

11,13

## Критерий морфологической устойчивости сферического фронта кристаллизации в многокомпонентной системе с химическими реакциями

© С.А. Кукушкин<sup>1-3</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup>, А.В. Редьков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: red-alex@mail.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2014 г.)

Исследована морфологическая устойчивость кристалла сферической формы, растущего из многокомпонентной среды в результате химической реакции. Подход применим в тех случаях, когда химическое соединение, из которого состоит кристалл, не существует в газообразной (растворенной) форме (например, GaN). Исследование проведено по классической схеме путем разложения в ряд бесконечно малого отклонения формы фронта от исходного и последующего вычисления временной зависимости коэффициентов разложения. Выявлено подобие критериев устойчивости для одно- и многокомпонентных кристаллов. В многокомпонентной системе аналогом однокомпонентного пересыщения, определяющим устойчивость, является сродство химической реакции. Показано, что морфологическая устойчивость может зависеть и от образования других фаз на поверхности исходного кристалла, что исключено в однокомпонентной среде.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00935-а, 13-02-12040-офи-м) и РНФ (№ 14-12-01102 и 14-22-00018).

### 1. Введение

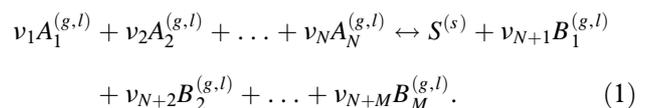
В классической работе Маллинза и Секерки [1] исследовалась морфологическая устойчивость формы сферического однокомпонентного кристалла, растущего из раствора. Эта работа послужила толчком для развития нового направления в теории роста кристаллов. В дальнейшем теми же авторами был найден критерий устойчивости плоской кристаллической поверхности растущего однокомпонентного расплава. В работе [2] вычислена степень пересыщения раствора, начиная с которой становится возможным развитие дендритной структуры боковой поверхности цилиндрических кристаллов. Авторы [3] подробно исследовали влияние поверхностной кинетики на устойчивость кристаллических поверхностей. А в работе [4] получен критерий начала хрупкого разрушения твердых тел на основе исследований морфологической устойчивости поры, растущей в хрупком твердом теле под нагрузкой. Основной физической причиной развития неустойчивости фронта кристаллизации является определенное соотношение величины пересыщения (переохлаждения) раствора (расплава) и поверхностного натяжения растущего кристалла, которое стабилизирует его форму.

Большинство исследований морфологической устойчивости относилось только к однокомпонентным кристаллам, а отдельные работы по морфологической устойчивости кристаллов, растущих из многокомпонентных растворов-расплавов [5,6], не затрагивали роста в ре-

зультате химических реакций. В связи с развитием полупроводниковой техники и микроэлектроники, использующей многокомпонентные кристаллы и пленки при создании различного рода приборов, проблема изучения морфологической устойчивости их поверхностей весьма актуальна. Поэтому целью настоящей работы является исследование морфологической устойчивости кристаллической поверхности, растущей из многокомпонентной среды с химическими реакциями, и определение характерных особенностей, связанных с присутствием нескольких компонент.

### 2. Постановка задачи

В общем случае рост кристалла  $S^{(s)}$  из многокомпонентной среды, содержащей  $N$  исходных химических реагентов  $A_i^{(g,l)}$  и  $M$  продуктов реакции  $B_i^{(g,l)}$ , можно представить в виде химической реакции



В уравнении (1)  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты. В общем случае подобная реакция может протекать в твердой, жидкой и газообразных средах. Верхний индекс ( $l$ ) обозначает, что компоненты находятся в растворенном состоянии, а индекс ( $g$ ) — в газообразном. Индекс ( $s$ ) соответствует кристаллической фазе. Мы считаем, что в ходе реакции (1) может образоваться

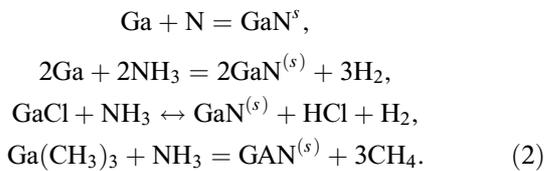
только одно твердое вещество  $S^{(s)}$ , морфологическую устойчивость которого и будем изучать. Химическую реакцию в твердой среде обсуждать не будем, так как в ней при росте новой фазы возникают упругие деформации, которые приводят к существенному „смазыванию“ основных физических характеристик морфологической устойчивости.

Математическая постановка исследуемой задачи такая же, как у Маллинза и Секерки [1]. Различие между решаемой нами проблемой и [1] заключается в том, что в нашем случае среда, из которой растет кристалл, является многокомпонентной. Сначала рассмотрен случай роста кристалла при условии, что в результате реакции (1) образуется только одна кристаллическая фаза состава  $S^{(s)}$ , а затем предложен механизм, по которому на поверхности исходной частицы возможно образование твердой фазы состава, отличного от  $S^{(s)}$ .

В качестве примера реакции (1) может служить образование типичных соединений  $A^2B^6$ , кристаллов CdTe или CdS



Этот же процесс имеет место и при синтезе пленок CdS на твердых подложках [7]. Реакции, используемые в методиках роста такого широкозонного полупроводника, как GaN, также совершенно различны (МБЕ, МOCVD [8] и HVPE [9,10]):



Присутствие газа-носителя, например водорода, может существенно сказаться на скорости реакции (2). В настоящей работе будем считать, что носителем является инертный газ.

### 3. Морфологическая устойчивость сферического кристалла, растущего из многокомпонентной среды

3.1. Случай отсутствия зарождения твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла.

Для описания морфологической устойчивости к исходной сферической форме добавляется малое возмущение [1]. Затем исследуется временная эволюция данного возмущения. Если оно затухает со временем, фронт считается морфологически устойчивым.

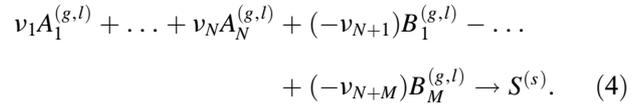
Итак, как и в работе [1], наложим на сферическую поверхность радиуса  $R$  возмущение с малой амплитудой  $\delta$ . В сферических координатах новую форму кристалла можно представить в виде

$$r(\theta, \varphi) = R + \delta Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3)$$

где  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — сферическая функция. Величина  $\delta/R \ll 1$ , поэтому в дальнейшем не будем учитывать

члены уравнений, в которые она входит в степенях выше первой.

Мы считаем, что химическая реакция происходит только у поверхности частицы, что справедливо для многих ростовых процессов [10]. Также для определения скорости роста удобно рассматривать уравнение (1) в виде



Уравнение скорости роста поверхности многокомпонентной частицы, учитывающее закон действующих масс, можно записать в виде [11]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{d\delta}{dt} Y_{lm} = -\frac{V_s J_{ip}}{p_i}. \quad (5)$$

Здесь  $J_{ip}$  — поток  $i$ -го реагента на поверхность,  $V_s = \sum_{i=1}^{N+M} p_i V_i$ , где  $V_i$  — объем на молекулу  $i$ -компоненты в фазе  $S^{(s)}$ , а  $p_i = \frac{v_i}{N_s}$  — приведенные стехиометрические коэффициенты ( $N_s = \sum_{k=1}^{N+M} |v_k|$ ). Здесь и далее

для продуктов реакции  $B_i^{(g,l)}$  коэффициент  $v_i$  считается отрицательным согласно уравнению (4).

Таким образом, чтобы рассчитать скорость роста частицы, нужно найти потоки  $J_{ip}$ . Для этого необходимо найти пространственные распределения компонент  $C_i$ , решив для каждой из них уравнения диффузии в стационарном приближении и учитывая граничные условия: на бесконечности концентрация  $i$ -компоненты принимает значение  $C_{i\infty}$ , а у поверхности выполняется соотношение [11]

$$\frac{1}{V_i} D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_r = \beta_i (C_i - C_{ip}), \quad (6)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -компоненты, а  $\beta_i$  — удельный граничный поток, характеризующий скорость образования химических связей ( $m^{-2} \cdot s^{-1}$ ). Таким образом, поток вещества может быть лимитирован как диффузией, так и скоростью образования новой фазы  $S^{(s)}$ . Равновесная поверхностная концентрация у искривленной поверхности  $C_{ip}$  выражается формулой [1]

$$C_{ip}(\theta, \varphi) = C_{i0} \left[ 1 \pm \frac{2\Gamma_D}{R} \pm (l+2)(l-1) \left( \frac{\Gamma_D \delta Y_{lm}}{R^2} \right) \right], \quad (7)$$

$\Gamma_D = \sigma_s V_s / k_B T$ ,  $\sigma_s$  — поверхностное натяжение кристалл-пар фазы  $S^{(s)}$ ,  $C_{i0}$  — равновесная концентрация над плоскостью. Знак „плюс“ в уравнении (7) используется для исходных компонент, а „минус“ — для побочных продуктов реакции. Решение, аналогично [1], может быть представлено в виде

$$C_i(e, \theta, \varphi) = \frac{F_i}{r} + \frac{E_i \delta Y_{lm}}{r^{l+1}} + C_{i\infty}, \quad (8)$$

где коэффициенты  $E_i$  и  $F_i$  определяются выражением

$$\begin{cases} F_i = \frac{\beta_i V_i R ((C_{i0} - C_{i\infty})R + 2C_{i0}\Gamma_D)}{D_i + \beta_i V_i R}, \\ E_i = \frac{R^{l-1} (F_i (\beta_i V_i R + 2D_i) + \beta_i V_i R C_{i0} (l+2)(l-1)\Gamma_D)}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R}. \end{cases} \quad (9)$$

Зная концентрации каждой из компонент, можно найти потоки  $J_{ip}$  и скорость роста частицы в каждой точке

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= -\frac{V_s J_{ip}}{p_i} = \frac{V_s D^{0s} \beta^{0s} R}{D^{0s} + \beta^{0s} R} \left( \frac{\Delta^s - \xi^s}{R} + \frac{\delta Y_{lm}(l-1)}{R} \right) \\ &\times \left[ (\Delta^s - \xi^s) \frac{D^{0s} \beta^{0s}}{D^{0s} + \beta^{0s} R} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{C_{i0} D_i} \left( \frac{D_i + \beta_i V_i R}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R} \right) \right. \\ &\left. - \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R^2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i (D_i + \beta_i V_i R)}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь  $D^{0s} = \left( \sum_{i=1}^{N+M} p_i^2 / (C_{i0} D_i) \right)^{-1}$  — обобщенный коэффициент диффузии компонент,  $\beta^{0s} = \left( \sum_{i=1}^{N+M} p_i^2 / (C_{i0} \beta_i V_i) \right)^{-1}$  — обобщенный удельный граничный поток,  $\xi^s = 2\Gamma_D/R$ . Эти величины можно также записать и через равновесные давления паров компонент  $P_{i0}$  [11]. При малых отклонениях от равновесия  $\Delta^s$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta^s &= \sum_{i=1}^{N+M} p_i \frac{C_{i\infty} - C_{i0}}{C_{i0}} = \sum_{i=1}^{N+M} \ln \left( \frac{C_{i\infty}}{C_{i0}} \right)^{p_i} \\ &= \ln \left( \frac{K^s}{K_0^s} \right)^{\frac{1}{N_s}} = \frac{K^s - K_0^s}{N_s K_0^s} = -\frac{A}{N_s k_B T}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $K_0^s = \prod_{i=1}^{N+M} C_{i0}^{v_i}$  — константа равновесия химической реакции (1), а  $K^s = \prod_{i=1}^{N+M} C_{i\infty}^{v_i}$ . Заметим, что величина  $A$ , согласно [12], является сродством химической реакции (1). Таким образом, сродство реакции в данном случае является аналогом пересыщения газа  $S^{(g)}$  (раствора  $S^{(l)}$ ), если бы он существовал.

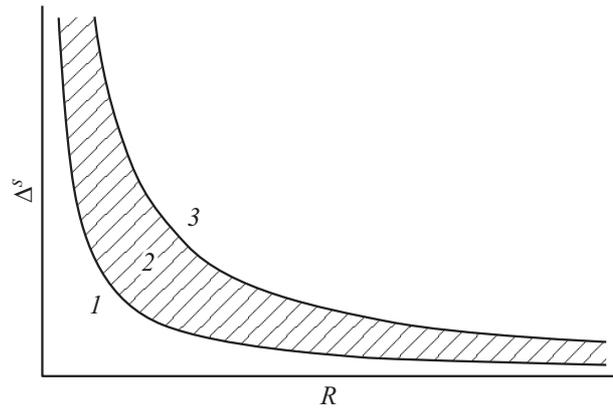
Из уравнения (10) видно, что скорость роста может лимитироваться как диффузией компонент, так и граничной кинетикой. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Пусть процесс роста частицы ограничен диффузией компонент, т.е.  $D_i \ll \beta_i V_i R$ . В этом случае скорость роста возмущения  $\delta$  определяется выражением

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{V_s D^{0s} \delta (l-1)}{R} \left( \frac{\Delta^s - \xi^s}{R} - \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R^2} \right).$$

Следует отметить, что в однокомпонентном случае выражение сводится к классической формуле, полученной Маллинзом и Секеркой в работе [1]. Критерий затухания возмущения может быть записан в виде

$$\Delta^s - \xi^s < \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R}. \quad (12)$$



**Рис. 1.** Различные режимы роста сферической частицы радиуса  $R$ . В области 1 частица растворяется, так как раствор не является насыщенным, в области 2 реализуется устойчивый рост частицы с сохранением ее сферической формы, в области 3 рост неустойчив и возможно образование дендритных структур.

2. Пусть скорость роста кристалла лимитируется встраиванием атомов, т.е.  $D_i \gg \beta_i V_i R$ . Тогда

$$\frac{d\delta}{dt} = V_s \beta^{0s} \delta (l-1) \left( \frac{(\Delta^s - \xi^s) \beta^{0s}}{D^{0s} (l+1)} - \frac{\Gamma_D (l+2)}{R^2} \right).$$

И условие морфологической устойчивости частицы имеет вид

$$R < \sqrt{\frac{\Gamma_D (l+2)(l+1) D^{0s}}{(\Delta^s - \xi^s) \beta^{0s}}}. \quad (13)$$

Но поскольку при выводе (13) мы считали, что рост лимитируется встраиванием и, следовательно,  $D^{0s} \gg \beta^{0s}$ , частицу можно считать устойчивой при любых радиусах.

Из уравнения (10) следует, что устойчивый рост кристалла в случае ограничения диффузией компонент будет наблюдаться только при выполнении двух условий, а именно условия устойчивости (12) и условия роста кристалла как целого ( $\Delta^s > \xi^s$ ). Заштрихованная область, соответствующая такому режиму роста, показана на рис. 1.

В квазиравновесии концентрации компонент практически эквивалентны равновесным  $C_{i0} \sim C_{i\infty}$ , поэтому обобщенный коэффициент диффузии  $D^{0s}$  можно выразить и через  $C_{i\infty}$ . В этом случае появляется возможность увеличить скорость роста частицы как целого, при этом сохранив ее устойчивость к малым возмущениям формы. В самом деле, обобщенный коэффициент диффузии определяется самой медленной ( $k$ -й) из компонент ( $D^{0s} \approx C_{k\infty} D_k$ ). Увеличим концентрацию  $C_{k\infty}$ , тем самым увеличивая  $D^{0s}$  и общую скорость роста (10). При этом необходимо уменьшить подачу остальных компонент так, чтобы сродство реакции не увеличилось. Из этих же соображений можно заключить, что максимальная скорость устойчивого роста при заданном сродстве достигается в случае, когда для всех компонент

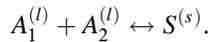
выполнено соотношение

$$\frac{p_1^2}{C_{10}} = \frac{p_2^2}{C_{20}} = \dots = \frac{p_{N+M}^2}{C_{(N+M)_0}}, \quad (14)$$

что, однако, возможно только при условии  $\sum_{i=1}^{N+M} v_i \neq 0$  (в противном случае отсутствуют степени свободы по изменению концентраций в связи с заданной константой равновесия  $K_0^s$ ).

3.2. Случай зарождения твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла (морфологическая неустойчивость за счет выпадения новой фазы). Подробный анализ и поиск областей сосуществования фаз для поздних стадий эволюции многокомпонентных систем был проведен в [13], мы же предлагаем механизм, по которому на растущей частице в определенных условиях могут появиться зародыши новой фазы.

Рассмотрим для простоты двухкомпонентную сферическую частицу фазы  $S^{(s)}$  радиуса  $R$ , находящуюся в растворе компонент  $A_1^{(l)}$ ,  $A_2^{(l)}$ , с учетом химической реакции



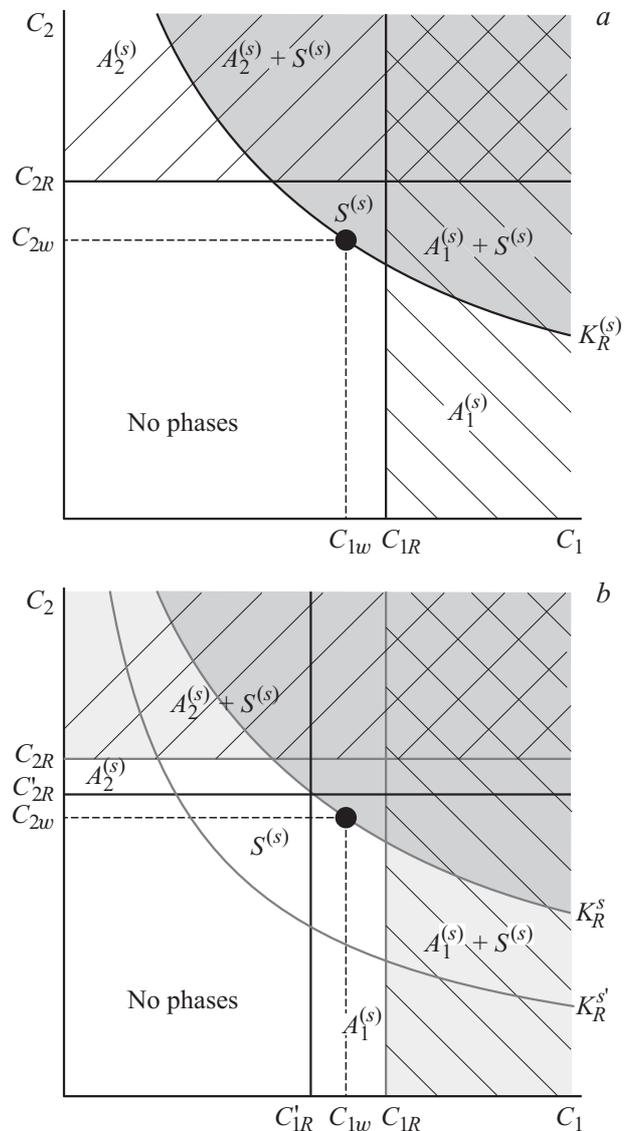
Допустим, что в системе могут зарождаться три твердые фазы:  $A_1^{(s)}$ ,  $A_2^{(s)}$ ,  $S^{(s)}$ . Равновесие возможно в случае выполнение двух условий: 1) для произведения концентраций исходных компонент выполнено соотношение  $C_1 C_2 = K_R^s$ , где  $K_R^s$  — константа равновесия химической реакции образования фазы  $S^{(s)}$  у поверхности частицы; 2) каждая из концентраций  $A_1^{(l)}$ ,  $A_2^{(l)}$  меньше соответствующей равновесной ( $C_1 < C_{1R}$ ,  $C_2 < C_{2R}$ ). При таких условиях для фаз  $A_1^{(s)}$ ,  $A_2^{(s)}$  раствор не является насыщенным, поэтому процесс зародышеобразования на поверхности частицы невозможен. На рис. 2, *a* таким условиям соответствует точка  $(C_{1w}, C_{2w})$ .

Внесем теперь в нее небольшое искажение по форме в виде (3). Равновесные концентрации отдельных компонент и константа равновесия химической реакции у поверхности частицы изменятся согласно (7) и [11]. На данном этапе начинается конкуренция трех процессов: диффузии компонент  $A_1^{(l)}$ ,  $A_2^{(l)}$ , химической реакции по образованию фазы  $S^{(s)}$  (прямой и обратной) и зародышеобразования одной из фаз (например,  $A_1^{(l)}$ ). Рассмотрим различные области частицы после искажения формы и сценарии их развития.

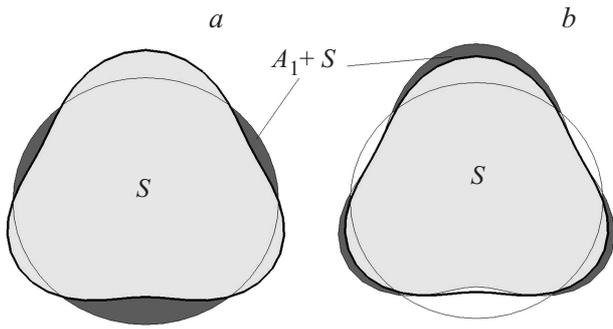
1. На тех участках поверхности, где  $Y_{lm}$  имеет положительное значение, величины  $C_{1R'}$ ,  $C_{2R'}$ ,  $K_R^s$  возрастают, поэтому раствор для фаз  $A_1^{(s)}$ ,  $A_2^{(s)}$  по-прежнему остается ненасыщенным, каким становится и для фазы  $S^s$ . Система стремится восстановить равновесие: на этих участках начнется растворение фазы  $S^{(s)}$ , которое будет увеличивать концентрацию компонент  $A_1^{(l)}$ ,  $A_2^{(l)}$ . Если прибыль компоненты  $A_1^{(l)}$  за счет химической реакции существенно больше диффузионного отвода в другие

области, ее концентрация может превысить равновесную и на поверхности частицы начнется зародышеобразование  $A_1^{(s)}$  (рис. 3, *b*).

2. На других участках, где гармоника  $Y_{lm}$  отрицательна, равновесные концентрации  $C_{1R'}$ ,  $C_{2R'}$ ,  $K_R^s$  уменьшаются. Может получиться так, что для одной из компонент текущая концентрация  $C_{1w}$  превысит равновесную ( $C_{1R}$ ) (изображено на рис. 2, *b*). В этом случае, наоборот, зародышеобразование компоненты  $A_1^{(s)}$  возможно (рис. 3, *a*), если скорость химической реакции мала по сравнению с диффузионным подводом вещества к этой области и скоростью нуклеации зародышей фазы  $A_1^{(s)}$ , иначе



**Рис. 2.** Диаграмма сосуществования фаз для поверхности двухкомпонентной сферической частицы радиуса  $R$ . *a* — неискаженная поверхность.  $C_{1R}$ ,  $C_{2R}$  — равновесные концентрации исходных веществ  $A_1^{(l)}$  и  $A_2^{(l)}$ . *b* — искаженная поверхность в одной из точек, где  $Y_{lm} < 0$ . Для сравнения серым цветом показана исходная диаграмма.



**Рис. 3.** Сферическая частица фазы  $S^{(s)}$ , искаженная гармоникой  $Y_{30}$ . В областях с возмущенной равновесной концентрацией отдельных компонент возможно их выпадение в виде новой фазы или раствора в фазе  $S^{(s)}$ .

концентрация  $A_1^{(1)}$  быстро спадет и зародыши не успеют образоваться.

Таким образом, на участках, на которых равновесная концентрация отдельных компонент по какой-либо причине была возмущена (в рассмотренном случае из-за изменения кривизны поверхности, но причиной могут быть и механические напряжения, возникнувшие из-за дефектов, выходов дислокаций на поверхность и др.), возможно расслоение на разные фазы: частица будет содержать помимо фазы  $S^{(s)}$  и включения  $A_1^{(s)}$ .

Наличие такой неустойчивости состава, связанной с искажением формы, — одна из существенных особенностей систем, состоящих из нескольких компонент. Этот механизм может как сделать систему более устойчивой к случайным возмущениям формы, так и привести к потере формы.

#### 4. Влияние химической реакции на морфологическую устойчивость

Из формулы (10) следует зависимость устойчивости частицы от сродства реакции (11), которое определяется концентрациями компонент. При большой подвижности побочных продуктов реакции  $B_i^{(g,l)}$  ( $D_i C_{i0} \gg 1$  для  $i = N + 1, \dots, N + M$ ) их влияние на морфологическую устойчивость мало, и рост частицы в заданной точке определяется в основном концентрациями исходных компонент  $A_i^{(g,l)}$ . Если же коэффициенты диффузии побочных продуктов  $B_i^{(g,l)}$  малы, скорость роста частицы и возмущений будет определяться уже побочными компонентами.

Согласно принципу Ле-Шателье, можно смещать равновесие химической реакции в ту или иную сторону, изменяя равновесные концентрации исходных компонент и продуктов реакции, скорости химической реакции с помощью температуры или катализаторов и др. Тем самым будут изменяться сродство реакции, скорость роста частицы и устойчивость к возмущениям. Рассмотренные явления верны для растворов и газовой фазы,

в которой присутствует газ-носитель. Если газ-носитель отсутствует, рост частицы контролируется граничной кинетикой и, как мы показали выше (13), в этом случае морфологической устойчивости не возникает.

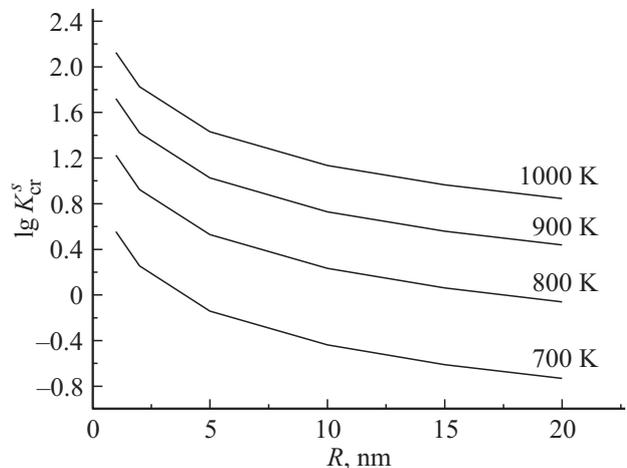
В качестве примера рассмотрим рост GaN посредством реакций (2). Критерий устойчивости сферической частицы радиуса  $R$  к искажениям формы на  $l$ -й гармонике (12) можно переписать в виде

$$-\frac{A}{k_B T} = \frac{K^s - K_0^s}{K_0^s} \leq \frac{4\sigma_{\text{GaN}} V_{\text{GaN}} ((l+2)(l+1)+2)}{k_B T R} \tag{15}$$

Есть некоторые критические значения сродства  $A$  и  $K^s = K_{\text{cr}}^s$ , при которых (15) становится равенством, например, на гармонике  $l = 2$ :

$$K_{\text{cr}}^s(R, T) = K_0^s(T) \left( \frac{56\sigma_{\text{GaN}} V_{\text{GaN}}}{k_B T R} + 1 \right).$$

Попробуем оценить  $K_{\text{cr}}^s(R, T)$  при различных температурах для реакции (2). Для этого определим температурную зависимость  $K_0^s(T)$ , пользуясь источниками [14–16]. Для оценки примем поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{GaN}} = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  [17], а объем  $V_{\text{GaN}} = 10^{-28} \text{ m}^3$ . Вычисленные значения констант  $K_0^s$  приведены в таблице. Продукты реакции (2): GaN $^{(s)}$  в твердой форме, водород и HCl. Обычно во время роста структуры предполагается известным общее давление в реакторе  $P$  и парциальные



**Рис. 4.** Зависимость критической величины  $\lg K_{\text{cr}}^s$  от радиуса  $R$  частицы при различных температурах для реакции (2).

давления газа-носителя (например, аргона)  $P_{Ar}$  и исходных компонент. В рассматриваемом случае это  $P_{NH_3}$ ,  $P_{GaCl}$ . Если считать парциальные давления  $P_{HCl}$  и  $P_{H_2}$  равными (при условии стехиометричности), их можно выразить через известные величины

$$P_{HCl} = P_{H_2} = \frac{P - P_{Ar} - P_{NH_3} - P_{GaCl}}{2}.$$

Тогда условие устойчивости роста определяется формулой

$$\frac{4P_{GaCl}P_{NH_3}}{(P - P_{Ar} - P_{NH_3} - P_{GaCl})^2} < K_{cr}^s(R, T). \quad (16)$$

На рис. 4 представлена зависимость  $K_{cr}^s(R, T)$  для реакции (2) при разных температурах. Чтобы частица росла устойчиво, для давлений компонент должно выполняться условие (16).

## 5. Заключение

В работе исследована устойчивость сферической формы кристалла в многокомпонентной системе с химическими реакциями. Рассмотрены ключевые отличия от однокомпонентной системы и новые эффекты, возникающие в силу наличия нескольких компонент. В сферическом случае критерий морфологической устойчивости принимает вид, аналогичный критерию Маллинза и Секерки для однокомпонентной системы [1], и в частном случае переходит в него. Аналогом однокомпонентного пересыщения, определяющим устойчивость частицы, в многокомпонентной системе является сродство химической реакции  $A$ . Для возмущения на любой гармонике  $l$  также существует критический радиус, при достижении которого форма сферы становится неустойчивой. Однако если в системе присутствует компонента с коэффициентом диффузии, существенно меньшим остальных, то скорость роста поверхности определяется именно этой компонентой. Максимальная скорость устойчивого роста при заданном сродстве достигается, если для всех компонент выполнено условие (14).

В работе продемонстрировано существенное отличие многокомпонентных систем от однокомпонентных, а именно наличие фазовой неустойчивости, из-за которой частица может иметь неоднородный фазовый состав, если по мере роста форма искажалась. Этот механизм в дополнение к поверхностному натяжению и сродству реакции может как стабилизировать, так и дестабилизировать форму.

Показано также и другое важное отличие многокомпонентных систем с химическими реакциями (MOCVD, HVPE) — возможность управлять устойчивостью формы за счет смещения равновесия в химических реакциях, что продемонстрировано на примере роста частицы GaN. В отличие от однокомпонентного случая сродство химической реакции может критически зависеть от температуры и наличия катализаторов, что дает дополнительные свободы для выбора условий устойчивого роста.

Подход применим и для расчета устойчивости других многокомпонентных систем с химическими реакциями, в которых химическое соединение, из которого состоит кристалл, не существует в газообразной (растворенной) форме.

## Список литературы

- [1] W.W. Mullins, R.F. Sekerka. *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
- [2] S.R. Coriell, R.L. Parker. *J. Appl. Phys.* **36**, 632 (1965).
- [3] J.W. Cahn. In: *Crystal Growth* / Ed. H.S. Peiser. *Suppl. J. Phys. Chem. Solids.* Oxford (1967). P. 681.
- [4] С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев. *ФТТ* **50**, 1390 (2008).
- [5] B.J. Spencer, P.W. Voorhees, S.H. Davis. *J. Appl. Phys.* **73**, 4955 (1993).
- [6] O. Hunziker. *Acta Mater.* **49**, 4191 (2001).
- [7] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений  $A^2B^6$* . Изд-во ЛГУ, Л. (1978). 311 с.
- [8] S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 2067 (1987).
- [9] B. Łuczniak, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Boćkowski, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, S. Porowski. *J. Cryst. Growth* **281**, 38 (2005).
- [10] R.J. Cadoret. *J. Cryst. Growth* **205**, 123 (1999).
- [11] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел.* Наука, СПб. (1996). С. 64.
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024909 (2013).
- [13] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. *УФН* **151**, 67 (1987).
- [14] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhohof, W.S. Sheng. *Thermochemical data of pure substances.* VCH, Weinheim (1995). 1885 p.
- [15] А.А. Равдель, А.И. Пономарева. *Краткий справочник физико-химических величин.* Спец. лит., СПб. (1999). 232 с.
- [16] С.С. Стрельченко. *Соединения  $A^3B^5$* . *Металлургия*, Подольск (1984). 144 с.
- [17] С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов. *ФТТ* **43**, 2135 (2001).