

УДК 536.2

ДИФФУЗИОННЫЕ МОДЕЛИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОКЛАСТЕРОВ

В.В. Красильников*, С.Е. Савотченко, И.В. Удовенко

Белгородский государственный университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Предложены модели роста кругового нанокластера и тонкой пленки, объясняющие механизмы формирования тонкопленочных покрытий на ранней стадии. Данные модели сводятся к начально-краевым задачам для неоднородного уравнения диффузии с движущимися границами. Найдены аналитические выражения, описывающие распределения плотности атомов вещества по радиусу в нанокластере и по толщине тонкой пленки.

Введение

Краевые задачи для дифференциальных уравнений математической физики широко применяются в различных областях физики и техники. Особое значение имеет аналитическое описание диффузионно-контролируемых явлений в современных технологических процессах, в том числе и в нанотехнологиях. При построении исходной математической модели диффузионных процессов приходится прибегать к сильным упрощениям, необходимым для получения аналитического решения. В результате сформулированная математическая модель оказывается идеализированной, но допускающей нахождения аналитического решения.

Построение различных физических моделей описания роста тонких пленок и нанокластеров проводится достаточно давно [1-4]. В данной работе предложены две модели, описывающие механизмы формирования тонких пленок в начальной стадии. Первая из них описывает рост дискового островка в начальной стадии образования пленки, а вторая – рост уже сформированной тонкой пленки. В основу данных моделей положены начально-краевые задачи для уравнения диффузии с подвижными границами.

С математической точки зрения, краевые задачи для уравнения диффузии с движущейся границей принципиально отличаются от классических краевых задач. Вследствие зависимости характерного размера области от времени к этому типу задач не применимы классические методы разделения переменных и интегральных преобразований Фурье. В настоящее время развиты другие методы получения аналитических решений краевых задач с движущимися границами, к которым относятся, например, методы потенциалов [5] и функциональных преобразований [6,7].

Основным достоинством предложенных в данной работе моделей является то, что в их рамках получены аналитические выражения для распределения плотности атомов по размерам нанокластера или пленки соответственно, причем радиус нанокластера и толщина пленки считаются зависящими от времени.

Диффузионные механизмы формирования тонких пленок

Как известно, тонкие пленки получают конденсацией молекулярных потоков вещества на поверхность твердого тела (подложку). Физические свойства тонких пленок зависят от атомной структуры и степени ее совершенства. Они, в свою очередь,

* kras@bsu.edu.ru

определяются кинетикой процесса пленкообразования. Процесс формирования тонких пленок является сложным, включающим адсорбцию, образование зародышей новой фазы, их рост, объединение в кластеры (кластеризацию), коалесценцию кластеров и т.д.

Будем рассматривать ту область температур, в которой тепловые флуктуации плотности пленки пренебрежительно малы по сравнению с величиной плотности вещества в образце, на котором образуется пленка.

Адсорбция предшествует образованию пленки при конденсации из газовой среды. Атом, налетающий на подложку, попадает в область действия Ван-дер-Ваальсовских сил притяжения, которые на более близком расстоянии от поверхности сменяются силами притяжения. На определенном расстоянии от подложки r_a атом имеет минимум потенциальной энергии E_a – энергия адсорбции атома. Это соответствует адсорбированному состоянию атома – адатому. Величина E_a представляет собой энергию связи атома с подложкой и равна работе, которую необходимо совершить, чтобы оторвать атом от поверхности и превратить его в свободный.

Поскольку возможно повторное испарение атома, то его время жизни вблизи поверхности ограничено и определяется выражением $\tau_a = \nu^{-1} \exp(E_a/k_B T)$, где k_B – константа Больцмана, T – температура подложки, ν – частота перескоков атомов при поверхностной миграции [7], которая сравнима по порядку с частотой тепловых колебаний атома в узле кристаллической решетки ($10^{12} - 10^{13}$ Гц). За время τ_a адсорбированный атом мигрирует по поверхности, образуя двумерный пар, температура которого равна температуре подложки.

В начальный период осаждения плотность атомов быстро возрастает, достигая равновесного значения $n_e = N\tau_a$, где N – интенсивность потока попадающих на поверхность атомов. Если n_v – поверхностная плотность атомов в насыщенном двумерном паре, то образование конденсат будет происходить при $n_e > n_v$. Критическая температура конденсации T_c , выше которой образование устойчивого конденсата на подложке не происходит, определяется из условия $n_v = N\tau_a = N\nu^{-1} \exp(E_a/k_B T_c)$.

В закритических условиях за время τ_a мигрирующие на поверхности атомы успевают столкнуться друг с другом и, согласно теории Френкеля, образовать устойчивые центры, представляющие собой два связанных атома. Энергия десорбции такого центра возрастает на величину энергии химической связи атомов друг с другом. В результате они дольше остаются на поверхности и успевают присоединить следующий атом. Таким способом формируется скопление атомов, представляющее собой зародыш новой фазы, который более длительное время связан с подложкой и обладает тенденцией к дальнейшему росту за счет поглощения других мигрирующих по поверхности атомов. В результате роста зародыша новой фазы возникает устойчивая наноразмерная область, которую представляет собой нанокластер.

Дальнейшее формирование тонкой пленки в начальной стадии обусловлено двумя основными механизмами: захватом атомов нанокластером и коалесценцией самих нанокластеров. Приток атомов в нанокластер происходит двумя способами: захват нанокластером поверхностно мигрирующих адатомов за счет их диффузии и захват атомов из двумерного пара, образующегося в процессе напыления.

Следует отметить, что формирование связанных атомных комплексов на поверхности приводит также к образованию поверхностных вакансий. При этом возникает комплекс вакансия-атом, который оказывается столь устойчивым, что может рассматриваться как закритический зародыш новой фазы. В результате приповерхностные вакансии становятся непосредственно центрами конденсации [8]. В предлагаемых в данной работе моделях будем считать поверхность идеальной, на которой центрами конденсации являются только критические зародыши новой фазы.

**Модель роста кругового кластера
в начальной стадии образования пленки**

Рассмотрим процесс роста тонкой пленки на поверхности металлического материала в начальной стадии, когда ее плотность увеличивается с ростом скорости захвата атомов круговым нанокластером (дискообразным островком наноразмерного радиуса и бесконечно малой высоты). Интенсивность потока попадающих в нанокластер атомов N считаем постоянной. Пусть круговой нанокластер в начальный момент времени имеет радиус R . При этом толщина нанокластера намного меньше его радиуса. Это позволяет считать, что распределение плотности атомов в нанокластере n зависит только от полярного радиуса r и времени t .

Будем предполагать, что увеличение радиуса нанокластера происходит по линейному закону $R(t)=R+Vt$, где R – его первоначальный радиус, V – постоянная скорость роста, которая прямо пропорциональна интенсивности потока захватываемых атомов, то есть $V=\alpha N$, α – коэффициент пропорциональности. Величина этого коэффициента определяется типом вещества.

Распределение плотности атомов $n(r, t)$ в рассматриваемой модели подчиняется неоднородному уравнению диффузии при $0 < r < R+Vt$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - \frac{n}{\tau_a} + N, \quad (1)$$

где оператор Лапласа в полярных координатах: $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r}$. Первое слагаемое в правой части (1) представляет собой диффузионный член, D – коэффициент диффузии атомов. Его зависимость от температуры T определяется выражением $D=D_0 \exp(-E_d/k_B T)$, где E_d – энергия активации поверхностной диффузии атомов, $D_0=av^2$ – коэффициент поверхностной диффузии атомов при нулевой обратной температуре, a и v – длина и частота перескоков атомов при поверхностной миграции соответственно. Второе слагаемое в правой части (1) описывает уменьшение числа атомов на поверхности за счет испарения. Величина τ_a здесь представляет собой среднее время жизни атома вблизи подвижной границы дискового островка.

Будем считать, что известны первоначальное значение плотности атомов в пленке, то есть в области $0 < r < R$

$$n(r, 0)=n_0, \quad (2)$$

и значение плотности атомов на подвижной границе пленки в любой момент времени $t \geq 0$:

$$n(R+Vt, t)=n_R. \quad (3)$$

Значения n_0 и n_R считаются постоянными, причем $n_R \neq n_0$. Этого можно добиться, поддерживая постоянную граничную концентрацию атомов.

Начально-краевая задача (1)-(3) с подвижной границей представляет собой математическую постановку предложенной физической модели.

Перейдем в подвижную систему координат с помощью функционального преобразования Гринберга [6]:

$$z = \frac{r}{R+Vt}, \quad \tau = \frac{t}{R(R+Vt)}, \quad (4)$$

$$w(z, \tau) = n(r, t) \left(t + \frac{R}{V} \right) \exp \left(\frac{r^2}{4D(t+R/V)} + \frac{t}{\tau_a} \right). \quad (5)$$

Тогда функция $w(z, \tau)$ записывается в виде:

$$w(z, \tau) = C(z, \tau) + z\beta(\tau), \quad (6)$$

где

$$\beta(\tau) = \frac{n_R R}{V(1-RV\tau)} \exp\left\{ \frac{R}{1-RV\tau} \left(\frac{V}{4D} + \frac{\tau R}{\tau_a} \right) \right\}, \quad (7)$$

а функция $C(z, \tau)$ является решением начально-краевой задачи с неподвижными границами:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + F(z, \tau), \quad 0 < z < 1, \quad \tau > 0, \quad (8)$$

$$C(z, 0) = \varphi(z), \quad 0 < z < 1, \quad (9)$$

$$C(1, \tau) = 0, \quad \tau > 0, \quad (10)$$

$$F(z, \tau) = \left(\frac{NR^2}{n_R(1-RV\tau)^2} + \frac{D}{z} \right) \beta(\tau) + z \frac{\partial \beta(\tau)}{\partial \tau}, \quad (11)$$

$$\varphi(z) = \frac{R}{V} \exp\left(\frac{RV}{4D} \right) \left\{ n_0 \exp\left(\frac{RV(z^2-1)}{4D} \right) - zn_R \right\}. \quad (12)$$

Решение начально-краевой задачи (8-10) существует и единственно, причем оно может быть найдено традиционным методом Фурье [7] и записано в виде:

$$C(z, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2J_0(z\mu_k)}{J_1^2(\mu_k)} e^{-\mu_k^2 D \tau} \left\{ \int_0^1 \xi J_0(\xi\mu_k) \varphi(\xi) d\xi + \int_0^{\tau} \int_0^1 \xi J_0(\xi\mu_k) F(\xi, s) e^{\mu_k^2 D s} d\xi ds \right\}, \quad (13)$$

где $J_n(x)$ – функции Бесселя порядков $n=0,1$, μ_k – нули функции Бесселя нулевого порядка, то есть корни уравнения $J_0(\mu_k)=0$.

Тогда из (5), (6) и (13) получается решение исходной начально-краевой задачи (1-3):

$$n(r, t) = \frac{V}{R+Vt} \exp\left(-\frac{r^2}{4D(t+R/V)} - \frac{t}{\tau_a} \right) \left\{ C(z(r, t), \tau(t)) + \frac{r\beta(\tau(t))}{R+Vt} \right\}, \quad (14)$$

где зависимости $z=z(r, t)$ и $\tau=\tau(t)$ определяются выражениями (4). Выражение (14) описывает распределение плотности атомов в равномерно растущем круговом нанокластере.

Модель эпитаксиального роста тонкой пленки

Пусть на поверхность кристалла падает поток атомов конденсируемого вещества с постоянной интенсивностью N и с небольшой энергией, такой, чтобы в пленке и на поверхности кристалла не создавалось большого числа радиационных повреждений.

Выберем ось Ox перпендикулярно поверхности кристалла. Плоскость yOz совпадает с поверхностью кристалла, на которой напылена тонкая металлическая пленка, занимающая область $0 < x < h$. Поскольку первоначальная толщина пленки h порядка сотен нанометров, то поток падающих атомов равномерно распределяется по всей толщине пленки. Это позволяет считать, что распределение плотности атомов в пленке n зависит только от координаты x и времени t , а интенсивность потока падающих частиц N – постоянна.

Будем предполагать, что скорость роста пленки V постоянна и прямо пропорциональна интенсивности потока падающих частиц, то есть $V=\alpha N$, где α – коэффициент пропорциональности. Величина этого коэффициента определяется типом вещества. Это предполагает, что увеличение толщины пленки происходит по линейному закону $h(t)=h+Vt$, где h – первоначальная толщина пленки.

Распределение плотности атомов $n(x, t)$ подчиняется одномерному неоднородному уравнению диффузии в области $0 < x < h+Vt$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau_a} + N. \quad (15)$$

Будем считать, что известны первоначальное значение плотности атомов в пленке, то есть в области $0 < x < h$

$$n(x, 0) = n_0, \quad (16)$$

и значения плотности атомов на поверхности подложки при $x=0$ и на подвижной границе пленки при $x=h(t)$ в любой момент времени $t \geq 0$:

$$n(0, t) = n_1, \quad n(h+Vt, t) = n_2. \quad (17)$$

Значения n_k ($k=0,1,2$) считаются постоянными. Начально-краевая задача (15)-(17) с подвижной границей представляет собой математическую постановку предложенной модели. Так же как и в предыдущем разделе, перейдем в подвижную систему координат с помощью функционального преобразования Гринберга [6]:

$$z = \frac{x}{h+Vt}, \quad \tau = \frac{t}{h(h+Vt)}, \quad (18)$$

$$w(z, \tau) = n(x, t) \frac{V}{\sqrt{h+Vt}} \exp\left(\frac{x^2}{4D(t+h/V)} + \frac{t}{\tau_a}\right). \quad (19)$$

Тогда интервал $0 < x < h+Vt$ преобразуется в неподвижный отрезок $0 < z < 1$, а функция $w(z, \tau)$ записывается в виде:

$$w(z, \tau) = C(z, \tau) + q(z, \tau), \quad (20)$$

где

$$q(z, \tau) = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{h}{1-hV\tau}} \exp\left(\frac{\tau h^2}{\tau_a(1-hV\tau)}\right) \left\{ n_1 + z \left[n_2 \exp\left(\frac{hV}{4D(1-hV\tau)}\right) - n_1 \right] \right\}, \quad (21)$$

а функция $C(z, \tau)$ является решением начально-краевой задачи с неподвижными границами:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + F(z, \tau), \quad 0 < z < 1, \quad \tau > 0, \quad (22)$$

$$C(z, 0) = \varphi(z), \quad 0 < z < 1, \quad (23)$$

$$C(0, \tau) = C(1, \tau) = 0, \quad \tau > 0, \quad (24)$$

$$F(z, \tau) = \frac{N}{V} \left(\frac{h}{1-hV\tau}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{\frac{h}{1-hV\tau} \left(\frac{\tau h}{\tau_a} + \frac{z^2}{4D}\right)\right\} - \frac{\partial q(z, \tau)}{\partial \tau}, \quad (25)$$

$$\varphi(z) = \frac{\sqrt{h}}{V} \left\{ n_0 \exp\left(\frac{zhV}{4D}\right) - n_1 - z \left[n_2 \exp\left(\frac{hV}{4D}\right) - n_1 \right] \right\}. \quad (26)$$

Решение начально-краевой задачи (8-10) существует и единственно, причем оно может быть найдено традиционным методом Фурье [7] и записано в виде:

$$C(z, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} 2 \sin \pi k z e^{-D(\pi k)^2 \tau} \left\{ \int_0^1 \varphi(\xi) \sin \pi k \xi d\xi + \int_0^{\tau} \int_0^1 \sin \pi k \xi F_c(\xi, s) e^{D(\pi k)^2 s} d\xi ds \right\}. \quad (27)$$

Тогда из (18), (19), (20) и (21) получается решение исходной начально-краевой задачи (15-17):

$$n(x, t) = \frac{V}{\sqrt{h+Vt}} w(z(r, t), \tau(t)) \exp\left(-\frac{x^2}{4D(t+h/V)} - \frac{t}{\tau_a}\right), \quad (28)$$

где зависимости $z=z(r, t)$ и $\tau=\tau(t)$ определяются выражениями (18). Выражение (28) описывает распределение плотности атомов в равномерно растущей тонкой пленке. На рис. 2 изображены характерные графики распределения плотности атомов (27) по толщине пленки при модельных значениях параметров в различные моменты времени.

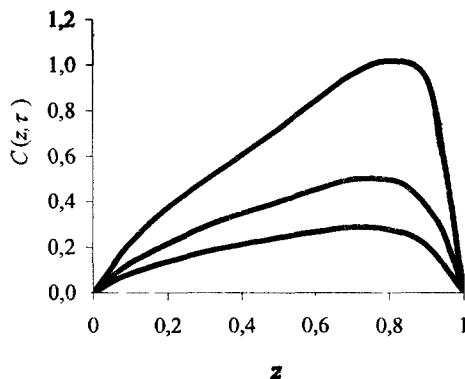


Рис. 2. Графики зависимостей (27) при $D=0,1$; $h=0,5$; $\tau_a=1,5$; $V=1,6$; $\alpha=0,6$; $n_0=n_1=n_2=0,2$ в различные моменты времени: (1) – $\tau=0,5$; (2) – $\tau=0,65$; (3) – $\tau=0,8$.

Заключение

В работе предложены модели роста тонких пленок в начальной стадии их формирования. Показано, что математические постановки сформулированных моделей приводят к начально-краевым задачам для неоднородного уравнения диффузии с подвижной границей. В моделях учитываются механизмы, играющие определяющую роль в начальной стадии процесса пленкообразования, обусловленные захватом кластером поверхностно мигрирующих адатомов за счет их диффузии и захватом атомов из пара вещества, образующегося в процессе напыления. В работе получены аналитические выражения, описывающие распределения плотности атомов в круговом нанокластере и в тонкой пленке с учетом изменения их размеров (радиуса и толщины, соответственно) с течением времени.

В рассмотренных моделях предполагалось, что законы изменения радиуса нанокластера и толщины пленки являются линейными. Эти зависимости определяли законы движения подвижных границ соответствующих начально-краевых задач. Тем не менее, в рамках обобщения предложенных моделей, с течением времени возможно установление закона изменения размера нанокластера и тонкой пленки в зависимости от интенсивности захватываемых атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БелГУ, РФФИ № 05-02-16663.

Литература

1. J.A. Venables. Capabilities and Limits of Nucleation Theories. *Thin Solid Films*, 1976. – V. 32. P.– 135-141.
2. M. Harsdorff. Heterogeneous Nucleation and Growth of Thin Films. *Thin Solid Films*, 1982. – V.90. – P.1-14.
3. G. Dumpich. Quantitative Analysis of the Growth of Gold Films on Carbon Layers. *Thin Solid Films*, 1985. – V.127. – P.– 323-335.
4. Liang-Huei Chen, Chi-Yun Chen, Yuh-Lang Lee. Nucleation and Growth of Clusters in the Process of Vapor Deposition. *Surface Science*, 1999. – V.429. – P.– 150-160.
5. Карташов Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами / Э.М. Карташов // *Инженерно-физический журнал*. – 2001. – Т.74, №2. – С.171-195.
6. Гринберг, Г.А. О решении задачи диффузионного типа для расширяющихся или сжимающихся областей / Г.А. Гринберг // *Прикладная математика и механика*. – 1969. – Т. 33, №2. – С. 269-273.

7. Карташов, Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э.М. Карташов. – М. : Высш. шк., 2001. – 550 с.

8. Красильников, В.В. Кинетика адатомов в начальной стадии роста тонких металлических пленок под действием потока частиц / В.В. Красильников, С.Е. Савотченко, И.С. Мартынов, Яссер Эль Генди // Известия Тульского государственного университета. Сер. Физика. – 2005. – Вып. 5. – С. 80-86.

DIFFUSION MODELS OF THIN FILMS AND NANOCUSTER GROWTH

V.V. Krasilnikov*, S.E. Savotchenko, I.V. Udovenko

*Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

Models of increasing a radial nanokluster and a thin film are proposed to explain mechanisms of forming thin film coating in an early stage. These models are based on the initial – boundary problem for an inhomogeneous diffusion equation with moving boundary. The analytical expressions are found to describe the stuff atom density distribution over a nanokluster radius and over a thin film thickness.