

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНООСТРОВКОВ, РАСТУЩИХ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2019 г. В. П. Власов¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2019 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 13.02.2019 г.

Ориентационные эффекты для кристаллических наноструктур, растущих на диэлектрических поверхностях, рассматриваются при предположении ван-дер-ваальсова взаимодействия в модели ориентационного фазового перехода с учетом реальных условий кристаллизации.

DOI: 10.1134/S0023476119040283

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию процессов кристаллизации на диэлектрических поверхностях кристаллов посвящено множество работ [1–4], в которых получены обширные данные, касающиеся основных стадий роста осадков, роли примесей и электрической структуры кристаллических подложек, подвижности наноструктур на поверхностях подложек и других вопросов. В [5–7] показано, что в начальной стадии кристаллизации, когда размеры островков достаточно малы, их ориентация на поверхности кристаллической подложки произвольна. С увеличением объема кристаллизующегося материала и соответственно размеров островков они становятся ориентированными относительно подложки. В настоящей работе предлагается модель подобного ориентационного фазового перехода с учетом реальных условий кристаллизации.

МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА С УЧЕТОМ РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Из данных опыта можно заключить, что количество островков n , имеющих преимущественную ориентацию, растет по мере увеличения массы кристаллизующегося вещества на единице площади M или средней толщины пленки $d = M/\rho$, где ρ — плотность вещества. Если принять, что на единице площади поверхности образуется n_0 островков толщиной d_0 , которая слабо растет с увеличением массы M , то приближенно можно считать, что $M = \rho n_0 d_0 S$, где S — возрастающая

площадь отдельного островка, т.е. $S \approx (d/d_0 n_0)$. Опыт показывает, что относительное число одинаково ориентированных островков n/n_0 приближается к единице при некотором характерном значении $d = d_c$ (или $S = S_c$). При малых значениях d , т.е. при малой площади островков S , относительное число n/n_0 также мало.

Физико-химические свойства поверхности кристаллов-подложек играют существенную роль при критической переориентации островков путем воздействия на их подвижность в процессе роста [8, 9]. Проведенные в [10, 11] исследования влияния электрических полей и зарядов на рост различных пленок на поверхностях диэлектрических кристаллов показали, что как заряд поверхности подложки, так и заряженные атомы из пара не оказывают влияния на начальных стадиях роста островков, а стимулируют их подвижность по мере увеличения d . Наличие промежуточных аморфных слоев полярных диэлектриков, в частности воды, между растущим островком и анизотропной поверхностью ослабляет роль полярных взаимодействий [12] благодаря образованию двойного электрического слоя на поверхности раздела. Поэтому эффект ориентирования кристаллических островков в ряде случаев является более сильным, если существует такой промежуточный слой. Этот факт также указывает, что ориентация растущих островков на анизотропной поверхности может быть связана с существованием ван-дер-ваальсовых сил, зависящих от взаимной ориентации кристаллических решеток подложки и островка.

Модель ориентационного фазового перехода для островков на анизотропной поверхности предложена в [13]. Мы предлагаем такую модель для наноструктур на диэлектрической поверхности. Рассмотрим рост островков на некоторой поверхности в предположении плохого совпадения кристаллических ячеек на плоской границе. Несовпадение структур по величине и углу приводит к появлению упругих напряжений [14] в растущем островке и в подложке, которые препятствуют сопряжению таких структур. Зоны несовпадения решеток представляют собой системы краевых и винтовых дислокаций, называемых эпитаксиальными. Эти дислокации компенсируют упругие напряжения на больших расстояниях от плоскости границы (порядка расстояния между дислокациями h). Энергию границы, отнесенной к единице площади поверхности, запишем в виде [14]:

$$F_{\text{эпит}} = E_{\text{дискл}}/n = E_0 \theta \ln(a/\theta), \quad (1)$$

где $E_0 = k\mu b$, $k \cong 0.1$, μ – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, $a = b/b_0$, b_0 – эффективный радиус ядра дислокации, θ – угол разориентировки, примерно равный $\theta = b/h$. Формула (1) носит качественный характер и удовлетворительно описывает эпитаксиальные свойства границ при условии, что расстояние между дислокациями значительно превышает длину вектора Бюргерса ($\theta \ll 1$).

Предположим, что между растущим островком и подложкой имеется заметное ван-дер-ваальсово взаимодействие, которое дает вклад в поверхностную энергию порядка

$$F \cong c\theta^2, \quad (2)$$

где $c > 0$ и $\theta^2 \ll 1$, что означает энергетическую невыгодность разориентации островка и подложки.

Место контакта островка с поверхностью по его периметру является физически выделенной линией длиной L . На этой линии первоначальная ориентация островка θ_0 может оказаться энергетически предпочтительной. Для каждого конкретного островка значение θ_0 является вполне определенным, оно может определяться случайными причинами или дефектами вблизи кристаллита. Свободная энергия островка зависит от исходной ориентации θ_0 на границе островка и длины этой границы L . В рассматриваемом простейшем случае предполагаем одинаковое значение θ_0 по всему периметру данного островка. Вклад границы в свободную энергию можно записать в виде $Lu(\theta - \theta_0)^2$, где энергетический параметр $u > 0$. Тогда отличие истинной ориентации θ от исходной θ_0 на линии границы энергетически невыгодно. Разделив значение энергии границы на величину площади островка (L^2), получаем для островка с ориента-

цией θ вклад линейной границы в энергию единицы поверхности островка–подложка:

$$F \cong uL^{-1}(\theta_0 - \theta)^2. \quad (3)$$

Следовательно, при малых линейных размерах островка ему энергетически выгодно сохранять первоначальную ориентацию θ_0 . С увеличением размера L роль линейной границы уменьшается и становится возможной переориентация (поворот) островка. Можно предположить существование некоторого фазового перехода по L , который описывается с помощью функционала $F(\theta)$ в виде суммы вкладов (1)–(3):

$$F(\theta) = c[A\theta \ln(a/\theta) + \theta^2 + \lambda(\theta_0 - \theta)^2], \quad (4)$$

где $A = E_0/c$, $\lambda = u(cL)^{-1}$. Локальный минимум величины $F(\theta)$ достигается при значении $\theta = \theta^*$, определяемом из выражения

$$2(1 + \lambda)\theta^* = A + 2\lambda\theta_0 - A \ln(a/\theta^*), \quad (5)$$

а также при нулевом значении θ , поскольку $dF/d\theta|_{\theta=0} > 0$. Заметим, что $F(0) = c\lambda\theta_0^2$, и с учетом (5) получим

$$F(\theta^*) = c[\lambda\theta_0^2 + A\theta^* - (1 + \lambda)\theta^{*2}]. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) видно, что при больших значениях λ имеем $\theta^* = \theta_0$ и $F(\theta_0) < F(0)$, т.е. реализуется ориентация θ_0 . При малых λ значение $F(0)$ может стать меньше $F(\theta^*)$. При некотором критическом значении $\lambda = \lambda_c$ имеем равенство $F(0) = F(\theta^*)$, т.е.

$$\theta_c^* = \frac{\theta_0}{1 + \lambda_c}, \quad 2\lambda_c\theta_0 = A \ln \frac{ea(1 + \lambda_c)}{A}. \quad (7)$$

Выражение (7) описывает фазовый переход при $\lambda = \lambda_c$ в состоянии $\theta = 0$ со скачком θ_c^* . Критическое значение λ_c существенно зависит от величин A и θ_0 . Если $A \ll a$, то

$$\lambda_c \approx \frac{A}{2\theta_0} \ln \frac{ea}{A}, \quad \theta_c^* \approx A < \theta_0.$$

Если $A > ea \gg \theta_0$, то

$$\lambda_c \approx \frac{A}{2\theta_0} \ln \frac{ea}{2\theta_0}, \quad \theta_c^* \approx \frac{2\theta_0}{\ln(ea/2\theta_0)} < \theta_0.$$

При $\lambda \geq \lambda_c$, т.е. при периметрах островков меньше L_c , ориентация островков θ^* определяется согласно (5) и (7) выражением

$$(\theta^* - \theta_c^*)/\theta_c^* \approx 2(\theta_0 - \theta_c^*)(\lambda - \lambda_c)/A, \quad (8)$$

т.е. имеем классическую зависимость, присущую фазовым переходам.

Из экспериментов известно, что первоначально малые островки имеют практически произвольные ориентации θ_0 , и, следовательно, θ_i^* . При

фиксированном значении λ все ориентации, отвечающие условию $\lambda_{ci} > \lambda$, являются неустойчивыми и переходят в состояние $\theta = 0$. Если $\lambda_{c, \min} < \lambda$, то имеется множество островков с произвольной ориентацией. Если $\lambda_{c, \min} \geq \lambda$, то должна происходить массовая переориентация островков в состояние $\theta = 0$. Следовательно, существует некоторый критический периметр $L_{\max}$, определяемый из условия

$$u/L_{\max} \sim E_0/2\theta_{\max}, \quad (9)$$

т.е. все растущие островки с периметрами $L > L_{\max}$ переориентируются в состояние $\theta = 0$.

Значение $L = L_{\max}$ является точкой фазового перехода по размеру островков и его можно определить с помощью (9). По мере роста островков при приближении параметра L к $L_{\max}$ число неориентированных островков быстро уменьшается, тогда как относительное число переориентированных островков n/n_0 с увеличением их размеров возрастает по качественному закону

$$n/n_0 \sim L/L_{\max}.$$

В данном фазовом переходе существенная роль принадлежит энергии поверхности раздела, обусловленной структурой подложки и поверхностью кристаллита, а также имеющимися дефектами на границе раздела. Учет этих факторов представляет собой довольно сложную задачу и является обязательным при эпитаксиальном выращивании тонких пленок. Вклад границы можно регулировать с помощью специальной обработки подложки, в том числе путем облучения перед осаждением слоя, нанесения примесей и т.д. [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель ориентационного фазового перехода с учетом реальных условий кристаллизации. За основу для описания ориентационных эффектов, наблюдаемых в процессе увеличения объема кристаллизующегося материала на

диэлектрической поверхности подложки и соответственно размеров наноструктур, берется предположение их ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pashley D.W.* // Recent Progress in Surface Science. V. 3 / Eds. Danielli J.F. et al. New York; London: Academic Press, 1970. P. 23.
2. *Дистлер Г.И.* // Сб. Рост кристаллов. Т. 8. М.: Наука, 1968. С. 108.
3. *Venables J.A., Spiller G.T.D., Hanbucken M.* // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399.
4. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 321 с.
5. *Distler G.I., Vlasov V.P., Kanevsky V.M.* // Thin Solid Films. 1976. V. 33. P. 287.
6. *Власов В.П., Каневский В.М.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед. 2002. № 10. С. 26.
7. *Власов В.П., Дистлер Г.И.* // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1183.
8. *Bauer E., Poppe H.* // Thin Solid Films. 1972. V. 12. P. 167.
9. *Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др.* Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 111 с.
10. *Bai M., Pease F.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2004. V. 22. № 6. P. 2907.
11. *Власов В.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 292.
12. *Дистлер Г.И., Москвин В.В.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 891.
13. *Пикин С.А., Власов В.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 32. Вып. 5. С. 1303.
14. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 660 с.
15. *Kargovsky A.V., Anashkina E.I., Chichigina O.A. et al.* // J. Stat. Mech. Theory Exp. 2016. № 3. P. 033211.
16. *Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Каневский В.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 464.