

Wiesława RAWICZ

MODEL PROCESU ZARODKOWANIA CIENKICH WARSTW W WARUNKACH  
ZANIEDBYWALNEJ DYFUZJI POWIERZCHNIOWEJ

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono model zarodkowania cienkich warstw w warunkach zaniedbywalnej dyfuzji powierzchniowej dla początkowej fazy tworzenia zarodków.

1. Wstęp

Zarodkowanie, początkowy etap kondensacji, rzutuje na przebieg wzrostu cienkiej warstwy. Celowe jest zatem dokładne poznanie różnych wariantów procesu tworzenia zarodków w zależności od warunków, w jakich przebiega kondensacja. Warunki te są zdeterminowane przez rodzaj materiału, jego strukturę krystaliczną oraz rodzaj i strukturę podłoża, jego stopień zdefektowania, temperaturę, a także geometrię układu: podłoże-źródło, obecność gazów resztkowych itp. Szczególnie duży wpływ na mechanizm wzrostu zarodków wywiera temperatura podłoża. Empirycznie wykazano, że wzrost temperatury podłoża działa na korzyść wzrostu ich wielkości i przeciwnie, zmniejszenie temperatury podłoża powoduje kondensację w postaci dużej ilości małych zarodków, co jest konsekwencją malejącej dyfuzji powierzchniowej.

Różne teorie zarodkowania uwzględniają wpływ temperatury głównie przez tzw. "czynnik zderzeń" [1, 2, 3, 4], określający ilość zdarzeń ruchliwych cząsteczek z nieruchomymi zarodkami na podłożu.

Rozważania przeprowadzone w tej pracy dotyczą skrajnego przypadku zachodzącego w dostatecznie niskich temperaturach i dla tak dużych cząsteczek padających na podłoże, że dyfuzja powierzchniowa jest zaniedbywalnie mała, a więc zarodkowanie zachodzi przede wszystkim na skutek bezpośredniego dołączania cząsteczek padających ze strumienia par do już zaadsorbowanych. Taki sposób wzrostu cienkiej warstwy, zgodnie z [6], prowadzi do powstania krystalitów w kształcie igieł rosnących w kierunku źródła atomów.

Przedstawiony model procesu zarodkowania cienkiej warstwy może być również zastosowany do opisu przypadku zarodkowania związków chemicznych pod warunkiem jednak, że do podłoża docierają cząsteczki związków chemicznych. Zachodzi to na przykład w przypadku rozpylania katodowego targetu ze sprawanego ZnO w atmosferze reaktywnej [9, 11].

## 2. Mechanizm zarodkowania substancji monoatomowych

Początek kondensacji można zobrazować następująco: Atomy przybývające ze źródła wskutek zderzeń nieelastycznych z podłożem wykazują na nim pewną ruchliwość wynikającą z wymiany energii między migrującym atomem a atomami podłoża. Migrujące po podłożu atomy zderzają się między sobą, tworząc agregaty dwuatomowe, a te z kolei w wyniku dalszych zderzeń z poruszającymi się atomami tworzą agregaty wyższych rzędów, z tym że ruchliwość agregatów wyższych klas maleje do zera. Może się również zdarzyć, że atoma ze strumienia trafia bezpośrednio w zarodek nanoszonej substancji, tworząc zarodek o klasę więkzy.

Cały ten proces jest procesem dynamicznym i agregaty, szczególnie te dostatecznie małe, mogą ulegać rozpadom. Zjawiska przedstawione powyżej można opisać układem równań [1], w których założono, że zachodzi jedynie dyfuzja powierzchniowa dla pojedynczych atomów:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} + q + \sum_{i>1} n_i \beta_i - \frac{n_1}{\tau_A} - n_1 q \sigma_1 - n_1 \sum_{i \geq 1} w_{1i} n_i \\ \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} w_{11} n_1^2 + n_1 q \sigma_1 + \sum_{i>2} n_i \beta'_i - w_{12} n_1 n_2 - n_2 q \sigma_2 - n_2 \alpha_2 \\ \frac{dn_3}{dt} = w_{12} n_1 n_2 + n_2 q \sigma_2 + \sum_{i>3} n_i \beta''_i - w_{13} n_1 n_3 - n_3 q \sigma_3 - n_3 \alpha_3 \\ \dots \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie:

- $n_i$  - koncentracja agregatów  $i$  - atomowych na podłożu,
- $q$  - strumień atomów docierających ze źródła do podłoża,
- $w_{1i}$  - czynnik zderzeń atomów pojedynczych z zarodkami  $i$  - atomowymi;
- $\tau_A = \frac{1}{\nu_0} \exp \frac{E_a}{kT}$  - czas do momentu desorpcji atomu z podłoża ( $\nu_0$  - częstość Debye'a,  $E_a$  - energia adsorpcji),
- $\beta, \beta'_i, \beta''_i, \alpha_i$  - czynniki rozpadu agregatów,
- $\sigma_i$  - przekrój czynny na adsorpcję atomów bezpośrednio ze strumienia par do agregatu składającego się z  $i$  atomów.



Zależność temperaturowa koncentracji zarodków zawierających "i atomów" jest ujęta w zależności czynnika zderzeń  $W_{11}$  od temperatury podłoża, a mianowicie:

$$W_{11} = \frac{W_{11}}{2} \left( 1 + \frac{a_i}{a_0} \right),$$

przy czym

$$W_{11} = 2a_0^2 v_0 \exp(-E_{sd}/kT)$$

gdzie:

$a_0$  - odległość między atomami

$a_i$  - średnica zarodka o i atomach,

$E_{sd}$  - energia aktywacji dla dyfuzji powierzchniowej  $\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2}\right) E_a$  [5],

$T$  - temperatura podłoża.

Dla większości procesów kondensacji w jej początkowym stadium temperatura podłoża jest na tyle wysoka, że człon opisujący w równaniach (1) adsorpcję atomów bezpośrednio ze strumienia par jest zanedbywalny w porównaniu z tymi składnikami, które zawierają czynnik zderzeń  $W_{11}$ .

### 3. Zarodkowanie bez udziału dyfuzji powierzchniowej

Jeśli układ równań (1) ma opisywać proces przeprowadzany w warunkach zanedbywalnej dyfuzji powierzchniowej (np. przy dostatecznie niskiej temperaturze podłoża), wówczas w równaniach kondensacji staje się istotny właśnie człon dotyczący wzrostu agregatów przez przyłączanie atomów bezpośrednio ze strumienia par. Aby określić zakres temperatur odpowiadający tej sytuacji wprowadźmy za [6] parametr zwany temperaturą zredukowaną  $\Theta$ , równy stosunkowi aktualnej temperatury podłoża do temperatury topnienia nanoszonej substancji ( $\Theta = \frac{T}{T_{top}}$ ). Zanik dyfuzji powierzchniowej następuje przy temperaturach zredukowanych  $0 < \Theta < \Theta_g$ . Dla metali np.  $\Theta_g = 0,1$ , a temperatury odpowiadające takiej granicznej wartości dla niektórych z nich przedstawia tabela 1. W celach porównawczych podano również niektóre związki.

W temperaturach podłoża niższych od  $T = 0,1 T_{top}$  znikoma jest również desorpcja atomów, brak też procesów rozpadu. Tak np. dla Au na podłożu NaCl czas do momentu desorpcji atomów  $\tau_A \approx 3,8 \cdot 10^{10}$  s, a czas do momentu rozpadu atomów  $\tau_B \approx 10^{70}$  s, zatem agregaty powstałe w tych warunkach można uznać za trwałe.

Tabela 1

Nanoszona substancja	$T_{top}$ [K]	$T = 0,1 T_{top}$ [K]
Au	1336	134
Ag	1234	123
Pt	2047	205
Zn	692	69
Cd	594	59
ZnO	1800	180
ZnS	1020	102

Uwzględniając powyższe rozważania możemy obecnie przejść do opisu procesu zarodkowania przy zaniedbywalnej dyfuzji powierzchniowej. W tym celu korzystamy z układu równań (1), zapisując je w postaci:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= q - q \sum_{i \geq 1} \sigma_i n_i \\ \frac{dn_2}{dt} &= q \sigma_1 n_1 - q \sigma_2 n_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dn_i}{dt} &= q \sigma_{i-1} n_{i-1} - q \sigma_i n_i \end{aligned} \quad (2)$$

Dodając do siebie równania stronami, począwszy od drugiego, otrzymamy:

$$\sum_{i=2}^{i_{max}} \frac{dn_i}{dt} = q \sigma_1 n_1 - q \sigma_{i_{max}} n_{i_{max}}$$

( $i_{max}$  dotyczy maksymalnej klasy możliwych do istnienia w danej chwili zarodków). Zaniedbując ostatni wyraz (ponieważ jakkolwiek  $\sigma_i > \sigma_{i-1}$ , to  $n_{i-1} \gg n_i$ ) mamy:

$$G = \sum_{i=2}^{i_{max}} n_i = q \sigma_1 \int_0^t n_1 dt$$

W rozpatrywanych warunkach ilość agregatów na podłożu jest więc równa szybkości tworzenia dubletów. Jeśli rozważamy najwcześniejszy etap zarod-



kowania, wówczas zgodnie z przedstawionymi wcześniej uwagami i z pierwszym równaniem układu (2) możemy założyć, że koncentracja atomów pojedynczych na podłożu wzrasta liniowo z czasem, czyli  $n_1 = qt$ .

Całkowita ilość agregatów na podłożu wynosi wtedy:

$$G = q\sigma_1 \int_0^t n_1 dt = \frac{q^2\sigma_1}{2} t^2.$$

Są wśród nich zarodki dwuatomowe, trzyatomowe itd. o koncentracji zmieniającej się w czasie. Celem dalszych rozważań będzie znalezienie zależności czasowych dla koncentracji poszczególnych agregatów w interwale czasowym liniowego narażania atomów pojedynczych, czyli rozwiązanie układu (2), przy założeniu  $n_1 = qt$ . Zastosujemy w związku z tym do każdego z równań, począwszy od drugiego, transformatę Laplace'a [2], [7].

Korzystamy z niej w postaci:

$$\mathcal{L} n_i(t) = \bar{n}_i(p) = \int_0^{\infty} n_i(t) e^{-pt} dt \quad i = 2, 3, \dots$$

$$\mathcal{L} \frac{dn_i}{dt} - p\bar{n}_i(p) - n_i(0) = pn_i(p), \quad \text{bowiem } n_i(0) = 0.$$

Transformata Laplace'a zastosowana do drugiego równania (2) daje:

$$p\bar{n}_2 = q^2\sigma_1 \int_0^{\infty} e^{-pt} t dt - q\sigma_2 \int_0^{\infty} n_2 e^{-pt} dt$$

stąd:

$$\bar{n}_2 = \frac{q^2\sigma_1}{p^2(p + q\sigma_2)}$$

Wykorzystując ten wynik do rozwiązania trzeciego równania otrzymamy:

$$\bar{n}_3 = \frac{q^3\sigma_1\sigma_2}{p^2(p + q\sigma_2)(p + q\sigma_3)}$$

Kontynuując procedurę dojdziemy do wyrażenia:

$$\bar{n}_1(p) = \frac{q^1 \sigma_1}{p^2 \sigma_1} \prod_{k=2}^1 \frac{\sigma_k}{p + q\sigma_k} = \frac{C_1}{\varphi_1(p)} \quad (3)$$

gdzie  $\varphi_1(p)$  jest wielomianem,  $C_1$  zaś wielkością niezależną od  $p$ .

Ponieważ koncentrację agregatów  $n_1(t)$  ostatecznie wyznaczamy stosując odwrotną transformatę Laplace'a, konieczne jest w tym celu przedstawienie  $\bar{n}_1(p)$  w postaci sumy ułamków prostych:

$$\bar{n}_1(p) = \frac{A_{11}}{p} + \frac{A_{21}}{p^2} + \sum_{k=2}^1 \frac{B_{k1}}{p + q\sigma_k} \quad (4)$$

Współczynniki  $B_{k1}$  dla pierwiastków jednokrotnych wielomianu  $\varphi_1$ , a więc dla  $p = -q\sigma_1, \dots, -q\sigma_1$  wyznaczmy następująco [8]:

$$B_{k1} = \frac{C_1}{\varphi_1'(-q\sigma_k)} \quad (5)$$

W celu wyznaczenia współczynników  $A_{11}$  i  $A_{21}$  dla dwukrotnego pierwiastka,  $p = 0$ , pomnożymy obydwie strony równania (4) przez  $\varphi_1(p)$ , a następnie zróżniczkujemy. Otrzymany w ten sposób układ równań pozwoli już wyznaczyć szukane współczynniki  $A_{11}$  i  $A_{21}$ .

Znając współczynniki rozkładu i stosując odwrotną transformatę Laplace'a otrzymamy następujące relacje czasowe koncentracji zarodków na podłożu:

$$n_2(t) = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} (q\sigma_2 t - 1 + e^{-q\sigma_2 t}); \quad (6)$$

$$n_3(t) = \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \left[ qt + \frac{\sigma_3}{\sigma_2(\sigma_3 - \sigma_2)} e^{-q\sigma_2 t} + \frac{\sigma_2}{\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_3)} e^{-q\sigma_3 t} - \frac{\sigma_2 + \sigma_3}{\sigma_2\sigma_3} \right] \quad (7)$$

Ostatecznie dochodzimy do wyrażenia pozwalającego wyznaczyć  $n_1(t)$ :

$$n_1(t) = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left[ qt - \sum_{k=2}^1 \frac{1}{\sigma_k} (1 - B_{k1} e^{-q\sigma_k t}) \right]; \quad 1 \geq 3 \quad (8)$$

przy czym  $B_{k1} = \prod_{l=k}^1 \frac{1}{1 - \frac{\sigma_l}{\sigma_1}}$ , a koncentrację  $n_2(t)$  wyraża (6).



Powyższe wyrażenie dotyczące koncentracji zarodków 1-atomowych przestaje być słuszne, jeśli ilość atomów pojedynczych na podłożu odbiega od założonej ( $n_1 = qt$ , a zmierza do  $n_1 = N_1 = \text{const.}$ ). Dla ostatniego przypadku  $n_1(t)$  będzie określone przez następujące wyrażenie:

$$n_1(t) = N_1(1 - B_{k1} e^{-q\sigma_1 t}); \quad N_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1} N_1 \quad (9)$$

$N_1$  - koncentracja równowagowa,

$$B_{22} = 1, \quad B_{ki} = \frac{1}{\prod_{k=2}^{i-k} (1 - \frac{\sigma_k}{\sigma_1}); \quad i \geq 3$$

wyzyskane podobnie jak dla przypadku  $n_1 = qt$ .

Jak wspomniano we wstępie, rozwiązania dotyczące koncentracji zarodków dla procesu kondensacji w temperaturach zaniedbywalnej dyfuzji powierzchniowej można uogólnić również na związki chemiczne (jeżeli do podłoża docierają ze strumienia cząsteczki związku), przy czym  $\sigma_1$  w tym przypadku określone jest wymiarami nie atomów a cząsteczek; indeks przy koncentracji odpowiada ilości cząstek w zarodku.

Przykładowo zostaną wyznaczone kolejne wartości  $\sigma_1$  dla ZnO w oparciu o znajomość odległości między atomami tlenu i cynku, która zgodnie z [10] wynosi  $r = 1,97 \cdot 10^{-8}$  cm. Stąd:  $\sigma_1 = 1,0973 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_2 = 1,46306 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_3 = 1,8288 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>. Załóżmy  $q = 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.

W tych warunkach  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  wynoszą odpowiednio:

t [s]	10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	5 · 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
$n_1$ [cm <sup>-2</sup> ]	1 · 10 <sup>10</sup>	5 · 10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>	5 · 10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>

t [s]	10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	8 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
$n_2$ [cm <sup>-2</sup> ]	3,3 · 10 <sup>5</sup>	6,6 · 10 <sup>5</sup>	6,4 · 10 <sup>6</sup>	1,7 · 10 <sup>7</sup>	3,3 · 10 <sup>7</sup>	5,4 · 10 <sup>7</sup>

t [s]	10 <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	3 · 10 <sup>-1</sup>	4 · 10 <sup>-1</sup>
$n_3$ [cm <sup>-2</sup> ]	3 · 10 <sup>6</sup>	1,7 · 10 <sup>8</sup>	6,6 · 10 <sup>8</sup>	1,6 · 10 <sup>9</sup>

Przykład ten wskazuje, że ilość agregatów tych samych rzędów wzrasta w czasie, począwszy od rzędów najniższych, przy zachowaniu odstępów czasowych znaczącego wzrostu ilości zarodków kolejnych wyższych rzędów.

Gdyby liczyć koncentrację  $n_1$  w następnym etapie procesu, kiedy można przyjąć stałość ilości pojedynczych atomów na podłożu, wówczas rozwiązanie (9) wykazałoby po okresie wzrostu ustalenie się pewnej wartości równowagowej  $n_1 = N_1$ .

#### 4. Zakończenie

Przedstawiony model zarodkowania jest, jak wszystkie modele, ograniczony upraszczającymi rozwiązaniami założeniami. Mianowicie powierzchnia podłoża rozpatrywana jest jako strukturalnie ciągła i jednorodna, zaś prawdopodobieństwo adsorpcji pojedynczego atomu jest równa 1. Ponadto pojemność cieplna podłoża jest duża wobec sumarycznej energii padających atomów lub cząstek i ubytek atomów na tworzenie zarodków wyższych rzędów jest zaniedbywalny.

Eksperymentalna weryfikacja bezpośrednia wyników teorii zarodkowania w jego I etapie jest niezwykle trudna z uwagi na niemożność obserwacji kilkuatomowych zarodków. Wzrost igiełkowy warstw w niskich temperaturach wyklucza jednak możliwość działania innego, niż zaproponowany w tekście, mechanizmu powstawania zarodków.

#### LITERATURA

- [1] ZINSMEISTER G.: Vacuum 16/10, 1966.
- [2] ZINSMEISTER G.: Thin Solid Films 7, 1971.
- [3] ZINSMEISTER G.: Kristall und Technik 5/2, 1970.
- [4] LANE, ANDERSON: Thin Solid Films 26/1, 1975.
- [5] STOWELL: Thin Solid Films 21/1, 1974.
- [6] ROMANOWSKI: Cienkie warstwy metaliczne, PWN, Warszawa 1974.
- [7] SMIRNOW: Matematyka wyższa, tom IV, cz. 1, Warszawa 1961.
- [8] KORN G., KORN T.: Sprawozdanie z matematyki dla nauczycieli i inżynierów, Moskwa 1977.
- [9] KRZESIŃSKI A.: Technologia cienkich warstw tlenku cynku dla akustyki mikrofalowej, akustooptyki i optyki zintegrowanej. Praca doktorska, Gliwice 1980.
- [10] PAULING L.: The nature of chemical bond. Now York 1960.
- [11] MEISSEL, GLANG R.: Handbook of Thin Film Technology, tłum. rosyj. "Sowietskoje radio" 1977.



МОДЕЛЬ ЗАРОДЫШЕВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

● В УСЛОВИЯХ ПРЕНЕБРЕГАТЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Резюме

В работе представлено модель зародышевания тонких пленок в условиях пренебрегаемой поверхностной диффузии для начальной фазы образования зародышей.

A MODEL OF THIN FILM NUCLEATION IN CONDITIONS  
OF NEGLIGIBLE SURFACE DIFFUSION

Summary

The paper presents a model of thin film nucleation in conditions of negligible surface diffusion during the initial phase of nucleation.

Wpłynęło do Redakcji 10.VI.1980 r.

Recenzent

Doc. dr hab. Sławomir Kończak