

УДК 539.216

©1993

## МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА

### I. ЗАРОЖДЕНИЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

*С.А. Кукушкин, А.В. Осипов*

Зарождение гетероэпитаксиальных пленок и рост пленок и кристаллов описаны в рамках единого подхода, объединяющего кинетическую теорию зарождения тонких пленок с классической ТЛК-моделью роста кристаллов. Исследуются процессы образования новой фазы на вицинальных поверхностях кристаллов. Показано, что процесс эволюции атомов, адсорбирующихся на вицинальных поверхностях, состоит из трех стадий. В части I исследуются две стадии. На первой из них происходит интенсивное зарождение новой фазы на ступенях подложки, приводящее при определенных условиях к образованию сигарообразных кластеров, и гораздо менее интенсивное образование на террасах островков определенной формы. На второй стадии сигарообразные кластеры растут и взаимодействуют с ансамблем островков. Показано, что в зависимости от реализующихся механизмов массопереноса между островками и интенсивности поступления вещества на поверхности могут происходить следующие процессы. Во-первых, интенсивное зарождение островков на террасах; во-вторых, оствальдовское созревание островков и их растворение в непосредственной близости перед фронтом растущих сигарообразных кластеров; в-третьих, столкновение островков, не успевших раствориться в общем диффузионном поле, с сигарообразными кластерами. Если все островки успевают раствориться до столкновения, то на поверхности подложки остаются только сигарообразные кластеры. Определены условия, приводящие к подобным процессам, вычислены все основные характеристики процессов зарождения и роста.

Начиная с классической работы [1], в которой были заложены основы ТЛК-модели (terrace, ledge, kink), исследования, посвященные росту кристаллов и зарождению пленок, идут параллельными путями и развиваются независимо друг от друга. Если в первых в основном изучаются движение ступеней, устойчивость кристаллических поверхностей и т.д. (при этом считается, что центры, инициирующие рост кристалла, присутствуют на поверхности изначально), то в последних основное внимание уделяется процессам образования зародышей новой фазы и их дальнейшей эволюции [2-8]. Настоящая работа объединяет оба этих подхода для построения единой модели зарождения и роста эпитаксиальных пленок.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования показывают, что независимо от методов получения пленок и их природы они проходят в процессе своего роста целый ряд стадий [3-9]. К основным можно отнести стадию зародышеобразования, стадию роста островков, стадии коалесценции, коагуляции, оствальдовского со-

зревания,<sup>1</sup> стадию образования сетчатой несплошной пленки. На подложках с разной кристаллографической ориентацией механизм и кинетика многих процессов на этих стадиях будут отличаться друг от друга. Это связано с тем, что в зависимости от ориентации граней кристаллические поверхности могут быть атомно-гладкими, атомно-шероховатыми, ступенчатыми и вицинальными,<sup>2</sup> т.е. межфазная граница раздела может иметь совершенно различные свойства. Граница раздела пар-кристалл обычно определяется в рамках модели Косселя или SOS-модели (solid on solid) [1,13-15]. Граница раздела расплав (раствор)-кристалл является размытой, но и в этом случае также удается провести анализ структуры поверхности раздела. Например, в теории Джексона [4,14,15] тип поверхности определяется величиной  $\Xi = \Lambda/k_B T N_A$ , где  $\Lambda$  — скрытая теплота фазового перехода,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура поверхности,  $N_A$  — число Авогадро. Атомно-шероховатые поверхности образуются в основном при  $\Xi < 2$ . Если  $\Xi > 5$ , то поверхность будет атомно-гладкой. При  $2 < \Xi < 5$  поверхности раздела обычно бывают атомно-гладкими, но содержат небольшое количество ступеней, являющихся, как правило, выходами дислокаций.

Кинетические закономерности эволюции реальных кристаллических поверхностей исследуются довольно часто [13-16], однако основное внимание обычно уделяется росту кристалла лишь из собственного пара или расплава (раствора). Работы, посвященные гетероэпитаксиальному росту пленок на подложках, содержащих линейные дефекты (ступени, линейные и винтовые дислокации), стали появляться лишь в последнее время [15-19]. В работе [18] был исследован рост пленок твердого раствора  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{20}$ , осаждаемого из расплава на вицинальную поверхность  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Было показано, что в зависимости от ориентации граней подложки существенно меняется механизм роста пленки. В [18] это связывалось с наличием на подложке ступеней, имеющих ориентацию, отличную от ориентации сингулярной грани. Эти ступени при определенных условиях приводили к образованию сигарообразных структур, оказывающих большое влияние на дальнейший рост пленки. Аналогичные эффекты наблюдаются и для других материалов, в частности при росте  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3$  на вицинальном  $\text{MgO}$  [19]. По нашему мнению, данные работы [18] носят достаточно общий характер, и поэтому мы используем их в качестве базиса при построении микроскопической модели ориентированного роста пленки на кристаллической подложке с линейными дефектами. Ниже рассматриваются только вицинальные поверхности, так как именно этот случай является для гетероэпитаксиального роста наиболее общим.

<sup>1</sup> Суть этого явления для пленочных структур, подробно описанного, например, в [3,10-12], заключается в следующем. Средний радиус островков увеличивается в результате диффузионного перераспределения вещества от островков с радиусом меньше критического к островкам с радиусом больше критического.

<sup>2</sup> Вицинальными называются поверхности, имеющие кристаллографическую ориентацию, незначительно отличающуюся от ориентации плотноупакованной грани кристалла и состоящую из ряда параллельных ступеней.

# 1. Основные процессы

Во многих экспериментальных исследованиях [9,20] было показано, что ориентированный рост пленок тесно связан с линейными краевыми элементами рельефа подложки, такими как ребра входящих углов трещин и ступеней, выходящие на поверхность дислокации и т.д. Они обычно лежат вдоль главных кристаллографических направлений, и поэтому если атомы осаждаемого вещества будут конденсироваться вдоль них, то эти элементы рельефа могут ориентировать разрастающиеся кристаллики [18]. С физической точки зрения происходит следующее.

1. В самом начале процесса конденсации осаждаемые частицы адсорбируются на поверхности и образуют двумерный пар адатомов. Концентрация адатомов, адсорбированных на ступени, как правило, заметно выше, чем концентрация адатомов, адсорбированных на гладком участке подложки. Это связано с тем, что ступень является эффективным стоком адатомов [1]. Поэтому скорость зарождения новой фазы на ступени гораздо больше (кроме того, и ступени, и многие другие дефекты обычно понижают работу образования критического зародыша [21]).

2. На второй стадии происходит образование островков новой фазы, причем их плотность на ступенях существенно выше, чем на гладких участках подложки. Здесь необходимо отметить, что процесс зарождения на ступени сильно зависит от ее высоты. Увеличение высоты ступени приводит не только к более интенсивному зародышеобразованию на ней, но и к увеличению ее способности ориентировать новую фазу. В частности, в работе [22] была сделана оценка минимальной высоты ступени, способной ориентировать растущий конденсат. По порядку величины она совпадает с высотой критического зародыша. Поэтому в первом приближении можно считать, что если размер критического зародыша на ступени не превышает  $1-2h$ , где  $h$  — высота ступени, то растущий конденсат будет ориентированным (при этом скорость зарождения на гладких участках подложки должна быть достаточно низкой).

3. Далее начинается стадия коалесценции (коагуляции) островков. Поскольку плотность островков наиболее высока на ступенях, то именно там в первую очередь происходит слияние.

4. Подложка все время находится под воздействием потока напыляемых частиц. Поэтому через некоторое время все островки, находящиеся на одной ступени, сольются в сплошной слой. Если энергия взаимодействия островков-подложка достаточно велика или симметрия решеток подложки и осаждаемого вещества и их параметры достаточно близки (что характерно как раз для эпитаксиального роста), то слившиеся островки примут форму профиля ступени. Иными словами, возникнут сигарообразные кластеры новой фазы, вытянутые вдоль ступеней (ниже в отношении них мы будем также использовать термин «сигары»). Находящиеся же на гладких участках граней (т.е. на террасах) островки будут иметь форму и ориентацию, отвечающую минимуму свободной энергии, записанной с учетом анизотропии поверхностного натяжения [13,14]. Для простоты анализа мы будем предполагать, что островки на террасах имеют форму либо сферического сегмента с углом смачивания  $\theta_0$ , либо плоского диска высотой  $h_d$ .

5. После образования двух групп кластеров (на ступенях и на террасах) островки начинают взаимодействовать друг с другом. Если островки на ступени не успевают слиться достаточно быстро, то они могут при определенных условиях вступить в стадию оствальдовского созревания [3,10–12]. Аналогично ведут себя и островки на террасах [18], однако на ступенях оствальдовское созревание идет гораздо быстрее за счет высокого эффективного коэффициента линейной гетеродиффузии [3] (это приводит к большему укрупнению островков). Отметим, что в ансамбле «сигар» оствальдовского созревания не происходит, так как равновесная концентрация адатомов вблизи них является константой. «Сигары», являясь стоками адатомов, будут принимать на себя часть частиц, появившихся на подложке. При этом с обеих сторон от каждой «сигары» образуются зоны, свободные от островков, причем ширина этих зон будет зависеть от времени. Если скорость растворения ансамбля островков на террасе выше, чем скорость роста «сигары», то сигарообразные кластеры будут расти вдоль поверхности кристаллической подложки без столкновения с кластерами на террасах. Если же, наоборот, скорость растворения ансамбля островков на террасе меньше, чем скорость роста «сигары», то сигарообразные кластеры будут в процессе роста сталкиваться с кластерами на террасах. В зависимости от характерного времени их слияния эти столкновения могут быть либо жидкоподобными, либо твердоподобными. В первом случае ансамбль «сигар» будет продолжать движение практически так же, как и без слияния. Во втором случае, т.е. при «вмораживании» островков в сигарообразный кластер, может существенно измениться его профиль. Он может потерять кристаллическую форму и ориентацию относительно подложки, кроме того, возможно также прекращение движения «сигары». Поэтому такие столкновения нежелательны.

Кроме перечисленных случаев, на данной стадии иногда имеет место процесс «подметания» островков [3], при котором островки на террасах успевают укрупниться и слиться, образуя новые сигарообразные кластеры. Такие «сигары» располагаются параллельно основным «сигарам».

6. При определенных условиях на подложке через некоторое время останутся только сигарообразные кластеры (т.е. ансамбль островков на террасах полностью растворится). Тогда «сигары» будут послойно заполнять подложку точно так же, как двигаются ступени при росте кристаллов. В этом смысле «сигары» в гомеоэпитаксиальном росте пленок играют ту же роль, что и ступени в гомеоэпитаксиальном росте кристаллов. Соседние «сигары» будут диффузионно взаимодействовать между собой. При этом могут происходить спаривание «сигар», образование ударных волн плотности «сигар» и другие известные эффекты, относящиеся к ступеням [3,13,14,23–25].

Перейдем теперь к количественному описанию этих процессов.

## 2. Кинетика образования «сигары»

Будем считать для простоты, что островки новой фазы, зарождающиеся на ступени, как и сама ступень, являются одномерными. Пусть  $\omega(s, t)$  — функция распределения этих одномерных островков по их длине  $s$  в момент времени  $t$ , нормированная так, что  $c(t) = \int_0^{\infty} \omega(s, t) ds$  есть

линейная плотность островков на ступени. Тогда степень заполнения ступени островками равна  $Y(t) = \int_0^{\infty} \omega(s, t) ds$ . Будем считать также, что концентрация адатомов на ступени не зависит от времени (для этого, вообще говоря, необходим слабый рост интенсивности источника частиц). Следовательно, скорость зарождения островков на ступени  $W$  (т.е. число островков, возникающих на единице длины ступени в единицу времени) и скорость их линейного роста вдоль ступени  $u_0$  ( $u_0 \equiv ds/dt$ ) являются в данном случае постоянными. Это соответствует модели с лимитирующей кинетикой встраивания частиц в кластер.

Кроме того, предположим, что одновременным слиянием трех и более островков можно пренебречь, а процесс слияния двух одномерных островков на ступени происходит мгновенно. Так как ядро коалесценции в данной модели равно  $2u_0$  [26], то кинетическое уравнение на функцию  $\omega$  имеет вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \omega}{\partial s} = u_0 \int_0^s \omega(s-s') \omega(s') ds' - 2u_0 \omega c, \quad (1)$$

$$\omega(s, 0) = 0, \quad \omega(0, t) = W(1 - Y)/u_0. \quad (2)$$

В соответствии с кинетической теорией зарождения пленок [27,28] в граничном условии (2) размер образующихся островков считается равным нулю. После простых преобразований из (1), (2) можно получить замкнутую систему уравнений на функции  $c(t)$ ,  $Y(t)$

$$\begin{aligned} c' &= W(1 - Y) - u_0 c^2, \\ Y' &= u_0 c, \end{aligned} \quad (3)$$

решая которую, находим

$$c(t) = \sqrt{W \{ (3/2) [1 - \exp(-2Y(t))] - Y(t) \} / u_0}, \quad (4)$$

$$t(Y) = (u_0 W)^{-1/2} \int_0^Y \{ (3/2) [1 - \exp(-2y)] - y \}^{-1/2} dy. \quad (5)$$

Из (5), в частности, следует, что

$$Y(t) = (1/2)u_0 W t^2 [1 - (1/4)u_0 W t^2 + (7/160)u_0^2 W^2 t^4 - \dots], \quad t \rightarrow 0,$$

$$Y(t) = 1 - \sqrt{u_0 W} [(3/2)(1 - e^2) - 1]^{-1} (t_Y - t) + \dots, \quad t \rightarrow t_Y,$$

где  $t_Y = t(1) = \alpha_0 / \sqrt{u_0 W}$  — время полного заполнения ступени островками (время образования «сигары»),  $\alpha_0 = \int_0^1 [3(1 - \exp(-2x))/(2 - x)]^{-1/2} dx \approx 1.94$ . То, что величина  $c(t_Y) = \sqrt{u_0^{-1} W [1 - e^{-2}]/2 - 1} \approx 0.545 \sqrt{W/u_0}$

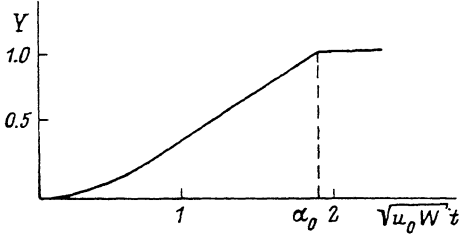


Рис. 1. Зависимость степени заполнения ступени  $Y$  от времени  $t$  в приближении парной коалесценции.

больше нуля, говорит об одновременном слиянии в момент времени  $t_Y$   $c(t_Y)\Lambda_s$  островков, где  $\Lambda_s$  — длина ступени.

На рис. 1 показана зависимость  $Y$  от  $t$ , вычисленная из (5). По истечении времени  $t_Y$  каждая терраса будет ограничена с обеих сторон растущими вширь «сигарами». «Сигары» абсорбируют с террасы некоторую долю адатомов, что, однако, не исключает возможности зарождения на террасе островков новой фазы.

Оценим теперь время  $t_Y$ . Решеточная модель для величины  $u_0$  дает  $u_0 = \beta D_s/a_l$ , где  $D_s$  — коэффициент линейной гетеродиффузии адатомов вдоль ступени [3],  $\beta$  — вероятность конденсации,  $a_l$  — параметр решетки. При  $D_s \sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\beta \sim 10^{-1}$ ,  $a_l \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  имеем  $u_0 \sim 10^{-5} \text{ м/с}$ . Скорость зародышеобразования  $W$  на ступени в капиллярной модели равна  $W = a_l Z \omega^* n_s \exp(-G_i)$ , где  $Z$  — фактор Зельдовича;  $\omega^*$  — скорость присоединения атомов к зародышу критического размера;  $n_s$  — поверхностная концентрация частиц, адсорбированных на ступени;  $G_i$  — работа образования критического зародыша на ступени. Значение  $G_i$  было вычислено в [21]; для оценок будем считать  $G_i = 25$ . При  $Z = 2/3$ ,  $\omega^* = 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ,  $n_s = 10^{17} \text{ м}^{-2}$  получаем  $W \sim 4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , отсюда  $t_Y \sim 10^{-2} \text{ с}$ .

### 3. Кинетика образования и роста островков на террасе

Как уже отмечалось, время  $t_Y$  обычно много меньше характерного времени зародышеобразования на террасе  $t_n$ , так как концентрация частиц, адсорбированных на ступени, превышает концентрацию частиц, адсорбированных на террасе. В свою очередь, как показывают оценки [27], время  $t_n$  обычно много меньше времени заметного изменения площади незанятой части террасы  $t_Z$ , т.е. имеет место иерархия временных масштабов  $t_Y \ll t_n \ll t_Z$ . Будем поэтому считать, что все «сигары» появляются одновременно в момент времени  $t = 0$  и далее растут с одинаковой скоростью и что степень заполнения террасы островками  $Z_t$  много меньше единицы. Для того чтобы вычислить зависимость плотности адатомов (или пересыщения) от времени, необходимо вначале определить величину диффузионного потока адатомов  $P$  на каждую «сигару». Распределение адатомов  $n$  по террасе описывается в стационарном приближении уравнением

$$Dn'' - n/\tau + Q = 0,$$

$$n(x_a) = n_a, \quad n(x_b) = n_b, \quad (6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии адатомов вдоль террасы,  $\tau$  — характерное время их десорбции,  $Q$  — поток частиц в ансамбль адатомов,  $n_a$  и  $n_b$  — плотности адатомов у левой и правой «сигары» соответственно,

$x_a$  и  $x_b$  — их координаты. Решение уравнения (6) (оно понадобится в дальнейшем) имеет вид

$$n(x) = Q\tau - (Q\tau - n_a) \frac{\operatorname{ch} \frac{x - (x_b + x_a)/2}{\sqrt{D\tau}}}{\operatorname{ch} \frac{x_b - x_a}{2\sqrt{D\tau}}} + (n_b - n_a) \frac{\operatorname{sh} \frac{x - x_a}{\sqrt{D\tau}}}{\operatorname{sh} \frac{x_b - x_a}{\sqrt{D\tau}}}. \quad (7)$$

Считая  $n_a = n_b = n_\infty^c$ , где  $n_\infty^c$  — плотность пара адатомов, находящегося в равновесии с «сигарой» бесконечного размера, из (7) получим

$$P = Dn'(x_a) = (Q - n_\infty^c/\tau)\sqrt{D\tau} \operatorname{th}(l/2\sqrt{D\tau}),$$

где  $l = x_b - x_a$  — ширина террасы. Так как вивинальный угол обычно очень мал, то далее мы будем считать  $l$  достаточно большой для того, чтобы пренебречь зависимостью скорости зародышеобразования от координаты на поверхности подложки. Тогда уравнение баланса вещества на подложке записывается следующим образом:

$$\frac{dn_1}{dt} = J\Upsilon\left(\frac{l}{\sqrt{D\tau}}\right) - \frac{n_1 - n_\infty^c \left[1 - \Upsilon\left(\frac{l}{\sqrt{D\tau}}\right)\right]}{\tau} - \Upsilon\left(\frac{l}{\sqrt{D\tau}}\right) \int_{i_0}^{\infty} v_i g(i, t) di. \quad (8)$$

Здесь  $n_1$  — средняя плотность адатомов на террасе;  $J$  — плотность потока частиц, падающих на подложку, которой мы считаем пока постоянным;  $i$  — число частиц в стабильном островке на террасе;  $i_0$  — минимальное число частиц в стабильном островке [27];  $g(i, t)$  — функция распределения островков по  $i$ ;  $v_i = di/dt$ ;  $\Upsilon(z) \equiv 1 - (2/z) \operatorname{th}(z/2)$ . В (8) уже учтено, что  $Q = J - \int v_i g(i, t) di$  (так как время установления квазистационарного распределения нестабильных островков гораздо меньше характерного времени изменения  $n_1$ , то вкладом нестабильных островков в (8) на стадии зарождения можно пренебречь [27, 28]). При достаточно малых  $\tau$  в (8) можно положить  $dn_1/dt = 0$  [28], тогда

$$\frac{S_0}{S} - 1 = \frac{\tau\Upsilon}{n_\infty^c S} \int_{i_0}^{\infty} v_i g(i, t) di, \quad (9)$$

где  $S = n_1/n_\infty - 1$  — среднее пересыщение на террасе;  $n_\infty$  — плотность адатомов, находящихся в равновесии с островком бесконечного радиуса;  $S_0 = \Upsilon(J\tau - n_\infty^c)/n_\infty - 1 + n_\infty^c/n_\infty$  — максимально достижимое пересыщение;  $i_0$  — минимальное число частиц в стабильном кластере.

Так как из-за различия в ориентациях «сигара» обычно является более эффективным стоком для адатомов, чем островок на террасе, то  $n_\infty^c \leq n_\infty$ . Пусть  $z_{\text{кр}}$  — корень уравнения  $\Upsilon(z) = (n_\infty - n_\infty^c)/(J\tau - n_\infty^c)$ . Тогда на тех террасах, где  $l < z_{\text{кр}}\sqrt{D\tau}$ , зарождения новой фазы вообще не будет, так как  $S_0 < 0$ . В этом случае падающие частицы либо поглощаются «сигарами», либо испаряются. Если же  $l > z_{\text{кр}}\sqrt{D\tau}$ , то зарождение возможно. Следует отметить, что при  $l/\sqrt{D\tau} \ll 1$ ,  $n_\infty^c/n_\infty \ll 1$  «сигары» как бы компенсируют внешний поток, поглощая практически

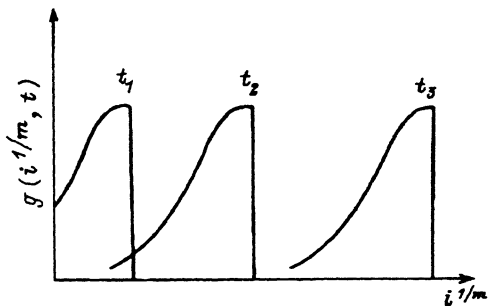


Рис. 2. Функция распределения островков, зародившихся на гладких участках поверхности, по числу частиц в них  $i$  для трех значений  $t$ :  $t_3 > t_2 > t_1$ .

все адсорбированные частицы. По-видимому, именно этот эффект был экспериментально обнаружен в работе [18].

Для того чтобы вычислить концентрацию островков, образовавшихся на террасе, и найти их распределение по размерам, необходимо решить уравнение (9), предварительно выразив из кинетического уравнения с подходящими граничным и начальным условиями [27,28] функцию  $g(i, t)$  через  $S(t)$ . Эта процедура была выполнена в кинетической теории зарождения пленок [28] для модельной скорости роста  $v_i = (S/t_g)mi^{(m-1)/m}$ , где  $m \geq 1$  — индекс роста островков,  $t_g$  — характерное время роста. В частности, было показано, что

$$S(t) = S_0 [1 + (m/\Gamma)u_m(t/t_*)]^{-1/m}, \quad (10)$$

$$g(i, t) = \begin{cases} \frac{t_g I(S_0)/S m i^{(m-1)/m}}{\exp\{u_m[y(t) - i^{1/m}]y_0\}}, & y^m > i \\ 0, & y^m < i. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь  $t_* = t_g y_0 / S_0$ ,  $y_0 = (n_\infty S_0 / \tau \Gamma I(S_0) \Gamma)^{1/m}$ ,  $I(S_0)$  — скорость зародышеобразования в капиллярной модели при пересыщении  $S_0$ ,  $\Gamma = i_c(S_0)S_0 / (S_0 + 1)$ ,  $i_c(S_0)$  — число частиц в критическом зародыше при пересыщении  $S_0$ ,  $y(t) = t_g^{-1} \int_0^t S(t') dt'$  — координата переднего края спектра размеров островков в переменных  $i^{1/m}$ ,  $t$  [27], спецфункция  $u_m(x)$  задается нелинейным уравнением

$$u_m(y) = m \int_0^y (y-x)^{m-1} \exp(-u_m(x)) dx \quad (12)$$

( $u_1(x) = \ln(x+1)$ ,  $u_2 = 2 \ln \operatorname{ch} x$ ).

Функция  $g(i, t)$  схематически показана на рис. 2. Из (11) следует, что всего на террасе образуется  $N_t = \alpha_m \mathcal{S} I(S_0) t_*$  островков, где  $\mathcal{S}$  — площадь поверхности террасы,  $\alpha_m = \int_0^\infty \exp(-U_m(x)) dx$  (при  $m > 1$   $\alpha_m = 1$ ; случай  $m = 1$  обычно рассматривается отдельно, с учетом процесса коагуляции [26]). Таким образом, на тех террасах, где  $S_0 > 0$ , образуется  $N_t$  островков (примерно за время  $1 \div 2 t_*$ ); затем наступают оствальдовское созревание и слияние островков друг с другом или с растущими «сигарами».



В завершение параграфа оценим время  $t_*$ . При  $n_\infty = 10^{17} \text{ м}^{-2}$ ,  $S_0 = 10$ ,  $\tau = 10^{-5} \text{ с}$ ,  $\Upsilon = 1$ ,  $I(S_0) = 10^{14} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\Gamma = 10$ ,  $m = 2$  получим  $y_0 = 10^4$ . В режиме свободно-молекулярного роста дискообразных кластеров при  $a_l = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и коэффициенте диффузии адатомов по террасе  $D = 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$   $t_g$  равно  $10^{-4} \text{ с}$ , поэтому  $t_* \sim 10^{-1} \text{ с}$  (иерархия времен  $t_Y \leq t_*$  вызвана тем, что  $I \ll W a_l^{-1}$ ).

#### 4. Оствальдовское созревание в ансамбле островков на террасе

Как видно из (10), пересыщение на террасе падает, что приводит к росту размера критических зародышей. Если критический размер догонит на оси размеров существенную часть спектра размеров островков (это может произойти только при достаточно быстром убывании интенсивности источника), то в системе начнется процесс оствальдовского созревания [10-12], т.е. рост больших островков за счет растворения меньших. Однако данная ситуация существенно отличается от рассмотренной в [10,11] тем, что на подложке имеются сигарообразные кластеры. Они адсорбируют атомы с террасы, что вызывает растворение ближайших островков.

Поверхность террасы можно условно разбить на три зоны (рис. 3) по некоторой аналогии с тем, как рассматривается спекание объемных образцов в [29] при выходе на поверхность кристалла вакансий. Первая зона  $x > x_2$  — зона, удаленная от «сигар», где не ощущается их влияние ( $x_2$  — координата точки, в которой перестает сказываться влияние «сигары» на ансамбль островков). Здесь происходит обычный процесс оствальдовского созревания, приводящий к степенному убыванию пересыщения на больших временах  $S = n_1/n_\infty - 1 \sim S_r(t/t_r)^{-1/p}$ , где  $S_r = \text{const}$ ,  $t_r = \text{const}$ ,  $p = 2, 3$  или 4 в зависимости от механизма массопереноса [10,11]. Функция распределения островков по размерам в этой зоне имеет стандартный вид [10,11]. Во второй зоне  $x_1 < x < x_2$  находятся островки, которые не растут, а только растворяются. Третья зона  $\eta < x < x_1$  представляет собой зону, свободную от островков (рис. 3). Здесь  $\eta$  — координата края «сигары»,  $x_1$  — координата ближайших островков.

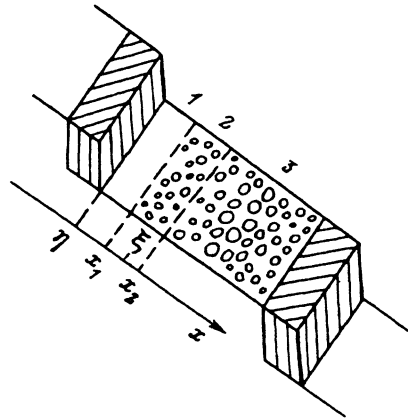


Рис. 3. Схематическое изображение растущей кристаллической поверхности. Цифрами обозначены номера зон на террасе, заштрихованные области обозначают «сигары»,  $\eta$  — координата края «сигары»,  $x_1$  — координата середины второй зоны.

Рассмотрим случай переменного внешнего источника, интенсивность которого зависит от времени при больших  $t$  степенным образом

$$J = J_s(t/t_s)^{q-1} \quad (J_s = \text{const}, \quad t_s = \text{const}, \quad q = \text{const}).$$

Для протекания процесса оствальдовского созревания необходимо выполнение условия  $q < 3/p$  [10,11], что обеспечивает указанное поведение пересыщения в первой зоне. Оценки показывают, что в этом случае  $(x_2 - x_1) \ll 1$ . Введем поэтому величину  $\xi(t) = [x_1(t) + x_2(t)]/2$ , имеющую смысл координаты границы зоны, свободной от островков (рис. 3). Тогда распределение адатомов в зоне  $\eta(t) < x < \xi(t)$  описывается формулой (7)

$$Q = n_\infty/\tau + J_s(t/t_s)^{q-1}, \quad x_a = \eta, \quad x_b = \xi,$$

$$n_a = n_\infty^c, \quad n_b = n_\infty[1 + S_r(t/t_r)^{-1/p}].$$

Отсюда можно получить закон движения «сигары» на этой стадии (так как «сигара» поглощает адатомы с обеих сторон, то все террасы в данном случае эквивалентны друг другу)

$$\frac{d\eta}{dt} = 2 \frac{Dw}{h_c} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\eta(t)}, \quad (13)$$

где  $w$  — объем, занимаемый одной частицей в новой фазе;  $h_c$  — высота «сигары»; коэффициент 2 присутствует вследствие роста «сигары» с двух сторон. Аналогичный вид имеет выражение для другой границы зоны

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{D}{G} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\xi(t)}, \quad (14)$$

где

$$G(t) = \int_0^t J(t') dt' = q^{-1} J_s t_s (t/t_s)^q = Jt/q$$

— поверхностная плотность вещества в первой зоне. Из (7), (13), (14) после преобразований нетрудно вычислить ширину зоны, свободной от островков

$$\xi(t) - \eta(t) = \sqrt{D\tau} \ln \left[ \sigma_0 \left( \frac{t}{\tau} \right) + \sqrt{\sigma_0^2 \left( \frac{t}{\tau} \right) - 1} \right], \quad t > t_0, \quad (15)$$

где

$$\sigma_0(x) = \beta^{-1}(x) \left[ \text{ch} \frac{\xi(t_0) - \eta(t_0)}{\sqrt{D\tau}} + \int_{t_0/\tau}^x \beta(x') (K_1(x') - K_2(x')) dx' \right],$$

$$\beta(x) = \exp \left[ \int_0^x (K_1(x') - K_3(x')) dx' \right],$$

$$K_1(x) = \left[ \frac{qn_\infty}{J_s t_s} \left( \frac{t_s}{\tau} \right)^q x^{-q} + \frac{2wn_\infty}{h_c} \right] \left[ \frac{J_s \tau}{n_\infty} \left( \frac{\tau}{t_s} \right)^{q-1} x^{q-1} + 1 - \frac{n_\infty^c}{n_\infty} \right],$$

$$K_2(x) = \frac{2wn_\infty}{h_c} \left[ S_\tau \left( \frac{t_r}{\tau} \right)^{1/p} x^{-1/p} + 1 - \frac{n_\infty^c}{n_\infty} \right],$$

$$K_3(x) = \frac{qn_\infty}{J_s t_s} \left( \frac{t_s}{\tau} \right)^q x^{-q} \left[ S_\tau \left( \frac{t_r}{\tau} \right)^{1/p} x^{-1/p} + 1 - \frac{n_\infty^c}{n_\infty} \right],$$

где  $t_0$  — время начала стадии оствальдовского созревания [28]. Если внешние параметры  $J_s$ ,  $t_s$  и  $q$  таковы, что для всех  $t$   $\xi(t) - \eta(t) > 0$ , то в этом случае «сигары» растут, не сталкиваясь с островками на террасах. По указанным выше причинам такой режим роста является наиболее подходящим.

Анализ выражения (15) показывает, что в зависимости от значений различных констант существует несколько областей для  $J_s$ ,  $t_s$ ,  $q$ , в которых  $\xi(t) - \eta(t) > 0$ . В частности, если  $n_\infty^c = n_\infty$ , то при  $0 < q < (p-1)/2p$

$$\xi(t) - \eta(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \infty$$

(условие  $q < 3/p$  выполняется при этом автоматически). Таким образом, степенное убывание мощности источника  $J \sim t^{-(p+1)/2p}$  является оптимальным для данной стадии эпитаксиального роста. При  $p = 2, 3, 4$  соответственно имеем  $J \sim t^{-3/4}, t^{-2/3}, t^{-5/8}$ . Через некоторое время, после того как все островки растворятся, можно поддерживать пересыщение постоянным, но таким маленьким, чтобы островки на террасах больше не зарождались. Оценим это время. Очевидно, оно примерно равно времени, за которое ширина зоны, свободной от островков,  $\xi - \eta$  станет равной половине ширины террасы  $l/2$ . Из (15) следует, что

$$(\xi - \eta) / \sqrt{D\tau} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \ln(4wJ_s t_s / qh) + \ln(t/t_s)^q.$$

Следовательно, время растворения всех островков на террасах примерно равно

$$t_d \sim (qh/4wJ(t_d)) \exp(l/2\sqrt{D\tau}).$$

При  $q = 1/3$ ,  $h = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $w = h^3$ ,  $\exp(l/2\sqrt{D\tau}) \sim 10$ ,  $J(t_d) = 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  имеем  $t_d \sim 10$  с.

Начиная с этого момента рост пленки описывается аналогично росту кристалла из собственного пара, причем «сигары» играют роль ступеней на поверхности кристалла (обычно к этому времени «сигары» проходят расстояние, большее ширины террасы, т.е. образуется сплошная монокристаллическая пленка). Исследование этих процессов будет проведено в части II настоящей работы.

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

## Список литературы

- [1] Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Наука, 1959. С. 299-358.
- [2] Stoyanov S., Kashchiev D. // *Curr. Top. in Mater. Sci.* 1981. V. 7. P. 69-141.
- [3] Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
- [4] Трусов Л.И., Холмянский В.Л. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 321 с.
- [5] Александров Л.Н. Кинетика образования и структура твердых слоев. Новосибирск: Наука, 1972. 227 с.
- [6] Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971. 480 с.
- [7] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 319 с.
- [8] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^2B^6$ . Л., ЛГУ, 1978. 311 с.
- [9] Технология тонких пленок / Под ред. И. Мэйсела, Р. Глэнга. М.: Мир, 1977. Т. 1. 779 с.
- [10] Кукушкин С.А. // *Поверхность*. 1984. № 10. С. 36-44.
- [11] Kukushkin S.A. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 207. P. 302-312.
- [12] Коропов А.В., Слэзов В.В., Сагалович В.В. // *Поверхность*. 1982. № 2. С. 63-72.
- [13] Чернов А.А. // *УФН*. 1961. Т. 73. № 2. С. 277-331.
- [14] Чернов А.А. // *Современная кристаллография*. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 7-232.
- [15] Mullins W.W. // *J. Appl. Phys.* 1959. V. 30. P. 77-83.
- [16] Resh J., Strozier J., Salsalova A., Ignatiev A. // *J. Vac. Sci. and Tech.* 1991. V. A9. P. 1551-1557.
- [17] Myers-Beaghton A.K., Vvedensky D.D. // *Phys. Rev.* 1990. V. A42. P. 5544-5549.
- [18] Кукушкин С.А., Разумов С.В., Калинин И.П., Красинькова М.В. // *Кристаллография*. 1990. Т. 35. № 6. С. 1517-1522.
- [19] Norton M.G., Moeckly B.H., Carter C.B., Buhrman R.A. // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 114. P. 258-263.
- [20] Matthews J.W. (ed.) *Epitaxial Growth*. N. Y., 1975. 362 p.
- [21] Chakraverty B.K., Pound G.M. // *Acta Met.* 1964. V. 12. P. 851-857.
- [22] Ickert L. // *Z. Phys. Chem.* 1962. V. 221. N 1. P. 301-328.
- [23] Cabrera N., Vermilyea D.A. // *Growth and Perfection of Crystals*. N. Y., 1958. P. 393-408.
- [24] Барьяхтар В.Г., Боровик А.Е., Кагановский Ю.С. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 47. № 8. С. 396-399.
- [25] Кагановский Ю.С. // *Дисперсные системы и поверхностные явления*. Харьков, ХГУ, 1989. С. 106-133.
- [26] Осипов А.В. // *Поверхность*. 1992. № 4. С. 5-15.
- [27] Осипов А.В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук*. 1990. № 2. С. 92-98.
- [28] Осипов А.В. // *Металлофизика*. 1991. Т. 13. № 6. С. 92-101.
- [29] Лифшиц И.М., Слэзов В.В. // *ЖЭТФ*. 1958. Т. 35. № 2. С. 479-492.

Институт проблем машиноведения РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
15 февраля 1993 г.