

05

## О методике структурного анализа тонких островковых пленок

© В.И. Псарев, Л.А. Пархоменко

Запорожский национальный технический университет, Украина

E-mail: dilap@zntu.edu.ua

Поступило в Редакцию 12 января 2005 г.

В окончательной редакции 3 июня 2005 г.

Получены аналитические формулы для проведения системного анализа структурного огрубления островковых пленок на подложке. Для этой цели предложен метод установления сходства и различия между характеристиками теоретического и экспериментального распределений островков по размерам. Такой способ идентификации распределений позволяет устанавливать корреляционную связь между особенностями трансформации экспериментальных распределений — гистограмм и процессами в островковом пленочном материале.

Рассмотрим вопрос об устойчивости пленок островкового типа к огрублению из-за оствальдовской коагуляции микроостровков, осложненной сопутствующими процессами. Важную информацию об этом можно получить при анализе распределений островков по размерам, испытывающих трансформацию со временем, путем выявления сходства и различия между экспериментальной гистограммой и теоретическим распределением.

Основой для получения теоретических распределений является зависимость скорости роста—растворения (расплавания) микрочастиц-островков от их размера, именуемая уравнением размерного движения. Вариант такого уравнения получен [1] как результат усовершенствования формулы Чакраверти [2], которое можно записать в таком обобщенном виде:

$$v(u) = v_k(t) \left( \frac{dr_k}{dt} \right)^{-1} \frac{dr}{dt} = \frac{u-1}{\gamma(u)}, \quad (1)$$

где  $\frac{dr}{dt}$  — скорость изменения пространственного размера островков радиуса  $r = \frac{r_s}{\sin \Theta}$ ,  $r_s$  — эффективный радиус островков в плоскости

подложки,  $\Theta$  — краевой угол;  $v_k(t)$  — приведенная скорость изменения критического радиуса островков  $r_k$  со временем  $t$ ;  $u = \frac{r}{r_k}$  — безразмерная величина;  $\gamma(u)$  — фактор, определяющий механизм процесса.

Если

$$\gamma(u) = u^s \quad \text{и} \quad v_k(t) = \frac{dr_k}{dt} \cdot \frac{r_k^s}{A_s},$$

где  $A_s$  характеризует тип массопереноса при разных значениях  $s = 1, 2, 3, \dots$ , то получим формулу, объединяющую несколько дискретных механизмов диффузионного массопереноса в дисперсных системах [3]. Заметим, в работе [4] величина  $s$  обозначена буквой  $p$  (формула (37)). Учитывая же, что каждой микрочастице дисперсной системы можно приписать свой диффузионный режим, не лишено основания обобщающее предположение об изменении  $s$  в более широком интервале значений от нуля и до бесконечности (см. также [3]). Информация о влиянии параметра  $s$  на процесс должна быть полной.

Если

$$\gamma(u) = \varepsilon u^3 + u^{1-\alpha}, \quad v_k(t) = \frac{dr_k}{dt} \cdot \frac{r_k}{aKV} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{Kr_k}{D_s},$$

где  $K$  — скорость прохождения атомов через межфазовую границу (скорость присоединения адатомов к поверхности островков [1]);  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии адатомов;  $V$  — удельный объем вещества пленки;  $\alpha$  — параметр структурного распределения островков на подложке, то имеет место смешанный реакционно-диффузионный механизм. При

$$\gamma(u) = u^3 + \varepsilon_1 u^{1-\alpha}, \quad v_k(t) = \frac{dr_k}{dt} \cdot \frac{r_k^2}{aD_s V} \quad \text{и} \quad \varepsilon_1 = \varepsilon^{-1}$$

— смешанный диффузионно-реакционный механизм укрупнения островков пленочного материала.

Выражение, производящее множество теоретических функций распределения при заданном  $v(u)$ , имеет вид [5]

$$\varphi(u) = \frac{3v_k}{v_k u - v(u)} \exp \left[ -3v_k \int \frac{du}{v_k u - v(u)} \right]. \quad (2)$$

В размерных переменных каждая функция плотности распределения для каждого момента времени  $t$  может быть получена с помощью формулы

$f(r, t) = Cr_k^{-4}\varphi(u)$ , где  $C$  — постоянная величина. Характеристики теоретических кривых распределения существенно зависят от фактора  $\gamma(u)$  в уравнении (1). С учетом этого обстоятельства с помощью формул (9)–(11) [1] выведем соответствующие для них выражения.

Верхнюю границу относительных размеров островков  $u_g = \frac{r_g}{r_k}$ , где  $r_g$  — их наибольший радиус (размах распределения), можно определить из уравнения

$$\gamma - \gamma' \cdot u(u-1)|_{u_g} = 0. \quad (3)$$

Значение приведенной скорости  $v_k = v_k(t)$  вычисляется с помощью формулы

$$v_k = (\gamma + \gamma' \cdot u)^{-1}|_{u_g} = (\gamma' u^2)^{-1}|_{u_g}. \quad (4)$$

Значения  $u_m = \frac{r_m}{r_k}$ , где  $r_m$  — величина модалного радиуса, при которых кривые плотности распределения достигают максимума, можно определить из уравнения

$$4v_k\gamma^2 - \gamma + \gamma'(u-1)|_{u_m} = 0. \quad (5)$$

Положение точек перегиба на тех же кривых определяется из уравнения

$$20v_k^2\gamma^4 - 13v_k\gamma^2z + 2z^2 - [\gamma\gamma''(u-1) + 2\gamma'z](v_k u\gamma - u + 1)|_{u_p} = 0, \quad (6)$$

где  $z = \gamma - \gamma'(u-1)$ . В выражениях (3)–(6)  $\gamma'$  и  $\gamma''$  — первая и вторая производные по  $u$  от  $\gamma = \gamma(u)$ .

В табл. 1 приведены численные значения характеристик теоретических функций распределения островков по их относительным размерам при разных значениях параметра  $s$  фактора  $\gamma(u) = u^s$ . Характерно, не возникает каких-либо противоречий при условии непрерывного изменения величины  $s$  в интервале от нуля и до бесконечности. Известные виды теоретических распределений можно получить при разных значениях  $s$ : при  $s = 1$  — распределение Вагнера [6]; при  $s = 2$  — распределение Лифциша–Слезова [7] и ряд других [8,9]. Все они, в интервале от 0 до  $\infty$ , характеризуются одной точкой перегиба, двумя или полным их отсутствием; единственной точкой перегиба в интервале от  $u_m$  до  $u_g$ .

**Таблица 1.** Характеристики функции плотности распределения островков по размерам при разных значениях величины  $\gamma(u) = u^s$  в уравнении (1)

$s$	$u_g$	$v_k$	$u_m$	$u_{p_1}$	$u_{p_2}$	$v$
0	$\infty$	1	0	—	0	$\infty$
0.2	6	0.5824	0.2180	—	0.6745	27.528
0.5	3	0.3849	0.6633	—	1.2055	4.523
0.9	2.111	0.2687	0.9609	0.5143	1.3412	2.197
1	2	0.25	1	0.6084	1.3458	2
2	1.5	0.1481	1.1346	0.9721	1.290	1.322
5	1.2	0.067	1.1187	1.0777	1.1588	1.073
$\infty$	1	0	1	1	1	1

*Примечание.* Параметр  $v = \frac{u_g}{u_m}$  характеризует степень асимметрии кривых плотности распределения;  $u_{p_1}$  — точка перегиба на кривой распределения от 0 до  $u_m$  и  $u_{p_2}$  — в интервале от  $u_m$  до  $u_g$ ; о других обозначениях см. текст.

При  $s = 0$  ( $u_g = \infty$  и  $v_k = 1$ ), подставив уравнение (1) в (2), получим  $\varphi(u) = C \exp(-3 \cdot u)$ . Описываемая этой функцией дисперсная система островков склонна к диффузионной коагуляции, так как  $v_k > 0$ . Для больших  $s$  (условно  $s = \infty$ ) полидисперсная система островков вырождается в монодисперсную, не склонную к коагуляционному процессу ( $v_k = 0$ ).

Однако все распределения со значением параметра из интервала  $1 \leq s < \infty$ , в том числе и известные, имеют отрицательную асимметрию (коэффициент асимметрии  $S_k = \frac{\mu_3}{\sigma^3} < 0$ , где  $\mu_3$  — центральный момент третьего порядка;  $\sigma$  — стандартная дисперсия).

В табл. 2 приведены численные значения характеристик двухпараметрических функций распределения, соответствующие двум механизмам укрупнения островков в дисперсной системе. Случай  $\alpha = \varepsilon = 0$  соответствует функции распределения Вагнера [6], а при  $\alpha = \varepsilon_1 = 0$  — функции распределения Чакраверти [2].

В той же табл. 2 представлены результаты анализа экспериментальных данных [10] — распределений платиновых островков на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  подложке по их эффективному радиусам. Образцы пленки нагревались при  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере  $2\% \text{O}_2 + \text{N}_2$ . Нами установлена высокая степень идентичности теоретического и экспериментального распределений, что

**Таблица 2.** Характеристики функций плотности распределения микроостровков по размерам при разных значениях величины  $\gamma(u)$  в уравнении (1)

$\alpha$	$\varepsilon; \varepsilon_1$	$u_g$	$v_k$	$u_m$	$u_{p_1}$	$u_{p_2}$	$v$
$\gamma(u) = \varepsilon u^3 + u^{1-\alpha}; 0 \leq \alpha \leq 1; 0 \leq \varepsilon \leq 1$							
0	0	2	0.25	1	0.6084	1.3458	2
0.2	0	2.25	0.2904	0.9110	0.3803	1.3298	2.4697
					0.1239		
0.8	0	6	0.5824	0.2180	–	0.6746	27.528
0.8	0.05	2.0449	0.3231	0.5752	–	1.3570	3.5552
0.19	0.01	2.0924	0.2730	0.9421	0.4443	1.3437	2.2210
					0.1100		
0.362	0.01	2.2649	0.3100	0.8440	–	1.3216	2.6835
$\gamma(u) = u^3 + \varepsilon_1 u^{1-\alpha}; 0 \leq \alpha \leq 1; 0 \leq \varepsilon \leq 1$							
0	0	1.3333	0.1055	1.1417	1.0508	1.2297	1.1679
0	0.5	1.3865	0.0830	1.1455	1.0314	1.2565	1.2104
0.2	0.5	1.3890	0.0841	1.1459	1.0307	1.2583	1.2122
					0.0688		
1	0.5	1.3948	0.0881	1.1480	1.0310	1.2640	1.2149
1	0.8	1.4254	0.0807	1.1481	1.0167	1.2800	1.2417

позволило определить их параметры (с помощью формулы (15) [1]): после одночасовой выдержки —  $\alpha = 0.19$ ;  $\varepsilon = 0.01$ ;  $S_k = -0.276$  и  $r_k = 9.32$  nm; после 16 часов —  $\alpha = 0.362$ ;  $\varepsilon = 0.01$ ;  $S_k = 0.311$  и  $r_k = 11.48$  nm. Изменение знака у коэффициента  $S_k$  указывает на значительную трансформацию экспериментальной функции распределения. На аномальное протекание оствальдовской коагуляции островков указывает также характер изменения параметра  $\alpha$  и вместе с ним  $u_g$ ,  $v_k$  и  $v$ , уменьшение доли растущих островков от 24.91 до 18.69% после 16 часов выдержки.

Предлагаемый в настоящей работе способ идентификации экспериментальных распределений с теоретическими по признаку совпадения их характеристик может служить существенным дополнением к дисперсионному компьютерному анализу, аналогом которого является применяемый для объемных дисперсных систем [11]. Такой метод

позволит получать ценную информацию о влиянии воздействия ряда факторов (легирования, присутствия атмосферы, переогранки растущих островков и др.) на процесс огрубления пленочного островкового материала.

## Список литературы

- [1] Псарев В.И. // Металлы. 1999. № 6. С. 105–110.
- [2] Chakraverty B.K. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 2401–2412.
- [3] Псарев В.И. // Металлы. 2003. № 5. С. 87–93.
- [4] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 6. С. 2193–2208.
- [5] Псарев В.И. // Изв. вузов. Физика. 1990. № 12. С. 53–58.
- [6] Wagner C. // Zschr. f. Electrochemie. 1961. Bd 65. N 7/8. S. 581–592.
- [7] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2/8. С. 479–492.
- [8] Vengrenovith R.D. // Acta Metal. 1982. V. 30. N 6. P. 1079–1086.
- [9] Кондратьев В.В., Устюгов Ю.М. // ФММ. 1993. Т. 76. № 5. С. 40–50.
- [10] Wunblatt P., Gjostein N.A. // Scripta Metallurgica. 1973. V. 7. P. 969–976.
- [11] Псарев В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2001. № 3. С. 28–32.