

ВОЗМОЖНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

© К.С.Максимов, С.К.Максимов

Эпитаксиальные процессы проводятся в условиях, способствующих неравновесным фазовым переходам и формированию диссипативных структур [1]. В эпитаксиальных слоях $A^{III}B^V$ выявлены два типа структур: композиционная модуляция с периодом, многократно превышающим межатомный [2,3], и атомное упорядочение (атомы компонент закономерно распределены в элементной ячейке [3]). Что касается равновесности атомного упорядочения, то все авторы, независимо от знака, приписываемого ими энергии смещения (положительный для всех в [4,5] или отрицательный для GaAlAs в [6]), сходятся в том, что при температурах выращивания она невозможна для GaAlAs, GaAlP и GaAsP. Однако для объяснения автомодуляции наряду с представлениями о ее неравновесности для соединений $A^{III}B^V$ существует подход, трактующий ее, по крайней мере для четверных соединений, в рамках равновесных процессов [7].

Ключевыми для обоснования природы (равновесная или неравновесная) автомодуляции в эпислоях $A^{III}B^V$ могут быть результаты [8-12], в которых демонстрируется существование атомного упорядочения и вариаций состава и, в частности, работ [10-12], где изучались слои GaAlAs, поскольку для GaAlAs направление модуляции [110] не соответствует [100], которое обязательно для механизма [7]. Однако это направление не соответствует также теоретическим моделям формирования диссипативных структур в $A^{III}B^V$ (должно совпадать с направлением роста [13,14]), а предложенный в [10-12] механизм формирования упорядоченных модулированных слоев содержит положения (например, о роли элемента рельефа с огранкой по {110}), которые не являются общепринятыми, и выводы [10-12] нуждаются в дополнительном обосновании.

Существуют модели, относящиеся к конкретным технологиям и демонстрирующие возможность неравновесного упорядочения при эпитаксиальном росте (например, [13,14]).

Однако однотипные диссипативные структуры возникают для разных технологий и соединений [2]. Поэтому представляется логичным поиск единой фундаментальной причины, связанной не с конкретными технологиями, а с общими закономерностями роста соединений $A^{III}B^V$. Перспективна модель работы [14] об автокаталитическом механизме роста, в которой автокатализ связывается с положительной энтальпией образования растворов соединений $A^{III}B^V$. В настоящей работе анализировалась устойчивость процесса абсорбции компонент растущим кристаллом (РК) из материнской фазы (МФ) в условиях автокатализа, но в отличие от [14] в модели, учитывающей потоки атомов двух сортов и не использующей гипотезу о наличии буферных слоев.

Исследовалась зависимость состава РК от состава МФ. Диффузионный перенос в РК не учитывался. C_{mi} — концентрация i -й компоненты в МФ на границе с РК, C_{ci} — концентрация i -й компоненты в РК на границе с МФ, I_i — поток i -й компоненты через границу из МФ в РК, u — скорость движения границы, S_i — скорость адсорбции i -й компоненты, при автокатализе $S_i = f_i(C_{c1}/C_{c2})$,

$$I_i = C_{mi} \cdot S_i, \quad (1)$$

$$uC_{ci} = I_i. \quad (2)$$

Количество атомов компоненты i в КФ на единицу поверхности на величине сдвига границы равно ее потоку из МФ.

Запишем переменные, характеризующие состав в МФ и КФ, следующим образом:

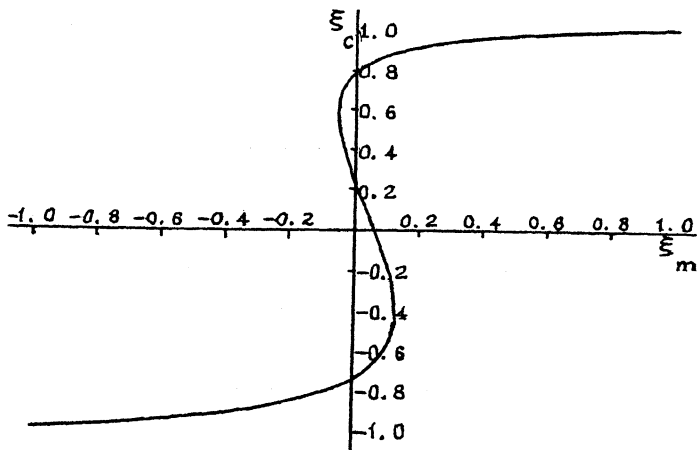
$$\xi_m = \frac{C_{m1} - C_{m2}}{C_{m1} + C_{m2}}, \quad \xi_c = \frac{C_{c1} - C_{c2}}{C_{c1} + C_{c2}}. \quad (3)$$

Из уравнений (1)–(3) можно получить однозначную зависимость ξ_m от ξ_c :

$$\xi_m = \frac{S_2(1 + \xi_c) - S_1(1 - \xi_c)}{S_2(1 + \xi_c) + S_1(1 - \xi_c)}. \quad (4)$$

В реальном процессе не ξ_m зависит от ξ_c , а ξ_m определяет ξ_c , и такая зависимость может не быть однозначной.

Состав в автомодулированных структурах меняется скачкообразно, амплитуда вариаций состава для GaAsP не зависит от состава МФ [15], поэтому зависимость ξ_c от ξ_m должна иметь S-образный вид.



Типичная зависимость состава эпитаксиального слоя (ξ_c) от состава материнской фазы (ξ_m) при автокаталитическом механизме роста. В расчетах использовались: $\beta_i = \pm 1.25\alpha_i$; $\gamma_i = (0.3 - 0.5)\alpha_i$, для которых S_1 монотонно возрастает, S_2 монотонно убывает, оставаясь при этом положительными.

Поскольку из (4) следует, что

$$\xi_m \Big|_{\xi_c = \pm 1} = \pm 1 \quad \xi_c \Big|_{\xi_m = \pm 1} = \pm 1, \quad (5)$$

то для наличия S-образности необходимым и достаточным условием является отрицательность производной $d\xi_m/d\xi_c$ в некоторой точке при $-1 < \xi_c < +1$:

$$\frac{d\xi_m}{d\xi_c} = 2 \frac{\left(S_1 \frac{dS_2}{d\xi_c} - S_2 \frac{dS_1}{d\xi_c} \right) (1 - \xi_c^2) + 2S_1 S_2}{(S_2(1 + \xi_c) + S_1(1 - \xi_c))^2}. \quad (6)$$

При $\xi_c = \pm 1$ (6) переходит в

$$\frac{d\xi_m}{d\xi_c} \Big|_{\xi_c = \pm 1} = \frac{S_{1,2}}{S_{2,1}}. \quad (6a)$$

Следовательно, при $\xi_c = \pm 1$ $d\xi_m/d\xi_c$ всегда положительна, поскольку отрицательные коэффициенты абсорбции смысла не имеют.

Из (6) следует условие S-образной зависимости ξ_c от ξ_m :

$$\left(S_1 \frac{dS_2}{d\xi_c} - S_2 \frac{dS_1}{d\xi_c} \right) (1 - \xi_c^2) + 2S_1 S_2 < 0. \quad (7)$$

Неравенство (7) может выполняться, если зависимость коэффициентов абсорбции от состава поверхности КФ имеет вид

$$S_i = \alpha \pm \beta_i \xi_c + \gamma_i \xi_c^2 + \delta_i \xi_i^3 \dots \quad (8)$$

Выражение (8) имеет очевидный физический смысл: в условиях автокатализа вероятность абсорбции атома сорта i возрастает в окрестности единичного атома или кластера атомов этого сорта. Таким образом, формирование автомодулированных по составу эпитаксиальных композиций $A^{III}B^V$ может быть обусловлено положительной величиной энтальпии образования растворов этих соединений. При этом знак энергии смешения оказывается единственным необходимым и достаточным условием, определяющим возможность и тип неравновесного фазового перехода.

Машинное моделирование зависимости состава РК от МФ в условиях автокатализа подтвердило проведенный анализ (см. рисунок).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 94-02-05276.

Список литературы

- [1] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных процессах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- [2] Максимов С.К., Нагдаев Е.Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 245. С. 1369-1372.
- [3] Chevalier J.-P., Portier R. // Proc. Inst. Phys. Conf. 1991. V. 117. P. 453-462.
- [4] Pegems M., Panish M.B. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. P. 409-411.
- [5] Bublik V.T., Leikin B.N. // Phys. stat. soil. (a). 1978. V. 46. P. 365-372.
- [6] Ferry D.K. Semiconductors. N. Y., Macmillan, 1991. 608 p.
- [7] Ипатова И.П., Малышкин В.Г., Маслов А.Ю., Шужин В.А. // ЖТФ. 1993. Т. 27. С. 285-298.
- [8] Ueda O., Nakata Y., Fuji T. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 705-708.
- [9] Mahajan S. // Materials Sc. & Engineering. 1995. V. 30. N 2/3. P. 187-199.
- [10] Максимов С.К. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 64-67.
- [11] Максимов С.К. Кристаллография. 1996. (в печати).
- [12] Максимов С.К., Максимов К.С. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. (в печати).
- [13] Чернов А.А., Рузайкин М.П. // ДАН СССР. 1981. Т. 258. С. 82-85.
- [14] Чернаевская О.Д., Чернаевский Д.С., Сурис Р.А. // Дефекты структуры в полупроводниках. Методы их исследования и влияние на свойства кристаллов и пленок. М.: МИЭТ, 1982. С. 3-12.
- [15] Максимов С.К. // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 315-321.

Московский институт
электронной техники —
Технический университет

Поступило в Редакцию
6 декабря 1995 г.