

УДК 539.216

©1993

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА II. НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЛНЫ И ОБРАЗОВАНИЕ СПЛОШНЫХ СТРУКТУР

С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Впервые образование и рост кристаллов и эпитаксиальных пленок описаны в рамках единого подхода. Показано, что образующиеся при осаждении на вициальной поверхности кристалла сигарообразные кластеры, декорирующие ступени подложки, заполняют в процессе роста ее поверхность. Получено уравнение, описывающее единым образом эволюцию и рост из несобственного пара гетероэпитаксиальных сигарообразных кластеров, образующих монокристаллические пленки, и ступеней кристаллов или гомоэпитаксиальных пленок из собственного пара. Показано, что в процессе роста эпитаксиальных структур образуются нелинейные волны плотности сигарообразных кластеров или ступеней кристалла. Построена строгая теория таких нелинейных волн. Показано, что эволюция микрорельефа растущей поверхности описывается уравнением типа Кортевега-де Фриза или типа Бюргерса. При этом в зависимости от начальных условий и внешних параметров могут образоваться ударные волны, солитоны, кинки, волны пилообразной формы и т.д. Все процессы описаны аналитически и вычислены все характеристики, определяющие форму рельефа растущих поверхностей.

Данная работа продолжает начатую в [1] тему. В [1] были вычислены условия, при которых на поверхности подложки остаются только сигарообразные кластеры. Здесь будет исследована эволюция кластеров с учетом возможного их взаимодействия друг с другом и поступающим на поверхность подложки потоком пара. Если кристаллические структуры материала подложки и осаждаемого вещества отличаются друг от друга существенно, то ступени подложки будут придавать ориентацию сигарообразным частицам, декорирующим их [1], и соответственно сплошная пленка будет расти ориентированно. Вопрос о том, что именно ступени являются ориентирующими центрами растущих пленочных структур, поднимался на качественном уровне во многих работах (см., например, обзор [2]).

В настоящей работе эта проблема впервые будет исследована количественно. Если осаждаемый материал является точно таким же, что и материал подложки, то сигарообразные кластеры, находящиеся у ступеней, вырождаются в сами ступени. Поэтому наше рассмотрение является наиболее общим, описывающим рост как эпитаксиальных пленок, так и кристаллов. Эволюция вициальной поверхности кристалла с учетом диффузионного взаимодействия ступеней была ранее исследована в работах [3,4]. В настоящей работе исследуются процессы эволюции поверхности в более общем случае, соответствующем росту как пленок,

так и кристаллов. При этом дается описание целого класса нелинейных явлений на поверхности кристаллических подложек, имеющих место при росте пленок и кристаллов.

1. Эволюция микрорельефа растущей поверхности: образование нелинейных волн плотности «сигар»

Если бы видивальная поверхность подложки была идеально плоской, то она состояла бы из ступеней высотой h , разделенных террасами равной ширины $l = h/\theta$, где θ — угол отклонения от сингулярной плоскости, т.е. представляла бы собой эшелон ступеней с постоянной плотностью $\rho_0 = l^{-1}$. Реальная поверхность отличается от идеальной тем, что на ней имеются макроскопические неровности. Для исследования поведения этих неровностей будем использовать два характерных масштаба: макромасштаб X , на элементе длины которого содержится некоторое число «сигар», и микромасштаб x , элемент длины которого значительно меньше длины террасы. Любая поверхностная неровность имеет две составляющие.

Анализ, проведенный по аналогии с теорией Маллинза [5] для несингулярных поверхностей, показывает, что неровности, ориентированные перпендикулярно ступеням, сглаживаются очень быстро (как правило, экспоненциально [4]). Поэтому будем рассматривать лишь такие поверхностные неровности, которые ориентированы параллельно ступеням и, следовательно, «сигарам». В этом случае можно ввести локальную плотность «сигар» $\rho_c(X)$, которая, очевидно, колеблется вблизи среднего значения ρ_0 (при росте кристаллов, а не гетероэпитаксиальных пленок; под термином «сигары» будут подразумеваться ступени кристалла).

Эволюция функции $\rho_c(X)$ описывается с помощью уравнения

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_c u)}{\partial X} = 0, \quad (1)$$

где $u(X)$ — локальная скорость потока «сигар». Ее можно найти с помощью плотности адатомов на k -й террасе $n_k(X)$. Например, скорость k -й «сигары» равна

$$u_k = Dwh_c^{-1}(\partial n_k/\partial x)|_{x=0} - \partial n_{k-1}/\partial x|_{x=l_{k-1}}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии адатомов вдоль террасы; w — объем, занимаемый одной частицей в «сигаре»; l_{k-1} — ширина террасы с номером $k-1$. Функция $n_k(X)$ легко находится из решения соответствующего диффузионного уравнения (см. формулу (7) работы [1] при $Q = J$, $n_a = n_{\infty, k}^c$, $n_b = n_{\infty, k}^c(1 + \Delta_k)$, где Δ_k — поправка, феноменологически учитывающая кривизну поверхности $h\partial\rho_c/\partial x$). Для простоты анализа мощность внешнего источника J на данной стадии считаем постоянной, а высоту сигары h_c равной высоте ступени h . При этом следует учесть зависимость $n_{\infty, k}^c$ и Δ_k от X [6]

$$n_{\infty, k}^c = n_{\infty}^c [1 + \sigma_{eff} w (k_B T)^{-1} h \partial \rho_c / \partial X],$$

$$\Delta_k = \sigma_{eff} w h (k_B T \rho_c)^{-1} \partial^2 \rho_c / \partial X^2,$$

где σ_{eff} — эффективная свободная энергия ступенчатой поверхности.

Для вицинальной грани имеем $\sigma_{eff} = \gamma + \partial^2 \gamma / \partial \theta^2$, где γ — энергия конфигурационного отталкивания ступеней. Величины γ и σ_{eff} были вычислены в рамках модели Косселя для различных ориентаций граней [7], было показано, что

$$\sigma_{eff} = \alpha k_B T \rho_0 h^{-1},$$

где α — безразмерный коэффициент порядка нескольких единиц, зависящий от типа решетки и ориентации грани и ступеней. В частности, для плотноупакованной грани $\{001\}$ простой кубической решетки с неразмытыми ступенями $\langle 01 \rangle$ $\alpha = 3\pi^2/16$.

Введем следующие безразмерные переменные: $\rho = \rho_c / \rho_0$, $T_a = n_\infty^c \omega h^{-1} t / \tau$, $X_a = X / 2\lambda_0$ и безразмерные константы: $\lambda_0 = \sqrt{D\tau}$, $r = 1/2\rho_0\lambda_0$, $\varkappa = (\alpha/8r^2)\omega\lambda_0^{-3}$, $S^c = J\tau/n_\infty^c - 1$. Далее заметим, что если амплитуда колебаний ρ_c вблизи ρ_0 мала, то можно ввести соответствующий малый параметр ε и представить все величины в виде рядов по ε . Например,

$$\rho = 1 + \varepsilon\rho^{(1)} + \varepsilon^2\rho^{(2)} + \dots, \quad (3a)$$

$$u = u^{(0)} + \varepsilon u^{(1)} + \varepsilon^2 u^{(2)} + \dots \quad (3б)$$

Следуя общей теории нелинейных волн [8], введем «сжатые» координаты

$$\chi = \varepsilon [X_a - (\text{th } r - S^c \text{ch}^{-2} r) T_a], \quad \zeta = \varepsilon^2 T_a,$$

подставим их вместе с разложениями (3) в (1), (2) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях ε . Это приводит к следующему уравнению на $\rho^{(1)}$:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \zeta} - 2a\rho^{(1)} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \chi} - D_0 \frac{\partial^2 \rho^{(1)}}{\partial \chi^2} = 0, \quad (4)$$

где

$$a = S_r^2 \text{th } r \text{ch}^{-2} r, \quad D_0 = \chi \text{th } r.$$

Это уравнение является уравнением Бюргерса, которое можно трактовать как уравнение нелинейной диффузии «сигар» с коэффициентом диффузии D_0 , возникающим из-за конфигурационного отталкивания «сигар». Физически диффузионное размытие волн, описываемое уравнением (4), связано с тем, что из-за зависимости плотности насыщенного пара от кривизны вогнутые поверхности растут, а выпуклые растворяются. Решение задачи Коши для этого уравнения имеет вид

$$\rho^{(1)}(\chi, \zeta) = \frac{1}{2a\zeta} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\chi' - \chi) \exp G d\chi'}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp G d\chi'}, \quad (5)$$

$$G(\chi'; \chi, \zeta) = \frac{a}{D_0} \int_0^{\chi'} \rho^{(1)}(\chi) d\chi - \frac{(\chi' - \chi)^2}{4D_0\zeta}.$$

Здесь ρ_0 — начальное значение для ρ . С помощью (5) можно легко описать поведение профиля поверхности $H(X)$. Действительно,

$$H(X) = - \int_{x_0}^X [h - l(X')\theta] \rho_0 dX' = -\theta \varepsilon \int_{x_0}^X \rho^{(1)}(\chi(X', t) \zeta(t)) dX', \quad (6)$$

где X_0 — координата точки с $H = 0$. Следует подчеркнуть, что любое решение уравнения (4) обладает следующим свойством: $\varepsilon \rho^{(1)}(\varepsilon \chi, \varepsilon \zeta) = \rho^{(1)}(\chi, \zeta)$, поэтому от выбора величины ε ничего не зависит.

Рассмотрим в качестве примера эволюцию прямоугольной царапины глубиной νh , локализованной в момент времени $t = 0$ на отрезке (X_1, X_2) . Пусть $\varepsilon = \nu h / (X_1 - X_2) \ll 1$,

$$\rho_0^{(1)}(\chi) = \mu [\delta(\chi - \chi_1) - \delta(\chi - \chi_2)],$$

$$\mu \equiv \frac{\nu h}{2\theta \lambda_0}, \quad \chi_1 \equiv \frac{\varepsilon X_1}{2\lambda_0}, \quad \chi_2 \equiv \frac{\varepsilon X_2}{2\lambda_0},$$

тогда

$$\rho^{(1)}(\chi, \zeta) = \frac{D_0}{a \sqrt{\pi D_0 \zeta}} \frac{\exp \left[-\frac{(\chi - \chi_1)^2}{4D_0 \zeta} \right] - \exp \left[-\frac{(\chi - \chi_2)^2}{4D_0 \zeta} \right]}{\operatorname{sh}^{-1} \frac{a\mu}{2D_0} \exp \left[-\frac{a\mu}{2D_0} \right] + \operatorname{erf} \frac{\chi - \chi_1}{2\sqrt{D_0 \zeta}} - \operatorname{erf} \frac{\chi - \chi_2}{2\sqrt{D_0 \zeta}}}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что вначале формируются пилообразные ударные волны, которые приводят к уширению царапины (глубина остается постоянной). Затем, когда вступает в силу диффузия, ударные волны размываются и функция (7) становится скейлинговой. При этом царапина приобретает гауссову форму, а ее глубина уменьшается как $t^{-1/2}$. С помощью (5) аналогично исследуется эволюция растущей поверхности и при других начальных условиях (для того чтобы $H(\infty)$ было равно $H(\infty)$, необходимо выполнение условия $\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0^{(1)}(\chi) d\chi = 0$).

При описании ударных волн удобно использовать метод перевала для оценки интегралов, входящих в (5). Из (5) также вытекает, что стационарное решение уравнения (4) имеет вид

$$\rho^{(1)}(\chi, \zeta) = \rho_a \operatorname{th} [\rho_a a D_0^{-1} (\chi - \chi_0)],$$

где ρ_a — амплитуда ударной волны, χ_0 — ее координата. Растущая поверхность, отвечающая данному распределению «сигар», имеет, согласно (6), конусообразный профиль $H \sim -\ln \operatorname{ch} X$.

В тех случаях, когда D_0 очень мало даже по сравнению с амплитудой колебаний плотности «сигар», величина $\rho^{(2)}$ может через некоторое время внести существенный вклад в ρ . Физически это связано с тем, что в данном случае дисперсионные эффекты имеют большее значение, чем

диссипативные, несмотря на то что они имеют более высокий порядок по ε .

Чтобы исследовать эти дисперсионные эффекты, положим $D_0 = 0$ и введем другие «сжатые» координаты

$$\chi = \varepsilon^{1/2} [X_a - (\text{th } r - S^c \text{ ch}^{-2} r)T_a], \quad \zeta = \varepsilon^{3/2} T_a.$$

Действуя аналогичным образом, получим уравнение Кортевега-де Фриза

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \zeta} - 2a\rho^{(1)} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \chi} - b^2 \frac{\partial^3 \rho^{(1)}}{\partial \chi^3} = 0, \quad (8)$$

где $b = (r/2)^{3/2} \text{ch}^{-1} r$. Как и в предыдущем случае, имеет место свойство инвариантности $\varepsilon \rho^{(1)}(\varepsilon^{1/2} \chi, \varepsilon^{3/2} \zeta) = \rho^{(1)}(\chi, \zeta)$. Если начальное значение $\rho_0^{(1)}$ убывает на бесконечности достаточно быстро, то для решения уравнения (8) необходимо рассмотреть вспомогательное уравнение

$$(6b^2/a)G\chi\chi + 2\rho_0^{(1)}(\chi)G = \lambda G$$

и найти дискретный спектр значений λ_m ($m = 1, \dots, M$) и непрерывный спектр (если он есть). Дискретный спектр соответствует M -солитонному решению, которое через определенное время расщепляется на M отдельных солитонов ($M \approx \pi^{-1} b^{-1} \sqrt{a/3} \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_0|^{1/2}(\chi) d\chi$)

$$\rho_m^{(1)} = \lambda_m \text{ch}^{-2} \left[\frac{\chi - \chi_{0m} + (2a\lambda_m/3)\zeta}{\sqrt{a/6\lambda_m b}} \right] \quad (9)$$

(M -солитонное решение восстанавливается из (9) с помощью процедуры Хироты [8]). Непрерывный спектр соответствует фоновому решению

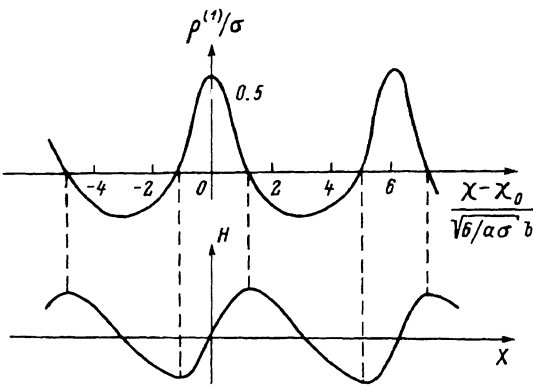
$$\rho^{(1)} \approx \int_0^{\infty} L^{-1}\{\rho_0^{(1)}\} \exp(-p\chi - p^3 b^2 \zeta) dp,$$

где

$$L\{f(p)\} \equiv \int_0^{\infty} f(p) e^{-px} dp$$

— преобразование Лапласа. В случае периодических начальных условий также существует аналитическое решение уравнения (8). В частности, периодическим является решение в виде бегущей волны

$$\rho^{(1)} = \sigma \text{kcп}^2 \left(\frac{\chi - \chi_0 + v_c \zeta}{\sqrt{6/a\sigma b}}, k \right) - \frac{\sigma}{3}(2k - 1) + \frac{v_c}{2a}. \quad (10)$$



Стационарная кноидальная волна плотности «сигар» $\rho^{(1)}(\chi)$ и соответствующий ей профиль поверхности $H(X)$.

Здесь $\operatorname{sn}(x, k)$ — эллиптическая функция Якоби; σ, v_c, χ_0 — произвольные константы; $0 < k < 1$. Условие $\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0^{(1)}(\chi) d\chi = 0$ приводит к следующему выражению для v_c :

$$v_c = -2a\sigma \left[\frac{E(k)}{F(k)} - \frac{2-k}{3} \right],$$

$$E(k) \equiv \int_0^{\pi/2} (1 - k \sin^2 \alpha)^{1/2} d\alpha,$$

$$F(k) \equiv \int_0^{\pi/2} (1 - k \sin^2 \alpha)^{-1/2} d\alpha.$$

На рисунке изображены график функции $\rho^{(1)}$ при $k = 0.961$, соответствующем стационарной волне $v_c = 0$, и профиль поверхности пленки (кристалла) для этого случая.

2. Обсуждение результатов

В [1] была построена теория, описывающая процесс конденсации новой фазы на вицинальных поверхностях. Главной особенностью этой теории является учет преимущественного зарождения новой фазы на ступенях и их влияния на ориентацию конденсата. Оценки показывают, что время полного заполнения ступени растущими зародышами t_γ , как правило, много меньше характерного времени осаждения пленки, поэтому через время t_γ на подложке образуется эшелон параллельных «сигар» из вещества конденсата. Такие «сигары» неоднократно наблюдались экспериментально при осаждении пленок из пара, раствора и расплава [9,10]. «Сигары» оказывают большое влияние на процесс конденсации. В частности, как следует из уравнений (11) и (15) работы [1], «сигары» могут существенно уменьшить плотность островков, образующихся на террасах (ориентация этих островков не всегда соответствует ориентации подложки), а также могут на стадии оствальдовского созревания вообще растворить все такие островки. Исходя из этого, можно предложить следующий закон изменения интенсивности источника частиц во времени.

Вначале плотность потока вещества на подложку является довольно высокой и держится постоянной (или слегка увеличивается) в течение времени t_y . Затем она резко уменьшается и далее спадает степенным образом $t^{-(p+1)/2p}$ ($p = 2, 3, 4$). После растворения всех островков на террасах, т.е. по истечении времени t_a , мощность вновь можно увеличить до такого постоянного значения, при котором зарождения новых островков не происходит. Здесь необходимо отметить, что при некоторых температурах подложки может измениться механизм роста островков, а вместе с ним и величина p (оптимальным является диффузионный режим роста с $p = 4$). Далее эволюция «сигар» становится аналогичной эволюции эшелона ступеней на поверхности кристалла.

Проведенный анализ показывает, что изменение рельефа растущей пленки (кристалла) полностью определяется начальными условиями. В зависимости от начальных условий и некоторых констант могут образовываться ударные волны треугольной формы, кинки, солитоны, кноидальные волны и т.д. Однако все они через определенное время начнут расплываться под действием диффузии. Сам факт возникновения фонового решения и солитонов, а также их количество тоже зависят от начальных условий. Тем не менее в подавляющем большинстве случаев шероховатость пленки в процессе ее роста вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться, что позволяет управлять этой величиной. Данный подход существенно обобщает кинематическую теорию [11], в которой поток ступеней предполагался зависящим только от их плотности. На самом деле, как следует из (4), (8), поток ступеней зависти еще от первой и от второй производных от плотности ступеней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-03-5351).

Список литературы

- [1] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. Наст. вып. С. 1897-1908.
- [2] Шефталъ Р.И. // Сб. «Рост кристаллов». Т. 10. М.: Наука, 1974. С. 48-67.
- [3] Барьяхтар В.Г., Боровик А.Е., Кагановский Ю.С. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 8. С. 396-399.
- [4] Кагановский Ю.С. // Дисперсные системы и поверхностные явления. Харьков. ХГУ, 1989. С. 106-133.
- [5] Mullins W.W. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 77-83.
- [6] Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
- [7] Воронков В.В. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 5. С. 831-839.
- [8] Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. 694 с.
- [9] Кукушкин С.А., Разумов С.В., Калинин И.П., Красинькова М.В. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1517-1522.
- [10] Norton M.G., Moeckly B.H., Garter C.B., Buhrman R.A. // J. Gryst. Growth. 1991. V. 114. P. 258-263.
- [11] Gabrera N., Vermilyea D.A. // Growth and Perfection of Grystals. N.Y., 1958. P.393-408.

Институт проблем машиноведения РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 февраля 1993 г.