

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Процессы конденсации тонких пленок

С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Представлено современное состояние проблемы зарождения и роста новой фазы на поверхности твердых тел в одно- и многокомпонентных системах. Исследуется кинетика образования и последующей эволюции островков новой фазы. Проанализированы модели роста пленок из пара и раствора-расплава с учетом деталей процесса: распределения островков по размерам, коалесценции, ориентации островков, морфологической устойчивости и т.п. Рассматривается изотермическое и неизотермическое остwaldовское созревание ансамблей многокомпонентных островков новой фазы, исследуются нелинейные явления при росте сплошных структур. Рассмотрена проблема управления процессом роста слоев новой фазы.

PACS numbers: 68.35.-p, 68.18.+p, 68.15.+e, 81.15.-z

Содержание

1. Введение (1083).
 2. Элементарные процессы на поверхностях твердых тел (1084).
 - 2.1. Типы поверхностей твердых тел. 2.2. Адсорбция, десорбция и диффузия адатомов. 2.3. Термодинамика адсорбированного слоя. 2.4. Режимы роста тонких пленок. 2.5. Процессы зародышеобразования. 2.6. Механизмы роста зародышей новой фазы. 2.7. Морфологическая устойчивость. 2.8. Поверхностная миграция островков.
 3. Кинетика начальной стадии конденсации тонких пленок (1094).
 - 3.1. Теории конденсации при низких пересыщениях. 3.2. Теория возмущений. 3.3. Конденсация пленок при высоких пересыщениях. 3.4. Кинетика конденсации пленок из растворов-расплавов. 3.5. Многокомпонентное зарождение. 3.6. Компьютерное моделирование роста пленок. 3.7. Сравнение с экспериментом.
 4. Кинетика поздней стадии конденсации тонких пленок (1103).
 - 4.1. Коалесценция кластеров. 4.2. Оствальдовское созревание. 4.3. Тепловое созревание. 4.4. Неизотермическое созревание в многокомпонентных пленках. 4.5. Созревание в неоднородных условиях. 4.6. Эволюция свойств растущих пленок на стадии ОС. 4.7. Управление ростом пленок на стадии ОС. 4.8. Сравнение с экспериментом.
 5. Образование и рост сплошных структур (1111).
 - 5.1. Послойный рост сплошных структур. 5.2. Рост на вихриальных поверхностях. 5.3. Эволюционные процессы в сплошных пленках.
 6. Заключение (1114).
- Список литературы (1114).

С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Институт проблем машиноведения РАН
199178 Санкт-Петербург, В.О. Большой просп. 61, Россия
Тел. (812) 321-47-84. Факс (812) 321-47-71
E-mail: ksa@math.ipme.ru

Статья поступила 17 марта 1998 г.,
после доработки 28 апреля 1998 г.

1. Введение

Удивительный прогресс в микро- и оптоэлектронике, оптике и в других областях техники, преобразивший информационный мир за короткий период, непосредственно связан с развитием тонкопленочных технологий. При выращивании пленок экспериментаторы и технологи вынуждены контролировать целый ряд параметров, таких, как материал и структура подложки, ее температура, состав пара, интенсивность его поступления. Обычно эти параметры подбирают эмпирически для получения нужных структуры и состава пленки. В последнее время требуется получать все более и более сложные пленки как по составу, так и по структуре, например высокотемпературные сверхпроводящие пленки, пленки материалов с исключительно низкими значениями плотности насыщенного пара (TiN, GaN), пленки, содержащие квантовые нити и квантовые точки, и т.д., что невозможно без анализа сложных физических явлений, протекающих в процессе роста тонких пленок [1–27]. Исследования этих явлений начались с середины 50-х годов нашего столетия. Основное внимание при этом уделялось процессу образования новой фазы на поверхности твердых тел. Первоначально основной теоретический анализ зарождения новой фазы проводился [12–16] в рамках классической теории зарождения Зельдовича [28] без учета изменения пересыщения в процессе конденсации и тем более без учета возможности смены механизмов роста отдельных островков. Поэтому сравнение экспериментальных результатов по зарождению новой фазы на поверхности с теорией Зельдовича показывало существенное различие между ними. Это привело исследователей к ошибочному выводу о невозможности использования понятий классической теории фазовых переходов в процессах на поверхности и необходимости отказа от них. В частности, предполагалось, что такая величина, как удельная межфазная энергия, вообще не может быть использована при описании начальных стадий зарождения тонких

пленок. Поэтому в начале 60-х годов появились так называемые дискретные модели, описывающие зарождение новой фазы с помощью методов равновесной статистической механики. Среди них наиболее примечательны модели Уолтона – Родина [29], Льюиса – Кембэлла [30] и Цинсмейстера [31]. Следует отметить, что эти теории в той же мере неприменимы к описанию зарождения в сильнометастабильных и нестабильных системах, что и отвергнутая модель Зельдовича, из-за того, что они не учитывают самый главный эффект — нарастание длинноволновых флуктуаций плотности в области спинодали [32, 33]. На самом деле для установления соответствия между теорией и экспериментом вполне достаточно было учесть изменение пересыщения со временем, а также связанную с этим возможность смены механизма роста отдельных островков [5, 11, 17]. Кроме того, большинство моделей было построено только для однокомпонентных пленок, в то время как целый ряд экспериментов проводился на многокомпонентных системах. С течением времени потребности техники привели к необходимости получения сложных многокомпонентных пленок с заранее заданным составом и свойствами, а модели, указанные выше, ни в коей мере не могли дать ответы на эти вопросы. Они, скорее, "увели" исследователей с правильной магистральной линии.

Между тем в эти же годы интенсивно шли фундаментальные исследования кинетики фазовых переходов первого рода. Было показано, что кинетика фазовых переходов первого рода — сложный многостадийный процесс, который сопровождают различные нелинейные явления [34–55]. К таким стадиям обычно относят стадии зародышеобразования, сепаратного роста зародышей новой фазы, коалесценцию и позднюю стадию, т.е. оствальдовское созревание, на которой рост более крупных островков осуществляется за счет растворения более мелких. Этот процесс является следствием разности лапласовского давления на больших и маленьких зародышах. Указанные процессы имеют совершенно различные масштабы времени. Наиболее быстро протекает стадия зарождения, затем — стадия сепаратного роста и т.д. Эта иерархия времен означает, что быстрые процессы успевают "подстроиться" под медленные [52]. По существу, решение уравнений для быстрых процессов дает начальное условие для уравнений, описывающих более медленные процессы. Оказалось, что решение, полученное Я.Б. Зельдовичем, справедливо только на стадии зарождения. На более поздних стадиях необходимо учитывать уравнения сохранения вещества в системе и решать соответствующие нелинейные задачи. Распространение этих идей и методов на процессы роста пленок, а также развитие последовательного полевого подхода [54], позволяющего с общих позиций описать процессы конденсации при любых сколь угодно высоких пересыщениях, позволило по-новому взглянуть на проблемы образования и роста тонких пленок. Были рассчитаны значения пересыщений, при которых необходимо использовать классическую теорию зародышеобразования для описания роста пленок, и значения пересыщений, при которых необходимо использовать полевой подход [54]. Все это позволило с единых позиций подойти к описанию конденсации сложных многокомпонентных пленок независимо от типа исходной фазы (пар, газ, жидкость и т.п.) и условий конденсации. Было показано, что поверхность вносит существенное

разнообразие в процесс фазового превращения, хотя основные стадии этого процесса остаются прежними. Именно с этой точки зрения анализируются современные представления о процессах конденсации пленок в предлагаемом обзоре.

Цель обзора — дать целостное представление о всей совокупности процессов, протекающих на поверхности твердых тел при зарождении на ней новой фазы. Рассматривается рост одно- и многокомпонентных пленок из пара, раствора и расплава. Большое внимание уделяется нелинейным явлениям, сопровождающим рост новой фазы, и методам их описания.

Второй раздел посвящен процессам образования слоя адсорбированных частиц на поверхности подложки и его основным свойствам: кинетическим и термодинамическим. Обсуждается поверхностное зародышеобразование при постоянном пересыщении (изменение пересыщения является более медленным процессом). Перечислены все возможные механизмы роста зародышей новой фазы, дан анализ устойчивости формы растущих островков.

В третьем разделе описывается эволюция распределения образовавшихся зародышей по размерам с учетом падения пересыщения, т.е. кинетика собственно фазового перехода. Обсуждается случай многокомпонентных пленок, а также рост из раствора-расплава. Наибольшее внимание уделяется возможности представления решения основной системы уравнений (в общем случае) в виде сходящегося ряда по степеням обратного числа частиц в критических зародышах при максимальном пересыщении. Сходимость ряда в данной теории возмущений обеспечивается перенормировкой времени.

В четвертом разделе рассмотрено взаимодействие растущих островков на поздней стадии конденсации. Подробно обсуждается оствальдовское созревание во всех его проявлениях и методы управления ростом пленок на этой стадии (характерное время оствальдовского созревания много больше времени зарождения).

Пятый раздел посвящен заключительной стадии конденсации тонкой пленки — образованию и эволюции сплошной структуры. Здесь также большое внимание уделяется нелинейным процессам, в частности возникновению нелинейных волн плотности вещества.

В заключении кратко обсуждаются перспективы развития теории конденсации тонких пленок.

2. Элементарные процессы на поверхностях твердых тел

2.1. Типы поверхностей твердых тел

Существенной особенностью зарождения новой фазы на поверхности подложек по сравнению с гомогенным образованием в объеме является то, что подложка содержит различные дефекты. Дефекты обычно подразделяются на точечные и линейные, к которым относятся ступени, выходы дислокаций и царапины. Даже идеальная подложка содержит такие дефекты, как уровни Тамма, образованные незавершенностью кристаллических плоскостей. Строгая теория гетерогенного зарождения новой фазы на поверхности до сих пор не разработана. Существующие теории образования новой фазы на поверхностях твердых тел исходят либо из классической теории зарождения [5, 12], модифицированной для двумерного случая и учитывающей возможную роль дефек-

тов в процессе зарождения, либо атомистической модели Уолтона – Родина [29] (см. раздел 2.5).

Поверхности твердых тел в общем случае могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Согласно современным представлениям [3] кристаллические поверхности могут быть атомно-гладкими и атомно-шероховатыми. К атомно-гладким обычно относят сингулярные и вицинальные грани, а к атомно-шероховатым — несингулярные грани. Сингулярные поверхности характеризуются тем, что поверхностное натяжение σ на них имеет локальный минимум, а угловая производная $\partial\sigma/\partial\theta$ — разрыв (здесь θ — угол на полярной диаграмме [3]). Такие особенности поведения σ и $\partial\sigma/\partial\theta$ наблюдаются для всех направлений, описываемых рациональными индексами Миллера, причем минимумы являются наиболее острыми и глубокими в направлениях, нормальных к плотноупакованным плоскостям (с минимальными индексами Миллера). Вицинальные плоскости имеют малое отклонение от ориентации плотноупакованных граней [3].

Вблизи температуры абсолютного нуля сингулярные поверхности представляют собой идеальную плоскую границу между паром и кристаллом. С ростом температуры увеличивается роль энтропийного слагаемого в значении свободной энергии, и на такой поверхности возникают равновесные дефекты: адсорбированные собственные атомы (адатомы) и поверхностные вакансии [56]. Согласно теории Ландау [57] даже при $T = 0$ поверхности, имеющие отклонение от плотноупакованной ориентации, должны быть ступенчатыми, чтобы обеспечить минимум поверхностной энергии. В реальных кристаллах, содержащих дефекты структуры, сингулярные поверхности достаточно большой площадью получить практически невозможно: как правило, поверхности, имеющие макроскопически сингулярную ориентацию, состоят из микроскопических областей, ориентации которых близки к ориентации данной сингулярной поверхности. Такие вицинали, содержащие ступени, возникают вследствие пересечения поверхностью дислокаций, вектор Бюргера которых имеет нормальную к поверхности винтовую составляющую. Поэтому, рассматривая атомно-гладкие поверхности, обычно подразумевают вицинальные поверхности, обладающие определенной плотностью ступеней, ориентированных в соответствии с кристаллографической ориентацией поверхности. При $T \approx 0$ эти ступени практически прямые; при $T > 0$ на них образуются изломы.

Для описания атомной структуры вицинальных граней обычно используют ТЛК-модель (terrace, ledge, kink) [56], которая позволяет определить энергию связей атомов, находящихся в различных позициях. Основываясь на ТЛК-модели, можно рассчитать как число изломов, так и расстояние между ними, а также определить концентрацию атомов в каждой позиции, т. е. на атомно-гладких участках поверхности, на ступени, в изломе и т. д. [56].

Для расчета параметров поверхности в системе жидкость-кристалл обычно используются модели Кана [58], Джексона [59], Темкина [60] и некоторые другие [61]. В частности, из модели Джексона следует, что при $q/k_B T < 2$, где q — скрытая теплота фазового перехода в расчете на одну частицу, граница раздела будет атомно-шероховатой, а при $q/k_B T > 5$ — атомно-гладкой. При $2 < q/k_B T < 5$ поверхность кристалла из-

меняется от атомно-гладкой до атомно-шероховатой [3, 60]. Механизмы роста на поверхностях каждого типа рассмотрены в разделе 2.6. Переход жидкость-кристалл с термодинамической точки зрения является фазовым переходом первого рода. Тем не менее почти все соответствующие теории рассматривают твердую и жидкую фазы как квазинепрерывное состояние. При этом переход жидкость-кристалл во многих отношениях напоминает фазовый переход второго рода. Модели, используемые в теориях такого типа, аналогичны тем, которые рассматриваются в теории упорядочения сплавов [62].

Таким образом, поверхности даже идеальных кристаллов, имеющие небольшое отклонение от плотноупакованной ориентации, являются ступенчатыми; при $T > 0$ ступени покрываются изломами; поверхности реальных кристаллов шероховаты, содержат поверхностные вакансии, выходы дислокаций, межзеренные границы и другие дефекты [3, 63]. Все они существенно изменяют параметры процесса конденсации и могут служить ориентирующими центрами при эпитаксиальном росте.

2.2. Адсорбция, десорбция и диффузия адатомов

Процессы адсорбции, десорбции и диффузии атомов по поверхности подложки в настоящее время изучены достаточно хорошо [3, 25, 64]. В частности, выведены изотермы адсорбции для различных типов поверхностей, построены микроскопические теории всех основных процессов, учтено влияние степени заполнения подложки адатомами. Однако для описания достаточно медленных процессов конденсации тонких пленок совсем не обязательно использовать детальные микроскопические теории быстрых процессов — адсорбции, десорбции и диффузионных перескоков адатомов в соседние узлы. Вполне достаточно знать усредненное макроскопическое поведение адсорбированных частиц. Поэтому ниже приведены лишь наиболее простые модели элементарных процессов на поверхности твердых тел, основанные на теории переходного состояния [65]. Детальное описание быстрых процессов можно найти в [25, 64, 65].

Обычно первым этапом конденсации пленок считают адсорбцию [1–9]. При конденсации из однокомпонентного пара чаще всего различают мономолекулярную и диссоциативную адсорбции [66], которые при малых числах заполнения подложки приводят к равномерному возникновению адатомов по всей незанятой поверхности подложки с постоянной скоростью J :

$$J = C_g P (2\pi M k_B T_v)^{-1/2}, \quad (2.1)$$

где P — давление пара, T_v — его температура, M — масса одной осаждаемой молекулы, k_B — константа Больцмана, C_g — геометрический фактор.

Адсорбированные атомы могут либо десорбироваться обратно в пар, либо перескочить в один из соседних узлов (диффундировать) [2, 3, 8]. В случае однокомпонентных пленок различают мономолекулярную и ассоциативную десорбции, которые соответственно описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_r}, \quad \tau_r = v^{-1} \exp \frac{E_a}{k_B T}, \quad (2.2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -D_d n_1^2, \quad D_d = D_{d0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

где n_1 — поверхностная концентрация адатомов, t — время (dn_1/dt — скорость десорбции), τ_r — характерное время мономолекулярной десорбции (время реиспарения), D_d — коэффициент ассоциативной десорбции, имеющий размерность коэффициента диффузии, E_a — энергия активации десорбции, v , D_{d0} — предэкспоненциальные факторы [66]. Среднее расстояние, на которое перемещается диффундирующий атом за время t , равно

$$\langle x^2 \rangle = 2D_a t, \quad D_a = D_{a0} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

где D_a — коэффициент диффузии адатомов, E_d — энергия активации диффузии (как правило, она примерно равна $E_a/3$), D_{a0} — предэкспоненциальный фактор. Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для различных систем можно найти, например, в [66].

Рассмотрим кинетику заполнения поверхности подложки адатомами при отсутствии роста тонкой пленки, т.е. при $n_1 < n_{1e}$, где n_{1e} — равновесная концентрация адатомов. При постоянной скорости поступления адатомов на подложку J и малых числах заполнения подложки для случаев мономолекулярной и ассоциативной десорбции соответственно имеем

$$\frac{dn_1}{dt} = J - \frac{n_1}{\tau_r}, \quad n_1(0) = 0, \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = J - D_d n_1^2, \quad n_1(0) = 0. \quad (2.6)$$

Решения этих уравнений таковы:

$$n_1(t) = J\tau_r \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right], \quad (2.7)$$

$$n_1(t) = \sqrt{\frac{J}{D_d}} \tanh(\sqrt{JD_d} t). \quad (2.8)$$

В дальнейшем для простоты, если не оговорено особо, будет рассматриваться только случай мономолекулярной десорбции, который чаще встречается на практике.

2.3. Термодинамика адсорбированного слоя

После того как устанавливается равновесие между поверхностью и окружающей ее исходной фазой, на поверхности твердого тела образуется двумерный "газ" адатомов с поверхностной плотностью n_1 [5, 12]. В случае мономолекулярной десорбции это происходит примерно за время τ_r , в случае ассоциативной десорбции — за время $1/\sqrt{JD_d}$ (см. (2.7), (2.8)). Изучению термодинамических и кинетических характеристик такого адсорбированного "газа" посвящены многие работы [27, 54, 64–67]. Для нас наиболее интересны и важны термодинамическая устойчивость, неустойчивость и метастабильность данных систем, поскольку именно эти характеристики непосредственно связаны с возможностью фазовых превращений в адсорбированных слоях. Рассмотрим с этой целью простейшую модель. Все адатомы находятся в узлах двумерной периодической решетки, плотность которых обозначим n_0 (влияние ступеней и других неоднородностей не учитывается). Далее, введем переменную n_j следующим образом: $n_j = 1$, если узел с номером j занят адатомом, и $n_j = 0$ в противоположном

случае. С помощью замены $n_j \rightarrow n(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — радиус-вектор в плоскости подложки, перейдем от дискретного описания к непрерывному. В этом случае n_0 есть не что иное, как концентрация адатомов на подложке. Предположим также, что система однородна и изотропна. Это позволяет в случае монослойного адсорбата записать большой термодинамический потенциал в следующем виде:

$$\Omega = \frac{n_0^2}{2} \iint U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + n_0 \sigma_s \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - k_B T \int \ln W_c d\mathbf{r} - \mu n_0 \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \Omega_0, \quad (2.9)$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия между адатомами в поле подложки, σ_s — энергия взаимодействия между адатомом и подложкой, W_c — число способов размещения n_0 частиц в n_0 узлах, μ — химический потенциал двумерного газа, Ω_0 объединяет все вклады, обусловленные остальными степенями свободы.

Выражение (2.9) можно упростить, переходя к переменным $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ и $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и считая потенциал U короткодействующим, а также оценивая энтропийное слагаемое с помощью формулы Стирлинга [54]

$$\Omega = n_0 k_B T \int \left[\frac{T_c}{T} \left(\frac{R_s}{2} \right)^2 (\nabla s)^2 + E(s) \right] d\mathbf{r} + \Omega_0, \quad (2.10)$$

$$E(s) = \frac{1}{2} \left[-\frac{T_c}{T} s^2 + (1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s) - \lambda s \right], \quad (2.11)$$

где $s = 2n - 1$ — параметр порядка, $\lambda = (2k_B T_c - \sigma_s + \mu)/k_B T$ — параметр метастабильности,

$$k_B T_c = -\frac{n_0}{4} \int U(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} = -\frac{\pi n_0}{2} \int_0^\infty r U(r) dr, \quad (2.12)$$

$$R_s = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\int_0^\infty r^3 U(r) dr}{\int_0^\infty r U(r) dr}}. \quad (2.13)$$

Здесь T_c — величина, играющая роль критической температуры [54], R_s — масштабный фактор. Минимизация Ω по $s(\mathbf{r})$ позволяет определить критическую конфигурацию $s_c(\mathbf{r})$, находящуюся в равновесии с исходной фазой [54]. Величина λ имеет смысл разности химических потенциалов новой и старой фаз, выраженной в единицах $k_B T$.

Кратко обсудим свойства потенциала (2.10), (2.11) и вытекающего из него уравнения состояния двумерной популяции адатомов. Введем понятие объема V , занимаемого веществом единичной массы: $V = 1/n$. Тогда давление в системе адатомов равно

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = n^2 \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T, \quad (2.14)$$

где $F(n) = k_B T [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)]/n - 2k_B T_c n$ — свободная энергия вещества единичной массы. Отсюда вытекает уравнение состояния

$$\frac{P}{k_B T_c} = \frac{T}{T_c} \ln \frac{1}{1-n} - 2n^2. \quad (2.15)$$

При $T < T_c$, $P < P_c = (\ln 2 - 1/2)k_B T_c$ изотермы $P(V)$ содержат характерную ван-дер-ваальсовскую петлю, свидетельствующую о фазовом переходе первого рода типа газ–жидкость. В реальных системах такой переход имеет место лишь в интервале $T_t < T < T_c$ между тройной и критической точками. Поскольку потенциал (2.10), (2.11) ввиду однородности и изотропности не содержит информации о кристаллической структуре новой фазы, то данная модель (как и другие модели аналогичного типа) описывает только переход типа газ–жидкость (аморфное состояние), т.е. конденсацию аморфных пленок и первый этап конденсации кристаллических пленок, протекающей по механизму пар → жидкость → кристалл. Несмотря на сделанные упрощения, данная континуальная модель удовлетворительно описывает многие основные особенности поведения системы адатомов.

Введем новые универсальные переменные $P' = P/P_c$, $V' = V/V_c = 1/2n$, $T' = T/T_c$. Тогда уравнение состояния не будет зависеть от характеристик вещества:

$$P' + \frac{b_0}{2V'^2} = b_0 T' \ln \frac{1}{1 - 1/2V'}, \quad (2.16)$$

где $b_0 = (\ln 2 - 1/2)^{-1} \approx 5,177$. Изотермы $P'(V')$ при разных T' изображены на рис. 1. Похожие изотермы получаются при моделировании методами Монте-Карло и молекулярной динамики систем твердых дисков, твердых квадратов и частиц на решетке при использовании различных потенциалов взаимодействия [68]. Правило Максвелла позволяет определить равновесные концентрации $n_{1e}(T)$ и $n_{2e}(T)$, между которыми происходит фазовый переход, соответствующий горизонтальной прямой на рис. 1. Применение правила Максвелла к уравнению состояния (2.15) или (2.16) дает кривую равновесия фаз

$$\frac{T}{T_c} = \frac{2(1-2n)}{\ln(1/n-1)}. \quad (2.17)$$

Из (2.17) находятся равновесная концентрация газа адатомов n_{1e} и равновесная плотность аморфного состояния n_{2e} . В частности, в области $T/T_c < 0,4$ спра-

ведлива аппроксимация [54]

$$n_{1e}(T) = \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right), \quad (2.18)$$

$$n_{2e}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right). \quad (2.19)$$

Сопоставляя (2.18) с экспериментальными данными, можно оценить T_c . Например, сравнивая данные [69, 70] с (2.18), находим, что для Au/NaCl $T_c = 3600$ К, а для Au/KBr $T_c = 4000$ К. Область значений n между точками максимума и минимума P является областью неустойчивых состояний, так как в этом случае $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Эта область $n_{1s} < n < n_{2s}$ называется областью спинодали. Исходное состояние, находящееся в этой области, распадается на n_{1e} и n_{2e} за счет нарастания периодических флуктуаций концентрации вещества [32, 54]. Кривая спинодали находится из условия $(\partial P/\partial V)_T = 0$:

$$\frac{T}{T_c} = 4n(1-n), \quad (2.20)$$

откуда следует

$$n_{1s}(T) = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{1-T}{T_c}}\right), \quad (2.21)$$

$$n_{2s}(T) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{1-T}{T_c}}\right). \quad (2.22)$$

Кривая равновесия фаз и кривая спинодали изображены на рис. 2. Область метастабильных состояний $n_{1e} < n < n_{1s}$ соответствует пересыщенному пару, область $n_{2s} < n < n_{2e}$ — перегретой жидкости. Именно в области $n_{1e} < n < n_{1s}$ конденсация пленки протекает через образование зародышей, причем при $n = n_{1s}$ критический зародыш состоит всего из одной частицы. Величина $\xi_{\max} = n_{1s}/n_{1e} - 1$ имеет смысл максимально достижимого пересыщения. При пересыщениях больше ξ_{\max} популяция адатомов становится неустойчивой и в ней начинается спинодальный распад [32, 54]. Сделаем простейшие оценки. При $T/T_c = 1/4$ имеем $n_{1e} = 3,7 \times 10^{-4}$,

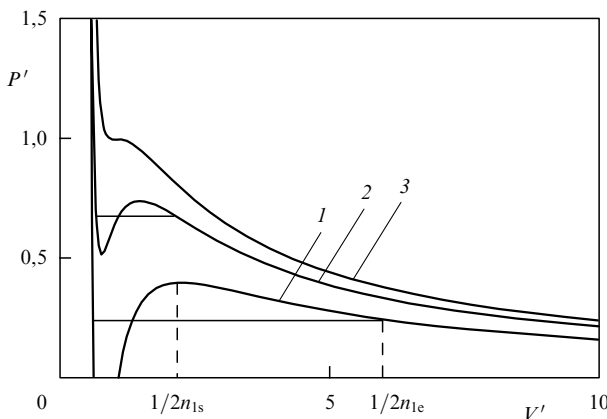


Рис. 1. Зависимости P' от V' для различных T' : 1 — $T' = 0,7$; 2 — $T' = 0,9$; 3 — $T' = 1$. Горизонтальные линии построены по правилу Максвелла. На кривой 1 интервал от равновесной концентрации n_{1e} до концентрации n_{1s} спинодали соответствует пересыщенному газу адатомов.

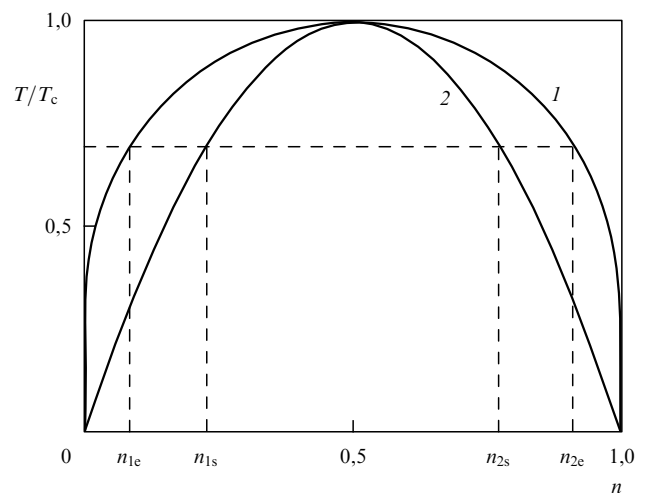


Рис. 2. Кривая равновесия фаз (1) и кривая спинодали (2), полученные из уравнений (2.17) и (2.20) соответственно. Значения n_{1e} , n_{1s} , n_{2s} , n_{2e} показаны при $T/T_c = 0,7$.

$n_{1s} = 3,2 \times 10^{-2}$, $\xi_{\max} = 96$, а при $T/T_c = 1/10$ — $n_{1e} = 2,1 \times 10^{-9}$, $n_{1s} = 2,6 \times 10^{-2}$, $\xi_{\max} = 1,2 \times 10^7$. Следовательно, и равновесная концентрация адатомов, и максимальное пересыщение в реальном диапазоне температур могут изменяться очень сильно.

В завершение раздела отметим, что в слабометастабильных системах с $\xi \ll \xi_{\max}$ параметр метастабильности и пересыщение связаны соотношением $\lambda = \ln(\xi + 1)$, где $\xi = n_1/n_{1e} - 1$ — пересыщение. В сильнометастабильных системах, когда ξ приближается к ξ_{\max} , данная зависимость искажается [54].

2.4. Режимы роста тонких пленок

Режимы роста тонких пленок обычно разделяются на послойный, островковый и промежуточный [1, 2, 8].

Послойный режим, или режим Франка–ван дер Мерве реализуется в том случае, если атомы осаждаемого вещества связаны с подложкой более сильно, чем друг с другом. Моноатомные слои заполняются в этом режиме по очереди, т.е. двумерные зародыши (толщиной в один атом) следующего слоя образуются на верхней части зародышей предыдущего слоя после его заполнения. Равновесная форма зародышей находится по теореме Вульфа [3]. Теоретическое описание послойного роста обычно дается в рамках модели Кашчиева [71] или ее модификаций [72, 73].

Островковый режим, или режим Фольмера–Вебера, реализуется в противоположном случае, когда атомы осаждаемого вещества связаны между собой сильнее, чем с подложкой. Островковый рост реализуется, если выполнено условие [8, 9]

$$\sigma_s < \sigma_d + \sigma_{s-d} - \text{const} \times k_B T \ln(\xi + 1), \quad (2.23)$$

где σ_s — свободная энергия единицы поверхности подложки, σ_d — свободная энергия единицы поверхности адсорбата, σ_{s-d} — свободная энергия единицы поверхности раздела подложка–адсорбат. В противном случае имеет место послойный режим. В островковом режиме маленькие зародыши образуются прямо на поверхности подложки и затем растут, превращаясь в большие островки конденсированной фазы [8]. Затем сливаясь, эти островки образуют после заполнения каналов между ними сплошную пленку [8, 74].

В промежуточном режиме, или режиме Странского–Крастанова, вначале реализуется послойный рост, затем, после заполнения одного-двух слоев, начинается островковый режим роста. Причин смены механизмов роста может быть несколько [8]. Основная из них — параметр решетки не может оставаться неизменным при заполнении очередного слоя. Его изменение приводит к сильному увеличению энергии поверхности раздела адсорбат–промежуточный слой, которое обеспечивает выполнение критерия островкового режима (2.23). В обзорах [2, 8] приведено большое количество примеров всех трех режимов роста, а также экспериментальные методики их исследования.

В работе [75] показано, что при определенных условиях огранка кластеров куполообразной формы на стадии оствальдовского созревания может привести к тому, что островковый механизм сменится послойным. В данном режиме условие (2.23) вначале выполняется, а затем изменение симметрии конденсата приводит к его нарушению.

Таким образом, материал подложки и тип ее поверхности определяют режим роста пленки.

2.5. Процессы зародышеобразования

Ниже кратко рассмотрены основные методы описания процессов зародышеобразования на поверхности в случае одно- и многокомпонентных пленок. Наиболее употребительной является так называемая капиллярная модель, впервые сформулированная Фольмером и Вебером, Беккером и Дёрингом [18, 19], Зельдовичем [28]. Эта модель постулирует следующее. Чтобы из пересыщенного пара в метастабильном состоянии (т.е. в области $n_{1e} < n_1 < n_{1s}$) конденсировалась новая фаза, необходимы положительные флуктуации свободной энергии, приводящие к преодолению активационного барьера [20, 28]. Наличие такого барьера связано с тем, что свободная энергия образования зародыша новой фазы из пересыщенного пара имеет максимум в некоторой точке, называемой критической.

Зародыши на подложке могут иметь различную форму [1, 2, 7–9], однако чаще всего в теоретических расчетах полагают, что они имеют форму либо диска, либо полусферы, в зависимости от механизма роста пленки [12]. Это связано с тем, что многие пленки растут по механизму пар → жидкость → кристалл. Свободную энергию F образования дискообразных кластеров на идеальной подложке, найденную в [12], можно записать в виде

$$F(i) = 2\sqrt{ai} - i \ln(\xi + 1) - \ln \frac{n_0}{n_1}. \quad (2.24)$$

Здесь i — число частиц в зародыше, $a = (\sigma/k_B T)^2 \pi w/h$, σ — эффективная межфазная энергия на единицу длины границы диска, h — высота диска, w — объем, занимаемый одной частицей в зародыше, F выражена в единицах $k_B T$. Первое слагаемое в (2.24) — энергия поверхностного натяжения, второе — разность химических потенциалов новой и старой фаз, третье — статистическая поправка, связанная с распределением n_1 атомов в n_0 узлах решетки [12]. Свободная энергия (2.24) имеет максимум в точке

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\xi + 1)}, \quad (2.25)$$

который равен

$$F(i_c) = \frac{a}{\ln(\xi + 1)} - \ln \frac{n_0}{n_1}. \quad (2.26)$$

Именно этот потенциальный барьер высотой $H(\xi) = F(i_c)$ надо преодолеть зародышу за счет гетерофазных флуктуаций, чтобы затем расти регулярно.

Согласно капиллярной модели элементарным актом, меняющим размеры зародыша, является присоединение к нему или, наоборот, потеря одной молекулы (слиянием зародышей пренебрегается). Если рассматривать достаточно крупные зародыши, которые содержат $i \gg 1$ частиц, то это изменение мало, и поэтому эволюция больших зародышей описывается уравнением Фоккера–Планка [20]

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial i}, \quad I = -W(i) \left[\frac{\partial g}{\partial i} + g \frac{dF(i)}{di} \right], \quad (2.27)$$

где $g(i, t)$ — функция распределения зародышей по числу частиц в них i , I — скорость зародышеобразования (она

обращается в нуль при равновесном распределении $g_c = \text{const} \times \exp[-F(i)]$, $W(i)$ — коэффициент диффузии в пространстве размеров, равный количеству молекул, поступающих в зародыш из ансамбля адатомов в единицу времени. Стационарное решение этого уравнения имеет вид [28]

$$g_s(i) = I \exp[-F(i)] \int_i^\infty W^{-1}(i') \exp F(i') di' \quad (2.28)$$

(здесь учтено стандартное граничное условие $g_s \exp F(i) \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$). Вероятность флуктуаций, описываемых второй производной g по i в (2.28), быстро возрастает с уменьшением размеров. Поэтому запас докритических зародышей можно считать пополняющимся настолько быстро за счет флуктуаций, что их число продолжает оставаться равновесным, несмотря на постоянный отвод потоком I . Следовательно, граничное условие к (2.27) имеет вид $g_s(i) \rightarrow n_1 \exp[-F(i)]$ при $i \rightarrow 0$, поэтому из (2.28) находим

$$I = n_1 \left[\int_0^\infty W^{-1}(i') \exp F(i') di' \right]^{-1}. \quad (2.29)$$

Подынтегральная функция в (2.29) имеет резкий максимум в точке $i = i_c$, что позволяет вычислить интеграл методом Лапласа:

$$I = n_1 \sqrt{-\frac{F''(i_c)}{2\pi}} W(i_c) \exp[-F(i_c)]. \quad (2.30)$$

Квадратный корень в (2.30) иногда называют неравновесным фактором Зельдовича. Оценим величину $W(i_c)$ — частоту, с которой адатомы присоединяются к критическому зародышу. Для этого воспользуемся решеточной моделью. Пусть R_c — радиус линейной границы критического зародыша, l_0 — длина диффузионного перескока адатомов, ν — частота десорбции, E_d — энергия активации поверхностной диффузии. Тогда

$$\begin{aligned} W(i_c) &= 2\pi R_c n_1 l_0 \frac{\nu_d}{4} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) = \\ &= 2\pi R_c n_1 \frac{D_a}{l_0}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где $D_a = (l_0^2 \nu_d / 4) \exp(-E_d / k_B T)$ — коэффициент диффузии адатомов. Отсюда для дискообразных зародышей имеем [5]

$$I(\xi) = C_1 n_{1c} n_0 D_a (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)}\right]. \quad (2.32)$$

Аналогично для зародышей в форме полусферы

$$I(\xi) = C_2 n_{1c} n_0 D_a (\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\xi + 1)}\right]. \quad (2.33)$$

Здесь $C_1 = (2w/hl_0^2)^{1/2}$, $C_2 = 2 \sin \theta [\sqrt{(3/2)\pi} l_0^3 (1 - \cos \theta)^2 \times (2 + \cos \theta) / w]^{-1/3} b^{-1/2}$, $b = 4\pi(\varepsilon/k_B T)^3 w^3 (2 + \cos \theta) \times (1 - \cos \theta)^2 / 3$, ε — межфазная энергия на единицу площади, θ — контактный угол. Время установления

стационарной скорости зародышеобразования t_s , неоднократно оценивалось различными авторами, причем оценки совпадают между собой по порядку величины [76–79]. Средняя оценка такова:

$$t_s = \frac{1}{-F''(i_c) W(i_c)}. \quad (2.34)$$

И для дискообразных, и для куполообразных зародышей при конденсации тонких пленок это время обычно очень мало ($10^{-4} - 10^{-8}$ с). Поэтому на практике достаточно вычислять лишь стационарный поток зародышей I . Метод учета нестационарных эффектов (он необходим для описания очень быстрых процессов) предложен, например, в [78, 79].

В случае многокомпонентных пленок свободная энергия зародыша зависит от числа частиц каждого компонента. Ее расчет представляет отдельную, достаточно сложную задачу [80]. Уравнение Фоккера–Планка становится многомерным, соответственно усложняется и граничное условие в нуле. Метод его решения основан на одновременной диагонализации и уравнения, и граничного условия путем линейной замены переменных [81]. При этом оказывается, что скорость зарождения I по порядку величины можно оценить как

$$I = n_0 \left(\sum_{k=1}^m d_k \right) \exp(-H_0), \quad (2.35)$$

где d_k — коэффициенты диффузии каждого из m компонентов в пространстве размеров при $i = i_c$ [80], $H_0 = H + \ln(n_0 / \sum_{k=1}^m n_{1k})$ — высота барьера зародышеобразования без энтропийной поправки.

Выше предполагалось, что зародышеобразование происходит на идеальной подложке, т.е. гомогенным путем. Однако очень часто различные дефекты подложки инициируют зарождение, уменьшая высоту активационного барьера H . В частности, в [12] была найдена работа гетерогенного образования зародыша на ступени подложки и показано, что ступени могут существенно повысить скорость зародышеобразования. Об этом же свидетельствуют и многочисленные экспериментальные данные [1, 2, 7, 8, 10]. Активационный барьер зарождения на ступени может быть настолько мал ($\sim k_B T$), что зародыш из двух частиц уже станет закритическим, т.е. $F(2) < F(1)$ (или $n_1 > n_{1s}$). В этом случае, как уже отмечалось, новая фаза будет образовываться не через обычное зародышеобразование, а через спинодальный распад, т.е. нарастание периодических флуктуаций концентрации вещества [32, 54]. При этом распределение островков новой фазы на ступени по размерам и их пространственное распределение будут уже другими.

Существуют много модификаций классической капиллярной модели зародышеобразования на подложке, в которых вычисляются различные поправки к высоте активационного барьера, в частности поправка, связанная с внутренними степенями свободы кластера [20], поправка за счет изменения свободной энергии при отделении группы из i молекул от большого ансамбля [12], поправка, связанная с размытостью границы кластера (см. [82]), поправки за счет огранки кластера [3] и флуктуаций диффузионного поля [83], за счет слияния мигрирующих зародышей, электростатических, неизотермических эффектов [84] и т.д. Как правило, эти

поправки относительно невелики и к тому же имеют различные знаки. Наиболее существенной, по-видимому, является поправка, связанная с влиянием кривизны поверхности зародыша на межфазную энергию [85, 86]. Она приводит к увеличению скорости зародышеобразования в $10^2 - 10^6$ раз.

Напомним, что описанная выше капиллярная модель применима только при $i_c \gg 1$, ибо лишь в этом случае присоединение и отрыв частиц от критических зародышей можно описать дифференциальным уравнением Фоккера–Планка (2.27). Альтернативой ей при $i_c < 10$ служит атомистическая модель Уолтона [29], использующая методы равновесной статистической механики. Она позволяет выразить I через i_c , но не дает зависимости i_c от ξ . Кроме того, она несправедлива при $i_c = 1$ и $i_c = 2$, когда существенно нарастание длинноволновых флуктуаций плотности.

В модели [87], описывающей рост пленок из расплава, получено уравнение для скорости фазового перехода первого рода в расплавах. Вывод этого уравнения (но не само уравнение) отличается от общепринятого подхода Зельдовича тем, что в данном случае используются заранее определенные соотношения между вероятностями испускания и поглощения атомов, а не равновесная функция распределения для докритических зародышей. Получены значения потоков жизнеспособных зародышей новой фазы для нескольких не исследованных ранее случаев.

Из приведенного выше ясно, что моделей расчета квазистационарной скорости зародышеобразования достаточно много и выбор одной из них может быть сделан только на основании соответствующего анализа условий эксперимента.

2.6. Механизмы роста зародышей новой фазы

После появления на поверхности подложки зародыши новой фазы начинают расти, взаимодействуя с атомами старой фазы, из которой они образовались. Этой фазой могут быть одно- или многокомпонентный пар, одно- или многокомпонентный раствор-расплав, аморфная фаза, твердый раствор и т.п. [17]. В зависимости от этого существенно различаются и механизмы роста островков. Так, в случае паровой фазы зародыши растут за счет диффузионного потока атомов старой фазы к их поверхности. Из растворов-расплавов и аморфной среды островки растут за счет как отвода скрытой теплоты фазового превращения, так и диффузии атомов старой фазы. Если пленки растут посредством распада пересыщенного твердого раствора, то островки будут расти за счет диффузионного потока атомов старой фазы. Если рост пленок протекает в процессе фазового превращения иного типа, например распада пленки из-за упругих напряжений [88, 89], возникающих на границе пленка–подложка, островки растут за счет диффузионного потока атомов, возникающего под действием упругих напряжений. Поверхность вносит существенное разнообразие в механизмы роста зародышей по сравнению с их ростом в объеме твердых тел [90, 91]. На поверхности, согласно современным представлениям [17], различают следующие основные способы миграции атомов и распространения энергии, в частности тепла: трехмерная или объемная диффузия атомов и трехмерный отвод тепла; двумерная диффузия атомов по поверхности подложки и двумерный отвод тепла; одномерная диффу-

зия атомов вдоль ступеней подложки, выходов дислокаций и других линейных дефектов. Островки могут расти также и за счет непосредственного поступления атомов из пара на их поверхность. Конечной целью исследования механизмов роста островков является нахождение их скорости роста как функции их радиуса и пересыщения. Для этого решают соответствующие уравнения тепло-массопереноса [17, 92–94]. Обычно задачи подобного типа относятся к типу так называемых задач Стефана [3, 17, 61, 62]. Эти задачи широко исследовались для трехмерных систем [66], в частности, для роста кристаллов из однокомпонентных и бинарных расплавов. Подобные расчеты для диффузионного роста островков на поверхностях были проведены Сигсби [95], Чакраверти [96] и др. [2, 15]. Однако авторы этих работ исследовали только один из возможных механизмов роста островков, а именно их рост за счет поверхностной диффузии адатомов. Оказалось также, что существенное влияние на скорость роста островков оказывают нестационарные эффекты, вызванные движением границы зародыша [97]. Эти эффекты становятся преобладающими при малых значениях $R/\sqrt{D_a\tau_r}$, где R — радиус островка, $\sqrt{D_a\tau_r}$ — длина диффузионного пробега адатомов. Далее будет рассматриваться лишь квазистационарное приближение для скорости роста островков, которое пригодно при больших значениях $R/\sqrt{D_a\tau_r}$.

В работах [17, 88, 98] подробно исследована структура диффузионных полей в объемной паровой фазе, на поверхности подложки, у линейных дефектов и найдены выражения для скоростей роста островков v_R . Островки растут обычно одновременно за счет нескольких механизмов диффузии атомов. Однако удобнее рассматривать каждый из механизмов роста островков в отдельности. Согласно [93, 94] выражение для скорости роста островка новой фазы v_R можно записать в следующем общем виде для каждого механизма массопереноса:

$$v_R = -M^{2-d'} w \frac{J_{DR}\Psi(\theta)}{R^{3-d'}}. \quad (2.36)$$

Здесь w — объем приходящейся на один атом в островках новой фазы; d' — размерность пространства, в котором распространяются диффузионные потоки: $d' = 3$ при массопереносе в объемной фазе, $d' = 2$ при массопереносе по поверхности и $d' = 1$ при одномерной диффузии атомов вдоль ступеней подложки или других линейных дефектов (в этой формуле считается, что $2 - d'$ может принимать только неотрицательные значения); J_{DR} — диффузионный поток атомов на поверхность островка находится из решения соответствующих диффузионных уравнений (подробнее см. [17, 93]); $\Psi(\theta)$ — функция, учитывающая геометрию островка. Для куполообразных островков $\Psi(\theta) = 2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)^{-1}(1 - \cos\theta)$ при диффузии атомов в объемной газовой фазе, $\Psi(\theta) = 2\sin\theta/(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ при диффузии атомов по поверхности подложки и $\Psi(\theta) = [2\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)]^{-1}$ при одномерной диффузии атомов; M — число, показывающее, сколько линейных дефектов пересекает островок в процессе роста. Для нахождения диффузионных потоков атомов к зародышу J_{DR} решают соответствующие диффузионные уравнения. Вид этих уравнений, граничные условия к ним, а также методы их решения можно найти в [5, 17, 92, 93]. Общее выражение для скорости роста островка новой фазы

имеет вид

$$v_R = \frac{K_p}{R^{p-1}} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right), \quad (2.37)$$

где K_p — константа, включающая в себя параметры, характеризующие материал островка и кинетические параметры его роста. Конкретные значения K_p в различных случаях можно найти в [5, 11, 17, 92], p — число, принимающее значения 2, 3, 4 в зависимости от механизма массопереноса. Для дальнейшего удобно выразить число p через размерность островка $d = 2; 3$ и индекс роста m , равный 1, $3/2$, 2, 3 в зависимости от формы островка и типа лимитирующей стадии: $p = d/m + 1$. На начальных стадиях фазового превращения радиус островков $R \gg R_c$, поэтому в уравнении (2.37) обычно пренебрегают единицей, стоящей в правой части, по сравнению с R/R_c . Кроме того, удобно записать это уравнение не через скорость роста радиуса, а через изменение числа атомов в зародыше. При этом уравнение (2.37) принимает вид [5, 11]

$$\frac{di}{dt} = m \frac{\xi}{t_0} i^{(m-1)/m}, \quad (2.38)$$

где ξ — пересыщение, а t_0 — константа, имеющая размерность времени и называемая характерным временем роста островков. Она выражается через константу K_p и константы, связывающие пересыщение с критическим радиусом [55].

Теоретически и экспериментально показано [17, 88], что рост островков новой фазы определяется двумя основными процессами — переносом вещества к островку, т.е. собственно процессом диффузии, и переходом атомов через межфазную границу раздела старая фаза — новая фаза, т.е. граничной кинетикой. Отметим, что необходимость учета граничной кинетики при росте зародышей обсуждался в ряде теоретических работ [88, 99]. В них рассматривались процессы роста островков, которые контролируются не только скоростью диффузии, но и скоростью перехода атомов через границу между источником диффузии и островком. Контроль роста островков граничной кинетикой убедительно продемонстрирован в ряде экспериментов, результаты которых обобщены в монографии [88]. В частности, показано, что между островком и паром адатомов может существовать потенциальный барьер, препятствующий прохождению атомов только в одном направлении, а именно, к островку [100].

После того, как атом перешел через межфазную границу, он присоединяется к поверхности островка. Поверхность островка, как и поверхность любого кристалла (см. раздел 2.1), может быть шероховатой, атомно-гладкой и вицинальной. В зависимости от того, какую из поверхностей имеет островок, процесс присоединения к ней атома будет различным [17]. Так, шероховатые на атомарном уровне межфазные поверхности растут по механизму нормального роста, атомно-гладкие поверхности — за счет зарождения двумерных зародышей на их гранях, вицинальные поверхности — за счет либо движения уже имеющихся ступеней, либо винтовых дислокаций, выходящих на их поверхность. Рост островков по механизму двумерного зарождения, а также эволюция ансамбля таких островков описана в

[101]. В [17, 75] проведен строгий анализ роста островков посредством движения дислокаций на их поверхности, а также найдены условия, при которых такой механизм роста реализуется.

Следующим этапом является встраивание адатома в островок новой фазы. В зависимости от того, какой из процессов является лимитирующим, существенно зависит скорость роста (2.37), а именно константа K_p и показатель p . Конкретный вид констант K_p для каждого вида механизма массопереноса можно найти, например, в [5, 11, 17].

Теперь обсудим особенности роста многокомпонентных островков. Многокомпонентные системы можно разделить на две группы. К одной относятся системы, островки которых являются твердыми растворами [17, 102, 103], к другой — системы с островками, состоящими из соединений стехиометрического состава [5, 90–94, 98]. Рассмотрим вначале рост многокомпонентных островков стехиометрического состава, а затем исследуем рост островков твердых растворов.

В процессе получения тонких многокомпонентных пленок на поверхность подложки поступают атомы, из которых могут образовываться островки различных химических соединений. Например, при росте пленок высокотемпературных сверхпроводников образуются островки соединений Y_2O_3 , BaO , CuO [104]. Многие из островков этих соединений являются промежуточной фазой в процессе роста других фаз. Островки какого-либо химического соединения в дальнейшем будем называть фазой s . Как и в однокомпонентных системах, рост многокомпонентных островков происходит за счет тех же самых механизмов переноса массы [17, 92, 93]. Однако есть одно существенное отличие, заключающееся в том, что химические компоненты, из которых образуется островок фазы s , могут диффундировать к нему различными путями. Один из компонентов может поступать на поверхность островка посредством поверхностной диффузии, а другой — за счет диффузии в газовой фазе. Кроме того, лимитирующие стадии у этих компонентов могут различаться. В этой ситуации обычно приходится находить компонент, который лимитирует процесс, и по нему определять основной поток вещества к островку. Скорость роста многокомпонентного островка какой-либо фазы s по-прежнему будет описываться уравнением (2.36), в котором, однако, вместо произведения потока атомов J_{DR} на объем w будет стоять сумма произведений потока атомов каждого компонента на его объем w_i , т.е. $\sum_{i=1}^{n^s} w_i^s J_{iR}^s$, где индекс i обозначает соответствующий сорт атома. Поскольку островки имеют стехиометрический состав, то на их поверхности согласно [5, 11, 17, 90–93] выполняется условие стехиометричности $J_{iR}^s/v_i^s = J_{i'R}^s/v_{i'}^s$. Это условие позволяет выразить величину $\sum_{i=1}^{n^s} w_i^s J_{iR}^s$ через произведение потока одного из компонентов i на объем молекулы химического соединения w_m^s фазы s , т.е. $J_{iR}^s w_m^s / p_i^s$, где $w_m^s = \sum_{i=1}^{n^s} p_i^s w_i^s$ — объем в расчете на молекулу фазы s , $p_i^s = v_i^s / \sum_{i=1}^{n^s} v_i^s$. Таким образом, чтобы рассчитать скорость роста многокомпонентного островка, достаточно определить поток только какого-либо одного компонента J_{iR}^s . В работах [92, 98] исследованы все возможные механизмы транспорта вещества в многокомпонентных системах и найдены аналитические выражения для потоков J_{iR}^s любого вида. Подстановка их в уравнение скорости роста типа (2.36) приводит к

уравнению движения островка фазы s , имеющего вид (2.37), в котором константа K_p заменяется на обобщенную константу, содержащую кинетические и другие коэффициенты каждого компонента, входящего в фазу s [17]. Критический радиус в уравнении (2.37) R_c заменяется на критический радиус для данной фазы R_c^s .

Точный расчет скорости роста островков твердых растворов значительно сложнее, чем островков стехиометрических соединений. Если диффузионные процессы внутри островков замедлены по отношению к диффузионным процессам вне островков, то состав островков будет неоднороден по их радиусу. Только в том случае, когда скорость диффузии внутри островков значительно превосходит скорость изменения их радиуса, можно считать, что состав островков однороден. Для определения скорости роста островков необходимо знать, в какой пропорции между собой компоненты встраиваются в островок. Ответить на этот вопрос можно, рассчитав энтропию смешения компонентов [80]. К решению этого вопроса можно подойти и по-другому, а именно, воспользоваться диаграммой состояния, связывающей составы старой и новой фаз [17, 102, 103, 105]. Островки твердых растворов образуются, как правило, из паровой фазы и расплавов. Любые диаграммы состояния веществ, в которых нет химического взаимодействия, можно представить в виде той или иной модификации двух простейших диаграмм состояния, а именно, диаграммы, описывающей плавление–кристаллизацию веществ нерастворимых друг в друге в твердом состоянии (рис. 3а — диаграмма с эвтектической точкой), и диаграммы, описывающей плавление–кристаллизацию (испарение–конденсацию) веществ, образующих непрерывный ряд твердых растворов (рис. 3б) [106]. Островки, образующиеся из систем первого типа, являются однокомпонентными веществами состава А или В соответственно. В эвтектической точке (рис. 3б) одновременно образуются островки как состава А, так и состава В. В работах [17, 102, 103, 105] было показано, что в том случае, когда объемная диффузия в матрице островков протекает достаточно быстро, выражение для скорости роста остается прежним (2.36), но поток J_{DR} состоит теперь из разности потоков атомов компонентов А и В. Средний состав островков меняется в процессе их роста по определенному закону (см. раздел 4.6).

Исследования роста островков из однокомпонентных расплавов показали, что основными механизмами их роста являются следующие: трехмерный отвод тепла в расплав, трехмерный отвод тепла в подложку, двумерный отвод тепла от зародыша по подложке. Лимитирующими стадиями при этом являются собственно теплопроводность и механизм встраивания атомов в островок, зависящий от кристаллической структуры его поверхности кристалла. Общее выражение скорости роста островков для каждого механизма теплопереноса имеет вид

$$v_R = w \frac{J_{TR} \Psi(\theta)}{qR^{3-d}}, \quad (2.39)$$

где q — скрытая теплота фазового перехода на один атом. Конкретные выражения потоков и скоростей роста островков можно найти в [17, 107–109].

В случае роста островков из многокомпонентных расплавов скорость их роста определяется интенсивностью подвода вещества и интенсивностью отвода тепла от их поверхности. При этом вещество и тепло могут подводиться и отводиться совершенно различными путями. Все эти возможности проанализированы в [17], там же приведены выражения для скоростей и потоков. На рисунке 4 схематически изображены некоторые основные механизмы роста островков.

В точке эвтектики выпадают островки состава А и В одновременно. В цикле работ [17, 103, 110, 111] установлено, что рост зародышей эвтектического состава зависит от суммы пересыщений по всем компонентам. В результате в расплаве эвтектического состава формируется единый критический радиус зародышей, определяемый пересыщением по обоим компонентам. В работе [111] описаны свойства диффузионного "диполя" — двухфазного объекта, находящегося в расплаве или твердом растворе эвтектического состава, в котором два зародыша разного состава объединены общим диффузионным полем.

Итак, механизм роста островков определяет скорость их роста v_R , которая входит в основные уравнения кинетики конденсации пленок и, тем самым, как будет видно из дальнейшего, определяет в конечном счете структуру и состав растущей пленки.

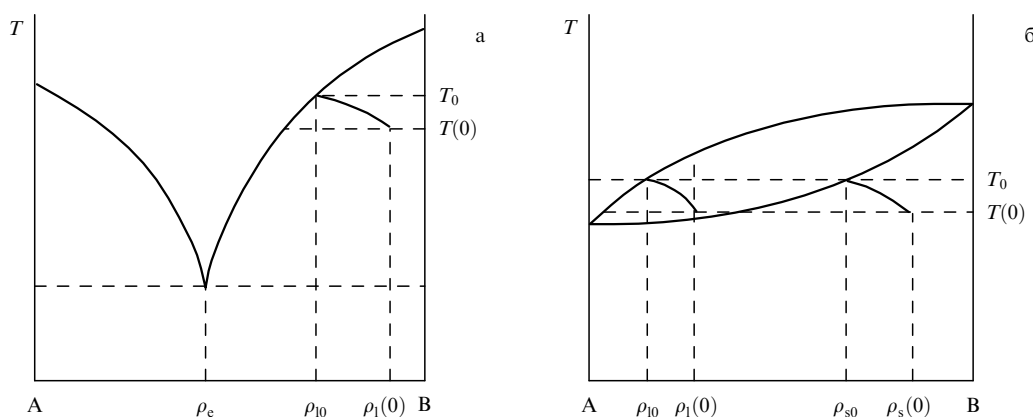


Рис. 3. Диаграммы состояния бинарных систем: (а) система с точкой эвтектики, (б) система с бесконечной растворимостью компонентов в твердой фазе; ρ_s и ρ_l — равновесные концентрации в твердой и жидкой фазах соответственно, T_0 — равновесная температура, $T(0)$ и $\rho(0)$ — температура и состав в начале процесса роста островков.

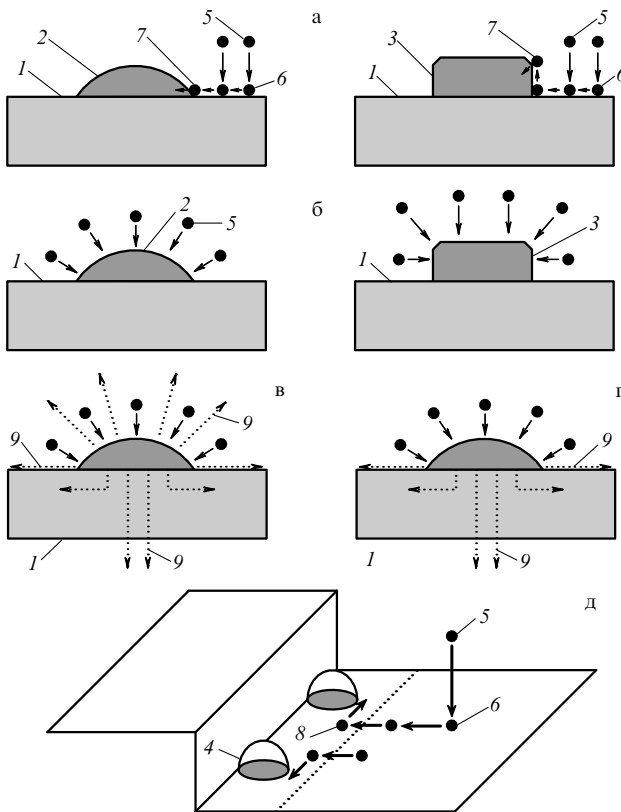


Рис. 4. Схематическое изображение основных механизмов роста островков: (а) рост ограниченных и неограниченных островков, когда лимитирующей стадией является стадия поверхностной диффузии адатомов, (б) лимитирующий процесс — диффузия атомов в паровой фазе или испарение–конденсация, (в) рост неограниченных островков, когда их рост контролируется поступлением вещества из паровой фазы, а отвод тепла осуществляется через всю их поверхность, (г) то же при отводе тепла только через подложку, (д) рост островков за счет линейной диффузии вдоль ступеней подложки: 1 — подложка, 2 — неограниченный островок, 3 — ограниченный островок, к поверхности которого атомы присоединяются только в определенных местах, 4 — островок у ступени подложки, 5, 6, 7, 8 — атом в паровой фазе, на поверхности подложки, на поверхности островка и у ступени подложки соответственно, 9 — потоки тепла.

2.7. Морфологическая устойчивость

Основная задача теории морфологической устойчивости состоит в том, чтобы выяснить, устойчива ли данная конкретная форма островка, растущего из пара, раствора или расплава, по отношению к малым искажениям. Анализ устойчивости проводится по следующей схеме: предполагается, что форма островка или кристалла слегка искажена, и выясняется, растет это искажение или исчезает. Необходимость исследования устойчивости вызвана тем, что кристаллы часто растут в виде дендритов. Дендриты, или древовидные кристаллы, состоят из центрального ствола и отходящих от него первичных, вторичных и т.д. ветвей. Они часто наблюдаются в природе и в лабораторных условиях при кристаллизации расплавов. Впервые количественный анализ устойчивости формы роста кристаллов был выполнен в классической работе Маллизна и Секерки [112]. До этой работы считалось, что общий вид формы кристалла при его росте сохраняется. В дальнейшем изучением этих вопросов занимались Любов, Кан, Корнелл, Паркер и многие другие исследователи [3, 5, 61–63].

Многочисленные эксперименты по росту пленок показывают, что форма зародышей на поверхности меняется в процессе их роста. Она либо ограничивается, либо, наоборот, становится неустойчивой или дендритной [61, 62, 113]. Этот факт существенно влияет на стадию как зарождения пленок, так и оствальдовского созревания и соответственно на структуру сплошных пленок. Рост островков на поверхности из пара существенно отличается от роста трехмерных кристаллов из расплава. Это связано прежде всего с тем, что на поверхность подложки все время поступают напыляемые атомы и они же, имея конечное время жизни (см. раздел 2.2), покидают ее, испаряясь. Это существенно влияет на физику процесса, внося ряд принципиальных изменений.

Следуя [114], рассмотрим следующую наиболее простую модель. Будем считать, что форма плоского островка высотой h , растущего на подложке за счет диффузии адатомов, слабо отличается от формы диска высотой h и радиусом R_0 . Тогда уравнение поверхности островка в полярных координатах (в системе, связанной с центром островка) имеет вид

$$R(\varphi) = R_0 \left(1 + \sum_{v=0}^{\infty} \varepsilon_v \cos v\varphi \right), \quad (2.40)$$

где $\varepsilon_v \ll 1$ — коэффициенты разложения отклонения формы островка от диска по косинусам, φ — угол в полярных координатах. Изменение величин ε_v со временем означает изменение формы островка в процессе его роста. Изменение формы вызвано конкуренцией двух сил. С одной стороны, выступ на поверхности островка оказывается в области более высоких градиентов концентрации адатомов и поэтому должен увеличиваться в размерах. С другой стороны, наличие выступа увеличивает кривизну, повышая плотность насыщенного пара в этой точке, что, в свою очередь, замедляет скорость роста выступа по сравнению с соседними точками границы зародыша. Анализ соответствующего уравнения диффузии показал [114], что для достаточно больших островков при малом критическом радиусе R_c

$$\frac{d\varepsilon_v}{dt} = \frac{w\sqrt{D_a\tau_r}}{hR_0} \left(J - \frac{n_{1c}}{\tau_r} \right) \left(1 - \frac{R_1}{R_0} \right) \left(\frac{R_2}{R_0} - 1 \right) \varepsilon_v, \quad (2.41)$$

где R_1 и R_2 — параметры, зависящие от номера моды v . Если $R_c/\sqrt{D_a\tau_r} \ll 1$, то $R_1(v) = R_c$, $R_2(v) = [(v^2 - 1)/2]/\sqrt{D_a\tau_r}$. Для каждого $v \geq 2$ моды с соответствующими номерами растут только в интервале $R_1(v) < R_0 < R_2(v)$, достигая максимального значения ε_v^{\max} при $R_0 = R_2$ [114]. Описание эволюции формы островка, а также учет дополнительных эффектов приведены в [114].

Анализ морфологической устойчивости зародышей, растущих из расплавов эвтектического состава, проведенный в работе [111], показал, что возникающие в системе возмущения могут привести к изменению формы зародыша, если его радиус $R > 25R_c$, где R_c — удвоенный критический радиус эвтектической системы. При этом возмущенные моды могут быть представлены в виде полиномов Лежандра $P_n(\cos \theta)$ с нечетными n . Первой возбуждается мода с номером $n = 3$, затем мода с номером $n = 5$ и т.д. Оказалось, что, в основном, при росте зародышей из эвтектических расплавов должна развиваться мода с номером $n = 3$, приводящая к изменению формы зародыша в направлении, перпендикуляр-

ном его оси. При этом зародыши будут удлиняться, образуя полосы, чешуйки или иглы. Боковые же ответвления от них характерны для роста зародышей из расплавов доэвтектического и заэвтектического составов.

Интересная параллель между ростом дендритов и образованием хрупких трещин в упругой среде (в частности, в тонкой пленке) была обнаружена в [115]. На начальном этапе образования трещин в хрупком материале появляются микрополости (поры), возникающие под воздействием растягивающих и сжимающих напряжений, что аналогично появлению зародышей новой фазы. Сами же трещины являются следствием морфологической неустойчивости формы этих микрополостей. В этом представлении трещина аналогична кристаллическому дендриту, возникающему в переохлажденном расплаве. Точный анализ морфологической неустойчивости [115] позволил найти значения критических напряжений, при которых возможно образование трещин, и описать геометрию их распространения.

2.8. Поверхностная миграция островков

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что на начальных стадиях конденсации кристаллических пленок на чужеродных кристаллических подложках зародыши новой фазы могут сравнительно быстро перемещаться по поверхности подложки [4, 116, 117]. Этот процесс является важным звеном в формировании структуры пленки [1–3]. Подобные перемещения происходят под действием различных внешних сил: соударения с быстрыми частицами потока, градиента температур, электрического и магнитных полей, увлечения движущимися ступенями и т.д. Что касается механизма миграции островков, то вплоть до настоящего времени использовались лишь две основные модели, описывающие перемещение островка [4]. В первой из них диффузия частиц происходит лишь по поверхности островка, причем частицы, прилегающие к поверхности раздела, остаются относительно нее неподвижными. Во второй модели островок считается скользящим по поверхности подложки. Конкретных механизмов морфологического изменения островка и процесса скольжения было предложено достаточно много, однако все они приводят к относительно низким значениям скорости миграции островков и коэффициента их диффузии по сравнению с реально наблюдаемыми в отдельных случаях [116, 117]. В моделях первого типа это связано с низкими значениями коэффициентов самодиффузии адатомов, которые не могут обеспечить достаточно быстрого перемещения островка. В моделях второго типа это вызвано большими силами трения скольжения между островком и подложкой (т.е. высокой энергией активации скольжения), особенно при эпитаксиальном росте. Недавно в работе [118] была предложена принципиально иная модель движения ориентированно растущих островков по чужеродной подложке. Как известно, при определенных условиях на границе раздела островок–подложка возникают дислокации несоответствия [119]. В том случае, когда вектор Бюргера лежит в плоскости скольжения, движение островка может обеспечиваться движением этих дислокаций (солитонов) [118]. Такой механизм выглядит предпочтительнее обычного скольжения из-за того, что при движении дислокации в каждый момент времени почти все атомы островка

остаются неподвижными относительно подложки, а движется только очень маленькая группа атомов. Прохождение дислокации (волны сжатия или разрежения) из одного конца островка в другой равносильно перемещению островка на один период решетки подложки [118, 120]. Если скорость дислокации (солитона) много меньше скорости звука в материале пленки, то потери энергии при ее движении очень малы, т.е. при таком типе перемещения практически нет трения о подложку. Оценка "эффективной" массы островка, мигрирующего по подложке за счет движения солитонов, имеет вид [118]

$$M_{\text{eff}} = 4cM \ln \frac{1}{\epsilon - \epsilon_c}, \quad (2.42)$$

где M — масса островка, c — отношение сил, действующих на атом со стороны других атомов островка и со стороны подложки, ϵ — параметр несоответствия решеток пленки и подложки, ϵ_c — критический параметр несоответствия решеток, относящийся к началу образования дислокаций несоответствия [118].

3. Кинетика начальной стадии конденсации тонких пленок

Среди всего многообразия процессов, сопровождающих рост тонких пленок, главным, безусловно, является процесс зарождения островков новой фазы, т.е. собственно фазовый переход первого рода. Именно на этой, начальной, стадии конденсации и определяется, сколько всего возникнет островков новой фазы, и закладываются основы формирования структуры тонкой пленки.

3.1. Теории конденсации при низких пересыщениях

Описание реальной кинетики образования зародышей новой фазы и заполнения ими поверхности конденсации — одна из важнейших задач теории поверхностных фазовых переходов первого рода. Этому вопросу посвящено большое количество работ как классического, так и неклассического направления [7, 8, 30, 31, 55, 121–128]. Краеугольным камнем любой теории является корректный учет нелинейной обратной связи между пересыщением и функцией распределения островков новой фазы по размерам. Действительно, растущие островки поглощают адатомы и уменьшают тем самым пересыщение, от которого зависят скорость образования островков и скорость их роста, т.е. в конечном счете функция распределения [55].

Одна из первых моделей, описывающих кинетику конденсации пленки, предложена Цинсмейстером [31]. В ней впервые было исследовано влияние падения пересыщения, вызванного ростом кластеров, на кинетику зародышеобразования. Эта модель обладает, по крайней мере, тремя недостатками. Во-первых, скорость роста кластеров считается не зависящей от их размера. Во-вторых, предполагается, что число частиц в критическом зародыше всегда равно 1 и не увеличивается с падением пересыщения (распадом всех кластеров пренебрегается). В-третьих, скорость зародышеобразования считается равной $\text{const} \times n_1^2$ на всей стадии зародышеобразования (возможность спинодального распада вообще не рассматривается). Как результат концентрация островков получается сильно завышенной и неогра-

ниченно растущей во времени. Модель Цинсмейстера получила дальнейшее развитие во многих работах, где также пренебрегается распадом всех кластеров и предполагается $I \propto n_1^2$ на всей стадии зарождения пленки [1].

Целый ряд работ посвящен вычислению максимальной концентрации поверхностных кластеров N_{\max} на основе уравнения

$$I(N_{\max}) = V_{\text{coal}} N_{\max}^2, \quad (3.1)$$

где V_{coal} — скорость парной коалесценции кластеров (см. раздел 4.1), вычисляемая на основе различных геометрических соображений [122], I зависит определенным образом от N_{\max} через пересыщение ξ . Такие модели, как правило, не учитывают того факта, что ограничение числа кластеров происходит не только за счет коалесценции, но главным образом за счет уменьшения пересыщения и вызванного этим резкого падения скорости зародышеобразования I .

Важным шагом в описании развития кинетики конденсации пленок явилась модель уравнений скорости [124]. Она основана на разделении всех зародышей на докритические и закритические и использовании усредненных характеристик конденсации, таких как среднее число частиц в закритических зародышах, средняя скорость захвата частиц закритическими зародышами, средний радиус частиц и т.д. Эта модель часто используется в численных расчетах [129], которые позволяют определить различные характеристики процесса конденсации. К недостаткам модели [124] следует отнести отсутствие аналитических результатов и данных по функции распределения зародышей по размерам, а также вынужденное предположение об одинаковой скорости потребления адатомов растущими кластерами различного размера.

Следует выделить нестандартную модель Кикучи, которая представляет зародышеобразование и рост тонкой пленки как необратимый кооперативный процесс и использует так называемый метод вероятности цепей [130]. Кикучи вводит девять вероятностей различных процессов, три из которых независимы. Изменения в системе за период времени от t до $t + \Delta t$ определяются с помощью параметров цепей, которые представляют собой вероятности переходов одной конфигурации системы в другую. Вероятность осуществления некоторого изменения состояния, определяемого набором параметров цепей, называется вероятностью цепей P . Изменение макросостояния соответствует наиболее вероятной цепи, задаваемой максимумом P по параметрам цепей при фиксированных начальных условиях. Поиск максимума P приводит к кинетическим дифференциальным уравнениям на три независимые вероятности, которые содержат информацию о зарождении и росте пленки в парном приближении. Анализ численного решения этих уравнений приведен в [130]. Метод вероятности цепей позволяет также найти уравнение состояния системы адатомов на решетке.

Микроскопическая теория [131] применяет методы модифицированной теории адсорбции к описанию наиболее ранней стадии роста тонких пленок. В ее рамках рассчитывается зависимость шероховатости пленки от времени.

Кластерная модель [21] описывает зарождение, рост и коалесценцию островков новой фазы с помощью микроскопических стохастических уравнений, переформулиро-

ванных в терминах "кластеров". "Кластеры" определяются так, что они представляют независимые флуктуации локального параметра порядка [21]. Деление всех переменных на "уместные" и "неуместные" ("неуместные" свойства индуцируют в "уместных" координатах случайные переходы, которые описываются марковским управляющим уравнением) позволяет упростить кинетическое уравнение. Подробные исследования этого уравнения приведены в [21].

Стохастические модели [132–134] используют для описания роста пленок различные приближенные стохастические уравнения. Особенностью таких моделей является скейлинговый характер поведения различных параметров растущей пленки, например шероховатости.

Баллистическая модель [135] представляет зародышеобразование как пуассоновский процесс и предназначена для описания структурно-зонных характеристик растущей пленки.

Кинетическая теория [55, 126] позволяет получить аналитические выражения для всех основных характеристик начальной стадии конденсации пленок с помощью специально разработанной методики приближенного учета нелинейной обратной связи, указанной выше.

Континуальная модель [54] представляет конденсацию тонкой пленки как процесс релаксации поля параметра порядка, каковым в данном случае является поверхностная плотность адатомов. Этот подход, по видимому, наиболее общий [136–139], поскольку он дает возможность описать осаждение пленки как через зародышеобразование, так и через спинодальный распад, причем при низких пересыщениях эта модель переходит в стандартную кинетическую модель. Кроме того, существует мнение, что именно этот подход позволит в будущем описать процесс возникновения кристаллического порядка при росте пленок из пара или расплава.

3.2. Теория возмущений

Многообразие подходов к описанию роста тонких пленок вызвано невозможностью точного аналитического решения основной системы уравнений зарождения пленок, т.е. системы, состоящей из уравнения сохранения вещества на подложке и кинетического уравнения, описывающего функцию распределения зародышей по размерам (данная система выводится с помощью разбиения всей оси размеров на три области: докритическую, критическую и закритическую [55]). Практически все указанные модели используют приближенные методы решения этой системы, которые основаны на том или ином малом параметре. С физической точки зрения "главным" малым параметром является обратное число частиц в критическом зародыше (в момент максимального пересыщения). Именно он находится в знаменателе экспоненты скорости зародышеобразования. Если использовать прямое разложение всех величин в ряд по малому параметру, то получаемые ряды будут расходящимися при достаточно больших временах, т.е. ряды будут неравномерно пригодными. Чтобы обеспечить сходимость рядов, необходимо применять строгую теорию возмущений [140]. Следует заметить, что отнюдь не всегда наличие малого параметра позволяет представить решение в виде сходящегося ряда, т.е. не всегда можно обеспечить равномерную пригодность рядов путем какой-либо перенормировки [140]. Поэтому нужно особо подчеркнуть, что система уравнений кинетической теории возмущений

тики фазового перехода первого рода вообще и конденсации тонких пленок в частности допускает аналитическое решение в виде ряда по степеням указанного малого параметра [128]. Равномерная сходимости этого ряда обеспечивается процедурой перенормировки времени. Рассмотрим эту технику подробнее.

Представим основную систему уравнений кинетики конденсации пленки в следующем виде [55, 141]:

$$\frac{\xi_0}{\xi(t)} - 1 = \frac{(k+1)\tau_r}{n_{1c}t_0} \int_0^\infty \rho^k g(\rho, t) d\rho, \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\xi(t)}{t_0} \frac{\partial g}{\partial \rho} = 0, \quad g(0, t) = \frac{I(\xi(t))t_0}{\xi(t)}, \quad g(\rho, 0) = 0. \tag{3.3}$$

Здесь слагаемым $\tau_r \xi' / \xi$ пренебрегается из-за малости τ_r [55], $\xi(0)$ считается равным ξ_0 , t_0 — характерное время роста кластеров, фигурирующее в законе роста стабильных островков (2.38), $g(\rho, t)$ — функция распределения стабильных кластеров по размеру ρ ($\rho = i^{1/(k+1)}$). Слияние островков и процесс остальдовского созревания в (3.2), (3.3) не учитываются. Скорость зародышеобразования $I(\xi)$, входящая в (3.3), в капиллярной модели зарождения имеет вид (см. (2.32), (2.33))

$$I(\xi) = P(\xi) \exp[-H(\xi)], \tag{3.4}$$

где H — высота барьера зародышеобразования, P — предэкспоненциальная зависимость от пересыщения. Важнейший параметр Γ феноменологической теории связан с функцией H следующим образом [141]:

$$\Gamma = -\xi_0 \left. \frac{dH}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0}. \tag{3.5}$$

Для роста пленок из пара при больших значениях ξ_0 имеем $\Gamma \sim i_c \gg 1$, где i_c — число частиц в критических зародышах при $\xi = \xi_0$. Следовательно, величина

$$\varepsilon = \frac{1}{\Gamma} \tag{3.6}$$

является малым параметром данной задачи.

Для нахождения решения системы (3.2)–(3.4) в виде степенных рядов по ε введем новые безразмерные переменные

$$x = \frac{\xi_0 t / t_0 - \rho}{\varepsilon}, \quad \tau = \frac{t}{t_0} - \varepsilon \omega_1(\tau) - \varepsilon^2 \omega_2(\tau) - \dots \tag{3.7}$$

и представим функции ξ , g , H в следующем виде:

$$\xi(\tau) = \xi_0 [1 + \varepsilon \psi_1(\tau) + \varepsilon^2 \psi_2(\tau) + \dots]^{-1}, \tag{3.8}$$

$$g(x, \tau) = -\varepsilon g(\rho(x, \tau), t(\tau)) = -\varepsilon g_1(x, \tau) - \varepsilon^2 g_2(x, \tau) - \dots, \tag{3.9}$$

$$H(\xi(\tau)) = H(\xi_0) + \psi_1(\tau) - \varepsilon [K \psi_1^2(\tau) - \psi_2(\tau)] + \dots, \tag{3.10}$$

где

$$K = 1 - \xi_0^2 \left. \frac{d^2 H}{d\xi^2} \right|_{\xi=\xi_0}.$$

Разложение ξ по ε выбрано в виде ряда (3.8) для того, чтобы избежать появления вековых членов в этом разложении. Согласно строгой теории возмущений [140] функции $\omega_1, \omega_2, \dots$, участвующие в перенормировке времени (3.7), должны выбираться так, чтобы уничтожить вековые слагаемые в разложении (3.9). Подставляя (3.7)–(3.10) в (3.2)–(3.4) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ε , нетрудно получить уравнение, описывающее эволюцию величин ψ_1, g_1, ψ_2, g_2 и т.д. В частности, в первом порядке по ε имеем

$$\psi_1(\tau) = \frac{(k+1)\tau_r \xi_0^k}{n_{1c} t_0} \tau^k \int_{-\infty}^{b_0(\tau)} g_1(x, \tau) dx, \tag{3.11}$$

$$\frac{\partial g_1}{\partial \tau} + \xi_0 \psi_1 \frac{\partial g_1}{\partial x} = 0, \quad g_1(b_0(\tau), \tau) = \frac{I(\xi_0)t_0}{\xi_0} \exp[-\psi_1(\tau)], \tag{3.12}$$

$$g_1(x, 0) = 0.$$

Во втором порядке приближения уравнение для g_2 имеет вид

$$\frac{\partial g_2}{\partial \tau} + \xi_0 \psi_1 \frac{\partial g_2}{\partial x} + \xi_0 \psi_2 \frac{\partial g_1}{\partial x} - (\omega'_1 - \psi_1) \frac{\partial g_1}{\partial \tau} = 0. \tag{3.13}$$

От векового слагаемого $(\omega'_1 - \psi_1) \partial g_1 / \partial \tau$, вызывающего расходимость, можно избавиться, если положить

$$\omega_1(\tau) = \int_0^\tau \psi_1(\tau') d\tau'. \tag{3.14}$$

Повторяя эту процедуру дальше для других степеней ε , нетрудно найти ω_2, ω_3 и т.д., например

$$\omega_2(\tau) = \int_0^\tau \frac{\psi_2^2(\tau')}{\psi_1(\tau')} d\tau'.$$

Тем самым обеспечивается сходимость рядов при всех t . В дальнейших расчетах ограничимся лишь первым порядком по ε . Этого приближения вполне достаточно для многих целей, поскольку оно справедливо во всей области изменения времени. Очевидно, система (3.11), (3.12) намного проще (3.2), (3.3) и легко решается аналитически. При этом все искомые функции выражаются через вспомогательную функцию $\varphi_k(x)$, задаваемую уравнением

$$\frac{d\varphi_k}{dx} = \exp(-x^k \varphi_k), \quad \varphi_k(0) = 0. \tag{3.15}$$

Зависимость φ_k от x приведена на рис. 5. Запишем лишь окончательный результат в первом порядке приближения по ε [128]:

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \tag{3.16}$$

$$I(t) = I(\xi_0) \frac{\exp[-T^k(t) \varphi_k(T(t))]}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \tag{3.17}$$

$$N(t) = I(\xi_0) t_k \varphi_k(T(t)), \tag{3.18}$$

$$g(\rho, t) = \begin{cases} \frac{I(\xi_0)t_0}{\xi_0} \exp\left[-\left(T(t) - \frac{t_0\rho}{t_k\xi_0}\right)^k \varphi_k\left(T(t) - \frac{t_0\rho}{t_k\xi_0}\right)\right], & \rho \leq \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \\ 0, & \rho > \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \end{cases} \tag{3.19}$$

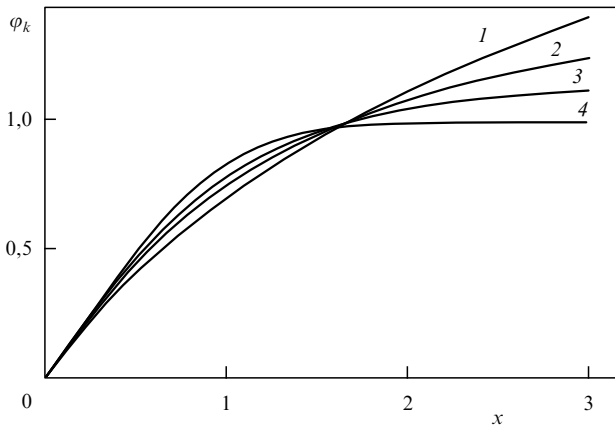


Рис. 5. Зависимость функции φ_k от x : 1 — $k = 0$; 2 — $k = 1/2$; 3 — $k = 1$; 4 — $k = 2$.

$$T = \frac{t}{t_k} - \frac{1}{\Gamma} \int_0^T x^k \varphi_k(x) dx,$$

$$t_k = \frac{t_0}{\xi_0} \left[\frac{n_{1c} \xi_0}{(k+1)\Gamma I(\xi_0)\tau} \right]^{1/(k+1)} \quad (3.20)$$

Зависимость скорости зародышеобразования и функции распределения островков новой фазы по размерам от времени приведены на рис. 6, 7. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами феноменологической кинетической модели [55] (отличие порядка 20%), однако они являются асимптотически точными. Например, в рамках феноменологической модели знаменатель в выражении (3.17) следует положить равным 1, поскольку он дает зависимость от t гораздо более слабую, чем экспонента от $H(\xi(t))$. Тем не менее в теории возмущений он вычисляется строго, поскольку на больших временах он изменяет асимптотику функции $I(t)$. После того как определены ψ_1, g_1, ω_1 , можно, в принципе, вычислить ψ_2, g_2, ω_2 и т.д. Этот же метод позволяет описать рост многокомпонентных пленок, а также эффекты неоднородности [128]. К недостаткам метода малого параметра следует отнести невозможность описать фазовый переход при произвольных τ_r, Γ, t_0 , что можно сделать лишь численно, решив уравнения кинетики конденсации (3.2), (3.3).

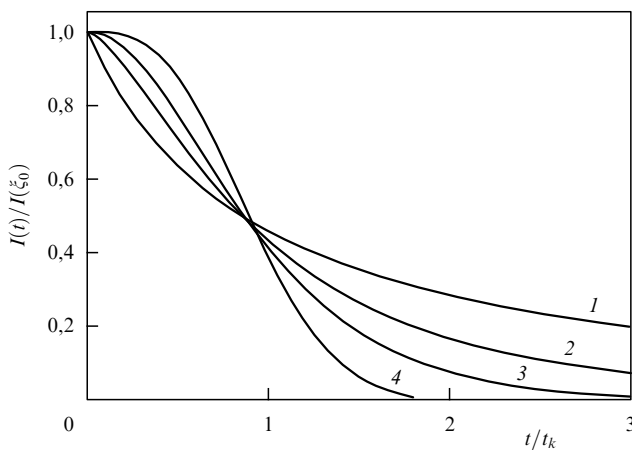


Рис. 6. Зависимость скорости зародышеобразования от времени при $\Gamma = 10$: 1 — $k = 0$; 2 — $k = 1/2$; 3 — $k = 1$; 4 — $k = 2$.

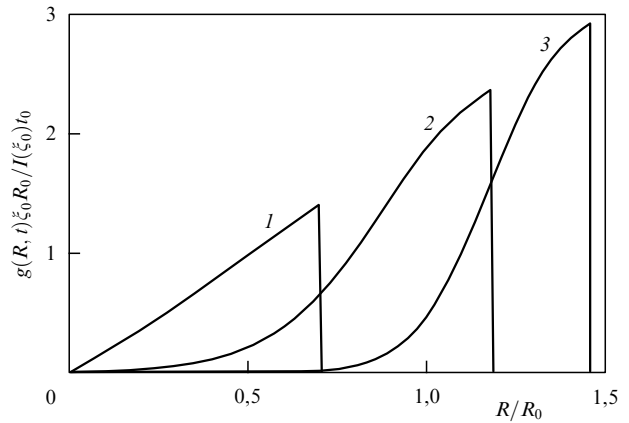


Рис. 7. Зависимость функции распределения островков новой фазы по размерам при $\Gamma = 10, k = 2$: 1 — $t = 0,54t_k$; 2 — $t = 1,7t_k$; 3 — $t = 4,4t_k$.

3.3. Конденсация пленок при высоких пересыщениях

Если внешний источник осаждаемых частиц имеет такую большую мощность, что зародыш из одной частицы более энергетически выгоден, чем зародыш из двух частиц, т.е. $F(2) > F(1)$, то в ансамбле адатомов начинается спиноподобный распад [21, 32, 54]. В этом случае любые термодинамические флуктуации нарастают, причем более длинноволновые флуктуации нарастают быстрее. Теория спиноподобного распада в системе адатомов построена в [54].

Если внешний источник осаждаемых частиц имеет такую мощность, что создает в метастабильной системе пересыщение ξ , близкое к ξ_{max} , что соответствует примерно $i_c = 2 - 4$, то характер процесса зародышеобразования существенно изменяется. Во-первых, радиус корреляции в системе может превысить средний размер кластеров (при $i_c = 1$ радиус корреляции равен бесконечности). Во-вторых, распределение докритических зародышей может не быть равновесным, и, в-третьих, при малых i_c сильно меняется структура критических зародышей и, следовательно, характер межфазной энергии. Поэтому сильнометастабильные системы нуждаются в отдельном рассмотрении [142, 143]. Их описание целесообразно проводить в рамках континуальной теории [54], представляющей фазовый переход как релаксацию поля параметра порядка φ :

$$\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\delta \Omega}{\delta \varphi} + f_*, \quad (3.21)$$

где γ — кинетический коэффициент, Ω — большой термодинамический потенциал, f_* — случайная сила, описывающая тепловые флуктуации [32, 54]. Представим функцию $E(s)$, входящую в (2.10), в виде ряда в окрестности точки $s_0 = -\sqrt{1 - T/T_c}$, соответствующей границе метастабильной области ($s_0 = 2n_{1s} - 1, E''(s_0) = 0$):

$$E(s) = E(s_0) + \frac{\lambda_c - \lambda}{2} (s - s_0) - \frac{h_0}{6} (s - s_0)^3 + \dots, \quad (3.22)$$

где $h_0 = -E'''(s_0) = 2(T_c/T)^2 \sqrt{1 - T/T_c}$, λ_c — критическое значение параметра метастабильности, соответствующее ξ_{max} . Считая пересыщение достаточно близким к ξ_{max} , чтобы s было близко к s_0 , ограничимся первыми тремя слагаемыми в (3.22). Следуя [54], введем

переменную $\varphi = (s - s_0)/s_*$, где $s_* = [(\lambda_c - \lambda)/h_0]^{1/2}$, и будем измерять длину в единицах $R_* = R_s \{2(T_c/T)[h_0(\lambda_c - \lambda)]^{-1/2}\}^{1/2}$, а энергию — в единицах $E_* = k_B T_c n_0 R_s^2 (\lambda_c - \lambda)/2h_0$. Тогда большой термодинамический потенциал системы примет вид

$$\Omega[\varphi] = \int \left[\frac{\nabla \varphi^2}{2} + 2\varphi \left(1 - \frac{\varphi^2}{3} \right) \right] dr + \text{const}. \quad (3.23)$$

Значение $\varphi = -1$ описывает в этих переменных однородное равновесное состояние адатомов. Измеряя время в единицах $t_* = 2/(\gamma k_B T_c n_0 R_s^2)$, f_* — в единицах E_*/s_* , записываем уравнение релаксации поля параметра порядка в виде [54]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Delta \varphi + 2(\varphi^2 - 1) + f_*. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) не зависит ни от каких параметров термодинамического потенциала, следовательно, кинетика фазового перехода в окрестности спинодали описывается одинаково при любых реальных $E(s)$ (изменяются лишь единицы измерения). Оно было подробно исследовано для двумерного случая в работе [54]. В частности, была найдена равновесная конфигурация φ_c , описывающая критический зародыш, найден спектр линеаризованного кинетического оператора и соответствующие собственные функции, вычислена скорость зародышеобразования.

Итак, существуют три пути релаксации пересыщенной популяции адатомов. Первый путь реализуется в слабометастабильных системах, когда пересыщение ξ существенно меньше $\xi_{\max} = n_{1s}/n_{1c} - 1$. В этом случае критический зародыш настолько большой ($i_c \gg 1$), что его флуктуации приводят к изменению только координаты его границы, хотя она и имеет заметную толщину. Структура самого зародыша при этом не изменяется. В этом случае удобно пользоваться капиллярной моделью, в частности формулой (2.32). Второй путь релаксации имеет место при $\xi \leq \xi_{\max}$. Здесь критический зародыш содержит всего несколько частиц и настолько мал, что его флуктуации затрагивают не только границу, но и весь зародыш целиком. Иными словами, во время флуктуаций изменяется внутренняя структура самого критического зародыша. Скорость зародышеобразования в этом случае зависит от пересыщения как

$$I(\xi) = I(\xi_{\max}) \exp \left[-\text{const}(\xi_{\max} - \xi)^2 \right]. \quad (3.25)$$

И, наконец, третий путь релаксации — через спиноподобный распад. Он реализуется при $\xi \geq \xi_{\max}$. В этом случае система неустойчива, $i_c = 1$, тепловые флуктуации вообще разрушают структуру критических зародышей и приводят к нарастанию периодических флуктуаций концентрации вещества. Эта периодичность — следствие того, что вблизи растущего островка новой фазы другие островки не образуются, а весь ансамбль островков является сильновзаимодействующим [54].

3.4. Кинетика конденсации пленок из растворов-расплавов

Рассмотрим чистый однокомпонентный расплав с температурой кристаллизации T_c . Если расплав переохлажден, т.е. его температура меньше T_c , то в нем начинается образование твердой фазы [59, 144–146]. Скорость этого процесса резко увеличивается с ростом переохлаждения

[146]. Если в переохлажденный расплав поместить инородную подложку, то она может инициировать зарождение 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_c , так как подложка создаст вокруг себя слой переохлажденного расплава.

В некоторых методах жидкофазной эпитаксии подложку в расплаве вращают. Как показано в [17], чтобы легче 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 $(v/\omega)^{1/2}$, где v — кинематическая вязкость. Этот погранслоем существенно влияет на распределение температуры вокруг подложки и иногда приводит к наступлению стадии остальдовского созревания [17]. Обычно считается, что охлаждаемая подложка инициирует зарождение новой фазы только в узком слое расплава толщиной λ_{eff} , примыкающем к поверхности конденсации и непосредственно связанном с ней. Ансамбль островков новой фазы, возникающих в этом слое, образует в дальнейшем тонкую кристаллическую пленку на поверхности подложки. Если предположить, что температура расплава в этом слое одинакова и равна T (этот слой зарождения подобен слою адсорбированных частиц при росте пленок из пара), то процесс зарождения пленок из расплава будет полностью аналогичен росту из пара. Действительно, основная система уравнений кристаллизации пленки, состоящая из закона сохранения тепла в приповерхностном слое и кинетического уравнения, описывающего распределение зародышей по размерам, полностью аналогична соответствующей системе уравнений для пара (различаются только коэффициенты) [5, 146]. Она может быть решена, в частности, с помощью теории возмущений, рассмотренной выше. При этом находятся зависимости от времени переохлаждения $\xi = (T_c - T)/T_c$, скорости образования зародышей, их поверхностной концентрации, распределения по размерам и т.д.

Однокомпонентную пленку можно получить не только из чистого расплава данного вещества, но и из расплава с заметной долей примеси или растворителя, который образует эвтектику с материалом пленки. 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 [17], 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 теплопроводности. Поэтому 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. С помощью теории возмущений здесь также можно вычислить все основные характеристики процесса конденсации [146].

Итак, при зарождении пленок из расплава-раствора движущей силой процесса формирования островков

новой фазы 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 погранслоя жидкой фазы, окружающего подложку и вызванного вращением подложки в вязкой среде [146]. Изменяя скорость вращения, можно изменить время релаксации движущей силы зарождения τ и тем самым изменить количество образующихся островков. В растворах при постоянном ξ_0 увеличение ω уменьшает τ и приводит к росту 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 зарождение пленок из расплава, раствора и пара протекает 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_a (обычно $\chi \sim 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_a \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). Это приводит к тому, что пленка из расплава растет наиболее крупнозернистой, а из пара — наиболее мелкозернистой [146]. Такой вывод подтверждается многими экспериментальными результатами по исследованию начальных стадий роста пленок [1–4].

3.5. Многокомпонентное зарождение

Если адсорбированный пар многокомпонентный, то и образующиеся зародыши также будут многокомпонентными, причем их наиболее вероятный состав определяется минимумом свободной энергии образования зародыша [80]. Оценим среднее время вовлечения частицы в фазовый переход t_p . При скорости присоединения частиц к новой фазе $I_a \sim 10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и поверхностной концентрации адсорбированных частиц $n_1 \sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$ имеем $t_p \sim n_1/I_a \sim 10^{-3} \text{ с}$. При увеличении пересыщения величина t_p очень резко уменьшается. Одновременно с этим процессом адатомы могут вступать в химическую реакцию [147]. В решеточной модели адсорбированного газа среднее время вовлечения частицы в химическую реакцию t_c оценивается как $(D_a n_1)^{-1} \exp(E_c/RT)$, где E_c — энергия активации химической реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура пара, D_a — коэффициент диффузии частиц по подложке. Для быстрых химических реакций с $E_c = 10 \text{ ккал моль}^{-1}$ при $T = 500 \text{ К}$, $n = 10^{17} \text{ м}^{-2}$, $D_a = 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ получим $t_c \sim 0,2 \text{ с}$, т.е. $t_p \ll t_c$. Для медленных и средних по скорости реакций с $E_c \sim 15\text{--}40 \text{ ккал моль}^{-1}$ величина t_c еще больше.

Следовательно, если в системе возникает пересыщение, то, как правило, вначале происходит фазовый переход и только затем — химическая реакция. Исключение составляют лишь очень быстрые реакции с $E_c < 5 \text{ ккал моль}^{-1}$ (типа ионных реакций), однако такие реакции при росте твердых пленок из пара встречаются редко. Если все же $t_c \ll t_p$, то в этом случае вначале происходит химическая реакция и только затем — конденсация пленки из однокомпонентного пара, образовав-

шегося в результате реакции. Такое однокомпонентное зарождение пленки является частным случаем многокомпонентного зарождения, при котором пересыщение возникает лишь в процессе протекания химической реакции. Таким образом, можно для определенности считать, что $t_p \ll t_c$. В этом случае граница области концентрации, в которой происходит конденсация из многокомпонентного пара, имеет вид $H^{-1} = 0$, где H — высота активационного барьера.

Покажем, как можно вычислить H в случае зарождения из многокомпонентного пара. Поскольку химическая реакция в паре еще не началась, то образующиеся зародыши новой фазы представляют собой смесь частиц разных компонентов. Будем считать такую смесь регулярным твердым раствором. Пусть m — число компонентов пара, i_1, i_2, \dots, i_m — число частиц каждого компонента в зародыше. Тогда свободная энергия образования зародыша F , выраженная в тепловых единицах $k_B T$, равна [85]

$$F(i_1, \dots, i_m) = \sigma(i_1, \dots, i_m)S - \sum_{j=1}^m i_j \ln \frac{n_j}{n_{jc}(i_1, \dots, i_m)} - \ln \frac{n_0}{\sum_{j=1}^m n_j}, \quad (3.26)$$

где σ — удельная межфазная энергия; S — площадь межфазной границы зародыша; n_j — поверхностная концентрация компонента j ; n_{jc} — концентрация пара компонента j , находящегося в равновесии с зародышем данного состава; n_0 — концентрация узлов решетки, на которых адсорбируются атомы. Состав зародыша определяется набором молярных концентраций каждого компонента $\{v_k\}$, где

$$v_k = \frac{i_k}{\sum_{j=1}^m i_j}, \quad \sum_{j=1}^m v_j = 1. \quad (3.27)$$

Зависимость σ и n_{jc} от v_k для регулярного твердого раствора с заданной теплотой смешения компонентов вычисляется с помощью термодинамической теории растворов [148]. В частности, если зародыш представляет собой идеальный раствор, то

$$\sigma = \sum_{j=1}^m \sigma_j v_j, \quad n_{jc} = n_{jc}^0 v_j, \quad (3.28)$$

где σ_j и n_{jc}^0 — межфазные энергии и плотности насыщенного пара чистых компонентов. Решение системы уравнений $\partial F/\partial i_j = 0$ дает число частиц каждого компонента в критическом зародыше i_{jc} , после чего нетрудно вычислить высоту активационного барьера $H = F(i_{1c}, \dots, i_{mc})$. Уравнение $H^{-1}(n_1, \dots, n_m) = 0$ определяет поверхность, разделяющую области концентраций с зародышеобразованием и без него. В простейшем случае идеального раствора с одинаковыми σ_j это уравнение имеет вид [147]

$$\sum_{j=1}^m \frac{n_j}{n_{jc}^0} = 1. \quad (3.29)$$

Помимо зародышей, содержащих все m компонентов, на подложке могут образоваться зародыши, состоящие из меньшего числа компонентов, поэтому весь диапазон

изменения концентраций разделяется на разные фазовые области с помощью $2^m - 1$ поверхностей раздела типа $H^{-1}(n_j) = 0$, $H^{-1}(n_j, n_k) = 0$ и т.д. В частности, при $m = 2$ три линии раздела $H^{-1}(n_1) = 0$ ($n_1 = n_{1c}^0$), $H^{-1}(n_2) = 0$ ($n_2 = n_{2c}^0$), $H^{-1}(n_1, n_2) = 0$ определяют пять фазовых областей (рис. 8).

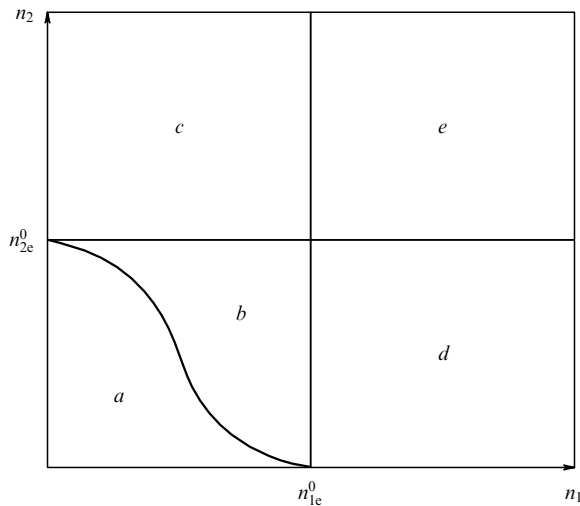


Рис. 8. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы.

В области a образования новой фазы нет, в области b происходит зарождение только двухкомпонентных островков, в области c — двухкомпонентных островков и островков из атомов второго компонента, в области d — двухкомпонентных островков и островков из атомов первого компонента, в области e — двухкомпонентных островков и островков из атомов каждого компонента (скорости зарождения островков смеси, как правило, гораздо выше, чем скорость однокомпонентного зарождения). В образующихся островках новой фазы начинается реакция между компонентами, или (если компоненты не могут образовать химического соединения) эвтектическое расслаивание, или образование твердого раствора. Характер поведения системы определяется типом соответствующей диаграммы состояния для твердой смеси. В частности, для двухкомпонентной системы существует пять основных типов диаграмм состояния твердой смеси [5, 147]. Следовательно, все возможные случаи конденсации разбиваются на 25 типов. Все они подробно рассмотрены в [147]. Системы с тремя и более компонентами анализируются аналогично, однако количество вариантов становится при этом очень большим.

Анализ поведения ансамбля адсорбированных частиц показывает [147], что все варианты конденсации многокомпонентной пленки представляют собой некоторый набор процессов, каждый из которых протекает на определенной стадии. Перечислим процессы, играющие основную роль:

- 1) химическая реакция в адсорбированном многокомпонентном газе с одновременным образованием зародышей конечного продукта реакции;
- 2) образование зародышей, представляющих собой смесь компонентов;
- 3) химическая реакция в таких зародышах;
- 4) рост из пересыщенного адсорбированного пара островков новой фазы;

5) расслоение эвтектической смеси;

6) испарение зародышей.

Методы описания процессов 1–6 приведены в [5].

3.6. Компьютерное моделирование роста пленок

Все методы компьютерного моделирования можно условно разделить на три основных типа:

1) аналитическое моделирование, которое представляет собой численное решение уравнений теорий зародышеобразования и роста пленок;

2) статистическое моделирование, которое использует методы Монте-Карло или молекулярной динамики, а также различные случайные процессы для описания поведения атомов или кластеров;

3) стохастическое моделирование, основанное на решении нелинейных стохастических дифференциальных уравнений, обобщающих уравнение Ланжевена.

Методы первого типа использованы в классических работах [8, 124], их современные модификации — в [129, 149], а также в работах [150–154], посвященных эволюции ансамбля декорированных ступеней подложки. Огромное число работ выполнено с помощью методов численного моделирования роста пленок, относящихся ко второму типу (см., например, [155–165]). Достоинства и недостатки большей части моделей, а также результаты, полученные в них, обсуждаются в обзоре [165]. Следует подчеркнуть общий недостаток статистических моделей — в них не рассматривается возможность распада докритических зародышей. Тем самым не учитываются рост числа частиц в критических зародышах и снижение скорости зародышеобразования, которые вызваны уменьшением пересыщения в процессе конденсации. Те работы, в которых полагают $i_c = 1$ (т.е. зародыш из двух частиц никогда не распадается и считается только растущим), вообще описывают спиновое расщепление нестабильной популяции адатомов, а не зародышеобразование в метастабильной системе, как предполагалось при постановке задачи в этих работах.

Работы по стохастическому моделированию исследуют, в основном, временную эволюцию шероховатой поверхности пленки [132–135]. Классификация и описание различных стохастических подходов приведены в обзоре [166]. Чаще других применяется модель Кардара, Паризи и Зэнга, согласно которой профиль растущей поверхности определяется уравнением [167]

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \Delta h + \frac{z_0}{2} (\nabla h)^2 + \eta_0(\mathbf{x}, t). \quad (3.30)$$

Здесь $h(\mathbf{x}, t)$ — толщина пленки в точке \mathbf{x} в момент времени t , D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии, z_0 — константа, определяющая скорость латерального роста, η_0 — случайная переменная, связанная со случайным потоком частиц на подложку. Было показано, что данная система подчиняется закону динамического скейлинга

$$\omega_s \equiv \sqrt{\langle h^2 - \bar{h}^2 \rangle} \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (3.31)$$

Здесь ω_s — средняя толщина растущей поверхности, L — размер подложки, α и z — скейлинговые показатели, присущие рассматриваемой модели.

В заключение отметим, что скейлинговое поведение характерно для многих величин, описывающих зарождение и рост [5, 37]: для распределения зародышей по

размерам при жидкоподобной коалесценции [158, 168] и на стадии остальдовского созревания [17], скорости роста островков новой фазы [169–175], распределения по расстоянию между ними [176], толщины межфазной поверхности [167] и т. д.

3.7. Сравнение с экспериментом

Сравним вначале теорию с экспериментом на начальной стадии зарождения пленок из пара. Сразу же подчеркнем, что провести достаточно полное количественное сравнение в данном случае невозможно из-за высокой погрешности как теоретических, так и экспериментальных данных. Поэтому можно говорить лишь о качественном сравнении. Линейная зависимость n_{1c} от $1/T$ экспериментально подтверждена, например, для систем Au/NaCl, Au/KCl [69, 70], а также для некоторых полупроводниковых пленок [177], что дает возможность оценить величину T_c (см. раздел 1.3). Зависимость n_{1s} от T , по видимому, не измерялась, поэтому сравнить эту зависимость, а также $\xi_{\max}(T)$ с экспериментальными данными не представляется возможным. Зависимость скорости зародышеобразования I от температуры T и скорости поступления частиц на подложку J довольно сложная. Однако во многих случаях можно ограничиться экспоненциальным приближением, согласно которому вся зависимость I от ξ и T идет через $\exp[-H(\xi)/k_B T]$. Предэкспоненциальные сомножители считаются при этом константами, т. е.

$$I = I_p \exp \left[-\frac{H(\xi)}{k_B T} \right]. \quad (3.32)$$

В частности, для куполообразных зародышей с межфазной энергией, не зависящей от кривизны, имеем $H/k_B T = b'/(k_B T)^3 \ln^2(J\tau_r/n_{1c})$, где $b' = 4\pi\epsilon^3 w(2 + \cos \theta) \times (1 - \cos \theta)^2/3$. Учитывая зависимость τ_r и n_{1c} от T : $\tau_r = \tau_{r0} \exp(E_a/k_B T)$, $n_{1c} = n_0 \exp(-2T_c/T)$, где E_a — энергия активации десорбции, из (3.32) находим

$$\ln \frac{I}{I_p} = -\frac{T_I}{T}, \quad T_I = \frac{b'/k_B}{[E_a + 2k_B T_c + k_B \bar{T} \ln(J\tau_{r0}/n_0)]^2}, \quad (3.33)$$

где \bar{T} — средняя температура в исследуемом интервале (использование средней температуры оправдано лишь в том случае, когда $k_B(T - \bar{T}) \ln(J\tau_{r0}/n_0) \ll E_a + 2k_B T_c$). Линейная зависимость $\ln I$ от $1/T$ наблюдалась в очень многих экспериментах (см., например, ссылки в обзорах [1–4, 8]). Измерение угла наклона этой прямой позволяет найти из экспериментальных данных величину b' , являющуюся основной константой в капиллярной теории зародышеобразования (зависимость (3.33) с другим T_I справедлива и для дискообразных кластеров). Зависимость I от J при постоянной T также дается формулой (3.33) с $\bar{T} = T$. Она содержит два параметра и хорошо соответствует экспериментальным кривым, приведенным, например, в [8]. Учет предэкспоненциальных сомножителей незначительно искажает формулу (3.33).

Следует подчеркнуть, что атомистическая модель Уолтона [29] также приводит к линейной зависимости $\ln I$ от $1/T$ без учета зависимости i_c от T . Некоторые авторы, считающие, что в их экспериментах величина i_c очень мала (чаще всего полагают $i_c = 1$), сравнивают

свои данные с моделью Уолтона при малых i_c . При этом утверждается, что теоретические и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой. По-видимому, к результатам такой проверки нужно относиться скептически. Во-первых, из-за того, что на самом деле i_c сильно зависит от T , во-вторых, из-за того, что время, в течение которого $i_c = \text{const}$, обычно чрезвычайно мало, и поэтому невозможно успеть измерить за это время скорость появления зародышей очень маленького размера (при больших i_c проводить подобные эксперименты значительно легче). В-третьих, если $i_c = 1$, то кластеров новой фазы в обычном понимании этого слова вообще нет. Есть только периодические изменения концентрации с нарастающей амплитудой, период которых определяется максимумом фактора усиления [32] (таким образом, непонятно, что именно регистрируется экспериментаторами в этом случае). Следует подчеркнуть, что в тех системах, когда i_c действительно равно 1, структура новой фазы совершенно иная, чем при обычном зародышеобразовании. Примером могут служить некоторые случаи распада твердых растворов или кристаллизация бинарных расплавов [32, 62]. Зависимость максимальной концентрации кластеров от температуры при $m > 1$ и достаточно высоких T определяется из (3.18) в экспоненциальном приближении

$$N_{\max} = N_p \left(\frac{I}{I_p} \right)^{(m-1)/m}, \quad (3.34)$$

где $N_p = \text{const}$, m — индекс роста кластеров, откуда находим

$$\ln \frac{N_{\max}}{N_p} = -\frac{m-1}{m} \frac{T_I}{T}. \quad (3.35)$$

При $m = 1$ рост числа кластеров ограничивается не только падением пересыщения, но и коалесценцией (см. раздел 4.1). Из (3.33), (3.35) следует, что, сравнивая угол наклона зависимостей $\ln(I/I_p)$ от $1/T$ и $\ln(N_{\max}/N_p)$ от $1/T$ при одном и том же J , можно определить из экспериментальных данных величину m и, следовательно, механизм роста кластеров. Надо подчеркнуть, что при изменении температуры иногда происходит смена механизмов роста, что объясняется сильной зависимостью кинетических коэффициентов от температуры (в этом случае зависимость $\ln(N_{\max}/N_p)$ от $1/T$ имеет вид ломаной кривой). Зависимость (3.35) также подтверждается большим числом экспериментальных данных, полученных для различных материалов [1–4, 8]. Зависимость N_{\max} от J при постоянной T также дается формулой (3.35) с учетом зависимости T_I от J , в частности для куполообразных зародышей из (3.35) находим

$$\ln \frac{N_{\max}}{N_p} = -\frac{\text{const}}{(\text{const} + \ln J)^2}. \quad (3.36)$$

Подбирая две константы, входящие в (3.36), можно легко добиться совпадения этой зависимости с экспериментальными данными.

Как уже отмечалось, из-за малой длительности стадии зародышеобразования и малых размеров зародышей очень сложно получить надежные экспериментальные данные относительно скорости зародышеобра-

зования, распределения зародышей по размерам и т.д. при росте пленок из пара (при росте пленок из раствора-расплава длительность стадии зародышеобразования еще меньше). Тем не менее существуют системы, в которых фазовый переход первого рода протекает достаточно долго ($10^2 - 10^4$ с), а зародыши имеют достаточно большой размер (10^{-5} м). Подобные системы очень хорошо подходят для сравнения теории с экспериментом. Одной из таких систем является пленка цирконата-титаната свинца, в которой при температуре выше 710 К наблюдается фазовый переход первого рода из пирохлорной фазы в новую перовскитную фазу через образование зародышей [178]. Высокое значение эффективной теплоты фазового перехода, которое вызвано значительными механическими напряжениями в пленке и пьезоэффектом, приводит к очень медленному росту зародышей (за счет теплопроводности) и большим размерам зародышей [178].

Для проверки приведенных выше теоретических результатов была поставлена серия специальных экспериментов [178], в которой определялись зависимости всех основных характеристик фазового перехода и от времени, и от максимального относительного перегрева ζ_0 (аналог начального пересыщения). На рисунках 9–13 приведены полученные экспериментальные данные вме-

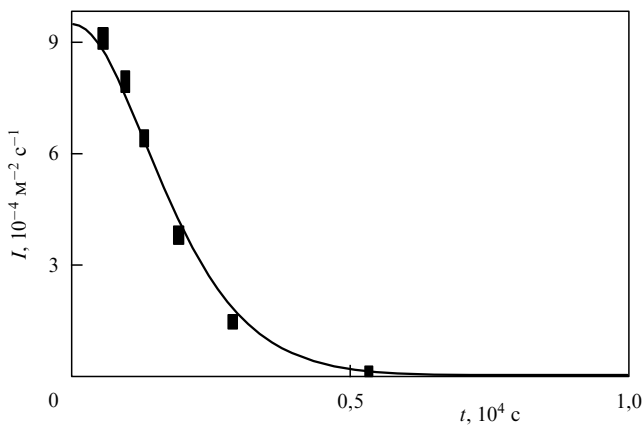


Рис. 9. Зависимость скорости зародышеобразования от времени при $\zeta_0 = 0,1$ (сплошная линия — теория, прямоугольники — эксперимент).

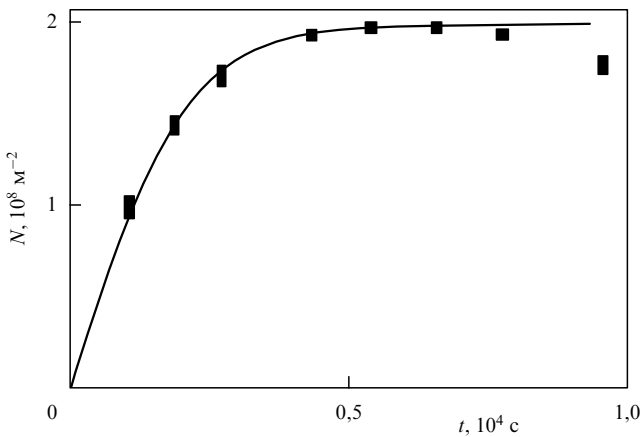


Рис. 10. Зависимость концентрации зародышей от времени при $\zeta_0 = 0,1$ (сплошная линия — теория, прямоугольники — эксперимент).

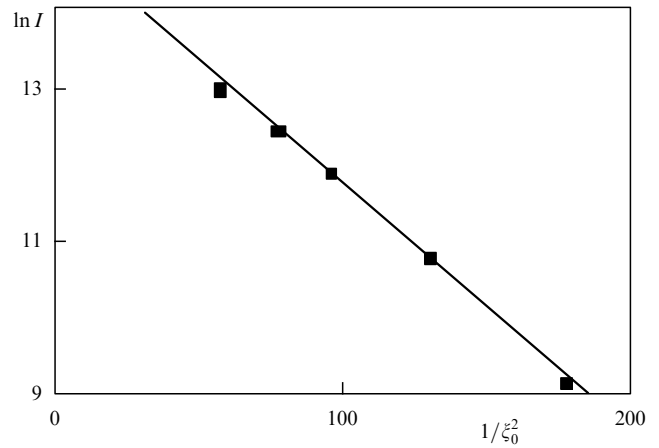


Рис. 11. Зависимость скорости зародышеобразования ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$) от относительного перегрева (сплошная линия — теория, прямоугольники — эксперимент).

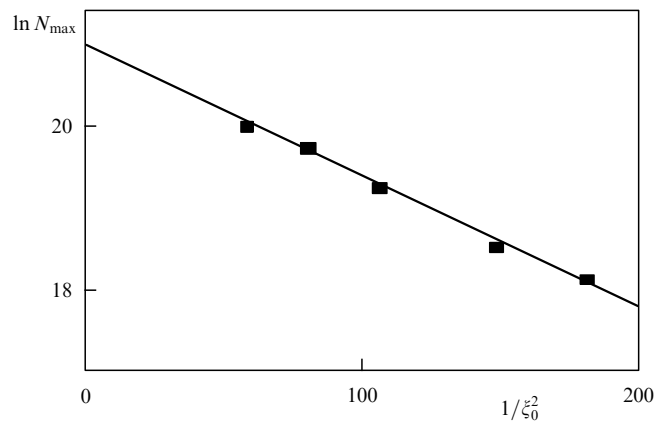


Рис. 12. Зависимость максимальной концентрации зародышей (м^{-2}) от относительного перегрева (сплошная линия — теория, прямоугольники — эксперимент).

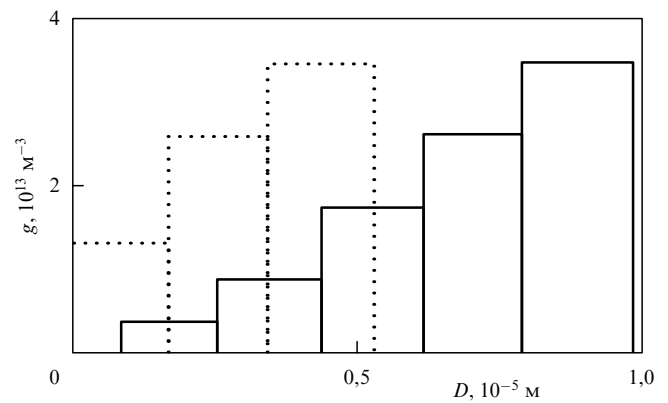


Рис. 13. Функция распределения островков новой фазы по диаметру при $\zeta_0 = 0,1$ (эксперимент): пунктир — $t = 2 \times 10^3$ с, сплошная — $t = 4 \times 10^3$ с.

сте с теоретическими. Отличие между ними, как правило, не превышает 7%, что свидетельствует о высокой степени соответствия их друг другу. Уменьшение числа зародышей новой фазы после 7000 с нагревания на рис. 10 объясняется жидкоподобной коалесценцией (см. раздел 4.1). Угол наклона зависимости $\ln I$ от $1/\xi_0^2$ на рис. 11 в 2 раза больше, чем угол наклона зависимости $\ln N_{\max}$ от $1/\xi_0^2$ на рис. 12, следовательно, индекс роста кластеров m равняется 2 (см. (3.33), (3.35)), что полностью совпадает с данными прямого наблюдения: $m = 2,02 \pm 0,05$. Функция распределения островков новой фазы по размерам (рис. 13) также хорошо согласуется с соответствующим теоретическим результатом (3.19) [178].

4. Кинетика поздней стадии конденсации тонких пленок

Поздняя стадия роста тонких пленок характеризуется тем, что в ней начинается взаимодействие островков новой фазы, зародившихся ранее. Существуют три основных типа взаимодействий кластеров: 1) слияние кластеров за счет их миграции по поверхности (механизмы миграции кратко обсуждались в разделе 2.8), 2) слияние кластеров за счет их бокового роста [168, 179], 3) рост больших кластеров за счет испарения меньших (так называемая стадия оствальдовского созревания (ОС)). Последний тип взаимодействия осуществляется через обобщенное диффузионное или температурное поле [17]. Первые два типа обсуждаются в разделе 4.1, третий — в последующих разделах.

4.1. Коалесценция кластеров

Все многообразие способов слияния островков новой фазы на подложке для простоты обычно сводят к двум основным видам: жидкоподобному (как две капли жидкости) и твердофазному (как прилипание двух твердых тел) [1, 7, 11]. Основная проблема в теоретическом описании коалесценции (слияния) островков заключается в нелинейности и даже нелокальности данного процесса в пространстве размеров [180, 181]. Эта нелокальность приводит к целому ряду интересных физических эффектов, реально наблюдаемых экспериментально, а именно, возникновению нескольких максимумов у функции распределения зародышей по размерам [182], немонотонной временной зависимости степени заполнения подложки, появлению ярко выраженного максимума у поверхностной концентрации островков и т.д. Кроме того, при росте пленок некоторых материалов коалесценция приводит к перколяционному переходу [183, 184]. Именно на стадии коалесценции формируется структура растущей пленки, поэтому, управляя коалесценцией, можно управлять структурой и некоторыми свойствами пленок. Несмотря на очень богатый экспериментальный материал, теорий коалесценции или слияния островков новой фазы практически нет из-за сложности описания нелокального нелинейного взаимодействия. Имеется лишь два основных подхода к описанию этого явления: геометрическая теория твердофазного слипания, основанная на модели Авраами–Колмогорова [185], и кинетическая теория жидкоподобной коалесценции, использующая модель Смолуховского [186].

В геометрической модели проблема нелокальности в пространстве размеров удачно решается путем введения фиктивных зародышей, растущих внутри новой фазы по

определенному закону. Согласно этой модели степень заполнения подложки островками [185]

$$Z(t) = 1 - \exp \left\{ -\pi \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t v_0(t'' - t') dt'' \right]^2 dt' \right\}, \quad (4.1)$$

где $v = dR/dt$ — скорость роста островков новой фазы, которая предполагается не зависящей от R . Распределение островков по размерам в модели Авраами–Колмогорова вычислено в [187]. Кинетике заполнения подложки с учетом падения пересыщения посвящена работа [188].

Жидкоподобную коалесценцию в рамках геометрической модели описать уже невозможно, поэтому здесь применяется метод интегральных преобразований для решения нелокального интегрального уравнения для функции распределения. Жидкоподобное слияние островков за счет их миграции описано Кашчиевым в рамках приближения Лушника–Пискунова [180] (боковой рост островков отсутствует) [189]. В частности, было показано, что при определенном виде ядра коалесценции распределение кластеров по радиусам имеет вид

$$g(R, t) = g_{\max}(t) \left(\frac{R}{R_{\max}(t)} \right)^{2(\mu+1)} \times \exp \left\{ -\frac{2}{3}(\mu+1) \left[\left(\frac{R}{R_{\max}(t)} \right)^3 - 1 \right] \right\}, \quad (4.2)$$

где g_{\max} — максимальное значение g , R_{\max} — значение R , соответствующее g_{\max} , $\mu > -1$ — индекс роста ядра [189].

Жидкоподобная коалесценция кластеров за счет их бокового роста в рамках кинетической модели описана в [168, 179]. Были вычислены функция распределения кластеров по размерам, скорость зародышеобразования, концентрация кластеров, степень заполнения подложки кластерами и другие параметры процесса коалесценции.

Ввиду важности этого процесса рассмотрим его подробнее. Предположим, что все островки конденсированной фазы имеют одинаковую форму и что их слияние происходит мгновенно. Тогда можно ввести функцию распределения стабильных кластеров g по числу частиц в них i , нормированную так, что $N(t) = \int_{i_0}^i g(i, t) di$ есть концентрация кластеров на подложке (i_0 — минимальное число частиц в устойчивом агрегате). Считая систему достаточно разреженной и учитывая поэтому лишь парные столкновения островков, запишем кинетическое уравнение для функции g в следующем виде:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(vg)}{\partial i} = \frac{1}{2} \int_0^i \beta(i-i', i') g(i-i') g(i') di' - g \int_0^\infty \beta(i, i') g(i') di', \quad (4.3)$$

$$g(i_0, t) = I(t) [1 - Z(t)] v^{-1} \Big|_{i=i_0}, \quad g(i, 0) = 0, \quad (4.4)$$

где $v = di/dt$ — скорость роста кластеров, I — скорость зародышеобразования, Z — степень заполнения подложки островками, β — ядро коагуляции [185] (считаем, что $g(i, t) = 0$ при $i < i_0$). Граничное условие (4.4) поставлено в соответствии с принципом разбиения процесса конденсации на стадии [55]. Так как функции v и I зависят

от пересыщения $\xi(t)$, то уравнение (4.3) необходимо замкнуть законом сохранения вещества. В дальнейшем для определенности будем рассматривать, в основном, лишь послынный рост пленок, для которого

$$Z(t) = n_0^{-1} \int_0^{\infty} ig(i, t) di, \quad (4.5)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{J}{n_{1e}} - \frac{(\xi + 1)}{\tau} - \left(\frac{n_0}{n_{1e}} - 1 - \xi \right) (1 - Z)^{-1} \frac{dZ}{dt}. \quad (4.6)$$

При островковом росте $Z = \text{const} \times n_0^{-1} \int i^{2/3} g(i, t) di$, соответственно изменяется и уравнение баланса вещества.

Сделаем важное замечание относительно ядра коагуляции β . По определению $\beta(i, i')$ есть вероятность слияния двух островков, содержащих i и i' частиц, на единице площади подложки в единицу времени. Считая, что процесс слияния происходит только за счет роста неподвижных кластеров, получаем

$$\beta(i, i') = \left[\frac{dR(i)}{dt} + \frac{dR(i')}{dt} \right] \frac{P(R(i) + R(i'))}{N(t)}, \quad (4.7)$$

где $R(i)$ — радиус области соприкосновения островка с подложкой, $P(r) dr$ — вероятность того, что в момент времени t какой-либо островок находится на расстоянии от r до $r + dr$ от выделенного кластера. Если агрегаты распределены на плоской подложке случайно, то

$$P(r) = 2\pi r N(t). \quad (4.8)$$

Практически для всех моделей роста dR/dt , как и R , зависит от i степенным образом, поэтому ядро β является однородной функцией, т.е.

$$\beta(ki, ki') = k^\mu \beta(i, i'), \quad (4.9)$$

где μ — индекс роста ядра. Таким же свойством обладает ядро коагуляции за счет диффузии кластеров по поверхности подложки [189]. Это обстоятельство существенно упрощает поиск решений системы уравнений конденсации тонких пленок (4.3)–(4.6), позволяя использовать преобразование Лапласа [186]. Если учитывать коалесценцию только между ближайшими соседями, то при больших концентрациях кластеров β становится неоднородной функцией. Тот же эффект возникает и при учете корреляций между островками [190].

Конкретные решения системы (4.3)–(4.7) для некоторых простейших ядер, полученные с помощью преобразования Лапласа и метода моментных уравнений, и зависимость асимптотики функции распределения от показателя однородности ядра приведены в [179]. Там же, в частности, показано, что одним из следствий процесса коалесценции является немонотонность функций $N(t)$, $Z(t)$. Например, при постоянных ядрах коалесценции N достигает максимума примерно при $Z = 0,38$.

4.2. Оствальдовское созревание

Стадия оствальдовского созревания (ОС) — поздняя стадия фазового перехода. Она начинается только при достаточно слабых источниках напыляемых атомов, когда пересыщение ξ на подложке мало и стремится к нулю. Новых островков при этом больше не образуется.

Оценку времени начала этой стадии можно найти в работах [17, 90, 91, 128, 142]. Физическая сущность ОС заключается в следующем. На поздней стадии эволюции ансамбля островков между ними возникает своеобразное взаимодействие. Это взаимодействие осуществляется через обобщенное самосогласованное диффузионное поле. На подложке это поле может быть образовано адатомами с концентрацией $\bar{\rho}_a$, атомами в паровой фазе с плотностью $\bar{\rho}_r$ или, если на поверхности подложки имеются линейные дефекты, адатомами, адсорбированными у ступеней, с концентрацией $\bar{\rho}_l^1$. Это поле зависит от функции распределения островков по размерам $f(R, t)$ и находится в равновесии с островками, имеющими критический размер R_c . Островки, имеющие размер $R < R_c$, растворяются в диффузионном поле, так как вблизи них равновесная концентрация атомов ρ_R больше, чем средняя концентрация поля $\rho_R > \bar{\rho}_a$, $\rho_R > \bar{\rho}_l$ или $\rho_R > \bar{\rho}_c$. Островки размером $R > R_c$ растут, так как для них $\rho_R < \bar{\rho}_a$, $\rho_R < \bar{\rho}_l$. Сам критический размер R_c все время растет, поскольку островки поглощают вещество с подложки, уменьшая пересыщение.

Чтобы это взаимодействие и, следовательно, стадия ОС имели место, необходимо, чтобы двумерная плотность островков удовлетворяла неравенствам [17, 191]

$$[\pi(\bar{R} + \lambda_i)^2]^{-1} < N_s < (\pi\bar{R}^2)^{-1}, \quad (4.10)$$

где N_s — двумерная плотность островков, \bar{R} — средний радиус островков, $\lambda_i = \lambda_s$ при массопереносе по поверхности подложки и $\lambda_i = \lambda_l$ при массопереносе вдоль ступеней, λ_s и λ_l — соответственно длина свободного пробега по поверхности подложки и вдоль ступеней. В противном случае, если $N_s \geq (\pi R^2)^{-1}$, будет происходить "столкновение" островков, а при $N_s \leq [\pi(R + \lambda_i)]^{-1}$ адатомы, находящиеся на подложке, испарятся и не будут участвовать в процессе ОС, если $\lambda_i = \lambda_s$. При $\lambda_i = \lambda_l$ адатомы могут покинуть ступень и не будут участвовать в процессе созревания ансамбля островков, находящегося у ступени.

Впервые процесс ОС ансамбля островков в тонких пленках был исследован Чакаверти [96, 192]. Он рассматривал эволюцию ансамбля однокомпонентных островков, имеющих форму сферического сегмента и находящихся на твердых подложках, в режиме полной конденсации, а также при наличии напыляемых на подложку атомов. Основная идея анализа ОС в таких системах восходит к пионерской работе Лифшица и Слезова [193], которые показали, что любые дисперсные системы, состоящие из зародышей новой фазы и атомов старой фазы², обладают целым рядом общих, присущих только дисперсным системам свойств, проявляющихся в процессе их эволюционного роста. С термодинамической точки зрения этим общим свойством дисперсных систем является их удаленность от состояния равновесия одновременно по многим параметрам. Один из основ-

¹ Обобщенное поле образуется, как правило, всеми концентрациями, но при этом, как показывает анализ [17], трудно получить аналитическое решение задачи об ОС. Поэтому удобнее исследовать процессы эволюции ансамбля островков для каждого поля отдельно и выбирать основной механизм массопереноса (см. раздел 2.6).

² В работе [193] исследовался процесс диффузионного распада пересыщенных твердых растворов.

ных признаков неравновесности дисперсных систем — наличие весьма развитой межфазной поверхности, с которой связана свободная избыточная энергия. При повышенных температурах, когда появляется надлежащий диффузионный механизм, в дисперсных системах происходят процессы, ведущие к релаксации избыточной энергии. Эти процессы должны сопровождаться диффузионным переносом массы, следствием которого и является ОС. Название этого процесса связано с именем немецкого ученого Оствальда, в начале века³ наблюдавшего это явление экспериментально при созревании осадков. Основная система уравнений, описывающая этот процесс, приведена в многочисленных работах, обобщенных в обзорах [5, 11, 90, 91, 191] и монографиях [17, 88]. Ниже при описании неизотермического созревания приведена более общая система уравнений, частным случаем которой является данная. Стадия ОС широко исследовалась также Вагнером [195], Арделлом [196], Кальвитом [197], Ориани [198], Каном [199], Вурхесом и Гликсманом [200–201], Емамото, Кавасаки, Токуямой [203, 204] и многими другими авторами [205–219].

При исследовании стадии ОС возникли следующие два вопроса:

1) является ли функция распределения зародышей по размерам, полученная Лифшицем и Слезовым, асимптотической (как другие временные зависимости) или нет?

2) почему функция распределения Лифшица–Слезова обрывается в "запирающей" точке [193], в то время как экспериментальные функции распределения имеют асимптотически убывающие хвосты?

Что касается второго вопроса, то Лифшиц и Слезов ответили на него во второй своей работе [212], где показали, что хвосты являются следствием коалесценции (слияния) зародышей. Очевидно, эта работа была замечена меньшим числом специалистов. Для ответа на первый вопрос использовались различные математические методы, в том числе теория возмущений, скейлинговая теория и т.п. Наиболее известна статья Кальвита [197]. Он считал, что распределение Лифшица–Слезова является неравномерно пригодным и поэтому не является асимптотическим. Однако он указал ошибочную причину возникновения неравномерности, за что и подвергся справедливой критике [90, 91]. Маркус и Росс [205] предложили искать решение кинетических уравнений ОС сразу в виде ряда по t :

$$f(R, t) = t^{-y_0} [f_0(z) + t^{-y_1} f_1(z) + t^{-y_2} f_2(z) + \dots]; \quad z = \frac{r}{t^\beta}, \quad (4.11)$$

где f — функция распределения зародышей новой фазы по радиусу R , t — время, β , y_0 , y_1 , ... — положительные константы. С помощью оригинального приема им удалось расцепить уравнения на f_0 и f_1 и найти их решения. При этом оказалось, что функция f_0 совпадает с соответствующим результатом теории Лифшица–

Слезова, из чего Маркус и Росс сделали вывод, что это решение и есть асимптотическое. На самом деле это решение вовсе не асимптотическое, а соответствующее нулевому приближению Лифшица–Слезова, так как ряд (4.11) расходящийся, по крайней мере, в запирающей точке. Сходимость ряда (4.11) вообще не была исследована в работе [205], а между тем запирающая точка, как показано в [213], порождает неравномерную пригодность ряда (4.11) уже в следующем порядке, т.е. $f_1(z)/f_0(z) \rightarrow \infty$ при стремлении z к запирающей точке. Как известно, это наиболее принципиальный момент любой асимптотической теории или теории возмущений [140]. Подобная ошибка была допущена и в некоторых других работах по теории ОС. В работе [213] была построена строгая асимптотическая теория стадии ОС, использующая равномерно пригодное решение, и выяснено, что на стадии ОС существует устойчивое асимптотическое состояние, характеризуемое универсальной функцией распределения. Это приводит к своеобразной эволюции ансамбля зародышей новой фазы, которая рассматривается ниже.

Итак, Чакаверти [96, 192] считал, что массоперенос между островками осуществляется только поверхностной диффузией адатомов и что скорость роста островков может контролироваться как поверхностной диффузией (гетеродиффузией) адатомов, так и скоростью усвоения и эмиссии атомов островками, т.е. граничной кинетикой. Он предполагал, что эмиссия и поглощение (встраивание) атомов осуществляются не контуром островка, а всей его поверхностью. Такое предположение соответствует тому, что самодиффузионные потоки вдоль свободной поверхности островка должны превышать потоки гетеродиффузии на поверхности подложки, что необходимо было бы дополнительно обосновать.

Более точно эта задача решена Гегузиным и Кагановским [88, 192]. Они изучали эволюцию ансамбля островков, растущих за счет следующих механизмов: поверхностной диффузии атомов, диффузии атомов в газовой фазе, испарения–конденсации атомов, одномерной диффузии атомов вдоль ступеней и выходов дислокаций подложки (см. раздел 2.6), с учетом возможного контроля роста островков граничной кинетикой.

В дальнейшем стадия ОС ансамбля однокомпонентных островков исследовалась при всех возможных механизмах роста и наличии напыляемых на подложку атомов Венгреневичем [214], Олемским и Парипским [215] и другими [17]. Авторами этих работ были найдены законы изменения критического радиуса, высоты (если островки имеют форму плоского диска), плотности островков во времени, а также их распределения по размерам в нулевом приближении. Проведенный анализ показал, что эти характеристики существенно зависят от механизма роста островков и мощности поступления атомов на подложку. Согласно [5, 11, 17], если поток поступающих на подложку атомов имеет степенную асимптотику $g(t) \rightarrow ng_0 t^{n-1}$, где $n \geq 0$, g_0 — константа, то имеются лишь два типа источников: слабые с $n < d/p$ и сильные с $d/p \leq n$. Согласно строгим результатам, полученным в [213], асимптотические законы изменения критического радиуса, высоты и плотности островков совпадают с данными [193], в то время как асимптотическая функция распределения по размерам отличается от функций, полученных в нулевом приближении. Поэтому ниже приводятся выражения общих законов эволюции

³ В научной литературе имеется два термина для обозначения этого процесса. В отечественной литературе он называется коалесценцией [17, 90, 91, 193, 194], а в зарубежной — оствальдовским созреванием. Однако термин коалесценция означает слияние (коагуляцию), т.е. процесс, рассмотренный нами в разделе 4.1. Поэтому во избежании путаницы мы будем в дальнейшем использовать термин ОС для обозначения явления, исследуемого в этом разделе.

островков при источниках с $n < d/p$ в соответствии с результатами, полученными в работе [213]. Общий вид этих законов следующий:

$$\bar{R}(t) = \text{const} \times R_c(t), \quad (4.12)$$

$$R_c(t) = (\text{const} \times A'_{pd} t)^{1/p}, \quad (4.13)$$

$$h(t) = (\text{const} \times A''_{pd} t)^{1/p}, \quad (4.14)$$

$$N(t) = \text{const} \times t^{n-d/p}, \quad (4.15)$$

$$f(R, t) = \frac{N(t)}{R_c(t)} P_p \left(\frac{R}{R_c(t)} \right), \quad (4.16)$$

$$P_p(u) = \frac{u^p}{u^{p+1} - (p+1)u + p} \times \exp \left[\frac{d-n(p+1)}{2} \int_u^{u_p} \frac{x^p dx}{x^{p+1} - (p+1)x + p} \right]. \quad (4.17)$$

Здесь $P_p(u)$ — функция распределения, нормированная на единицу так, что $\int_0^\infty P_p(u) du = 1$,

$$v_p(u) = \frac{p^p(p-1)^{-(p-1)}(u-1) - u^p}{pu^{p-1}}, \quad (4.18)$$

$u = (p-1)R/pR_c$ (на рис. 14 представлены функции $P_p(u)$, полученные при $p = 2$ и $n = 0$ Лифшицем – Слезовым и в работе [213]), u_p — константы, определяемые из условия нормировки $\int P_p du = 1$; кинетические коэффициенты A'_{pd} и A''_{pd} зависят от коэффициентов массопереноса и других констант осаждаемого материала.

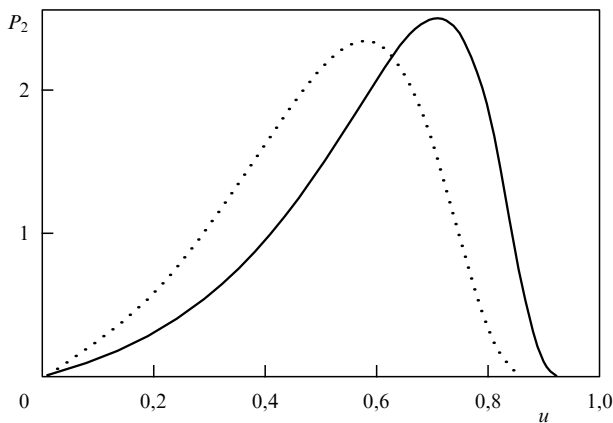


Рис. 14. Зависимость функций $P_p(u)$ при $p = 2$ и $n = 0$, полученных в работе [213] (сплошная линия) и Лифшицем – Слезовым (пунктирная линия).

При источниках атомов с $d/p \leq n < d/(p-1)$ как для куполообразных островков, так и для островков, имеющих форму диска, критический радиус также описывается уравнением (4.13), а функция распределения может быть рассчитана в рамках кинетической теории зарождения (см. уравнение (3.19)).

В основе анализа процесса ОС лежит уравнение Фоккера – Планка (2.27), в котором опущено слагаемое со второй производной функции распределения. В результате оставшееся уравнение неразрывности описывает процесс детерминированного созревания. Стоха-

стическое созревание со второй производной в уравнении Фоккера – Планка исследовано в [216, 217].

Пристальное внимание исследователей на протяжении многих лет привлекает влияние объемной доли новой фазы на стадию ОС [90, 91, 196, 208]. Собственно говоря, это влияние заключается во взаимодействии островков, связанном с непосредственным перекрытием их диффузионных полей. Такие взаимодействия будут особенно сильно влиять на процесс ОС при наличии напыляемых атомов, поскольку объемная доля зародышей при этом будет расти. Для анализа этих взаимодействий авторы используют различные методы [204, 206, 208]. Следует выделить работу [218], в которой применен метод, основанный на классической диаграммной технике, и работу Слезова [91], в которой данное взаимодействие сводится к одночастичной задаче в эффективной среде с перенормированным коэффициентом диффузии, зависящим от среднего радиуса частиц в ансамбле.

4.3. Тепловое созревание

После того как на поверхности подложки при росте из раствора-расплава образовались островки новой фазы (см. раздел 3.4), они начинают увеличиваться, уменьшая переохлаждение расплава. Через некоторое время система выходит на стадию теплового созревания, аналогичную стадии диффузионного созревания, поскольку уравнение температуропроводности полностью аналогично уравнению диффузии.

Следуя [17, 107–109], рассмотрим тепловое созревание ансамблей островков. На начальной стадии, когда переохлаждение ξ еще достаточно велико, островки растут независимо друг от друга и имеют практически одинаковые размеры [17, 145, 220, 221]. С течением времени переохлаждение уменьшается за счет выделения теплоты кристаллизации и островки будут взаимодействовать друг с другом посредством обобщенного температурного поля. Действительно, согласно уравнению Гиббса – Томсона участок кристалла, ограниченный поверхностью с большой кривизной, плавится при более низкой температуре, чем соответствующий участок плоской поверхности [17, 107–109]:

$$T_R = T_c - \frac{(d-1)\sigma_{SL}T_c w}{qR}. \quad (4.19)$$

Здесь T_R — равновесная температура у поверхности островка радиусом R ; σ_{SL} — межфазная энергия границы раздела; q — скрытая теплота кристаллизации на один атом; w — объем на атом.

Таким образом, при $\xi \rightarrow 0$ будет происходить рост больших островков, выделяющих тепло за счет более мелких островков, которые поглощают тепло и плавятся. Такой процесс, очевидно, можно назвать "тепловым" остальдовским созреванием. При этом следует учитывать, что потоки при диффузионном созревании противоположны потокам при тепловом созревании.

Рассмотрим подложку толщиной l , которая соприкасается с однокомпонентным расплавом одной из своих плоскостей. На этой плоскости находится ансамбль островков с начальной функцией распределения $f(R, 0) = f_0(R)$. Островки могут иметь форму либо сферического сегмента, либо цилиндра. Над поверхностью подложки находится расплав, причем толщина слоя расплава имеет порядок среднего размера островков R .

В противном случае первоначальное переохлаждение расплава снижаться не будет. Как показано в [17, 109], в принципе возможен процесс теплового созревания в том случае, когда толщина расплава бесконечна, но при этом подложка должна вращаться в расплаве с определенной частотой ω . Такое вращение создает гидродинамический слой, прилегающий непосредственно к поверхности подложки. Свойства этого слоя отличаются от свойств остальной части жидкости, так как в ней происходит полное перемешивание и температура в ней постоянна (см. раздел 3.4). В этом случае в системе будет иметь место либо отток, либо приток тепла, т.е. будет происходить процесс созревания с источниками (стоками) тепла.

В работах [17, 107–109] получена полная система уравнений, описывающая тепловое ОС ансамбля зародышей новой фазы при наличии стоков и источников тепла и определены потоки тепла, отводимые из расплава (зависящие от чисел Прандтля). Эта система уравнений отличается от системы уравнений для диффузионного ОС тем, что в ней вместо уравнения баланса массы стоит уравнение теплового баланса. Именно оно в конечном счете определяет поведение ансамбля зародышей на стадии ОС. Решение этой системы уравнений совместно с одним из уравнений скорости роста зародышей (2.38), полученное в работах [107–109], в общем случае имеет вид (4.12)–(4.18), поскольку независимо от физической природы системы фазовый переход происходит по единым законам⁴. Кинетические же константы A'_{pd} и A''_{pd} , естественно, будут иными.

4.4. Неизотермическое созревание в многокомпонентных пленках

Общая теория ОС в неизотермических условиях была построена в [17, 92–94, 102, 103]. Процессы ОС в многокомпонентных системах значительно сложнее и разнообразнее аналогичных процессов в однокомпонентных системах. В многокомпонентных системах перераспределение вещества является следствием не только эффекта Гиббса–Томсона, но и химической неравновесности. Островки какого-либо химического вещества (фазы s) могут быть устойчивыми с точки зрения эффекта Гиббса–Томсона, но неустойчивыми с точки зрения термодинамики химических реакций. На стадии ОС в многокомпонентных системах, когда концентрация компонентов $\rho_j(0) \ll 1$ (здесь $\rho_j(0)$ — концентрация компонента j к моменту начала процесса ОС), новые островки не образуются, а все островки в ансамбле взаимодействуют друг с другом посредством обобщенного диффузионного поля. Островки фазы s с радиусом R , меньшим критического R_c^s , растворяются в диффузионном поле, а островки с радиусом больше критического растут. В многофазной системе будет происходить взаимодействие не только между островками одной фазы, но и между островками различных фаз. При этом из всех устойчивых фаз будут устойчивыми лишь те, для которых раствор пересыщен. При малых концентрациях компонентов, когда к протекающим химическим реак-

циям применим закон действующих масс, его можно записать в виде

$$\sum_j v_j^s \mu_j^s = \ln \frac{P_{sj}(\rho_j(0))^{v_j^s}}{K_\infty^s} \geq 0. \quad (4.20)$$

Здесь K_∞^s — константа равновесия s -й химической реакции, s^j — номер фазы, содержащей j -компонент, μ_j^s — химический потенциал j -компонента. Если образующиеся в системе островки не содержат общих компонентов, условие (4.20) является необходимым и достаточным, так как расти они будут независимо. Если же островки содержат общие компоненты, то в процессе их роста возможно перераспределение вещества по островкам, и, хотя по отдельным компонентам раствор в начале был пересыщен, в дальнейшем он может оказаться ненасыщенным. В этом случае условие (4.20) является лишь необходимым для отбора тех островков, которые способны к дальнейшему конкурентному росту.

В процессе ОС в многокомпонентных системах выделяется теплота химических реакций, которая изменяет константы химических реакций. Тепловые поля, образующиеся вследствие выделения тепла при химических реакциях, нелинейным образом влияют на распределение островков по размерам. Равновесная концентрация растворенного вещества не постоянна, а растет вместе с повышением температуры. Пересыщение при этом стремится к нулю быстрее, чем в изотермическом случае, однако градиент концентрации вещества при этом уменьшается, а это ведет, в свою очередь, к снижению скорости роста островка. Количество тепла, выделяющегося в процессе фазового превращения, при этом уменьшается (если система консервативна), что приводит к стабилизации равновесной концентрации, т.е. диффузионные и тепловые поля становятся самосогласованными. Таким образом, повышение температуры системы может привести к тому, что некоторые фазы начнут распадаться.

Полная система уравнений, описывающая эволюцию ансамбля многокомпонентных и многофазных островков на стадии ОС, выглядит следующим образом [17, 92, 93]:

$$\frac{\partial f^s(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial f^s(R, t) v_R^s}{\partial R} = 0, \quad (4.21)$$

$$\chi^s \sum_{sj} \int_0^\infty f^s(R, t) R^{3-d} h^{3-d} J_{DR}^s dR = n_1 |g_D| t^{n_1-1}, \quad (4.22)$$

$$\prod_{j=1}^{n^s} (\rho_{jR}^s)^{v_j^s} = K_R^s(T_R), \quad (4.23)$$

$$\frac{J_{jR}^s}{v_j^s} = \frac{J_{j'R}^s}{v_{j'}^s}, \quad (4.24)$$

$$\sum_{s=1}^K \chi^s q^s \int_0^\infty f^s(R, t) R^{d-1} h^{3-d} J_{TR}^s dR = n_2 |g_T| t^{n_2-1}, \quad (4.25)$$

$$q^s \sum_{j=1}^{n^s} v_j^s J_{jR}^s = J_{TR}^s, \quad (4.26)$$

$$K_R^s = \varphi(T_R^s). \quad (4.27)$$

Здесь $f^s(R, t)$ — функция распределения островков фазы s по размерам, J_{jR}^s — поток атомов j -компонента на

⁴ Отметим, что найденные в этих работах функции распределения не являются асимптотическими, и они должны быть заменены функциями (4.17), полученными в работе [213].

островок фазы s , J_{TR}^s — поток тепла, выделяющегося в процессе роста фазы s , ρ_j — средняя концентрация j -компонента на подложке (или в паре), χ^s — коэффициент, зависящий от формы островков, q^s — теплота химической реакции, выделяющаяся при росте островков фазы s на одну молекулу фазы s , $|g_{D_j}|$ и $|g_T|$ — соответственно мощности потоков j -компонента и тепла, n_1 и n_2 — показатели степени затухания.

В работах [92, 93] развит метод, позволяющий решать системы подобного типа путем сведения системы уравнений (4.21)–(4.27) к однокомпонентной системе [213]. Общее решение имеет вид (4.12)–(4.18), в котором все величины, т.е. критический и средний радиусы, плотность и функции распределения островков, относятся к какой-нибудь фазе s , а кинетические константы, входящие в законы изменения среднего и критического радиусов островков от времени, A'_p заменяются обобщенными величинами A_{TP}^{os} . Значения этих констант приведены в работах [92, 93] для всех случаев тепло-массопереноса, которые могут реализоваться в процессе эволюции ансамблей островков. Для примера здесь приводится только значение A_{TP}^{os} , когда основным механизмом является поверхностная диффузия адатомов, а тепло распространяется вдоль поверхности подложки. В этом случае

$$A_{TR}^{os} = \frac{27 D_s^{os} \sigma^s n_0 K_{sb} I T_0^s (w_0^s)^2 \psi_1(\theta)}{32 [D_s^{os} n_0 (q^s)^2 \ln(H/R_1^s) + K_{sb} \lambda_{\text{eff}} k_B (T_0^s)^2]}, \quad (4.28)$$

где

$$D_s^{os} = \left(\sum_{j=1}^{n^s} \frac{(p_j)^2 \ln(\lambda_j/R_1^s)}{D_{aj} \rho_{j\infty}^s} \right)^{-1}$$

— обобщенный коэффициент поверхностной диффузии при $\lambda_{s,j} \gg R_1^s$; D_{aj} — коэффициент броуновской миграции адатомов j -компонента; $\psi_1(\theta) = 2(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-1}$, θ — краевой угол, остальные обозначения были приведены выше. Решение также показало [17], что на стадии ОС $N_{an} \sum_{s=1}^K q^s |g_D^s| = |g_T|$ и $n_1 = n_2$, т.е. мощности источников (стоков) всех фаз и тепла связаны друг с другом и изменяются во времени по одному и тому же закону. В противном случае процесс созревания нарушается. В работах [17, 92, 93] получены уравнения, позволяющие находить области сосуществования фаз в пространстве концентраций и температуры. На рисунке 15 приведен пример фазовой диаграммы эволюции островков двух фаз, являющихся химическими соединениями трех компонентов, один из которых входит в обе фазы одновременно.

Итак, в многокомпонентных системах условия квази-термодинамического равновесия распределяют вещество компонентов наиболее выгодным образом по фазам и определяют области сосуществования фаз, а действие поверхностного натяжения приводит к универсальному распределению по размерам островков существующих фаз. Отметим, что такое распределение возможно только при малых концентрациях компонентов, когда к протекающим в системе химическим реакциям может быть применен закон действующих масс.

Рассмотрим теперь ОС островков твердых растворов. Островки такого состава образуются, в основном, при росте пленок из расплавов, имеющих диаграмму типа "сигары" (рис. 3б). Разработкой теории ОС остров-

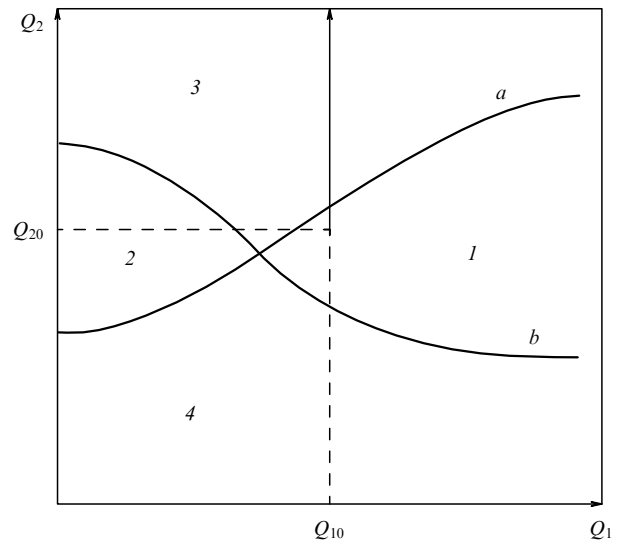


Рис. 15. Фазовая диаграмма эволюции двухфазной, трехкомпонентной дисперсной системы в проекции на плоскость Q_1, Q_2 : область 1 — фаза I, 2 — фаза II, 3 — фазы I и II, 4 — фаз нет; линии a и b — границы фаз; Q_{10} и Q_{20} — начальные количества компонентов. Стрелкой отмечена траектория эволюции системы при наличии источников второго компонента.

ков, растущих из бинарных расплавов подобного типа, занимались ряд авторов (см. ссылки в [5, 11, 17]). В частности, Вурхес [202] независимо от авторов работ [102, 103] описывает процесс созревания ядер новой фазы в бинарных расплавах с учетом того, что они растут за счет как диффузионных процессов, так и отвода скрытой теплоты кристаллизации в расплав. Отметим, что впервые гипотеза о неизотермическом ОС была высказана в работах [102, 103] и выведена система уравнений, описывающая эволюцию ансамбля островков и определяющая кинетическую диаграмму роста. В этих же работах показано, что в бинарных расплавах в процессе ОС образуются обобщенные диффузионно-тепловые поля. Такие поля являются следствием выделения в процессе роста островков теплоты кристаллизации, которая приводит к повышению температуры системы. Это, в свою очередь, ведет к изменению равновесных концентраций и коэффициентов диффузии атомов. При этом образуется сложная нелинейная связь между пересыщением и переохлаждением, с одной стороны, и распределением и скоростью роста островков, с другой. Более подробно эти вопросы изложены в монографии [17].

Теория ОС островков, растущих из расплавов эвтектического состава (рис. 3а), построена в работах [103, 110]. Оказалось, что в процессе эволюции ансамблей зародышей, растущих из раствора-расплава эвтектического состава, на стадии ОС рост зародышей происходит по механизму теплового ОС (см. раздел 4.3), т.е. только за счет снижения переохлаждения. Переохлаждение раствора-расплава становится единым для островков обоих компонентов, а их критические размеры и функции распределения оказываются связанными между собой и подобными друг другу. Установлено, что между некоторыми константами веществ (теплотой кристаллизации, поверхностным натяжением) имеются простые соотношения, позволяющие рассчитывать константы одного вещества через константы другого.

4.5. Созревание в неоднородных условиях

Под неоднородными обычно понимаются условия, при которых на подложке возможно возникновение макроскопических потоков вещества и тепла, являющихся следствием либо неоднородности подложки, либо неравномерности потоков вещества и тепла, поступающих на подложку. Еще в работе Лифшица–Слезова [193] было рассмотрено влияние границы кристалла на ОС ансамбля пор. Позднее в [88, 191] было показано, что если зародыши новой фазы находятся на поверхности поликристалла, то границы зерен являются идеальными стоками, а межфазная энергия островков–подложка различна на разориентированных и соприкасающихся друг с другом зернах. Поскольку граница зерен — идеальный сток, то к этой границе будет направлен поток адатомов, источниками которых являются островки, т.е. вблизи границы островки будут растворяться и возникнет зона, свободная от них. Закон изменения ширины этой зоны во времени таков:

$$\xi(t) \propto t^{3/8}.$$

При исследовании ОС островков на зернах разной ориентации оказалось, что вещество с одних зерен переcondensируется на другие, ориентация которых более выгодна как с точки зрения термодинамики, так и кинетики [17, 88, 191]. В работе [222] построена теория кристаллизации расплавов в неоднородных условиях. Конечность размеров систем, в которых происходит затвердевание расплавов, приводит к возникновению потоков вещества и тепла. Если вблизи границы в некоторый момент времени расплав переохлаждается и в нем происходит фазовый переход с образованием зародышей новой фазы, то вдали от нее расплав может быть еще перегрет. В слое, где произошло зарождение, может наступить стадия ОС. Однако при этом зона ОС будет находиться в условиях, совершенно отличных от условий, исследованных выше. Эти условия являются следствием неравномерного распределения потока тепла и вещества по системе. Анализ, проведенный в [222], позволил получить уравнение движения сплошной корки новой фазы, функции распределения по размеру, координате и составу зародышей для каждой фазы. Так, уравнение движения корки для каждой фазы $x^s(t)$ имеет вид

$$x^s = \sqrt{\frac{2\lambda^s a^s \chi}{L\rho^s(1-1/p)}} t^{(p-1)/2p}. \quad (4.29)$$

Здесь $\lambda = 2\sigma_{sL}T_k/(L\rho^s A_p^{1/p})$, L — скрытая теплота кристаллизации, ρ^s — плотность материала островков фазы s , χ — коэффициент температуропроводности расплава.

В работе [223] исследована поздняя стадия роста островков, получающихся на подложке химическим разложением многокомпонентных газов. Такой процесс выращивания пленок характерен для методов газотранспортного осаждения и MOCVD-метода. Как правило, пленки, получаемые такими методами, имеют неоднородные по площади подложки структуру и состав. В [223] получена система уравнений, описывающая процесс эволюции островковой пленки на стадии оствальдовского созревания в условиях, характерных для процесса газофазного осаждения. Решение данной системы позволило получить зависимости всех основных характеристик островковой пленки.

4.6. Эволюция свойств растущих пленок на стадии ОС
Хорошо известно, что свойства пленок, в основном, зависят от их состава. Именно состав определяет большинство электрофизических, оптических, прочностных и других свойств. Понять, как протекает эволюция состава пленок, чтобы иметь возможность управлять им в процессе роста пленок, — одна из важнейших задач физики тонких пленок. В работах [102, 103] показано, что на стадии ОС между радиусом островков твердых растворов и их составом устанавливается взаимнооднозначная связь. В дальнейшем была построена строгая теория, описывающая эволюцию фазового состава на стадии ОС в ансамблях таких островков [224]. В частности, функция распределения островков по составу $\varphi(1/\rho_R, t)$ при источниках вещества с $0 \leq n < d/p$ имеет вид

$$\varphi\left(\frac{1}{\rho_R, t}\right) = N(t)\Delta(t)P_p(U). \quad (4.30)$$

Средний состав пленки изменяется в соответствии с законом

$$\bar{\rho}(t) = \frac{2\sigma_w\rho_{L0}(1+\gamma)}{k_B T(A_p^0 t)^{-1/p}}. \quad (4.31)$$

Здесь σ — удельная межфазная энергия границы островков–пар; ρ_{L0} — равновесная концентрация одного из компонентов, например A (рис. 3б) на линии ликвидуса, т.е. в жидкой или паровой фазе; γ — тангенс угла наклона прямой, связывающей линию ликвидуса и солидуса (рис. 3б). На рисунке 16 приведены зависимости состава островков от размера и от времени. В работе [224] исследована также и эволюция островков стехиометрических соединений и найдена функция, связывающая состав со свойствами пленок.

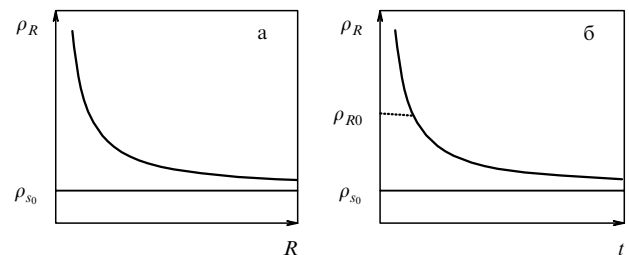


Рис. 16. Зависимости состава островков от размера (а) и состава островка от времени (б).

4.7. Управление ростом пленок на стадии ОС

Выше уже отмечалось, что независимо от методов получения пленки в процессе своего роста проходят ряд стадий, характерных для любого фазового перехода первого рода [225]: зарождение кластеров или островков новой фазы, их рост, коалесценцию и связанные с ней процессы (автокоалесценцию, взаимную корреляцию в расположении островков, миграцию и т.п.), оствальдовское созревание, образование сплошной пленки. Если процесс зарождения протекает при большом пересыщении, то плотность островков новой фазы и степень заполнения подложки будут высокими и стадии, следующие за зарождением, могут не наступить. При этом и

состав, и структура будут определяться процессами зарождения, которые, как показано выше, имеют сложную нелинейную природу. Поэтому управлять параметрами роста пленки проще всего на стадии ОС, когда зарождение новых островков не происходит, а сплошная пленка еще не образовалась. Возможность управления основана на том, что на этой стадии ансамбль островков новой фазы вступает в своеобразное взаимодействие с обобщенными диффузионно-тепловыми полями, образующимися на поверхности подложки, и потоками атомов, падающих на нее. При этом асимптотическое распределение островков по размерам и их состав не зависят от начального распределения, а зависят от механизма массо- и теплопереноса, реализующегося в процессе роста островков, и от интенсивности поступления вещества и тепла к подложке.

Развитая в [17, 98] теория рассматривает все существующие на сегодняшний день методы управления ростом пленок и предлагает общий к ним подход. Суть этого подхода заключается в подборе зависимости температуры от времени или степени изменения мощности источников атомов, поступающих на подложку. Обычно экспериментаторы и технологи не меняют этих параметров, а если и меняют, то случайным образом. Рассмотрим на примере однокомпонентных систем возможность управления структурой сплошных пленок с помощью управления эволюционными процессами, происходящими в ансамблях островков.

Пусть, например, островки имеют цилиндрическую форму и кинетика их роста определяется процессами встраивания атомов независимо от того, осуществляется массоперенос в объемной фазе или на поверхности подложки. Предположим, что рост островков происходит в изотермических условиях в процессе вакуумного напыления. В [17] показано, что при размерах островков

$$\bar{h} \approx \frac{l_0(k_B T)^{1/2} \tau_r}{n_0 w (2\pi m)^{1/2}}, \quad (4.32)$$

где \bar{h} — средняя высота островка, l_0 — параметр решетки подложки, $n_0 = 1/l_0^2$, m — масса одного атома, будет происходить смена механизмов массопереноса. Если высота островков в ансамбле $h < \bar{h}$, то перенос массы, в основном, осуществляется путем поверхностной диффузии, а при $h > \bar{h}$ — диффузией в газовой фазе.

В зависимости от структуры и состава подложки время жизни τ_r может изменяться в широких пределах. Как следует из (4.32), это может привести к смене механизмов массопереноса. Так, если один и тот же ансамбль островков находится при той же самой температуре, но на разных подложках, величина τ_a , а соответственно и высота \bar{h} будут различными. При сильном взаимодействии адатомов с подложкой величина τ_a будет большой, соответственно большой будет и высота \bar{h} , при слабом взаимодействии адатомов с подложкой величина \bar{h} будет малой. Если высота островков в ансамбле на обеих подложках равна, например, h_a , то на подложке с сильной связью между адатомами и подложкой она может быть $h_a < \bar{h}$, при этом будет реализован механизм поверхностной диффузии, а на подложке со слабой связью та же высота будет $h_a > \bar{h}$, т.е. реализуется механизм диффузии в паровой фазе. Это приведет к тому, что островки в ансамбле, находящемся в условиях поступления на подложку

постоянного во времени потока вещества, т.е. показатель степени затухания которого $n = 1$, будут распределены по размерам совершенно различным образом. Действительно, если реализуется механизм поверхностной диффузии, то источники с показателем $n = 1$ являются сильными. При этом функция распределения островков по размерам определяется стадией зарождения, а пленки растут мелкоблочными. Размер и состав блоков почти одинаковые. Для случая, когда в ансамбле островков реализуется механизм диффузии в паровой фазе, источники с тем же показателем $n = 1$ будут слабыми. Это приведет, в частности, к функции распределения вида (4.17), а плотность источников будет убывать во времени.

Если источники вещества слабые, то кроме распределения островков по размерам будет и распределение их по составу. Однако если необходимо получить большие размеры кристаллитов или задать одну, наиболее энергетически выгодную ориентацию островков, то необходимо использовать слабые источники вещества. В принципе, нет теоретических ограничений на размер кристаллитов, так как при $t \rightarrow \infty$ все неравновесные островки должны раствориться. Необходимо лишь специальным образом подобрать источники вещества, но этот процесс может быть длительным.

Подобным образом на процесс роста влияют и стоки тепла, так как на стадии остальдовского созревания они связаны с потоками вещества. Если один и тот же ансамбль островков находится на поверхности одной и той же подложки, но при разных температурах, то из [17] следует, что может произойти смена механизмов массопереноса. Это связано с сильной зависимостью \bar{h} от температуры подложки: $\bar{h} \propto \sqrt{T} \tau_a$, где $\tau_a = \tau_0 \exp(W'a/k_B T)$. При низких температурах, как правило, в ансамбле будет преобладать механизм поверхностной диффузии, а при высоких — механизм диффузии в паровой фазе.

Возможности управления эволюцией ансамблей островков, растущих из растворов, ограничены. Это связано со сложностью регулирования потоков компонентов, которые находятся в том же самом растворе, что и подложка, — раствор и подложка представляют собой единое целое. При изменении температуры раствора одновременно меняется и температура подложки, а при постоянной температуре на подложку поступает постоянный поток вещества, так как объем раствора, как правило, значительно превышает объем островковой пленки. Выше было показано, что для того, чтобы процесс ОС в этом случае имел место, необходимо вращать подложку параллельно плоскости раствора с некоторой частотой ω . Подробно эта методика изложена в [17, 226]. При выращивании пленок из расплавов необходимо учитывать, что на смену роста островков влияние оказывает и толщина подложки [17, 109].

Более подробные выводы можно найти в работах [5, 11, 17, 109, 226]. Там же приведены и результаты по управлению ростом пленок из бинарных и многокомпонентных расплавов. В [229] рассмотрены некоторые особенности роста нитевидных и послойно растущих пленок, а в [227] — возможности управления ростом пленок путем изменения давления инертного газа в камере роста. В [17, 224, 226] определены области сосуществования фаз в многокомпонентных дисперсных системах на поверхностях твердых подложек, форми-

рующиеся в процессе эволюции островковых пленок. Подобный подход может быть использован для получения пленок из полупроводниковых и сверхпроводящих материалов заданного химического состава.

В [17, 93, 98, 228] приведены зависимости времени образования сплошных структур и толщины сплошных пленок от мощности потоков вещества.

4.8. Сравнение с экспериментом

Впервые корректно сопоставление экспериментальных и теоретических результатов было проведено в работе [228] на примере эволюции островковых пленок золота на (100)-поверхности монокристалла NaCl. В результате был определен механизм транспорта массы, а также коэффициент поверхностной гетеродиффузии адатомов золота. В дальнейшем исследования по ОС однокомпонентных островковых пленок проводились многими исследователями [17, 88, 191]. Благодаря полученным результатам удалось определить коэффициенты поверхностной гетеродиффузии для различных веществ на разных подложках.

Экспериментальные исследования эволюции ансамблей островков на стадии созревания не только являются источником уникальной информации о механизмах массопереноса на поверхности таких кинетических констант, как коэффициенты диффузии и граничной кинетики, но и позволяют прогнозировать конкретные технологические условия получения сплошных пленок заданной структуры и состава.

В серии работ, ссылки на которые можно найти в [5, 11, 17], были поставлены эксперименты по исследованию процессов ОС островков ряда многокомпонентных соединений A^2B^6 и, в частности, пленок селенида кадмия (CdSe), оксида кадмия, пленок керметов (Cr_2Si_3 и SiO_2) и пленки нитрида титана (TiN). Кроме того, в [229] были обработаны экспериментальные результаты, полученные при конденсации пленок соединений A^4B^6 , в частности теллурида свинца (PbTe), а в работе [230] был исследован процесс ОС многокомпонентных островков соединений, образующихся при конденсации пленок высокотемпературных сверхпроводников. На рисунке 17 представлены экспериментальные и теоретические зависимости изменения со временем средней высоты и среднего радиуса островков. Подробное сравнение теоретических и экспериментальных функций распределения островков по размерам проведено в [17]. Там же содержатся подробные сведения о методике получения островковых пленок этих соединений и обработке экспериментальных исследований данных на стадиях ОС.

Что касается экспериментального исследования ОС зародышей, растущих из растворов-расплавов, то первые экспериментально процесс созревания ядер новой фазы в объеме однокомпонентных расплавов наблюдали Вурхес и Гликсман [201] на примере кристаллизации белого фосфора (α -Ph). Они подтвердили найденный в [107] закон изменения среднего радиуса ядер новой фазы во времени, т.е. что $R^3 \propto t$. В [231] на примере роста пленок твердых растворов $Bi_{12}Ti_xSi_{1-x}O_{20}$ были исследованы процессы созревания ансамблей островков в растворах-расплавах, в частности все стадии роста пленок этого раствора от зарождения до образования сплошных структур. Изучение проводилось на сингулярных, вицинальных и атомарно-шероховатых гранях монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, обладающих кубической симметрией.

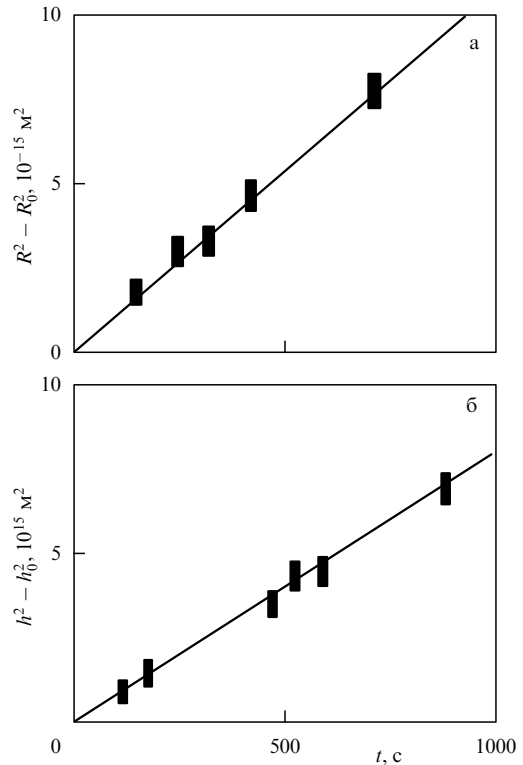


Рис. 17. Зависимости изменения среднего радиуса (а) и средней высоты (б) островков CdSe на стадии ОС от времени.

Анализ результатов, полученных на сингулярных гранях монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, показал, что на определенной стадии образующиеся островки твердого раствора вступают в стадию созревания. В [231] был подтвержден теоретический вывод о том, что процессы созревания ансамблей островков, растущих из больших объемов растворов-расплавов, могут протекать только в диффузионных слоях, толщины которых δ_D удовлетворяют соотношению $\delta_D \geq \bar{R}$. Так, в частности, средние размеры островков твердых растворов $Bi_{12}Ti_xSi_{1-x}O_{20}$ были порядка $\bar{R} \sim 10^{-4}$ м и процесс их созревания наблюдался только в том случае, когда толщина диффузионного пограничного слоя имела то же значение, что соответствовало частоте вращения подложки $\omega = 0,3 \text{ c}^{-1}$. Если частота вращения подложки изменялась так, что $\delta_D < \bar{R}$ или $\delta_D \gg \bar{R}$, то процесс оствальдовского созревания не наблюдался.

5. Образование и рост сплошных структур

Существующие на сегодня методы выращивания пленок условно можно разбить на три большие группы. Первая — методы выращивания из газовой фазы, к которым относятся методы ионно-плазменного напыления, МВЕ-метод, лазерное напыление, вакуумное напыление из пара, методы газотранспортных реакций, МOCVD-метод [17]. Вторая — методы получения пленок через промежуточный слой твердой фазы, т.е. твердофазная эпитаксия [232]. Третья — методы получения пленок из растворов-расплавов, т.е. жидкофазная эпитаксия [17, 233]. Описанные выше теоретические положения охватывают эти три группы. С их помощью можно понять рост пленок любых систем и получаемых любым из указанных выше методов.

Главная цель тонкопленочных технологий — получение сплошных пленочных структур⁵ заданных состава, толщины и структуры. В зависимости от сферы применения пленки могут быть аморфными, поликристаллическими или эпитаксиальными (монокристаллическими). Поликристаллические пленки, как правило, образуются на неориентирующих подложках или на ориентирующих, но в условиях, далеких от равновесия. Для получения аморфных, т.е. замороженных, метастабильных структур необходимо использовать специальные методики создания высоких пересыщений или переохлаждений. Вопрос о том, что является главным ориентирующим фактором роста, остается на сегодня открытым. Считается, что необходимое условие для роста ориентированных структур — близость параметров решетки подложки и пленки (обычно достаточно, чтобы это различие между ними не превышало 15%). Однако это далеко не достаточное условие, так как островки новой фазы участвуют в различных эволюционных процессах. Определить, который из них оказывает основное влияние на ориентацию, достаточно сложно. Ниже рассмотрены лишь некоторые модели ориентированного роста.

5.1. Послойный рост сплошных структур

Начиная с классической работы [56], в которой были заложены основы TLK-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 инициирующие рост кристалла центры присутствуют на поверхности изначально), то в последних основное внимание уделяется процессам образования зародышей новой фазы и их дальнейшей эволюции.

Такое различие прежде всего связано с тем, что кристаллы растут из собственного пара, раствора или расплава, а рост пленок осуществляется на инородных по отношению к ним подложках. В зависимости от условий роста время, в течение которого образуется сплошная пленка, степень заполнения подложки и толщина пленки оцениваются либо исходя из формулы Колмогорова [75], либо (если срастание пленки происходит на стадии ОС) по формулам работ [17, 93]. После того как подложка покрылась слоем материала пленки, ее рост будет протекать по тем же законам, что и рост кристаллов [3, 61]. Если поверхность блоков новой фазы представляет собой гладкую плотноупакованную монокристаллическую поверхность, то следующий слой пленки будет снова образовываться за счет зарождения на нем зародышей. В дальнейшем эти зародыши будут расти, заполняя послойно поверхность. Каждый блок при этом играет роль своеобразной затравки кристалла. Поскольку таких затравок на поверхности много, то при высоких пересыщениях может нарушиться ориентированный рост. Границы блоков, выходы винтовых дислокаций и иных линейных дефектов могут служить источниками образования двумерных зародышей. Для ориентированного роста необходимо, чтобы новые зародыши не образовывались, а рост пленки протекал посредством последовательного присоединения атомов к этим дефек-

там. Если поверхность пленки представляет собой шероховатый на атомарном уровне слой наподобие шероховатой поверхности кристаллов, то каждая точка такой поверхности может служить местом присоединения атомов и пленка будет расти и в неблагоприятных условиях.

В работе [234] предложена оригинальная методика получения высокоориентированных пленок. Как правило, такие пленки получают при повышенных температурах (для обеспечения нужной подвижности адатомов) в условиях, близких к равновесию. Например, пленки CdTe обычно выращивают при температурах подложки порядка 800 К. В данной же работе описана методика получения эпитаксиальных пленок при температуре 228 К. Причем изменение температуры подложки как в большую сторону, так и в меньшую приводило к ухудшению структуры пленок. В работе [235] предполагалось, что такое ориентирование связано с движением островков как целого за счет солитонного механизма переноса атомов, исследованного в работе [118]. Однако есть и другое объяснение, связанное с двумерным слоем жидкости на поверхности подложки, образующегося или сразу, или за счет возникновения жидких капель CdTe непосредственно у поверхности подложки. Повышение температуры подложки приводит к разрушению этого двумерного слоя, а ее понижение — к созданию большого переохлаждения и нарушению стадии ОС. При дальнейшем понижении температуры начинают расти аморфные пленки.

5.2. Рост на вицинальных поверхностях

В работах [6, 231, 236–238] установлено, что линейные дефекты оказывают существенное влияние на механизм гетероэпитаксиального роста пленок. Так, в [231] на примере $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_x\text{Si}_{i-1}\text{O}_{20}$ показано, что в зависимости от ориентации граней подложки существенно меняется механизм роста пленки, и это связывалось с наличием на подложке ступеней, имеющих ориентацию, отличную от ориентации сингулярной грани. Такие ступени при определенных условиях приводили к образованию сигарообразных структур, оказывающих большое влияние на дальнейший ориентированный рост пленки. Аналогичные эффекты наблюдаются и для других материалов, в частности при росте YBa_2Cu_3 на вицинальном MgO [236]. Вопрос о том, что именно элементы рельефа подложки и, в частности, ступени являются ориентирующими центрами растущих пленочных структур, поднимался на качественном уровне во многих работах.

В [239] эта проблема была исследована количественно. Основные идеи, изложенные в [239], заключаются в следующем. Поскольку вицинальная поверхность представляет собой эшелон параллельных ступеней, разделенных террасами одинаковой ширины, то осаждающиеся на эту поверхность атомы с большей вероятностью адсорбируются у ступени, чем на террасах. Далее происходит образование островков новой фазы, причем их плотность на ступенях существенно выше, чем на гладких участках подложки. Это связано с тем, что ступень является эффективным стоком адатомов, и с тем, что ступени и другие дефекты обычно понижают работу образования критического зародыша [6].

Отметим, что процесс зарождения на ступени сильно зависит от ее высоты. Увеличение высоты ступени приводит не только к более интенсивному зародыше-

⁵ Если для каких-либо целей необходимо получить островковые структуры, то необходимо прекратить рост пленки на этой стадии.

образованию на ней, но и к увеличению ее способности ориентировать новую фазу. В частности, в ряде работ [4, 6, 12] 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 $(1-2)h$, где h — высота ступени, то растущий конденсат будет ориентированным (при этом скорость зарождения на гладких участках подложки должна быть достаточно низкой). В дальнейшем островки, находящиеся у ступеней, коалесцируют и образуют декорированные ступени, названные в [239] "сигарами", поскольку такие образования вытянуты вдоль первоначальных ступеней подложки. Эти "сигары" ориентированы в соответствии с ориентацией подложки. Если теперь подобрать внешние источники атомов таким образом, чтобы все неориентированные островки на террасах растворились, а сигарообразные островки росли, то можно осуществить послыйный рост пленки в полном соответствии с послыйным ростом монокристаллов. В работе [239] такие расчеты были проведены и найдены необходимые условия для реализации этого механизма роста.

В большинстве работ поведение эшелона ступеней описывается на основе модели Маллинза [3, 61], в которой предполагается, что каждая точка кристаллической поверхности является источником или стоком атомов. Такое теоретическое представление можно применять лишь к несингулярным поверхностям, являющимся на элементарном уровне атомно-шероховатыми (см. раздел 2.1). Изменение макрорельефа этих поверхностей осуществляется механизмом нормального роста, точно так же, как и при оствальдовском созревании неограниченных островков. Если поверхности кристалла вицинальные, то теория Маллинза не применима. Этот факт был впервые отмечен в [240], однако в этой работе допущены некоторые математические неточности. В [239] были найдены решения уравнений эшелона ступеней в наиболее общем виде, описывающие рост как пленки, так и кристаллов. Оказалось, что при определенных условиях плотность сигар описывается уравнением типа Бюргерса

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \xi} - 2a\rho^{(1)} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \chi} - D_0 \frac{\partial^2 \rho^{(1)}}{\partial \chi^2} = 0, \quad (5.1)$$

где $\rho^{(1)}$ — первый член разложения безразмерной плотности сигар $\rho = \rho_c/\rho_0$ в ряд по малому параметру, ρ_0 — некоторое начальное значение плотности [239], ξ и χ — безразмерные переменные, связанные со временем t и координатой x , a — величина, зависящая от пересыщения; $D_0 = \chi \tanh r$; $r = 1/2\rho_0\lambda_0$; $\lambda_0 = \sqrt{D_a\tau}$; D_a — коэффициент диффузии адатомов. При малых значениях D_0 существенный вклад в амплитуду ρ может вносить следующий член разложения ρ по малому параметру [239]. При этом дисперсионные эффекты имеют большее значение, чем диссипативные. В этом случае плотность сигар описывается уравнением Кортевега – де-Фриза

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \xi} - 2a\rho^{(1)} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \chi} - b^2 \frac{\partial^3 \rho^{(1)}}{\partial \chi^3} = 0, \quad (5.2)$$

где $b = (r/2)^{3/2} \cosh^{-1} r$.

Проведенный в работе [239] анализ показал, что изменение рельефа растущей пленки (кристалла) полно-

стью определяется начальными условиями. В зависимости от начальных условий и некоторых констант могут образовываться ударные волны треугольной формы, кинки, солитоны, кноидальные волны и т.д. Все они через определенное время начнут расплываться под действием диффузии. Сам факт возникновения фонового решения и солитонов, а также их количество, тоже зависят от начальных условий. Тем не менее в подавляющем большинстве случаев шероховатость пленки в процессе ее роста вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться, что позволяет управлять этой величиной. Данный подход существенно обобщает кинематическую теорию [3, 61], в которой поток ступеней предполагался зависящим только от их плотности. На самом деле, как следует из [239], поток ступеней зависит еще от первой и второй производных плотности ступеней.

На основе этого подхода в [239] была предложена методика выращивания хорошо ориентированных пленок различных соединений, в частности алмазоподобных. Для этого вначале интенсивность потока атомов необходимо держать достаточно высокой для обеспечения зарождения новой фазы на ступенях, затем при $t_1 < t < t_2$ интенсивность должна уменьшаться степенным образом: $g(t) = g_0 t^{-k} = g_0 t^{-(p+1)/2p}$, далее величину $g(t)$ можно зафиксировать на постоянном уровне (настолько низком, чтобы не было нового зарождения). На рисунке 18 представлен общий вид закона изменения потока напыляемых атомов, при котором может реализоваться послыйный механизм роста сплошных пленок.

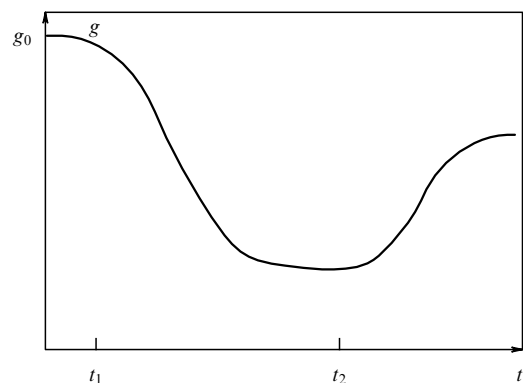


Рис. 18. Общий вид закона изменения потока атомов, при котором может реализоваться послыйный механизм роста сплошных пленок.

5.3. Эволюционные процессы в сплошных пленках

Внутри сплошных пленок под воздействием внешних факторов возможно протекание разнообразных процессов. Это связано с тем, что система подложка – пленка является существенно неравновесной. Такая неравновесность есть следствие напряжений, имеющихся в пленке и подложке. При наличии надлежащего механизма переноса массы эти напряжения релаксируют, что приводит к потере сплошности пленки [88, 241]. Кроме того, в поликристаллических пленках, зерна которых напряжены различным образом, могут происходить процессы рекристаллизации. Строгая теория таких процессов в настоящее время не построена, однако все эти процессы в той или иной степени можно отнести к фазовым переходам первого рода.

Если пленка является твердым раствором, то внутри нее могут протекать процессы распада пленки на составляющие компоненты с выделением зародышей новой фазы и последующей их эволюцией, причем они будут протекать точно по тем же законам, которые были описаны выше, необходимо только правильно подбирать соответствующие коэффициенты. В многокомпонентных пленочных системах возможны твердофазные реакции, приводящие к образованию новых соединений. При этом, если в результате реакций будет иметь место выделение газов, то пленки будут содержать поры [242].

6. Заключение

В настоящем обзоре изложены все основные современные теоретические концепции и экспериментальные результаты, описывающие как процессы зарождения новой фазы и ее последующую эволюцию, так и процессы роста пленок в целом. Изложение материала проведено с позиций классического и полевого подходов, позволяющих с единой точки зрения подойти к исследованию процессов на поверхности подложек и в окружающем объеме при осаждении пленок из газовой, жидкой, аморфной и твердых фаз. Вне поля нашего внимания остались процессы деградации пленок под влиянием упругих напряжений. Не рассматривалось влияние зарядов и электромагнитных воздействий на процессы роста тонких пленок, поскольку на сегодняшний день теоретические модели в этой области находятся еще в зачаточном состоянии. По-видимому, будущий прогресс как в теоретическом описании, так и в практическом приложении лежит именно в этой области. Дальнейшего развития требует теория зарождения многокомпонентных систем. Построение строгой теории, позволяющей заранее рассчитывать состав образующихся пленок, еще далеко от завершения. Серьезного исследования требует теория перехода пар–жидкость–кристалл с учетом изменения внутренней симметрии. Особый интерес представляет объяснение причины возникновения столь разнообразных структур при росте пленок из расплавов эвтектического состава. Изложенные в обзоре подходы — лишь начало к созданию замкнутой концепции этого явления.

Можно сказать, что фронт исследований физики поверхности и процессов образования на ней новой фазы необычайно широк. Авторы данного обзора надеются, что их публикация поможет читателям составить правильное представление об этих процессах и быстрее войти в круг описанных проблем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-32396, 98-03-32791) и фонда "Интеграция" (грант № 987).

Список литературы

- Трофимов В И, Осадченко В А *Рост и морфология тонких пленок* (М.: Энергоатомиздат, 1993)
- Lewis B, Anderson J C *Nucleation and Growth of Thin Films* (New York: Academic Press, 1978)
- Чернов А А, в кн. *Современная кристаллография* (Ред. Б К Вайнштейн) Т. 3 (М.: Наука, 1980) с. 7
- Kern R, Lay G L, Metois J J *Curr. Top. Mater. Sci.* **3** 139 (1979)
- Kukushkin S A, Osipov A V *Prog. Surf. Sci.* **51** 1 (1996)
- Шефтал Р Н, в сб. *Рост кристаллов* Т. 10 (М.: Наука, 1974) с. 48
- Stoyanov S, Kashchiev D *Curr. Top. Mater. Sci.* **7** 69 (1981)
- Venables A, Spiller G D T, Hanbucken M *Rep. Prog. Phys.* **47** 399 (1984)
- Reichelt K *Vacuum* **38** 1083 (1988)
- Neddermeyer H *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* **16** 309 (1990)
- Кукушкин С А, Осипов А В *Хим. физика* (9) 15 (1996)
- Хирс Д, Паунд Г *Испарение и конденсация* (М.: Металлургия, 1966)
- Палатник Л С, Папилов И И *Эпитаксиальные пленки* (М.: Наука, 1971)
- Александров Л Н *Кинетика образования и структуры твердых слоев* (Новосибирск: Наука, 1972)
- Трусов Л И, Холмянский В Л *Островковые металлические пленки* (М.: Металлургия, 1973)
- Комник Ю Ф *Физика металлических пленок* (М.: Атомиздат, 1979)
- Кукушкин С А, Слезов В В *Дисперсные системы на поверхности твердых тел* (СПб: Наука, 1996)
- Abraham F F *Homogeneous Nucleation Theory* (New York: Academic Press, 1974)
- Фольмер М *Кинетика образования новой фазы* (М.: Наука, 1986)
- Лушников А А, Сутугин А Г *Усп. химии* **45** 385 (1976)
- Binder K, Stauffer D *Adv. Phys.* **25** 343 (1976)
- Katz J L *Pure Appl. Chem.* **64** 1661 (1992)
- Бойко В Г и др. *УФН* **161** 77 (1991)
- Олемской А И, Коплык И В *УФН* **165** 1105 (1995)
- Dash J G *Films on Solid Surfaces* (New York: Academic Press, 1975)
- Eckertova L *Physics of Thin Films* (New York: Plenum Press, 1986)
- Zhdanov V P, Kasemo B *Surf. Sci. Rep.* **20** 111 (1994)
- Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
- Walton D J *Chem. Phys.* **37** 2182 (1962)
- Lewis B, Cambell D S J *Vac. Sci. Technol.* **4** 209 (1967)
- Zinsmeister G *Thin Solid Films* **2** 497 (1968)
- Скрипов В П, Скрипов А В *УФН* **128** 193 (1979)
- Митлин В С *ЖЭТФ* **97** 1826 (1989)
- Langer J S *Ann. Phys.* (N.Y.) **41** 108 (1967)
- Fisher M E *Physics* **3** 255 (1967)
- Чернов А А *ЖЭТФ* **53** 2090 (1967)
- Furukawa H *Adv. Phys.* **34** 703 (1985)
- Kozak J J *Adv. Chem. Phys.* **40** 229 (1979)
- Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State* (Berlin, New York: Springer, 1995)
- Байдаков В Г *Перегрев криогенных жидкостей* (Екатеринбург: УрО РАН, 1995)
- Зломанов В П *P–T–x диаграммы двухкомпонентных систем* (М.: МГУ, 1980)
- Русанов А И, Куни Ф М, Щекин А К *Коллоидн. журн.* **49** (2) 309 (1987)
- Зельцер А С, Соболева Т К, Филиппов А Э *ЖЭТФ* **108** 356 (1995)
- Gleiser M, Heckler A F *Phys. Rev. Lett.* **76** 180 (1996)
- Lam P M, Bagayoko D *Physica A* **223** 413 (1996)
- Shi F G, Seinfeld J H *Mater. Chem. Phys.* **37** 1 (1994)
- Shi F G *Scr. Met. Mater.* **30** 1195 (1994)
- Katz J L, Spaepen F *Philos. Mag. B* **37** 137 (1978)
- Katz J L, Donohue M D *Adv. Chem. Phys.* **40** 137 (1979)
- Kuni F M et al. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **65** 71 (1996)
- Rusanov A I, Kuni F M, Shchekin A K *Adv. Coll. Interf. Sci. A* **7** 122 (1997)
- Куни Ф М, Гринин А П *Коллоидн. журн.* **46** (2) 460 (1984)
- Shi F G *Phys. Lett. A* **183** 311 (1993)
- Osipov A V *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **28** 1670 (1995)
- Osipov A V *Thin Solid Films* **227** 111 (1993)
- Баргон В, Кабрера Б, Франк Ф, в кн. *Элементарные процессы роста кристаллов* (М.: ИИЛ, 1959) с. 11
- Ландау Л Д, в кн. *В честь 70-летия А Ф Иоффе* Т. 2 (М.: Наука, 1969) с. 70
- Кан Д В *УФН* **91** 677 (1967)
- Джексон К, Ульманн Д, Хант Дж, в кн. *Проблемы роста кристаллов* (М.: Мир, 1968) с. 27
- Темкин Д Е, в сб. *Механизмы и кинетика кристаллизации* (Минск: Наука и техника, 1964) с. 86
- Лодиз Р А, Паркер Р Л *Рост монокристаллов* (М.: Мир, 1974)
- Кристиан Дж *Теория превращений в металлах и сплавах* (М.: Мир, 1978)

63. Liu X Y, Vennema P *Phys. Rev. B* **53** 2314 (1996)
64. Kreuzer H J *Surf. Sci.* **231** 213 (1990)
65. Эйринг Г, Лин С Г, Лин С М *Основы химической кинетики* (М.: Мир, 1983)
66. Жданов В П, Павличек Я, Кнор З *Поверхность* (10) 41 (1986)
67. Mittsev M A, Potekhina N D, Potekhin A Y *Surf. Sci.* **318** 217 (1994)
68. Левек Д, Вейс Ж Ж, Ансен Ж П, в кн. *Методы Монте-Карло в статистической физике* (Ред. К Биндер) (М.: Мир, 1982) с. 59
69. Knabbe E-A, Harsdorff M *Thin Solid Films* **57** 271 (1979)
70. Harsdorff M, Knabbe E A *Surf. Sci.* **86** 36 (1979)
71. Kashchiev D J. *Cryst. Growth* **40** 29 (1977)
72. Nieminen J A, Kaski K *Phys. Rev. A.* **40** 2096 (1989)
73. Bartelt M C, Evans J W J. *Phys. A* **26** 2743 (1993)
74. Pashley D W *Adv. Phys.* **14** 327 (1965)
75. Kukushkin S A, Sakalo T V *Acta Metall.* **41** 1237 (1993)
76. Shi G, Seinfeld J H, Okuyama K *Phys. Rev. A* **41** 2101 (1990)
77. Shizgal B, Barret J C J. *Chem. Phys.* **91** 6505 (1989)
78. Demo P, Kozisek Z *Philos. Mag. B* **70** 49 (1994)
79. Shneidman V A *Phys. Rev. A* **44** 2609 (1991)
80. Осипов А В *Металлофизика* **13** (8) 26 (1991)
81. Куни Ф М, Мелихов А А *ТМФ* **83** 274 (1990)
82. Осипов А В *ФТТ* **38** 2164 (1996)
83. Бренер Е А, Марченко В И, Мешков С И *ЖЭТФ* **85** 2107 (1983)
84. Kukushkin S A, Osipov A V J. *Phys. Chem. Solids* **56** 211 (1995)
85. Осипов А В *Металлофизика* **13** (11) 31 (1991)
86. Schmelzer J W P, Gutzow I, Schmelzer J J. *Coll. Interf. Sci.* **178** 657 (1996)
87. Слезов В В, Кукушкин С А *ФТТ* **38** 433 (1996)
88. Гегузин Я Е, Кагановский Ю С *Диффузионные процессы на поверхности кристалла* (М.: Энергоатомиздат, 1984)
89. Иевлев В М, Трусов Л И, Холмянский В А *Структурные превращения в тонких пленках* (М.: Металлургия, 1982)
90. Слезов В В, Сагалович В В *УФН* **151** 67 (1987)
91. Slesov V V *Phys. Rev.* **11** 1 (1995)
92. Кукушкин С А *ФТТ* **35** 1582 (1993)
93. Кукушкин С А *ФТТ* **35** 1597 (1993)
94. Кукушкин С А, Слезов В В *Хим. физика* **9** 563 (1990)
95. Sigsbee R A J. *Appl. Phys.* **42** 3904 (1971)
96. Chakraverty V K J. *Phys. Chem. Solids* **28** 2401 (1967)
97. Осипов А В *Поверхность* (5) 12 (1992)
98. Kukushkin S A *Thin Solid Films* **207** 302 (1992)
99. Жданов Г С *ФТТ* **26** 2937 (1984)
100. Потехина Н Д и др. *ФТТ* **19** 2078 (1977)
101. Wynblatt P, Gjostein N A *Acta Metall.* **24** 1165 (1976)
102. Кукушкин С А, Слезов В В *ФТТ* **29** 3657 (1987)
103. Кукушкин С А, Слезов В В *ФТТ* **30** 3416 (1988)
104. Гольман Е К и др. *ФТТ* **39** 204 (1997)
105. Кукушкин С А, Слезов В В *Поверхность* (2) 36 (1990)
106. Эллиот Р П *Управление эвтектическим затвердеванием* (М.: Металлургия, 1987)
107. Кукушкин С А *ФТТ* **27** 2987 (1985)
108. Kukushkin S A *Acta Metall.* **43** 715 (1994)
109. Kukushkin S A J. *Phys. Chem. Solids* **55** 779 (1994)
110. Кукушкин С А, Григорьев Д А *ФТТ* **38** 1262 (1996)
111. Кукушкин С А, Осипов А В *ФТТ* **39** 1464 (1997)
112. Mullins W W, Sekerka R F J. *Appl. Phys.* **34** 323 (1963)
113. Яшина Л В и др. *Неорганические материалы* **2** 208 (1997)
114. Kukushkin S A, Osipov A V *Phys. Rev. E* **53** 4964 (1996)
115. Вакуленко А А, Кукушкин С А *ФТТ* **40** 75 (1998)
116. Rubetz V P, Kukushkin S A *Thin Solid Films* **221** 267 (1992)
117. Kern R, Masson A, Métois J J *Surf. Sci.* **27** 483 (1971)
118. Kukushkin S A, Osipov A V *Surf. Sci.* **329** 135 (1995)
119. Frank F C, van der Merwe J H *Proc. R. Soc. London A* **198** 205 (1949)
120. Markov I, Karaivanov V D *Thin Solid Films* **65** 361 (1980)
121. Stowell M J, Hutchison T E *Thin Solid Films* **3** 41 (1969)
122. Logan R M *Thin Solid Films* **3** 59 (1969)
123. Halpern V J. *Appl. Phys.* **40** 4627 (1969)
124. Frankl D R, Venables J A *Adv. Phys.* **19** 409 (1970)
125. Farrelle J E, Valls O T *Surf. Sci.* **199** 586 (1988)
126. Осипов А В *Металлофизика* **12** (2) 104 (1990)
127. Осипов А В *Поверхность* (11) 116 (1989)
128. Kukushkin S A, Osipov A V J. *Chem. Phys.* **107** 3247 (1997)
129. Nieminen J A, Kaski K *Phys. Rev. A* **40** 2096 (1989)
130. Kikuchi R J. *Chem. Phys.* **47** 1653 (1967); **47** 1664 (1967)
131. Дубровский Г В *Поверхность* (3) 29 (1994)
132. Karunasiri R P U, Bruinsma R, Rudnick J *Phys. Rev. Lett.* **62** 788 (1989)
133. Xiao R M *Phys. Rev. E* **49** 4720 (1994)
134. Bales G S, Redfield A C, Zangwill A *Phys. Rev. Lett.* **62** 776 (1989)
135. Bernoff A J, Lichter S *Phys. Rev. B* **39** 10560 (1989)
136. Паташинский А З, Шумило Б И *ЖЭТФ* **77** 1417 (1979)
137. Varea C, Robledo A J. *Chem. Phys.* **75** 5080 (1981)
138. Ernzerhof M *Phys. Rev. A* **50** 4593 (1994)
139. Laaksonen A, McGraw R *Europhys. Lett.* **35** 367 (1996)
140. Найфе А Х *Методы возмущений* (М.: Мир, 1976)
141. Кукушкин С А, Осипов А В *ФТТ* **38** 443 (1996)
142. Scott P *Phys. Rev. A* **42** 7447 (1990)
143. Unger C, Klein W *Phys. Rev. B* **29** 2698 (1984)
144. Скрипов В П, Коверда В П *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (М.: Наука, 1984)
145. Осипов А В *ФТТ* **36** 1213 (1994)
146. Кукушкин С А, Осипов А В *ЖТФ* **65** 169 (1995)
147. Kukushkin S A, Osipov A V J. *Phys. Chem. Solids* **56** 831 (1995)
148. Русанов А И *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Л.: Химия, 1967)
149. Resh J et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 1551 (1989)
150. Myers-Beaghton A K, Vvedensky D D *Phys. Rev. A* **44** 2457 (1991)
151. Vlachos D G, Jensen K F *Surf. Sci.* **262** 359 (1992)
152. Gossmann H-J, Sinden F W, Feldman L C J. *Appl. Phys.* **67** 745 (1990)
153. Bartelt N C et al. *Surf. Sci.* **273** 252 (1992)
154. Wheeler A A et al. *Phys. Rev. B* **46** 2428 (1992)
155. Sedehi A, Meiksin Z H, Blachere J R *Thin Solid Films* **98** 49 (1982)
156. Outlaw R A, Heinbockel J H *Thin Solid Films* **123** 159 (1985)
157. Salik J J. *Appl. Phys.* **57** 5017 (1985)
158. Family F, Meaking P *Phys. Rev. Lett.* **61** 428 (1988)
159. Natori A, Fukuda M, Yasunada H J. *Cryst. Growth* **99** 112 (1990)
160. Van Leeuwen C, van der Eerden J P *Surf. Sci.* **64** 237 (1977)
161. Schneider M, Rahman A, Schuller I K *Superlattices Microstruct.* **7** 39 (1990)
162. Das Sarma S J. *Vac. Sci. Technol. A* **8** 2714 (1990)
163. Onody R N, Neves U P C J. *Phys. A* **29** L527 (1996)
164. Желудков В С, Инсепов З А *Поверхность* (9) 48 (1988)
165. Hrach R *Int. J. Electronics* **69** 55 (1990)
166. Kotrla M *Czech. J. Phys.* **42** 449 (1992)
167. Kardar M, Parisi G, Zhang Y C *Phys. Rev. Lett.* **56** 889 (1986)
168. Осипов А В *Поверхность* (4) 5 (1992)
169. Трофимов В И, Селиверстов Л А *ФТТ* **18** 3144 (1976)
170. Жданов Гл С, Коузова Т А *Изв. АН СССР. Сер. Физика* **50** 1569 (1986)
171. Буевич Ю А, Третьяков М В, Федотов С П *ДАН СССР* **321** 1005 (1991)
172. Нишанов В Н, Собянин А А *ФТТ* **34** 3390 (1992)
173. Blackman J A, Wilding A *Europhys. Lett.* **16** 115 (1991)
174. Bartelt M C, Evans J W *Phys. Rev. B* **46** 12675 (1992)
175. Bunde A *Phys. Rev. B* **59** 85 (1989)
176. Gates A D, Robins J L *Surf. Sci.* **116** 188 (1982)
177. Калинин И П, Алесковский В Б, Симашкевич А В *Эпитаксиальные пленки соединений А²В⁶* (Л.: ЛГУ, 1978)
178. Децик В Н и др. *ФТТ* **39** 121 (1997)
179. Osipov A V *Thin Solid Films* **231** 173 (1995)
180. Лушников А А, Пискунов В Н *Коллоидн. журн.* **28** (3) 475 (1978)
181. Jiang Yu J. *Phys. A* **29** 7893 (1996)
182. Fernandez-Barbero A et al. *Physica A* **230** 53 (1996)
183. Smilauer P *Contemp. Phys.* **32** 89 (1991)
184. Teffers G, Dubson M A, Duxbury P M J. *Appl. Phys.* **75** 5016 (1994)
185. Бельский В З *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М.: Наука, 1980)
186. Волощук В М *Кинетическая теория коагуляции* (Л.: Гидрометеоиздат, 1984)
187. Lorenz V *Cryst. Res. Technol.* **22** 869 (1987)
188. Dubrovskiy V G *Phys. Status Solidi B* **171** 345 (1992)
189. Kashchiev D *Surf. Sci.* **55** 477 (1976)
190. Трофимов В И *ФТТ* **17** 2478 (1975)

191. Гегузин Я Е, Кагановский Ю С *УФН* **125** 489 (1978)
192. Chakraverty В К *J. Phys. Chem. Solids* **28** 2413 (1967)
193. Лифшиц И М, Слезов В В *ЖЭТФ* **35** 479 (1958)
194. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
195. Wagner С Z. *Electrochem.* **65** 581 (1961)
196. Ardell А J *Acta Metall.* **20** 61 (1972)
197. Kahlweit М *Adv. Coll. Interf. Sci.* **5** 1 (1975)
198. Oriani R A *Acta Metall.* **12** 1399 (1964)
199. Cahn J W *Acta Metall.* **14** 83 (1966)
200. Voorhees P W *J. Stat. Phys.* **38** 231 (1985)
201. Voorhees P W, Cliksmann M E J. *Cryst. Growth* **72** 593 (1985)
202. Voorhees P W *Metall. Trans.* **21** 27 (1990)
203. Enomoto Y, Kawasaki K, Tokuyama M *Acta Metall.* **35** 915 (1987)
204. Tokuyama M, Kawasaki K *Physica A* **123** 386 (1984)
205. Margusee J A, Ross J J. *Phys. Chem. Solids* **78** 373 (1983)
206. Binder K *Phys. Rev. B* **15** 4425 (1977)
207. Venzl G *Phys. Rev. B* **31** 3431 (1985)
208. Nakahara A, Kawakatsu T, Kawasaki K *J. Phys. Chem. Solids* **95** 4407 (1991)
209. Schmelzer J, Moller J *Phase Transitions* **95** 261 (1992)
210. Псарев В И *ФММ* **21** 750 (1966)
211. Sherilov M P *J. Non-Cryst. Solids* **146** 1 (1992)
212. Лифшиц И М, Слезов В В *ФТТ* **1** 1401 (1959)
213. Кукушкин С А, Осипов А В *ЖЭТФ* **113** 2193 (1998)
214. Венгреневич Р Д *Изв. вузов, сер. Физика* (36) 93 (1981)
215. Олемский А И, Парипский А В *Изв. вузов, сер. Физика* (11) 122 (1978)
216. Келлерман Г Л, Шейкман А И, в кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем* (М.: Наука, 1987) с. 92
217. Ludwig F, Schmelzer J, Bartels J *J. Mater. Sci.* **29** 4852 (1994)
218. Marder M *Phys. Rev. A* **36** 858 (1987)
219. Heerman D W, Yixue L, Binder K *Physica A* **230** 132 (1996)
220. Любов В Я *Теория кристаллизации в больших объемах* (М.: Наука, 1975)
221. Воробьев А Н и др. *Высокоочищенные вещества* **3** 41 (1996)
222. Kukushkin S A, Grigor'ev D A *J. Phys. Chem. Solids* **59** 769 (1998)
223. Григорьев Д А, Кукушкин С А *ЖТФ* **68** 2195 (1998)
224. Кукушкин С А, Осипов А В *ЖТФ* **67** 112 (1997)
225. Палатник Л С, Фукс М Я, Косевич В М *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (М.: Наука, 1972)
226. Kukushkin S A *Thin Solid Films* **209** 2396 (1994)
227. Коропов А В, Сагалович В В *Поверхность* (5) 55 (1989)
228. Гегузин Я Е, Кагановский Ю С, Калинин В В *ФТТ* **11** 250 (1969)
229. Sakalo T V, Kukushkin S A *Acta Metall.* **42** 2803 (1993)
230. Гольман Е К и др. *Неорганические материалы* (в печати) (1999)
231. Кукушкин С А и др. *Кристаллография* **6** 1517 (1990)
232. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции* (Под. ред. Дж Поута, К Ту, Дж Мейера) (М.: Мир, 1982)
233. Бессолов В Н и др. *ЖТФ* **59** 1507 (1988)
234. Муравьева К К, Рубец В П *Изв. вузов, сер. Физика* (2) 41 (1992)
235. Беляев А П, Рубец В П, Калинин И П *ФТТ* **39** 382 (1997)
236. Norton M G et al. *J. Cryst. Growth* **114** 258 (1991)
237. Myers-Beaghton A K, Vvedensky D D *Phys. Rev. A* **42** 5544 (1990)
238. Алейнер А А, Сурис Р А *ФТТ* **34** 1525 (1992)
239. Kukushkin S A, Osipov A V *Thin Solid Films* **227** 119 (1993)
240. Барьяхтар В Г, Боровик А Е, Кагановский Ю С *Письма в ЖЭТФ* **47** 8 (1988)
241. Morozov N F, Paukshto M V, Tovstik P E *Proc. Int. Conf. and Exhib.: "Micro-Mat 97"* (Berlin, 1997) p. 218
242. Черемской П Г, Слезов В В, Бетехтин В И *Поры в твердом теле* (М.: Энергоатомиздат, 1990)

Thin film condensation processes

S.A. Kukushkin, A.V. Osipov

Institute of Machine Science

V.O. Bol'shoi prosp. 61, 199178 St. Petersburg, Russia

Tel. (7-812) 321-47 84

Fax (7-812) 321-47 71

E-mail: ksa@math.ipme.ru

The status of knowledge of phase nucleation and growth processes on a solid surface in one- and multicomponent systems is surveyed. The formation kinetics and subsequent evolution of phase islands are investigated. Models for film growth from vapour and solution-melt phases are analyzed which include island distribution in size, coalescence degree, orientation, morphological stability, etc. The Ostwald maturing of the ensembles of multicomponent islands of a new phase is considered for both the isothermal and non-isothermal cases and nonlinear effects involved in the growth of continuous structures are examined. The problem of controllable growth of new phase layers is discussed.

PASC numbers: **68.35.-p**, **68.18. + p**, **68.15. + e**, **81.15.-z**

Bibliography — 242 references

Received 17 March 1998, revised 28 April 1998