

## Zarodkowanie i wzrost warstw epitaksjalnych

### WSTĘP

Przestrzenna orientacja rosnących warstw jest obecnie przedmiotem intensywnych badań, w wyniku których nastąpił postęp w rozumieniu i opisie wpływających na nią czynników.

W niniejszym przeglądzie są zawarte podstawy teorii heterogenicznego tworzenia zarodków z fazy pary na podłożu oraz opis mechanizmów wzrostu epitaksjalnego. Została uwzględniona, w miarę rozwoju badań, coraz wyraźniejsza zbieżność problemów zarodkowania i wzrostu warstw epitaksjalnych z analogicznymi problemami występującymi w procesie wzrostu litych kryształów.

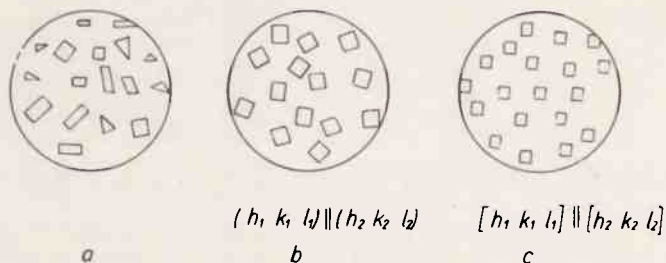
Ponieważ badania dotyczące monokryształów rozpoczęto znacznie wcześniej, przy rozwijaniu teorii zarodkowania i wzrostu warstw epitaksjalnych można z pożytkiem wykorzystać osiągnięcia teoretyczne i eksperymentalne z zakresu wzrostu kryształów.

Ze względu na rozległość problematyki dotyczącej zarodkowania i wzrostu warstw epitaksjalnych niniejsze opracowanie zostało ograniczone do opisu procesów towarzyszących osadzaniu warstw z fazy pary.

Osadzanie z fazy pary może następować dzięki prostej kondensacji z przesyconej fazy pary, najczęściej w układzie jednoskładnikowym /osadzanie fizyczne/ lub też z udziałem chemicznej reakcji między składnikami fazy pary w układzie wieloskładnikowym /osadzanie chemiczne/. Najwięcej prac poświęcono zarodkowaniu i wzrostowi w układach jednoskładnikowych [ 1 ].

Procesy przebiegające w układach wieloskładnikowych są zbadane w mniejszym stopniu, z uwagi na wiele indywidualnych cech każdego układu i wynikającą stąd trudność w określaniu ogólnych prawidłowości.

Monokrystaliczne warstwy mogą być uzyskiwane na podłożach amorficznych, polikrystalicznych i monokrystalicznych. Przy próżniowej kondensacji różnych materiałów /metali, stopów, półprzewodników i dielektryków/ na amorficznym /neutralnym/ podłożu są możliwe dwa mechanizmy tego procesu [ 2 ]: faza pary -kryształ oraz faza pary -ciecz /-kryształ/. Pierwszy mechanizm zachodzi wtedy, gdy jest spełniony warunek  $T_p/T_{top} \leq 1/3$ , a drugi - gdy jest spełniony warunek  $T_p/T_{top} \sim 2/3$ , gdzie  $T_p$  - temperatura podłoża,  $T_{top}$  - temperatura topnienia materiału tworzącego warstwę.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie przypadków, jakie mogą wystąpić w procesie osadzania warstw krystalicznych na podłożach monokrystalicznych:

- a) dezorientacja elementów powierzchni warstwy w stosunku do siebie i podłoża;  
 b) orientacja warstwy w stosunku do orientacji podłoża spełnia warunek  $(h_1 k_1 l_1) / (h_2 k_2 l_2) /$  i jest teksturą nazywaną także epitaksją pierwszego rodzaju;  
 c) warstwy w stosunku do siebie spełniają warunek  $[h_1 k_1 l_1] / [h_2 k_2 l_2] /$ , a elementy powierzchni wykazują małą dezorientację, czyli spełniają warunek  $[h_1 k_1 l_1] / [h_2 k_2 l_2] /$ ; epitaksja lub epitaksja drugiego rodzaju.

W dalszej części pracy autor zajmie się zarodkowaniem i wzrostem warstw, głównie na podłożach monokrystalicznych. Mogą tu mieć miejsce następujące przypadki [3]:  
 1/ elementy powierzchni warstwy są zupełnie niezorientowane /wykazują znaczną dezorientację/ w stosunku do siebie i w stosunku do podłoża /rys. 1a/;

2/ orientacja warstwy  $(h_1 k_1 l_1)$  w stosunku do podłoża  $(h_2 k_2 l_2)$  spełnia warunek  $(h_1 k_1 l_1) || [h_2 k_2 l_2]$  i wszystkie kryształy warstwy wyrastają stykając się jedną płaszczyzną /zwykle o niskich wskaźnikach/ z powierzchnią podłoża, czyli wykazują teksturę /rys. 1b/ - zjawisko to bywa nazywane epitaksją 1-go rodzaju; [4].

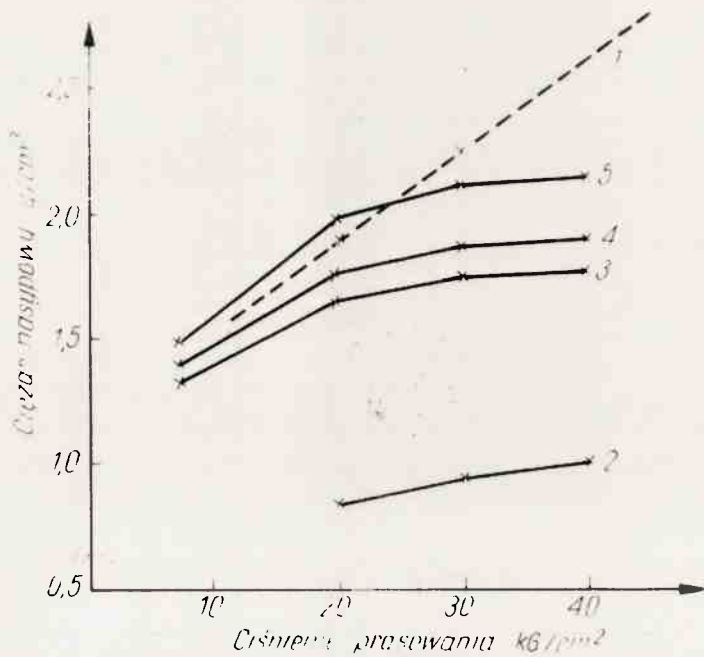
3/ warstwa w stosunku do podłoża spełnia warunek  $(h_1 k_1 l_1) || (h_2 k_2 l_2)$ , a elementy powierzchni wykazują małą /pomijalną/ dezorientację, czyli spełniają warunek  $[h_1 k_1 l_1] || [h_2 k_2 l_2]$  /rys. 1c/ - zjawisko to nosi nazwę epitaksji [3] lub czasami [4] epitaksji 2-go rodzaju.

Stowell [5] wykazał niedawno, że orientacja warstwy na odpowiednim podłożu monokrystalicznym może być wynikiem procesu zarodkowania lub późniejszego wzrostu, albo też może być ustalona na drodze rekrytalizacji gotowej warstwy. Przedmiotem rozważań będą pierwsze dwa procesy.

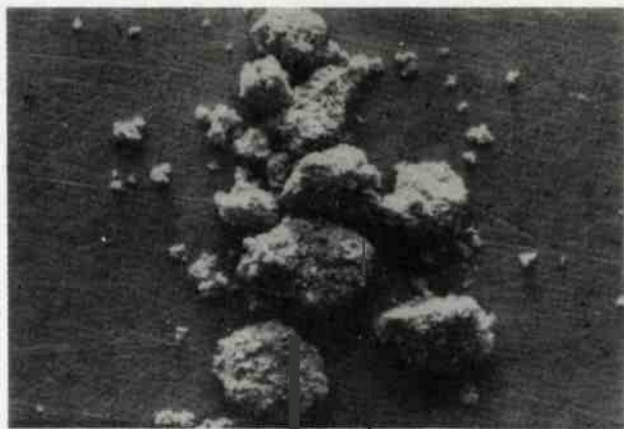
## 1. TEORIA ZARODKOWANIA WARSTW

Zarodkowanie nazywamy homogenicznym, gdy tworzący się zarodek pozostaje w kontakcie z macierzystą fazą, a heterogenicznym - gdy stabilny zarodek powstaje na uprzednio istniejącej powierzchni rozdziału faz /np. na powierzchni podłoża/.

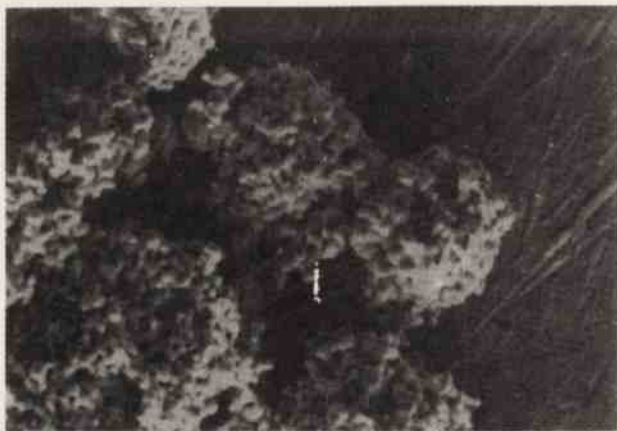
W procesach tworzenia się warstw występują oba rodzaje zarodkowania, ale zasadnicze znaczenie ma zarodkowanie heterogeniczne. Równocześnie z nim może przebiegać zarodkowanie homogeniczne; tworzące się w fazie pary zarodki opadając na podłoże lub rosnąc warstwę mogą powodować niepożądane zjawisko chropowatego wzrostu warstw.



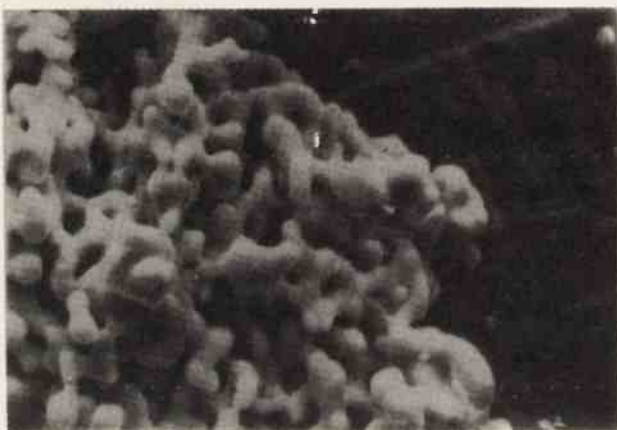
Rys. 1. Zależność ciężaru nasypowego granulatu srebra od ciśnienia prasowania i temperatury spiekania:  
 Krzywa 1 - zależność ciężaru objętościowego wyprasek od ciśnienia prasowania  
 Krzywa 2 - ciężar nasypowy niespiekanych granulatów srebra w funkcji ciśnienia prasowania  
 Krzywe 3-5 - ciężary nasypowe granulatów srebra, spiekanych odpowiednio w temperaturze 450, 500 i 550°C w funkcji ciśnienia prasowania



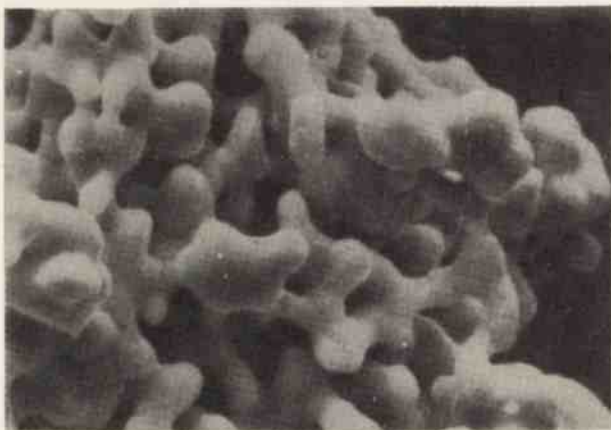
Rys. 2. Spiekany granulaty srebra /pow. 60 x/



Rys. 3. Spiekany granulak srebra /pow. 600 x/



Rys. 4. Spiekany granulak srebra /pow. 1800 x/



Rys. 5. Spiekany granulak srebra /pow. 3000 x/

Ponieważ efekt epitaksji przy zarodkowaniu jest mało prawdopodobny, zawarty poniżej opis zjawisk zarodkowania homogenicznego należy traktować jako wstęp do opisu bardziej złożonych zjawisk zarodkowania heterogenicznego.

### 1.1. Zarodkowanie homogeniczne

Zmiana swobodnej entalpii Gibbsa w procesie homogenicznego tworzenia się zarodków w fazie pary jest sumą dwóch składowych [6]:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s, \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta G_v$  - składowa objętościowa;

$\Delta G_s$  - składowa powierzchniowa.

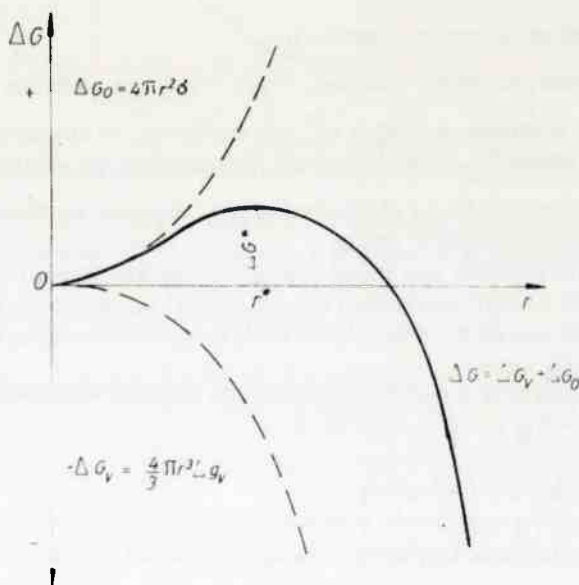
Składowa uwarunkowana energią sprężystych odkształceń może być w tym przypadku pominięta.

Zmiana  $\Delta G_v$  jest proporcjonalna do objętości  $V \sim r^3$ , a zmiana  $\Delta G_s$  jest proporcjonalna do zmiany powierzchni  $S \sim r^2$ , gdzie  $r$  - wymiar /np. promień/ zarodka. A zatem zmianę swobodnej energii Gibbsa sferycznych zarodków w funkcji ich promienia, opisuje zależność:

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta q_v + 4\pi r^2 \delta, \quad (2)$$

gdzie:  $\delta$  - jest energią napięcia powierzchniowego na powierzchni rozdziału faza para-ciało stałe;

$\Delta q_v$  - zmianą  $\Delta G_v$  na jednostkę objętości.



Rys. 2. Zależność swobodnej entalpii tworzenia się zarodków  $\Delta G$  od wielkości zarodków ( $r$ )

Zmianę  $\Delta q_v$  w funkcji przesycenia wyraża się wzorem [7]:

$$\Delta q_v = -kT/\Omega \ln \alpha, \quad (3)$$

gdzie:  $\alpha = \frac{p}{p_0}$ ,

$p$  - jest prężnością par,

$p_0$  - równowagową prężnością par,

$\Omega$  - jest objętością atomową lub molekularną.

Na rysunku 2 jest pokazana zależność  $\Delta G$  od wymiaru zarodka ( $r$ ). Z rysunku tego wynika, że zarodki są stabilne dopiero po przekroczeniu krytycznego wymiaru ( $r^*$ ), któremu odpowiada maksimum na wykresie zmian  $\Delta G$ , oznaczone tam przez  $G^*$ .

Współrzędne maksimum, znalezione z warunku optymalizacji [6], [8] określają wzory:

$$r^* = \frac{2\delta}{\Delta q_v}, \quad (5)$$

$$G^* = \frac{16\pi\delta^2}{3(\Delta q_v)^2}, \quad (6)$$

Można wykazać [9], że  $\Delta q_v$  zmienia się wraz z przechłodzeniem  $\Delta T$ , zgodnie z wzorem:

$$\Delta q_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_e}, \quad (7)$$

gdzie:  $T_e$  - temperatura przemiany fazowej;

$\Delta H$  - entalpia przemiany fazowej, która nie ulega zmianom w pobliżu  $T_e$ .

Jeśli zmiana  $\Delta G$  w zależności od  $\Delta G^*$  jest dodatnia, to dla powstania zarodka musi być wykonana praca  $A_z$ , której wielkość jest zależna od wymiaru zarodka. Praca tworzenia musi odbywać się aż do osiągnięcia przez zarodek wymiaru krytycznego, poza którym następuje samorzutny wzrost.

Praca tworzenia się zarodka jest równa różnicy pracy koniecznej do utworzenia powierzchni i zmiany energii swobodnej towarzyszącej powstawaniu określonej objętości fazy stałej. Dla zarodków o wymiarze krytycznym maksymalną pracę tworzenia znajdujemy za pomocą wzoru:

$$A_z = \Delta G^* = -p \frac{4}{3}\pi r^3 + \delta 4\pi r^2 = 1/3 \delta O, \quad (8)$$

gdzie:  $O$  - pole powierzchni zarodka;

$$p = \frac{2\delta}{r} \text{ - ciśnienie kapilarnie wewnątrz kropelki o promieniu } (r).$$

Praca tworzenia się zarodka równa się jednej trzeciej międzypowierzchniowej energii ciała stałe-faza pary. Zarodki o promieniu ( $r$ ) cechują się wyższym ciśnieniem par od ciśnienia nad makroskopową/płaską powierzchnią.



Stosunek tych ciśnień jest opisany równaniem Gibbsa-Thomsona [6]:

$$\frac{P_r}{P_\infty} = \exp \frac{2 \delta \Omega}{RT_r \rho} \quad ; \quad \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2 \delta \Omega}{RT_r \rho} \quad (9)$$

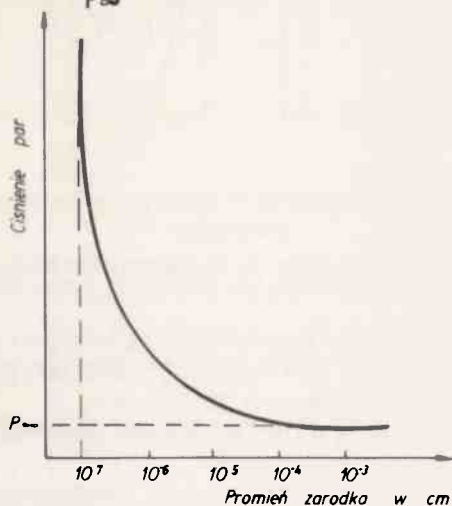
gdzie:  $P_r$  - ciśnienie par w otoczeniu małego kryształka /kropki/ o promieniu ( $r$ );

$P_\infty$  - ciśnienie pary nasyconej nad makroskopową /płaską/ powierzchnią;

$\rho$  - gęstość.

Z wzoru tego wynika /rys. 3/, że im mniejszy jest promień zarodka, tym większe ciśnienie jego par, a przy dostatecznie dużych rozmiarach / $r \rightarrow \infty$ / ciśnienie dąży do wartości  $P_\infty$ . Wykorzystując wzór (9) otrzymujemy następujące wyrażenie na pracę tworzenia się zarodków z fazy pary:

$$A_z = -4/3 \pi r^3 \rho RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} + 4 \pi r^2 \sigma \quad (10)$$



Rys. 3. Zależność ciśnienia par od wielkości kryształka /równanie Gibbsa-Thomsona/

Tworzenie się submikroskopowych zarodków w homogenicznej fazie dyspersyjnej wg Volmera [10] jest procesem fluktuacyjnym, a prędkość ich tworzenia określa wzór:

$$I = \frac{dN}{V dt} \quad (11)$$

Prędkość ta jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa utworzenia się pojedynczego zarodka:

$$I \sim \omega \quad (12)$$

Dla określenia  $\omega$  Volmer wykorzystał wyrażenie Einsteina z półtermodynamicznej teorii fluktuacji:

$$\omega = \omega_0 \exp \frac{-F - F_0}{kT} = \omega'_0 \exp \frac{-A_z}{kT} \quad (13)$$

gdzie:  $\omega$  - prawdopodobieństwo stanu równowagowego;

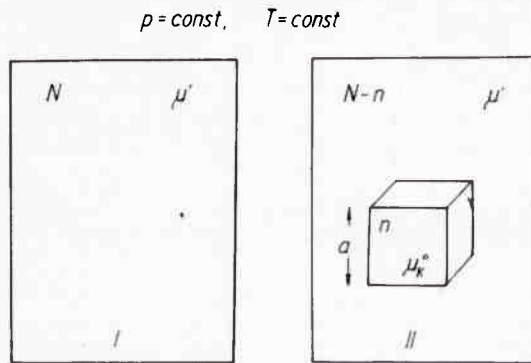
$F$  - swobodna energia w stanie fluktuacyjnym;

$F_0$  - swobodna energia stanu przesyconego.

Stąd otrzymujemy wyrażenie Volmera dla szybkości stacjonarnego zarodkowania:

$$I = c \exp \left/ \frac{-Az}{kT} \right/ = c \exp \frac{-\Delta G^*}{kT}, \quad (14)$$

gdzie:  $c$  - współczynnik proporcjonalności może być określony na podstawie rozważań kinetycznych.



Rys. 4. Schemat pomocniczy do rozważań związanych z tworzeniem się zarodka sześciennego:

(a) stan wyjściowy I; (b) stan po utworzeniu się zarodka sześciennego o boku (a) - II

Przypadek tworzenia się zarodków sześciennych /o krawędzi  $a$ / został rozpatrzony przez Kaiszewa [11], [12]. Za stan wyjściowy został przyjęty mol przesyconej fazy macierzystej o potencjale chemicznym  $\mu'$  /rys. 4/.

W końcowym stanie pewna ilość ( $n$ ) tej wyjściowej substancji utworzyła kryształ o krawędzi ( $a$ ), i potencjale chemicznym  $\mu_k^0$ .

Potencjał termodynamiczny stanu wyjściowego  $G_I$  i końcowego  $G_{II}$  jest określony wyrażeniami:

$$\begin{aligned} G_I &= N \mu' \\ G_{II} &= (N-n) \mu' + n \mu_k^0 + \delta a^2 \delta \end{aligned} \quad (15)$$

Odejmując stronami i podstawiając  $n = \frac{a^3}{v_k}$  otrzymujemy wyrażenie na pracę tworzenia sześcianu o krawędzi ( $a$ ):

$$A_a = \delta a^2 \delta - \frac{a^3}{v_k} \Delta \mu \quad (16)$$

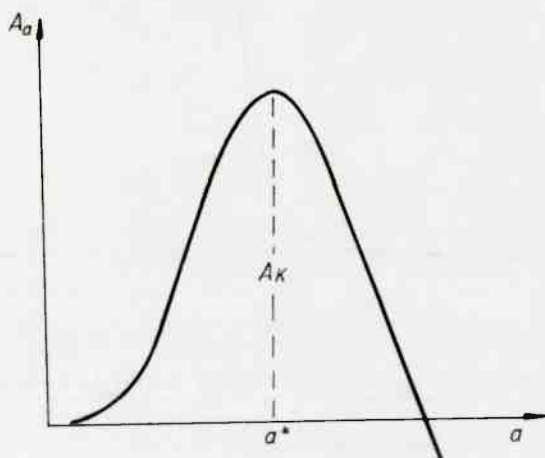
Zmiany  $A_a$  w funkcji ( $a$ ) pokazano graficznie na rys. 5. Wraz ze wzrostem ( $a$ ) praca  $A_a$  narasta od zera do wartości maksymalnej, a następnie zmniejsza się i przy



wielkich wartościach ( $a$ ) staje się ujemną. Współrzędne maksimum znajdziemy przy -  
 równując do zera pochodną  $dA_a/da$ :

$$a_k = \frac{4 \sigma \sqrt{k}}{\Delta/\mu} = a^* \quad (17)$$

$$A_k = 1/3 \sigma \quad (18)$$



Rys. 5. Zależność pracy tworzenia się zarodka  $A_a$  w funkcji jego wymiaru

Podstawiając (17) i (18) do równania (14) otrzymujemy następującą zależność  
 szybkości stacjonarnego zarodkowania od  $\Delta\mu$ :

$$I = c \exp\left(\frac{-32 \sigma^3 \sqrt{k}}{kT (\Delta\mu)^2}\right) \quad (19)$$

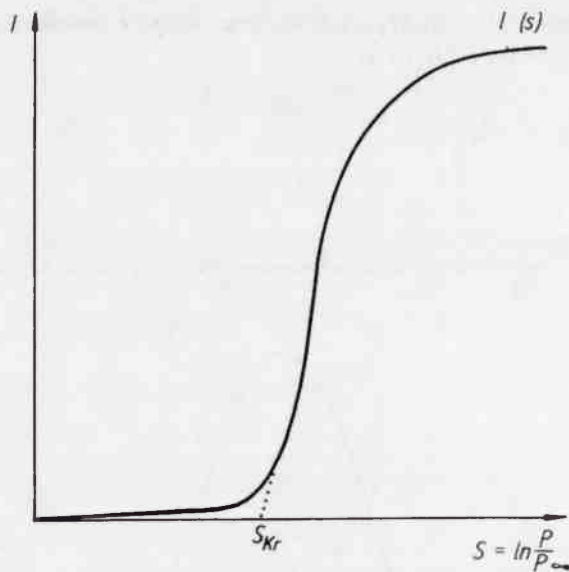
Dla przypadku zarodkowania z fazy pary

$$\Delta\mu = RTS = RT \ln \frac{P}{P_\infty}$$

zależność można określić wzorem:

$$I = c \exp\left(\frac{-32 \sigma^3 \sqrt{k}}{kRT^2} \frac{1}{S^2}\right) = c \exp\left(\frac{-a}{S^2}\right) \quad (20)$$

Zależność powyższa jest pokazana na rys. 6. Dla małych przesyceń /małych  $s$ /  
 szybkość zarodkowania praktycznie równa się zero. Powyżej pewnego krytycznego  
 przesylenia  $S_{kr}$  prędkość zarodkowania wzrasta bardzo szybko.

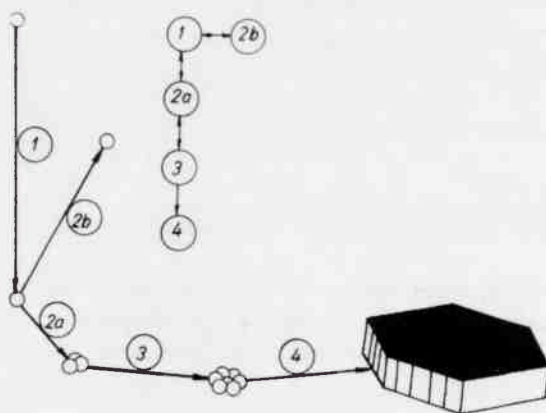


Rys. 6. Zależność szybkości tworzenia się zarodków w funkcji przesycenia

### 1.2. Zarodkowanie heterogeniczne

Szczegóły dotyczące procesów heterogenicznego zarodkowania są opisane w monografii [1] i w pracach przeglądowych [13] - [15].

Wiele cennych uwag o kinetyce procesów powierzchniowych podano w pracach [6] i [10]. Kiedy atom uderza o powierzchnię /zob. rys. 7/, może być on zaadsorbowany na niej /1/ albo powrócić do fazy pary /2b/. Współczynnik akomodacji jest jednym z parametrów charakteryzujących proces adsorpcji.



Rys. 7. Schemat ilustrujący tworzenie się zarodków na krystalicznej powierzchni

Całkowita termiczna akomodacja odpowiada zupełnej wymianie energii między padającą cząstką i powierzchnią. Wielkość  $\alpha_T$  można wyrazić jako funkcję temperatury lub energii padających cząstek  $/T_p, E_p/$  zaadsorbowanej warstwy  $/T_{II}, E_{II}/$  i powierzchni  $/T_p, E_p/$ . Funkcję tę określa wyrażenie:

$$\alpha_T = \frac{T_{II} - T_I}{T_p - T_I} = \frac{E_{II} - E_I}{E_p - T_I} \quad (21)$$

Jeśli  $T_{II} = T_p$  lub  $E_{II} = E_p$ , to  $\alpha_T = 1$ . Przy  $T_p < T_{II} < T_I / E_p < E_{II} < E_I / \alpha_T < 1$  występuje mniejsza akomodacja.

Stwierdzono [1], [13], że wpływ temperatury strumienia  $/T_i \approx 1000^\circ\text{C}/$  na temperaturę adsorbowanej warstwy jest znikomy; może on mieć istotne znaczenie dla strumieni o dużych energiach /strumienie plazmowe, rozpylanie katodowe itp./, kiedy  $T_{II} \gg T_p$ .

Po ustaleniu się równowagi termodynamicznej, czas życia zaadsorbowanego atomu na powierzchni podłoża jest określony zależnością:

$$\tau_k = \frac{1}{\nu_0} \exp \frac{E_{des}}{kT_p} \quad (22)$$

a szybkość dyfuzji powierzchniowej wyrażeniem:

$$V_{dyf} = S_0 V \exp \left( -\frac{E_{dyf}}{kT_p} \right) \quad (23)$$

Liczbę miejsc zajmowanych przez atom w ciągu jego czasu na powierzchni, określa wyrażenie:

$$M_a = \tau_k V_{dyf} = S_0 \exp \left( -\frac{E_{des} - E_{dyf}}{kT_p} \right) \quad (24)$$

W warunkach równowagi dynamicznej pomiędzy zaadsorbowanymi atomami i zarodkami, atom zaadsorbowany na powierzchni podłoża może uczestniczyć w jednym z trzech następujących procesów:

- 1/ desorpcja z powierzchni do fazy pary /przy dużych  $T_p$ /;
- 2/ łączenie się z innymi atomami i tworzenie stabilnego zarodka /procesy 2a-3 na rys. 7/;
- 3/ przyłączanie się do istniejącego stabilnego zarodka.

Różne teorie procesów kondensacji nie są zgodne już w opisie tworzenia zarodków. W najprostszym modelu kondensacji stabilny zarodek składa się z jednego atomu. Jest to możliwe przy bardzo dużych przesyceń  $/np$ . w procesie kondensacji przy bardzo niskiej  $T_p$ , kiedy to atomy trafiające na powierzchnię podłoża są no niej zamrożone.

Frenkel [20] wyszedł z założenia, że zarodki składają się z dwóch atomów.

Zgodnie z innym modelem kondensacji przedstawionym przez Waltona i Rhodina [14], [15] i [19] stabilny zarodek tworzy się z atomów, które spotykają się na powierzchni. Dalszy wzrost zarodków odbywa się w wyniku powierzchniowej dyfuzji i wychwytu atomów, albo dzięki bezpośredniemu trafianiu atomów do zarodków z fazy pary, jakkolwiek ten ostatni proces w początkowych stadiach tworzenia jest mało prawdopodobny.

Najdokładniej jest opracowana termodynamiczna teoria tworzenia zarodków [1], [13], u podstaw której leży założenie, że krytyczny zarodek cechujący się maksymalną energią swobodną składa się z dużej ilości atomów /zwykle nie mniej niż  $30 \div 100$ /. W tym przypadku przy obliczaniu swobodnej energii tworzenia zarodków można się posługiwać makroskopowymi własnościami.

W następnych rozdziałach pracy zostanie opisana termodynamiczna teoria zarodkowania oraz teoria Waltona i Paunda odnosząca się do zarodków krytycznych składających się tylko z kilku atomów.

### 1.2.1. Teoria termodynamiczna

Volmer [10] określił szybkość zarodkowania stosując klasyczny formalizm energii swobodnej dla zarodków o rozmiarach krytycznych.

Przy założeniu, że zarodek posiada kształt odcinka kuli, należy najpierw przeanalizować zagadnienie równowagi pomiędzy cząstkami fazy pary o ciśnieniu ( $p$ ) i cząstkami zaadsorbowanymi na powierzchni o stężeniu powierzchniowym  $N_1$ . W stanie równowagi strumień kondensacji musi być równy strumieniowi desorpcji:

$$\frac{\alpha_{cf} P}{(2\pi T \Omega R)^{1/2}} = N_1 \nu \exp\left(\frac{-\Delta F_{des}}{RT}\right), \quad (25)$$

gdzie:  $\alpha_c$  - współczynnik kondensacji;

$f$  - współczynnik przemiany;

$\Omega$  - ciężar cząsteczkowy;

$\nu$  - częstotliwość drgań powierzchniowych;

$\Delta F_{des}$  - swobodna energia aktywacji desorpcji zaadsorbowanych cząstek.

Pierwszy człon reprezentuje strumień kondensacji, zgodnie z kinetyczną teorią gazów [21], a drugi człon - szybkość odparowania cząstek z podłoża wg teorii absolutnej szybkości reakcji [1], [22]. Pomiędzy stężeniem objętościowym równowagowych cząstek w fazie pary i stężeniem powierzchniowym w zaadsorbowanej warstwie oraz pomiędzy odpowiednimi ciśnieniami zachodzi zależność:

$$\frac{P}{P_e} = \frac{N_1}{N_{1e}} \quad (26)$$

gdzie:  $P_e$  - ciśnienie równowagowe w fazie pary;

$N_{1e}$  - koncentracja zaadsorbowanych pojedynczych cząstek w równowadze z fazą pary przy ciśnieniu  $P_e$ .

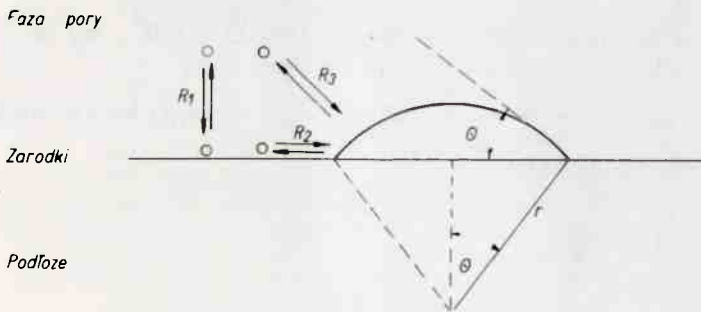
Ciśnienie  $P$  jest zdefiniowane równaniem:

$$P = \frac{I_c}{\alpha_{cf}} (2\pi T \Omega RT_p), \quad (27)$$

gdzie:  $I_c$  - strumień molekularny;

$T$  - absolutna temperatura podłoża.

Postępując podobnie jak wyżej /za Volmerem/ można znaleźć dla krytycznego zarodka, pokazanego na rys. 8, wzór określający swobodną energię zarodka o kształcie wycinka kuli  $\Delta F_f$  ma dwie składowe - objętościową  $\Delta F_v$  i powierzchniową  $\Delta F_s$ :



Rys. 8. Przekrój zarodka o kształcie odcinka kuli leżącego na podłożu będącym w kontakcie z fazą parą

$$\Delta F_b = 4/3 \pi r^3 x(\theta) \Delta F_v \quad (28)$$

$$\Delta F_v = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{p}{p_c} \quad (29)$$

gdzie: zmiana energii swobodnej na jednostkę objętości;

$V_m$  - objętość molową;

$x(\theta)$  - geometryczny czynnik dla wycinka kuli o promieniu ( $r$ ):

$$x(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (30)$$

gdzie:  $\theta$  - jest kątem kontaktowym /patrz rys. 8/, określonym przez równowagę energii powierzchniowej [23].

$$\gamma_{s-r} = \gamma_{c-s} + \gamma \cos \theta \quad (31)$$

gdzie:  $\gamma_{c-s}$ ,  $\gamma_{c-s}$  i  $\gamma$  są właściwościami energii swobodnych międzypowierzchni:

faza pary - podłoże, kondensat - podłoże i kondensat - faza pary.

Składowa swobodnej energii powierzchniowej jest określona wyrażeniem:

$$\Delta F_s = \pi r^2 x'(\theta) \gamma + \pi r^2 x''(\theta) (\gamma_{c-s} - \gamma_{s-r}) = 4 \pi r^2 x(\theta) \gamma \quad (32)$$

Maksymalizacja  $\Delta F_b + \Delta F_s$  ze względu na ( $r$ ) prowadzi do wartości promienia krytycznego zarodka.

$$r^* = \frac{-2 \gamma}{\Delta F_v} \quad (33)$$

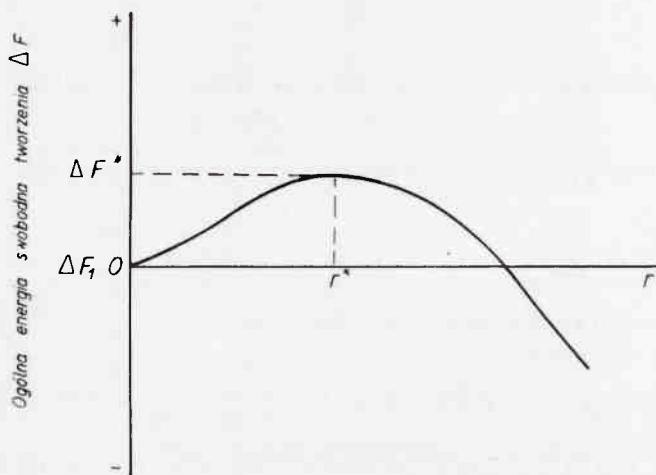
$$\Delta F^* = \frac{16 \pi \gamma^3 x(\theta)}{3 \Delta F_v^2} \quad (34)$$

Zmiana  $\Delta F$  z promieniem jest pokazana na rys. 9, a zależność  $x$  od  $\theta$  pokazano na rys. 10. Jest ona miarą katalitycznej siły podłoża. Jeżeli  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , to  $x / \theta \rightarrow 0$

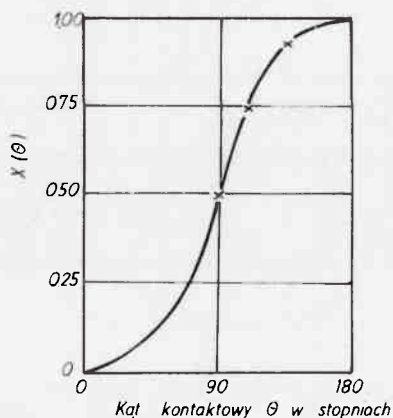
i  $\Delta F^* \rightarrow 0$ . Wówczas zarodkowanie jest łatwe. Jeśli  $\Theta \rightarrow 180^\circ$ ,  $x/\Theta \rightarrow 1$  a  $\Delta F^*$  wzrasta, to zarodkowanie na podłożu staje się utrudnione.

Gdy  $n_i^* \ll n_i / n_1$  - pojedyncze zaadsorbowane atomy/, koncentracje zarodków  $n_1^*$  określa klasyczna izoterma van t Hoffa:

$$n_i^* = n_i \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{RT}\right) \quad (35)$$



Rys. 9. Zależność energii swobodnej tworzenia się zarodków w funkcji ich wymiaru



Jeśli  $\theta \rightarrow 0^\circ$  to  $x(\theta) \rightarrow 0$  i  $\Delta F^* \rightarrow 0$  i zarodkowanie jest łatwe, jeśli natomiast  $\theta \rightarrow 180^\circ$ ,  $x(\theta) \rightarrow 1$  a  $\Delta F^*$  wzrasta to zarodkowanie na podłożu staje się utrudnione

Rys. 10. Postać funkcji zależnej od kąta kontaktowego



Zarodki krytyczne rosną głównie w wyniku dyfuzji powierzchniowej częstotliwość tego wzrostu określa zależność:

$$\omega = \left[ n_1 2 \pi r^* a \sin \Theta \right] \left[ j v \exp \left( \frac{-\Delta F_{sd}^*}{RT} \right) \right] \quad (36)$$

gdzie:  $a$  - długość skoku;

$j$  - odwrotność liczby możliwych kierunków skoków;

$\Delta F_{sd}^*$  - swobodna energia aktywacji dyfuzji powierzchniowej.

Zgodnie z klasyczną teorią zarodkowania, szybkość tworzenia zarodków określa wzór:

$$J^* = \omega n_1^* \quad (37)$$

a zatem:

$$J = C_p \exp \left( \frac{\Delta F_{des} - \Delta F_{sd} - F_i^*}{RT} \right) \quad (38)$$

Wyrażenie powyższe jest określane często w sposób następujący [1]:

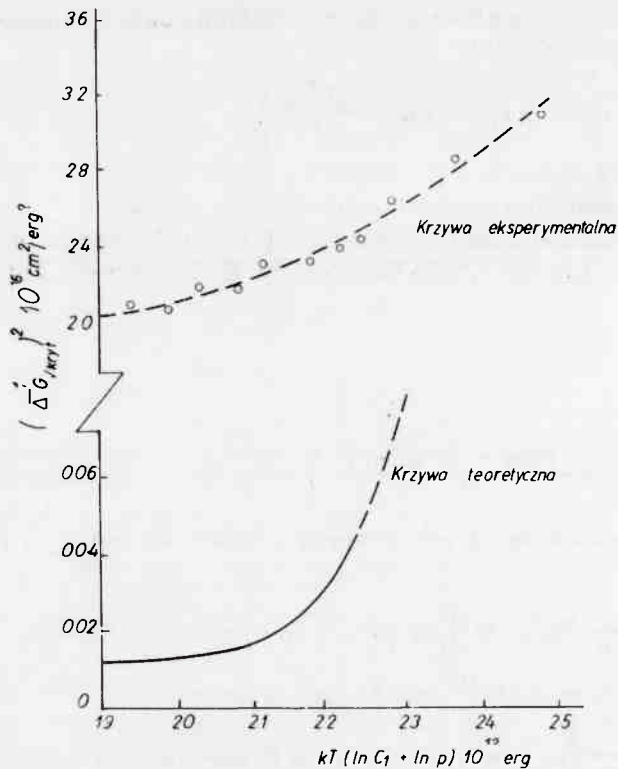
$$\left( \frac{1}{\Delta F_v} \right)^2 = \left[ \frac{3}{16} \pi r^3 x(\Theta) \right] \left[ kT (\ln C + \ln P) + \Delta F_{des} + \Delta F_{sd}^* \right] \quad (39)$$

gdzie:  $C$  - jest stałą rzędu  $10^{10}$  atomów/cm<sup>2</sup> sek. atm.

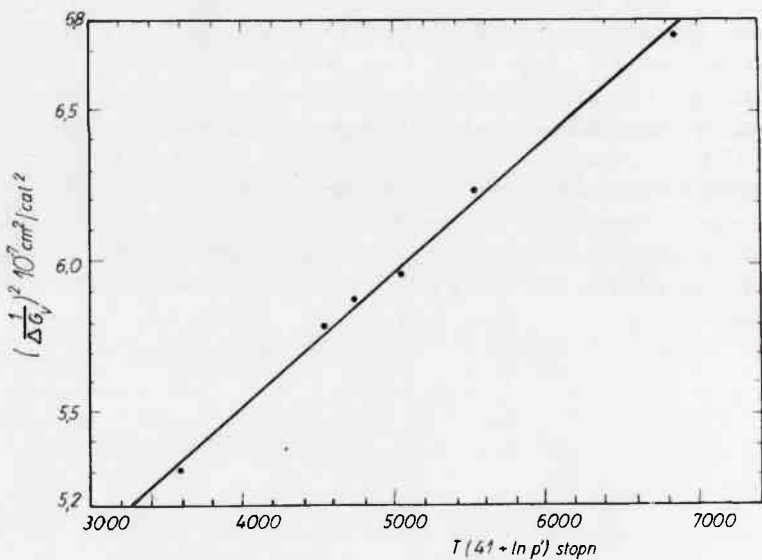
Wykres  $\left( \frac{1}{\Delta F_{v_{kr}}} \right)$  w funkcji  $kT [\ln C + \ln P]$  powinien być linią prostą jej nachylenia, co daje  $r^3 x(\Theta)$ , a jej przecięcie z osią rzędnych daje  $(\Delta F_{des} - F_{sd}^*)$

Wykres ten jest często stosowany.

Cockroft [49] badał zarodkowanie kadmu na monokryształach miedzi w zależności od strumienia i temperatury. Pound i inni [24] stwierdzili, że wyniki tych badań można opisać wzorem [39] /ilustruje to rys. 11/. Analizy takie są przeprowadzane bardzo często i nie zawsze uzyskuje się zgodność teorii z doświadczeniem. Określono np. teoretycznie i zmierzono doświadczalnie szybkość zarodkowania wody na powierzchni rtęci [13]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 12. Widać znaczną różnicę pomiędzy teorią a doświadczeniem. Zarodki tworzą się w rzeczywistości na domieszkach tlenu rtęci, którego katalityczne działanie jest większe niż rtęci, dzięki czemu wartość kąta kontaktowego  $\Theta$ , odchylenia od liniowej zależności, jest obserwowana w szerokim zakresie temperatur, przy czym przy niskich temperaturach odchylenie to jest większe.



Rys. 11. Eksperymentalne dane dla zarodkowania miedzi na kadmie [49]. Wykres sporządzono na podstawie równania (39), przy czym  $p$  wyrażono w dynach/cm<sup>2</sup>.



Rys. 12. Eksperymentalne dane dla zarodkowania wody na rtęci [24]. Wykres sporządzono na podstawie równania (39), przy czym  $p$  wyrażono w dynach/cm<sup>2</sup>.

## 1.2.2. Teoria zarodkowania Waltona-Pounda

Termodynamicznej teorii zarodkowania nie może stosować w przypadku zarodków krytycznych składających się z kilku atomów /cząstek/, ponieważ termodynamiczne funkcje stanu tracą wówczas sens, ze względu na swój statystyczny charakter. Walton i Pound [14], [15], [19] przedstawili teorię zarodkowania zarodków krytycznych składających się z kilku atomów. Zamiast energii swobodnych wprowadzili sumy statystyczne i energie potencjalne. Posługując się metodami mechaniki statystycznej oraz kinetyczną teorią, przy określonych założeniach, wyprowadzili wyrażenia określające prędkość tworzenia się zarodków składających się z kilku atomów /cząstek/:

$$I = J a_0^2 N_0 \left( \frac{J}{V_0 N_0} \right)^2 \exp \left( \frac{(i+1) E_{ads} - E_{dyf}}{k T_p} \right) \quad (40)$$

gdzie:  $I$  - strumień par;

$N_0$  - liczba pojedynczych zaadsorbowanych atomów;

$E_{ads}$  - energia aktywacji adsorpcji;

$E$  - energia aktywacji tworzenia się zarodka składającego się z atomów /cząstek/;

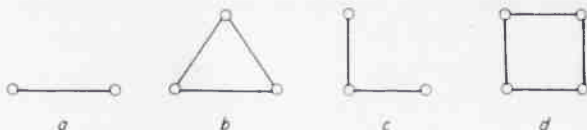
$E_{dyf}$  - energia aktywacji dyfuzji powierzchniowej.

Z powyższego wyrażenia wynika, że prędkość tworzenia się zarodków krytycznych, składających się z jednego, dwóch, trzech i więcej atomów, można opisać za pomocą następujących wzorów:

$$I_1 = J \left( \frac{J}{V_0 N_0} \right) \exp \left( \frac{2 E_{ads} - E_{dyf}}{k T_p} \right) \quad (41)$$

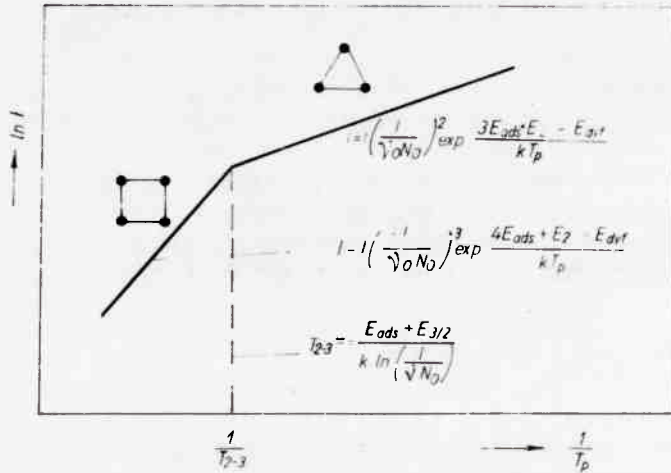
$$I_2 = J \left( \frac{J}{V_0 N_0} \right)^2 \exp \left( \frac{3 E_{ads} - E_{dyf}}{k T_p} \right), \quad (42)$$

$$I_3 = J \left( \frac{J}{V_0 N_0} \right)^3 \exp \left( \frac{4 E_{ads} - E_{dyf}}{k T_p} \right) \quad (43)$$



Rys. 13. Schematyczny obraz konfiguracji atomów w dwuwymiarowym zarodku

Na rysunku 13 przedstawiono możliwe konfiguracje dwóch /a/, trzech /b i c/ i czterech /c/ atomów w zarodku na powierzchni podłoża kubicznego, płaskocentrycznego kryształu. Krytyczny zarodek staje się bardziej stabilny po utworzeniu dwóch wiązań na atom. Są to konfiguracje trójkąta /rys. 13b/ i kwadratu /rys. 13d/. W pierwszym przypadku zarodek posiada orientację (111), w drugim - (100). Na podstawie wzorów (41) - (43) można określić temperaturę przejścia od jednej do drugiej orientacji:



Rys. 14. Zależność szybkości tworzenia zarodków od temperatury kondensacji

$$I_{2-3} = \frac{-E_{ads} - E_{3/2}}{k \ln J/J_0 N_0} \quad (44)$$

Na rysunku 14 przedstawiono, określoną teoretycznie [19], szybkość tworzenia się zarodków w funkcji odwrotności temperatury kondensacji, zaznaczono temperaturę przejścia.

### 1.3. Czynniki wpływające na zarodkowanie epitaksjalne

#### 1.3.1. Kąt dezorientacji

Bauer [26] wykazał, że naniesienie warstwy na podłoże jest możliwe tylko wtedy, gdy zmiana swobodnej entalpii i układu  $\Delta G = G - G_0$  jest ujemna. Epitaksjalny wzrost

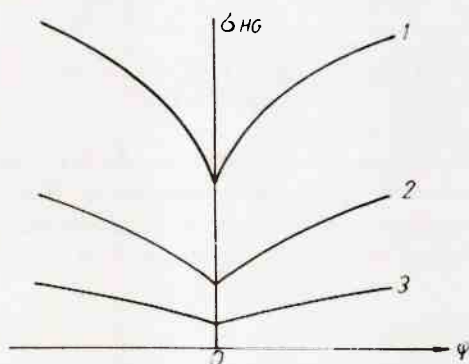
może wystąpić tylko wtedy, jeśli dla odpowiednich płaszczyzn krystalograficznych  $/h k l/$ , międzypłaszczyznowa energia swobodna dla układu podłoże-warstwa, jako funkcja orientacji azymutalnej, wykazuje wyraźne minimum wywołane strukturą atomową powierzchni /rys. 15/. Wraz ze wzrostem kąta dezorientacji  $\varphi$  rośnie międzypłaszczyznowa energia swobodna  $\sigma_{hg}$ . Jest to spowodowane przez naprężenia na międzypłaszczyźnie podłoże-zarodek i przez zwiększenie powierzchniowej energii swobodnej wskutek przemieszczeń, które pojawiają się przy niedopasowaniu. Zmiany te są ważne w przypadku małego przesyceń /krzywa 1 na rys. 15/.

Bezwzględna wartość  $\sigma_{hg}$  zmniejsza się w przypadku dużych przesyceń /krzywa 2 i 3 na rys. 15/. Zmiany międzypłaszczyznowej energii warstwa-zarodek można przedstawić dla małej dezorientacji za pomocą wzoru:

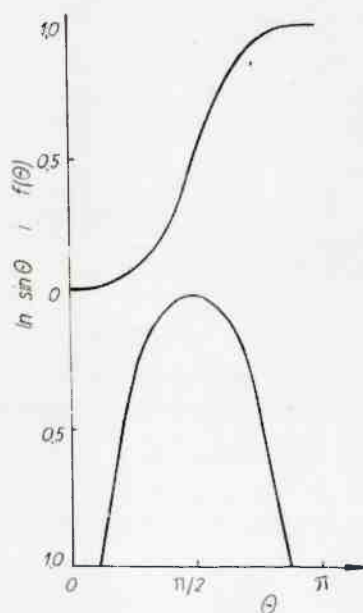
$$\sigma_{hg}^0 = \sigma_{hg} + \frac{E \cdot b \cdot \varphi}{4\pi(1-\omega)} \left( 1 - \ln \frac{\varphi}{\varphi_{max}} \right), \quad (45)$$

gdzie:  $\sigma_{hg}^0$  - międzypłaszczyznowa właściwa energia swobodna /podłoże-warstwa/ dla epitaksji;

- E - moduł sprężystości;
- b - wektor Burgersa;
- $\varphi$  - kąt dezorientacji.



Rys. 15. Zależność międzypłaszczyznowej energii składu, podłoża-warstwa  $\sigma_{HG}$  od kąta dezorientacji azymutalnej  $\varphi$



Rys. 16. Postacie funkcji  $f(\theta)$  /  $\ln \sin \theta$

### 1.3.2. Kąt kontaktowy

Prędkość zarodkowania w funkcji kąta kontaktowego  $\theta$  dla krytycznego przypadku określić można równaniem [56] :

$$J_{kr} = \exp(c) \sin(\theta) \exp[-Bf(\theta)]$$

$$\text{lub } \ln \bar{J}_{kr} = C + \ln \sin \Theta - Bf(\Theta), \quad (46b)$$

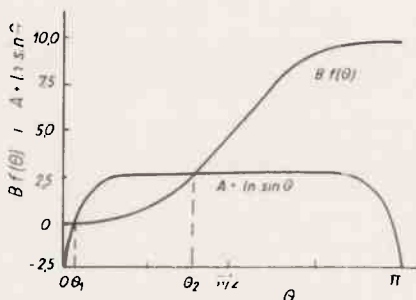
$$\text{gdzie: } f(\Theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta) \quad (46c)$$

jest miarą katalitycznego działania podłoża na zarodkowanie, a człon  $\ln \sin \Theta$  - faktyczna miara efektywności stadium rozrastania krytycznego zarodka, w wyniku dyfuzji powierzchniowej.

Przebieg obu tych funkcji przedstawiono na rys. 16. Przy małych przesyceniach równanie (46b) nie posiada rzeczywistego rozwiązania. W miarę wzrostu przesycenia dochodzi do momentu, w którym istnieje jedyne rozwiązanie, a mianowicie jest to punkt, w którym obie krzywe mają wspólną styczną. Wartość, przy której to występuje, można określić rozwiązując równanie (46b) przy warunku:

$$B = \frac{4 \cos \Theta}{3 \sin^4 \Theta} \quad (47)$$

Przy jeszcze większych przesyceniach równanie (46b) może mieć dwa rozwiązania, które przedstawiono na rys. 17b. Jest tam pokazana możliwa wartość kątów kontaktowych dla zarodka.



Rys. 17. Zależność członów  $A + C \ln \sin \Theta$  i  $B f(\Theta)$  od kąta kontaktowego

We wszystkich przypadkach, oprócz tego, który określa powyższy wzór, występują dwie prędkości zarodkowania. Zakładając, że  $l_1$  jest prędkością zarodkowania epitaksjalnego określonego przez kąt  $\Theta_1$ , natomiast prędkość tworzenia zarodków innej orientacji  $l_2$  zależy od kąta  $\Theta_2$ , powinna zachodzić nierówność:

$$\beta = \frac{j_1}{j_2} \gg 1 \quad (48)$$

$$\beta = \frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2} \exp \left\{ B \left[ f(\Theta_2) - f(\Theta_1) \right] \right\} \quad (49)$$

Przy danej różnicy  $\Theta_2 - \Theta_1$  wielkość  $[f(\Theta_2) - f(\Theta_1)]$  osiąga minimum, przy  $\Theta \rightarrow c$  i  $\Theta \rightarrow 180^\circ$ . Duże i małe wartości kąta  $\Theta$  sprzyjają epitaksji.



### 1.3.3. Temperatura

Krytyczna prędkość zarodkowania może być wyrażona równaniem;

$$J_{kr} = C^2(T) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 f(\Theta)}{3kT\Delta G_v}\right) \quad (50)$$

Przy wzroście  $T$  wartość  $C(T)$  wzrasta, bo strumień padających cząstek zwiększa się i wzrasta prędkość dyfuzji powierzchniowej. Porównując równanie (50) z równaniem (46) otrzymujemy:

$$B = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2 kT} \quad (51)$$

Temperaturowa zależność  $B$  wpływa jedynie na prędkość zmniejszania przy wzroście przesylenia w obszarze nadkrytycznym:

$$\frac{\delta \ln B}{\delta \Delta G} = \left[ f(\Theta_2) - f(\Theta_1) \right] \frac{\delta \beta}{\delta \Delta G_v} = \left[ f(\Theta_2) - f(\Theta_1) \right] \frac{32\pi\sigma^3}{3kT} \frac{1}{T} \frac{1}{\Delta G_v} \quad (52)$$

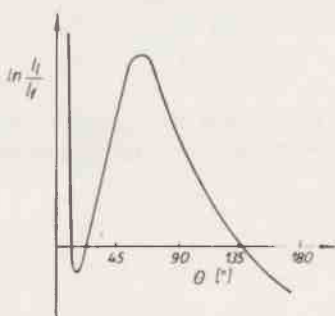
W miarę wzrostu przesylenia  $\beta$  zmniejsza się tym szybciej, im niższa jest temperatura. Wskazuje to na faworyzowanie zarodkowania epitaksjalnego przez wyższe temperatury. Jednakże nie w każdym przypadku: np. chemicznemu osadzeniu z fazy pary mogą sprzyjać niższe temperatury. Powyższa analiza jest słuszna, jeśli dotyczy tworzenia się zarodków krytycznych w postaci odcinka kuli, składających się z dużej liczby atomów/cząstek. Proces tworzenia się zarodków składających się z 2-3 atomów analizował Walton [28].

### 1.3.4. Defekty podłoża

W modelu zarodka w postaci kuli przyjmowano, że podłoże jest gładkie i izotropowe. Należy się spodziewać określonego wpływu defektów na proces zarodkowania. Ze względów wymiarowych mogą wystąpić trzy typy takich defektów: mikroskopowe /pęknięcia/, makroskopowe /stopnie na powierzchni i załamania/ makroskopowe liniowe /monoatomowe stopnie i punkty wyjścia dyslokacji/ oraz mikroskopowe punktowe /własne i domieszkowe powierzchniowe defekty punktowe/.

Należy się spodziewać podobnego wpływu monoatomowego i makroskopowego stopnia załamania na proces zarodkowania [30]. Wpływ, jaki wywiera makroskopowy stopień o kącie  $90^\circ$  na tworzenie się zarodków, sprowadza się do tego, że zarodkowanie jest bardziej prawdopodobne niż na płaskich częściach powierzchni podłoża. Na rysunku 18 pokazano jak wygląda w funkcji kąta kontaktowego, po uwzględnieniu wpływu czynnika częstościowego mniej sprzyjającego zarodkowaniu, zmiana stosunku szybkości tworzenia się zarodków na załamaniach do szybkości ich tworzenia się na płaskich częściach powierzchni podłoża. Przy  $\Theta \sim 45^\circ$  nie ma bariery dla tworzenia się zarodków na załamaniu, a przy kącie zawartym pomiędzy  $\sim 45^\circ$  i  $100^\circ$  zarodki tworzą się przede wszystkim na załamaniach. Przy kątach  $\Theta$  większych od  $\sim 105^\circ$  decydującą rolę zaczyna odgrywać czynnik częstościowy i dlatego zarodki powinny tworzyć się

przede wszystkim na płaskich częściach powierzchni podłoża. Ponadto z modelu tego wynika, że dowolny makrodefekt, który zwiększa pole powierzchni rozdziału podłoża-kondensat, będzie przyspieszać zarodkowanie przy kącie kontaktowym  $\Theta$  mniejszym od  $90^\circ$ .



Rys. 18. Tworzenie się dyslokacji niedopasowania z dyslokacji przechodzącej od jednej części próbki do drugiej [53]

Defekty punktowe /własne i domieszkowe/ oraz ich kompleksy na powierzchni podłoża mogą wpływać na wzrost lub obniżenie prędkości zarodkowania. Reasumując należy przyjąć, że na powierzchniach podłoża w zasadzie istnieje kilka typów centrów zarodkowania. Przy fenomenologicznym ich opisie, opierając się na modelu wycinka kuli, każdemu z tych centrów odpowiada pewna wartość kąta charakteryzująca ich katalityczny wpływ na proces zarodkowania.

W doświadczeniach stwierdzono, że zwykłe zarodki nie są rozłożone regularnie na powierzchni podłoża; niektóre obszary podłoża wydają się bardziej sprzyjać zarodkowaniu niż inne.

Pierwsze obserwacje tego rodzaju były wykonane przez Andrade i Martindale [29]. Naparowali Au i Ag na kwarc i szkło i obserwowali uprzywilejowane zarodkowanie na mikroszczelinach w powierzchni.

Faworyzowane zarodkowanie złota na stopniach makroskopowych NaCl i LiF opisali Chakraverty i Pound [30]. Ponieważ kąt kontaktowy między zarodkiem i podłożem wynosił  $95^\circ$ , rezultaty te są w dobrej zgodności z oczekiwanymi teoretycznie /rys. 18/. Zarodki kondensatu kadmu znajdowano na płaskich częściach powierzchni, co jest zgodne z teorią, ponieważ kąt kontaktowy wynosił  $120^\circ$ .

Basset [31] obserwował dekorowanie monoatomowych stopni na powierzchni złota zarodkami złota. Wyniki obserwacji pozwalają na stwierdzenie, że krytyczny kąt kontaktowy, który oddziela przypadek uprzywilejowanego zarodkowania na stopniach od zarodkowania na płaskich częściach /por. rys. 18/, ma prawie taką samą wartość dla stopni monoatomowych i makroskopowych.

W badaniach wpływu powierzchniowych defektów punktowych wykazano, że prędkość zarodkowania srebra i złota na złocie w temperaturze podłoża w zakresie od  $200 \div 400^\circ\text{C}$ , w próżni  $10^{-3}$  Tr jest większa niż w próżni  $10^{-5}$  Tr.

W przeciwieństwie do tych wyników badań Sears [32] wykazał, że adsorpcja kationów Fe zwiększa prędkość zarodkowania stałego LiF w roztworze wodnym.

Konsky i inni [33] wykazali, że adsorpcja wywołana przez molekuly polarne może zmieniać katalityczną skuteczność działania podłoża.

Distler w swoich rozległych pracach np. [34] prowadzi badania nad elektrycznym reliefem powierzchni jako orientującym czynnikiem epitaksji. W badaniach tych stoso-

sował dekorację oraz obserwację za pomocą mikroskopu elektronowego i stwierdził, że zarodkowanie zachodzi głównie na aktywnych centrach. Po napromieniowaniu kryształu promieniami  $\gamma$  rośnie ilość aktywnych centrów i złożoność ich budowy.

Nowe fazy tworzą się ze skupisk defektów punktowych. Na granicy dwóch faz tworzy się podwójna warstwa elektryczna. Powstaje ona wówczas, gdy kryształ jest łupany na powietrzu, a nie występuje, gdy jest łupany w próżni rzędu  $10^{-7} - 10^{-9}$  Tr. Autor tłumaczy chemisorpcją wody i tym, że zarodki tworzą się głównie na naładowanych defektach. Potwierdza to fakt, że centra zarodkowania mają mostki. Wykonano doświadczenie, w którym na łupaną powierzchnię kryształu NaCl nanoszono warstwę polichloroku winylu, następnie rozpuszczono NaCl i badano zarodkowanie. Stwierdzono, że na amorficznej warstwie polichloroku winylu zostały zapisane informacje o budowie powierzchni kryształu /podłoża krystalicznego/. Takie informacje mogą być także przekazywane przez cienkie warstwy metaliczne. Zdaniem autora, w tym przypadku przekazywanie informacji zachodzi przez mostki tlenowe /półprzewodniki/.

## 2. EPITAKSJA PODCZAS WZROSTU WARSTW

W wielu doświadczeniach stwierdzono, że wzrost zaczyna się od utworzenia izolowanych, trójwymiarowych wysepek, natomiast monowarstwowy wzrost obserwowano tylko w niewielu przypadkach. Pierwszy typ wzrostu warstw obserwuje się przy kącie  $\Theta > 0$ , a drugi przy kącie  $\Theta = 0$ . Monowarstwowy wzrost będzie praktycznie występować, gdy temperatura podłoża jest bardzo niska lub szybkość nanoszenia warstwy jest dostatecznie duża [50]. Często, ale nie zawsze, w takich warunkach wyrastają polikrystaliczne warstwy amorficzne.

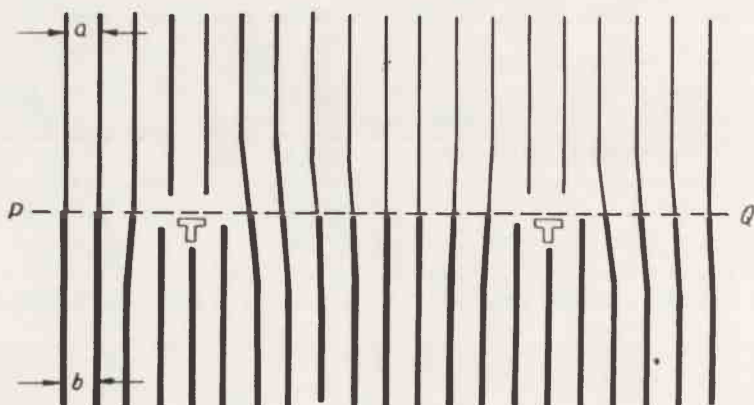
### 2.1. Monowarstwowy wzrost monokrystalicznych warstw

Najbardziej znanym przykładem monowarstwowego wzrostu jest wzrost Pb na ścianach  $(111)$  Ag. Zjawisko to zostało wykryte przez Newmana [51] i opracowane przez Grunbauma [52]. Powierzchnie  $(111)$  Ag uzyskiwano przez kondensację warstwy Ag, w temperaturze  $270^{\circ}\text{C}$ , na łupanych w próżni  $10^{-4}$  Tr podłożach miki. Ołów nanoszono w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ . W urządzeniu, w którym przeprowadzono proces nanoszenia, wykonywano elektronogramy odbiciowe. Stwierdzono, że wzrost warstw Pb zaczyna się od utworzenia dużych monowarstwowych wysepek. Różnica pomiędzy parametrami warstw Pb i niedoformowanego Pb wynosiła nie więcej niż 2%, natomiast różnica parametrów sieci Pb i Ag wynosi 18%.

Innym przypadkiem monowarstwowego wzrostu było nanoszenie warstw /przez naporowanie próżniowe/ Au na Ag [53] i Pt na Au [54]. Analiza energetyczna tych dwóch ostatnich przypadków wskazuje, że takie warstwy są nietrwałe i będą dążyć do utworzenia trójwymiarowych wysepek, przy tym energia powinna się zmniejszyć. W przypadku warstw Pt na Au, zostało to potwierdzone doświadczalnie [54].

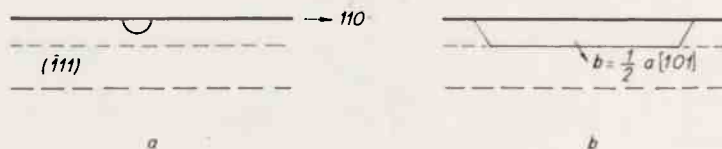
Frank i Van der Merwe [55] w 1949 r. założyli, że różnice parametrów sieci warstwy epitaksjalnej i podłoża będą prowadziły do deformacji warstwy, powodując zmniejszenie tej różnicy. Pozostające po tym niedopasowanie przyjmuje na siebie powstająca siatka dyslokacji niedopasowania. Na przykład, w warstwach Au na podłożu Ag taka warstwa tworzy się dzięki liniom dyslokacyjnym kończącym się na powierzchni podłoża, które są przedłużane do warstwy, a ich wektor Burgersa jest skierowany równoległe do warstwy [3]. Mechanizm powstawania długich prostych dyslokacji niedopasowania pokazano na rys. 19. Grube linie ciągłe i przerywane oznaczają

przecięcia się płaszczyzny poślizgu ( $\bar{1}11$ ) z górną i dolną powierzchnią próbki; cienka przerywana linia oznacza przecięcie się płaszczyzny poślizgu z granicą rozdziału złoto-srebro; cienką linią oznaczono dyslokacje.



Rys. 19. Zarodkowanie i rozprzestrzenianie się pętli dyslokacji niedopasowania [ 54 ]

W przypadku warstw Pt na podłożu Au, oprócz omówionego wyżej mechanizmu, dyslokacje tworzą się jeszcze na drodze zredukowania 54. Mechanizm ten jest pokazany na schemacie /rys. 20/. Takı sposób powstawania dyslokacji jest możliwy przy bardzo dużych naprężeniach.



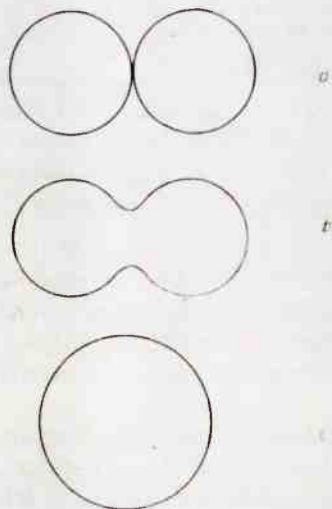
Rys. 20. Stadia procesu koalescencji

## 2.2. Epitaksja podczas wzrostu trójwymiarowych zarodków

Basset [35] i Pashley, Stowell i inni [36] - [40] stosowali transmisyjną mikroskopię elektronową do badania zarodkowania i wzrostu zarodków. Pashley [37] przedstawił przegląd zagadnień dotyczących tej metody. Po stadium zarodkowania zarodki wcześniej lub później zaczynają tworzyć aglomeraty, mogą one wzrastać w postaci wysp. W późniejszym stadium wyspy łączą się w łańcuchy i pozostają jedynie kanały. Ostatecznie nieciągłości zanikają i otrzymujemy ciągłą warstwę, a nieregularności powierzchni wygładzają się podczas dalszego wzrostu. Obserwacje wzrostu cienkich warstw, przeprowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego, wskazują, że zarodki przemieszczają się po powierzchni podczas swego wzrostu, obracają się i łączą ze sobą /por. schemat na rys. 21/.

Jakkolwiek można stwierdzić, że zarodki są małymi monokryształami podczas całego stadium procesu wzrostu, jednakże Stowell i inni [38] - [40] wykazali, że w procesie koalescencji jest możliwa do zastosowania teoria spiekania, ponieważ mechanizm przenoszenia masy jest procesem dyfuzji powierzchniowej.





Rys. 21. Obszary zarodkowania, epitaksji i epitaksjalnego zarodkowania. Krzywe zbudowano w oparciu o równanie (39)

Jedną z cech zjawiska koalescencji jest to, że czas potrzebny dla koalescencji dwóch wysp jest funkcją wymiaru tych wysp, oraz że mniejsze wyspy podlegają szybszemu procesowi dyfuzji. Daje to Stowellowi punkt wyjścia do przyjęcia tego za krytyczne stadium wzrostu, w którym czas koalescencji wysp jest większy niż czas potrzebny do tego, aby wyspy kontynuowały wzrost i dlatego stykają się one próbując koalescencji z najbliższymi sąsiadami.

Badanie rosnących warstw za pomocą mikroskopu elektronowego wykazało także, że rekrytalizacja przez migrację granic ziaren występuje podczas wzrostu. Granice ziaren są kształtowane w przesmyki między wyspami o różnej orientacji. Proces ten zatrzymuje się z chwilą wyrośnięcia wysp. Ta rekrytalizacja jest procesem szybkim we wczesnych stadiach wzrostu, gdy wysepki są małe, lecz po osiągnięciu krytycznego stadium wzrostu dalsza rekrytalizacja nie może występować. Dalszy wzrost granic ziaren może zachodzić, ponieważ nierówności powierzchni są usuwane w wyniku wzrostu wymiaru ziaren. Wpływ parametrów nanoszenia na proces koalescencji był niedawno analizowany przez Stowella [40]. Wykazał on teoretycznie, że może zaistnieć przypadek, w którym dla określenia epitaksji wzrost jest ważniejszy niż zarodkowanie. Wyniki te są zgodne z wynikami doświadczeń uzyskanymi przez innych autorów.

### 2.3. Wpływ struktury podłoża na strukturę krystaliczną warstwy

Warstwa, rosnąc na innym materiale, może krystalizować w strukturze podłoża, zamiast w swej normalnej strukturze.

Zgodnie z badaniami Schulza [42] i Pashleya [43] halogenki Cs i Tl /które normalnie posiadają strukturę CsCl/ mogą przyjąć strukturę NaCl, jeśli rosną w halogenach Na i K.

Haase [44] oraz Jesser i Matthews [45], [46] opisują wzrost kubicznego powierzchniowo centrowanego żelaza  $\gamma$  na powierzchniach (001) miedzi.

Mariano i Chopra [47] opisują wzrost  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnSe}$  i  $\text{PbSn}_4\text{S}_2$  /zwykle posiadających ortorombową strukturę/ o strukturze  $\text{NaCl}$  przy nanoszeniu na podłoże  $\text{NaCl}$ .

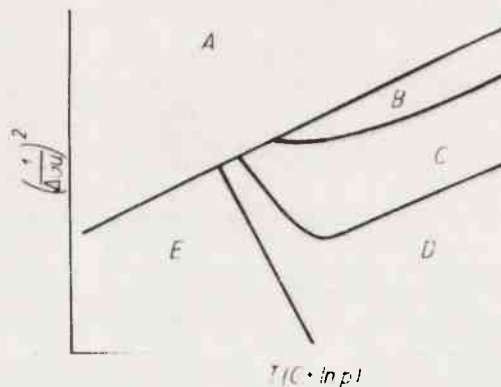
Goddard i Wright [48], podobnie jak Jesser i Matthews [46], wytwarzali cienkie warstwy powierzchniowo centrowane  $\beta$ -Co przez wzrost na  $\text{Cu}$  i  $\text{Ni}$ .

Kubiczna, powierzchniowo centrowana, warstwa rosła na podłożu  $\text{Ni}(001)$  [46]. W celu wyjaśnienia wpływu podłoża na strukturę warstwy, dokładniej rozpatrzmy wzrost  $\beta$ -Co na  $\text{Cu}$  i  $\text{Ni}$ . W ultrawysokiej próżni /  $10^{-7} \div 10^{-9}$  Tr/ cienka warstwa Co była nanoszona na zimne / $20^\circ\text{C}$ / podłoże  $\text{Cu}$  i  $\text{Ni}$ , czyszczone w aparaturze próżniowej [46]. Podczas doświadczenia diafragma była umocowana stale między źródłem parowania, a podłożem albo kładziona na nie tak, że warstwa Co posiadała zmienną grubość. Dokładne obejrzenie najcieńszych części naniesionej warstwy pozwoliło na następujące wnioski:

- a/ warstwy wzrastały w przybliżeniu jako monoatomowe warstewki;
- b/ pierwsza naniesiona warstwa miała strukturę kubiczną centrowaną powierzchniowo;
- c/ warstwy były poddane naprężeniom tak długo, aż ich struktura stała się podobna do struktury podłoża. Gdy grubość warstwy osiągnęła krytyczną wartość /dla Co na Ni -  $50 \text{ \AA}$ / tworzyły się dyslokacje niedopasowania.

### 3. PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych rozważań na temat epitaksjalnego zarodkowania i epitaksjalnego wzrostu, dla wyidealizowanego przypadku zarodka w postaci odcinka kuli, można przedstawić wykres przewidywanych procesów [1] /por. rys. 22/. Obszary B C D odpowiadają zarodkowaniu według równania (39). W obszarach: A - zarodkowanie nie zachodzi; B - tworzą się epitaksjalne zarodki; C - epitaksjalne zarodkowanie nie występuje, ale dzięki procesom koalescencji powstaje epitaksjalna warstwa; e - ruchliwość atomów jest na tyle mała, że żadna przebudowa na podłożu nie zachodzi i warstwa jest amorficzna; D - pewne łączenie występuje, ale szybkość wzrostu przewyższa szybkość łączenia, epitaksja nie jest osiągnięta.



Granica między obszarami C i D określa temperaturę, w których czas relaksacji dla przeskoków atomów w procesie jest równy czasowi monowarstwy materiału. Natomiast granica pomiędzy obszarami B, C i D - to zbiór wartości  $\Delta G_v$  kryt.



Rysunek 22 odnosi się do czystego układu. Zaadsorbowane domieszki powinny oczywiście przemieszczać wszystkie krzywe na tym wykresie. Krzywe te powinny się także przemieszczać i w tym przypadku, kiedy zacznie działać jakikolwiek inny mechanizm zarodkowania. Jednakże względne rozmieszczenie poszczególnych obszarów będzie podobne.

## Literatura

1. Hirth J.P., Pound G.M.: Condensation and Evaporation. Nucleation and Growth Processes, New York, Pergamon Press 1963
2. Palatnik L.S., Fuks M.J., Kosewicz V.M.: Mechanizm obrazowania i substruktura kondensirovaniych plenok, Moskva i zd. Nauka 1972.
3. Gebhardt W.: Lecture, Sommer School on Crystal Growth, Linder 1971.
4. Palatnik L.S., Popirov J.J.: Orientirovannaja kristalizacija, Moskva izd. Metaŕurgija 1964.
5. Stowell M.J.: Thin Films 1, 55, 1968
6. Meyer K.: Fiziko-chemieskaja kristallografija, Izd. "Metaŕurgija" 1972
7. Morelock G.R., Sears G.W.: J.Chem.Phys. 34, 1008, 1961
8. Blus W.C.: Techniques of metals research. R.F.Bunshah, New York, Interscience 1968
9. Chalmers B.: Physical Metalurgy, New York, Wiley 1959, 325
10. Volmer M.: Kinetik der Phasenbildung Dresden und Leipzig, Steinkopf 1939
11. Kaiszew R.: Bull.Acad.Bulg.Science /Phys./2, 191, 1951
12. Kaiszew R.: Bull.Acad.Bulg.Science /Phys./4, 85, 1955
13. Hirth J.P. i in.: Monokristaliceskije plenki, Moskva, izd."Mir" 1966, 15
14. Rhodin T., Walton D.: Metal surface, ASM, Metals Park 1963
15. Rhodin T.H., Walton D.: Metaliceskije plenki. Moskva, izd. "Mir" 1966, 44
16. Waxler S.: Rev.Mod.Phys. 30, 402, 1958
17. Devienne F.M.: Mem.Science Phys. 53, 1952
18. Frenfelder H.: Helv.Phys.Acta 23, 347, 1950
19. Walton D.: Phil.Mag. 7, 1671, 1962; J.Chem.Phys. 37, 1282, 1962; 38, 2698, 1963
20. Frenkel J.: Phys. 26, 117, 1924
21. Kennard E.H.: Kinetic Theory of Gases New York, Mc Graw - Hill Book Co, 1938
22. Glasstone S., Kaidler K.J., Eyring H.: Theory of Rate Processes, New York, Mc Graw-Hill Book Co, 1941
23. Gibbs J.W.: Collected Works, Vol.1. New Haven, Yale University Press, 1949
24. Pound G.M., Simand M.T., Yang L.J.: Chem.Phys. 22, 1215, 1954
25. Palatnik L.S., Popirov I.I.: Epitaksijalnyje plenki, Moskva izd."Nauka" 1971
26. Bauer E.Krist.l.: 110, 372, 1958
27. Walton D.: J.Chem.Phys. 37, 2182, 1962
28. Walton D.: Phil.Mag. 7, 1671, 1962
29. Andrade A.N., Martindale J.G.: Phil. Trans.Roy.Soc. 235A, 69, 1935
30. Chakraverty B.K., Pound G.M.: Acta Met. 12, 851, 1964
31. Basset G.A.: Phil.Mag. 3, 72, 1958
32. Sears G.W.: J.Chem.Phys. 33, 1068, 1960
33. Koitsky J.A., Walton A.G., Bauer E.: Surface Science 3, 165, 1965
34. Distler G.I.: Izd.Akad.Nauk SSSR, ser.fiz.34, 9, 1846, 1972
35. Basset G.A.: Condensation and Evaporation of solids, New York, Gordon and Breach 1964
36. Pashley D.W., Stowell M.J., Jacobs M.H., Law T.J.: Phil.Mag. 10, 127, 1964
37. Pashley D.W.: Adv.in. Phys. 14, 327, 1965
38. Pashley D.W., Stowell M.J.: J.Vac.Science and Tech. 3, 156, 1966
39. Stowell M.J., Law T.J.: Phys.Stat.Solid. 16, 117, 1966; 16, 479, 1966
40. Stowell M.J.: Thin Films 1, 55, 1968
41. Sloope B.W., Tiller C.O.: J.Appl.Phys. 32, 1331, 1961
42. Schultz L.G.: Acta Cryst. 4, 487, 1961
43. Pashley D.W.: Proc.Soc. A 65, 33, 1952
44. Haase O.: Naturforsch J., A 14, 920, 1959
45. Jasser W.A., Matthews J.W.: Phil.Mag. 15, 1097, 1967
46. Jasser W.A., Matthews J.W.: Phil.Mag. 17, 461, 1968; 17, 954, 595, 1968; 17, 475, 1968
47. Mariano A.N., Chopra K.J.: Appl.Phys.Letters 10, 282, 1967
48. Goddard J., Wriglot J.G.: Brit.Appl.Phys. 15
49. Cockroft J.D.: Proc.Roy Soc. A 119, 293, 1923
50. Cabrera: Structure and Properties of thin Films, New York, Wiley 1959
51. Newman R.C.: Phil.Mag. 2, 750, 1957
52. Grunbom E.: Proc.Phys.Soc.London 72, 459, 1958
53. Matthews J.W.: Phil.Mag. 13, 1207, 1966
54. Matthews J.W., Jasser W.A.: Acta Met. 15, 595, 1967
55. Frank F.C., Von der Merve J.H.: Proc.Roy Soc. 198-216, 1949
56. Hirth J.P., Moased K.L., Ruth V.: Heteragene Keimbildung und epitoxie bei des Kondensation aus der Dampfphase: Jn: Epitaxie-Endotaxie, Leipzig, H.G.S.Schneider, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industri 1969