

01;03;05;11

©1995 г.

КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ

С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Институт проблем машиноведения РАН,
199178, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 15 июня 1994 г.)

Предложена кинетическая модель, описывающая процессы зародышеобразования и роста отдельных островков на подложке при осаждении пленок из расплава и раствора. Вычислены зависимости от времени всех основных характеристик процесса зарождения: скорости зародышеобразования, поверхностной концентрации островков новой фазы, их распределения по размерам, переохлаждения или пересыщения. Показано, что при идентичных условиях зарождение пленок из раствора протекает значительно медленнее, чем из расплава, причем пленка получается в этом случае более мелкозернистой. Отмечено, что если подложка, находящаяся в жидкой фазе, вращается параллельно ее плоскости, то, изменяя скорость вращения подложки, можно в некоторых пределах управлять структурой пленок.

Введение

Как известно, тонкие пленки или покрытия часто используются во многих технологиях, поэтому методам их конденсации уделяется в настоящее время большое внимание [1-5]. Пленки обычно получают осаждением либо из паровой фазы, либо из растворов-расплавов. Эти процессы являются типичными фазовыми переходами I рода. Известно, что независимо от методов и природы получаемых пленок, как правило, в процессе роста они проходят ряд стадий [4-11]. На первой стадии происходит образование зародышей новой фазы на подложке, на второй перераспределение вещества между зародышами новой фазы и веществом старой фазы. Такой процесс называется коалесценцией или "оствальдовским созреванием" [7-11]. Наиболее обстоятельно как теоретически [6-8,10], так и экспериментально [2,4,5] эти процессы исследовались только для конденсации пленок из пара. Несмотря на то что имеется огромное количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных технологии выращивания пленок методом жидкофазной эпитаксии [12-14], работ, посвященных общим вопросам образования и роста зародышей новой фазы из жидкости, опубликовано мало

[^{9-11,14}]. В настоящее время наиболее подробно изучена только стадия остальдовского созревания [⁹⁻¹¹], а также исследованы процессы зародышеобразования при росте пленок соединений A^3B^5 , полученных методом релаксационной жидкостной эпитаксии [¹⁵]. Стадия зародышеобразования в пленках, растущих из расплавов или растворов, до настоящего времени практически не изучена.

В данной работе предлагается кинетическая модель, которая самоогласованным образом описывает возникновение и рост на подложке островков новой фазы и связанное с этим падение переохлаждения или пересыщения. При этом оказывается возможным найти распределение островков по размерам и оценить время начала стадии остальдовского созревания.

Зарождение тонкой пленки из переохлажденного расплава

Рассмотрим чистый однокомпонентный расплав с температурой кристаллизации T_k . Если расплав переохлажден, т.е. его температура меньше T_k , то в нем начинается процесс образования твердой фазы [¹⁶]. Скорость этого процесса резко увеличивается с ростом переохлаждения [¹⁷]. Если в переохлажденный расплав поместить инородную подложку, то она может инициировать процесс зарождения новой фазы даже при весьма низких степенях переохлаждения. Более того, если от подложки отводить тепло, то процесс зарождения начнется даже в перегретом расплаве с температурой больше T_k , так как подложка создаст вокруг себя слой переохлажденного расплава.

В некоторых из методов жидкофазной эпитаксии подложку в расплаве вращают. Как показано в [^{9,11}], для того чтобы легче было управлять возникшим на подложке ансамблем зародышей новой фазы, необходимо вращать подложку параллельно плоскости расплава с постоянной частотой ω . При этом вокруг подложки возникает погранслоем толщиной порядка $(\nu/\omega)^{1/2}$, где ν — кинематическая вязкость. Этот погранслой может существенно повлиять на распределение температуры вокруг подложки и привести к появлению стадии остальдовского созревания [⁹]. Будем считать, что охлаждаемая подложка инициирует зарождение новой фазы только в узком слое расплава толщиной λ , прилегающем к поверхности конденсации и непосредственно связанном с ней. Ансамбль островков новой фазы, возникающих в этом слое, будет образовывать в дальнейшем тонкую кристаллическую пленку, осаждаемую на поверхности подложки. Будем также предполагать, что температура расплава в этом слое одинакова и равна T (этот слой зарождения подобен слою адсорбированных частиц при росте пленок из пара [⁶]). Пусть i — число частиц в устойчивом островке новой фазы на подложке, $v = di/dt$ — его скорость роста. Тогда распределение островков по размерам $g(i, t)$ на начальной стадии определяется уравнением неразрывности в пространстве размеров

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(vg)}{\partial i} = 0. \quad (1)$$

Практически для всех механизмов роста на стадии зарождения скорость v прямо пропорциональна переохлаждению $\xi = (T_k - T)/T$ и за-

висит от i степенным образом $[8-10]$. Поэтому ее можно представить в виде

$$v = \frac{\xi}{t_0} m i^{\frac{m-1}{m}}, \quad (2)$$

где m — индекс роста кластеров ($m \geq 1$), t_0 — соответствующий кинетический коэффициент.

В этом случае удобно ввести новую переменную $\rho = i^m$, тогда уравнение (1) и граничное условие к нему примут вид $[16]$

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\xi}{t_0} \frac{\partial g}{\partial \rho} = 0, \quad g(0, t) = I(\xi)t_0/\xi, \quad (3)$$

где $I(\xi)$ — скорость гетерогенного зародышеобразования на подложке.

Уравнение (3) необходимо замкнуть уравнением баланса тепла в слое зарождения, которое дает дополнительную связь между ξ и g . Переохлаждение ξ меняется со временем, так как в слое зарождения выделяется теплота кристаллизации, подводится тепло из объема расплава и отводится тепло через подложку. Пусть ρ — плотность жидкой фазы; c — ее теплоемкость; η — вязкость расплава; T_∞ — его температура вдали от подложки; l — ее толщина; T_0 — температура внешней поверхности подложки, от которой отводится тепло; q — скрытая теплота кристаллизации, приходящаяся на одну частицу, тогда уравнение баланса тепла в слое зарождения толщиной λ записывается в виде

$$\rho c \lambda \frac{dT}{dt} = 0.884 c \sqrt{\omega \rho \eta} (T_\infty - T) - k \frac{T - T_0}{l} + q \int v g(i, t) di. \quad (4)$$

Выражение для потока тепла из объема расплава на слой зарождения с учетом гидродинамики погранслоя при малых числах Прандтля $Pr = \nu/\chi$, где χ — коэффициент температуропроводности расплава (обычно $Pr \sim 10^{-2}$), было получено из общего теплогидродинамического решения соответствующей задачи, найденного в $[9]$. Из (4) вытекает уравнение кинетики переохлаждения в слое зарождения

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\xi_0 - \xi}{\tau} - \frac{\xi}{nt_0} m \int_0^\infty \rho^{m-1} g(\rho, t) d\rho, \quad (5)$$

где $\tau = \lambda \rho (k/cl + 0.884 \sqrt{\omega \rho \eta})^{-1}$ — характерное время тепловой релаксации поверхностного переохлаждения,

$$\xi_0 = \left(\frac{k T_k - T_0}{cl T_k} - 0.884 \sqrt{\omega \eta \rho} \frac{T_\infty - T_k}{T_k} \right) \left(\frac{k}{cl} + 0.884 \sqrt{\omega \eta \rho} \right)^{-1}$$

— переохлаждение, которое установилось бы, если бы не было процесса зарождения, $n = \rho c \lambda T_k / q$.

Очевидно, если $g = 0$, то $\xi(t) = \xi_0 (1 - e^{-t/\tau})$. Поэтому, измеряя изменение переохлаждения расплава непосредственно у подложки при

изменении T_0 , можно определить ξ и τ , тем самым экспериментально определить толщину слоя зарождения λ . Система (3), (5) является замкнутой системой уравнений, описывающей кинетику конденсации тонких пленок из расплава на начальной стадии, т.е. когда степень заполнения подложки островками мала. Она аналогична соответствующей системе кинетики конденсации пленки из пара [6] и решается таким же методом. Введем новую переменную $\psi = \xi_0^m / \xi^m - 1$ и воспользуемся моделью для I , согласно которой высота барьера гетерогенного зародышеобразования, находящаяся в показателе экспоненты, разлагается в ряд по ψ [6]. Ограничиваясь двумя первыми слагаемыми в этом разложении и пренебрегая предэкспоненциальной зависимостью от ψ , получим [17]

$$I(\xi(t)) = I(\xi_0) \exp\left(-\frac{\Gamma\psi(t)}{m}\right), \quad (6)$$

где Γ — безразмерный коэффициент разложения, много больший единицы и имеющий смысл числа частиц в критическом зародыше.

В рамках этого приближения система уравнений (3), (5) при $\xi(0) = \xi_0 = \text{const}$ имеет следующее решение:

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{[1 + mu_m(t/t_*)/\Gamma]^{1/m}}, \quad (7)$$

$$g(i, t) = \begin{cases} \frac{t_0 I(\xi_0) / \xi_0 m i^{(m-1)/m}}{\exp(u_m[y(t) - i^{1/m}] / y_0)}, & y^m \geq i, \\ 0, & y^m < i. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь $t_* = t_0 y_0 / \xi_0$ — длительность стадии зародышеобразования; $y_0 = [n\xi_0 / \tau I(\xi_0) \Gamma]^{1/m}$; u_m — спецфункция, задаваемая уравнением

$$u_m(y) = m \int_0^y (y-x)^{m-1} \exp[-u_m(x)] dx. \quad (9)$$

Это уравнение подробно исследовано в [6]. Из (6)–(8) нетрудно вычислить скорость зародышеобразования и поверхностную концентрацию островков

$$I(t) = I(\xi_0) \exp[-u_m(t/t_*)], \quad (10)$$

$$N(t) = I(\xi_0) t_* \int_0^{t/t_*} \exp[-u_m(x)] dx. \quad (11)$$

Например, при $m = 2$ находим $u_m = 2 \ln \text{ch } y$, откуда

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 + (4/\Gamma) \ln \text{ch}(t/t_a)}}, \quad (12)$$

$$I(t) = I(\xi_0) \text{ch}^{-2}(t/t_a), \quad (13)$$

$$N(t) = t_0 \sqrt{\frac{nI(\xi_0)}{\tau\Gamma\xi_0}} \operatorname{th} \frac{t}{t_a}, \quad (14)$$

где $t_a = t_0 \sqrt{n/\tau I(\xi_0)\Gamma\xi_0}$.

В частности, при $t_0 = 10^{-12}$ с⁻¹, $n = 10^{19}$ м⁻², $\tau = 10^{-7}$ с, $I(\xi_0) = 10^{15}$ м⁻²/с⁻¹, $\Gamma = 10$, $\xi_0 = 10^{-2}$ имеем $t_a = 10^{-6}$ с, $N(\infty) = I(\xi_0)t_a = 10^9$ м⁻². Следовательно, ввиду высокой теплопроводности расплава, а значит, очень малого t_0 процесс зародышеобразования заканчивается очень быстро ($\sim 10^{-6}$ с), самих островков рождается относительно немного ($\sim 10^9$ м⁻²), а к моменту слияния их в сплошную пленку (10^{-2} с) их размеры будут достигать 10^{-4} – 10^{-5} м.

Если T_0 , а значит, и ξ_0 зависят от времени, то систему (3), (5) можно решить путем сведения ее к дифференциальному уравнению, которое решается численно для любой $\xi_0(t)$ [6,17]. В случае очень быстрого убывания ξ_0 к нулю критический размер через некоторое время t_c догонит средний размер островков. Следовательно, в системе начнется процесс теплового созревания, т.е. рост больших кластеров за счет плавления меньших [9,10], названного так по аналогии с процессом ост-вальдовского созревания. Из решения для ξ при мгновенном создании пересыщения $\xi_0(0) = \xi_0$, $\xi_0(t > 0) = 0$ можно оценить величину t_c

$$t_c \sim 2t_a \ln \frac{q\xi_0 t_a}{\sigma\omega^{2/3}t_0}, \quad (15)$$

где σ — эффективная межфазная энергия при гетерогенном зарождении на подложке.

При $t_a = 10^{-6}$ с, $q/\sigma\omega^{2/3} = 1$, $t_a/t_0 = 10^6$, $\xi_0 = 10^{-2}$ из (15) получим $t_c \sim 10^{-5}$ с, т.е. время начала стадии созревания много больше длительности стадии зарождения, которая в данном случае равна 10^{-7} с.

Зарождение тонкой пленки из пересыщенного раствора

Однокомпонентную пленку можно получить не только из чистого расплава данного вещества, но и из расплава с заметной долей примеси или растворителя, который образует с материалом пленки бинарную эвтектическую систему. В определенном интервале температур (от температуры кристаллизации чистого материала до температуры эвтектики) и концентраций (больше концентрации насыщения) данное вещество также кристаллизуется из бинарного расплава-раствора. Однако, как следует из общей теории роста кластеров из бинарного расплава [18], механизм роста будет отличаться от предыдущего случая. Действительно, движущей силой процесса кристаллизации будет теперь пересыщение, а не переохлаждение, а расти островки будут за счет диффузии, а не теплоотвода.

Пусть n_1 — поверхностная концентрация частиц осаждаемого материала в слое зарождения, адсорбированном поверхностью конденсации; n — соответствующая равновесная концентрация; $S = n_1/n - 1$ — эффективное пересыщение в слое зарождения. Представим скорость

роста островков в следующем виде:

$$v = \frac{di}{dt} = \frac{S}{t_0} m i^{(m-1)/m}, \quad (16)$$

где t_0 — соответствующий кинетический коэффициент.

Тогда кинетическое уравнение на функцию распределения островков по $\rho = i^{1/m}$ принимает вид:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{S}{t_0} \frac{\partial g}{\partial \rho} = 0, \quad g(0, t) = I(S)t_0/S. \quad (17)$$

Его необходимо замкнуть уравнением баланса вещества в слое зарождения

$$\frac{dn_1}{dt} = 0.620 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c - n_1/\lambda) - \int v g(i, t) di, \quad (18)$$

где D — коэффициент диффузии атомов осаждаемого вещества в растворе, ν — кинематическая вязкость раствора, ω — частота вращения подложки, c — объемная концентрация осаждаемого вещества на большом расстоянии от подложки.

Выражение для потока растворенного вещества из раствора в слой зарождения получено из общего гидродиффузионного решения соответствующей задачи при больших числах Шмидта $Sc = \nu/D$ (обычно $Sc \sim 10^1 - 10^2$). Из (18) находим уравнение кинетики пересыщения

$$S' = \frac{S_0 - S}{\tau} - \frac{S}{nt_0} m \int_0^\infty \rho^{m-1} g(\rho, t) d\rho, \quad (19)$$

где $S_0 = (\lambda c - n)/n$ — максимальное эффективное пересыщение в слое зарождения, $\tau = 1.612 \lambda \nu^{1/6} / D^{2/3} \omega^{1/2}$ — время концентрационной релаксации у поверхности подложки.

Так же как и в предыдущем случае, величины S_0 и τ могут быть в принципе измерены экспериментально. Система (17), (19) является замкнутой системой кинетики конденсации пленки из пересыщенного раствора на начальной стадии осаждения, т.е. когда степень заполнения подложки островками мала. Она полностью аналогична системе (3), (5) и имеет решение, подобное (7), (8), где вместо ξ_0 и ξ стоят S_0 и S . Выражения (10)–(15) также сохраняют свою силу. Оценим величины t_a , $N(\infty)$ и t_c для данного случая. При $t_0 = 10^{-9}$ с (t_0 определяется теперь процессом диффузии, а не теплопроводности), $\tau = 10^{-5}$ с, $I(S_0) = 10^{14}$ м⁻²/с⁻¹, $\Gamma = 10^2$, $S_0 = 10^{-2}$, $n = 10^{19}$ м⁻², имеем $t_a = 10^{-4}$ с, $N(\infty) = 10^{10}$ м⁻², $t_c = 10^{-3}$ с. Следовательно, процесс зарождения пленки из раствора протекает значительно медленнее, чем из расплава, причем при одинаковых условиях зарождения пленка из раствора получается более мелкозернистой, чем из расплава, что объясняется малостью отношения D/χ .

Выше предложена модель, описывающая кинетику зарождения одноконтинуальных тонких пленок из расплава и раствора при малых степенях заполнения подложки. Предполагается, что движущей силой процесса формирования островков новой фазы на подложке является переохлаждение или пересыщение в тонком слое зарождения, окружающем подложку, и растущие на ней кластеры. Эффективная толщина этого слоя определяется характером межчастичного взаимодействия молекул подложки, твердой и жидкой фаз. Поток вещества из раствора в этот слой (или поток тепла из расплава) зависит от свойств пограничного слоя жидкой фазы, окружающего подложку и вызванного вращением подложки в вязкой среде. Изменяя скорость вращения, можно изменить время релаксации движущей силы зарождения τ и тем самым изменить количество образующихся островков. При постоянном ξ_0 (или S_0) увеличение ω уменьшает τ и увеличивает N . В расплавах увеличение ω при постоянной температуре расплава вдали от подложки T_∞ уменьшает ξ_0 , а значит, $I(\xi_0)$ и N . Следовательно, в данном случае увеличение ω делает пленку более крупнозернистой. В математическом отношении процессы зарождения пленок из расплава, раствора и пара протекают идентично. Однако скорость изменения движущей силы фазового перехода и его длительность во всех трех случаях сильно отличаются друг от друга, так как коэффициент температуропроводности в расплаве χ много больше коэффициента диффузии в растворе D , а тот в свою очередь много больше коэффициента диффузии адатомов по подложке D_s (обычно $\chi \sim 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_s \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Как следует из (11), это приводит к тому, что пленка из расплава растет наиболее крупнозернистая, а из пара — наиболее мелкозернистая. Такой вывод подтверждается экспериментальными результатами по исследованию начальных стадий роста пленок $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и твердых растворов $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{20}$ из растворов-расплавов [19].

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

Список литературы

- [1] Lewis B., Anderson J.C. Nucleation and growth of thin films. N.Y.: Acad. Press, 1978. 504 p.
- [2] Venables J.A., Spiller G.D., Hanbucken M. // Rep. Prog. Phys. 1984. Vol. 47. N 4. P. 399-459.
- [3] Stoyanov S., Kashchiev D. // Curr. Top. Mater. Sci. 1981. Vol. 7. P. 69-141.
- [4] Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982. 248 с.
- [5] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашикович А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 . Л., 1978. 311 с.
- [6] Osipov A.V. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 227. P. 111-118.
- [7] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 227. P. 119-127.
- [8] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1992. Vol. 207. P. 302-312.
- [9] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1986. № 10. С. 53-60.
- [10] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1582-1608.
- [11] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1994. Vol. 239. P. 16-26.

- [12] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия и технология полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. 328 с.
- [13] Айтиева Г.Т., Бессолов В.Н., Клименко С.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 116. Вып. 8. С. 465-468.
- [14] Уфимцев В.Б., Ангурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. М.: Металлургия, 1983. 222 с.
- [15] Сакало Т.В., Бессолов В.Н., Кукушкин С.А. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 3. С. 100-105.
- [16] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1964. 231 с.
- [17] Осипов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 5. С. 1181-1186.
- [18] Иванцов Г.П. // Рост кристаллов. М., 1961. Т. 36. С. 75-84.
- [19] Кукушкин С.А., Разумов С.В., Калинин И.П., Красилькова М.В. // Кристаллография. 1990. № 6. С. 1517-1522.
-