УДК 621.315.592

О возможности спинодального распада в переходном слое гетероструктуры на основе политипов карбида кремния

© С.Ю. Давыдов¶, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 сентября 2013 г. Принята к печати 2 октября 2013 г.)

Предложено описание переходного слоя между двумя политипами карбида кремния с использованием только одной интегральной характеристки — степени гексагональности D. Представлена упрощенная феноменологическая картина формирования периодической структуры в переходном слое, рассматриваемого как своеобразный спинодальный распад.

1. В работе [1], где исследовалась гетероструктура 3C-SiC/6H-SiC, была обнаружена переходная область, состоящая из чередующихся слоев политипов 3C и 6H с возможным включением других политипов карбида кремния. Там же была предложена весьма простая феноменологическая модель, объясняющая появление таких слоев специфическим спинодальным распадом. В настоящей работе мы предложим более реалистичную модель, основанную на вакансионном механизме гетерополитипной эпитаксии SiC [2,3]. Такой подход естествен, так как гетеропереходы как раз и получают с помощью гетерополитипной эпитаксии.

На рис. 1 представлены зависимости концентраций углеродных, N_{C}, и кремниевых, N_{Si}, вакансий от степени гексагональности политипа карбида кремния

$$D = \frac{N_{\mathrm{hex}}}{N_{\mathrm{hex}} + N_{\mathrm{cube}}}, \tag{1}$$

где N_{hex} и N_{cube} — количества атомов соответственно в гексагональных и кубических позициях (данные по N_{C} и N_{Si} приведены в [4]). Так как для чисто кубического политипа (3C) $D = 0$, а для чисто гексагонального политипа (2H) $D = 1$, степень гексагональности можно рассматривать как концентрацию гексагональной фазы в данном политипе. Таким образом, политип может быть охарактеризован, с одной стороны, двумя числами N_{C} и N_{Si} (см. рис. 1), а с другой — одним числом D. В работе [3] мы пользовались первым способом описания политипа, здесь же воспользуемся вторым. При этом будем формально рассматривать D как непрерывную функцию времени процесса гетероэпитаксии или координаты растущего слоя, придавая, однако, физический смысл только дискретным значениям этой функции, отвечающим имеющимся в природе политипам.

2. Пусть в результате гетерополярной эпитаксии на подложке политипа 1, характеризуемого степенью гексагональности D_1, образуется политип 2, которому отвечает степень гексогональности D_2, отделенный от политипа 1 переходным слоем толщиной L_T. Если скорость роста переходного слоя равна G, то время его образования $t_T = L_T/G$.

По аналогии с работами [2,3] будем описывать временно́й процесс перехода $1 \to 2$ феноменологическим уравнением

$$\frac{dD}{dt} = \pm\frac{D}{\tau_{12}}, \tag{2}$$

где τ_{12} — времення́я константа перехода $1 \to 2$, знак плюс отвечает случаю $D_2 > D_1$, знак минус — случаю $D_2 < D_1$, причем $D_1 \neq 0$. Решением уравнения (2) является выражение

$$D(t) = D_1 \exp(\pm t/\tau_{12}). \tag{3}$$

Так как $D_2 = D_1 \exp(\pm L_T/G\tau_{12})$, временна́я константа есть

$$\tau_{12} = \pm\frac{L_T}{G \ln(D_2/D_1)}. \tag{4}$$

Легко видеть, что константа τ_{12} всегда является положительной величиной.

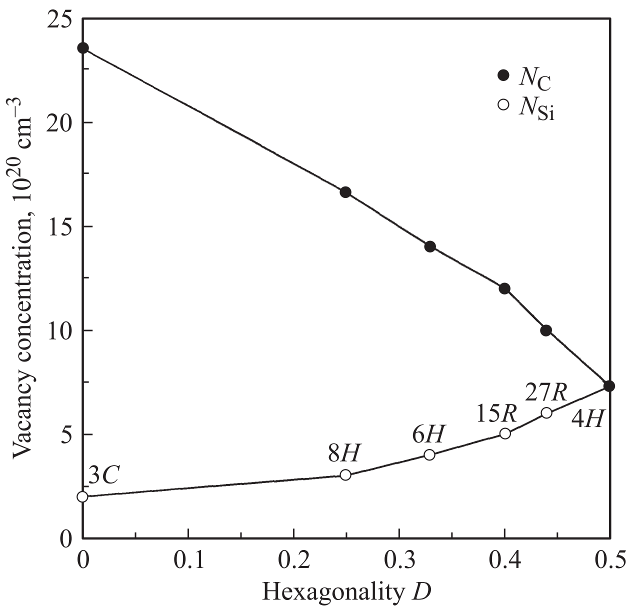

Рис. 1. Концентрации углеродных, N_{C}, и кремниевых, N_{Si}, вакансий в функции степени гексагональности политипа карбида кремния D. Физический смысл имеют только точки, отвечающие конкретным политипам.

¶ E-mail: sergei_davydov@mail.ru

Пусть ось z нормальна к интерфейсам и направлена от политипа 1 к политипу 2. Тогда, заменяя в (3) переменную t на z/G, получим с учетом (4)

$$D(z) = D_1 \exp\left[\frac{z}{L_T} \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)\right], \quad D_1 \neq 0. \tag{5}$$

Если $D_1 = 0$, т.е. политип 1 есть $3C$, то вместо уравнения (2) следует записать

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D + C}{\tau_{12}}, \tag{6}$$

где C — константа, равная, как легко показать, 1. Тогда выражение (4) переходит в

$$\tau_{12} = \frac{L_T}{G \ln(1 + D_2)}, \tag{7}$$

так что окончательно получим

$$D(z) = \exp\left[\frac{z}{L_T} \ln(1 + D_2)\right] - 1, \quad D_1 = 0. \tag{8}$$

На рис. 2 представлены зависимости $D(z)$ в переходном слое политипных гетеропереходов $8H/6H$, $8H/4H$, $8H/2H$ (рис. 2, a) и $3C/6H$, $3C/4H$, $3C/2H$ (рис. 2, b). Как следует из рис. 2, a, для гетероперехода $8H/6H$ зависимость $D(z)$ близка к линейной. Это легко понять, положив отношение $D_2/D_1 = 1 + \alpha$ и считая $\alpha \ll 1$. Тогда вместо (5) получим $D(z) \approx D_1[1 + (z/L_T)\alpha]$. То же относится и к гетеропереходу $3C/6H$ (рис. 2, b). Считая формально $D_2 \ll 1$, найдем из (8): $D(z) \approx (z/L_T)D_2$.

3. В нашей задаче для рассмотрения термодинамической неустойчивости переходного слоя нельзя напрямую использовать известные феноменологические теории, например, теорию Кана–Хилларда [5,6]. В этой теории область спинодального перехода считается однородной, тогда как у нас имеется зависимость $D(z)$. Однако в случае, когда значения D_1 и D_2 не слишком сильно различаются (см. нижние кривые на рис. 2, a и b), подход Кана–Хилларда может быть применен.

Введем понятие среднего по переходному слою значения D, определив его как

$$\bar{D} = L_T^{-1} \int_0^{L_T} D(z) dz. \tag{9}$$

Тогда для случая $D_1 \neq 0$ найдем

$$\bar{D} = \frac{D_2 - D_1}{\ln(D_2/D_1)}. \tag{10}$$

Для случая $D_1 = 0$ получим

$$\bar{D} = \frac{D_2}{\ln(1 + D_2)} - 1. \tag{11}$$

Легко показать, что в случае $D_2/D_1 = 1 + \alpha$, $\alpha \ll 1$ выражение (10) во втором порядке по α переходит в среднее арифметическое значение $\bar{D} = (D_1 + D_2)/2$, а выражение (11) при малых D_2 превращается в $\bar{D} = D_2/2$. Полагая амплитуду пространственно-периодической флуктуации равной $A = (D_2 - D_1)/2$ (см. подробнее далее), получим картину, схематично изображенную на рис. 3. Из рис. 3 следует, что в переходном слое образуются по две области политипов 1 и 2. Это, однако, всего лишь схема. По-видимому, количество и ширина полос политипов 1 и 2 (что в нашей задаче определяется длиной волнового вектора флуктуации k) определяются скорее всего количеством углеродных и кремниевых вакансий в переходном слое, как это предполагалось в работе [1].

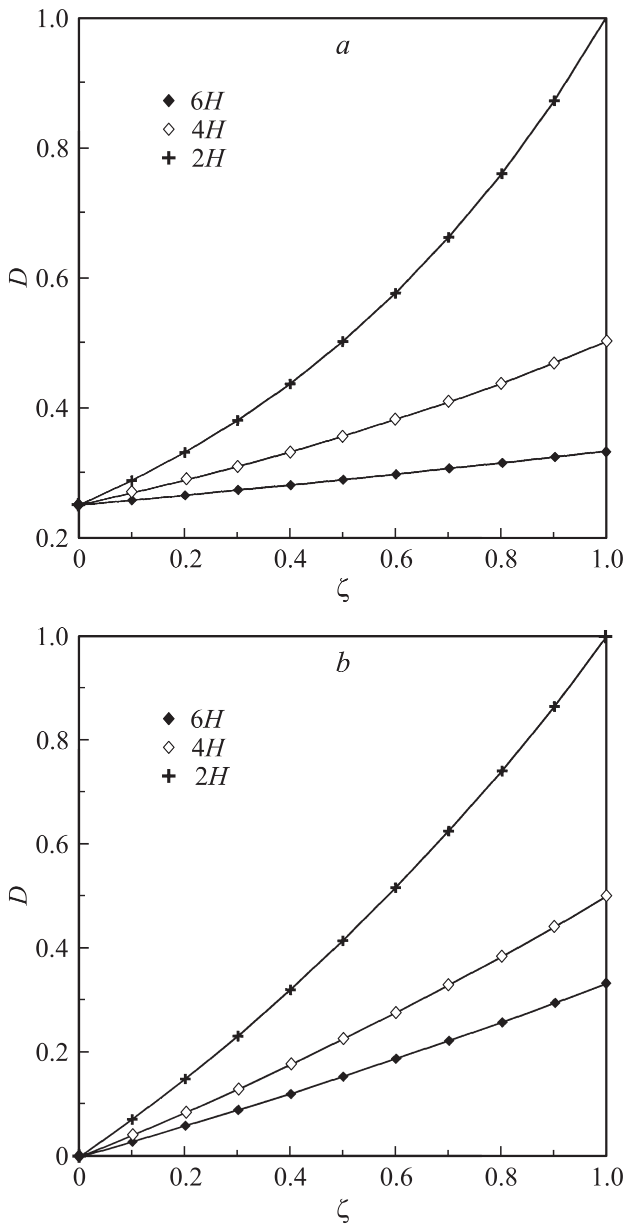

Рис. 2. Зависимость $D(\xi)$ в переходном слое гетеропереходов $8H/NH$ (a), $3C/NH$ (b), где $N = 6, 4, 2$. $\xi = z/L_T$.

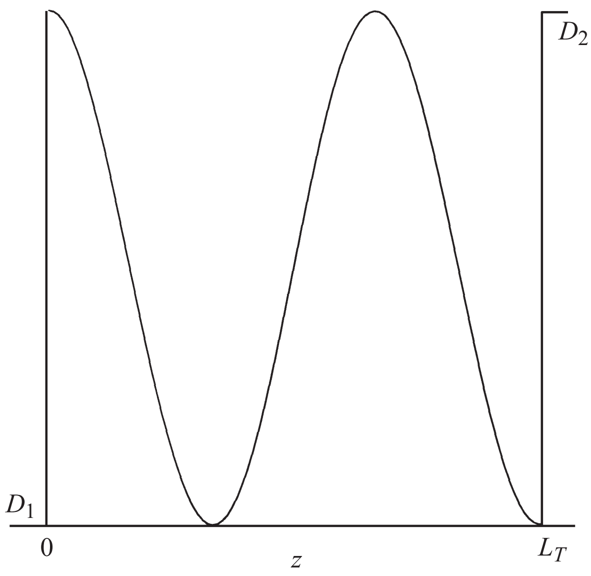

Рис. 3. Схема спинодального распада в переходном слое между политипами 1 и 2, характеризуемыми степенями гексагональности D_1 и D_2.

4. Покажем, что область переходного слоя действительно является неустойчивой относительно некоторой пространственно-периодической флуктуации. Для этого обозначим плотность свободной энергии переходного слоя как $f(D(z))$, где степень гексагональности $D(z)$ дается выражениями (5) и (8). Пусть теперь в переходном слое возникает флуктуация $\delta(z)$, так что теперь степень гексагональности принимает вид $\tilde{D}(z) = D(z) + \delta(z)$. Раскладывая функцию $f(\tilde{D})$ по δ до 2-го порядка, представим полную свободную энергию переходного слоя $F(\tilde{D})$ в виде

$$F(\tilde{D}) \approx \int \left[f(D) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 f(\tilde{D})}{d\delta^2}\right)_0 \delta^2 \right] dV_T. \tag{12}$$

Здесь интегрирование ведется по объему переходного слоя $V_T = L_T S$, где S — площадь интерфейса, нижний индекс 0 у круглой скобки означает $\delta \to 0$. Здесь учтено, что флуктуация $\delta(z)$ обладает пространственной периодичностью, так что выполняется условие $\int \delta dV_T = 0$. Изменение свободной энергии ΔF, вызванное флуктуацией, равно

$$\Delta F = \frac{1}{2} S \int_0^{L_T} (P - R)(\varphi\delta)^2 dz, \tag{13}$$

где

$$\varphi = [d\delta(z)/dz]_0^{-1}, \ P = d^2 f(z)/dz^2,$$
$$R = \varphi[df(z)/dz][d^2\delta(z)/dz^2]_0.$$

Положим

$$\delta(z) = A\cos kz, \tag{14}$$

$$f(z) = f(z^*) - B(z - z^*)^2, \tag{15}$$

где A и B — коэффициенты, k — длина волнового вектора, z^* — координата энергетического максимума барьера, разделяющего два локальных минимума энергии, отвечающих политипам 1 и 2. Тогда, переходя к безразмерным единицам $\xi = z/L_T$ и $\kappa = kL_T$, получим

$$\Delta F = -V_T B L_T^2 I,$$

$$I = \int_0^1 [1 - (\xi - \xi^*)\kappa \operatorname{ctg}(\kappa\xi)] \frac{\operatorname{ctg}^2(\kappa\xi)}{\kappa^2} d\xi. \tag{16}$$

Общее выражение для интеграла I приведено в *Приложении*. Там показано, что интеграл I представляет собой положительную и, более того, бесконечно большую величину. При этом $\Delta F < 0$, т. е. пространственно-периодическая флуктуация переводит переходный слой в устойчивое состояние. Если во избежание расходимости заменить нижний предел интегрирования на $\gamma \ll 1$, то в длинноволновом пределе $\kappa \ll 1$ получим $I \approx (\xi^*/2\kappa^4\gamma^2) \gg 1$. Отметим, что интеграл (16) не содержит амплитуду флуктуации A.

5. Итак, в настоящей работе предложено описание переходного слоя между двумя политипами карбида кремния с использованием только одной интегральной характеристики — степени гексагональности D, для чего было необходимо представить эту характеристику как непрерывную функцию координаты. Благодаря ряду упрощений удалось построить картину формирования периодической структуры в переходном слое, что можно рассматривать как специфический спинодальный распад. Необходимо, однако, подчеркнуть, что природа флуктуации, вызывающей этот распад, нам не известна. Для выявления этой природы нужна микроскопическая теория, а не феноменологический подход, представленный в настоящей работе.

В заключение отметим, что „чересполосица“ политипов, описанная в работе [1], не есть нечто уникальное. Подобные структуры наблюдались, например, в работах [7–12]. Что же касается теории [13–16], то спинодальный распад рассматривается для переходных областей, разделяющих два химически различных компонента. Мы же имеем дело с компонентами одинаковой химической природы.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-02-00662а.

Приложение

Прямое вычисление интеграла (13) дает

$$I = \frac{1}{\kappa^3}\left[-\operatorname{ctg} x - x - \kappa\xi^*\left(\frac{1}{2}\operatorname{ctg}^2 x + \ln|\sin x|\right)\right]_0^{\kappa} + S,$$

$$S = \frac{1}{\kappa^3}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n \frac{2^{2n}B_{2n}}{(1+2n)(2n)!}\kappa^{1+2n}, \tag{П.1}$$

где $x = \kappa\xi = kz$, B_{2n} — числа Бернулли. При этом использовались данные [17].

Легко видеть, что при $\kappa \neq \pi$ главный вклад в интеграл дает член $-(\xi^*/2\kappa^2)\,\mathrm{ctg}^2\,x$, который на нижнем пределе дает $+\infty$. При этом, как следует из выражения (13), имеем $\Delta F < 0$, т.е. выигрыш в энергии.

При $\kappa = \pi$ возникает неопределенность типа $\infty - \infty$. Мы можем положить $\kappa = \pi - \beta$ и заменить нижний предел интегрирования в (13) на γ. Тогда

$$I \approx \frac{\xi^*}{2\kappa^2}\left(\frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{(\kappa\gamma)^2}\right), \qquad (\text{П}.2)$$

что вновь приводит к неравенству $\Delta F < 0$.

Список литературы

[1] А.А. Лебедев, М.В. Заморянская, С.Ю. Давыдов, Д.А. Кириленко, С.П. Лебедев, Л.М. Сорокин, Д.Б. Шустов, М.П. Щеглов. ФТП, **47**, 1554 (2013).
[2] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов. ФТП, **39**, 296 (2005).
[3] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. ФТП, **41**, 641 (2007).
[4] А.А. Лебедев. ФТП, **33**, 769 (1999).
[5] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974).
[6] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. УФН, **128**, 193 (1979).
[7] O. Kim-Hak, G. Ferro, J. Dazord, M. Marinova, J. Lorenzzi, E. Polychroniadis, P. Chaudouet, D. Chaussende, P. Miele. J. Cryst. Growth, **311**, 2385 (2009).
[8] R. Vasiliauskas, M. Syväjärvi, M. Beskova, R. Yakimova. Mater. Sci. Forum, **615–617**, 189 (2009).
[9] R. Vasiliauskas, M. Marinova, M. Syväjärvi, A. Andreadou, J. Lorenzzi, G. Ferro, E.K. Polychroniadis, R. Yakimova. Mater. Sci. Forum, **645–648**, 175 (2010).
[10] R. Vasiliauskas, M. Marinova, P. Hens, P. Wellmann, M. Syväjärvi, R. Yakimova. J. Cryst. Growth, **12**, 197 (2012).
[11] K. Seki, S. Kozawa, T. Ujihara, Y. Takeda. J. Cryst. Growth, **360**, 176 (2012).
[12] R. Vasiliauskas, S. Juillaguet, M. Syväjärvi, R. Yakimova. J. Cryst. Growth, **348**, 91 (2012).
[13] Н.А. Берт, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов, В.А. Щукин. ФТП, **33** (5), 544 (1999).
[14] А.Ю. Маслов, О.В. Прошин. ФТП, **43** (7), 873 (2009).
[15] J.-F. Gouyet, V. Plapp, W. Dieterich, P. Maass. Adv. Phys., **52**, 523 (2003).
[16] V.G. Vaks. Phys. Rep., **391**, 157 (2004).
[17] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений* (М., Наука, 1971).

Редактор Л.В. Шаронова

On the possibility of the spinodal decomposition in transition layer of the heterostructure formed by silicon carbide polytypes

S.Yu. Davydov, A.A. Lebedev

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Description of the transition layer between two carbide silicon polytypes is formulated with the use of only one integral characteristic — hexagonality D. Simplified phenomenological picture of the transition layer periodic structure is described as some particular spinodal decomposition.