

УДК 621.793.1:621.315.592:536.423:544.723.2.023.2

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТУПЕНЕЙ РОСТА ПРИ ВАКУУМНОМ ОСАЖДЕНИИ

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

С использованием модифицированной модели сорбции Ленгмюра исследовано взаимодействие двух прямолинейных параллельных ступеней роста в условиях насыщения. Показано, что при сближении ступеней роста скорость их перемещения уменьшается, чем объясняется явление затрудненного слияния островков конденсата в процессах вакуумного осаждения в режиме послойного заполнения атомных слоев. Указана причина этого явления: наложение поверхностных диффузионных слоев, представляющих собой источник материала для питания ступеней роста. Выявлены особенности поверхностной диффузии и нуклеации при условиях, близких к условиям насыщения. Показано, что нуклеация островков нового атомного слоя при пересыщении и нуклеация островков пустых вакансий в слое, расположенном ниже, при условиях ненасыщения асимметричны. Полученные результаты могут быть использованы для развития технологии создания тонких пленок вакуумным осаждением.

Ключевые слова: модель сорбции Ленгмюра, поверхностная диффузия, нуклеация, ступени роста, конденсация.

В процессах вакуумного осаждения при небольших пересыщениях пара относительно подложки происходит послойное заполнение атомных слоев. Сначала возникают отдельные стабильные островки нового атомного слоя. Периферия каждого островка является ступенью роста. Атомы или молекулы пара, поступающие на подложку из паровой среды, преимущественно становятся адсорбатом. В процессе поверхностной миграции они случайно достигают ступени роста и закрепляются на границах островков, обеспечивая их рост. Исследованию процессов поступления атомов из паровой среды, формирования адсорбата, диффузионного взаимодействия адсорбата со ступенями роста посвящены многие работы (см., например, [1–3]). Однако взаимодействие ступеней роста не изучалось.

В ходе осаждения площадь островков нового атомного слоя в среднем увеличивается, небольшие островки сливаются друг с другом и с островками большего размера. В новом атомном слое создается структура, составленная из островков, разделенных узкими полосками атомного слоя, расположенного ниже. Такие структуры наблюдаются практически во всех экспериментах. Можно предположить, что окончательному слиянию крупных островков друг с другом и формированию сплошного атомного слоя что-то препятствует. Цель настоящей работы — установить причину, по которой окончательное слияние островков затруднено. Возникает предположение, что затрудненное слияние островков, по сути, является взаимодействием ступеней роста, основанным на особенностях диффузионного переноса вещества по поверхности конденсата. Отсюда следует вывод о необходимости исследования взаимодействия идеализированных ступеней роста в условиях их развития

по диффузионному механизму. В соответствии с этим в работе моделируется взаимодействие двух прямолинейных ступеней роста, расположенных на заданном расстоянии друг от друга, с использованием модифицированной модели сорбции Ленгмюра.

Модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки. В настоящей работе используется однослойная модель адсорбции, предложенная в [4] и последовательно развитая многими исследователями (см., например, [5]). Ранее с помощью этой модели были объяснены причины нестационарности в процессах формирования ультратонких композитов [6], определены условия роста нитевидных кристаллов [7], выявлены особенности обменных молекулярных процессов на поверхности жидкости [8], описано зарождение капиллярной конденсации на микроуровне [9], найдены параметры вакуумного осаждения, при которых имеет место эмиссия димеров с подложки [10]. Согласно работе [6] суть используемой модели заключается в следующем. Поверхность подложки представляет собой однородную решетку из вакансий адсорбции с характерным расстоянием между ними, соответствующим параметрам кристаллической решетки конденсата пара. Молекула пара, падающая на поверхность кристалла-подложки, закрепляется в одной из вакансий адсорбции с известной энергией адсорбции и мгновенно аккомодируется с поверхностью кристалла по температуре. В результате тепловых колебаний и флуктуаций колебаний решетки вакансий эта молекула может либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, что свидетельствует о поверхностной диффузии, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни молекулы до десорбции определяется по формуле Гиббса для случайных событий, связанных с преодолением некоторого определенного энергетического барьера, вычисляемого как сумма энергий связи с соседними атомами или молекулами исходя из текущей конфигурации “соседей”. Энергии связи вычисляются по поверхностной энергии или скрытой теплоте испарения либо по известным углам смачивания согласно гипотезе Юнга [11]. Более подробно модель и алгоритм расчетов, выполняемых с помощью созданной авторами данной работы компьютерной программы, описаны в [6, 12].

Особенности сорбционных процессов в условиях, близких к условиям насыщения. Перед началом исследований взаимодействия ступеней роста следует рассмотреть особенности сорбционных процессов в условиях, близких к условиям, при которых реализуется послойное заполнение атомных слоев. В момент запуска программы на первоначально чистую поверхность идеальной подложки с числом вакансий адсорбции $N_N = 70 \times 70$ и заданной температурой помещаются два идеально заполненных атомных слоя конденсата. Заполненная таким образом подложка, моделирующая идеальную кристаллическую грань, помещается в паровую среду с заданным давлением и температурой, равной температуре подложки. Степень насыщения S вычисляется как отношение давления пара к давлению насыщения используемого модельного вещества по температуре подложки. В качестве модельного вещества используется вода, свойства которой хорошо изучены, что упрощает расчеты. Выбор модельного вещества не является принципиальным, поскольку целью настоящей работы является не получение количественных результатов, а только качественное исследование неизвестного ранее явления. На подложке имеют место адсорбция молекул воды из паровой среды, их поверхностная миграция по внешнему молекулярному слою, стохастическая десорбция обратно в паровую среду. Также происходят отрыв молекул внешнего молекулярного слоя от ступеней роста, их переход в адсорбат и десорбция в паровую среду. Устанавливается динамическое равновесие сорбции, при котором на внешнем молекулярном слое присутствует переменное число молекул адсорбата N^+ и переменное число N^- недостающих в нем молекул. В ходе расчета этих процессов оба числа регистрируются. На рис. 1 приведены примеры таких расчетов при различных степенях насыщения. На рис. 1 видно, что зависимости количества молекул от времени при различных степенях насыщения неодинаковы. При степенях насыщения, близких к еди-

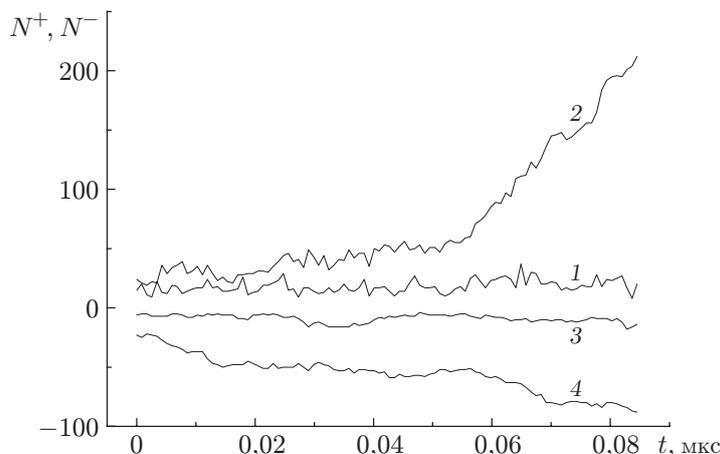


Рис. 1. Динамика количества молекул в зарождающемся слое N^+ (1, 2) и количества вакансий N^- (3, 4) в слое, подвергающемся оголению вакансий адсорбции, при различной степени насыщения:

1 — $S = 1,83$; 2 — $S = 1,88$; 3 — $S = 0,69$; 4 — $S = 0,23$

нице, параметры N^+ и N^- (кривые 1, 3) в среднем остаются постоянными, в то время как при степенях насыщения, значительно отличающихся от единицы, число N^+ растет (кривая 2), а число N^- убывает (кривая 4). Соответствующие фрагменты изображений подложки показаны на рис. 2. На рис. 2, б видно, что произошло формирование стабильных растущих островков нового молекулярного слоя, а на рис. 2, г — формирование стабильных расширяющихся островков пустых вакансий адсорбции во внешнем молекулярном слое. На рис. 2, а, в стабильные островки отсутствуют.

Аналогичные расчеты проводились для различных значений степени насыщения. Зависимость осредненных величин N^+ и N^- от времени показана на рис. 3. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Существует некоторый диапазон значений степени насыщения $S \approx 1$, в данном случае $S = 0,23 \div 1,88$, в котором конденсация и испарение отсутствуют. Имеют место только монотонное увеличение среднего количества адсорбата при увеличении степени насыщения и монотонное увеличение среднего количества пустых вакансий адсорбции при уменьшении степени насыщения.

2. При увеличении степени насыщения по мере приближения к границе указанного диапазона увеличивается вероятность формирования стабильных зародышей нового молекулярного слоя. Об этом свидетельствует случайный разброс точек N^+ . При степени насыщения $S > 1,88$ вероятность формирования стабильных островков нового слоя становится больше единицы, что означает начало устойчивой конденсации пара в новом и последующих молекулярных слоях.

3. При уменьшении степени насыщения по мере приближения к границе указанного выше диапазона монотонно увеличиваются количество и средние размеры нестабильных островков пустых вакансий адсорбции во внешнем молекулярном слое. При $S < 0,23$ островки становятся стабильными и начинается устойчивое испарение этого молекулярного слоя.

4. Для начала конденсации необходимо насыщение, менее чем в два раза превышающее равновесное, тогда как для начала испарения требуется уменьшение степени насыщения в четыре раза по сравнению с равновесным. Это свидетельствует о несимметричности процессов нуклеации островков конденсата и островков пустых вакансий адсорбции. Эта

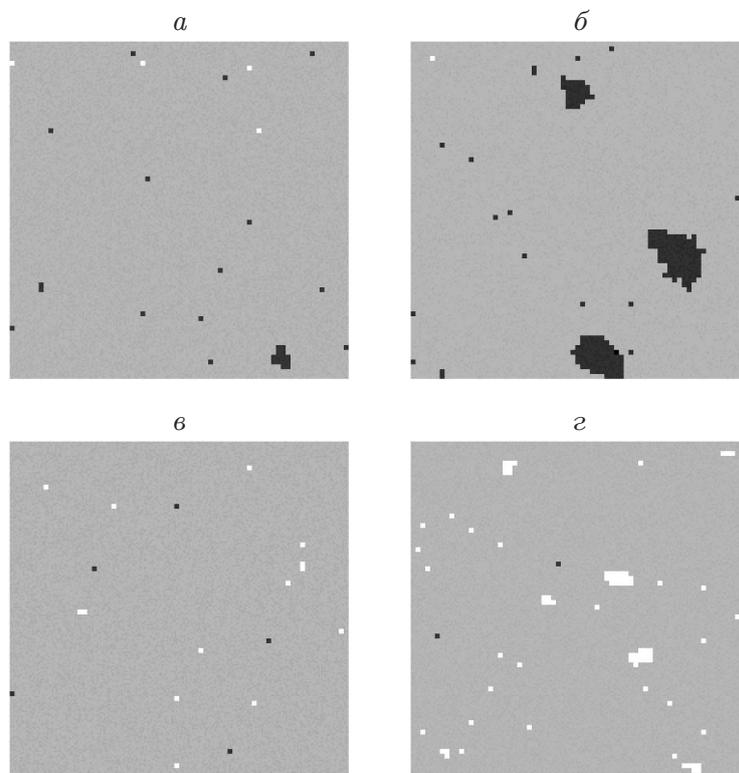


Рис. 2. Фрагменты изображений подложки с конденсатом при $t = 0,085$ мкс и различной степени насыщения:

a — $S = 1,83$; $б$ — $S = 1,88$; $в$ — $S = 0,69$; $г$ — $S = 0,23$; черный цвет — молекулы и островки нового молекулярного слоя, белый цвет — пустые вакансии и островки вакансий

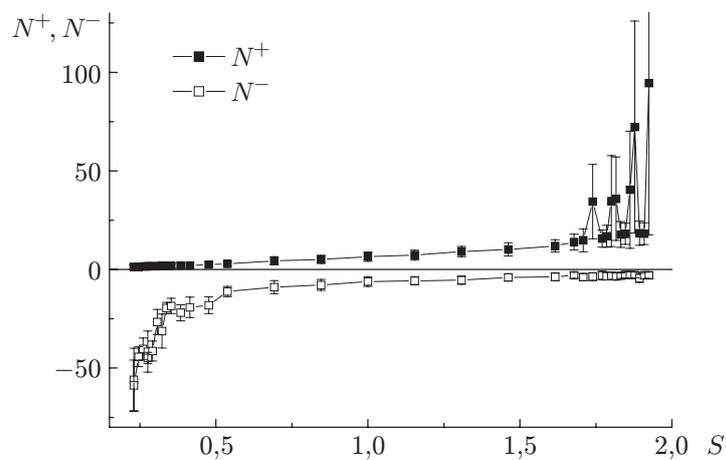


Рис. 3. Зависимость количества адсорбата в зарождающемся молекулярном слое конденсата (N^+) и пустых вакансий адсорбции в верхнем оголяющемся молекулярном слое (N^-) от степени насыщения при $t = 0,085$ мкс

несимметричность обусловлена следующими факторами. При формировании островков конденсата по диффузионному механизму присоединение следующей молекулы адсорбата происходит путем преодоления этой молекулой только энергетического барьера перехода в соседнюю вакансию адсорбции. При формировании островков пустых вакансий адсорбции для отрыва молекулы от края островка помимо преодоления барьера перехода в соседнюю вакансию адсорбции требуется также преодолеть энергию связи с ближайшими боковыми “соседями” данного молекулярного слоя.

5. Интервалы разброса значений N^+ и N^- при приближении к соответствующим границам областей начала конденсации и испарения неодинаковы. Большой разброс осредненных данных при условиях, близких к условиям начала конденсации, обусловлен тем, что скорость роста островков конденсата значительно выше скорости роста островков пустых вакансий адсорбции (кривые 2, 4 на рис. 1). Следовательно, испарение кристалла более затруднено по сравнению с ростом кристаллов в паровой среде.

6. В указанном диапазоне значений степени насыщения $S = 0,23 \div 1,88$ докритические нестабильные островки адсорбата нового слоя и островки пустых вакансий адсорбции появляются и исчезают. Расположенный ниже молекулярный слой остается в среднем полностью заполненным. Ступень роста прямолинейной формы моделирует стабильный островок конденсата нового слоя бесконечно большого размера, поэтому является стабильной и развивающейся во времени. Это позволяет проводить расчеты взаимодействия ступеней роста при степени насыщения $S \approx 1$.

Эволюция параллельных прямолинейных ступеней роста в условиях насыщения. На подложку искусственно наносятся три молекулярных слоя конденсата, затем в полосе шириной W из верхнего слоя удаляются молекулы. Проводится расчет эволюции конденсата на подложке при насыщении $S = 1,05$, $t = 0,027$ мкс. Время расчетов выбрано таким образом, чтобы изменение формы полосы пустых вакансий адсорбции было несущественным, однако достаточным для вычисления средней скорости нарастания слоя конденсата на подложке. На рис. 4 показана поверхность конденсата воды с заданной полосой во внешнем молекулярном слое в начальный момент времени и после осаждения в течение времени $t = 0,027$ мкс.

Поскольку процесс стохастический и разброс получаемых результатов велик, расчет при одном заданном значении ширины полосы пустых вакансий адсорбции проводился 10 раз и результат осреднялся. Ширина пустой полосы варьировалась в диапазоне $4 \div 67$

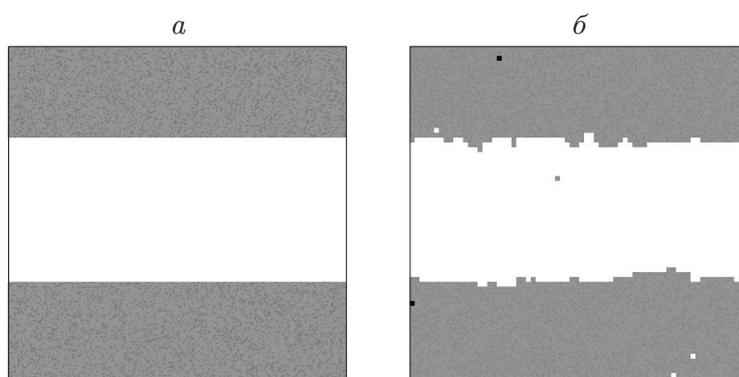


Рис. 4. Поверхность конденсата воды с заданной пустой полосой в верхнем молекулярном слое ($S = 1$, $W = 30$) в начальный момент времени (а) и при $t = 0,027$ мкс (б):

более темный цвет — молекулы, наиболее удаленные от подложки

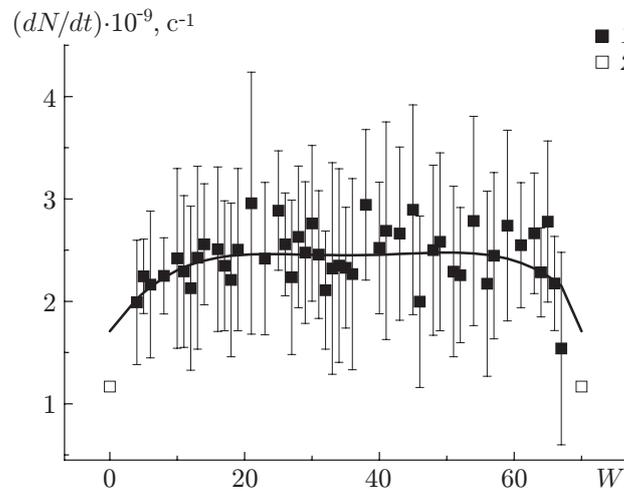


Рис. 5. Зависимость скорости заполнения нового молекулярного слоя от ширины полосы отсутствующих молекул при $S = 1$:

1 — осредненные значения, 2 — $p/2$, сплошная линия — аппроксимация полиномом четвертой степени p

вакансий адсорбции. Поскольку высота подложки составляет только 70 вакансий адсорбции, при ширине полосы более 35 вакансий адсорбции можно считать, что моделируется полоса адсорбата шириной $70 - W$. Результаты расчетов показаны на рис. 5. Видно, что при уменьшении ширины пустой полосы скорость ее заполнения уменьшается. При уменьшении ширины полосы адсорбата также происходит уменьшение скорости ее развития. При $W < 4$ расчеты проводить невозможно, поскольку возникают перемычки конденсата между противоположными ступенями роста, полоса превращается в серию островков пустых вакансий адсорбции. При $W > 67$ также невозможно проводить расчеты, поскольку образуются разрывы полосы конденсата и полоса превращается в серию островков адсорбата, которые исчезают.

Анализ результатов. Из анализа аппроксимационной кривой p на рис. 5 следует, что при сближении ступеней роста менее чем на 20 вакансий адсорбции скорость адсорбции, т. е. скорость перемещения ступеней роста, уменьшается. Результаты расчетов позволяют дать интерпретацию этого явления. В используемой модели Ленгмюра предполагается, что диффузионный приток адсорбата к каждой ступени роста происходит в двух перпендикулярных ей направлениях, т. е. два характерных диффузионных слоя, расположенные по обе стороны ступени роста, обеспечивают приток адсорбата к ней и тем самым ее перемещение. При сближении ступеней роста происходит накладка диффузионных слоев, принадлежащих различным ступеням. Это вызывает уменьшение притока адсорбата и скорости перемещения ступеней. В предположении, что две ступени роста сближаются друг с другом и сливаются, скорость перемещения этих ступеней должна уменьшиться в два раза, поскольку в качестве источников их питания остаются только два диффузионных слоя вместо четырех. На рис. 5 для этого случая показаны две полые точки 2, соответствующие $1/2$ максимального значения на аппроксимирующей кривой p . Следует полагать, что при возможности проведения расчетов при $W = 0 \div 3$, $W = 68 \div 70$ расчетные точки дали бы более правильную форму концов аппроксимирующей кривой.

Выводы. Установлено, что при диффузионном механизме послойного осаждения в вакууме сближающиеся ступени роста взаимодействуют, что приводит к уменьшению скорости сближения. Причиной снижения скорости перемещения ступеней роста является на-

ложение диффузионных слоев, принадлежащих различным ступеням роста. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Данное явление имеет важное практическое значение для процесса получения тонких монокристаллических пленок, поскольку замедление сближения и слияния встречных ступеней роста в одном молекулярном слое приводит к повышению вероятности формирования дефектов в пленках.

Рассматриваемое явление затрудняет получение мономолекулярных узких полос конденсата, используемых в микроэлектронике, поскольку вследствие наложения диффузионных слоев формирование этих полос замедляется.

При сближении ступеней роста, принадлежащих различным молекулярным слоям конденсата, также происходит наложение диффузионных слоев. Это приводит к замедлению их перемещения по поверхности конденсата. Если процесс осаждения проводится при насыщениях, достаточных для нуклеации новых атомных слоев, то уменьшение скорости перемещения ступеней роста различных слоев ведет к формированию неровностей внешней поверхности конденсата.

Рассмотренное явление объясняет, почему в технологии выращивания тонких пленок используются большие насыщения $S \gg 1$ и большие скорости осаждения с последующим отжигом конденсата для устранения неровностей внешних слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Olsen R. A., Badescu S. C., Ying S. C., Baerends E. J. Adsorption and diffusion on a stepped surface: Atomic hydrogen on Pt(211) // J. Chem. Phys. 2004. V. 120, iss. 24. P. 11852–11863.
2. Нагель М. Ю., Мартыненко Ю. В. Образование развитого нанорельефа осаждаемых пленок // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 9/10. С. 59–63.
3. Krug J., Polity P., Michely Th. Island nucleation in the presence of step-edge barriers: Theory and applications // Phys. Rev. 2000. V. B61. P. 14037–14046.
4. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361–1403.
5. Чернов А. А. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев. М.: Наука, 1980.
6. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
7. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 1. С. 103–114.
8. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
9. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.
10. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
11. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978.
12. Бочкарев А. А. Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем / А. А. Бочкарев, В. И. Полякова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.