечных дефектов в кристаллах, и управление ими для целенаправленного изменения свойств материалов путем их легирования, т. е. искусственного создания точечных дефектов в кристаллах.

Устойчивое местоположение дефекта в решетке определяется двумя факторами - энергетическим (как результат стремления системы к минимуму свободной энергии) и геометрическим (как необходимость выполнения определенных соотношений между эффективными

размерами дефекта и соответствующего для него места в решетке). Энергетический фактор зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания, обусловленного близостью электронных конфигураций дефекта и атомов решетки. На этом основании примеси замещения в соединении MX стремятся занять узлы более близких к ним по химической природе атомов решетки: атомы металлов занимают узлы M , а атомы неметаллов - узлы X . Геометрический фактор является определяющим для атомов внедрения в плотноупакованных решетках (гексагональной и гранцентрированной кубической), где объем междоузельных пустот относительно невелик.

Электронная структура дефекта определяет его электрическое поведение в кристалле. Либо дефекты являются *донорами*, а создаваемая ими проводимость - *электронной проводимостью* либо дефекты являются *акцепторами*, а создаваемая ими проводимость - *дырочной проводимостью*. Примесь, способную выполнять функцию как донора, так и акцептора в зависимости от ее положения в решетке одного и того же кристалла, называют *амфотерной примесью*.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от донорного атома D с возникновением подвижного электрона проводимости e^- и неподвижного положительного иона D^+ или для присоединения электрона к акцепторному атому A с возникновением подвижной дырки e^+ и отрицательного иона A^- , называется *энергией ионизации* донорного или акцепторного центра.

Можно сформулировать следующие общие правила, позволяющие в большинстве случаев предсказывать электронные свойства дефектов:

1. *Атомы замещения* (примесные и собственные в виде антиструктурных дефектов) действуют как *доноры*, если их валентность больше числа валентных электронов замещаемого атома, и как *акцепторы* - в противном случае. Например, в полупроводниковых кристаллах Si и Ge (элементы IV группы) атомы элементов V группы (P, As, Sb) и III группы (B, Al, Ga) являются донорами и акцепторами соответственно. В то же время атомы Si и Ge являются амфотерными примесями для полупроводникового соединения $GaAs$ (типа $A^{III}B^V$), выполняя функции донора при размещении в подрешетке галлия и акцептора при размещении в подрешетке мышьяка. В кристалле $GaAs$ антиструктурный дефект Ga_{As} является двухзарядным акцептором, а дефект As_{Ga} - двухзарядным донором.

2. *Атомы внедрения* (примесные и собственные), занимающие междоузельные положения, действуют как *доноры*, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше, чем наполовину (что характерно для металлов), и как *акцепторы* - в противном случае (что характерно для неметаллов). Междоузельных доноров существует сравнительно много (Li в $Si, Ge, GaSb, ZnO$; Ci в PbS и др.), тогда как междоузельных акцепторов довольно мало в природе.

3. *Вакансии* действуют как *доноры*, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов, имеющих в аналогичном месте совершенного кристалла, и как *акцепторы* - в противном случае. Например, в кристалле GaAs насыщенная связь между Ga и As создается с помощью восьми валентных электронов. В результате вакансия галлия, окруженная пятью неспаренными электронами атомов мышьяка, для связывания с ними может принимать электроны, заряжаясь отрицательно и выполняя функции акцептора. Наоборот, вакансия мышьяка, окруженная тремя неспаренными электронами атомов галлия, является донором.

Как уже отмечалось, часто зависимость физических свойств кристалла от дефектов оказывается настолько сильной, что в итоге эти свойства определяются не столько исходной структурой твердого тела, сколько концентрацией и типом дефектов. В частности, это относится к таким структурно-чувствительным свойствам, как электропроводность, люминесценция и термоэлектронная эмиссия.

3.2 Квaziхимический метод описания дефектов

В реальных условиях количество точечных дефектов (собственных и примесных) в полупроводниках относительно невелико, т. е. их концентрация много меньше числа основных атомов в единице объема (от 10^{12} - 10^{13} см⁻³ для очищенных материалов с естественным уровнем остаточных примесей до 10^{19} - 10^{20} см⁻³ для сильно легированных полупроводников). На этом основании реальные кристаллы полупроводников можно рассматривать как твердые растворы, близкие по свойствам к предельно разбавленным или идеальным растворам. Следовательно, для анализа поведения дефектов в полупроводниках можно использовать термодинамические соотношения из теории растворов с тем, чтобы процессы, связанные с образованием и исчезновением дефектов, описывать при помощи уравнений, аналогичных по форме с уравнениями для обычных химических реакций. Подход к описанию дефектообразования в кристаллах, базирующийся на основных положениях химической термодинамики, называется *квaziхимическим методом*.

Система обозначений:

M – элементарный полупроводник (например, Ge и Si);

$M^{\text{II}}X^{\text{VI}}$ или $M^{\text{III}}X^{\text{V}}$ – бинарный полупроводник типа $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ или $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (CdS, GaAs и др.);

M_{I} и X_{I} – междоузельные атомы M и X (например, Ga_{I} и As_{I});

V_{M} и V_{X} – вакансии в подрешетках M и X (например, V_{Ga} , V_{As});

D и A – донорный и акцепторный атомы (например, P и B в Si);

M_{I}^{+} и X_{I}^{-} – ионизованные междоузельные атомы M и X (Ga_{I}^{+} , As_{I}^{-});

V_M^- и V_X^+ – заряженные вакансии в подрешетках М и Х (V_{Ga}^- , V_{As}^+);
 D^+ и A^- – донорный и акцепторный ионы (например, P^+ и B^- в Si);
 $[M_I]$ и $[X_I]$ – концентрация междоузельных атомов М и Х (например, $[Ga_I]$ и $[As_I]$);
 $[V_M]$ и $[V_X]$ – концентрация вакансий в подрешетках М и Х (например, $[V_{Ga}]$ и $[V_{As}]$);
 $[D]$ и $[A]$ – концентрация донорных и акцепторных атомов (например, $[P]$ и $[B]$ в Si);
 $[M_I]$ и $[X_I]$ – концентрация ионизованных междоузельных атомов М и Х (например, $[Ga_I^+]$ и $[As_I^-]$);
 $[V_M^-]$ и $[V_X^+]$ – концентрация заряженных вакансий в подрешетках М и Х (например, $[V_{Ga}^-]$ и $[V_{As}^+]$);
 $[D^+]$ и $[A^-]$ – концентрация донорных и акцепторных ионов (например, $[P^+]$ и $[B^-]$ в Si);
 $[e^-] \equiv n$ – концентрация электронов;
 $[e^+] \equiv p$ – концентрация дырок.

Междоузельные атомы и вакансии в нейтральном и заряженном состояниях, примесные атомы и ионы (донорные, акцепторные, амфотерные) совместно с электронами и дырками рассматриваются как компоненты квазихимических реакций. Эти реакции, как и обычные химические реакции, в равновесном состоянии подчиняются закону действия масс и могут быть охарактеризованы константами равновесия, зависящими от температуры.

Процессы ионизации донорного атома D и акцепторного атома A с образованием неподвижных ионов D^+ и A^- и подвижных электрона e^- и дырки e^+ записываются в форме следующих квазихимических уравнений:



Применение закона действия масс к уравнениям (3.1) дает следующий результат

$$K_D(T) = \frac{[D^+]}{[D]} n \quad \text{и} \quad K_A(T) = \frac{[A^-]}{[A]} p, \quad (3.2)$$

где $K_D(T)$ и $K_A(T)$ – константы равновесия процессов ионизации донора и акцептора.

В полупроводниковых соединениях типа MX собственные дефекты могут находиться в заряженном состоянии и выполнять функции донора или акцептора. Это связано с тем, что химическая связь между атомами М и Х в кристаллической решетке MX не

является чисто ковалентной, как в случае гомеополярных кристаллов Ge или Si. Она имеет определенную степень ионности, т. е. элементы М и Х несут некоторый эффективный заряд. В полупроводниках типа МХ обычно элемент М относится ко II или III группе периодической таблицы элементов и по свойствам близок к металлам. Поэтому в решетке атом М несет положительный эффективный заряд. Элемент Х относится к VI или V группам и имеет в решетке отрицательный эффективный заряд. При образовании вакансии V_M или V_X соответствующий элемент М или Х удаляется из узла решетки в виде нейтрального атома. Оставшийся на освободившемся месте эффективный заряд, ранее принадлежащий ушедшему элементу, сохраняется вакансией, обеспечивая ее нейтральность. В результате тепловых колебаний решетки этот заряд может быть высвобожден в виде дырки e^+ или электрона e^- с образованием соответственно заряженной вакансии V_M^- или V_X^+ . Иными словами, эффективный заряд катионной вакансии V_M^- создается за счет нескомпенсированных отрицательных зарядов анионов X^- , окружающих эту вакансию.

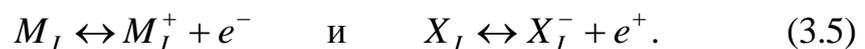
Процесс ионизации вакансий можно описать квазихимическими уравнениями:



Закон действия масс для квазихимических реакций (3.3) имеет следующий вид:

$$K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-]P}{[V_M]} \quad \text{и} \quad K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+]n}{[V_X]}. \quad (3.4)$$

Собственные атомы кристалла, оказавшиеся в междоузлиях, также могут ионизоваться в соответствии с квазихимическими уравнениями:



Вторая реакция (3.5) менее вероятна, поскольку присоединение электрона приводит к увеличению эффективного размера элемента Х, что затрудняет его размещение в междоузлии. Законы действия масс для квазихимических реакций (3.5) записываются по аналогии с формулами (3.4) для реакций (3.3).

3.3 Поверхностные дефекты

Межзеренные границы. Большинство кристаллических

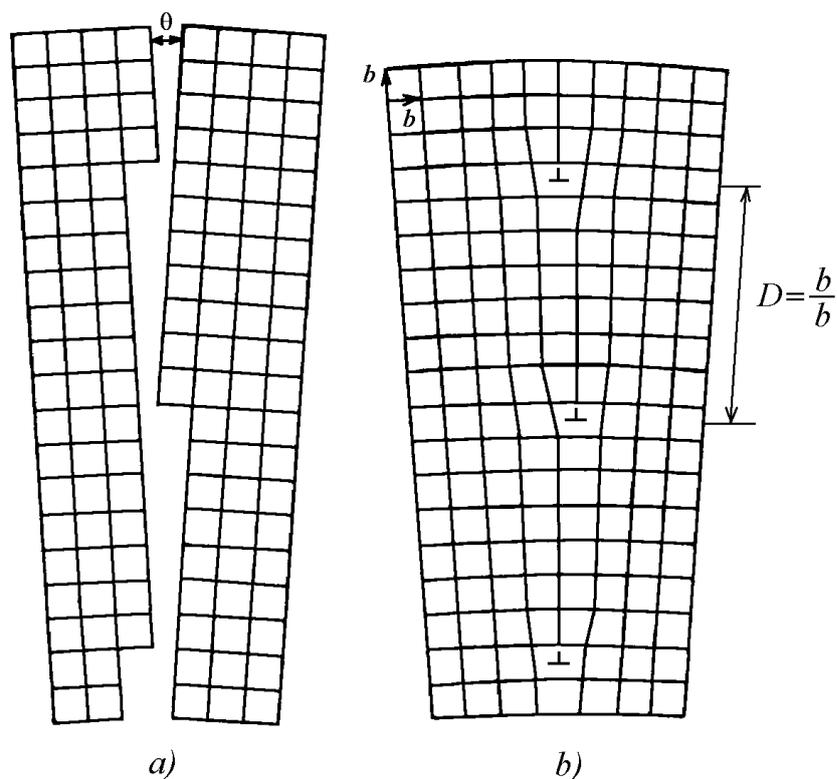


Рис. 3.2. Схема дислокационной структуры границы между кристаллами

материалов являются поликристаллами. Многие свойства поликристаллов определяются не столько свойствами отдельных зерен, сколько свойствами границ между зернами. В полупроводниковой технике используют в большинстве случаев монокристаллы, потому что свойства границ между зернами чаще всего невозпроизводимы и сильно отличаются от свойств отдельных зерен.

Граница зерна представляет собой переходную область между двумя соседними зернами, имеющими различную ориентацию в пространстве. Для полного определения характера и ориентации границы зерна требуется пять параметров. Три из них задают ориентацию второго зерна относительно системы координат, связанной с первым кристаллом, а два определяют ориентацию плоскости границы в этой системе.

Рассмотрим два простых кубических кристалла, которые имеют общую ось [001]. Различные ориентации этих зерен определяются их относительным поворотом на угол θ вокруг общей оси (рис. 3.2). Поверхность границы между зернами является плоскостью симметрии. Такая граница называется простой или наклонной. При

слиянии разориентированных зерен образуется бикристалл; в пограничной области наблюдается при этом два эффекта: рис. 3.2*a* – смещение атомов из их нормальных положений; рис. 3.2*b* – упругая деформация переходной области. Перестройка атомов, расположенных у границы, не может обеспечить сопряжение разориентированных относительно друг друга атомных сеток. Поэтому некоторые атомные плоскости, перпендикулярные к плоскости рис. 3.2, не проходят через весь кристалл, а заканчиваются на границе зерна и образуют линейные дислокации. Расстояние D между дислокациями определяется из выражения (при малых θ):

$$\frac{b}{D} = 2 \sin \frac{\theta}{2} \approx \theta. \quad (3.6)$$

В теории дислокации доказывается, что: 1) нет других физически реальных путей соединения разориентированных зерен, кроме образования расположенных в ряд дислокации; 2) дислокации этого ряда являются линейными, параллельными общей оси куба для двух зерен и имеют векторы Бюргерса.

Граница зерен, образованная рядом дислокации, является областью со значительно повышенной свободной энергией. Упругая энергия ряда дислокации на единицу площади границы зависит от угла θ :

$$E = E_0 (A - \ln \theta), \quad (3.7)$$

где A является постоянной, а E_0 зависит от типа дислокации. Для простой наклонной границы

$$E = \frac{Gb}{4\pi(1-\gamma)}; \quad A = \frac{4\pi(1-\gamma)V}{Gb^2}, \quad (3.8)$$

где G - модуль сдвига; γ - отношение Пуассона; V — константа, характеризующая энергию ядра дислокации.

Зависимость энергии наклонных границ от угла разориентации между зернами имеет вид, представленный на рис. 3.3. Поле напряжений дислокационной границы можно рассматривать как суперпозицию полей напряжений от составляющих ее дислокации, и поэтому границы должны притягивать примесные атомы и точечные дефекты и являться местами скопления примесей или стока и генерации точечных дефектов. В типичных случаях число примесных атомов, которое может скопиться у границ, составляет порядка 10^{14} см^{-2} . Это позволяет говорить о преимущественной сегрегации примесей вдоль межзеренных границ и утверждать, что эти границы

являются местами резкой неоднородности всех физических и физико-химических свойств кристаллов.

Двойники. При условиях, неблагоприятных для скольжения, пластическая деформация кристаллов может развиваться путем двойникования.

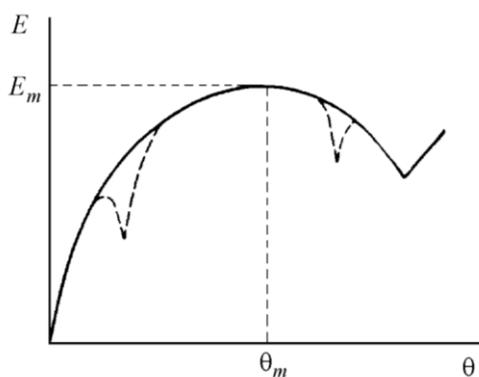


Рис. 3.3. Зависимость энергии границы от разориентации зерен

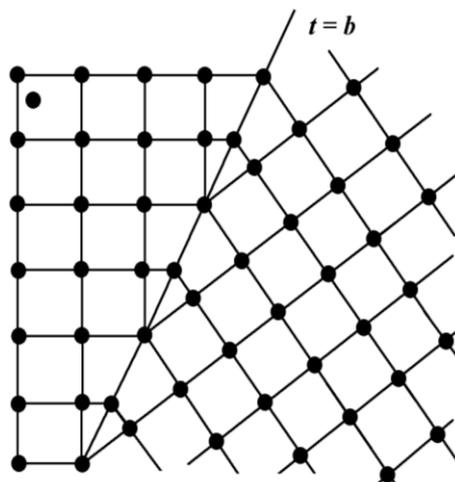


Рис. 3.4. Схема двойника

Двойникование представляет собой тип однородного сдвига, при котором две части кристалла становятся зеркальным отображением одна другой. Двойники в кристалле представляют собой нарушение, которое может быть получено взаимным зеркальным отображением двух частей решетки, расположенных по обе стороны от граничной плоскости (граница двойника) относительно заданной плоскости трансляции (плоскость двойникования). Часто границей двойника служит кристаллографическая плоскость, являющаяся плоскостью двойникования - когерентная двойниковая граница (рис. 3.4). Свободная поверхностная энергия когерентной двойниковой границы невелика. Группы из двух или нескольких сросшихся кристаллов называются кристаллическими двойниками, тройниками и т. д. В двойниках один кристаллический агрегат либо повернут относительно другого на 180° вокруг воображаемой прямой, либо связан с ним зеркальной плоскостью. Для двойников роста характерны входящие углы, которых нет в монокристаллах и присутствие которых, обуславливает быстрый рост дендритных лент из переохлажденных расплавов (например, производство дендритных лент германия, выращиваемых со скоростью 5 - 10 см/мин). В структуре алмаза плоскости $\{111\}$ являются единственно возможными когерентными двойниковыми границами; в германии двойники представляют собой очень тонкие пластинки (ламели), которые возникают

самопроизвольно в толще кристаллов, образующихся при неконтролируемой кристаллизации переохлажденного расплава.

Точечные дефекты поверхности. К точечным дефектам поверхности относятся изломы, адатомы, вакансии и точки выхода дислокаций на террасах и ступенях, а также дефекты атомного замещения на поверхности соединений. Одномерные дефекты включают в себя ступени и границы доменов. Коллективное

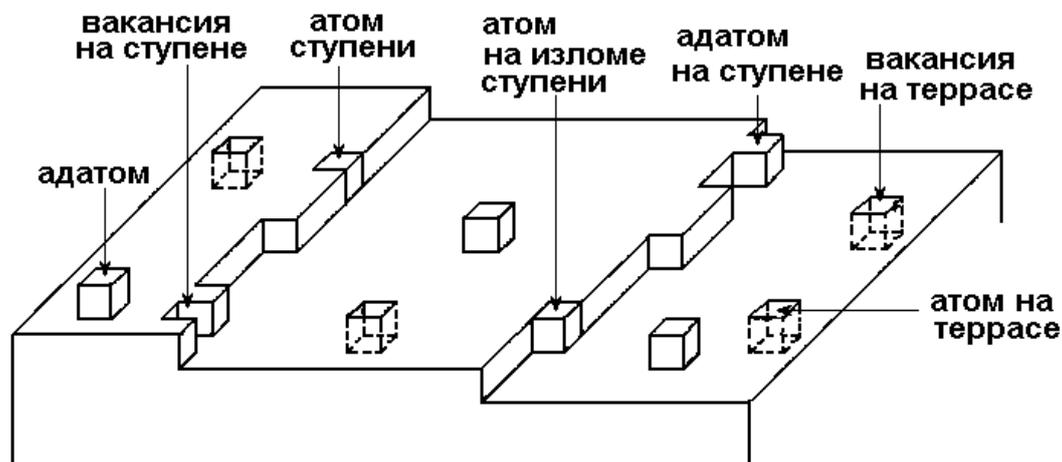


Рис. 3.5. Модель ТСИ, показывающая типичные дефекты поверхности [45]

действие поверхностных дефектов меняет структуру поверхности. Например, оплавление поверхности можно рассматривать как процесс дефектообразования, в который вовлечены почти все атомы поверхности. Даже в малых концентрациях дефекты играют решающую роль процессах, протекающих на поверхности.

Дефекты поверхности схематически иллюстрируются с помощью модели террас-ступеней-изломов (ТСИ) (*terrace-step-kink*, TSK). Модель ТСИ, показывает типичные атомные положения и дефекты на поверхности (см.Рис.3.5).

Согласно модели ТСИ, точечные дефекты могут быть подразделены на два типа: кинетически стабильные дефекты и термодинамически стабильные дефекты. Кинетически стабильные дефекты - это точки выхода дислокаций на поверхности. Термодинамически стабильные точечные дефекты, это адатомы и вакансии на террасах, а также изломы, адатомы и вакансии на ступенях. Они присутствуют на равновесной поверхности при любой температуре выше 0 К. Образование дефекта обусловлено перемещением атома из излома на ступени в другое положение. Энергия образования адатома может быть записана

$$\Delta E_a = E_a - E_c , \quad (3.9)$$

где E_a и E_c - энергия связи атома в положениях излома и адатома соответственно. Равновесная концентрация адатомов n_a при температуре T дается выражением

$$n_a = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right), \quad (3.10)$$

Образование вакансии на поверхности может быть представлено как удаление атома поверхности (разрыв пяти связей) и помещение его в излом на ступени (образование трех связей).

Выбор положения атома в изломе на ступени неслучаен, так как излом на ступени - это особое положение. Независимо от типа кристалла, атом в изломе на ступени имеет число связей, равное половине числа связей атома в объеме кристалла. Энергия атома в изломе равна половине энергии атома в объеме. Энергия сублимации кристалла также равна половине энергии атома в объеме.

Таким образом, изменение внутренней энергии, вызванное удалением атома из излома на ступени, равно теплоте сублимации, которая может быть измерена экспериментально и дает масштаб для энергий образования других точечных дефектов. Для более точного определения энергии дефектов необходимо учитывать релаксацию решетки вокруг дефекта.

Ступени, сингулярные и вицинальные поверхности. Атомарно гладкие поверхности называются *сингулярными поверхностями*. Поверхности, которые образуют малый угол θ с сингулярной поверхностью, называются *вицинальными поверхностями*. *Поверхностная энергия* кристалла, которую также называют *поверхностным натяжением* по аналогии с жидкостями, - это работа, которую надо совершить для создания поверхности кристалла единичной площади. При $T = 0$ К поверхностная энергия приблизительно равна полусумме энергий всех межатомных связей, которые надо разорвать, чтобы получить данную поверхность.

Ада́томы на поверхности играют определяющую роль в процессах, связанных с поверхностной диффузией. В зависимости от их происхождения адатомы могут быть *внешними* или *термическими*. Внешние адатомы - это адатомы, возникшие в неравновесных условиях, например, путем осаждения из газовой фазы. Эксперименты с такими адатомами позволяют получать информацию об энергии и путях диффузии адатомов.

Вакансии также играют важную роль в процессах поверхностной диффузии. Они имеют термическое происхождение.

Дефекты замещения на поверхности являются атомами другого компонента. Адсорбция адатомов другого сорта может приводить к формированию поверхностной фазы.

Дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхности оказывает сильное влияние на рост пленки из паровой фазы. Рост пленки происходит за счет присоединения атомов и спиральной ступени, возникающей вокруг выхода винтовой дислокации.

Доменные границы. Непрерывная область поверхности, занятая данной поверхностной фазой, называемая доменом поверхностной фазы имеет конечный размер. Обычно терраса состоит из нескольких доменов, разделенных доменными границами (доменными стенками). Формирование многодоменной структуры является следствием того, что зарождение новой фазы происходит независимо в нескольких точках поверхности.

Задачи для самостоятельной работы к главе 3

3.1. Какие дефекты могут возникать в кристалле? С чем связано возникновение того или иного дефекта?

3.2. а) Для образования вакансии в алюминии требуется энергия примерно 0,75 эВ. Сколько существует вакансий при комнатной температуре в состоянии термодинамического равновесия? При 550°С?

б) Для образования дефекта внедрения в алюминии требуется около 3 эВ. Рассчитать отношение n_i/n_v при комнатной температуре и при 550°С.

3.3. Используя модель ТСИ с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, напишите выражения для энергии формирования адатома на ступени и вакансии на ступени.

3.4. Используя построение Вульфа, определите равновесную форму трехмерного простого кубического ТСИ кристалла, учитывая взаимодействие,

(а) только между ближайшими соседями;

(б) между первыми и вторыми соседями.

3.5. Чем определяется скорость перемещения дефектов в кристаллах? Как зависит ток заряженных дефектов от напряженности электрического поля?

4. Кинетические и диффузионные процессы

В предыдущих главах были рассмотрены основные равновесные закономерности, лежащие в основе управления фазовыми, химическими и электрохимическими превращениями веществ и процессами образования дефектов в кристаллах полупроводников. Принципиальная возможность смещения термодинамического равновесия в нужном направлении выяснялась на основании знака изобарно-изотермического потенциала ΔG (или изохорно-изотермического потенциала ΔF) для рассматриваемого процесса. Однако практическая осуществимость процесса определяется не только термодинамическими факторами. Важную роль в этом, в частности при формировании скорости протекания процессов, играют существенно неравновесные закономерности, лежащие в основе диффузионной и химической кинетики.

Задача данной главы – последовательное рассмотрение физических явлений, возникающих при нарушении условий фазового и химического равновесия в применении к технологическим проблемам электроники, включая диффузионные и кинетические задачи вакуумной и полупроводниковой технологии.

4.1 Диффузия. Законы Фика

Феноменологическое описание диффузии укладывается в два закона Фика, которые представляют собой эмпирические утверждения, связывающие диффузионный поток вещества с градиентами концентрации. Для иллюстрации этих законов рассмотрим однофазный разбавленный бинарный сплав, компоненты которого неоднородно распределены по объему. Пусть концентрация примеси равна C . Концентрация является функцией координаты и времени; из-за наличия градиента концентрации возникает поток вещества. Первый закон Фика гласит, что поток диффундирующих объектов в данном направлении пропорционален градиенту концентрации в этом направлении, т. е. если J_1 — поток в направлении оси x_1 , то

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial C}{\partial x_1}, \quad (4.1)$$

где D_1 — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*. Отрицательный знак в уравнении (4.1) отражает то обстоятельство, что диффузия идет из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией. В кристаллах с

низкой симметрией, как было установлено, поток в направлении x_1 пропорционален также градиентам вдоль других осей координат. Таким образом, если через x_1, x_2, x_3 обозначить оси декартовой системы координат, то поток в направлении x_1 будет определяться обобщенным законом Фика:

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{12} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{13} \frac{\partial C}{\partial x_3}. \quad (4.2)$$

Аналогично потоки вдоль осей x_2 и x_3 равны

$$J_2 = -D_{21} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{22} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{23} \frac{\partial C}{\partial x_3}, \quad (4.3)$$

$$J_3 = -D_{31} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{32} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{33} \frac{\partial C}{\partial x_3}. \quad (4.4)$$

Величины D – обобщенные коэффициенты диффузии, связывающие поток с градиентом концентрации, т. е. величина $-D_{ij}$ равна потоку в направлении i , обусловленному единичным градиентом концентрации в направлении j .

Первый закон Фика можно записать в компактной форме при помощи векторных обозначений. Если $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ – три ортогональных единичных вектора в направлениях x_1, x_2 и x_3 , то вектор потока имеет вид:

$$\mathbf{J} = J_1 \mathbf{i}_1 + J_2 \mathbf{i}_2 + J_3 \mathbf{i}_3. \quad (4.5)$$

Определим также тензор второго ранга коэффициентов диффузии \mathbf{D} с компонентами D_{ij} :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Используя определения (4.5) и (4.6), запишем первый закон Фика, выражаемый уравнениями (4.1) – (4.3), в виде

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \cdot \nabla C. \quad (4.7)$$

Второй закон Фика вытекает из первого, если воспользоваться уравнением непрерывности, которое имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \mathbf{J} = 0. \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) представляет собой закон сохранения вещества, записанный в математической форме, и утверждает, что любое изменение концентрации в каждом элементе объема есть результат различия в величине потоков вещества, втекающих и вытекающих из этого элемента объема.

Подставляя уравнение (4.7) в (4.8), получаем следующую обобщенную запись второго закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \mathbf{D} \cdot \nabla C. \quad (4.9)$$

Экономичность записи в векторных обозначениях хорошо видна, если представить уравнение (4.9) в развернутом виде. В случае, когда коэффициенты диффузии не зависят от концентрации, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_2} + D_{13} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_3} + D_{21} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2 \partial x_1} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} + \\ & + D_{23} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2 \partial x_3} + D_{31} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3 \partial x_1} + D_{32} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3 \partial x_2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3^2}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) записано в произвольной системе координат, единичные векторы которой суть $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$. Однако всегда можно выбрать такую систему координат, в которой все недиагональные компоненты D_{ij} тензора (4.6) равны нулю. Предположим, что это сделано, тогда матрица D_{ij} оказывается диагональной:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Величины D_1, D_2 и D_3 называются *главными коэффициентами диффузии*, а соответствующие координатные оси $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ — *главными осями тензора коэффициентов диффузии*.

В изотропных и обладающих кубической симметрией системах $D_1 = D_2 = D_3$ законы Фика принимают исключительно простой вид, особенно если коэффициент диффузии — величина постоянная (не зависящая от координаты), тогда имеем

$$\mathbf{J} = -D \cdot \nabla C, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C. \quad (4.13)$$

Основная ценность полученных уравнений заключается в том, что, используя их, можно рассчитать распределение диффундирующих объектов во времени и пространстве. Так, если известны начальные и граничные условия, уравнение (4.13) можно решить и определить неизвестную функцию $C(\mathbf{r}, t)$. Также можно установить, какие экспериментальные условия отвечают наиболее простым решениям уравнения (4.13), что позволяет определить коэффициент диффузии из эксперимента.

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по следующему закону

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (4.14)$$

где E – энергия активации процесса. На рис. 5.1 показаны экспериментальные результаты по диффузии углерода в α -железе при $E = 0,87$ эВ и $D_0 = 0,020$ см²/сек.

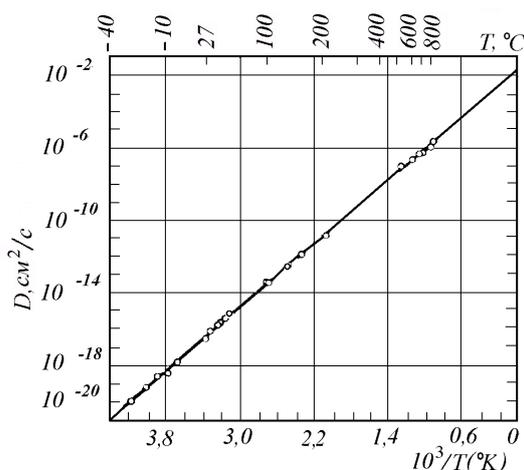


Рис. 4.1. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в α -железе

экспериментальные результаты по диффузии углерода в α -железе при $E = 0,87$ эВ и $D_0 = 0,020$ см²/сек.

Для того чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный барьер, созданный его соседями. Рассмотрим диффузию примесных атомов по междоузельным положениям; полученные результаты будут применимы и для случая диффузии вакансий. Если высота потенциального барьера равна E , то атом лишь в какую-то часть периода, пропорциональную

$\exp(E/k_B T)$ имеет достаточную тепловую энергию для того, чтобы преодолеть барьер. Квантовое туннелирование через потенциальный барьер обычно существенно для самых легких ядер. Если ν – собственная частота колебаний атома, то для вероятности p , что в течение секунды атом будет обладать тепловой энергией, достаточно большой для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, приближенно можно написать:

$$P \approx \nu \exp(-E/k_B T). \quad (4.15)$$

За одну секунду атом ν раз «ударяется» о потенциальный барьер, и вероятность того, что он преодолет его при одном из соударений, равна $-E/k_B T$. Величина p называется также *частотой перескоков*. Частоты ν имеют значения порядка 10^{14} Гц.

Рассмотрим две параллельные плоскости примесных атомов, расположенные в междоузельных положениях. Расстояние между плоскостями равно постоянной решетки a . В одной плоскости расположено S примесных атомов, а в другой $S + a \frac{dS}{dx}$. Результирующее число атомов, пересекающих промежуток между плоскостями в одну секунду, равно $\approx -pa \frac{dS}{dx}$. Если N — полная концентрация примесных атомов, то $S = aN$ на 1 см^2 плоскости. Диффузионный поток теперь можно записать следующим образом:

$$J_N \approx -pa^2 \frac{dN}{dx}. \quad (4.16)$$

Приравнивая (4.16) и (4.13) и используя выражение (4.15), получаем для D выражение в форме

$$D = \nu a^2 \exp(-E/k_B T). \quad (4.17)$$

аналогичной (4.14), где $D_0 = \nu a^2$.

Если атомы примеси заряжены, то, зная коэффициент диффузии и используя соотношение Эйнштейна $k_B T \mu = qD$, можно найти ионную подвижность μ и проводимость σ по следующим формулам:

$$\mu = (q\nu a^2 / k_B T) \exp(-E/k_B T), \quad (4.18)$$

$$\sigma = Nq\mu = (Nq^2 \nu a^2 / k_B T) \exp(-E/k_B T). \quad (4.19)$$

Здесь N — концентрация ионов примеси, имеющих заряд q .

В температурной области, в которой число вакансий определяется числом двухвалентных металлических ионов, относительное количество вакансий не зависит от температуры. В этой области наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/k_B T$ дает нам E_+ — энергию активации, необходимую для того, чтобы вакансии положительных ионов преодолели потенциальный барьер. При комнатной температуре частота «перескоков» порядка 1 сек^{-1} (прыжок в секунду), а при $100 \text{ }^\circ\text{K}$ — порядка $10^{-25} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом,

мы видим, что при низких температурах диффузия протекает крайне медленно.

Для относительного количества вакансий в температурной области, в которой концентрация дефектов определяется тепловой генерацией, можно записать следующее выражение:

$$f \approx \exp(-E_f / k_B T), \quad (4.20)$$

где E_f — энергия образования пары вакансий, согласно теории дефектов по Шоттки и Френкелю. Здесь наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/k_B T$ должен быть согласно (4.18) и (4.20) равен $E_+ + E_f/2$. Из экспериментальных результатов, полученных в различных температурных областях, можно определить энергию образования пары вакансий E_f и энергию активации E_+ .

Прямые измерения коэффициента диффузии можно провести методом радиоактивных индикаторов; для этого надо исследовать ход изменения некоторого исходного распределения радиоактивных ионов во времени и по объему образца. Полученные таким образом коэффициенты диффузии можно сравнить со значениями, найденными из измерений ионных проводимостей. Было установлено, что в пределах точности измерений две эти группы значений не согласуются между собой. Это, возможно, указывает на наличие какого-то механизма диффузии, не связанного с переносом заряда. К таким процессам относится, например, диффузия пар вакансий разного знака, а также диффузия таких связанных комплексов, как, например, двухвалентный ион с вакансией.

При диффузии, обусловленной перемещением вакансии, должно существовать небольшое различие между коэффициентом диффузии, измеренным с помощью радиоактивных атомов, и коэффициентом, вычисленным из измерений ионной проводимости.

Коэффициент диффузии для радиоактивных атомов меньше, чем для вакансий. Предположим, что радиоактивный атом перепрыгнул вперед и обменялся местами с вакансией. Теперь радиоактивный атом уже не случайным образом расположен относительно вакансии, которая находится прямо позади атома. Имеется, следовательно, вероятность того, что радиоактивный атом перепрыгнет назад и займет вакантный узел.

Самодиффузия в одноатомных металлах осуществляется обычно путем перемещения вакансий. *Самодиффузия* — это диффузия атомов исходного металла, а не атомов примесей. Согласно вычислениям Хантингтона энергия активации, необходимая для осуществления процесса самодиффузии в меди, лежит в интервале от 2,4 до 2,7 эВ для диффузии по вакансиям и от 5,1 до 6,4 эВ для диффузии по междоузлиям. Наблюдаемые значения составляют 1,7-2,1 эВ.

Таким образом, энергии миграции в металлах часто по порядку величины равны 1 эВ, а эффективные частоты обычно по порядку величины равны 10^{13} с^{-1} . Это означает, что при температуре 1000 К междоузельные атомы или вакансии совершают около 10^8 скачков за 1 с. Это число быстро убывает с уменьшением температуры.

4.2 Термоактивационные процессы. Закон Аррениуса

В задачах управления фазовыми, химическими и структурными превращениями веществ ранее рассматривалось смещение термодинамического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье в результате внешних воздействий и выяснялась возможность протекания процессов при нарушении равновесных условий в системе. Однако не изучались закономерности развития неравновесных процессов во времени, что является предметом нижеследующего рассмотрения.

Нарушение фазового равновесия. Как известно, любая гетерогенная многокомпонентная система с химически пассивными компонентами находится в условиях фазового равновесия, если все фазы имеют одинаковые температуру и давление ($T=\text{const}$ и $P=\text{const}$) и для каждого i -го компонента его химический потенциал (или электрохимический потенциал для заряженных частиц) одинаков во всех равновесных фазах ($\mu_i = \text{const}$, $i = 1, 2, \dots, K$).

Следовательно, нарушение термодинамического равновесия между фазами возможно лишь в условиях неоднородного распределения температуры $T(r)$, давления $P(r)$ и химических потенциалов $\mu_i(r)$, характеризующихся соответствующими градиентами, а именно, $\text{grad}T(r) \neq 0$, $\text{grad}P(r) \neq 0$ и $\text{grad} \mu_i(r) \neq 0$. В нестационарных условиях все эти величины зависят также от времени t , не указываемого здесь для упрощения записи. Ненулевые градиенты являются движущей силой процессов массопереноса (или массоотдачи) и теплопереноса (или теплоотдачи). Проявляются эти неравновесные процессы в виде потоков частиц (или массы) и тепла, направление которых таково, что при выключении внешних воздействий они стремятся вернуть систему в равновесное состояние.

Оставляя в стороне тепловые процессы, как малосущественные для дальнейшего рассмотрения, запишем *плотность потока частиц* i -го компонента в форме векторной величины

$$J_i = \alpha_i^T \text{grad} T + \alpha_i^P \text{grad} P + \alpha_i^\mu \text{grad} \mu_i, \quad (4.21)$$

содержащей в общем случае аддитивные вклады от каждого из трех градиентов с соответствующими коэффициентами пропорциональности.

Такой поток, учитывающий линейные вклады градиентов, называют *диффузионным потоком*, а физические процессы, обеспечивающие эти три вклада, носят название *термодиффузии* ($\alpha_i^T \text{grad}T$), *бара-диффузии* ($\alpha_i^P \text{grad}P$) и *концентрационной диффузии* ($\alpha_i^\mu \text{grad} \mu_i$). Последнее название связано с тем обстоятельством, что химический потенциал i -го компонента определяется его концентрацией c_i , а именно:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln a_i \equiv \mu_i^0 + kT \ln \gamma_i c_i. \quad (4.22)$$

Здесь химический потенциал отнесен к одной частице (с заменой $R = kN_A$ на k), при этом $a_i = \gamma_i c_i$ — активность i -го компонента и γ_i — коэффициент активности, зависящий в общем случае от концентраций c_j ($j = 1, 2, \dots, K$) всех компонентов системы.

На практике вклады термодиффузии и бародиффузии обычно играют малозначительную роль и могут быть опущены в (4.21) по сравнению с концентрационной диффузией, которая в этом случае называется просто *диффузией*. Известно, что при неоднородном распределении химического потенциала $\mu(r)$ происходит переход частиц i -го сорта из области с большим значением μ_i , в область с меньшим его значением. В то же время градиент химического потенциала всегда направлен в сторону его возрастания, что дает $\alpha_i^\mu = -|\alpha_i^\mu| < 0$. Это позволяет, используя выражение (4.22) и равенство $\text{grad} \mu_i = (d\mu_i/dc_i) \text{grad} c_i$, записать *плотность диффузионного потока* (4.21) в виде

$$J_i = -D_i \text{grad} c_i, \quad (4.23)$$

где $D_i = |\alpha_i^\mu| (kT/c_i)(1 + d \ln \gamma_i / d \ln c_i)$ — *коэффициент диффузии*, имеющий размерность $\text{см}^2/\text{сек}$. В общем случае коэффициент диффузии для любого i -го компонента является функцией температуры и концентраций всех компонентов, так как для многокомпонентных систем $\gamma_i = f(T, c_1, c_2, \dots, c_k)$. Однако при небольших пространственных неоднородностях в сильно разбавленных растворах пренебрегают зависимостью от концентраций и учитывают лишь температурную зависимость $D_i(T)$.

Известно, что для газов эта зависимость обычно имеет вид $D(T) = D_0(T/298)^m$, где $m = 1,5-2$ и по порядку величины $D_0 = 0,1-1,0 \text{см}^2/\text{сек}$. Для жидкостей и твердых тел температурная зависимость $D(T)$

определяется, как увидим ниже, законом Аррениуса (4.32) и по порядку величины $D=10^{-6}$ - 10^{-4} см²/сек для жидкостей и $D=10^{-13}$ - 10^{-7} см²/сек для твердых тел.

Согласно выражению (4.23), диффузионный поток вещества всегда вытекает из области с большей концентрацией соответствующих частиц и стремится выровнять их пространственное распределение.

Нарушение химического равновесия. В гетерогенной системе обратимая химическая реакция записывается в обобщенной форме как

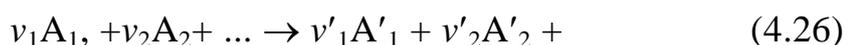


где A_n и A_k — химические символы реагентов, условно названных начальными и конечными, а ν_n и ν_k — соответствующие им стехиометрические коэффициенты. Как известно, термодинамическое равновесие в этом случае обеспечивается, в дополнение к изобарно-изотермическим условиям $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, требованием обращения в нуль изобарного потенциала реакции ($\Delta G = 0$), из которого следует равенство, накладываемое на химические потенциалы реагентов:

$$\sum_i \nu_i \mu_i \leftrightarrow \sum_k \nu_k \mu_k . \quad (4.25)$$

При нарушении условия (4.25) обратимая химическая реакция (4.24) смещается в ту или иную сторону в зависимости от знака изобарного потенциала ΔG , вычисляемого на основании уравнения изотермы Вант-Гоффа (2.43): при $\Delta G < 0$ возможно протекание реакции слева направо, а при $\Delta G > 0$ — справа налево.

Рассмотрим одностороннюю реакцию, протекающую слева направо, которую в отличие от (4.24) более удобно для последующего изложения записать в виде



Процесс превращения начальных реагентов A_i в конечные продукты A'_i протекает нестационарно, развиваясь во времени. Кинетическими величинами, характеризующими химический процесс, в данном случае являются мгновенные значения концентраций для участников реакции. Скорость изменения этих величин во времени определяет скорость химической реакции $r(t)$. Эту величину можно оценивать либо по убыли концентрации

$c_{A_i}(t)$ любого из начальных реагентов (нештрихованных), либо по прибыли концентрации $c_{A_i}(t)$ любого из продуктов реакции (штрихованных), так как они жестко связаны между собой следующим соотношением стехиометричности:

$$-\frac{1}{v_1} \frac{dc_{A_1}(t)}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{dc_{A_2}(t)}{dt} = \dots = \frac{1}{v'_1} \frac{dc_{A_1}(t)}{dt} = \frac{1}{v'_2} \frac{dc_{A_2}(t)}{dt} = \dots (4.27)$$

На этом основании определяем скорость химической реакции (4.26) по i -му реагенту как

$$r(t) = -\frac{dc_{A_i}(t)}{dt} \text{ (моль/см}^3 \text{ сек)} \quad (4.28)$$

Согласно основному постулату химической кинетики, скорость реакции, протекающей слева направо, пропорциональна произведению концентраций исходных реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$r(t) = kc_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots \equiv k(T) \prod_i c_{A_i}^{v_i}(t) \quad (4.29)$$

Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции постоянен при неизменной температуре и по этой причине называется константой скорости реакции. Эта константа, как увидим ниже, является в соответствии с законом Аррениуса функцией температуры $k(T)$ и характеризует кинетику химического процесса, под которой понимают закономерность развития процесса во времени. Согласно определению, константа скорости равняется реальной скорости реакции при единичной концентрации каждого из исходных веществ.

Подстановка формулы (4.28) в левую часть основного постулата химической кинетики (4.29) дает уравнение, называемое кинетическим уравнением химической реакции.

Следует отметить, что присутствие стехиометрических коэффициентов v_i в формуле (4.29) оправдано лишь в двух случаях: для простых реакций, протекающих в одну стадию, и для квазиравновесных реакций, протекающих в условиях, близких к равновесным. В общем случае сложная реакция протекает по разветвленному пути, выискивая промежуточные стадии с наибольшей скоростью протекания для того, чтобы обеспечить высокую вероятность достижения конечного состояния. В этом

случае уравнение (4.29) содержит на месте стехиометрического коэффициента v_i другой численный коэффициент n_i - , называемый порядком реакции по данному компоненту. Каждый из коэффициентов n_i подлежит специальному экспериментальному нахождению. Суммарная величина $n = \sum_i n_i$ определяет порядок реакции в целом. По этому признаку различают химические реакции первого порядка (типа $A \rightarrow B + C + \dots$), второго порядка (типа $A + B \rightarrow C + D + \dots$) и т. д., для которых кинетическое уравнение соответственно имеет вид

$$r(t) \equiv -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T)c_A(t), \quad r(t) \equiv -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T)c_A(t)c_B(t) \text{ и т.д.} \quad (4.30)$$

В выражениях (4.30) порядок реакции отождествлен с ее молекулярностью, определяемой как число $v = \sum_i v_i$ молекул, одновременно участвующих в акте химического взаимодействия. Равенство $n = v$ часто используется на практике, хотя из вышесказанного ясно, что его применимость ограничена лишь простыми и квазиравновесными реакциями.

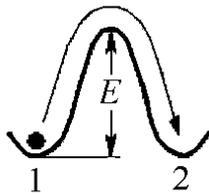


Рис.4.2. К определению энергии активации E для термоактивационного процесса

Рассмотренные выше неравновесные процессы - диффузионный и кинетический — на элементарном уровне обусловлены переходом частиц из одного состояния в другое с преодолением потенциального барьера высотой E , изображенного на рис. 4.2. Вероятность w перехода частицы из состояния 1 в состояние 2 зависит от температуры T и определяется обычной больцмановской экспонентой:

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.31)$$

где w_0 и E — постоянные величины, характерные для рассматриваемого неравновесного процесса. Высота потенциального барьера E , разделяющего соседние положения частицы, называется энергией активации соответствующего процесса.

Из общих энергетических соображений можно утверждать, что вероятность (4.31) определяет процессы как диффузионного перемещения частиц, так и химической кинетики. В связи с этим

следует ожидать, что величины D и k , характеризующие эти процессы, должны иметь экспоненциальную зависимость от температуры, аналогичную (4.31), а именно:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.32)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.33)$$

Отсюда видно, что чем больше энергия активации E для диффузионного или химического процесса, тем меньше величина коэффициента диффузии D или константы скорости k и тем сильнее они изменяются с изменением температуры. Выражения (4.32) и (4.33) определяют так называемый закон Аррениуса, а процессы, подчиняющиеся этому закону, называются термоактивационными. Для обоих процессов энергия активации, введенная как высота потенциального барьера, всегда положительна. Это означает, что с ростом температуры коэффициенты $D(T)$ и $k(T)$ всегда возрастают. Это определяет и название термоактивационного процесса, поскольку повышение температуры увеличивает вероятность преодоления частицами энергетического барьера и тем самым активизирует протекание неравновесного процесса.

4.3 Атомные механизмы поверхностной диффузии

Следует отметить, что ранее, до освоения техники сканирующей туннельной микроскопии, прямое наблюдение процесса диффузии было невозможно. Основным методом определения коэффициента диффузии служил метод измерения профиля, заключающийся в изучении размытия изначально резкого профиля концентрации адсорбата. Позднее появилась возможность прямого наблюдения за движением атомов. Эксперименты, позволяющие прямо наблюдать случайные движения отдельных атомов и определять собственный коэффициент диффузии основываются на методах полевой ионной и сканирующей туннельной микроскопии.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют, что поверхностная диффузия может протекать за счет различных атомных механизмов [45]. Выделяют следующие механизмы диффузии: прыжковый механизм, механизм атомного обмена, механизм туннелирования, вакансионный механизм, поверхностная диффузия кластеров

Прыжковый механизм. Элементарным актом диффузионного механизма, является термически активированный перескок адатома из одного равновесного адсорбционного положения в другое. Хотя прыжковым механизмом - простейший из возможных механизмов, он дает правильное общее описание самодиффузии и гетеродиффузии в реальных системах. Следует отметить, что физика, стоящая за прыжковой диффузией, не столь простая, как это может показаться с первого взгляда.

В качестве примера можно привести данные [46], которые

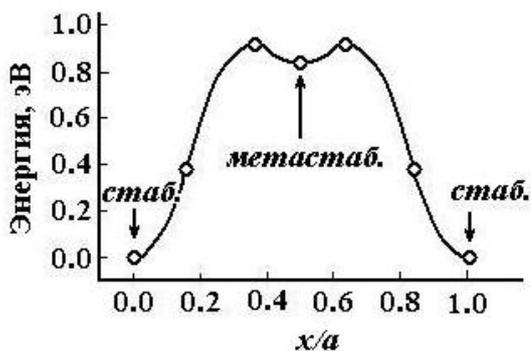


Рис. 4.3. Форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями адатомов азота. Энергия максимума 0,91 эВ. Энергия метастабильного состояния 0,83 эВ. Стабильное (междоузлие) и метастабильное (седловая точка) состояние адатома азота указано стрелками [46].

показывают, что диффузия азота сопровождается возмущением решетки Fe (100). Другой результат - это обнаружение присутствия мелкого метастабильного минимума в мостиковом положении, которое соответствует седловой точке для диффузионного перескока. На рисунке 4.3 представлена форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями атома азота в решетке железа.

Механизм атомного обмена. Механизм обмена местами или атомного

обмена, включает в себя диффузионный обмен местами адатома и атома поверхности. В этом механизме (рис. 4.4) адатом замещает атом

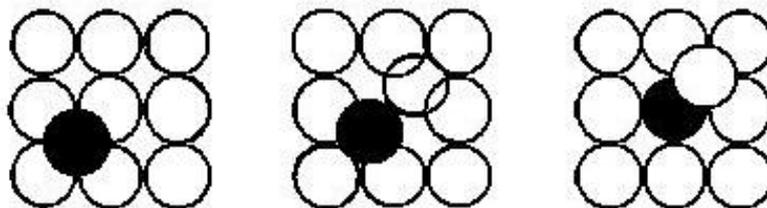


Рис. 4.4. Схема механизма атомного обмена [45]

подложки, а высвободившийся атом подложки переходит в соседнее положение адатома. Во время атомного обмена все атомы сохраняют большое количество связей с соседними атомами, и поэтому в некоторых случаях этот механизм оказывается энергетически более

предпочтительным, чем простой перескок адатома через мостиковое положение. Если адатомом является чужеродный атом, то атомный обмен приводит к тому, что адатомом становится атом подложки.

Механизм обмена положений между адатомом и атомом подложки наблюдался в ряде гетеросистем (например, для Pt на Ni(110) [45]). Следует отметить, что если атомный обмен происходит в гетеросистеме, то миграция атомов адсорбата на большие расстояния невозможна. Вместо этого атомный обмен приводит к образованию сплава на атомарном уровне.

Механизм туннелирования. Если диффундирующая частица имеет малую массу, а диффузионный барьер невелик, то частица может туннелировать через барьер и ее миграция будет происходить по механизму квантового туннелирования. Механизм туннелирования может доминировать над классическим прыжковым механизмом при низких температурах. Очевидный кандидат для наблюдения туннельной диффузии - это водород на поверхности металлов. Действительно, диффузия по механизму туннелирования была обнаружена с помощью полевой ионной

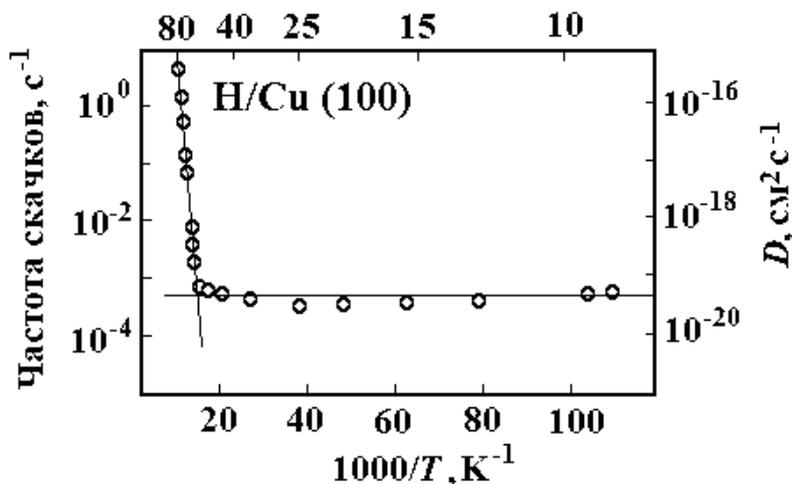


Рис. 4.5. Диффузия водорода на поверхности меди. Классическая диффузия Н на Сu (Аррениусовская зависимость) при температурах выше 60 К. Квантовая диффузия Н на Сu при температурах ниже 60 К. [46]

микроскопии для Н на W(110) [47] и с помощью сканирующей туннельной микроскопии для Н на Cu(100) [48]. В последней работе изучалась диффузия одиночных атомов водорода. Скорость перескока атомов водорода (которые были видны на СТМ изображениях как небольшие темные пятна) измеряли как функцию температуры. Полученные зависимости представлены на рис. 4.5. На правой оси рис. 4.5 представлен коэффициент диффузии, который связан с частотой ν перескоков уравнением

$$D = \frac{a^2 v}{4}, \quad (4.34)$$

где постоянная решетки $a = 2,55 \text{ \AA}$. Как видно из данных рисунка 4.5, при температурах выше 60 К, когда атомы водорода имеют достаточно энергии, чтобы преодолеть диффузионный барьер, преобладает классическая прыжковая диффузия, которая описывается зависимостью Аррениуса с $v = 10^{12,9 \pm 0,3}$ и $E_{diff} = (0,197 \pm 0,04) \text{ эВ}$. При температурах ниже 60 К миграция осуществляется по механизму квантового туннелирования со скоростью, практически не зависящей от температуры.

Вакансионный механизм. Миграция атомов внутри заполненного атомного поверхностного слоя (то есть в случае когда подавляющее большинство атомных посадочных мест занято) часто управляется образованием и миграцией вакансий, другими словами, протекает по *вакансионному механизму*. СТМ метод в редких случаях позволяет наблюдать движение вакансий непосредственно [49].

Гетеродиффузия по вакансионному механизму наблюдалась для атомов In и Pd, встроенных в верхний атомный слой поверхности Cu(100) [50]. Было определено, что скорость перескоков атомов определяется концентрацией естественных вакансий и их подвижностью. Согласно оценке [50] при комнатной температуре концентрация вакансий на поверхности Cu(100) $\sim 10^{-10}$, а частота их перескоков $\sim 10^8 \text{ Гц}$

Поверхностная диффузия кластеров. В ходе миграции



Рис. 4.6. Энергия активации диффузии кластеров Pt на Pt(111) как функция размера кластера

отдельные атомы могут сблизиться друг с другом и при наличии взаимного притяжения образовать стабильный кластер. В зависимости от многих обстоятельств кластер может содержать от двух атомов (димер) до сотен атомов (островок). Динамика кластеров включает два аспекта: перераспределение атомов внутри кластера и диффузию кластеров. Поверхностная диффузия кластеров характеризуется перемещением центра масс

кластера. В этом отношении миграцию кластеров можно рассматривать так же, как и миграцию одиночных адатомов. Многочисленные

экспериментальные наблюдения показывают, что обычно чем больше кластер, тем менее он подвижен. Данные на рис. 4.6 [51] показывают, что в этом случае энергия активации миграции кластеров монотонно увеличивается с ростом размера кластера.

Следует отметить, что уменьшение подвижности с ростом размера кластера - это общая тенденция. Однако заметные отклонения от нее могут иметь в отдельных системах, когда форма кластера также влияет на подвижность кластеров. Например, осцилляторный характер зависимости коэффициента диффузии от размера кластера был зарегистрирован для кластеров Rh on Rh(100). В этой системе для кластеров компактной формы наблюдались более высокие величины энергии активации.

Разнообразие и сложность процессов диффузии, естественно, выше, когда диффундирующие частицы - это кластеры, а не одиночные атомы. В зависимости от конкретных условий движение кластеров может происходить различными способами, поэтому было предложено много различных механизмов движения кластеров. Некоторые из них рассмотрены ниже. Все предложенные механизмы можно разделить на два основных типа [51]:

- индивидуальные механизмы, когда перемещение всего кластера является результатом независимого движения отдельных атомов, из которых состоит кластер;
- коллективные механизмы, когда перемещение кластера происходит за счет одновременного коррелированного перемещения, по крайней мере, нескольких атомов кластера.

В большинстве случаев механизм не может быть определен прямо. Экспериментальные методы, такие как полевая ионная микроскопия и сканирующая туннельная микроскопия, позволяют получать «снимок» кластера до и после диффузионного события, но не позволяют зафиксировать коротко живущее переходное состояние. Поэтому о механизме диффузии обычно судят по непрямым данным, таким как величина активационного барьера, зависимость подвижности от размера кластера, изменение формы кластера в ходе диффузии.

Задачи для самостоятельной работы к главе 4

4.1. Внутри твердого тела диффундирует вещество, нанесенное на его поверхность в виде тонкого слоя (выпариванием раствора).

а) Показать, что по истечении времени t концентрация C примесных атомов в твердом теле зависит от расстояния X от поверхности следующим образом:

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-X^2/4Dt}.$$

б) Построить график этого уравнения.

в) Найти значение X , при котором равна нулю кривизна графика зависимости C от X .

г) Оценить относительное количество атомов, которые продиффундировали по крайней мере на удвоенное среднеквадратичное расстояние.

4.2. В твердом теле с поперечным сечением, равным единице, происходит одномерная диффузия атомов примеси вдоль оси x . Показать, что скорость изменения концентрации C в элементарном слое толщиной dx определяется как

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

4.3. В приведенной таблице представлены данные о диффузии радиоактивного серебра в сплав серебра с индием (16,7% In).

Таблица

Глубина проникновения, 10^{-4} м	Удельная радиоактивность. произвольные единицы	Глубина проникновения, 10^{-4} м	Удельная радиоактивность. произвольные единицы
0	600	3.29	88
0.84	540	3.76	50
1.32	450	4.25	25
1.83	360	4.70	12
2.30	250	5.20	5
2.79	160	5.68	2

Диффузионный отжиг проводился при $728,5^\circ \text{C}$ в течение $5,9 \cdot 10^4$ с. Рассчитать коэффициент диффузии D для этих условий.

4.4. На основании экспериментальных данных были определены значения коэффициентов диффузии цинка в монокристаллах чистой меди:

T, K	1322	1253	1176	1007	878
$D, \text{m}^2/\text{с}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$1.6 \cdot 10^{-16}$

По этим данным рассчитать энергию активации E и частотный фактор D_0 .

4.5. Для повышения износостойкости поверхности стальных деталей, работающих в условиях сильного износа, их обычно предварительно выдерживают определенное время при высокой температуре в среде, содержащей углерод. В течение этого времени углерод диффундирует в подповерхностный слой стали. Этот науглероженный слой подвергается дальнейшей термообработке при более низких температурах. В итоге образуется твердый слой с износостойкой поверхностью (цементированный слой). Коэффициент диффузии углерода в сталь определяется формулой

$$D = 0.12 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-32000 \text{ кал/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Сколько нужно времени для образования цементированного слоя толщиной 0,5 мм на стальном стержне радиусом 2 см при температуре диффузионного отжига 925° С?

5. Поверхностные явления

5.1 Поверхностная энергия

Поверхностное натяжение. Вещество может существовать в различных агрегатных состояниях только при наличии поверхностного натяжения на границе между частями вещества, находящегося в этих различных состояниях. При поверхностном натяжении, равном нулю, свойства фаз становятся тождественными, и вещество переходит в критическое состояние; данная фаза может существовать как таковая только до тех пор, пока поверхностное натяжение на ее границе с любой другой фазой не равно нулю.

Условия равновесия фаз и процессы фазовых переходов в сильной мере зависят от величины поверхностного натяжения.

Всякая поверхность раздела является физической границей, и ее образование требует затраты определенной работы. Эту работу, отнесенную к единице поверхности, называют поверхностным натяжением.

Если некоторое количество жидкости A поместить в другую жидкость B , одинаковую с ней по плотности и не смешивающуюся с ней, т. е. устранить действие силы тяжести для жидкости A , то она под действием сил поверхностного натяжения примет форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии – форму шара.

Точно так же кристалл, находящийся в равновесии со своим расплавом или раствором, принимает такую форму многогранника, при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение при данном объеме.

Кристалл принимает форму многогранника, а не шара потому, что поверхностная энергия его различных граней неодинакова. Если при изменении условий кристаллизации значения поверхностной энергии разных граней кристалла изменяются не в одинаковое число раз, то форма кристалла тоже меняется. Это может произойти при изменении температуры, при адсорбции на гранях различных примесей и т. д.

Поверхностное натяжение возникает вследствие того, что силы сцепления, действующие на атомы или молекулы поверхностного слоя со сторон частиц, находящихся внутри тела, не уравновешиваются: вне тела нет сцепленных с ним частиц (если же данное тело соприкасается с другими, то силы, действующие извне, отличаются по величине от сил, направленных внутрь). Очевидно, равнодействующая сил, стремящихся втянуть частицу внутрь тела, при прочих равных условиях тем больше, чем больше силы сцепления. Следовательно, чем больше силы сцепления и больше

энергия связи частиц, тем больше и коэффициент поверхностного натяжения.

Величина изменения свойств при переходе через поверхность раздела определяется свойствами обеих фаз, т. е. природой и характером взаимодействия образующих их частиц. Поэтому физическая граница раздела должна характеризоваться наличием некоторого нормального к поверхности раздела градиента плотности или иных экстенсивных свойств. Протяженность области существования этого градиента можно принять за толщину поверхностного слоя.

О поверхностном натяжении веществ с химической связью одного и того же типа можно судить по теплоте их испарения, температурам плавления и твердостям: чем выше теплота испарения, температура плавления и твердость, тем выше при прочих равных условиях силы и энергии связи в кристалле и больше поверхностное натяжение. Так, например, поверхностное натяжение ртути (при 20° С) – 470, цинка – около 650, железа – около 1200 и молибдена – около 1500 *дин/см*.

Атомы (ионы) поверхностных слоев двух соприкасающихся между собой конденсированных фаз *A*, *B* (твердых или жидких) находятся в иных условиях, чем атомы на поверхности твердой или жидкой фазы, соприкасающейся с газовой фазой.

Следовательно, и поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз *A* и *B* будет в этом случае намного ниже, чем поверхностное натяжение фаз *A* или *B* по отношению к газовой фазе. Это уменьшение поверхностного натяжения, очевидно, определяется близостью типов связи в соприкасающихся фазах и сходством во взаимном расположении атомов (ионов) на соприкасающихся поверхностях фаз *A* и *B*. При соприкосновении веществ, в которых господствуют силы химической связи разного типа, поверхностное натяжение должно быть выше, чем при соприкосновении фаз с одним и тем же типом связей. Так, на поверхности неметаллических включений в расплаве поверхностное натяжение должно быть выше, чем на поверхности раздела двух металлических фаз.

Поверхностное натяжение кристаллического вещества по отношению к расплаву того же вещества должно быть намного ниже, чем натяжение на поверхности соприкосновения этого вещества в твердом или жидком состоянии с газовой фазой. В таблице 5.1 приведены данные о поверхностном натяжении некоторых металлических кристаллов по отношению к соответствующим жидким металлам.

Таблица 5.1 *Поверхностное натяжение элементов*

Вещество, <i>A</i>	σ_0 (расплав-пар), <i>дин/см</i>	σ (расплав- кристалл), <i>дин/см</i>	σ / σ_0
Sn	610	59	0,09
Bi	465	54	0,12
Pb	4,10	33	0,07
Sb	320	101	0,33
Al	900	93	0,10
Oe	800	181	0,20
Ag	880	126	0,14
Au	1030	132	0,13
Fe	1200	204	0,17
Pt	1820	240	0,14
Si	720		

Из табл. 5.1 видно, что поверхностное натяжение на поверхности раздела металл – расплав составляет от 7 до 33% величины поверхностного натяжения расплавленного металла по отношению к газовой фазе.

Поверхностное натяжение зависит от температуры и от давления. Определенные закономерности не установлены в основном из-за отсутствия экспериментальных данных зависимостей σ от T в широком температурном интервале.

Поскольку поверхностное натяжение обусловлено межатомными силами взаимодействия частиц соприкасающихся фаз, то очевидно, что все факторы, изменяющие эти взаимодействия, должны оказывать влияние на величину поверхностного натяжения и на работу образования единицы поверхности раздела. Например, механическая обработка поверхности, внутренние напряжения, адсорбированные примеси могут в значительной степени изменить величину поверхностного натяжения. Из этого следует, что экспериментальное определение величины поверхностного натяжения требует исключительно тщательной подготовки поверхности, а также выделения почти идеально ориентированных кристаллических плоскостей.

С термодинамической точки зрения величиной поверхностного натяжения, имеющей строго определенное значение, является только та величина, которая наблюдается, когда вещество находится в равновесии с собственным насыщенным паром. Если пар смешан с каким-либо другим газом, даже не растворимым в данном веществе, то этот газ может оказать очень сильное влияние на значение поверхностного натяжения, если он будет адсорбироваться на поверхности раздела, образуя, например, мономолекулярный слой. Для образования такого слоя достаточны совершенно ничтожные

количества вещества, и, следовательно, малейшие следы примесей могут исказить результаты опытов.

Процессы фазовых превращений можно рассматривать как процессы спонтанного или регулируемого (например, при искусственном выращивании монокристаллов) перемещения границы раздела. Поэтому всякое изменение величины поверхностного натяжения, обусловленное примесями, оказывает во многих случаях исключительно большое влияние на кинетику процесса, а в случае образования кристаллов и на их морфологию.

Свободная поверхностная энергия границ раздела. Рассмотрим плоскую границу раздела двух чистых фаз А и В; свойства границы раздела охарактеризуем величиной поверхностного натяжения σ , измеряемой в единицах силы на единицу длины. Поскольку силы взаимодействия атомов в объеме фазы и на ее поверхности различны, то для того, чтобы увеличить площадь границы раздела, нужно затратить работу

$$dA = -\sigma dS. \quad (5.1)$$

Если никакой другой работы при этом процессе не производится, то изменение внутренней энергии системы

$$dE = TdS + \sigma dS,$$

изменение свободной энергии

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

При постоянной температуре изменение свободной энергии

$$dG = \sigma dS; \quad G = \sigma S; \quad (5.2)$$

$$\sigma = \frac{G}{S} = G_s. \quad (5.3)$$

Эти соотношения справедливы, если σ не зависит от площади границы раздела. Таким образом, приходим к выводу, что поверхностное натяжение σ и удельная свободная поверхностная энергия G_s будут иметь те же численные значения, если их выразить в одной системе единиц измерения (*дин/см* и *эрг/см²*). В термодинамических расчетах используется, главным образом, свободная поверхностная энергия, которая, как всякая свободная энергия, является функцией температуры, давления и состава. Следует отметить, что равенство (5.3) не является абсолютно точным, так как в

нем не учитывается работа, которая затрачивается на создание поверхностного слоя, характеризуемого градиентом плотности.

Рассмотрим систему, состоящую из одного вещества, находящегося в двух фазах, например твердой и жидкой. Перенесем некоторое количество вещества из внутренних частей фаз на поверхность их раздела (например, путем растекания жидкой капли по поверхности кристалла). Если бы при этом переносе все свойства обеих фаз совершенно не изменились, то такой перенос (без учета действия сил тяготения) не потребовал бы затраты работы. Однако это противоречит опыту, который показывает, что на создание поверхности раздела необходимо затратить работу. Для устранения данного противоречия Гиббс предложил считать, что свойства вещества, находящегося в тонком слое вблизи поверхности раздела, изменяются по сравнению с теми свойствами, которое оно имело, находясь вдали от поверхности раздела. В случае чистого вещества такое изменение свойств может быть связано только с изменением сил взаимодействия атомов, обусловленного изменением межатомных расстояний или направлений химических связей. Можно предположить, что между двумя объемными фазами образуется новая поверхностная фаза очень малой толщины, в пределах равной одному межатомному расстоянию. Это изменение свойств в поверхностной фазе определяется произведением химического потенциала на величину, которая характеризует поверхностное уплотнение вещества Γ , именуемое адсорбцией.

Кроме того, на границе раздела действует сила поверхностного натяжения; поэтому

$$G_s = \sigma + \mu\Gamma, \quad (5.4)$$

Характеризуя поверхность раздела значением удельной свободной поверхностной энергии, тем самым вводим критерий устойчивого состояния поверхности при данных внешних условиях. Поскольку наиболее устойчивое состояние определяется минимумом свободной энергии, любой процесс, который приведет к ее снижению, должен протекать самопроизвольно; так, например, самопроизвольно происходит адсорбция примесей на поверхности, залечивание царапин на гранях кристаллов и т. п.

Равновесная форма кристаллов. Общая свободная энергия каждой данной фазы является суммой свободной энергии объема фазы и свободной поверхностной энергии:

$$G_{общ} = G_v + G_s.$$

Поскольку $G_s = \sigma S$, то следует ожидать, что минимум общей свободной энергии данной массы рассматриваемой фазы при данных

внешних условиях будет обеспечиваться тогда, когда ее внешняя геометрическая форма будет удовлетворять условию $\sigma S = \min$.

В случае чистой жидкости, для которой поверхностное натяжение изотропно, минимум свободной энергии достигается, когда $S = \min$ при $V = \text{const}$, и в отсутствие сил тяжести жидкость примет форму шара.

Для кристаллов поверхностное натяжение анизотропно и их свободная поверхностная энергия

$$G = \sum_i \sigma_i S_i \quad (5.5)$$

где S_i ,- — площадь граней кристалла, имеющих поверхностное натяжение σ_i .

Равновесной формой кристалла называется такая, которая соответствует минимуму свободной поверхностной энергии:

$$G_S = \min ,$$

тогда

$$dG_S = d \sum_i \sigma_i S_i = 0 \quad (5.6)$$

$$d^2 G_S > 0 \quad \text{при } V = \text{const}.$$

Эти уравнения выражают теорему Гиббса – Кюри, которая, однако, не позволяет вывести никаких конкретных заключений о форме кристалла. Вульф добавил условие, относящееся к объему кристалла и налагающее ограничение на возможные изменения поверхности S , граней кристалла.

Теорема Вульфа гласит: при данном объеме многогранника минимум свободной поверхностной энергии достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки (которую называют центром кристалла) на расстояния, пропорциональные их удельным поверхностным энергиям:

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 . \quad (5.7)$$

Кристалл, внешняя форма которого удовлетворяет теореме Вульфа, может находиться неопределенно долгое время в равновесии с внешней фазой, не изменяя свою внешнюю форму. Это означает, что растворимость и давление насыщенных паров всех граней кристалла равновесной формы имеют одно и то же значение.

Условие равновесия межфазовых границ раздела. Рассмотрим три конденсированные фазы А, В и С, образующие между собой плоские

границы раздела, пересекающиеся под углами α , β и γ (рис. 5.1). Вдоль границы раздела А – В действует сила поверхностного натяжения σ_{AB} , которая стремится уменьшить протяжение этой границы. Можно представить эту силу некоторым вектором, точкой приложения которого является точка пересечения всех границ раздела. Такое же положение существует и вдоль границ А – С и В – С. Равновесие достигается тогда, когда

$$\frac{\sigma_{AB}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{AC}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{BC}}{\sin \alpha}.$$

Или

$$\sigma_{AB} - \sigma_{AC} \cos \varphi - \sigma_{BC} \cos \theta = 0. \quad (5.8)$$

Этого условия достаточно, чтобы характеризовать равновесие границ раздела между несмешивающимися жидкостями. Для

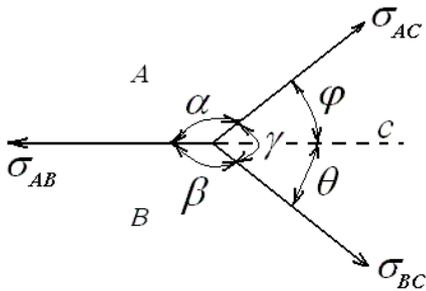


Рис. 5.1 Равновесие межфазовых границ раздела

кристаллов же необходимо учитывать зависимость σ от кристаллографических направлений. В этом случае помимо сил, стремящихся сократить протяженность границ раздела, появляются силы, стремящиеся вывести границы раздела на кристаллографические плоскости, которые характеризуются меньшей величиной σ . Однако роль этих

сил большей частью незначительна, и поэтому уравнение (5.8) применимо и к равновесию границ между кристаллами

Рассмотрим теперь условие равновесия границы раздела между

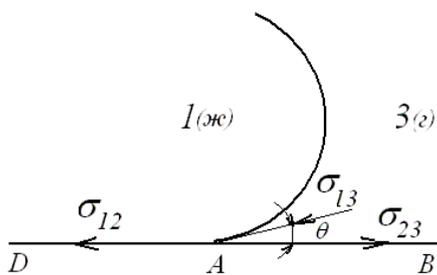


Рис. 5.2 Равновесие границ раздела в системе кристалл – жидкость – пар

кристаллом, жидкостью и паровой или газовой фазами (рис 5.2) Будем считать, что поверхность раздела между твердой фазой, жидкостью и газом плоская. Обозначим поверхность разделов: S_{12} – между жидкой и твердой фазами; S_{23} – между твердой и газовой фазами; S_{13} – между жидкой и газовой фазами.

Проведем плоскость, перпендикулярную к поверхности твердого тела.

Обозначим поверхностные натяжения между контактирующими фазами: σ_{12} – жидкая – твердая; σ_{23} – твердая – газовая; σ_{13} – жидкая – газовая.

Равновесие всех сил, действующих вдоль линии пересечения нормальной плоскости к поверхности твердого тела, описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos\theta = \sigma_{23}. \quad (5.9)$$

Угол θ , под которым твердое тело касается обеих текучих фаз, называют краевым углом.

Между соприкасающимися фазами действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому для отделения одной фазы от другой необходимо затратить работу на преодоление этих сил. Найдем работу отделения жидкой фазы от твердой. Вначале, при равновесии имеется поверхность соприкосновения S_{12} и поверхностное натяжение на ней σ_{12} . После разделения фаз каждая из них будет в равновесии с газовой фазой и будет иметь по отношению к ней поверхностные натяжения σ_{23} и σ_{13} . Если величина каждой из поверхностей раздела будет принята за единицу, то работа отделения фаз 1 и 2

$$W = \sigma_{23} + \sigma_{13} - \sigma_{12}. \quad (5.10)$$

Исключая из уравнений (5.9) и (5.10) разность $\sigma_{23} - \sigma_{12}$ получим

$$W = \sigma_{13} (\cos\theta). \quad (5.11)$$

При $\theta = 0$ уравнение (5.11) принимает вид

$$W = 2\sigma_{13}, \quad (5.12)$$

т. е. вся работа, затрачиваемая на то, чтобы разорвать столб жидкости с сечением, равным единице, равна удвоенному значению поверхностного натяжения (при разрыве получается поверхность в две единицы). Эту работу называют энергией сцепления или энергией скалывания (в случае твердых тел). Если $\theta = 90^\circ$, то работа W равна поверхностному натяжению на границе пар – твердое тело: $W = \sigma_{13}$.

При $\theta = 0$ происходит полное смачивание. При $\theta = \pi/2$ смачивание отсутствует. Обычно $0 < \theta < \pi/2$.

Границы раздела кристаллических фаз. Любая монокристаллическая фаза ограничена внешней поверхностью, которая находится в соприкосновении с внешней фазой: паровой, жидкой или твердой. В объеме поликристаллического слитка

однородного вещества каждое монокристаллическое зерно находится в контакте с соседними также монокристаллическими зернами. В гетерогенном поликристалле отдельные монокристаллические зерна разных фаз находятся в контакте друг с другом. Таким образом, необходимо различать: 1) внешние поверхности кристаллов, находящиеся в контакте с фазами иного агрегатного (жидкость, пар) или химического состава; 2) внутренние поверхности, отделяющие части однородной фазы, характеризующиеся различными кристаллографическими направлениями; 3) внутренние поверхности раздела между различными фазами, отличающимися по структуре и по химическому составу.

Свободная поверхностная энергия границы раздела двух твердых фаз в общем случае состоит из двух слагаемых, обусловленных одно — несогласованностью химических связей, а другое — упругими напряжениями при слиянии разнородных кристаллических поверхностей. Поэтому для выявления особенностей границы раздела следует учитывать: а) влияние разности химических потенциалов компонентов соприкасающихся фаз и б) влияние упругих напряжений.

5.2 Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел

Адсорбцией называется процесс концентрирования вещества на границе раздела двух фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы — *адсорбатом*. В зависимости от характера силовых взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию (*физадсорбцию*) и химическую адсорбцию (*хемосорбцию*), составляющие два последовательных этапа единого сорбционного процесса. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (*силами Ван-дер-Ваальса*) и водородной связью. Межмолекулярные взаимодействия по своей природе относятся к типу диполь-дипольных взаимодействий и включают:

- а) *дисперсионные силы*, порожденные синхронными осцилляциями взаимодействующих диполей, — характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на неполярных адсорбентах (типа графита и угля);
- б) *индукционные силы*, порожденные взаимодействием диполя с другим наведенным диполем, — характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа $NaCl$, BaO и др.) и для адсорбции

полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на неполярных адсорбентах и металлах;

в) *ориентационные силы*, порожденные взаимной ориентацией взаимодействующих диполей, – характерны для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа NaCl , BaO и др.).

Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов с гидроксильными группами OH (типа стекол, силикагелей и цеолитов). Распределение электронной плотности в гидроксильных группах, прочно связанных с атомами кремний - кислородного остова, таково, что отрицательный заряд в них смещен к атому кислорода. Следовательно, гидроксильная группа OH представляет собой электрический диполь с положительным зарядом у атома водорода, выдвинутого наружу. Этот положительный заряд и обеспечивает связь с отрицательными зарядами других молекул, например молекул воды. Именно этим обусловлены высокие сорбционные свойства по отношению к H_2O у стекол, силикагелей (гелей кремниевой кислоты H_2SiO_3) и цеолитов

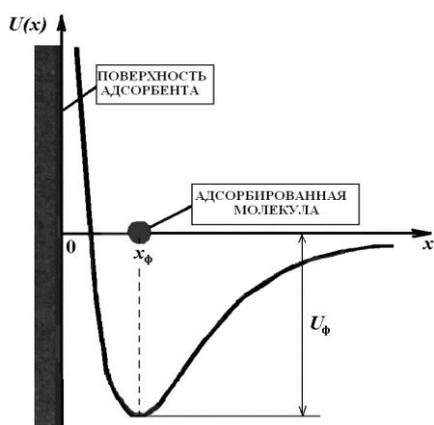


Рис. 5.3 Энергетическая диаграмма для процесса физической адсорбции на поверхности твердого тела

алюмосиликатов щелочных щелочно-земельных металлов).

При физической адсорбции адсорбированная молекула сохраняет свою структуру, не теряя индивидуальности, т. е. молекула и адсорбент представляют собой независимые подсистемы, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Так как прочность межмолекулярных связей невелика, то физически

адсорбированная молекула может быть относительно легко удалена с поверхности. Энергетическое состояние адсорбированной частицы принято изображать в виде диаграммы $U(x)$, показывающей зависимость энергии взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела от расстояния до этой поверхности. На энергетической диаграмме, приведенной на рис. 5.3, устойчивому состоянию физадсорбции соответствует положение молекулы в потенциальной яме глубиной U_ϕ , расположенной на расстоянии x_ϕ от поверхности. Величина U_ϕ , определяется силой взаимодействия молекулы с поверхностью и называется энергией физической адсорбции. Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в

виде *теплоты физической адсорбции* $Q_\phi = U_\phi N_A$, где N_A – число Авогадро.

Адсорбированная молекула, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в потенциальной яме, совершает тепловые колебания по нормали к поверхности. Для нахождения частоты этих колебаний разложим потенциальную энергию $U(x)$ в ряд Тейлора по малому смещению $u = x - x_\phi$ частицы из потенциального минимума, ограничиваясь квадратичным слагаемым:

$$U(x) = U(x_\phi) + \frac{1}{2} \frac{d^2 U(x)}{dx^2} \Big|_{x=x_\phi} (x - x_\phi)^2 + \dots = U_\phi + \frac{1}{2} f U^2 + \dots$$

Здесь вторая производная, обозначенная как f , характеризует кривизну потенциального минимума и называется коэффициентом упругости. В соответствии со вторым законом механики $m d^2 x / dt^2 = F$, сила $F \equiv -dU/dx = -fu$, действующая на частицу, приводит к уравнению ее движения в форме

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -fu.$$

Это уравнение описывает гармонические колебания типа $u(t) = A \cdot \sin \omega_0 t$, частота которых $\omega_0 = (f/m)^{1/2}$ определяется упругостью связи молекулы с поверхностью.

Тепловые колебания в направлении нормали к поверхности, совершаемые молекулами в потенциальной яме, приводят к тому, что наиболее энергичные из них покидают поверхность. Среднее время, τ_a жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_ϕ . Аналогичным образом определяется и время диффузионных скачков частицы в периодическом поле кристаллической решетки:

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right). \quad (5.13)$$

Здесь τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний молекулы в потенциальной яме, определяемых упругостью ее связи с поверхностью, и может быть принята равной $1/\omega_0$, где ω_0 – найденная выше частота колебаний. Так как для разных адсорбционных пар упругость связи примерно одинакова, то полагают $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек. Теплота физической адсорбции Q_ϕ обычно не превышает 10 ккал/моль, тогда величина τ_a вычисленная по формуле (5.13), при

комнатной температуре измеряется микросекундами, уменьшаясь с ростом температуры.

Время жизни адсорбированной молекулы, даваемое формулой (5.13), является одним из основных параметров, определяющих постоянную времени процесса физической адсорбции. Кинетической характеристикой процесса служит степень заполнения адсорбционных центров, определяемая как $\theta(t) = N_a(t)/N_c$, где $N_a(t)$ – концентрация занятых адсорбционных центров (т. е. адсорбированных молекул) в момент времени t , а N_c – общее число адсорбционных центров на единице площади. Кинетика процесса физической адсорбции будет рассмотрена в следующем параграфе.

Физической адсорбцией начинается и заканчивается сорбционный процесс только для инертных газов, молекулы которых, имея полностью застроенную электронную конфигурацию, способны удерживаться у поверхности лишь межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы других газов и паров металлов, пройдя этап физадсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеоплярной и гетероплярной связи. Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе

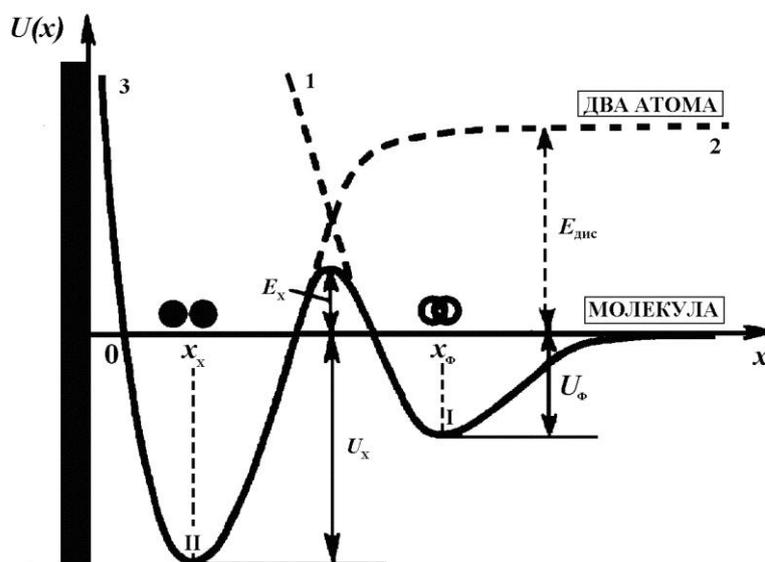


Рис. 5.4 Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела.

процесса хемосорбции. Хемосорбцию нельзя считать химической реакцией, так как при этом не образуется каких-либо новых веществ. Она является как бы преддверием гетерогенной химической реакции,

также как физическая адсорбция предшествует процессу хемосорбции.

Энергетическая диаграмма для сорбционного процесса, включающего физадсорбцию и хемосорбцию как последовательные этапы, изображена на рис. 5.4. Пунктирная кривая 1 описывает процесс физической адсорбции и аналогична кривой на рис. 5.3, а кривая 2 – процесс химической адсорбции двух атомов, возникающих в результате диссоциации исходной молекулы; где $E_{дисс}$ – энергия диссоциации. Сплошная кривая 3 описывает результирующий процесс адсорбции молекулы следующим образом. Приближающаяся к поверхности молекула самопроизвольно физически адсорбируется, т. е. скатывается в потенциальную яму I глубиной U_{ϕ} и располагается на расстоянии x_{ϕ} от поверхности. Дальнейший переход такой молекулы в хемосорбционную потенциальную яму II глубиной U_x в виде двух атомов, расположенных на расстоянии x_x , требует преодоления потенциального барьера высотой E_x , который разделяет ямы I и II. На это способны лишь энергичные молекулы, обладающие достаточным запасом энергии, превышающим энергию диссоциации $E_{дисс}$. Высота E_x хемосорбционно-потенциального барьера называется *энергией активации процесса хемосорбции*. В ЭТОМ смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

Поскольку межатомные силы в 5-10 раз превышают силы Ван-дер-Ваальса, то *теплота химической адсорбции* $Q_x = U_x N_A$ достигает 50-100 ккал/моль. Это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

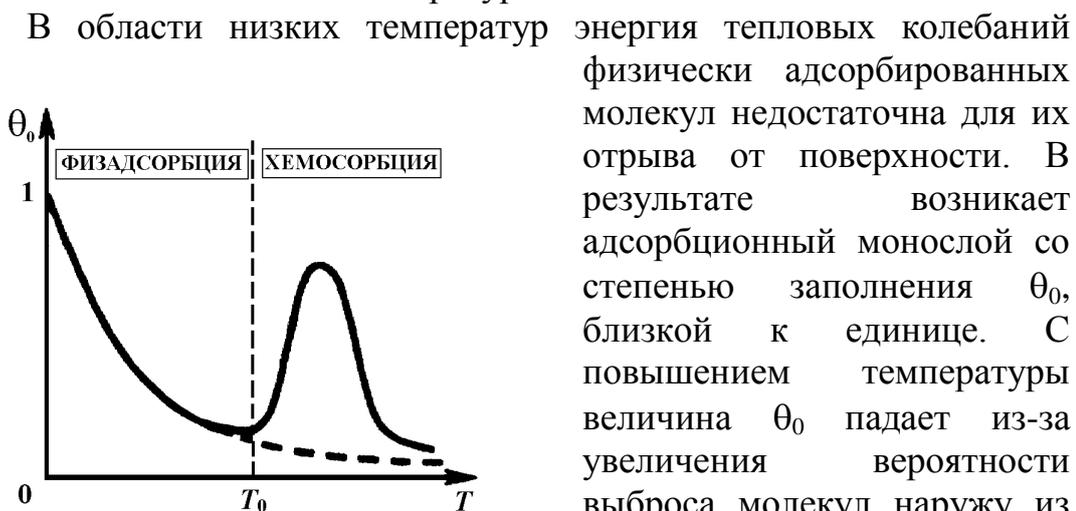


Рис.5.5 Температурная зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров.

переброса молекулы (в форме двух атомов) через активационный

барьер E_x в яму II. Следовательно, при достаточно большой температуре процесс превращения физически адсорбированных молекул в хемосорбированные атомы начинает преобладать над процессом теплового выброса первых наружу из потенциальной ямы I. Однако при еще более высокой температуре хемосорбированные атомы имеют настолько высокую энергию тепловых колебаний, что выбрасываются наружу из потенциальной ямы II глубиной $(U_x + E_x)$ и, соединившись в молекулы, испаряются с поверхности. В результате этого появляется хемосорбционный максимум на кривой рисунка 5.5. Количественные соотношения, подтверждающие температурную зависимость $\theta_0(T)$ для процесса физической адсорбции, будут получены в следующем параграфе.

Термоактивационная природа делает процесс хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, необратимым: изменение температуры от T_1 до T_2 с последующим возвратом к исходной температуре T_1 не оставляет неизменным количество адсорбированного газа.

Из-за существенного различия в энергиях адсорбции хемосорбированные газы высвобождаются значительно труднее, чем физически адсорбированные инертные газы, и обычно выделяются в измененном виде. Например, кислород с вольфрама удаляется в виде WO_3 , а с графита — в виде CO и CO_2 , так как прочность связей в этих молекулах превышает силы когезии между атомами W или C. На многих металлах такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 , сорбируются сильнее, чем H_2 , поскольку имеют большую теплоту адсорбции. Это приводит к тому, что они сорбционно вытесняют водород с поверхности этих металлов. Все это существенно усложняет процессы сорбции, и теоретически полученные закономерности в большинстве своем носят качественный характер.

5.3 Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра

Как уже отмечалось, кинетической характеристикой процесса адсорбции является степень заполнения адсорбционных центров $\theta(t) = N_a(t)/N_c$, где N_c и $N_a(t)$ — концентрация адсорбционных центров и адсорбированных молекул в момент времени t .

Для случая монослойной адсорбции $N_a \leq N_c$, так что $\theta \leq 1$. Скорость изменения концентрации адсорбированных молекул равняется разности между плотностями потока адсорбируемых частиц dN^+/dt и потока десорбируемых частиц dN^-/dt :

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt}. \quad (5.14)$$

Как известно из молекулярно-кинетической теории газов, при температуре T из парогазовой фазы, имеющей для рассматриваемого компонента парциальное давление p , на любую поверхность падает поток молекул с массой m , имеющий плотность

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (5.15)$$

Часть этих молекул отражается от поверхности, а другая часть адсорбируется ею, что учитывается коэффициентом конденсации α , характеризующим вероятность закрепления падающей молекулы на поверхности. Естественно предложить, что зависимость коэффициента конденсации от степени заполнения адсорбционных центров описывается функцией $\alpha(\theta) = \alpha_0(1 - \theta)$, такой, что $\alpha = \alpha_0 < 1$ для свободной поверхности (при $\theta = 0$) и $\alpha = 0$ для полностью заполненного монослоя (при $\theta = 1$). Тогда плотность потока адсорбируемых молекул равняется

$$\frac{dN^+}{dt} = \alpha(\theta)v. \quad (5.16)$$

Число молекул, десорбируемых с единицы площади в единицу времени (т.е. плотность потока dN^-/dt), прямо пропорционально концентрации молекул $N_a = N_c\theta$, сорбированных в данный момент на поверхности, и обратно пропорционально среднему времени τ_a их жизни в адсорбированном состоянии, даваемому формулой (5.13):

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{N_c\theta}{\tau_a}. \quad (5.17)$$

Подстановка (5.16) и (5.17) в равенство (5.14) дает уравнение для $\theta(t)$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{\alpha_0 v}{N_c}\right)\theta(t) + \frac{\alpha_0 v}{N_a}. \quad (5.18)$$

Использование выражения (5.15) для v позволяет привести уравнение (5.18) к окончательной форме:

$$\frac{d}{dt} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эфф}}}{\tau_p} \right) = -\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эфф}}}{\tau_p} \right), \quad (5.19)$$

которая имеет вид уравнения релаксации, описывающего кинетику процесса физической адсорбции. Уравнение (5.19) содержит две постоянные времени:

а) постоянную τ_p , зависящую от давления p в форме

$$\tau_p \equiv \frac{N_u}{\alpha_0 v} = \frac{N_u}{\alpha_0} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{p} \equiv \frac{\tau_a}{bp}, \quad (5.20)$$

где с учетом (5.13) введена температурно-зависимая константа

$$b(t) = \frac{\alpha_0}{N_u} \frac{\tau_a(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{\alpha_0 \tau_0}{N_u \sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right); \quad (5.21)$$

б) эффективное время релаксации процесса адсорбции

$$\tau_{\text{эфф}} = \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_p} \right)^{-1} = \frac{\tau_a}{1 + bp}. \quad (5.22)$$

Зависимость этих постоянных времени, рассчитанных по формулам (5.20) и (5.22) в нормированном виде τ_p/τ_a и $\tau_{\text{эфф}}/\tau_a$, от параметра bp показана на рис. 5.6. Отсюда видно, что с увеличением давления p обе постоянных уменьшаются. Влияние температуры проявляется более сложным образом, так как нормировочная величина τ_a в форме (5.13) сама зависит от T . Согласно (5.20), возрастающая зависимость $\tau_p(T) \propto (\kappa T)^{1/2}$ незначительна во всем температурном диапазоне. Как видно из (5.22), для эффективного времени релаксации ситуация иная: $\tau_{\text{эфф}}(T) \approx \tau_p(T) \propto (\kappa T)^{1/2}$ слабо возрастает в области низких температур, где $\tau_p \ll \tau_a$, и $\tau_{\text{эфф}}(T) \approx \tau(T) \propto \exp(Q_\phi/RT)$ экспоненциально убывает в области высоких температур, где $\tau_a \ll \tau_p$.

Решение уравнения (5.19) при начальном условии $\theta(0) = 0$ имеет вид

$$\theta(t) = \theta(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эфф}}}\right) \right], \quad (5.23)$$

где стационарная степень заполнения θ_0 , достигаемая при $t \rightarrow \infty$, дается выражением

$$\theta(T, p) \equiv \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} = \frac{b(T)p}{1 + b(T)p}, \quad (5.24)$$

которое является функцией температуры T и давления p . Соотношение (5.24) принято называть *уравнением изотермы Ленгмюра*.

Зависимость θ_0 от параметра bp , рассчитанная по формуле (5.24), приведена на рис. 5.6. Таким образом, с ростом давления в газовой фазе стационарная степень заполнения θ_0 возрастает, стремясь к единице, в то время как эффективное время релаксации $\tau_{эфф}$ уменьшается от значения τ_a приближаясь к нулю. Следовательно, при более высоких давлениях адсорбционные центры заполняются до больших значений θ_0 за более короткое время. Именно это и отображает рисунок 5.7, где показано изменение во времени нестационарной степени заполнения $\theta(t)$ при разных значениях

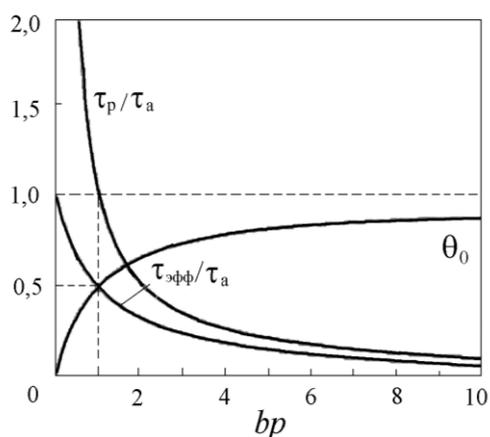


Рис. 5.6 Зависимости стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 и нормированных $\theta(t)$ при постоянной времени τ_p/τ_a и эффективного времени релаксации $\tau_{эфф}/\tau_a$ от параметра bp .

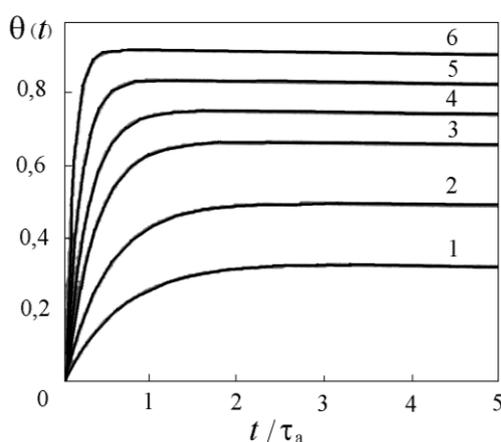


Рис. 5.7 Временная зависимость нестационарной степени заполнения адсорбционных центров разных значениях параметра $bp = 0,5$ (кривая 1), 1 (кривая 2), (кривая 3), 3 (кривая 4), 5 (кривая 5), 10 (кривая 6).

параметра bp , рассчитанное по формулам (5.22)-(5.24).

В соответствии с изотермой Ленгмюра (5.24) зависимость θ_0 от температуры определяется температурной зависимостью параметра $b(T)$, введенного формулой (5.21). Величина $b(T) \propto \tau_a(T)$ с ростом температуры уменьшается от бесконечно больших значений до нуля.

Тогда соотношение (5.24) при $p = \text{const}$ обеспечивает экспоненциальное снижение θ_0 от единицы при $T = 0 \text{ K}$ до нуля, наблюдаемое в эксперименте и показанное на рисунке 5.5. Физическая трактовка этого была дана в предыдущем параграфе, включая качественное объяснение хемосорбционного максимума на кривой рисунка 5.5.

5.4 Поверхность подложки и формирование тонких пленок

Научные исследования механизмов роста тонких пленок начали развиваться с начала 20 века. Использование современных методов исследования позволяет понять механизм формирования покрытий на ранних стадиях. Последовательность зародышеобразования и роста пленки следующая.

1. Сразу после погружения подложки в плазму на ее поверхности наблюдается формирование высокоподвижных кластеров (островков), распределение которых однородно. На этой стадии зародыши растут за счет поступающих атомов, в то время как их плотность быстро насыщается.
2. На следующем этапе происходит слияние островков за счет коалесценции, особенно если температура подложки высокая. Коалесценция увеличивает плотность островков, что в свою очередь приводит к локальному обнажению поверхности подложки, где в дальнейшем также происходит зародышеобразование.
3. Продолжающаяся коалесценция приводит к формированию сетки из островков. Далее незаполненные каналы заполняются, оставляя изолированные пустоты. На заключительном этапе пустоты заполняются, и тонкая пленка становится сплошной. Зародышевый механизм не является единственно возможным. На шероховатой или дефектной поверхности подложек могут работать иные механизмы роста пленки, без начального образования зародышей.

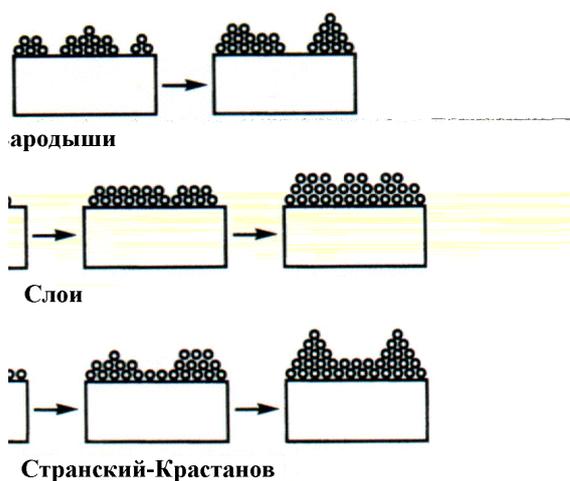


Рис.5.8 Основные модели роста пленок

Исследования позволили выделить три механизма роста пленок, известных как:

- зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Вебера;

- послойный механизм роста по модели Ван дер Мерве;
- механизм роста по модели Странского-Крастанова.

5.5 Механизмы роста пленок на реальных подложках.

Описанию процессов конденсации сложных многокомпонентных пленок посвящен обзор [54], в котором подробно обсуждаются процессы, протекающие на поверхности твердых тел при зарождении на ней новой фазы. Формирование тонких пленок на поверхности подложек наиболее часто происходит в две стадии:

- стадия образования зародышей*, на которой возникают критические зародыши, способные к дальнейшему росту;
- стадия роста пленки*, на которой критические зародыши разрастаются и образуют сплошную пленку.

Зародышевый механизм роста реализуется на атомно-гладких плотноупакованных гранях совершенного кристалла, каковыми являются грани с малыми индексами Миллера. Рост пленок в этом случае происходит через начальное образование двухмерных или трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Реально вероятность образования зародышей, а вместе с ней и скорость роста пленки, ничтожно малы вплоть до пересыщений, достигающих единиц и даже десятков процентов.

В основе образования, разрастания и коалесценции зародышей лежат следующие процессы:

- массоперенос* в первичной фазе (с помощью атомно-молекулярного пучка, диффузионного или конвективного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки и растущего слоя;
- адсорбция* частиц первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей;
- поверхностная диффузия* адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с превращением их в центры кристаллизации.

Результирующая скорость роста пленки определяется скоростью наиболее медленного из этих трех процессов. Установление равновесия физически адсорбированных атомов с первичной фазой обычно происходит достаточно быстро (в течение микросекунд). Поэтому в реальных условиях рост пленок контролируется либо процессами массопереноса в первичной фазе (при кристаллизации из жидкой фазы и химическом осаждении из газовой фазы), либо поверхностной диффузией (при физическом осаждении из атомно-молекулярных пучков).

Для зародышевого механизма можно указать следующую последовательность этапов роста пленки.

1. Адатомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют *кластеры* (скопления атомов), состоящие из i частиц. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют *критические зародыши* с энергией образования ΔG_i^* , концентрация которых определяется выражением: $N_i^* = N_c \exp(-\Delta G_i^*/k_B T)$.

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними адатомов, присоединяющихся в результате диффузии. По мере разрастания зародыши переходят в *островки*, форма которых зависит от свойств подложки, зародышевой фазы и условий роста. Отдельные малые островки могут сами мигрировать по поверхности подложки. Энергия образования ориентированных зародышей меньше, чем разориентированных, поэтому первые растут быстрее. В результате этого, большие островки в среднем ориентированы по отношению к кристаллографическим направлениям подложки более правильно, чем островки и зародыши малых размеров.

3. При соприкосновении островков происходит их *коалесценция*, в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. Коалесценция двух сильно разориентированных островков может давать на их границах дислокации несоответствия. На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.

4. Последняя стадия роста обеспечивает *заполнение пустот* островковой сетки, в результате чего возникает сплошная пленка.

При кристаллизации из парогазовой фазы структурный порядок в пленках обеспечивается в основном подвижностью адатомов по подложке. Их высокая подвижность способствует преимущественному росту ориентированных зародышей. В зависимости от ориентирующих свойств подложки получают либо монокристаллические эпитаксиальные, либо поликристаллические пленки. Когда подвижность адатомов снижается настолько, что атомы конденсируются непосредственно в точке их падения, практически не диффундируя, возникает большое число зародышей, дающих поликристаллическую мелкозернистую или даже аморфную пленку. Такое происходит, во-первых, при низкой температуре и, во-вторых, при наличии примесных атомов на подложке, стабилизирующих зародыши и снижающих подвижность адатомов. Отжиг пленки при высокой температуре превращает ее структуру в крупнозернистую.

Наряду с описанным механизмом конденсации пар-кристалл (ПК-механизм), в ряде случаев экспериментально наблюдается механизм конденсации пар-жидкость-кристалл (ПЖК-механизм). Этот механизм обычно работает при достаточно высоких температурах подложки, таких что $T > (2/3) T_m$, где T_m — температура плавления объемного конденсируемого материала. Это объясняется тем, что температура плавления малых зародышей ниже температуры плавления объемной фазы и приближается к ней по мере увеличения размера зародыша. Поэтому на начальной стадии конденсации фазой, равновесной с паром, является жидкость в форме островков, которые при разрастании затвердевают, образуя поликристаллическую или аморфную пленку. Выделяющаяся теплота конденсации повышает температуру процесса, что содействует осуществлению ПЖК-механизма.

При двухмерном росте на идеальной плотноупакованной грани в ряде случаев, особенно для неполярных кристаллов, зародышевый механизм может вырождаться в послойный механизм ниже. В центре совершенной грани при определенном пересыщении возникает двухмерный зародыш, который разрастается в монослой путем диффузионного присоединения адатомов к моноатомной ступени. Перемещение краев зародыша в форме движения ступени, определяющее скорость зарастания монослоя, обычно происходит довольно быстро. Скорость роста пленки в целом лимитируется зарождением двухмерного зародыша на поверхности совершенной грани, дающим начало росту нового монослоя.

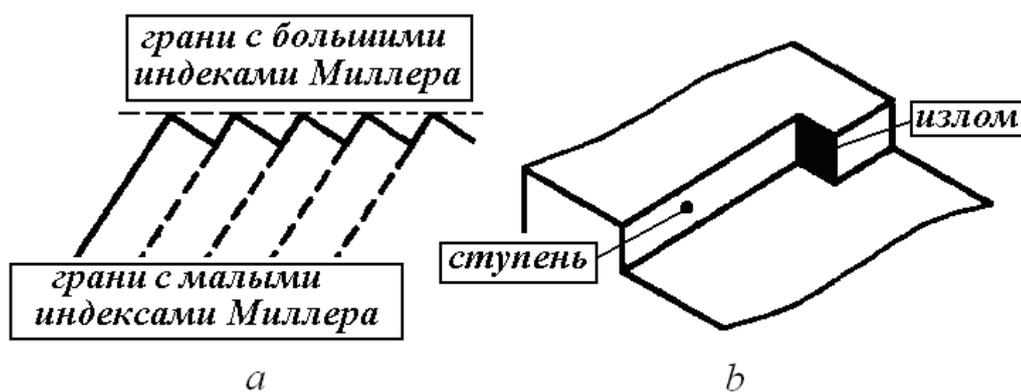


Рис. 5.9 Совокупность моноатомных ступеней на грани кристалла с большими индексами Миллера (а) и излом моноатомной ступени (б).

Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера. Эти грани представляются в виде совокупности атомных

ступеней, образованных участками плотноупакованных плоскостей с малыми индексами, как показано на рисунке 5.9, а.

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. 5.9, б).

При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий, схематически показанных на рисунке 5.10, а:

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.

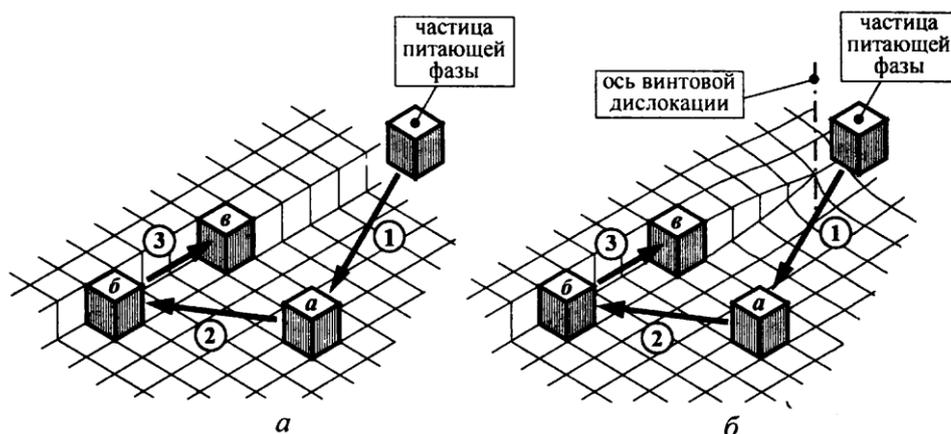


Рис.5.10 Схема осаднения частицы первичной фазы на подложку с моноатомной ступенью (послойный рост)(а) и с винтовой дислокацией (спиральный рост)(б):

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

Поскольку ступень образует двухгранный угол, а излом – трехгранный, то атом в, находящийся в изломе, сильнее связан с подложкой, чем атом б, расположенный в углу ступени, а последний сильнее, чем атом а, адсорбированный гладкой поверхностью. В процессе осаднения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, непосредственно поступающими из первичной фазы, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступеней является новый атомный слой. Перечисленные выше стадии показаны в виде стрелок с цифрами 1, 2 и 3 на рис.5.10,

a, где в соответствии с моделью Косселя-Странского-Кайшева атом изображен в форме кубика.

Поскольку на гранях с большими индексами Миллера при любой температуре существуют ступени, показанные на рис. 7.9, *a*, то все они полностью не зарастают и процесс роста этих граней идет непрерывно при любых даже очень малых пересыщениях. Более того, колебания внешних условий (температуры или концентрации осаждаемых частиц в питающей фазе) разрушают идеальные атомно-гладкие грани, придавая им атомно-шероховатую ступенчатую структуру. Это проявляется, в частности, при кристаллизации из жидкой фазы, когда даже рост идеальных граней с малыми индексами Миллера идет послойно, минуя стадию образования зародышей. 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. Как показали эксперименты, в ряде случаев рост пленок из парогазовой фазы даже на гранях с малыми индексами Миллера становится заметным уже при весьма малых пересыщениях (порядка одного процента), когда зародышевый механизм практически исключен. Исследования подтвердили решающую роль винтовых дислокаций в таких экспериментальных ситуациях.

Как показано на рис. 5.10, *б*, выход винтовой дислокации создает на поверхности подложки ступень с изломом, исчезающую в процессе ее спирального застраивания. Наличие исчезающей ступени делает ненужным образование зародышей, и рост слоя происходит при любых даже очень малых пересыщениях.

Последовательные стадии дислокационного роста полностью совпадают с тремя рассмотренными стадиями послойного роста и изображены на рис. 5.10, *б* такими же стрелками с цифрами 1, 2 и 3. Однако если при послойном росте ступень перемещается параллельно самой себе, то при дислокационном механизме ступень вращается вокруг оси винтовой дислокации, образуя спиральную поверхность роста, сужение которой заканчивается так называемой пирамидой роста.

Эпитаксиальный рост означает процесс ориентированного наращивания монокристаллического слоя, продолжающего в процессе роста кристаллографическую ориентацию подложки. В настоящее

время принято различать *автоэпитаксию* (или гомоэпитаксию – ориентированное наращивание материала на собственной подложке) и *гетероэпитаксию* (ориентированное наращивание материала на чужеродной подложке). По мере роста пленки гетероэпитаксия сменяется автоэпитаксией.

Термин «эпитаксия» впервые ввел Руайе и сформулировал правило, согласно которому 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%. Однако последующие многочисленные эксперименты показали, что это далеко не так, и эпитаксиальным образом могут срастаться кристаллы различной кристаллографической симметрии при несоответствии периода решеток вплоть до 90-100%.

Позднее Ван-дер-Мерве предложил модель образования псевдоморфных слоев, частично объясняющую результаты экспериментов. Под псевдоморфизмом понимается изменение периода решетки в результате упругой деформации структуры пленки, индуцированное подложкой и происходящее так, что объем элементарной ячейки сохраняется неизменным. Вынужденная деформация пленки обеспечивает сопряжение ее кристаллической решетки с решеткой подложки, называемое *псевдоморфизмом*. Отклонение от собственной кристаллографической симметрии с изменением периода решетки, с одной стороны, снижает межфазную энергию границы пленка-подложка, а с другой – увеличивает энергию



Рис.5.11 Схема образования псевдоморфного слоя и дислокаций несоответствия при эпитаксиальном росте пленки

механических напряжений, возникающих за счет упругой деформации пленки. Противоборство этих двух факторов заметным образом проявляется в пределах некоторого переходного слоя, названного псевдоморфным слоем.

Если несоответствие периодов решеток относительно невелико (в среднем не превышает 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 пределах этого слоя происходит плавный

переход от периода решетки подложки к периоду решетки объемного материала пленки с соответствующим уменьшением упругих деформаций.

При большом несоответствии периодов двух решеток (в среднем более 12%) энергия упругих деформаций пленки настолько возрастает, что когерентное срастание кристаллов становится энергетически невыгодным. В этом случае образуется полукогерентная граница раздела, на которой зарождаются краевые дислокации, называемые *дислокациями несоответствия*, как показано на рис. 7.11. Эти дислокации лежат в плоскости псевдоморфного слоя и вместе с упругой деформацией в этом слое компенсируют различие периодов решеток между растущей пленкой и подложкой. Следует отметить, что известны экспериментальные исследования, в которых явление псевдоморфизма не было обнаружено.

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.

5.6 Кристаллическая структура поверхности и расположение адатомов

Минимизация полной энергии приповерхностных слоев обуславливает различие кристаллической структуры поверхности и объема. Это различие схематически представлено на рис. 5.12, который показывает случай, когда структура поверхности такая же как и внутренних областей решетки. Однако, потеря периодичности в вертикальном направлении меняет поверхностные свойства, появляются разорванные связи (рис. 5.12 *b*). Результатом отсутствия сил связи с внутренними слоями атомов является новое состояние равновесия, отличающееся от равновесия объема. Нарушенный поверхностный слой называют «кромка». В этом слое атомы смещаются, сохраняя симметрию объема решетки в направлении параллельно поверхности, но не нормально к ней. Предельная ситуация изображена на рис. 5.12 *c*. Атомы перестраиваются в структуру, симметрия которой отличается от симметрии объема. Это явление, известное как *реконструкция* может менять многие

поверхностно – чувствительные свойства: химические, электрические, оптические и сорбционные.

Анализ расположения атомов в кромке является сложной задачей, в частности вопрос о периодичности структуры поверхности, сформированной адсорбированными атомами (адатомами).

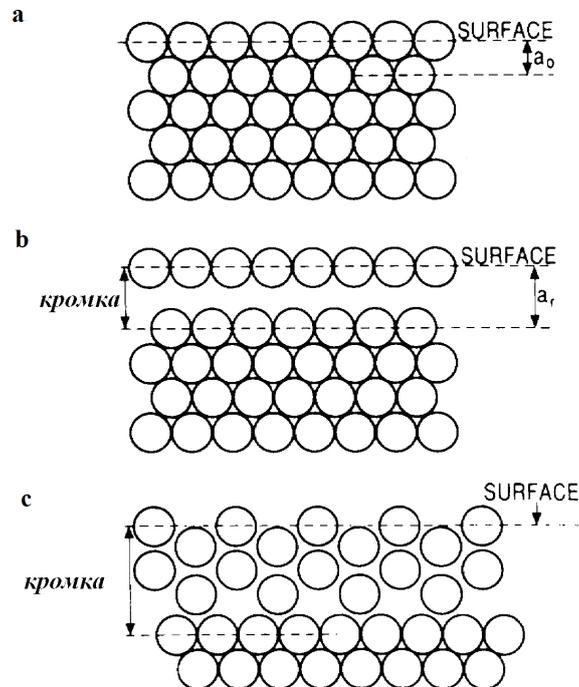


Рис. 5.12 Кристаллическая структура поверхности (а); Структура объема (b); Смещение наружного слоя (с); Перестройка внешних слоев.

Двумерные кристаллические решетки. Поверхность кристалла является двумерным массивом. Для построения двумерной решетки выбираются вектора трансляции **a** и **b** и угол ϕ между ними. В принципе можно построить бесконечное множество двумерных решеток, так как на длины векторов трансляций a и b и на угол ϕ между ними не накладываются никакие ограничения. Однако если строится решетка инвариантная по отношению к повороту и зеркальному отражению, то на векторы **a** и **b** налагаются ограничения, приводящие к специальному типу кристаллической решетки. Эти основные двумерные решетки представлены на рисунке 5.13. Имеется 5 типов двумерных решеток Браве.

Операции точечной группы 4 требуют, чтобы решетка была квадратной (рис. 5.13,а). Операции групп 3 и 6 определяют существование гексагональной решетки (рис. 5.13,б), так как эта решетка инвариантна по отношению к повороту на угол $2\pi/6$ относительно оси, проходящей через точку решетки перпендикулярно к ее плоскости.

Важные следствия имеет присутствие плоскости зеркального

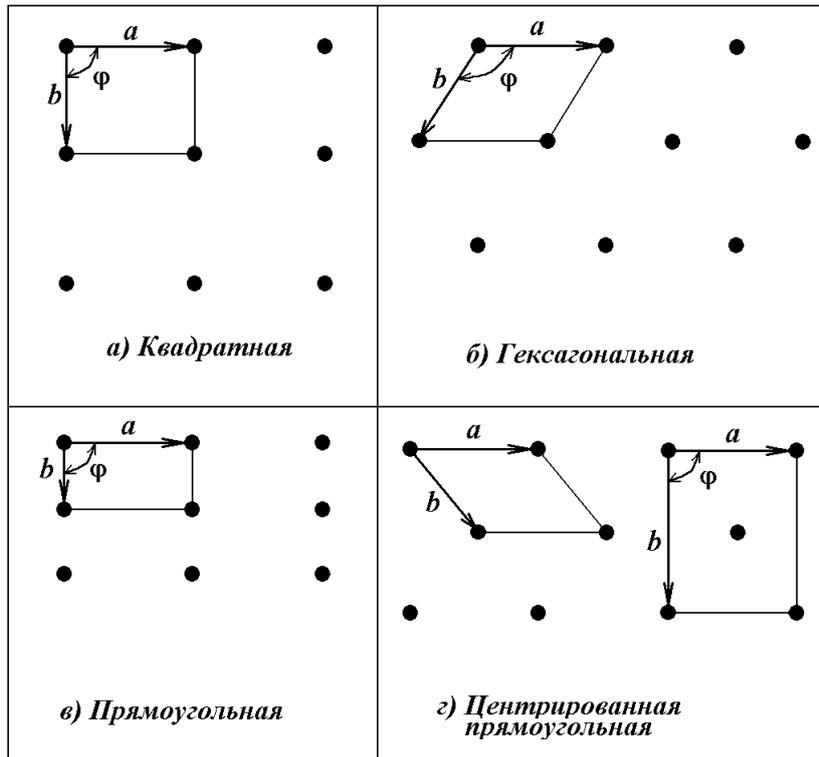


Рис.5.13 Двумерные решетки Бравэ.

отражения m . Векторы примитивных трансляции \mathbf{a} и \mathbf{b} могут быть представлены в следующем виде:

$$\mathbf{a} = a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y \quad \mathbf{b} = b_x \mathbf{e}_x + b_y \mathbf{e}_y, \quad (5.25)$$

где \mathbf{e}_x и \mathbf{e}_y единичные векторы x и y осей координатной системы. Если векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} зеркально отразить относительно оси x , то получим новые векторы \mathbf{a}' и \mathbf{b}' :

$$\mathbf{a}' = a_x \mathbf{e}_x - a_y \mathbf{e}_y \quad \mathbf{b}' = b_x \mathbf{e}_x - b_y \mathbf{e}_y. \quad (5.26)$$

Если

$$\mathbf{a} = a \mathbf{e}_x \quad \text{и} \quad \mathbf{b} = b \mathbf{e}_y, \quad (5.27)$$

то $\mathbf{a} = \mathbf{a}'$ и $\mathbf{b} = -\mathbf{b}'$, так что решетка повторяет себя. Решетка, определяемая соотношением (5.27) является прямоугольной (рис. 5.13,в)

Вектор \mathbf{b}' является вектором решетки, если

$$\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}. \quad (5.28)$$

Из уравнения (5.28) имеем:

$$b'_x = a_x - b_x = b_x, \quad b'_y = a_y - b_y = -b_y. \quad (5.29)$$

Решение этой системы: $a_y = 0$, $b_x = a_x/2$, т.е. в качестве векторов примитивной трансляции для решетки с отражательной симметрией могут быть выбраны также и векторы

$$\mathbf{a} = a\mathbf{e}_x \quad \text{и} \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2}a\mathbf{e}_x + b\mathbf{e}_y, \quad (5.30)$$

что отвечает другому типу решетки, инвариантной по отношению к отражению центрированной прямоугольной решетки (рис. 5.13,з). Описанные пять вариантов двухмерных решеток Браве обладающие симметрией, вытекающей из применения операций симметрии точечных групп к точкам решетки, приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; ; $a = b$, $\varphi = 90^\circ$	4mm
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b$, $\varphi = 120^\circ$	6mm
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm

Структура поверхностного слоя может значительно отличаться от структуры подложки. Для обозначения специфичности структуры слоев адатомов используется понятия *суперструктуры*. Для описания суперструктуры ее двумерную решетку связывают с решеткой идеальной подложки. Наиболее универсальная запись, предложенная Парком и Мадденом [52], заключается в определении матрицы, устанавливающей связь между векторами примитивных трансляций поверхности и векторами примитивных трансляций идеальной плоскости подложки. Рассмотрим расположение монослоя адатомов, расположенных на поверхности кристаллической решетке подложки.

Векторы \mathbf{b} , определяющие положения адатомов связаны с векторами \mathbf{a} кристаллической решетки подложки следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} b_1 &= M_{11}a_1 + M_{12}a_2 \\ b_2 &= M_{21}a_1 + M_{22}a_2 \end{aligned} \quad (5.31)$$

Суперструктура может быть представлена в виде матрицы

$$M = \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix}. \quad (5.32)$$

Элементы матрицы M_{ij} показывают, является ли структура поверхности *соразмерной* (соотношения между векторами \mathbf{b} и \mathbf{a} выражены рациональными числами) или *несоразмерной* (соотношения между векторами \mathbf{b} и \mathbf{a} выражены иррациональными числами) подложке. Здесь индексы $i = 1, 2$ компонентов b_i и a_i обозначают направления x и y соответственно, компоненты матрицы связывающей положения адатомов и узлов решетки подложки - M_{ij} . На рисунке 5.14 показано взаимное расположение адатомов (светлые кружки) и атомов подложки (точки) для случая квадратной элементарной ячейки. Приведенное взаимное расположение атомов может иметь место на начальной стадии эпитаксиального роста пленки на плоскости (100) объемно-центрированной и гранецентрированной кубической решетке. Для случая, приведенного на рисунке 5.14, $b_1 = 2a_1$ и $b_2 = 2a_2$, так, что

$$M = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}. \quad (5.33)$$

Это случай примитивной $P(2 \times 2)$ элементарной ячейки напыленного слоя, содержащей один атом. Примером этого случая может служить расположение осажденных атомов серы на плоскости (100) железа Fe, которое обозначается Fe(100) $P(2 \times 2)$ -S. Аналогично, если адатомы занимают центрирующие позиции, как показывает рисунок 5.14, то подобная конфигурация обозначается $C(2 \times 2)$, где C - центрированная элементарная ячейка. Матричное представление примитивной ячейки, обозначенной штриховой линией

$$M = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix}. \quad (5.34)$$

Запись Вуда [53] указывает отношение длин векторов примитивных трансляций суперструктуры и плоскости подложки. Указывается

также и угол, на который следует повернуть элементарную ячейку поверхности, чтобы ее оси совместились с векторами примитивных трансляций подложки. Примитивная ячейка покрытия повернута на угол 45° и ее размер в $\sqrt{2}$ раз больше ячейки подложки, ее обозначение $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, где R обозначает поворот.

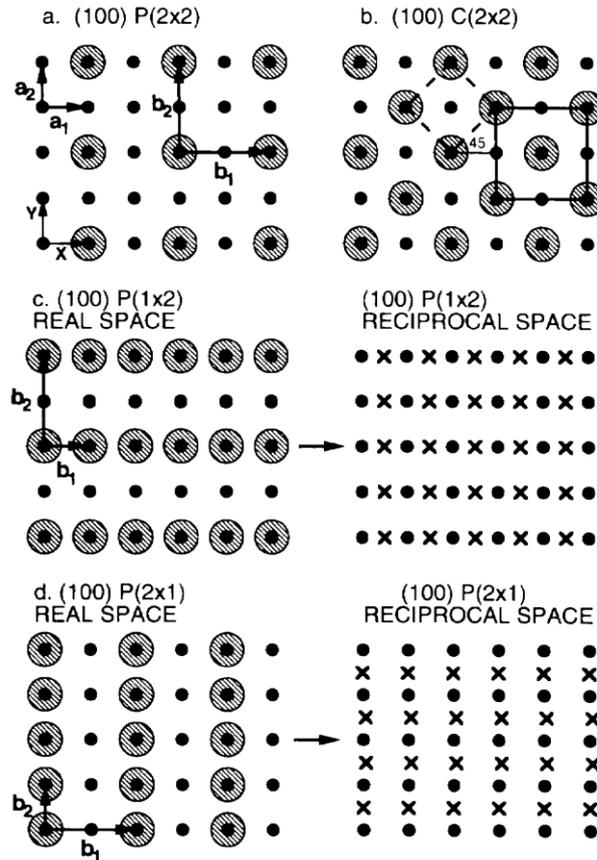


Рис. 5.14 Положение адатомов (O) по отношению к атомам подложки \bullet расположенным на плоскости (100) простой кубической решетки. (a) $P(2 \times 2)$ структура покрытия. (b) $C(2 \times 2)$ покрытие центрированной решетки. (c) $P(1 \times 2)$ структура покрытия. (d) $P(2 \times 1)$ структура покрытия. Показаны соответствующие обратные решетки для (c) и (d). \times относится к адатомам.

На рисунке 5.14a представлено прямоугольное размещение адатомов. Здесь $b_1 = a_1$ и $b_2 = 2a_2$, так что

$$M = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}, \quad (5.35)$$

и покрытие обозначается $P(1 \times 2)$. Рисунок 5.14b показывает покрытие аналогичное представленному на рисунке 5.14a, повернутое на угол 90° . Этот случай обозначается $P(2 \times 1)$.

Мы рассмотрели только лишь случаи, когда адатомы расположены непосредственно над атомами подложки. Адатомы могут располагаться и между позициями атомов подложки. Например, это произойдет, если каждый атом сместить на $\frac{1}{2}a_1$ и $\frac{1}{2}a_2$. С учетом того, что операции с векторами не зависят от выбора начала отсчета, подобные слои обозначаются, как и ранее, т.е. $P(2 \times 2)$, $P(1 \times 2)$.

Обратная решетка. Большая размерность в реальном пространстве в прямоугольных координатах оказывается повернутой на угол 90° и укороченной обратно пропорционально в обратном пространстве. Связь между b_1 , b_2 и соответствующими компонентами b_1^* и b_2^* для единичной ячейки обратной решетки определяется выражением:

$$b_i \times b_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (5.36)$$

Аналогичным образом можно записать:

$$a_i \times a_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (5.37)$$

Обратные решетки, соответствующие реальным структурам, представленным на рисунке 5.14с и 5.14b, показаны на том же рисунке. Масштаб произвольный, однако, периодичность и симметрия сохраняются. Когда две атомных ориентации $P(2 \times 1)$ и $P(1 \times 2)$ перемешиваются в приблизительно равных пропорциях, что может произойти в процессе осаждения, их обратные решетки накладываются.

Основными методами исследования структуры поверхности и тонких слоев являются дифракция электронов и сканирующая электронная микроскопия.

5.7 Зародышеобразование

Парадоксально, но зародышеобразование, в котором участвует небольшое количество атомов, может быть описано методами классической термодинамики, которая имеет дело с континуумом множества атомов. Основные вопросы, в данном разделе следующие:

1. Условия, определяющие термодинамическую стабильность зародышей тонких пленок.
2. Какова роль поверхностной энергии пленки и подложки при зародышеобразовании?
3. Каковы могут быть размеры ядер-зародышей и каков энергетический барьер их образования при данных условиях осаждения (т.е., пересыщенный пар)?

4. Как можно описать термодинамически различные механизмы роста пленки?
5. Какое влияние оказывает скорость осаждения пленки и температура на энергию нуклеации и размер зародышей?

Тем не менее, данные, относящиеся к процессам зародышеобразования на атомарном уровне, скорость, при которой они осуществляются, число стабильных зародышей рождающихся в единицу времени, не легко объясняемые с позиций термодинамики, будут рассмотрены в последующих разделах. Поверхностная энергия материала играет ключевую роль при обсуждении этих вопросов.

Поверхностная энергия была определена как энергия на единицу площади γ (Дж/м²). Металлы имеют более высокую поверхностную энергию, чем оксиды, галогениды щелочных металлов, сульфиды и органические соединения. Поверхностная энергия всех элементов в жидком и твердом состоянии лежит в интервале 0.2 - 3 Дж/м². Типичное значение поверхностной энергии 1 Дж/м² (=1000 эрг/см²). Более высокие значения γ характерны для переходных металлов, меньшие – для щелочных и двухвалентных металлов, металлоидов и инертных газов. Для органических соединений и водных растворов γ часто менее 100 Дж/м². Поверхностная энергия слабо уменьшается с ростом температуры, $d\gamma/dT \sim 0.05$ мДж/м²°С⁻¹.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение имеют одинаковую размерность: размерность отношения сила/длина эквивалентно размерности энергия/площадь. Однако эти два термина, строго говоря, не эквивалентны. Определение поверхностной энергии связано с выполняемой работой (dW) на материале, когда площадь его поверхности (A) увеличивается, т.е. $dW = \gamma dA$. Поверхность меняет свою энергию изменением либо A либо γ . Последняя возможность предполагает изменение атомного расположения или реконструкции поверхности и может быть осуществлена как механическая работа по растяжению или деформированию поверхности. Для твердых тел поверхностное напряжение приводит к этому. В случае жидкостей, которые не выдерживают механических напряжений, уменьшение поверхности обусловлено более эффективными связями в объеме, чем на поверхности.

5.8 Гомогенное зародышеобразование

Когда пересекается критическая граница, делящая области стабильных фаз на фазовой диаграмме, появляется новая фаза. Чаще всего это происходит при уменьшении температуры и тогда начинается конденсация газовой фазы, затвердевание, или иные фазовые переходы, и т.д. Когда подобные превращения происходят,

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

Простая модель зародышеобразования, прежде всего, рассматривает процессы образования стабильного зародыша с позиций термодинамики. Если зародышеобразование возможно, обычно стараются определить темп зародышеобразования \dot{N} , т.е. число стабильных зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени.

Рассмотрим процесс гомогенного зародышеобразования сферической, радиусом r твердой фазы из пересыщенного пара. В подобном процессе газ – твердое тело переход сопровождается уменьшением свободной химической энергии системы, определяемым уравнением $4\pi r^3/3\Delta G_V$, 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. Более полезно представить уравнение 5.37 следующим образом

$$\Delta G_V = -k_B T / \Omega \ln(1 + S), \quad (5.39)$$

где S - перенасыщение пара, определяемое как $P_V - P_S / P_S$.

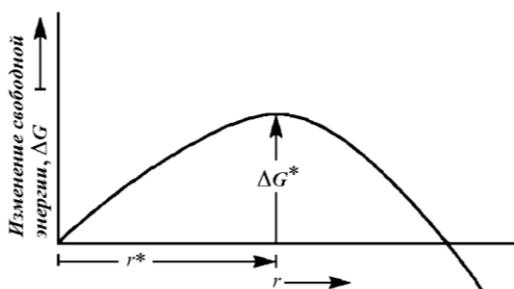


Рис. 5.15. Изменение свободной энергии (ΔG) в зависимости от размера (r) нестабильного кластера ($r^* > r$) и стабильного зародыша ($r > r^*$): r^* – критический размер зародыша, ΔG^* - барьер критической свободной энергии для зародышеобразования.

В отсутствие перенасыщения, $S = 0$ и $\Delta G_V = 0$ так, что зародышеобразование невозможно. В нашем примере, однако, $P_V > P_S$ и ΔG_V отрицательно, что соответствует уменьшению энергии. Одновременно формируются новые поверхности и границы раздела. Это приводит к увеличению поверхностной свободной энергии системы, что задается уравнением $4\pi r^2 \gamma$, где γ - поверхностная энергия границы раздела твердое тело – пар на единицу поверхности. Полное изменение свободной энергии при зародышеобразовании задается уравнением

$$\Delta G = \frac{4}{3}4\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma, \quad (5.40)$$

Минимизация ΔG_V по r , или $d\Delta G_V/dr = 0$ приводит к равновесному размеру r равному $r^* = 2\gamma/\Delta G_V$. Подстановка этого значения в (5.39) дает $\Delta G^* = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_V)^2$. Величины r^* и ΔG^* показаны на рисунке 5.15, где очевидно, что ΔG^* представляет энергетический барьер для процесса зародышеобразования. Если твердые сферические кластеры формируются мгновенно некоторыми термодинамическими флуктуациями, однако 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. Они стремятся расти, уменьшая полную энергию системы. Скорость зародышеобразования пропорциональна произведению трех величин, а именно

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \quad (\text{зародышей}/\text{см}^3 - \text{с}), \quad (5.41)$$

Где N^* - равновесная концентрация (в см^3) стабильных зародышей, ω - скорость, с которой атомы сталкиваются (в $\text{см}^3 - \text{с}$) с зародышем критической площади A^* (см^2). Основываясь на опыте ассоциации вероятности концентрации с характерной энергией через фактор Больцмана, уместно принять $N^* = n_s \exp(-\Delta G^*/k_B T)$, где n_s - плотность всех возможных мест зародышеобразования. Поток бомбардирующих атомов равен произведению концентрации атомов в паре и скорости, с которой они бомбардируют зародыш. Далее будет показано, что этот поток (ω) дается уравнением $\alpha(P_V - P_S)N_A/(2\pi MRT)^{1/2}$, где M - атомный вес, N_A - число Авогадро и a - коэффициент адгезии. Атомы газа соударяются со сферической поверхностью зародыша, площадь которой определяется как $4\pi r^2$. Комбинируя члены, получаем

$$\dot{N} = n_s \left[\exp - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right] 4\pi r^2 \frac{\alpha(P_V - P_S)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (5.42)$$

Наиболее влияющий член в этом уравнении - экспоненциальный. Он содержит ΔG^* , который, в конечном счете, зависит от S . Гомогенное зародышеобразование в газе возможно, когда его перенасыщенность достаточно велика. Это явление ненадежно при химическом осаждении

из пара, та как любая твердая частица, которая образовалась, может быть встроена в растущую пленку, нарушая ее целостность.

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. Теория капиллярности будет использована далее при обсуждении процессов гетерогенного зародышеобразования. Достаточно сказать, что когда \dot{N} высоко в процессе осаждения, образуется мелкозернистая пленка. С другой стороны, когда зародышеобразование подавляется, появляются условия роста малого количества зародышей или даже возникает монокристаллическая пленка.

5.9 Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования

Гомогенное зародышеобразование, которое происходит конденсацией из пересыщенного пара, довольно редко наблюдается.

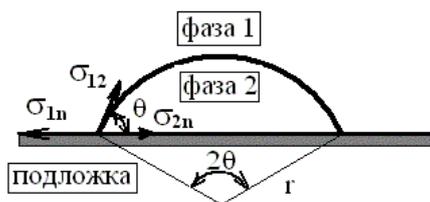


Рис. 5.16. Модель куполообразного зародыша с радиусом r и контактным углом θ .

Чаще всего, оно имеет место в реакторах химического осаждения из паровой фазы, в которых материал пересыщенного пара выпадает на подложку. Процесс достаточно просто моделируется, т.к., отсутствуют сложные гетерогенные области на поверхности подложки. Тем не менее, далее эта теория (теория капиллярности), будет распространена и на случай

гетерогенного зародышеобразования. Капиллярная теория обладает достоинством построения простой качественной модели, которая, однако, некорректна количественно. Кроме того, отсутствуют какие-либо атомистические представления о процессах образования зародышей.

Рассмотрим элементы термодинамической теории гетерогенного зародышеобразования в рамках модели трехмерного (куполообразного) зародыша и модели двухмерного (дискообразного) 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. 5.16). Последний определяется соотношением поверхностных натяжений на границах

раздела трех фаз: первичная фаза - подложка (σ_{1n}), вторичная фаза - подложка (σ_{2n}) и первичная фаза - вторичная фаза (σ_{12}). Силовая трактовка поверхностного натяжения позволяет изобразить их в виде векторов силы, как это сделано на рисунке 5.16. Из условия равновесия этих сил следует 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 в форме $\Phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$. Объемная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается как

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

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

$$\Delta g_v \equiv \frac{|\Delta G_v|}{V_{зар}} = \frac{|\Delta G_v|/i}{V_{зар}/i} = \frac{|\Delta\mu|}{\Omega}, \quad (5.46)$$

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 (5.38), имеем $\Delta g_v = (kT/\Omega) \ln(p_i/\bar{p}_i)$.

Поверхностная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается как

$$\Delta G_s = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{12} + \pi r^2 \sin^2\theta(\sigma_{2n} - \sigma_{1n}) \quad (5.47)$$

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)

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

Из условия $d(\Delta G_3)/dr|_{r=r^*} = 0$ находим радиус кривизны критического зародыша

$$r_3^* = \frac{2\sigma_{12}}{\Delta g_v}. \quad (5.49)$$

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

$$V_3^* = \frac{4\pi r_3^{*3}}{3} \Phi(\theta). \quad (5.51)$$

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, характеризующиеся краевым углом θ , не влияют на критический радиус r_3^* , но существенно воздействуют на величину ΔG_3^* через функцию $\Phi(\theta)$.

Вероятность флуктуационного возникновения критических зародышей на адсорбционных центрах описывается Больцмановской формулой

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (5.52)$$

поэтому их концентрация равняется

$$N_i^* = N_C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (5.53)$$

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

5.10 Механизмы роста пленки

Уравнение Юнга (5.43) показывает возможность лучшего понимания трех механизмов роста пленки, показанных на рисунке 5.8. Для островкового роста, $\theta > 0$, и тогда

$$\sigma_{2n} < \sigma_{1n} + \sigma_{12}. \quad (5.54)$$

Если σ_{1n} мало, это уравнение показывает, рост островков будет иметь место тогда, когда поверхностное натяжение пленки превышает поверхностное натяжение подложки. Поэтому осаждаемые металлы стремятся формировать кластеры на керамических или полупроводниковых подложках.

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

$$\sigma_{2n} \geq \sigma_{1n} + \sigma_{12} \quad (5.55)$$

особый случай в этих условиях - идеальная гомо- или «авто-эпитаксия». Так как граница раздела между пленкой и подложкой практически исчезает $\sigma_{1n} = 0$. Эпитаксиальная пленка высокого качества требует отсутствия каких-либо отклонений в росте слоя.

Сверхрешетка состоящая из чередующихся A и B эпитаксиальных пленок расположенных послойно представляет определенное противоречие в этом отношении. Последовательное осаждение означает, что A осажденный на пленку-подложку B следует за B осажденном на пленке-подложке A . Эта асимметрия в расположении часто не является проблемой, когда A и B – гетероэпитаксиальные сложные полупроводники; высокоэффективные лазеры могут быть созданы подобным образом. Несмотря на то, что здесь поверхностные энергии приблизительно равны, это отличается от сверхрешеток, типа металл-металл или металл-полупроводник. В общем случае материалы с низкой поверхностной энергией будут смачивать подложки с высокой поверхностной энергией. Так Франклин наблюдал, что небольшое количества масла сглаживает неровности большой водной поверхности. В этом случае очень тонкая пленка масла существенно меняет свойства поверхности воды. Наконец, для S-K роста, в начале, по меньшей мере

$$\sigma_{2n} > \sigma_{1n} + \sigma_{12} \quad (5.56)$$

В этом случае энергия натяжения на единицу площади разрастающейся пленки больше по отношению σ_{12} позволяющей зародышам формироваться на первоначальных слоях. Переход от двухразмерного 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. Например, из-за плохого сочетания пленка-подложка, энергия деформации накапливается в растущей пленке. При ее освобождении высокое значение энергии осажденного промежуточного слоя – границы раздела может инициировать образование островков.

5.11 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 несопадением деформации или проще несоответствие параметров (кристаллической решетки) f , определяемый как $f = [a_0(s) - a_0(f)] / a_0(f)$, где a_0 – параметр решетки, а f и s относятся к пленке и подложке, соответственно. Роль f очень важна в эпитаксии.

Прежде чем рассмотреть проблемы нарушения эпитаксии из-за образования дислокаций, рассмотрим критическую толщину покрытия, выше которой шероховатость (зернистость) поверхности увеличивается из-за роста островков. Это порождает морфологическую нестабильность, которая может быть описана в рамках макроскопической теории гетерогенного зародышеобразования.

Следуя [29], изменение полной свободной энергии зародышеобразования полусферического островка (не купола) на поверхности роста деформированного эпитаксильного слоя толщиной h дается уравнением

$$\Delta G_S = \frac{2\pi r^3}{3} \Delta G_V + \pi r^2 \sigma + \Delta G_S \quad (5.57)$$

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 $\frac{1}{2}Y\varepsilon^2h$ по отношению к этой же энергии в эпислое до зарождения островка $\frac{1}{2}Yf^2h$. Таким образом, $\Delta G_s = \frac{1}{2}(\varepsilon^2 - f^2)YhA$, где ε – среднее несоответствие в деформированной пленке и $A (= \pi r^2)$ – площадь, затронутая деформацией. Как и ранее критический радиус r^* определен условием, что $d\Delta G/dr = 0$. Отсюда,

$$r^* = \frac{\left[\sigma - \frac{1}{2}(\varepsilon^2 - f^2)Yh\right]}{\Delta G_V}, \quad (5.58)$$

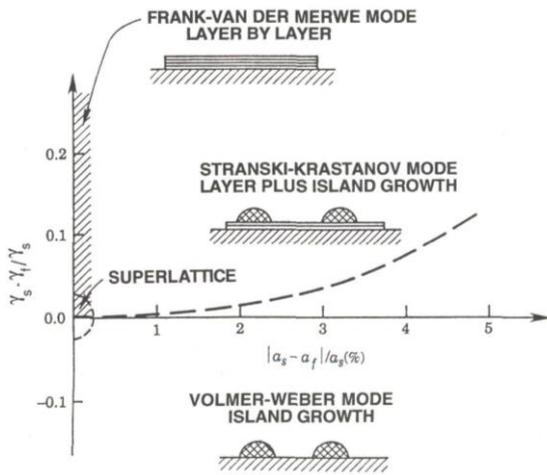


Рис. 5-17. Области стабильности трех механизмов роста пленки в координатах разность между поверхностной энергией пленки и подложки (ось ординат) и решеточного несоответствия (ось абсцисс). [32]

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

$$h^* = \frac{2\sigma}{(\varepsilon^2 - f^2)Y}, \quad (5.59)$$

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 5.17, на котором различаются режимы, определяющие три механизма роста пленки на основе энергетических отношений W ($W = \sigma_s - \sigma_f / \sigma_s$ 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.

5.12 Зависимость зародышеобразования от температуры подложки и скорости осаждения

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 и довольно прост. Предположим, что \dot{R} пропорционален P_v в уравнении 5.38 так, что

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{\dot{R}}{\dot{R}_e}\right), \quad (5.60)$$

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 $r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{fv} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_V}$ приводит [31] к

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_{\dot{R}} = \frac{2}{3} \left[\frac{\gamma_{fv}(\partial\Delta G_V/\partial T) - (a_1 + a_2)\Delta G_V \partial\gamma_{fv}/\partial T}{a_3(\Delta G_V)^2} \right]. \quad (5.61)$$

Предполагая типичные величины $\gamma_{fv} = 1$ Дж/м² и $\partial\gamma_{fv}/\partial T = -0.05$ мДж/м² - К. Оценка $\partial\Delta G_V/\partial T$ является изменением энтропии в результате испарения, имеющая величину порядка 8×10^6 Дж/м³-К для многих металлов. До тех пор, пока $|\Delta G_V| \ll 8 \times 10^6$ Дж/м³, прямая подстановка показывает, что

$$\left(\partial r^*/\partial T\right)_{\dot{R}} > 0. \quad (5.62)$$

Аналогично используя подобные предположения и аргументы

$$\left(\partial\Delta G^*/\partial T\right)_{\dot{R}} > 0. \quad (5.63)$$

Также легко показать, что

$$\left(\partial r^*/\partial \dot{R}\right)_T < 0. \quad (5.64)$$

Прямое дифференцирование (5.58) и (5.60) с использованием цепного правила приводит

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}}\right)_T = \left(\frac{\partial r^*}{\partial \Delta G_V}\right) \left(\frac{\partial \Delta G_V}{\partial \dot{R}}\right) = \left(-\frac{r^*}{\Delta G_V}\right) \left(-\frac{k_B T}{\Omega \dot{R}}\right). \quad (5.65)$$

Так как ΔG_V отрицателен, общий знак отрицательный. Аналогично, просто показать, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \dot{R}}\right)_T < 0. \quad (5.66)$$

Предыдущие четыре неравенства имеют интересный смысл и объединяют ряд общих эффектов, наблюдаемых в процессе осаждения пленки. Из (5.63) видно, что повышение температуры подложки приводит к уменьшению размера критического зародыша. Также, непрерывная островковая структура обусловлена более высокой плотностью покрытия, чем при более низкой температуре подложки. Второе неравенство (5.64) предполагает, что порог зародышеобразования может существовать при высокой температуре подложки, в то время как при низкой температуре он снижается по величине. Также, из-за экспоненциальной зависимости N^* от ΔG^* , число сверхкритических зародышей быстро уменьшается с температурой. Таким образом, процесс получения непрерывной пленки более длительный при высокой температуре подложки. Из (5.65) ясно, что уменьшение скорости осаждения приводит к образованию меньших островков. Из-за того, что ΔG^* также уменьшается, зародыш формируется при 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 преобладают при высокой температуре подложки и низкой скорости осаждения. Обратно, низкая температура подложки и высокая скорость осаждения приводит к формированию поликристаллической структуры. Эти примеры суммируют многие практические знания по осаждению.

Чертеж этих структурных зон в зависимости от скорости осаждения и температуры подложки приведен на рис. 5.18 для медной пленки, осажденной на плоскость (111) подложки из NaCl.

Карты подобного рода были изображены графически и для других комбинаций пленка-подложка. В полупроводниковых системах режим роста аморфной пленки наблюдается дополнительно, когда \dot{R} большая, а температура T низкая.

Несмотря на качественную полезность теории капиллярности, она далека от количественной корректности. Например, оценим величину r^* для типичного металла при 300 К. Для упрощения, будет использоваться формула гомогенного зародышеобразования $r^* = 2\gamma/\Delta G_V$, где $\Delta G_V = -k_B T/\Omega \ln P_V/P_S$. Предполагая $\Omega = 20 \times 10^{-30} / \text{м}^3$, $\gamma = 1 \text{ Дж/м}^2$, $P_V = 10^{-3} \text{ Торр}$ и $P_S = 10^{-30} \text{ Торр}$, тогда $r^* = 0.6 \text{ нм}$.

Ядра таких размеров содержат очень небольшое количество атомов, поэтому весьма сомнительно использование таких понятий, как поверхностное натяжение и радиус зародыша, которые характерны для сплошных сред. Более реалистично интерпретировать явление конденсации из пара на основе теории гетерогенного зародышеобразования основанной на атомных представлениях. Это является одним из вопросов, которые рассматриваются далее.

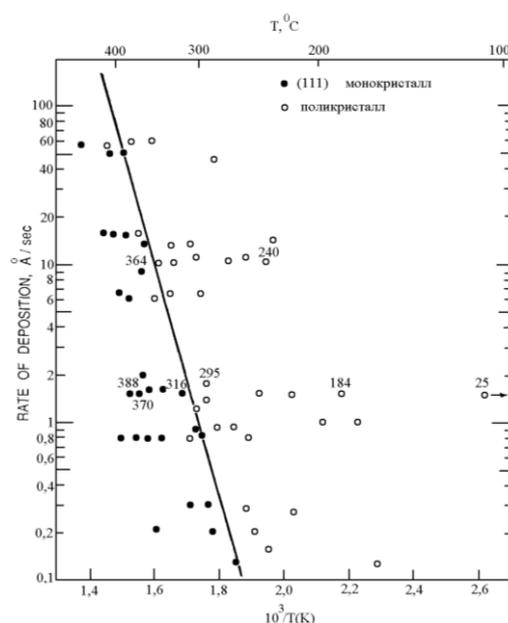


Рис. 5.18 Влияние микроструктуры на скорость осаждения и температуру подложки для пленки из меди (Cu) на плоскости (111) NaCl. Для некоторых подложек температура отмечена на рисунке [31].

5.13 Кинетические процессы в зародышеобразовании и росте

Вопросы, рассматриваемые в настоящем разделе следующие:

1. Как определяется скорость зародышеобразования и как она зависит от времени, температуры, скорости осаждения и природы пленки и подложки?
2. Каковы возможные механизмы последовательного роста и коалесценции зародышей?
3. Какова зависимость от времени роста и коалесценции зародышей? В частности, различия между макроскопическим (т.е. капиллярным) и

микроскопическим (атомистическим) подходом к объяснению этих процессов будет обсуждаться. В большинстве случаев используется теоретическое моделирование.

Скорость зародышеобразования. 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, когда зародыши располагаются на большом расстоянии друг от друга.

Скорее всего, скорость роста критических зародышей зависит от скорости присоединения к ним адсорбируемых мономеров (адатомов). В модели (рис. 5.16) атомы пара, имеющие достаточно энергии, которые сталкиваются с подложкой могут сразу же десорбироваться, однако обычно они остаются на поверхности в течении времени τ_s , которое определяется уравнением

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (5.67)$$

Частота колебаний адатомов на поверхности ν имеет типичное значение 10^{13} с^{-1} , в то время как E_{des} – энергия, требуемая для десорбции адатома обратно в пар. Адатомы, которые еще недостаточно связаны на поверхности, испытывают случайные диффузионные прыжки и могут в процессе миграции образовывать пары с другими адатомами или прикрепляться к большим атомным кластерам или зародышами. Когда это происходит, становится маловероятным возвращение этих атомов обратно в газовую фазу. Это, в частности, верно для гетерогенных подложек, таких как границы спайности и уступы, где энергия связи больше, чем для плоской поверхности. Большое число имеющихся в этих областях атомных связей приводит к высоким значениям E_{des} . Так заметно более высокая плотность зародышей наблюдается около границ раздела и других нарушений подложки. Присутствие нарушений, меняющих E_{des} сложным образом зависит от типа и распределения, участвующих в процессе атомов или молекул. Сейчас мы воспользуемся некоторыми из этих микроскопических определений, замечая, что скорость зародышеобразования \dot{N} пропорциональна произведению трех величин, а именно,

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \text{ (зародышей/см}^2 \cdot \text{с)}. \quad (5.68)$$

N^* – равновесная концентрация (на см^2) стабильных зародышей и ω – скорость с которой атомы сталкиваются (на $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) с зародышами критической площади A^* (см^2). Некоторая часть общей плотности

области зародышеобразования n_s будет оккупирована адатомами. Поверхностная плотность этих адатомов n_a , задается произведением скорости бомбардировки пара и временем жизни адатомов

$$n_a = \frac{\tau_s P N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} . \quad (5.69)$$

Окружение куполообразных зародышей на рис.5.16 – адатомы, уравновешенные связью с кольцевой областью площадь которой

$$A^* = 2\pi r^* a_0 \sin \theta . \quad (5.70)$$

Величины r^* , a_0 , и θ были определены ранее.

Наконец, темп соударений на площадь A^* требует диффузионных прыжков адатомов по поверхности подложки с частотой $\nu \exp-(E_s/k_B T)$, где E_s – энергия активации поверхностной диффузии. Полный поток соударяющихся атомов определяется как произведение частоты прыжков и n_a или

$$\omega = \frac{\tau_s P N_A \nu \exp-(E_s/k_B T)}{\sqrt{2\pi MRT}} \text{ (см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{)} . \quad (5.71)$$

Не существует недостатка в адатомах, которые могут диффундировать и захватываться существующими зародышами. В течение времени существования, адатомы способны продиффундировать на среднее расстояние X от исходной позиции,

$$X = (2D_s \tau_s)^{1/2} . \quad (5.72)$$

Коэффициент поверхностной диффузии, D_s , определяется

$$D_s = \frac{1}{2} a_0^2 \nu \exp-(E_s/k_B T) \text{ (см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{)} . \quad (5.73)$$

И тогда,

$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{2k_B T}\right) . \quad (5.74)$$

Большая величина E_{des} в комбинации с маленькой величиной E_s служат для расширения возможных значений радиуса зародыша. Подставляя уравнения 5.53, 5.69, 5.70 и 5.71 в 5.68, получим

$$\dot{N} = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \exp\left(\frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{2k_B T}\right) \quad (5.75)$$

Скорость зародышеобразования сильно зависит от энергии зародышеобразования, что заложено в значениях ΔG^* . Читателю предлагается исследовать сильную зависимость \dot{N} от коэффициента перенасыщения пара. Как отмечалось ранее высокая вероятность зародышеобразования стимулирует формирование мелкозернистой и даже аморфной структуры тогда как крупнозернистая структура покрытия формируется при низком значении величины \dot{N} .

5.14 Атомистические модели зародышеобразования

Атомные теории зародышеобразования описывают роль индивидуальных атомов и их небольших ассоциаций на ранних стадиях образования пленки. Важным достижением атомистического подхода к зародышеобразованию была теория, предложенная Волтоном и др [31], которая рассматривала кластеры как макромолекулы и использовала концепции статистической механики для их описания. Они ввели критическую энергию диссоциации E_i , которую определили как энергию, которая требуется для разделения критического кластера, содержащего i атомов на i отдельных адатомов. Критическая концентрация кластеров на единицу поверхности размером i , N_i , дается тогда уравнением

$$N_i^*/n_0 = (N_1/n_0)^{i*} \exp(E_i^*/k_B T), \quad (5.76)$$

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_1 – плотность мономеров. Последнее по аналогии с (5.63), дается выражением $N_1 = \dot{R}\tau_s$. Таким образом

$$N_1 = \dot{R}\tau_s^{-1} \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right). \quad (5.77)$$

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 (5.74)

$$\dot{R}X^2 = \dot{R}a_0^2 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{k_B T}\right). \quad (5.78)$$

Комбинируя уравнения (5.76) и (5.78), критическая скорость зародышеобразования ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) определяется

$$\dot{N}_{i^*} = \dot{R}a_0^2 \left(\frac{\dot{R}}{n_0 v}\right) \exp\left(\frac{(i^* + 1)E_{des} - E_s - E_{i^*}}{2k_B T}\right). \quad (5.78)$$

Это уравнение для скорости зародышеобразования было центральным в последующих теоретических разработках и в различных формах

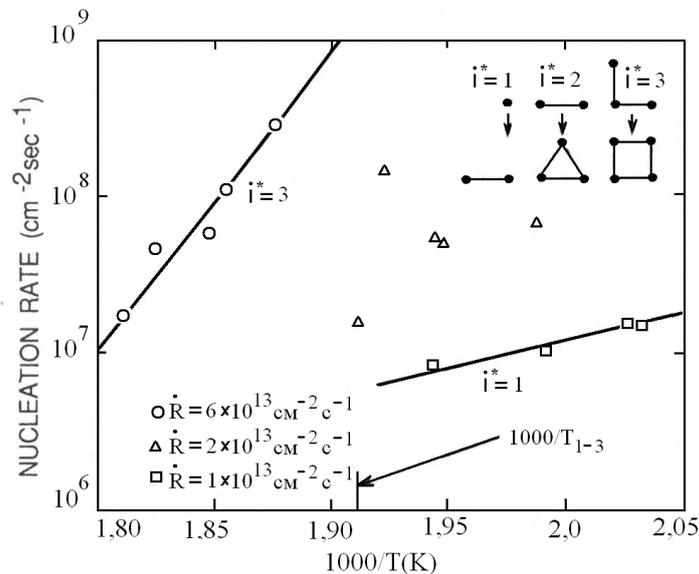


Рис. 5.19 Скорость зародышеобразования Ag на плоскости (100) NaCl в зависимости от температуры. Представлены данные для трех различных скоростей осаждения. Показаны, также, наименьшие стабильные эпитаксиальные кластеры, соответствующие критическим зародышам [31].

использовалось для обработки многих экспериментальных результатов. В отличие от нашего предыдущего уравнения для \dot{N} (5.74), с которым оно может сравниться, 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^* .

Одним из важных приложений этой теории была проблема эпитаксии, где кристаллографическая геометрия стабильных кластеров была связана с различными условиями перенасыщения и температуры подложки. На рисунке 5.19 приведены экспериментальные данные роста Ag пленки на поверхности (100) кристалла NaCl. Здесь же (рис.5.19) 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

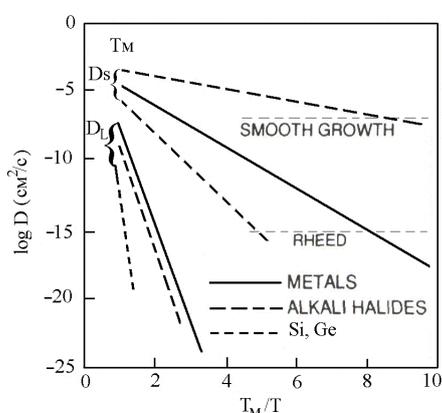


Рис. 5.20 Коэффициент объемной диффузии (D_L) и коэффициент поверхностной диффузии (D_S) как функция T_M/T для металлов, полупроводников и щелочных галогенидов [31]

ядро. При высоких температурах два или три атомных ядра являются критическими, и стабильные кластеры предполагают плоскую структуру, предполагающую (111) или (100) упаковку, соответственно. Эпитаксиальная пленка затем развивается по макроскопическому полю, в случае оригинала.

Термически определяемая скорость зародышеобразования с энергией активации зависящей от размера критического зародыша определяется уравнением (5.79). Это предполагает существование критической температуры, когда

размер зародыша и его ориентация могут меняться. Например, температура $T_{1 \rightarrow 2}$, при которой происходит переход от одноатомного к двухатомному зародышу определяется приравнением соответствующих скоростей зародышеобразования $\dot{N}_{i^*=1} = \dot{N}_{i^*=2}$. После подстановок и алгебраических преобразований

$$T_{1 \rightarrow 2} = -\frac{E_{des} + E_2}{k_B \ln(\dot{R}/n_0 v)} \quad (5.80)$$

или

$$\dot{R} = n_0 v \exp\left(-\frac{E_{des} + E_2}{k_B T_{1 \rightarrow 2}}\right). \quad (5.81)$$

Уравнение (5.80) может быть полезным при анализе результатов рис. 5.18. Переход поликристаллической меди Cu в монокристаллическую Cu может быть понят как развитие (111) эпитаксии ($i^* = 2$) из атомного зародышеобразования ($i^* = 1$). Аррениусовское представление линии, отделяющей моно- и поликристаллическое осаждение дает энергию активации $E_{des} + E_2$ равную 1.48 эВ. При скорости осаждения 8.5×10^{14} атом/см²·с ($1 \text{ \AA}/\text{с}$), и $n_0 v = 6.9 \times 10^{27}$ атом/см²·с, расчетное значение переходной температуры эпитаксии равно 577 К. Подобное уравнение может быть получено из переходов $i^* = 1$ и $i^* = 3$, или $i^* = 2$ и $i^* = 3$, и т.д.

Полезно сравнить эти оценки эпитаксии при росте температуры с оценками, основанными на рассмотрении поверхностной диффузии [31]. В случае послойного роста на поверхности кристалла с высокой симметрией, адатомы могут достигнуть выступа диффузионными прыжками между другими зарождающимися островками. Атомы должны, таким образом, мигрировать на расстояние порядка 100-1000 атомных, типичная ширина участка на хорошо ориентированной поверхности в течение времени роста монослоя $\sim 0.1 - 1$ с. Согласно уравнению (5.72), следовательно, требуемый безотносительно к осаждаемому материалу коэффициент поверхностной диффузии больше, чем $\sim 10^{-8}$ см²/с. Это означает различие в критической температуре (T_E) эпитаксиального роста зависящей от того пленка ли полупроводника, металла или щелочного галогенида формируется. На Аррениусовской диаграмме (рис. 5.20), величина D_s представлена в зависимости от T_M/T где T_M – точка плавления. При критической величине $D_s = 10^{-8}$ см²/с, рисунок 5.20 показывает, что $T_E \sim 0.5T_M$, $\sim 0.3T_M$, и $\sim 0.1T_M$ для роста слоя полупроводников IV группы, металлов и щелочных галогенидов, соответственно. Эти температуры согласуются качественно с экспериментально наблюдаемыми.

5.15 Кинетические модели зародышеобразования

Макроскопическое приближение при моделировании процессов зародышеобразования не может быть использовано для описания поведения атомов и кластеров, содержащих их небольшое количество. Кинетическое уравнение, подобное уравнению химических реакций было использовано для описания изменения плотности кластеров со временем на основе процессов, протекающих на поверхности подложки. Так как эти теории довольно сложные как в математическом, так и в физическом смысле, в процессе обсуждения математический аппарат буде использован ограниченно. Приемлемо начать с обсуждения судьбы мономеров. Если коалесценцией пренебрегаем, то

$$\frac{dN_1}{dt} = \dot{R} - \frac{N_1}{\tau_s} - K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{\infty} K_i N_i \quad (5.82)$$

Уравнение утверждает, что скорость изменения плотности мономеров определяется и начальным расходом минус скорость их десорбции, минус скорость при которой два мономера взаимодействуют, чтобы образовать димер. Этот последний член следует кинетике второго порядка с постоянной K_1 . Он представляет потерю в количестве мономеров из-за их захвата большими кластерами, содержащими два и более атома. Имеются подобные уравнения, описывающие распределение димеров, тримеров и иных кластеров, взаимодействующих с мономерами. Общая форма кинетического уравнения для кластеров, размером i

$$\frac{dN_i}{dt} = K_{i-1} N_1 N_{i-1} - K_i N_1 N_i, \quad (5.83)$$

где первый член справа определяет рост кластеров в результате

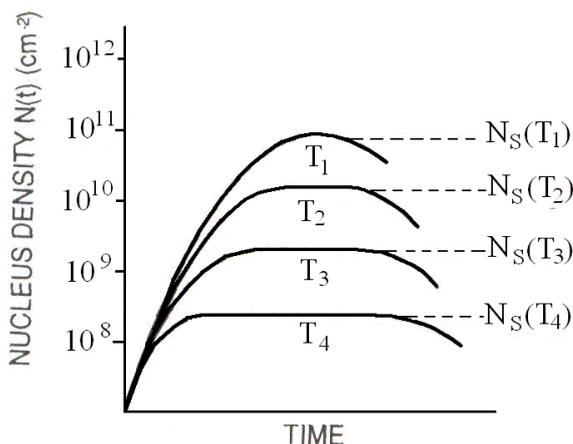


Рис. 5.21 Схематическая зависимость $N(t)$ от времени при различных температурах подложки. $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ [31].

присоединения мономеров к наиболее к маленьким, размером $i - 1$, а второй член определяет их уменьшение, когда они взаимодействуют с мономерами и образуют большие, размером $i + 1$ кластеры. Имеется i из этих связанных уравнений, каждое из которых зависит напрямую от столкновений из пара также как от десорбции, что показано в уравнении (5.77).

Включение диффузионного члена, т.е., $d^2 N_i / dx^2$, делает возможным изменение формы кластера. Когда учитываются подвижность кластера и коалесценция, красиво вытекает полная последовательность событий зародышеобразования, однако это приводит к значительному усложнению задачи.

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 постоянная 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. При дальнейшем осаждении $N(t)$ уменьшается в результате коалесценции. Более того, N_s выше, чем ниже температура подложки, как показано на рисунке 5.21. Венэйбл [31] ясно резюмировал поведение зародышеобразования для случая, когда i принимает некоторое целое значение. В общем, плотность стабильных кластеров дается уравнением

$$N_s = An_0(\dot{R}/n_0v)^P \exp(E/k_B T), \quad (5.84)$$

где A – рассчитываемая безразмерная константа, зависящая от степени покрытия подложки. В результате таких обобщенных уравнений экспериментальные данные для N_s были проверены в зависимости от температуры подложки и скорости осаждения. Параметры p и E были определены для соответствующих величин i^* и энергии десорбции, диффузии и связи кластеров. Величины E_{des} и E_s были получены для некоторого количества систем, что проведено в таблице 5.3. Из-за того, что $E_{des} > E_s$, движение адатома в большей степени ограничено плоскостью подложки, чем нормалью к ней. Хотя кинетическая модель в основном использовалась для описания роста островков, она способна, также описать и S-K механизм роста.

Таблица 5.3. Энергия десорбции и поверхностной диффузии

Материал	Подложка	E_{des} (эВ)	E_s (эВ)
Ag	NaCl (100)	0.41	0.19
	W(110)	2.2	0.15
	Ag(111)	(2.23)	0.097
	Pt(111)	(2.94)	0.157
	Si(111)	2.25	1.40
	Ge(111)	2.65	0.35
Pt	Pt(111)		0.26
	Ni(100)		0.69
Fe	Fe(100)		0.45
Ni	Ni(100)		0.47
	Pt(100)		0.45
Cu	Cu(100)		0.40
Si	Si(100)		0/65

5.16 Коалесценция кластеров и истощение

Как было отмечено ранее, 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 этих явлений коалесценции и они обсуждались последовательно.

5.17 «Вызревание» Оствальда. Спекание

До коалесценции имеется набор островков различного размера. Со временем самые большие растут или “вызревают” за счет маленьких.

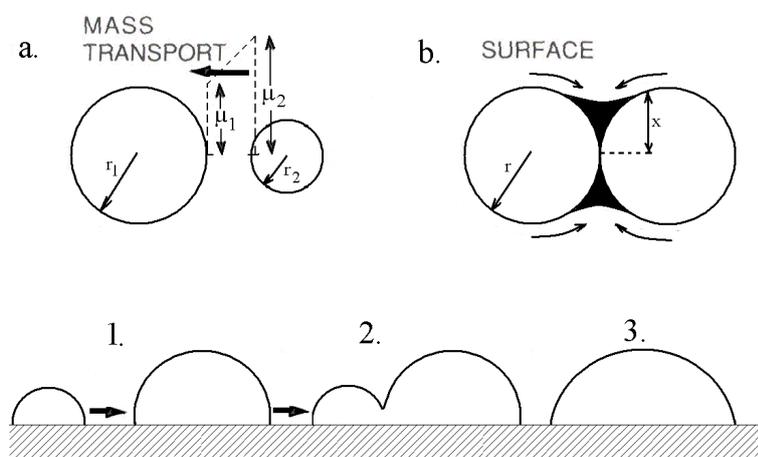


Рис. 5.22 Коалесценция островков обусловленная (а) созреванием Оствальда, (b) спеканием, (с) миграцией кластеров.

Движущая сила этого процесса – минимизация свободной поверхностной энергии. Для понимания этого рассмотрим два изолированных островка с поверхностным натяжением γ и различными размерами недалеко друг от друга как показано на рис. 5.22а.

Для простоты они имеют сферическую форму с радиусами r_1 and r_2 . Следовательно, свободная энергия (G) данного островка $4\pi r_i^2 \gamma$ ($i = 1, 2$).

Островок содержит число атомов n_i определяемых уравнением $4\pi r_i^3/3\Omega$, где Ω - атомный объем. Определяя свободную энергию на атом μ_i или химический потенциал как dG/dn_i после подстановки имеем,

$$\mu_i = \frac{d(4\pi r_i^2 \gamma)}{d(4\pi r_i^3/3\Omega)} = \frac{8\pi r_i \gamma dr_i}{4\pi r_i^2 dr_i/\Omega} = \frac{2\Omega\gamma}{r_i} \quad (5.85)$$

В химической термодинамике химический потенциал часто ассоциируется с так называемой "тенденцией вещества к переходу из одного состояния в другое". Где μ большое, эффективная атомная концентрация велика, принуждая их смещаться в область, где μ маленькое. Это случай за пределами очень маленьких частиц. Так, 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. В многоостровковой системе детали кинетики сложны, однако вызревание служит для того, чтобы установить квазистационарное состояние распределение размеров островков, которое меняется со временем.

Процессы вызревания Оствальда никогда не достигают равновесия в процессе роста пленки, и теоретически предсказывают довольно узкое распределение размеров кристаллитов, которое как правило не наблюдается.

Спекание - это механизм коалесценции, приводящий островки в контакт. Он может быть понят, рассмотрением рисунка 5.23, на котором изображена 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. Движущая сила шеек это просто естественное стремление к снижению полной поверхностной энергии (или площади) системы. Так как алгебраическая величина μ для атомов, расположенных на выпуклой поверхности островка ($r > 0$) превышает величину μ для атомов расположенных вогнутой шейке ($r < 0$), между этими областями появляется эффективный градиент концентраций.

Это приводит к переносу массы в шейку. Изменение кривизны поверхности островка также приводит к разности локальной концентрации, что облегчается массопереносом.

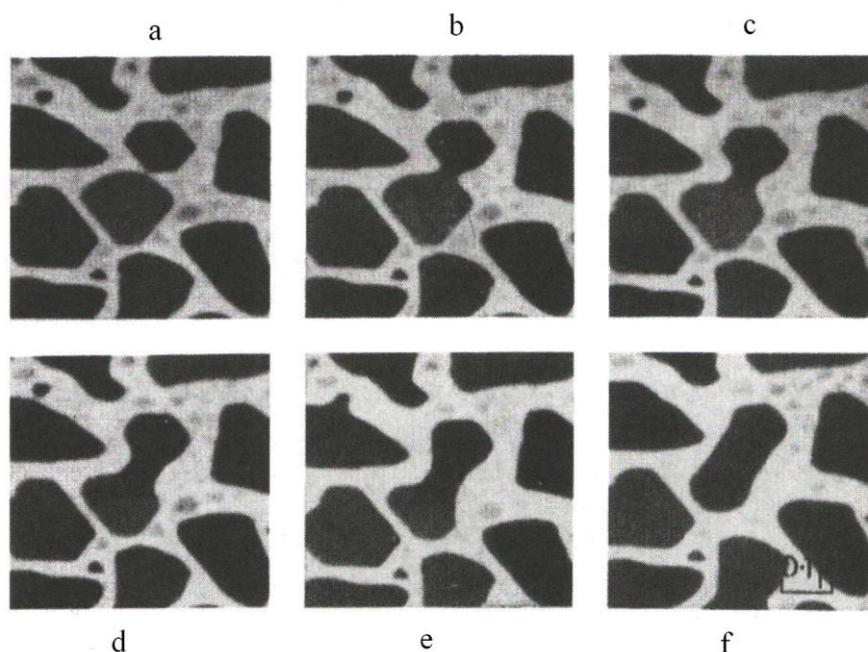


Рис. 5.23 Последовательность электронно-микроскопических изображений золота (Au), осажденного на молибдене при 400°C иллюстрирует коалесценцию островков спеканием:
 (a)- начало процесса, (b) 0.06 s, (c) 0.18 s, (d) 0.50s, (e) 1.06s, (f) 6.18s. [31]

В случае спекания или коалесценции сфер радиусом r (рис.5.22), теоретические расчеты, приведенные в [31] показывают, что кинетика спекания задается уравнением

$$X^n / r^n = A(T)t, \quad (5.86)$$

здесь X – радиус шейки, $A(T)$ – температурно-зависимая константа, которая изменяется в зависимости от механизма массопереноса, n и m – константы, t – время. Из нескольких имеющихся механизмов для массопереноса в пленке, два наиболее похожих включают диффузию либо через объем, либо по поверхности островка. Для объемной диффузии $n = 5$, $m = 2$, в то время как для поверхностной $n = 7$, $m = 3$. Типичные оценки показывают, что поверхностная диффузия доминирует в процессах спекания.

Несмотря на то, что поверхностная энергия и диффузионно-контролируемый механизм массопереноса несомненно влияют на явление жидкостно-подобной коалесценции, механизм спекания не может объяснить следующее:

1. Жидкостно-подобную коалесценцию, наблюдаемую на подложке при температуре 77 К, когда диффузия атомов прекращается;
2. Широко меняющаяся стабильность шеек различной формы, каналов и островков, обладающих высокой кривизной в некоторых точках;
3. Широкая область времени, требуемого для формирования визуально

подобных шеек и каналов;

4. Усиление коалесценции в присутствии электрического поля в плоской подложке.

5.19 Миграция кластеров. Коалесценция и размер зерен

Последний механизм коалесценции рассматривает миграцию кластеров по поверхности подложки (рис.5.22с). Коалесценция происходит в результате взаимодействия между кристаллитами, подобными разделенным островкам (или капельками), которые хаотически двигаются. Результаты, полученные с использованием силового ионного микроскопа (ионный проектор), имеющего разрешение порядка атомного выявили миграцию димерных и тримерных кластеров. Электронная микроскопия показала, что кристаллиты, диаметром $\sim 50 - 100 \text{ \AA}$ могут мигрировать, если температура подложки достаточно высока. Интересно отметить, что подвижность частичек металла может заметно меняться в зависимости от природы окружающего газа. Кластеры могут не только перемещаться, наблюдалось вращение и даже прыжки друг на друга, после чего они могли, также заново разделиться. Миграция кластеров наблюдалась во многих системах, например Ag и Au на MoS_2 , 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. Коалесценция в консервативных системах характеризуется уменьшением плотности частиц, увеличением среднего объема частиц, распределение частиц по размерам увеличивается по ширине, и уменьшается покрытие подложки.

Поверхностная миграция куполообразных кластеров с проективным радиусом r происходит с эффективным коэффициентом диффузии $D(r)$ имеющим размерность $\text{см}^2/\text{с}$. В настоящее время имеется несколько формул, для описания зависимости D от r , основанных на моделях, предполагающих миграцию кластеров. Движение периферийных атомов кластера, флуктуации площади и поверхностной энергии на различных гранях кристаллитов равновесной формы, скольжение кристаллических кластеров облегченное движением дислокаций – это три таких модели. В каждом случае $D(r)$ задается следующим уравнением

$$D(r) = \frac{B(T)}{r^s} \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right), \quad (5.87)$$

где $B(T)$ – температурно-зависимая константа и s – число, в интервале от 1 до 3. Представляется естественным, что 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.

Терминология образования поликристаллической пленки, в частности такие понятия как зародышеобразование, рост и коалесценция аналогично, используемые в литературе по металлургии, в которой рассматриваются вопросы фазовых переходов в твердом состоянии. Например, холоднообработанные металлические материалы трансформируют нуклеацией рекристаллизованных зерен (островков) с последующим ростом за счет окружающего материала, так что остается меньшее пространство доступное для формирования новых зародышей. В процессе рекристаллизации некоторая область начинает кристаллизоваться вперед других из-за более удачного локального состава, дефектов, или иных условий в системе. Затем зародышеобразование происходит в других местах, и позднее еще где ни будь в процессе независимого непрерывного роста в области преимущественного зародышеобразования. Ситуация подобна дождевым каплям, падающим на пруд. Когда дождь ударяет пруд, появляются зародыши поверхностных волн. Кольцевые волны направленные наружу, от центра, начинают интерферировать. Когда предшествующий материал исчезает в результате роста зерен, столкновений или коалесценции, рекристаллизация завершается. Это же происходит и в случае зернообразования в процессе формирования тонкой пленки.

Важное уравнение, основанное на анализе, проведенном Аврами [31] более 60 лет назад полезно при описании кинетики таких преобразований. Для случая образования пленки и двухразмерного роста, когда растут дискообразные зародыши, уравнение имеет вид

$$f(t) = 1 - \exp(\pi/3 \dot{N} \dot{G}^2 t^3), \quad (5.88)$$

где $f(t)$ – относительная величина преобразования и t – время, \dot{N} (зародыш/см²·с) – зародышеобразование и \dot{G} (см/с) скорость линейного роста. В зависимости от $\log t$, $f(t)$ мала, поэтому может быть понята как начальный инкубационный период, затем резкое увеличение, когда скорость зародышеобразования и роста сильно перекрываются, и наконец насыщение при $f = 1$ длительное время. Предположим, когда $f = 0.95$, коалесценция кластеров завершилась и пленка сплошная. Подстановка показывает, что требуемое время $t_{0.95}$, задано соотношением $\pi/3 \dot{N} \dot{G}^2 t_{0.95}^3 = 3$. Предполагая, что скорость зародышеобразования постоянна, число зерен, образованных на единице

поверхности в это время $\dot{N}t_{0.95}$ или $\sim (\dot{N}/\dot{G})^{2/3}$. Если средний диаметр зерна l_g , число зерен на единицу поверхности пропорционально $(\pi l_g^2/4)^{-1}$, приравнивая члены имеем,

$$l_g = 0.9(\dot{G}/\dot{N})^{1/3}. \quad (5.89)$$

То, что размер зерна прямо пропорционален \dot{G} и обратно пропорционален \dot{N} , является фундаментальной идеей, общей как для объема (т.е., плавка, рекристаллизация металлов) так и для тонких пленок.

Подобным образом, Томсон [31], используя уравнение Авраами, моделировал процесс объединения кластеров и рост с позиций коалесценции. Существенно то, что связывание происходило между зернами при соударении кластеров и практически касалось сжатия пленки и ее текстуры. Модель предполагала подложку, содержащую куполообразные кластеры как представленные на рис. 5.16 так, чтобы, при наблюдении сверху, каждый круговой островок был окружен круговым кольцом шириной X на подложке, состоящем из адатомов. Эти представления как видно из уравнения 5.72 увеличивают островок скорее, чем формируют новый зародыш. Результирующие размеры зерен пленки зависят от X и определяются уравнением

$$l_g = 1.351X + 1.203(\dot{G}/\dot{N})^{1/3}. \quad (5.90)$$

При условии $(\dot{G}/\dot{N})^{1/3} > X$, уравнения 5.89 и 5.90 по существу одинаковые.

Следует заметить, что уравнение Авраами строго справедливо для закрытых систем, преобразующихся при условиях, когда отсутствует обмен материалом с окружением. Включение кольца адатомов очевидно расширяет обоснованность уравнений для открытых систем. Доступность и легкость уравнения Авраами в трехмерном случае может быть найдена в работах Тю и др. [31].

Задачи для самостоятельной работы к главе 5

5.1. Структура слоя адатомов на плотноупакованной поверхности подложки, например, на (111) плоскости, где атомы имеют гексагональную упаковку $(31/2\sqrt{3}/2)R$ 30° . Начертите качественно позиции адатомов и атомов подложки для ланного случая.

5.2. Пленка осаждается на подложку посредством испарения. В уравнении для скорости гетерогенного зародышеобразования (5.75) установите какие члены прежде всего находятся под влиянием следующих факторов:

- (а) Увеличение температуры источника испарения.
- (б) Изменение материала подложки.
- (в) Удвоение расстояния источник – подложка.
- (г) Увеличение температуры подложки.
- (д) Улучшение вакуумной системы.

$$\dot{N} = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \exp\left(\frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{2k_B T}\right) \quad (5.75)$$

5.3. Если пленка из материал *A* растет на подложке из материала *B* (а) по механизму Франка-ван дер Мерве, (б) по механизму Вольмера-Вебера, каков будет механизм роста пленки из материала *B* на подложке из материала *A* в каждом случае? Рассмотрите различные соотношения между энергиями поверхности и границы раздела.

5.4. Считать, что (110) сетка подложки содержит адатомы, лежащие вдоль [001] и $[1\bar{1}0]$ направлений.

(а) Если адатомы располагаются над атомом, (однако через атом) подложки идентифицируйте покрытие используя описанные обозначения.

(б) Полагая, адатомы растянуты через одного вдоль $[1\bar{1}0]$ направления. Идентифицируйте покрытие.

Сделайте эскиз подложки и расположения адатомов для обеих случаев.

5.5. На графике Аррениуса насыщающей концентрации островков, измеренной в случае роста Ag на поверхности Pt(111), наблюдаются два участка с наклоном 56 и 122 мэВ для размеров критических островков $i = 1$ и $i = 2$ соответственно. Рассчитайте энергию связи димера Ag-Ag и энергию миграции адатомов Ag на поверхности Pt(111).

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, Москва «Наука», 1989.
2. Блейкмор Дж. Физика твердого тела, Москва, «Мир», 1988.
3. Павлов П.В., Хохлов А.Ф., Физика твердого тела, Москва, ВШ, 2000.
4. Киреев П.С. Физика полупроводников. Учебн. пособие для втузов. М.: «Высшая школа», 1975.
5. Kasap S.O. Principles of Electrical Engineering Materials and Devices, McGraw-Hill Higher Education, New York, 2000, p.p.690.
6. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела, М.: Мир. 1969.
7. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков, М.: «Высшая школа», 1975.
8. Жирифалько Л., Статистическая физика твердого тела, М.: Мир. 1975.
9. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. - М.: Энергоиздат, 1982.
10. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. -М.: Высш. школа, 1986.
11. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. -М.: Высш.шк, 1982. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз.1963. -264с.
12. Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат. 1969. - 311 с.
13. Динс Дж., Виньярд.Д. Радиационные эффекты в твердых телах. М.: ИЛ. 1960. -243с.
14. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Наука. 1972.-384с.
15. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука. 1981. - 368 с.
16. Конобеевский С.Т. Действие излучений на материалы. М.: Атомиздат. 1967. -401с.
17. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. Киев.: Наукова Думка. 1979. - 335.
18. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах. М.: Мир.1973.147с.
19. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир. 1966. - 291 с.
20. Эланго М. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука. .1988.-148с.
21. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь. 1985. - 264 с.

22. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. М.: Янус. 2001. -318с.
23. Броуддай К., Мерей Д. Физические основы микротехнологии. М.: Мир. 1985. -475с.
24. Колонцова Е.З. Радиационно-индуцированные состояния в кристаллах с ионно-ковалентными связями. УФН. 1989.Т. 151, вып.1. -с. 159-173.
25. Солидов А.И. Туннельная микроскопия. М.: Наука и жизнь. 1986. № 5 - с.34 -41.
26. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. Полупроводниковые материалы на современном этапе развития твердотельной электроники. Неорганические материалы. Т.35. № 3. 2000. - с.360-368.
27. Зенгул Э, Физика поверхности, М.: Мир. 1990
28. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера, М.: Мир. 1982
29. John Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, published by Cambridge University Press (2000).
30. Данилин Применение плазмы для ...
31. Ohring M. Material science of thin films, Deposition and Structure, Academic Press, USA, (2002), p. 794
32. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов, ВШ. Москва. 1970
33. Пасынков В.В., Сорокин В.С., Материалы электронной техники, Москва, Изд. Лань, 2002
34. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф., Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов, Санкт-Петербург, Изд. Лань, 2002
35. Моррисон С., Химическая физика поверхности твердого тела, М.: Мир, 1980
36. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники, Санкт-Петербург, Изд. Лань, 2001.-272.
37. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И., Физические основы электронной и ионной технологии –М.: Высш. шк., 1984.-320 с.
38. Попов В.Ф., Горин Ю.Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии, –М.: Высш. шк., 1988.-255 с.
39. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел, Москва. Атомиздат, 1970.- 235 с.
40. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков М.: Наука, 1978, 256 с.
41. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979, 236с.

42. Технология ионного легирования /Под.ред. С.Намба; - М.: Советское радио, 1974. -176 с.
43. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под. ред. Поута Дж.М. и др. М.: Машиностроение, 1987, 424 с.
44. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под. ред. Поута Дж.М. и др. М.: Машиностроение, 1987, 424 с.
45. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, М.: Наука, 2006. с. 490
46. Pedersen M., Österlund L., Mortersen J., et.al. Diffusion of N adatoms on the Fe(100) surface // Phys.Rev.Lett. 2000.V.84.№12, p.4898-4901.
47. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces // Rep. Progr. Phys.1990. V.53., p. 917-1002.
48. Lauhon L., Ho W., Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope // Ibid. 2000. V. 85, № 21. p. 4566-4569.
49. Mayne A., Rose F., Bolis C., et.al. An scanning tunneling microscopy study of the diffusion of a single or a pair of atomic vacancies // Surf. Sci. 2001. V, 486, № 3. p. 226-238.
50. Van Gastel R., Somfai E., Van Albada S., Nothing moves a surface: Vacancy mediated surface diffusion // Phys. Rev. Lett. 2001.V.86. №20, p.4588-4591.
51. Kyuno K., Ehrlich G. Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111) // Surf. Sci. 2001. V, 486, № 3. p. 226-238.
52. Park R.L., Madden H.H. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption // Ibid. 1968. V. 30. N 2. p. 188-202.
53. Wood E.A. Vocabulary of surface crystallography // J, Appl. Phys. 1964. V. 35. N 4. p. 1306-1312.
54. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Процессы конденсации тонких пленок, УФН, т. 168, №10, 1998, с. 1083-1116.
55. Sivaram S., Chemical Vapor Deposition - Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
56. Pierson H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications. Noyes, Park Ridge, N.I, 1992.
57. Sherman A., Chemical Vapor Deposition for Microelectronics. Noyes, Park Ridge, NJ, 1987.