

Кинетика формирования дискретных наноструктур в процессе вакуумной конденсации из однокомпонентного пара

© В.М. Иевлев, Е.В. Шведов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: karl12@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2005 г.)

Методом численного решения системы кинетических уравнений исследуется кинетика кластерообразования в процессе вакуумной конденсации тонких пленок. Получены графики распределения по размерам кластеров от единиц до нескольких сотен атомов. В координатах температура–скорость конденсации определены области преимущественного зарождения на активных центрах — точечных дефектах кристаллической подложки — и статистического зарождения и показана возможность разделения областей псевдослоевого и трехмерного (шероховатого) роста. Показано, что причиной экспериментально наблюдаемой двухмодальности распределения островков по размерам может быть различие в скоростях роста кластеров на стадии, предшествующей коалесценции.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ „Ведущие научно-педагогические коллективы“.

PACS: 68.03.Fg, 68.03.Hj

1. Введение

Одним из наиболее гибких способов создания дискретных наноструктур является вакуумная конденсация на поверхность твердого тела.

Выполненные в последние годы с использованием сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, СТМ) исследования начальных стадий роста конденсированных в вакууме пленок показывают, что дискретное зарождение свойственно не только (как это считалось ранее) так называемым системам со слабой связью (металлы, полупроводники на диэлектриках), но и системам с сильной связью металл–металл, полупроводник–полупроводник. При определенных условиях дискретное зарождение со слоевым ростом островков возможно и при автоэпитаксии. Поэтому вопрос о кинетических закономерностях зародышеобразования (кластерообразования) при вакуумной конденсации имеет более общее значение, чем это считалось ранее.

Стадии зарождения и роста островковых пленок наиболее детально, т.е. с учетом всех основных атомных процессов на поверхности кристалла, могут быть описаны системой кинетических уравнений скоростей. Первые такого рода уравнения были применены Цинсмайстером [1,2], Венейблесом [3,4] и усовершенствованы в ряде последующих теоретических работ [5–8]. Для получения аналитических решений кинетических уравнений использовались упрощающие предположения относительно степени пересыщения, размера критического зародыша, энергетических характеристик процесса зародышеобразования. Ограничение числа уравнений для получения аналитических решений исключало возможность расчета распределения кластеров в широком диапазоне размеров. Применение численных методов решения позволяет рассчитать кинетику роста кластеров от единиц до нескольких сотен атомов.

В настоящей работе обсуждаются результаты численного решения системы кинетических уравнений, описывающих процесс кластерообразования при вакуумной конденсации из однокомпонентного пара на кристаллическую подложку.

2. Кинетика образования кластеров

Для описания кинетики процесса используется модифицированная система уравнений скоростей образования и роста кластеров до размера i [9,10]

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= R(1 - \theta) - 2\alpha_1 DN_1^2 \\ &\quad - N_1 D \sum_{i=2}^n \alpha_i N_i + 2 \frac{N_2}{\tau_2} - \alpha_1 R \frac{N_1}{N_0}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= \alpha_1 DN_1^2 + \alpha_1 R \frac{N_1}{N_0} - \alpha_2 DN_1 N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - \alpha_2 R \frac{N_1}{N_0}, \\ \frac{dN_3}{dt} &= D(\alpha_2 N_1 N_2 - \alpha_3 N_1 N_3) - R \frac{(\alpha_2 N_2 - \alpha_3 N_3)}{N_0}, \\ \frac{dN_i}{dt} &= D(\alpha_{i-1} N_1 N_{i-1} - \alpha_i N_1 N_i) + R \frac{(\alpha_{i-1} N_{i-1} - \alpha_i N_i)}{N_0}, \\ \frac{dN_n}{dt} &= \alpha_{n-1} DN_1 N_{n-1} + R \frac{\alpha_{n-1} N_{n-1}}{N_0}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь R — скорость поступления атомов из пара [$\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$],

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i N_i}{N_0}$$

— степень покрытия поверхности кристалла, N_i — плотность кластеров размера i [см^{-2}], α_i — число захвата отдельных атомов кластерами размера i из

двумерного пара и из потока, N_0 — плотность мест адсорбции на поверхности кристалла-подложки [cm^{-2}], $D = a^2\nu \exp(-E_{\text{dif}}/kT)$ — коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных атомов, a — длина диффузионного прыжка (постоянная решетки кристаллической подложки), $\alpha_i D N_1 N_i$ — скорость изменения плотности кластеров, состоящих из i атомов, за счет присоединения к ним адатомов в процессе поверхностной диффузии, $\tau_2 = (1/\nu) \exp(E_{\text{dis}}/kT)$ — время жизни двухатомного кластера, E_{dis} — энергия диссоциации пары атомов, $2(N_2/\tau_2)$ — скорость распада пары с образованием двух адатомов, $\alpha_i R(N_i/N_0)$ — скорость изменения плотности кластеров, состоящих из i атомов, за счет прямого попадания атомов из пара.

Представленная система уравнений моделирует кинетику дискретного зародышеобразования для систем с относительно слабой связью конденсат–подложка, когда трехмерные кластеры, состоящие из i атомов, растут за счет притока из двумерного пара адатомов и за счет атомов, конденсированных непосредственно на кластер. В системе уравнений учитывается вероятность следующих конкурирующих процессов для отдельных атомов: захват мигрирующего атома кластером любого размера; встреча с другим адатомом (образование пар); прямое попадание атома на кластер или адатом непосредственно из потока. Распад кластеров учитывается введением скорости их диссоциации. Процесс десорбции атомов можно не учитывать, поскольку конденсация в исследуемом интервале температур подложки считается полной.

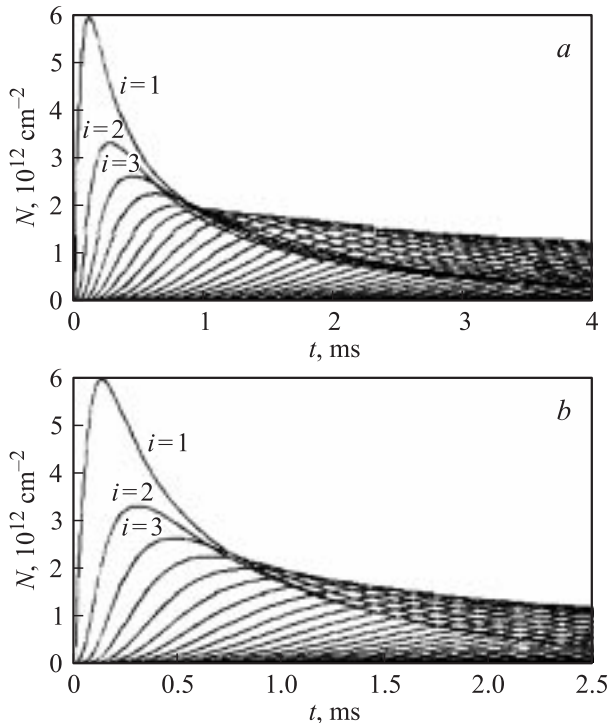


Рис. 1. Зависимость плотности кластеров размера i от времени конденсации. a — для трехмерных кластеров, b — для двумерных кластеров до $i = 60$.

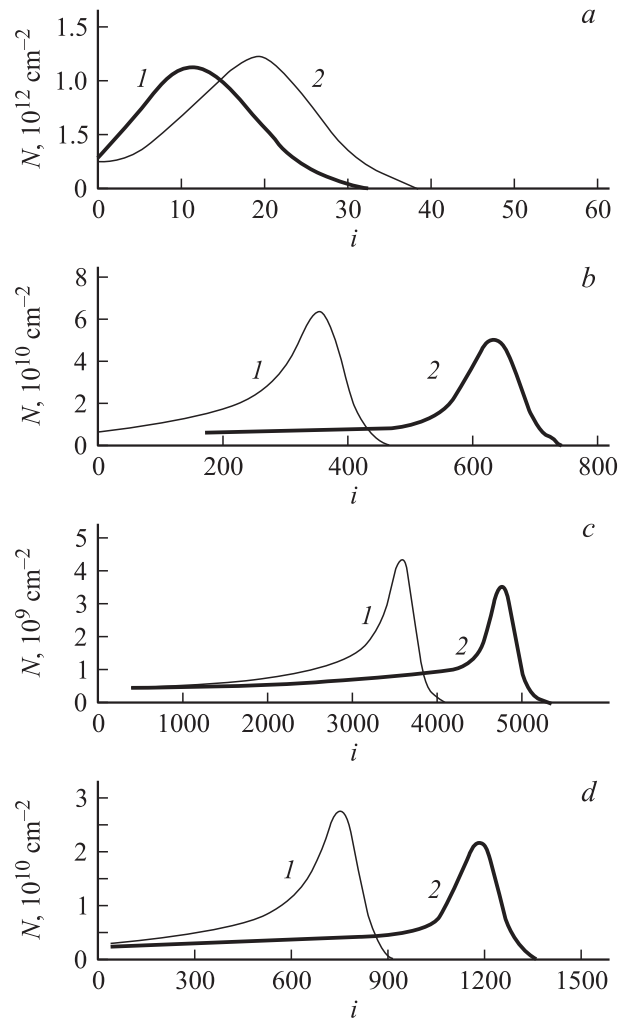


Рис. 2. Графики распределения кластеров по размерам. a — $E_{\text{dif}} = 0.5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $R = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; b — $E_{\text{dif}} = 0.4 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $R = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; c — $E_{\text{dif}} = 0.5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $R = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; d — $E_{\text{dif}} = 0.5 \text{ eV}$, $T = 400 \text{ K}$, $R = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 1 — трехмерные кластеры, 2 — двумерные до $i = 60$.

Малоатомные кластеры могут быть двумерными до некоторых размеров, выше которых они становятся трехмерными вследствие увеличения числа атомных слоев. В работе [11] методом молекулярной динамики оценивалась зависимость критического числа атомов в кластере, при котором происходит его переход от двумерного к трехмерному, от соотношения параметров парных потенциалов, описывающих взаимодействие конденсат–конденсат и конденсат–подложка. Это позволяет точнее рассчитывать степень заполнения поверхности подложки на начальных стадиях конденсации. Согласно расчетам [11], критический размер составляет 55–60 атомов. Нами принимается, что при дальнейшем росте кластера до полусферической площадь, занимаемая кластером, не изменяется. Последующий рост кластера происходит с сохранением полусферической формы. Для сравнения приводятся результаты расчетов,

в которых уже малоатомные кластеры считались трехмерными.

Численные решения системы (1) представлены в виде графиков зависимости поверхностной плотности кластеров, состоящих из i атомов, от времени (рис. 1) и распределения кластеров по размерам (рис. 2).

На рис. 1 показаны кинетические кривые для следующих параметров конденсации: $E_{\text{dif}} = 0.5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $R = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Наличие максимума на зависимости $N_i(t)$ связано с наступлением момента, когда скорость перехода кластеров размера i в кластеры размера $i + 1$ начинает преобладать над скоростью образования кластеров размера i .

Кривые распределения кластеров по размерам сильно различаются даже для конденсатов с близкими значениями энергии активации поверхностной диффузии при прочих равных условиях конденсации (ср. рис. 2, *a* и *b*). С увеличением подвижности адатомов растет скорость их присоединения к растущим кластерам. Таким образом, для меньших значений E_{dif} увеличивается средний размер кластеров и уменьшается их общая плотность. То же самое происходит при уменьшении R (рис. 2, *c*) или повышении T (рис. 2, *d*).

3. Разделение областей трехмерного и псевдослоевого роста

При низких R и высоких T коалесценция наступает при степенях заполнения порядка одного монослоя. С учетом существования зоны захвата по периметру растущего кластера и двумерности малоатомного (до нескольких десятков атомов) кластера образование новых зародышей-кластеров может прекратиться при степени заполнения менее одного монослоя.

Метод кинетических уравнений скоростей позволяет разделить области псевдослоевого и трехмерного (шероховатого) фронта роста в координатах $R-T$. В качестве критерия этого разделения в данной работе выбрано отношение числа атомов в двумерных кластерах к

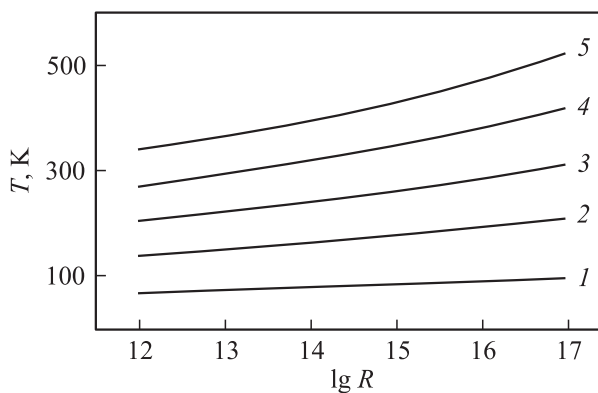


Рис. 3. Положение линий разделения областей слоевого (ниже) и трехмерного (выше линии) роста для значений E_{dif} от 0.2 (1) до 1 eV (5) с шагом 0.2 eV. Кластеры двумерные до $i = 60$.

общему числу атомов, перешедших в конденсированную фазу атомов (M). Принимается, что, если $M > 0.5$, реализуется слоевой рост, а при $M < 0.5$ — трехмерный.

На рис. 3 показаны положения границ раздела областей псевдослоевого и трехмерного роста пленки в координатах $R-T$ для различных значений энергии активации поверхностной диффузии адатомов.

Область выше кривой для конкретного значения E_{dif} соответствует трехмерному росту, ниже — псевдослоевому. Из графиков (рис. 3) следует, что для большинства систем с относительно слабой связью ($E_{\text{dif}} < 0.6 \text{ eV}$) при обычно используемых скоростях конденсации ($10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) следует ожидать образования трехмерных кластеров уже при 300 K.

4. Кластерообразование на активных центрах

Во многих работах установлено, что дефекты поверхности кристаллической подложки являются центрами преимущественного зарождения конденсированной фазы. Плотность насыщения островков резко возрастает при увеличении примеси в объеме кристалла [12] или на его поверхности [13], а также при увеличении плотности собственных точечных дефектов подложки в результате облучения рентгеновскими или γ -лучами [14–16]. Равновесная плотность вакансий в ионных монокристаллах составляет при комнатной температуре $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, что по порядку величины соответствует наблюдаемой экспериментально плотности островков. В общем случае в теоретической модели целесообразно учитывать вклад активных центров в процесс зародышеобразования при вакуумной конденсации.

Для учета процесса образования кластеров на активных центрах — точечных дефектах поверхности подложки — в систему (1) добавляются новые уравнения [17]

$$\frac{dN_{\text{def}}}{dt} = -b_0 D N_1 N_{\text{def}} - b_0 R \frac{N_{\text{def}}}{N_0},$$

$$\frac{dN_j}{dt} = b_{j-1} D N_1 N_{j-1} + b_{j-1} R \frac{N_{j-1}}{N_0} - b_j D N_1 N_j - b_j R \frac{N_j}{N_0},$$

$$\frac{dN_n}{dt} = b_{n-1} D N_1 N_{n-1} + b_{n-1} R \frac{N_{n-1}}{N_0}. \quad (2)$$

Здесь $(-b_0 D N_1 N_{\text{def}})$ — скорость изменения плотности активных центров за счет захвата мигрирующих по поверхности адатомов, $(-b_0 R N_{\text{def}}/N_0)$ — скорость изменения плотности активных центров за счет прямого попадания атома из пара, $(b_{j-1} D N_1 N_{j-1})$ — скорость изменения плотности кластеров, зародившихся на дефектах, за счет присоединения адатомов, $(b_{j-1} R N_{j-1}/N_0)$ — скорость изменения плотности кластеров, зародившихся на дефектах, за счет прямого попадания атомов из пара.

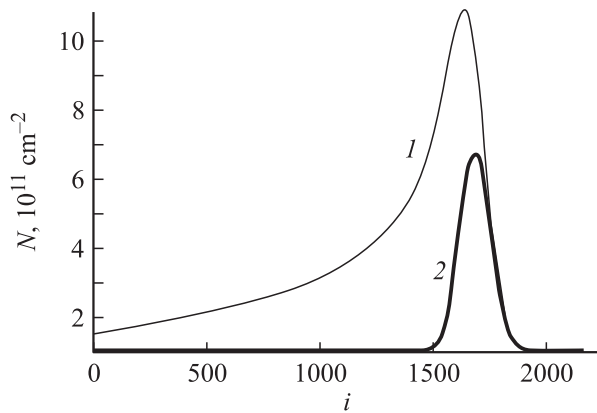


Рис. 4. Графики распределения кластеров по размерам. 1 — кластеры, возникшие на бездефектных участках подложки, 2 — на активных центрах. i — число атомов в кластере. $R = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{\text{dif}} = 0.7 \text{ eV}$, $T = 600 \text{ K}$, $N_{\text{def}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Выражение для степени покрытия кристалла-подложки теперь запишется в виде

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i N_i + \sum_{j=0}^n b_j N_j}{N_0},$$

где α_i и b_j — числа захвата отдельных атомов из двумерного пара и из потока кластерами, которые зародились на бездефектных участках поверхности и на участках, содержащих активные центры, соответственно, $b_{j=0}$ — число захвата свободного активного центра, $N_{j=0}$ — плотность свободных активных центров на поверхности кристалла.

На рис. 4 представлены графики распределения кластеров по размерам при степени заполнения подложки $\theta = 0.9$ с учетом кластерообразования на активных центрах. Из анализа графиков для различных значений R , T и N_{def} следует, что при увеличении температуры пики распределения по размерам смещаются в сторону больших значений i . Одновременно происходит уменьшение общей плотности кластеров на поверхности кристалла. Поскольку максимальная плотность кластеров, зародившихся на дефектах, равна величине N_{def} , уменьшение плотности насыщения происходит лишь за счет кластеров, зародившихся на бездефектных участках поверхности кристалла-подложки. Таким образом, повышение T или уменьшение R приводит к увеличению доли кластеров, зародившихся на активных центрах.

Рассмотрим конкретную систему металл-щелочно-галлоидный кристалл (ЩГК). При относительно низких T (до $200\text{--}250^\circ\text{C}$) и относительно высоких R ($10^{16}\text{--}10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) для N_{def} , соответствующей равновесной плотности вакансий в ЩГК, кластеры зарождаются преимущественно на бездефектных участках поверхности кристалла-подложки. Повышение температуры ведет к увеличению подвижности адатомов и как следствие

к смещению распределений в сторону больших размеров и увеличению доли кластеров на дефектах. Дальнейшее повышение температуры ($> 300^\circ\text{C}$) или увеличение N_{def} приводит к преимущественному зарождению на дефектах подложки.

При некоторой температуре пики распределений по размерам кластеров, зародившихся на дефектах и бездефектных участках поверхности кристалла, становятся равными, а при более высоких температурах зарождение будет происходить преимущественно на активных центрах. Таким образом, для любой системы конденсат-подложка в координатах $R\text{--}T$ всегда можно разделить области преимущественного зарождения на дефектах (область 1 на рис. 5) и бездефектных участках (область 2). Каждая точка кривой, отвечающая определенной скорости конденсации, соответствует температуре, для которой высота пиков на распределениях кластеров по размерам практически одинакова.

В работах [18,19] разделение областей было представлено в координатах скорость конденсации-коэффициент поверхностной диффузии исходя из сравнения времени ожидания атома из пара и времени жизни адатома до захвата дефектом. Разделение областей на основе кривых распределения по размерам является более точным.

Плотность кластеров, образовавшихся на активных центрах, всегда равна исходному значению N_d . Следовательно, можно выбрать интервалы значений R и T , в пределах которых плотность насыщения наблюдаемых островков будет постоянной величиной (т.е. доля статистического зарождения пренебрежимо мала). Значения R и T , отвечающие постоянству плотности кластеро-островков, находятся в области 1 на рис. 5. В работе [20] экспериментально установлено, что плотность островков Pd на MgO при скорости конденсации

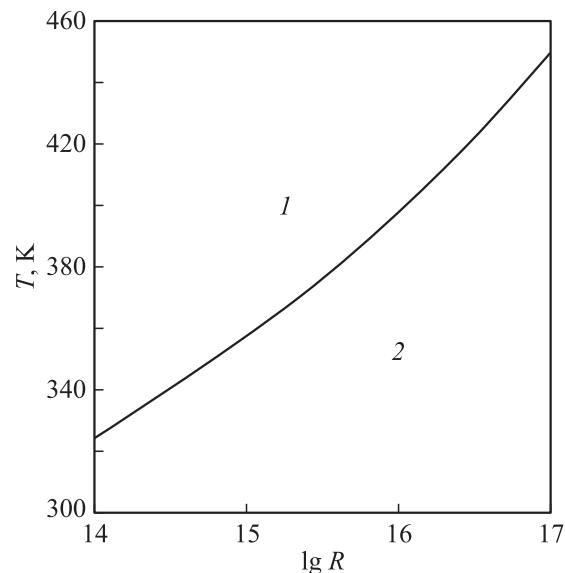


Рис. 5. Разделение областей преимущественного зарождения кластеров на дефектах (1) и бездефектных участках поверхности (2) ($E_{\text{dif}} = 0.7 \text{ eV}$, $N_{\text{def}} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

$R \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ оставалась равной $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ в интервале температур 300–600°C. Увеличение скорости конденсации на два порядка также не приводило к изменению плотности островков. Авторы [20] считают, что в этой области значений R и T процесс зарождения на дефектах полностью доминирует над статистическим зарождением.

5. Двухмодальное распределение кластеров по размерам

В экспериментальных исследованиях островковых пленок часто наблюдается двухпиковое (двухмодальное) распределение островков по размерам [21–24]. Обычно полагают, что двухпиковое распределение — следствие коалесценции, причем коалесценция может начаться как при контакте неподвижных островков, так и на более ранней стадии при заметной подвижности малых островков. Однако эксперименты по отжигу островковых пленок Au на NaCl [21] показали следующее: не происходило изменения плотности насыщения, если пленки отжигались при температурах их получения; отжиг при более высоких температурах уменьшает число малых островков и увеличивает число больших; не все малые островки исчезают даже при длительном отжиге. Такое поведение ансамбля островков невозможно объяснить их подвижностью с зависящим от размера коэффициентом диффузии.

Расчеты показывают, что даже небольшое различие в скоростях роста кластеров на начальной стадии конденсации приводит к двухмодальному распределению кластеров по размерам. Различие в скоростях роста можно учесть, задавая соответствующие числа захвата (во всех ранее приведенных расчетах ширина зоны захвата равнялась четырем межатомным расстояниям).

На рис. 6 представлены графики распределения кластеров по размерам для $E_{\text{dif}} = 0.7 \text{ eV}$, $N_{\text{def}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ и ширины зоны захвата атомов дефектами в пять межатомных расстояний. Из них следует, что различие размеров зон захвата при зарождении на дефектах и бездефектных участках поверхности кристалла-подложки приводит к двухмодальному распределению по размерам.

При отжиге ансамбля островков создаются условия для диффузионной коалесценции (оствальдовское созревание) [25], в результате которой малые островки должны исчезать из распределения. Стабильность двухмодального распределения при высоких температурах отжига может быть следствием наличия электрического заряда определенной части островков, что дает эффект „стабилизации размера“ при вакуумной конденсации на ионные кристаллы [26–29]. В пользу этого предположения может свидетельствовать факт неустойчивости двухмодального распределения при отжиге островковой пленки золота на аморфном углероде [29].

Наличие у активных центров электрического заряда (в случае конденсации на сколы ионных кристаллов)

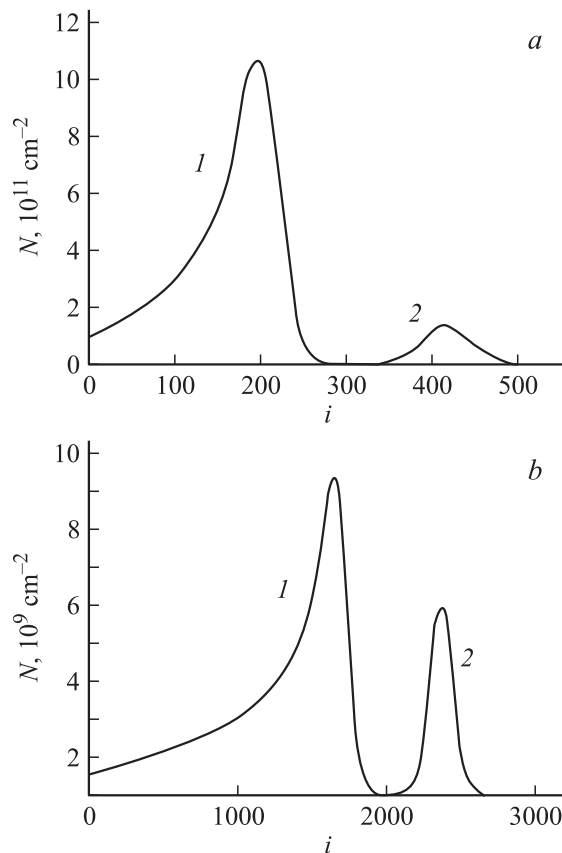


Рис. 6. Графики распределения кластеров по размерам. 1 — кластеры, возникшие на бездефектных участках подложки, 2 — на активных центрах. i — число атомов в кластере. T, K : a — 500, b — 600.

может способствовать направленной диффузии к ним адсорбированных атомов за счет дополнительной силы ион-дипольного взаимодействия, в результате чего скорости роста кластеров на активных центрах и образовавшихся в результате статистического зарождения будут различаться.

6. Заключение

Установлен характер распределения кластеров по размерам. Максимум распределения смещается в сторону больших размеров при возрастании температуры подложки и уменьшении плотности потока атомов из пара. При одинаковых режимах конденсации увеличение энергии активации поверхностной диффузии (разные системы конденсат–подложка) приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших размеров кластеров и росту суммарной плотности кластеров.

При учете зародышеобразования на точечных дефектах подложки плотность кластеров и их распределение по размерам на стадии, предшествующей коалесценции, определяются конкурирующими процессами зарождения кластеров на активных центрах и статистического зарождения. С помощью кривых распределения по

размерам области доминирования одного из указанных процессов над другим четко разделяются в координатах скорость осаждения—температура подложки.

Различие в размерах зон захвата кластеров, зародившихся на дефектах и бездефектных участках поверхности, приводит к двухпиковому распределению по размерам.

Список литературы

- [1] G. Zinsmeister. *Jap. J. Appl. Phys.* **2**, 1, 545 (1974).
- [2] Г.Дж. Цинсмайстер. В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Наука, Новосибирск (1975). Ч. 1. С. 11.
- [3] J.A. Venables. *Phil. Mag.* **27**, 697 (1973).
- [4] J.A. Venables. *Phys. Rev. B* **36**, 4153 (1987).
- [5] M.C. Bartelt, M.C. Tringides, J.W. Evans. *Phys. Rev. B* **47**, 13 891 (1993).
- [6] G.S. Bales, D.C. Chrzan. *Phys. Rev. B* **50**, 6057 (1994).
- [7] M.C. Bartelt, S. Günther, E. Kopatzki, R.J. Behm. *Phys. Rev. B* **53**, 4099 (1996).
- [8] M.C. Bartelt, C.R. Stoldt, C.J. Jenks, P.A. Thiel, J.W. Evans. *Phys. Rev. B* **59**, 3125 (1999).
- [9] Е.В. Шведов, Д.Е. Андрусевич. *Вестн. ВГТУ. Материаловедение* **1.3**, 93 (1998).
- [10] V.M. Ievlev, E.V. Shvedov, D.E. Andrusевич. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 107 (1999).
- [11] В.М. Иевлев, Д.В. Москалев, Е.В. Шведов. *Вестн. ВГТУ. Материаловедение* **1.13**, 65 (2002).
- [12] А.А. Сокол, В.М. Косевич. *Кристаллография* **14**, 527 (1969).
- [13] В.И. Трофимов, А.Е. Чалых, Э.И. Евко. *ФТТ* **13**, 334 (1971).
- [14] В.М. Косевич, Л.С. Палатник, А.А. Сокол, П.П. Архипов. *ДАН СССР* **180**, 3, 586 (1968).
- [15] R. Ueda, T. Inuzuka. *Cryst. Growth* **6**, 79 (1971).
- [16] В.С. Постников, В.М. Иевлев, В.А. Аммер, Е.В. Шведов. В сб.: Ядерно-радиационная физика и технология. Тула (1976). С. 69.
- [17] В.М. Иевлев, Е.В. Шведов, Д.Е. Андрусевич. В сб.: Тонкие пленки в оптике и электронике. Харьков (2002). Ч. 1. С. 23.
- [18] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. *Рост и морфология тонких пленок*. Энергоатомиздат. М. (1993).
- [19] В.И. Трофимов. В сб.: Активная поверхность твердых тел. М. (1976). С. 196.
- [20] A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables, K. Kern. *Phys. Rev. B* **61**, 1105 (2000).
- [21] A.J. Donohoe, J.L. Robins. *Cryst. Growth* **17**, 70 (1972).
- [22] J.L. Robins, A.J. Donohoe. *Thin Solid Films* **12**, 255 (1972).
- [23] H. Schmeisser, H. Harsdorff. *Z. Naturforsch.* **25a**, 1896 (1970).
- [24] W.L. Morris, R.L. Hines. *Appl. Phys.* **41**, 2231 (1970).
- [25] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 10, 1083 (1998).
- [26] В.М. Иевлев, Е.В. Шведов. *ФТТ* **20**, 3, 809 (1978).
- [27] Е.В. Шведов. *Вестн. ВГТУ. Материаловедение* **1.1**, 158 (1996).
- [28] Е.В. Шведов, В.В. Нечаев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **61**, 5, 959 (1997).
- [29] J.G. Skofronick, W.B. Phillips. *Appl. Phys.* **38**, 12, 4791 (1967).