

## 5.3. Зародыши и их образование

Во многих случаях рост по Фольмеру-Веберу, особенно на диэлектрических подложках,

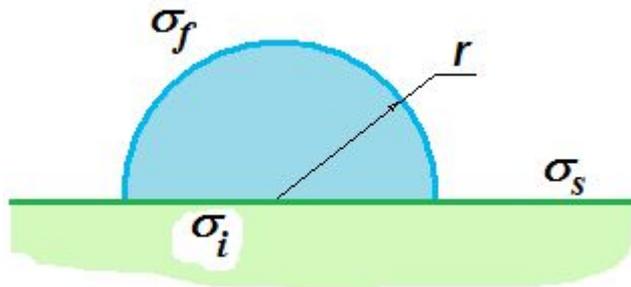
- Осаждение атомов на поверхности
- При достаточной температуре перемещаются вдоль нее, есть определенная вероятность встречи двух, трех и т.д. атомов.

Если между ними имеются силы притяжения, образуется кластер.

Возможен и обратный процесс – развал кластеров

Развал более вероятен при размерах меньших **критического**

При больших размерах более вероятен процесс присоединения атомов



Пусть система в равновесном состоянии

Свободная энергия  $\Delta G$   
есть сумма двух частей:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_b$$

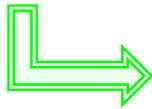


$\Delta G_b$  – объемная

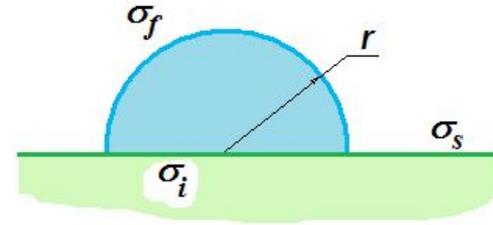
$\Delta G_s$  – поверхностная

$\Delta G_s$  положительна,  
зависит от площади  
поверхности

$\Delta G_b$  отрицательна, зависит от объема



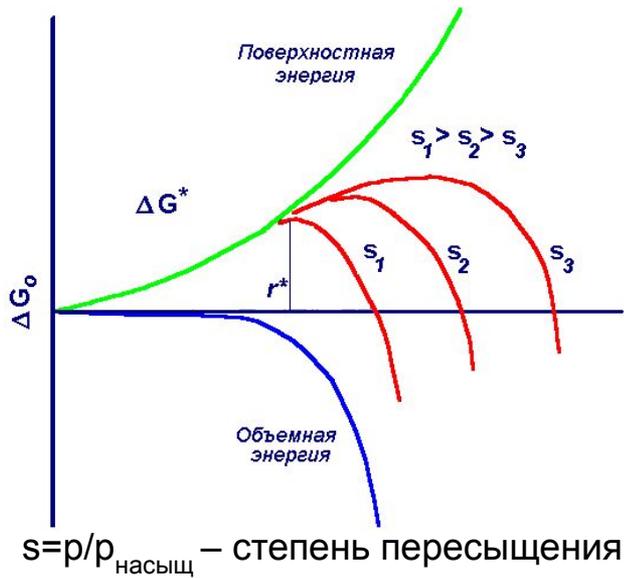
Пропорциональна  $r^3$



$\Delta G_s$  положительна,  
зависит от площади  
поверхности



Пропорциональна  $r^2$  ( $r$  - радиус  
кристаллита).



$\Delta G$  должна иметь максимум при некотором  
 $r=r_c$

$r < r_c$



Присоединение атомов приводит  
к возрастанию энергии системы

$r > r_c$



Присоединение следующих атомов  
приводит к выигрышу энергии.

Такие кластеры устойчивы.

Имеется тенденция к увеличению размеров.

Кристаллиты с  $r > r_c$  называют **зародышами**

## Процесс роста пленок

### Процесс роста пленок

Первый этап



Конденсация адсорбирующихся частиц на подложке

Второй этап



Диффузия по поверхности, встреча с коллегами



Образование зародышей, хаотически распределенных по поверхности

Имеющие докритические размеры растворяются, другие, напротив, разрастаются за счет присоединения атомов

Форма и размеры зависят от величины поверхностной энергии, от условий нанесения пленок

- ❖ Характер взаимодействия подложки с адсорбатом
- ❖ Атомная структура подложки
- ❖ Температура подложки
- ❖ Адсорбция остаточных газов
- ❖ Интенсивность потока частиц
- ❖ Энергия поступающих частиц и т.п.

## Начальная стадия роста пленки серебра на Pt(111) - зародышеобразование

### Начальная стадия роста пленки серебра на Pt(111) - зародышеобразование

$$\theta = 0,0024 \text{ ML}$$

Одиночные атомы (мономеры), димеры и небольшое количество кластеров больших размеров.

$$\theta = 0,006 \text{ ML}$$

Не изменяется средний размер зародышей ( $n=2,6$ ), но возрастает их число.

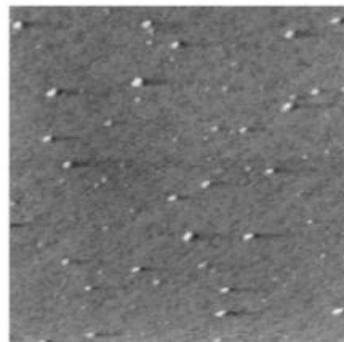
Режим зародышеобразования  
Димеры стабильны

$$\theta = 0,03 \text{ ML}$$

Увеличение не только числа, но и размеров островков

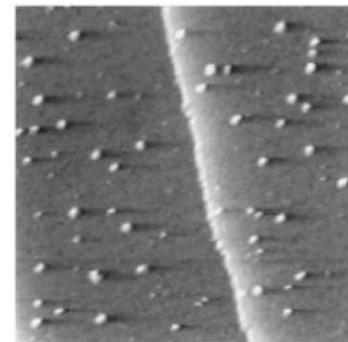
Переход от зародышеобразования к росту

a)  $\theta = 0.0024 \text{ ML}$



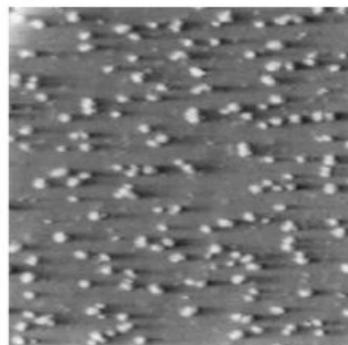
$$\bar{n} = 2.4 \pm 0.4$$

b)  $\theta = 0.006 \text{ ML}$



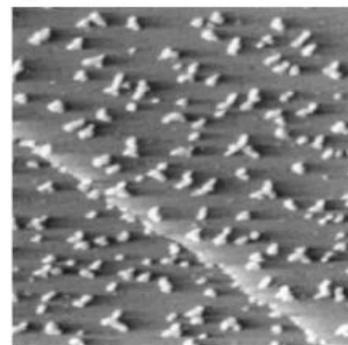
$$\bar{n} = 2.6 \pm 0.5$$

c)  $\theta = 0.03 \text{ ML}$



$$\bar{n} = 6.4 \pm 1.1$$

d)  $\theta = 0.06 \text{ ML}$



$$\bar{n} = 11.9 \pm 2.0$$

100 Å

Подвижность достаточна,  
вероятность присоединения  
к островку больше вероятности  
встречи с другим одиночным атомом

$$\theta = 0,06 \text{ ML}$$

Плотность островков  
достигает насыщения.

Подвижность достаточна,  
вероятность присоединения  
к островку больше вероятности  
встречи с другим одиночным атомом

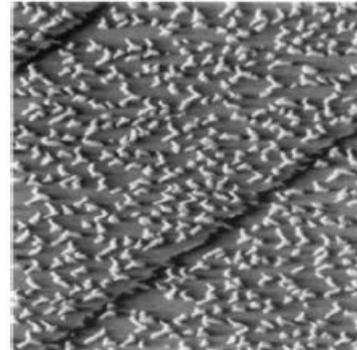
Возникает разветвленная конфигурация  
из 12 атомов, напоминающая букву "Y"

Режим чистого роста

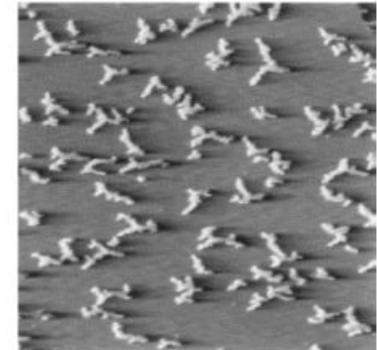
$$\theta = 0,12 \text{ ML}$$

Увеличение  $T$  подложки приводит  
к росту подвижности атомов, что,  
в свою очередь, сказывается на  
плотности островков в насыщении

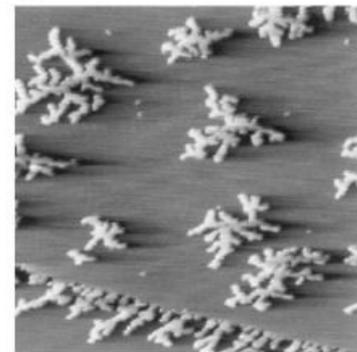
a)  $T = 80 \text{ K}$



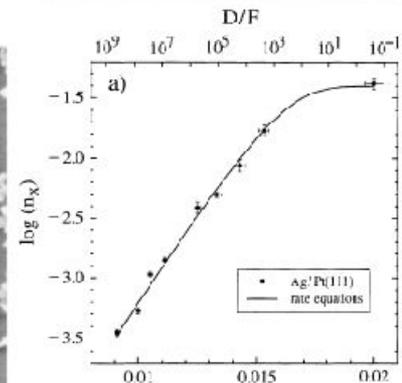
b)  $T = 95 \text{ K}$



c)  $T = 110 \text{ K}$



200 Å



$i$  – количество атомов  
у критического зародыша  
 $E_i$  - их энергия связи

## Концентрация островков из $x$ атомов

$$n_x \sim \left(\frac{F}{D}\right)^t \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)kT}\right)$$

$$t = \frac{i}{i+2}$$

$i$  – количество атомов  
у критического зародыша  
 $E_i$  - их энергия связи

$F$  – поток,  
 $D$  – коэффициент  
диффузии

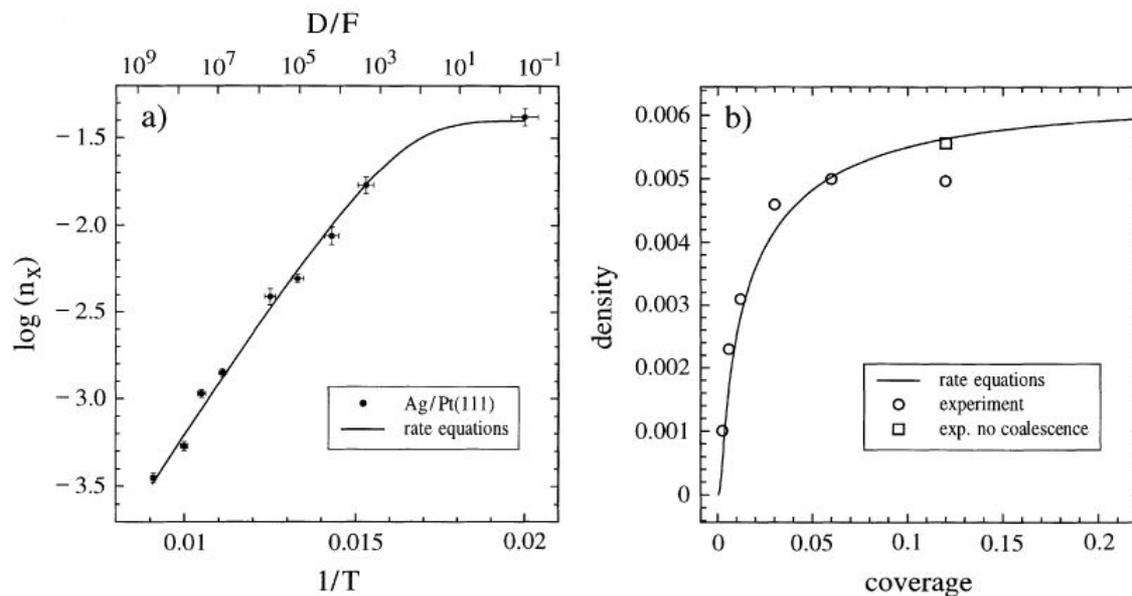


Fig. 7. Comparison of experimental island densities for Ag/Pt(111) with self-consistent calculations from mean-field nucleation theory. (a) Arrhenius plot of saturation island densities ( $\Theta = 0.12$  ML) for the regime where dimers are stable nuclei. (b) Island density vs. coverage at 75 K (from Ref. [85]).

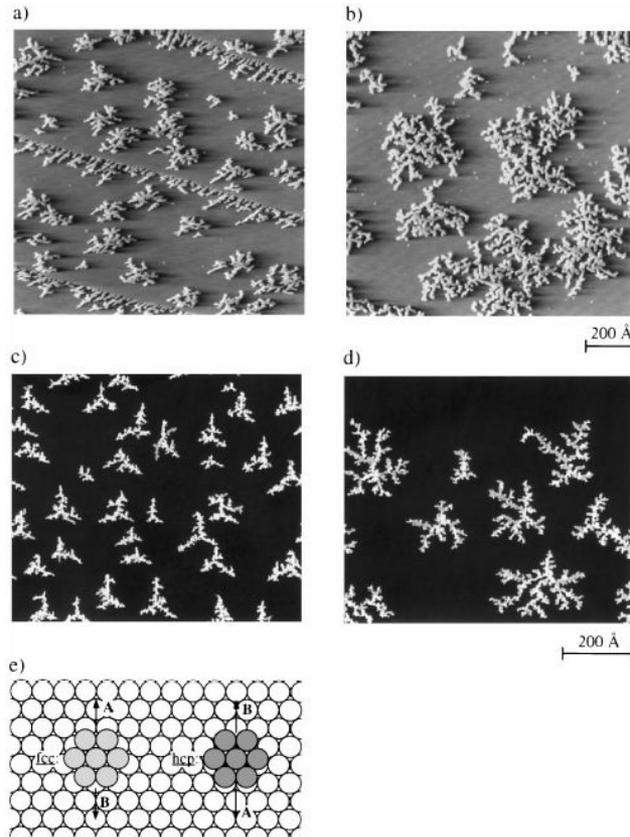


Fig. 37. Shape transition from dendritic to random fractal patterns driven by reduction of the growth speed. (a) and (b) STM images showing this transition for Ag deposition onto Pt(111) at 110 K ( $\theta = 0.12$  ML, (a)  $F = 1.1 \times 10^{-3}$  ML/s, (b)  $F = 1.4 \times 10^{-5}$  ML/s) (from Refs. [17,101]). (c) and (d) KMC-simulations performed with the experimental parameters of Ag/Pt(111) showing that dislocation formation and annihilation can reproduce the transition (hcp-areas gray, fcc-stacking areas white) (from Ref. [329]). (e) If a heptamer is situated at hcp-sites, the orientation of A- and B-steps turns by  $60^\circ$  compared to fcc-site location.

## Влияние адсорбции на рост Pt/Pt(111)

### Влияние адсорбции на рост Pt/Pt(111)

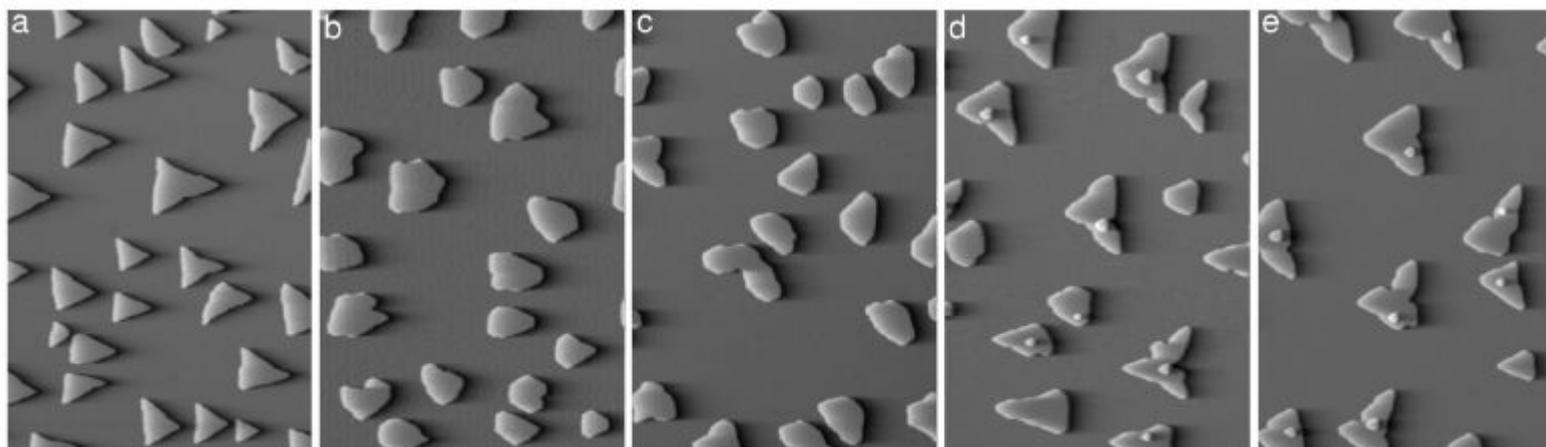
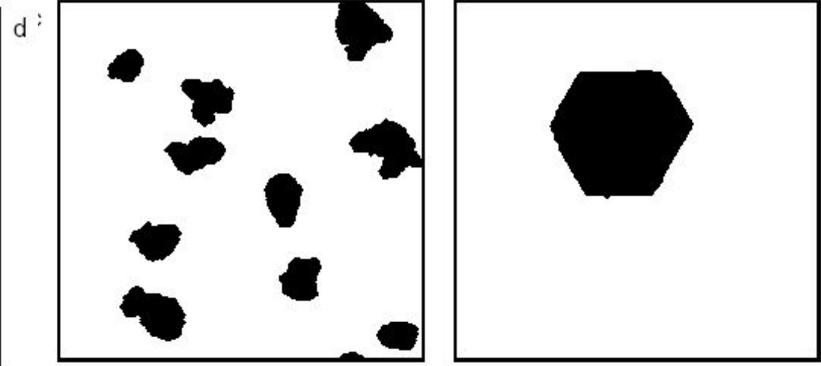
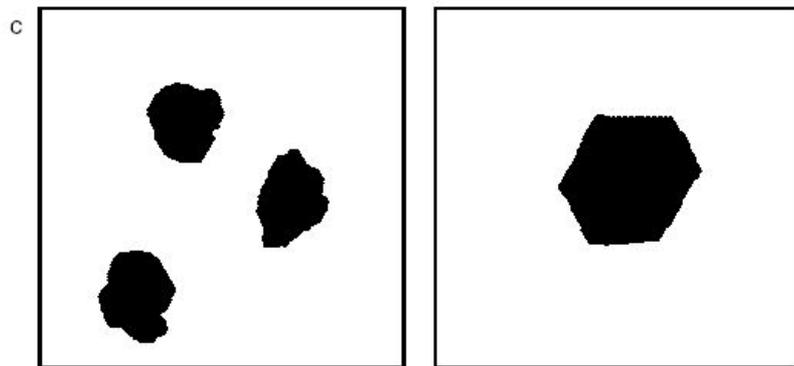
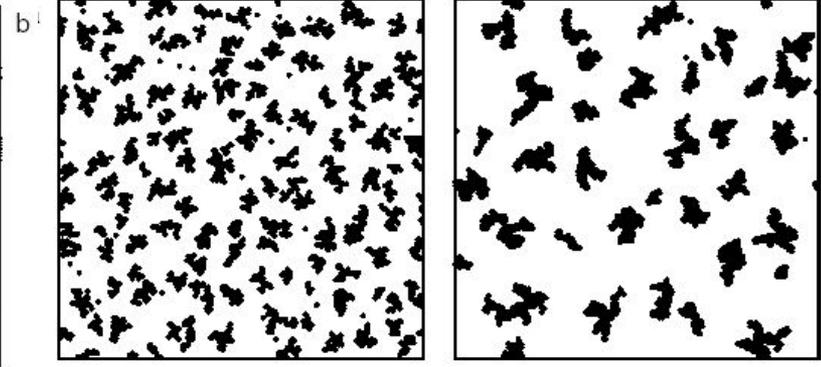
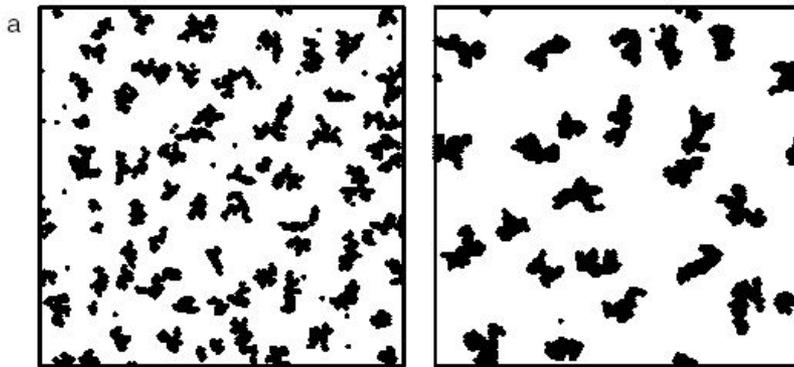


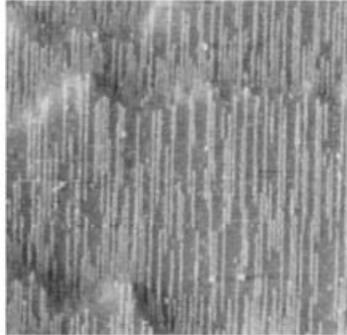
FIG. 1. STM topographs after deposition of 0.15 ML Pt on Pt(111) at 400 K with a deposition rate of  $5 \times 10^{-3}$  ML/s and with different CO partial pressures during growth. (a)  $p_{\text{CO}} < 5 \times 10^{-12}$  mbar ("clean"); (b)  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-10}$  mbar; (c)  $p_{\text{CO}} = 4.7 \times 10^{-10}$  mbar; (d)  $p_{\text{CO}} = 9.5 \times 10^{-10}$  mbar; (e)  $p_{\text{CO}} = 1.9 \times 10^{-9}$  mbar. CO was admitted 100 s prior deposition. Scan size  $1700 \times 2500$  Å.



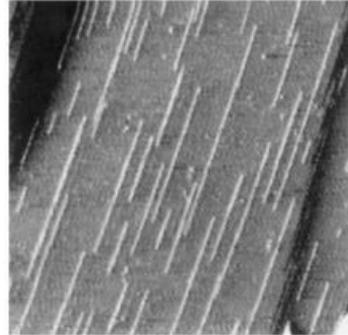
The evolution of the island shape with the flux:  
 (a)  $F = 0.8 \text{ MI s}^{-1}$ ; (b)  $F = 0.1 \text{ MI s}^{-1}$ ; (c)  $F = 0.0009 \text{ MI s}^{-1}$ ;  
 (d)  $F = 0.00005 \text{ MI s}^{-1}$ , where  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\theta = 0.1 \text{ MI}$ ,

The evolution of the island shape with the temperature:  
 (a)  $T = 250 \text{ K}$ ; (b)  $T = 290 \text{ K}$ ; (c)  $T = 330 \text{ K}$ ; (d)  $T = 490 \text{ K}$ ,  
 $F = 0.08 \text{ MI s}^{-1}$ ,  $\theta = 0.1 \text{ MI}$ ,

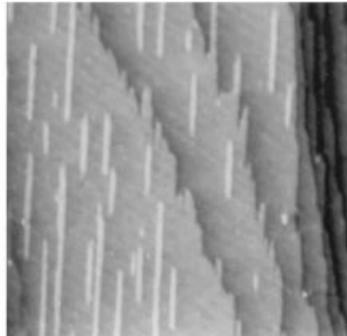
a) T = 265 K



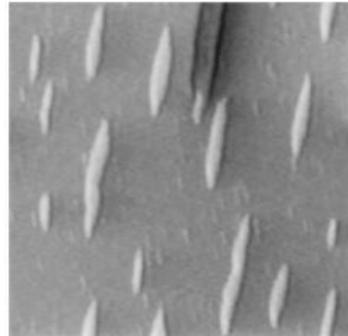
b) T = 300 K



c) T = 320 K



d) T = 350 K



500 Å

Fig. 17. STM images of elongated Cu islands on Pd(110) grown and imaged at the indicated temperatures for 0.1 ML (a), (c), and (d), and 0.07 ML (b) coverage, respectively (from Ref. [206]).

Разрастание островков, уменьшение просветов  
Слияние в более крупные

В дальнейшем

Разрастание островков, уменьшение просветов  
Слияние в более крупные



Коалисценция

Кристаллографическая ориентация  
сливающихся кристалликов  
может быть различной



Образуются поликристаллы

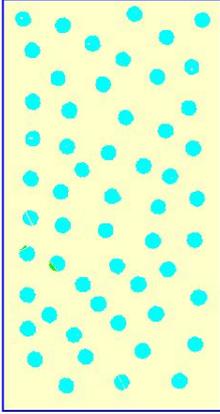
Далее - единая сетка



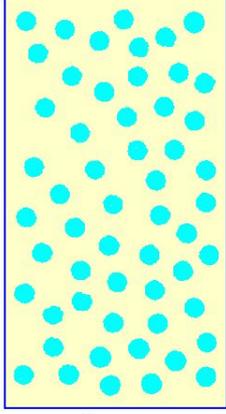
Может иметься множество  
пустот и каналов

На последней стадии пустоты заполняются, образуется сплошная пленка

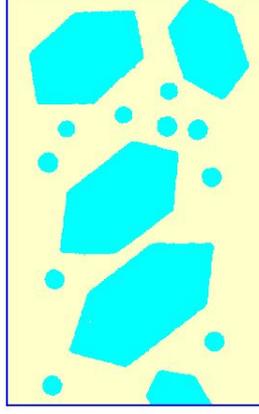
Свойства пленок - размер и форма кристаллитов, их взаимная кристаллографическая ориентация, их физико-химические свойства - зависят от большого числа факторов.



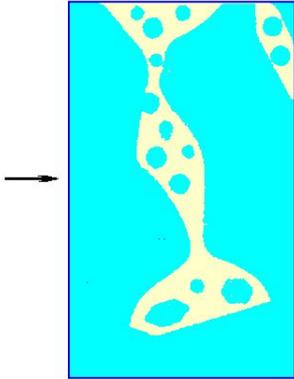
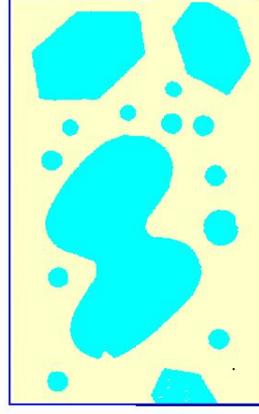
*Образование зародышей*



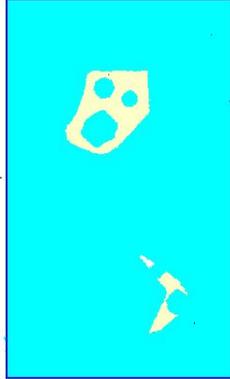
*Рост зародышей*



*Коалесценция*



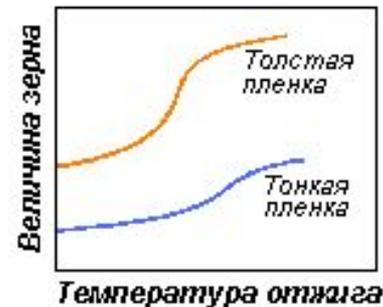
*Образование каналов*



*Образование пор*

*Сплошная пленка*

- Температура подложки



Величина зерна зависит от многих факторов

- Температура подложки

Чем выше  $T_s$  ( в разумных пределах), тем крупнее кристаллиты



Увеличивается подвижность частиц по поверхности, облегчается диссоциация докритических зародышей

- Скорость осаждения частиц

При высоких интенсивностях потока увеличивается вероятность встречи атомов друг с другом, что ускоряет образование кластеров закритических размеров



Уменьшение среднего размера зерен пленки

Важен угол напыления конденсата

Дефекты, обладая большей энергией связи с адатомами, способствуют зародышеобразованию

Велика роль совершенства кристаллической структуры подложки



Дефекты, обладая большей энергией связи с адатомами, способствуют зародышеобразованию



Пользуются при изучении поверхностных несовершенств. Нанесение адсорбата декорирует границы между кристалликами подложки.