

01;03;11;12

©1995

О КИНЕТИКЕ РОСТА ПЛЕНКИ НА РАННЕЙ СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.М.Робачевский, А.С.Сегаль

Использование метода Лифшица–Слезова [1] для моделирования кинетики роста пленки на стадии коалесценции при ее осаждении из газовой фазы сталкивается с рядом трудностей, связанных с необходимостью сопряженного описания процессов газофазного массопереноса. В ряде работ [2–4] эти трудности обходятся путем априорного задания массовых потоков компонент из газовой фазы на подложку как известных функций времени. В [5] данные потоки определяются массопереносом в стационарном пограничном слое на вращающейся подложке, нестационарные режимы при этом не исследуются.

В настоящей работе граничные массовые потоки определяются из асимптотического решения нестационарного уравнения диффузии в газовой фазе на больших временах, что позволяет естественным образом связать кинетику роста пленки и газофазную диффузию осаждаемых компонент. Исследование проводится на простейшем примере осаждения химически и фазово-однородной пленки в вертикальном цилиндрическом реакторе с застойной зоной.

Рассмотрим ансамбль конденсированных на подложке частиц, имеющих формы подобных сферических сегментов с радиусом R и краевым углом ψ , и введем для него нестационарную функцию распределения по размерам $f(R, t)$. Кинетическое уравнение для этой функции на стадии коалесценции имеет стандартный вид уравнения неразрывности в пространстве размеров [1], которое дополняется выражением для скорости роста частицы dR/dt [6].

В общем случае осаждаемое вещество может находиться в трех фазах: в газе, в адсорбированном слое и в конденсированных частицах. Будем характеризовать соответствующие количества вещества объемной концентрацией его молекул в газовой фазе $C(n, t)$ и их поверхностными концентрациями в адсорбированном слое $\vartheta_a(t)$ и в конденсированных частицах $\vartheta_p(t)$ (в силу малости поперечных градиентов макроскопических полей в окрестности оси рассматриваемого осесимметричного реактора здесь принято, что объ-

емная концентрация молекул зависит от нормальной к подложке осевой координаты n и времени t , а поверхностные концентрации — только от времени).

В дальнейшем рассмотрим случай слабой поверхностной диффузии адсорбированных молекул (этот случай является в определенном смысле обратным по отношению к рассмотренному в [4] режиму контролируемой конденсации, для которого скорость роста частицы определяется как раз поверхностной диффузией). Примем также стандартное допущение о быстром наступлении равновесия в процессе сорбции [6], которое позволяет связать величины ϑ_a и $C(0, t)$ через изотерму Ленгмюра. Тогда, рассматривая массообмен между всеми тремя фазами, можно привести условие баланса массы на поверхности осаждения к виду

$$\vartheta_0 + \int_0^t D \frac{\partial C}{\partial n}(0, t) dt = \frac{KC(0, t)}{1 + KC(0, t)} + \frac{\kappa(\psi)}{v_0} \int_0^\infty f(R, t) R^3 dR, \quad (1)$$

где ϑ_0 — полная начальная поверхностная концентрация молекул (в адсорбированном слое и частицах вместе), D — коэффициент диффузии осаждаемого вещества в газовой фазе, K — константа равновесия сорбции, v_0 — молекулярный объем вещества в частицах, $\kappa(\psi) = \pi(2 - 3 \cos \psi - \cos \psi^3) / 3$ — коэффициент формы для сегмента.

Балансовое условие (1) по форме близко к аналогичным соотношениям в [1-5], однако в отличие от него источник массы и пересыщение здесь связаны с полем концентрации осаждаемого вещества в газовой фазе соотношениями $J(t) = D(\partial C / \partial n)(0, t)$ и $\Delta(t) = C(0, t)$ и в конечном счете определяется “внешним” уравнением диффузии

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial n^2} + u(n) \frac{\partial C}{\partial n} - \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

где $u(n)$ — скорость газа вдоль оси реактора.

Замкнутая постановка задачи дается уравнением неразрывности для функции распределения $f(R, t)$ в пространстве размеров [1], соотношением для скорости роста частицы dR/dt [6], интегральным условием баланса массы (1) и “внешним” уравнением диффузии (2). Уравнение (2) дополняется граничными условиями первого рода на подложке $C(0, t) = \Delta(t)$ и на входе в реактор $C(0, t) = F(t)$ (функция $F(t)$ уточняется позже).

Рассмотрим, какой из типовых режимов коалесценции, выделенных в [1], может реализоваться в рассматриваемом

случае. Согласно [1], все режимы коалесценции характеризуются на больших временах степенным изменением источника массы $J(t)$ и согласованным степенным затуханием пресыщения $\Delta(t)$: $J(t) \simeq Qt^k$, $\Delta(t) \sim At^{-\alpha}$, причем при $-1 < k \leq 0$ имеем $\alpha = 1/3$, при $0 < k < 1/2$ — соответственно $\alpha = (1 - 2k)/3$, при $k \geq 1/2$ коалесценция не реализуется. Попробуем определить граничное условие к уравнению (2) на входе в реактор, которое обеспечит данное согласованное поведение величин $J(t) = D(\partial C/\partial n)(0, t)$ и $\Delta(t) = C(0, t)$. Будем искать это условие в виде степенной функции времени $F(L, t) \simeq Bt^\beta$. Представим решение в виде асимптотического ряда

$$C(n, t) \simeq \sum_{p=1}^{\infty} t^{-\alpha-p} F_p(n) + \sum_{q=1}^{\infty} t^{\beta-q} G_q(n). \quad (3)$$

Подставляя данное разложение в уравнение диффузии (2) и граничные условия первого рода и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях t , получим решение задачи с соответствующей точностью. В частности, в нулевом приближении для потока на подложку имеем

$$\partial C/\partial n(0, t) \simeq (Bt^\beta - At^{-\alpha})/I(L),$$

$$I(L) = \int_0^L \exp\left(-\frac{1}{D} \int_0^n u(n) dn\right) dn. \quad (4)$$

Сравнивая последнее соотношение с исходным степенным выражением для потока на подложку $J(t) \simeq Qt^k$, можно выделить следующие режимы коалесценции:

1. $\beta \geq 1/2$: коалесценция не реализуется — сильно растущий источник;

2. $0 \leq \beta < 1/2$: $J(t) \simeq Bt^\beta/I(L)$, $\Delta(t) \simeq At^{-(1-2\beta)/3}$, δ -образная функция распределения частиц по размерам — слабо растущий или постоянный источник;

3. $-1/3 < \beta < 0$: $J(t) \simeq Bt^\beta/I(L)$, $\Delta(t) \simeq At^{-1/3}$, функция распределения Лифшица-Слезова — слабо затухающий источник;

4. $\beta \leq -1/3$ — сильно затухающий источник. В данном случае из (4) имеем $J(t) \simeq -At^\alpha/I(L)$ и требуемое поведение источника $J(t) \simeq Bt^\beta/I(L)$, согласованное с падением пересыщения $\Delta(t) \simeq At^{-1/3}$, не реализуется.

Таким образом, режим коалесценции, отвечающий быстро затухающим источникам, невозможно организовать,

изменяя концентрацию осаждаемого вещества на входе в реактор. Данный вывод является существенным результатом взаимосвязи процессов формирования структуры пленки и диффузии в газовой фазе.

Авторы благодарят С.А. Кукушкина за ценные советы и обсуждения.

Список литературы

- [1] Слезов В.В., Сагалович В.В. // УФН. 1987. Т. 151. В. 1. С. 67-104.
- [2] Chakraverty В.К. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 12. P. 2401-2422.
- [3] Коропов А.В., Слезов В.В., Сагалович В.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 2. С. 63-72.
- [4] Коропов А.В., Сагалович В.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 5. С. 55-63.
- [5] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1994. V. 239. P. 16-26.
- [6] Гезузин Я.Е., Кагановский Ю.С. // УФН. 1978. Т. 25. В. 3. С. 489-525.

Институт точной
механики и оптики
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
24 мая 1995 г.

