

КІНЕТИКА РОСТУ ШАРУВАТОГО КРИСТАЛУ ІЗ ГАЗОВОЇ ФАЗИ

В.В. Бунда

Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права, 294015, Ужгород, вул. Заньковецької, 87 "Б"

Запропонована модель кінетики росту шаруватого кристалу із газової фази. Показано, що процес росту описується двоохмірним рівнянням Гельмгольца. Одержані вирази для швидкостей росту граней. Встановлено закони зміни параметрів ґратки кристалу від часу, які носять принципово різний характер – логарифмічний і кореневий. Обраховані коефіцієнти анізотропії.

ВСТУП

Шаруваті структури - такі як тонкоплівкові багат шарові системи, приповерхневі шари напівпровідників, багатофазні шаруваті структури, надґратки, шаруваті напівпровідники з різко анізотропним характером хімічних зв'язків, гібридні контактні структури - є одними з найважливіших об'єктів дослідження фізики конденсованого стану. На них ґрунтується сучасне напівпровідникове приладобудування, планарна технологія, інтегральна та кріофотоелектроніка.

Кінетика росту шаруватих структур вивчена недостатньо. Відомо, що кінетичні дослідження дають важливу інформацію про механізми кристалотворення. В той же час експерименти в цій області відрізняються значною складністю.

В даній роботі розглянуто кінетичну модель росту шаруватого кристалу з газової фази. Розв'язання та аналіз останньої дадуть змогу більш глибоко зрозуміти первинні процеси зародження шаруватих кристалів, здійснити певні кроки до напрямленого керування процесами їх кристалотворення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо модель росту сильно анізотропного шаруватого монокристалу (для визначеності - тетрагональної сингонії) із газової фази. Систему координат виберемо наступним чином: шари розташовані в площині xOy , а вісь z співпадає з кристалграфічною віссю c елементарної ґратки.

Основне рівняння росту шаруватого кристалу в загальноприйнятому вигляді може бути записано наступним чином [1]

$$\frac{\partial n(x,z)}{\partial t} = A \left(1 - \frac{n(x,z)}{n_0^\infty} \right) + D_s^x \frac{\partial^2 n(x,z)}{\partial x^2} + D_s^z \frac{\partial^2 n(x,z)}{\partial z^2}, \quad (1)$$

де $n(x,y,z)$ - поверхнева концентрація адсорбованих атомів в точці з координатами (x,y) в момент часу t (см^{-2}); D_s^x та D_s^z - відповідно коефіцієнти дифузії адсорбованих атомів в площинах zOx та xOy ; A - константа; n_0^∞ - лангмюрівська ізотерма адсорбції.

При пересиченнях, типових для росту шаруватих та ланцюжкових (голкоподібних) кристалів, ступінь покриття є залишається малим, тому [1]

$$n_0^\infty = n^0 \frac{A}{A_0} = n^0 \frac{p}{p_0} = n^0 \beta, \quad (2)$$

де A_0 відноситься до насиченої пари; p і p_0 - відповідно динамічний тиск та тиск насиченої пари; β - коефіцієнт пересичення. При невисоких ступенях пересичення потоки дифузійних атомів є незначними, тому процес можна вважати квазістаціонарним, тобто для довільної точки (x,y) $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$.

Таким чином, залежність від часу залишається тільки в крайових умовах, і рівняння (1) зводиться до вигляду

$$-D_s^x \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - D_s^z \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = A \left(1 - \frac{n}{n_0^\infty} \right), \quad (3)$$

яке підстановкою

$$n = n_0^\infty (1 - W) \quad (4)$$

легко приводиться до двохмірного рівняння Гельмгольца [2]

$$D_s^x \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + D_s^z \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} - \frac{A}{n_0^\infty} W = 0. \quad (5)$$

$$n = n_0 \left[\frac{A}{A_0} - \left(\frac{A}{A_0} - 1 \right) \left(1 + \frac{\exp\left(-\frac{l_z}{\lambda_z}\right) - 1}{l_x} x \right) \exp\left(\frac{z}{\lambda_z}\right) \right], \quad (7)$$

де $\lambda_x = \sqrt{\frac{D_s^x n_0^\infty}{A}}$; $\lambda_z = \sqrt{\frac{D_s^z n_0^\infty}{A}}$; - середні довжини дифузійних пробігів адсорбованих атомів до ревіпаровування в площинах xOy та zOy відповідно. Залежність $n(x,z)$ приведена на рис.1.

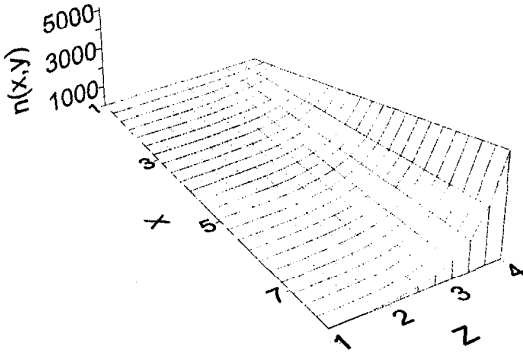


Рис.1. Просторовий розподіл поверхневої концентрації атомів, адсорбованих в процесі росту шаруватого кристалу згідності рівності (7).

Матеріал, який осаджується в точці (x,z) , поступає із двох потоків: перший утворюється частинками, які конденсуються на ребрі безпосередньо з пари; другий обумовлений поверхневою дифузією із бокових граней zOx та xOy кристалу.

Як видно із рис.1, просторовий розподіл концентрації адсорбованих атомів в напрямках нормалі до шарів(вісь z) та паралельно шарам(вісь x або y) сильно відрізняється, тобто є в значній мірі анізотропним. Якщо вздовж осі x концентрація $n(x,z)$ наростає квазілінійно, то вздовж осі z - експоненціально (рис.1).

Розв'язок останнього зручно шукати у вигляді

$$W(x,z) = (a + bx)e^{Kz}, \quad (6)$$

де a, b і K - сталі, які визначаються з крайових і початкових умов. Розв'язок рівняння (1) має вигляд:

У простому випадку тетрагональної призми швидкість її розростання в напрямку Ox (або Oy) $V_{x(y)} = dL_{x(y)}/dt$ та в напрямку Oz $V_z = dL_z/dt$ може бути виражена сумою [1]

$$\frac{dL_x}{dt} = \frac{m}{\rho} (A - A_0) + \frac{m p_{кр}}{\rho S_{кр}} D_s^x \frac{\partial n(x,z)}{\partial x} \Big|_{x=l_x} \quad (8a)$$

$$\frac{dL_z}{dt} = \frac{m}{\rho} (A - A_0) + \frac{m p_{кр}}{\rho S_{кр}} D_s^z \frac{\partial n(x,z)}{\partial z} \Big|_{x=l_z} \quad (8b)$$

де $p_{кр} = 2(a_x + a_z)$ та $S_{кр} = a_x a_z$ - відповідно периметр та площа перерізу кристалічного зародку; a_x і a_z - розміри зародку в напрямках Ox та Oz . Звідси одержуємо:

$$V_x = \frac{dL_x}{dt} = \frac{2(a_x + a_z) I \lambda_x^2}{a_x a_z l_x} \left[1 - e^{-\frac{l_x}{\lambda_x}} \right]; \quad (9a)$$

$$V_z = \frac{dL_z}{dt} = \frac{2(a_x + a_z) I \lambda_z}{a_x a_z} e^{\frac{l_z}{\lambda_z}}, \quad (9b)$$

де $I = (m/\rho)(A - A_0)$ - швидкість росту, обумовлена тільки безпосередньою конденсацією на ребрі кристалу.

Інтегрування рівняння (8b) дає наступний закон видовження монокристалу з часом в напрямку нормалі до шарів(вздовж осі Oz):

$$L_z(t) = 2\lambda_z \ln \left[e^{\frac{l_z(0)}{2\lambda_z}} + \frac{I(a_x + a_z)}{a_x a_z} t \right], \quad (10)$$

де $L_z(0) = L_z(t=0)$.

Інтегрування рівняння (8a) із врахуванням (10) дає закон видовження шаруватого кристалу в площині шару (напрямок Ox або Oy):

$$L_x(t) = \left\{ L_x^2(0) + \frac{8I\lambda_x^2(a_x + a_z)}{a_x a_z} \left[e^{\frac{L_z(0)}{2\lambda_z} + \frac{I(a_x + a_z)}{a_x a_z} t} \right] t \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Таким чином, із виразів (10) та (11) слідує принципово різні закони росту шаруватого кристалу вздовж осей Ox (або Oy) та Oz . Так, якщо в напрямку нормалі до шарів товщина кристалу зростає по логарифмічному закону, то в площині шару видовження кристалу описується кореневою залежністю. При певних асимптотичних наближеннях (а саме $L_x(0)=0$; $L_z(0) \gg 2\lambda_z$) ми одержуємо

$$L_x(t) \approx 2\sqrt{2} \frac{I\lambda_x(a_x + a_z)}{a_x a_z} t, \quad (12)$$

що є типовим і для ланцюжкових (голкоподібних) кристалів [1]. На рис.2 приведено часові залежності лінійних видовжень $L_x(t)$, $L_z(t)$ та об'єму $V(t) = L_x^2(t)L_z(t)$.

Введемо коефіцієнти анізотропії швидкостей росту $\xi_v = V_x/V_z$ та лінійного видовження $\xi_L = L_x/L_z$ шаруватого кристалу. Рис. 2 ілюструє часову залежність $\xi_L(t)$ шаруватого монокристалу тетрагональної сингонії. Як бачимо, в початковій стадії росту кристалу анізотропія лінійного видовження є максимальною, але вона різко зменшується з часом, виходячи на насичення в діапазоні значень $t > 10 \div 12$. Цю особливість поведінки $\xi_L(t)$ слід враховувати при практичному вирощуванні шаруватих кристалів, а особливо ультратонких монокристалічних шарів та плівок.

На основі виразів (9а,б), (10), (11) в наближенні $L_x(0) \gg \lambda_x$; $L_z(0) \gg \lambda_z$ одержуємо:

$$\xi_v = \frac{e-1}{e^2} \frac{\lambda_x}{\lambda_z} = \sqrt{\frac{D_s^x}{D_s^z} \frac{e-1}{e^2}}, \quad (13)$$

де $e=2,71828\dots$ - основа натуральних логарифмів (число Ейлера). Для коефіцієнта анізотропії лінійного видовження

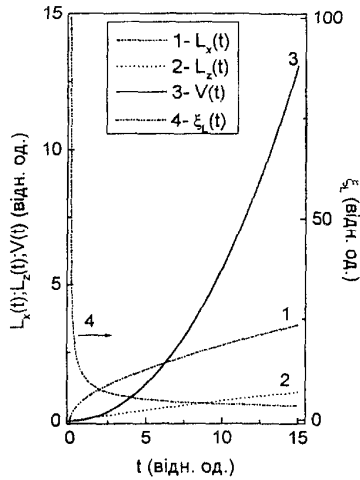


Рис.2. Часові залежності лінійного видовження (криві 1,2), об'єму (крива 3) та коефіцієнта анізотропії лінійного видовження (крива 4) шаруватого кристалу тетрагональної сингонії.

лінійну зміну видовження шаруватого кристалу в площині шару:

Таблиця 1. Коефіцієнти анізотропії кінетики росту та дифузійних параметрів шаруватих монокристалів оксогалогенідів бісмута $BiOHal$

Монокристал	ξ_v	ξ_L	ξ_λ	ξ_D	ξ_τ	ξ_v
<i>BiOCl</i>	12,5	76	53,75	231	12,5	0,08
<i>BiOBr</i>	24	146	103	443,8	24	0,042
<i>BiOI</i>	112,5	684	483,8	2080	112,5	0,0089

ξ_L в асимптотичному наближенні $t \rightarrow \infty$ (реальний кристал скінчених розмірів) одержуємо:

$$\xi_L = \sqrt{2} \frac{\lambda_x}{\lambda_z} = \sqrt{2 \frac{D_s^x}{D_s^z}}. \quad (14)$$

На рис.3 приведено залежності швидкостей лінійного (криві 1,2) та

об'ємного (крива 3) росту шаруватих монокристалів тетрагональної сингонії від ступеню пересичення β пари. Як видно, в області малих пересичень швидкості розростання кристалітів є дуже високими. Оптимальним для стійкого росту кристалів є діапазон пересичень $0,75 < \beta < 1,25$. Цей факт також необхідно враховувати при

виращуванні шаруватих монокристалів та осадженні тонких і ультратонких плівок із газової фази [3].

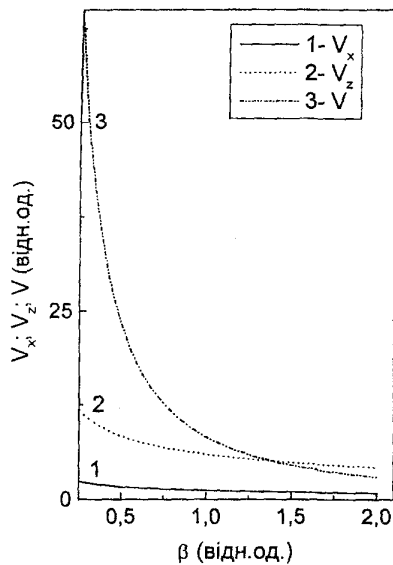


Рис.3. Залежності швидкостей лінійного (криві 1,2) та об'ємного (крива 3) росту шаруватих монокристалів тетрагональної сингонії від ступеню пересичення β пари.

Скористаємося експериментальними даними швидкостей росту монокристалів оксогалогенідів бісмута [4, 5, 6]. Коефіцієнти анізотропії швидкостей росту по осях Ox та Oz рівні відповідно 12,5 для $BiOCl$, 24 для $BiOBr$ та 112,5 для $BiOI$. На основі співвідношення (14) легко одержати зна

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Е.И. Гиваргизов, Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара, Наука, Москва, (1977) 304 с.
2. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике (для научных работников и инженеров), Наука, Москва, (1978) 832 С.
3. В.В. Бунда, В сб. "Физика и химия редкоземельных полупроводников", СО Наука, Новосибирск, (1990).
4. В.В. Бунда. Оптические и люминесцентные свойства слоистых кристаллов оксигалогенидов тетрагональной сингонии, Автореф. дис.к.ф.-м. наук, Львов, (1985) 22 с.
5. М.В. Штилиха, В сб. "Сложные полупроводники", Радянське Закарпаття, Ужгород, (1982).
6. М.В. Штилиха, Авторское свидетельство СССР № 2458838.

чення анізотропії величин $\xi_\lambda = \lambda_x / \lambda_z$ та $\xi_D = D^x / D^z$ вказаних монокристалів. Із співвідношення $\lambda_z = \sqrt{D_s^z \tau_s^z}$; $\lambda_x = \sqrt{D_s^x \tau_s^x}$ можна знайти коефіцієнт анізотропії часів життя

$$\xi_\tau = \frac{\tau_s^x}{\tau_s^z} = \frac{\xi_\lambda^2}{\xi_\lambda^2}, \quad (15)$$

де τ_s^x і τ_s^z - часи життя атомів у адсорбованих шарах в площинах xOy та zOx . Із порівняння виразів (14) та (15) слідує ще одне цінне для практичних розрахунків співвідношення:

$$\xi_\nu = \sqrt{2} \frac{e^2}{e-1} \xi_\tau. \quad (16)$$

Враховуючи зв'язок τ_s з частотою коливань поверхневих атомів ν та енергією активації десорбції ΔH_{des} , можливо оцінити коефіцієнт анізотропії частот коливань поверхневих атомів

$$\xi_\nu = \frac{\nu_x}{\nu_z} = \xi_\tau^{-1}.$$

Обраховані на основі співвідношень (13)-(16) коефіцієнти анізотропії для монокристалів оксогалогенідів бісмута приведено в таблиці 1. Як бачимо, всі без винятку коефіцієнти анізотропії адсорбованих атомів зростають при переході від оксохлорида до оксоїодида бісмута - тобто із збільшенням іонного радіуса та маси галогена.

Kinetics of growth of LAYERED crystal from a gas phase

Victor W. Bunda

Uzhgorod state Institute of Information science, economics and law, 294015, Uzhgorod,
Zankovetska, 87B, *email: bunda@ini.uzhgorod.ua*

The model of a growth kinetics of layered crystal from a gas phase is offered. It is shown, that the growth process is described by the two-dimensional equation of the Helmholtz. The expressions for growth rates of edges are obtained. The laws of a modification lattice parameters of crystal from time are established which have basic; in essence various character - logarithmic and rooted. The factors of an anisotropy are designed. The analysis of a model, offered by us, will enable deeply to understand primary processes of origin of layered crystals. There is a possibility of directed control by crystallization processes.