

13,03

Устойчивость поверхности упругонапряженной многокомпонентной пленки в системе с химическими реакциями

© А.В. Редьков^{1,2}, А.В. Осипов¹⁻³, С.А. Кукушкин¹⁻⁴

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avredkov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 1 июня 2015 г.)

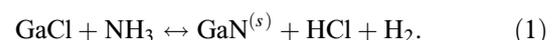
Рассмотрена морфологическая устойчивость плоской упругонапряженной многокомпонентной пленки, растущей при условии лимитирования граничной кинетикой. Показано, что неустойчивость может стать следствием флуктуаций механических напряжений в пленке, которые влияют на времена жизни адсорбентов на поверхности. Найден критерий устойчивости, связывающий сродство химической реакции на поверхности и напряжения в пленке. На основе полученных результатов проведен анализ роста пленки GaN на сапфире. Рассмотрено влияние соотношения потоков компонентов III/V групп на ее морфологию. Показано, что по данному механизму более гладкие пленки получаются при лимитировании роста азотом, тогда как характерная шероховатость, сравнимая с длиной свободного пробега адатомов, развивается при лимитировании галлием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 14-22-00018).

1. Введение

Исследования в электронике на основе GaN в последние годы направлены на получение качественных эпитаксиальных слоев. Дефекты, возникающие при росте тонких пленок, негативно влияют на свойства полупроводниковых приборов, и важной задачей представляется нахождение условий роста, при которых будет наблюдаться их минимальное количество. Значительное число работ посвящено именно этому. Так, в [1,2] рассмотрены появление и рост так называемых V-дефектов на поверхности GaN. В [3] исследована эволюция канавок термического травления на поверхности материалов и рассмотрены различные механизмы развития шероховатости поверхности. В настоящей работе предполагается, что одной из возможных причин зарождения поверхностных дефектов могут стать локальные флуктуации концентраций компонентов, связанные с механическими напряжениями в пленке. Они могут привести к дальнейшему развитию неустойчивости фронта роста по механизму Маллинза—Секерки [4]. Следует отметить, что устойчивости формы растущих кристаллов посвящено множество работ, в которых рассмотрены системы, различающиеся геометрией, причиной возникновения и факторами, влияющими на развитие неустойчивости [5,6]. Изучались и тонкие пленки: например, в [7] обсуждалась устойчивость однокомпонентной напряженной пленки, обусловленная движением вакансий. Большинство работ, однако, относится к однокомпонентным

системам, в то время как многие современные технологии роста эпитаксиальных слоев GaN часто включают в себя химическую реакцию в многокомпонентной среде, например методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ), осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) или хлоридно-гидридной газовой эпитаксии (HVPE) [8]:

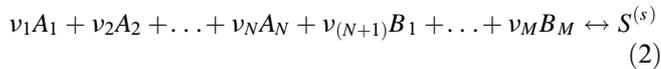


Наличие в системе нескольких компонентов и химической реакции может существенно повлиять на устойчивость формы. В [9] показано, что устойчивость определяется сродством химической реакции, и выявлены некоторые особенности устойчивости многокомпонентных систем, в частности возможность изменения формы поверхности за счет выпадения новой фазы. Также было выявлено, что при росте, лимитированном граничной кинетикой, многокомпонентная частица остается устойчивой. Однако, как показано далее, при таком режиме роста на поверхности может возникнуть неустойчивость. Важным свойством роста в многокомпонентных системах является возможность его лимитирования тем или иным компонентом. У них могут быть различные диффузионные длины, объемы и т.д., влияющие на рост. Например, известно, что в пленках GaN, выращенных при одних и тех же условиях, но с различным соотношением потоков компонентов III/V групп, наблюдаются существенные различия в морфологии и других свойствах [10].

Настоящая работа продолжает серию публикаций, посвященных устойчивости в многокомпонентных системах [9], и ее задачей является рассмотрение в общем виде эволюции плоской упругонапряженной пленки. В работе также проведен анализ влияния соотношения концентраций реагентов на рост поверхности. В первой части статьи задача рассматривается в общем случае, а затем результаты применяются конкретно к росту эпитаксиальной пленки GaN.

2. Постановка задачи

Рассмотрим плоскую напряженную пленку вещества $S^{(s)}$, растущую в реакторе из многокомпонентной среды. Реагенты поступают на поверхность пленки постоянным потоком J_i (рис. 1) и адсорбируются. Они диффундируют по поверхности и вступают в химическую реакцию



(где v_i — стехиометрические коэффициенты, A_i — исходные вещества, B_i — продукты химической реакции), образуя вещество $S^{(s)}$, которое мгновенно встраивается в пленку. Следует отметить, что при такой записи коэффициенты v_i для продуктов реакции B_i отрицательны.

Этот процесс ведет к росту в данной точке. Будем считать, что в процессе такой реакции может происходить и термическая десорбция реагентов. Мы считаем, что давление насыщенных паров вещества $S^{(s)}$ крайне мало, поэтому оно отсутствует в газовой фазе и его десорбцией можно пренебречь. Также будем считать, что атмосфера в реакторе быстро обновляется и десорбированное вещество уносится от поверхности, не влияя на поток падающего вещества.

Пусть реакция (2) происходит только на поверхности, что справедливо для многих ростовых процессов.

Обычно реагенты подаются в камеру реактора посредством газа-носителя, например аргона или водорода. В некоторых методиках синтеза (например, HVPE) водород также является конечным продуктом реакции (1). Поэтому его концентрация будет существенно влиять

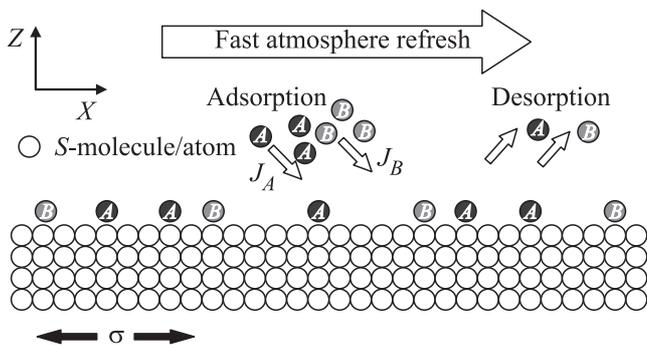


Рис. 1. Иллюстрация рассматриваемой задачи для реакции вида $A + B \leftrightarrow S$.

на скорость обратной химической реакции, и, как следствие, на морфологическую устойчивость поверхности. В связи с этим обстоятельством для общности будем считать, что на поверхность могут поступать и продукты реакции ($J_i \neq 0, i = N + 1, \dots, M$).

Предположим также, что под поверхностью пленки расположены дислокации, поры или другие дефекты. Это может привести к появлению поля механических напряжений σ_0 . Такой же эффект создает и подложка с параметром решетки, отличающимся от параметра решетки растущей пленки.

Цель настоящей работы — выяснить, будет ли такая система устойчива к малым отклонениям формы от плоской поверхности и, если да, при каких условиях.

3. Критерий устойчивости упругонапряженной пленки в общем случае

Привяжем систему отсчета к поверхности кристалла [11] и будем считать, что все возмущения и искажения происходят в пределах одного направления x . Тогда для описания процессов, происходящих на поверхности, справедлива система уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + J_i - v_i V_g - \frac{C_i}{\tau_i}, & i = A_1, \dots, B_M, \\ \rho_s \frac{dz}{dt} = V_g = \beta (\prod_{k=1}^M C_k^{v_k} - K_{eq}). \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $C_i [m^{-2}]$ — концентрации адатомов/молекул вещества i на поверхности, меняющиеся вследствие падающих потоков, диффузии по поверхности, химической реакции и десорбции, $D_i [m^2/s]$ — коэффициент диффузии вещества i по поверхности, $J_i [m^{-2} \cdot s^{-1}]$ — поток вещества i с учетом коэффициента прилипания [12], падающий на поверхность (мы считаем, что поверхностные концентрации C_i не слишком велики и не влияют на коэффициент прилипания), V_g — количество молекул фазы S , встраивающихся в единицу времени в единицу площади поверхности $[m^{-2} \cdot s^{-1}]$, β — кинетический коэффициент, определяющий скорость химической реакции, K_{eq} — константа равновесия реакции (2) над плоскостью, $dz/dt [m/s]$ — нормальная скорость роста поверхности в данной точке, $\rho_s [m^{-3}]$ — концентрация S в твердом теле, $\tau_i [s]$ — время испарения компонента i с поверхности. Заметим, что в [10] аналогичная модель, не включающая диффузию, была записана для роста GaN, однако в этой работе не изучались вопросы морфологической устойчивости.

Если решить уравнения (3) для конкретной системы, мы определим стационарную скорость V_g и равновесные поверхностные концентрации веществ C_i . Например, для GaN при некоторых ростовых условиях соответствующие вычисления были сделаны в работе [12]. Отметим, что, поскольку система (3) открыта и нелинейна, решений может быть несколько, и это может привести к различным типам пространственно-временных самоорганизаций [13,14].

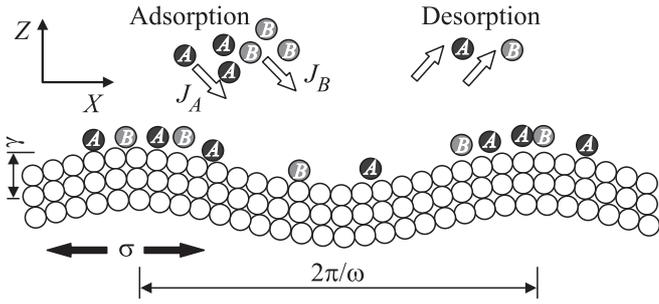


Рис. 2. Возмущенная поверхность, растущая в результате реакции вида $A + B \leftrightarrow S$. В общем случае химическая реакция во впадинах и на вершинах может идти с разной скоростью.

Теперь рассмотрим устойчивость поверхности к малым возмущениям. Внесем в плоскую поверхность Z небольшое синусоидальное возмущение амплитудой γ вида (рис. 2)

$$Z = z + \gamma \sin(\omega x). \quad (4)$$

При этом в первом приближении изменение геометрии поверхности приведет к локальному изменению механических напряжений [7,15]

$$\sigma|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = \sigma_0 - 2\sigma_0\omega\gamma \sin(\omega x).$$

Такое изменение напряжений в свою очередь может повлиять на энергию десорбции и время жизни адсорбентов τ_i , как было показано экспериментально в [16] и рассчитано по методу функционала плотности в [17]. Поэтому внесем возмущение во время жизни компонентов. Оно может быть оценено через σ_0 [18]

$$\begin{aligned} \tau_k|_{z+\gamma \sin(\omega x)} &= \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_d^k + 2\sigma_0\omega\gamma V_k \sin(\omega x)}{kT}\right) \\ &= \tau_k^0 \left(1 + \frac{2\sigma_0\omega V_k}{kT} \gamma \sin(\omega x)\right), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\tau_k^0 = \nu^{-1} \exp(E_d^k/kT)$, ν — частота колебаний решетки [18], E_d^k — энергия десорбции с плоской напряженной поверхности, V_k — объем k -го компонента. Для краткости записи в дальнейшем будем использовать обозначение $2\sigma_0\omega V_k/kT = \varepsilon_k$.

В первом порядке малости флуктуации времени жизни приведут к соответствующему изменению локальных концентраций компонентов и скорости роста поверхности, найденных ранее из решения системы (3):

$$C_k|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = C_k^0(1 + \delta_k \sin(\omega x)), \quad k = A_1, \dots, B_M, \quad (6)$$

$$\dot{Z} = \frac{dz}{dt} + \frac{d\gamma}{dt} \sin(\omega x).$$

Согласно условию Гиббса–Томсона, на искривленной поверхности при этом изменится и константа равнове-

сия химической реакции [18]

$$K_{\text{eq}}|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = K_{\text{eq}}(1 + \Gamma_D\omega^2\gamma \sin(\omega x)), \quad (7)$$

где $\Gamma_D = \frac{\theta V_s}{kT}$, V_s — объем на одну молекулу в фазе S [18], а θ — поверхностная энергия.

Подставляя выражения (5)–(7) в систему уравнений (3), применяя цепочку тождеств, аналогичную [9] (см. Приложение), учитывая первый порядок малости по γ и δ_k и переписывая формулу через многокомпонентное пересыщение $\prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}/K_{\text{eq}} = K/K_{\text{eq}} = -A/kT + 1$, (где A — сродство химической реакции [19]), получим уравнение для скорости роста возмущения γ

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \sim \mu^{0s} \left(\varepsilon^{0s} \frac{\prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}}{K_{\text{eq}}} - \Gamma_D\omega^2 \right). \quad (8)$$

Здесь введены обобщенные возмущения ε^{0s} исходных и побочных компонентов, а также их обобщенные скорости десорбции μ^{0s} . Вклад в коэффициенты ε^{0s} и μ^{0s} дает каждый компонент

$$\begin{aligned} \varepsilon^{0s} &= \sum_{k=1}^N \frac{v_k \varepsilon_k}{(\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)} = \frac{2\sigma_0\omega}{kT} \sum_{k=1}^N \frac{v_k V_k}{(\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)}, \\ \mu^{0s} &= \left(\sum_{k=1}^N \frac{v_k^2 \tau_k^0}{C_k^0 (\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Видно, что возмущение не будет расти, если правая часть (8) равна нулю или отрицательна:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \sim \varepsilon^{0s} \frac{K}{K_{\text{eq}}} - \Gamma_D\omega^2 \leq 0. \quad (10)$$

При выполнении неравенства (10) малое искажение формы поверхности не будет приводить к развитию морфологической неустойчивости. Также из (10) следует, что для любой гармоники есть критическое пересыщение (сродство), которое зависит от усредненного коэффициента ε^{0s} . Если пересыщение будет превышать критическое, поверхность станет неустойчивой к возмущениям на данной гармонике. Отметим, что знак обобщенного возмущения зависит от того, сжимающие или растягивающие напряжения имеются в пленке. В наших обозначениях растягивающие напряжения имеют положительный знак. Применим теперь эти выводы к росту конкретной пленки, например пленки GaN на сапфире.

4. Устойчивость поверхности пленки GaN, растущей на сапфире, и влияние соотношения компонентов III/V

4.1. Критерий устойчивости. Рассмотрим в качестве примера химическую реакцию, происходящую при росте GaN на подложке сапфира при применении

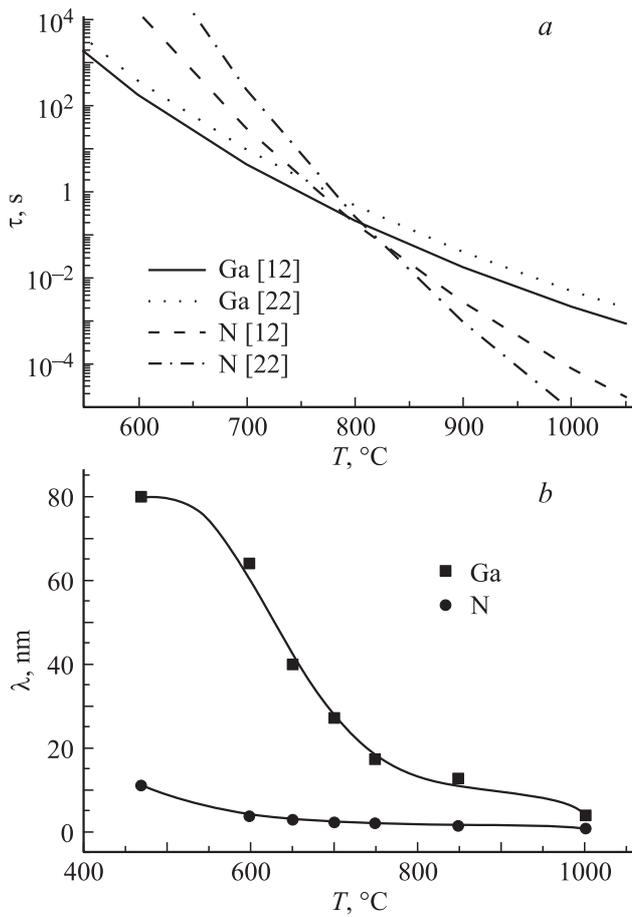


Рис. 3. Зависимости времени десорбции (a) и длин свободного пробега адатомов Ga и N на поверхности GaN (b) от температуры по данным [12,22] и [23] соответственно.

метода MBE, сделаем некоторые оценки и проанализируем, как соотношение потоков Ga и N влияет на рост поверхности. Коэффициенты, принятые для оценок, представлены в таблице и на рис. 3.

Сначала проверим применимость выражения (5) для GaN. Так, на основании результатов работы [17] можно заключить, что в пределах небольших относительных удлинений (1–2%) действительно происходит линейное уменьшение энергии. Для Ga на Ga-терминированной поверхности изменение составляет $\Delta E_d^{\text{Ga}} \sim 0.05$ eV на каждый процент относительного удлинения Δl (при сжимающих нагрузках энергетический барьер увеличивается). Для N на N-терминированной поверхности эта же величина составляет $\Delta E_d^{\text{N}} \sim 0.012$ eV. Заметим, что их соотношение примерно соответствует отношению объемов Ga и N. При этом, следуя выражению (5) и пользуясь модулем Юнга GaN (см. таблицу) можно получить численные оценки, совпадающие по порядку величины с данными [17]:

$$\begin{aligned} \Delta E_d^{\text{Ga}} &\approx 0.15 \text{ eV}, \\ \Delta E_d^{\text{N}} &\approx 0.03 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (11)$$

Параметры компонентов, участвующих в росте GaN

Параметр	Ga	N
$V, 10^{-23} \text{ cm}^3$	0.84	0.18
$\sigma_0, \text{ GPa}$	0.3 [20]	
$\theta, \text{ J/m}^2$	2 [21]	
$E, \text{ GPa}$	301 [21]	

Примечание. V — объем, σ_0 — напряжения в пленке GaN при росте на сапфире, θ — поверхностная энергия GaN, E — модуль Юнга GaN.

Различие может быть вызвано тем, что эффективное механическое напряжение σ_{eff} , действующее на атомы в адсорбционном слое, отличается от объемного значения σ_0 . На основе сделанных оценок можно заключить, что σ_{eff} в 2.5–3 раза меньше объемного значения σ_0 . Его и будем использовать в дальнейших вычислениях. Следует отметить, что для Ga на N-терминированной поверхности вычисленное в [17] значение ΔE_d^{Ga} существенно отличается от (11). Возможным объяснением может быть различие в типе химической связи и объемах Ga, связанного с N и Ga.

Зная диффузионные длины Ga и N (см. рис. 3), можем оценить усредненный коэффициент ϵ^{0s} . На частотах порядка $1/\lambda_i$, он определяется длиной свободного пробега азота λ_{N} , поскольку она значительно меньше λ_{Ga} ($\epsilon^{0s} \approx 2\sigma_{\text{eff}}\omega V_{\text{N}}/kT(\lambda_{\text{N}}^2\omega^2 + 1)$). Следовательно, критическое пересыщение для данных гармоник зависит в основном от диффузионной длины азота.

Далее нетрудно определить зависимость критической величины K/E_{eq} , при которой поверхность становится неустойчивой, от температуры (см. рис. 4).

Из рис. 4 видно, что с ростом температуры из-за уменьшения длины свободного пробега адатомов критическая длина волны возмущения уменьшается, и ха-

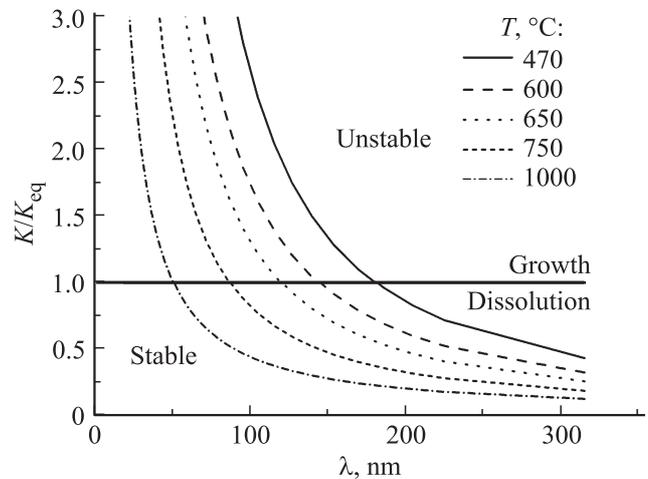


Рис. 4. Зависимость критической величины пересыщения от длины волны возмущения для разных температур. Область под кривыми соответствует режимам, при которых плоскость устойчива к возмущениям.

рактерный размер неровностей на поверхности будет уменьшаться. Также видно, что к длинноволновым возмущениям поверхность неустойчива даже тогда, когда концентрации Ga и N соответствуют равновесным и поверхность не растет. Следует отметить, что с увеличением K/K_{eq} и скорости роста поверхности как целого критический размер возмущения уменьшается.

4.2. Влияние соотношения компонентов III/V на рост и морфологию GaN. По данным множества экспериментальных работ (см. [10]), соотношение компонентов III/V сильно влияет на морфологию пленки GaN. В [10] было выявлено, что наиболее структурно совершенные пленки растут в том случае, когда соотношение потоков компонентов III/V обратно пропорционально временам жизни компонентов (рис. 3, а), и выведена эмпирическая формула, при выполнении которой пленка получается наиболее качественной,

$$\frac{J_{\text{Ga}}}{J_{\text{N}}} \approx 1.2 \frac{\tau_{\text{N}}}{\tau_{\text{Ga}}}. \quad (12)$$

Авторы [10] объяснили выбор тем, что концентрации компонентов на поверхности в этом случае удовлетворяют условию стехиометрии. При этом, насколько нам известно, остается невыясненным, почему при сдвиге в одну сторону от равновесия поверхность остается гладкой, а при сдвиге в другую начинается развитие шероховатости и рост нановискеров [24,25]. Попробуем ответить на этот вопрос, но сначала обсудим формулу (12). Обратим внимание на то, что встраивание при МВЕ-росте происходит достаточно быстро. Так, по данным работы [12] при эффективном потоке галлия $J_{\text{Ga}} = 0.7 \text{ ML/s}$ скорость роста поверхности может достигать $V_g = 0.5 \text{ ML/s}$, т.е. сравнима с падающим потоком галлия. Поэтому представляется необходимым учитывать существенное изменение эффективных концентраций галлия C_{Ga} и азота C_{N} на поверхности (см. систему (3)), связанное с уходом вещества в кристалл. В этом случае

$$C_{\text{Ga}} = (J_{\text{Ga}} - V_g)\tau_{\text{Ga}},$$

$$C_{\text{N}} = (J_{\text{N}} - V_g)\tau_{\text{N}}.$$

Отсюда следует, что на поверхности будет стехиометрический состав адатомов, если выполняется условие

$$J_{\text{Ga}}\tau_{\text{Ga}} - J_{\text{N}}\tau_{\text{N}} = V_g(\tau_{\text{Ga}} - \tau_{\text{N}}). \quad (13)$$

При этом необходимо иметь в виду, что скорость роста V_g не может превышать минимальный из потоков ($J_{\text{Ga}}, J_{\text{N}}$). На рис. 5 представлена модифицированная версия критерия [10] для различных температур и скоростей роста V_g .

4.3. Соотношение компонентов III/V и морфология поверхности GaN. Проанализируем теперь, как влияет соотношение компонентов III/V на рост поверхности. Ранее мы показали, что коэффициент ϵ^{0s} на частотах, сопоставимых с диффузионными длинами

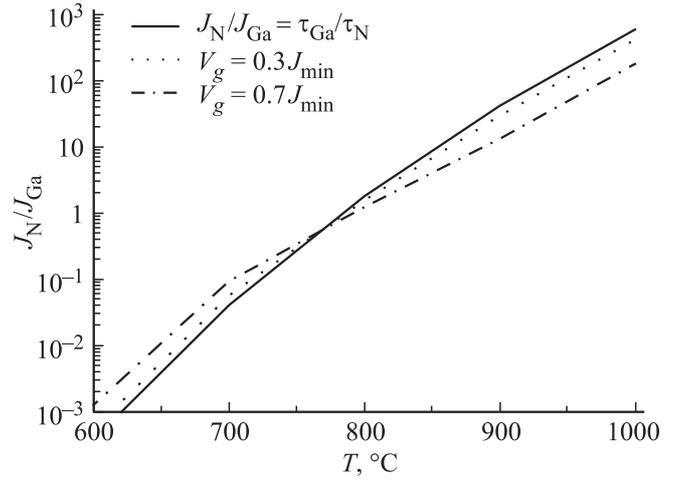


Рис. 5. Температурная зависимость соотношения потоков, при которых на поверхности наблюдается стехиометрический состав адатомов Ga и N по данным [10], и модифицированные кривые, учитывающие влияние скорости роста V_g . J_{min} — поток лимитированного компонента.

компонент, определяется длиной свободного пробега азота. Найдем также коэффициент μ^{0s} . Из (9) видно, что он лимитируется тем компонентом C_{lim}^0 , для которого величина $C_{\text{lim}}^0(\lambda_{\text{lim}}^2\omega^2 + 1/\tau_{\text{lim}}^0)$ минимальна. В случае, если такой компонент есть, скорость роста возмущения будет пропорциональна выражению

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dy}{dt} \sim C_{\text{lim}}^0 (\lambda_{\text{lim}}^2\omega^2 + 1) \left(\frac{\omega}{(\lambda_{\text{N}}^2\omega^2 + 1) K_{\text{eq}}} - \Gamma_D\omega^2 \right). \quad (14)$$

В зависимости от соотношения $\lambda_{\text{lim}}, \lambda_{\text{N}}$ и Γ_D функция (14) может иметь выделенный максимум на определенной частоте или быть монотонной. Так, если $\Gamma_D \gg \lambda_i$, с ростом частоты поверхность станет устойчивой еще до того, как коэффициенты, содержащие $\lambda_i^2\omega^2$, начнут оказывать влияние на поведение (14). В этом случае никаких особенностей в росте возмущений на длинах волн, сравнимых с λ_i , не будет вне зависимости от того, каким компонентом рост лимитируется.

Для GaN Γ_D и λ_{N} имеют величину порядка нанометров, λ_{Ga} — порядка десятков нанометров (рис. 3). Отсюда следует, что если в системе избыток галлия, т.е.

$$C_{\text{N}}(\lambda_{\text{N}}^2\omega^2 + 1)/\tau_{\text{N}}^0 \ll C_{\text{Ga}}^0(\lambda_{\text{Ga}}^2\omega^2 + 1)/\tau_{\text{Ga}}^0,$$

то рост и коэффициент μ^{0s} лимитируются азотом, и $C_{\text{lim}}^0 = C_{\text{N}}^0, \lambda_{\text{lim}} = \lambda_{\text{N}}$.

В этом случае нет ярко выраженной гармоник, скорость роста которой максимальна. Если же, наоборот, рост лимитируется галлием, то $\lambda_{\text{lim}} = \lambda_{\text{Ga}} \gg \Gamma_D$, и на частотах, близких к длине свободного пробега λ_{Ga} , может происходить увеличение скорости роста возмущения в $\sim \lambda_{\text{Ga}}^2/\lambda_{\text{N}}^2$ раз. Поэтому поверхность становится шероховатой именно на этих частотах. На рис. 6

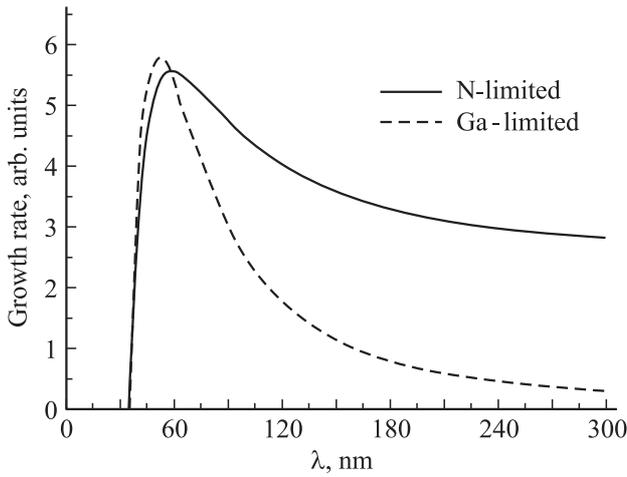


Рис. 6. Зависимость скорости роста возмущений на поверхности GaN от длины волны в случае лимитирования роста галлием и азотом.

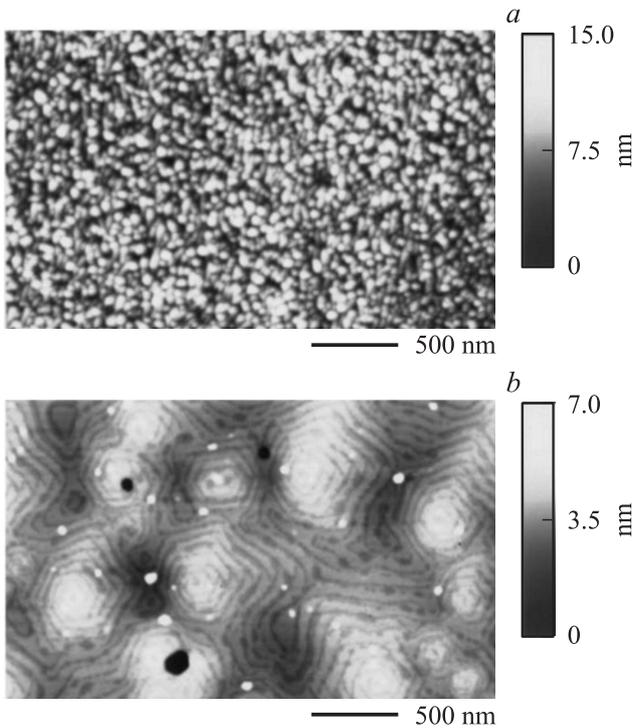


Рис. 7. Изображения поверхностей GaN, выращенных в условиях лимитирования роста галлием (a) и азотом (b), полученные с помощью атомно-силового микроскопа (по данным [26]). Изображение приведено с разрешения AIP Publishing LLC.

представлены зависимости скорости роста возмущений в случае лимитирования галлием или азотом.

Данные результаты согласуются с экспериментальными работами [24–26]. Так, при МВЕ-росте, лимитируемом азотом, пленки вырастали гладкими, тогда как при избытке азота пленка становилась шероховатой и на ней появлялись нановискеры с характерным размером порядка десятков нанометров (рис. 7).

5. Заключение

В работе исследована морфологическая устойчивость плоской упругонапряженной тонкой пленки, растущей в результате химической реакции. Показано, что неустойчивость может быть вызвана влиянием локальных механических напряжений на времена жизни адатомов на поверхности. Найден критерий устойчивости, связывающий упругое напряжение и сродство химической реакции на поверхности. Как и для однокомпонентных систем, существует критическая частота, до которой поверхность неустойчива при заданном сродстве. С увеличением механического напряжения в пленке критическая частота увеличивается, как и с ростом температуры: первое явление связано с увеличением амплитуды флуктуации времен жизни адатомов, а второе — с уменьшением их диффузионных длин. Размер шероховатости также зависит от соотношения диффузионных длин компонентов и коэффициента поверхностного натяжения растущей фазы. Сделаны оценки для типичных ростовых процессов пленок GaN на сапфире при температурах 500–1000°C и напряжении 0.3 ГПа. Данный механизм предсказывает развитие шероховатости с характерным размером порядка десятков-сотен нанометров. Рассмотрено влияние соотношения потоков компонентов на морфологию поверхности. На примере GaN показано, что поверхность будет более гладкой, если рост лимитируется компонентом с самой маленькой диффузионной длиной, т. е. азотом. Если, наоборот, рост лимитирован наиболее подвижным компонентом — галлием, возможно развитие шероховатости, что согласуется с известными из литературы экспериментальными данными. Также показано, что при выборе оптимального соотношения компонентов III/V необходимо учитывать и скорость роста кристалла.

Приложение

Подставим в систему (3) выражения для времен и концентраций

$$\tau_i = \tau_i^0 (1 + \varepsilon_i \gamma \sin(\omega x)), \quad i = A_1, \dots, B_M, \quad (\text{П1})$$

$$C_i = C_i^0 (1 + \delta_i \sin(\omega x)), \quad i = A_1, \dots, B_M, \quad (\text{П2})$$

$$\rho_s \left(\frac{dz}{dt} + \frac{d\gamma}{dt} \sin(\omega x) \right) = V_g + g \sin(\omega x), \quad (\text{П3})$$

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{eq}}^0 (1 + \Gamma_D \omega^2 \gamma \sin(\omega x)) \quad (\text{П4})$$

и найдем скорость роста возмущения $\frac{dy}{dt}$ в первом приближении. Для ее нахождения необходимо определить связь между δ_i и известными величинами ε_i . Упростим и преобразуем систему, учитывая первый порядок малости по δ_k и γ , а также ранее найденные зависимости между потоками, равновесными концентрациями C_i^0 и скоростью роста V_g . Необходимо учесть, что равенства

должны выполняться в любой точке, поэтому для удобства опустим $\sin(\omega x)$:

$$\begin{cases} 0 = -D_i C_i^0 \delta_i \omega^2 - v_i g - \frac{C_i^0 (\delta_i - \varepsilon_k \gamma)}{\tau_i}, & i = A_1, \dots, B_M, \\ g = \beta \left(\sum_{k=1}^M v_k \delta_k \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k} - K_{\text{eq}} \Gamma_D \omega^2 \gamma \right). \end{cases} \quad (\text{П5})$$

Выражая δ_i через скорость роста возмущения g из уравнения (П5), получим

$$\delta_i = \frac{-v_i \tau_i g + C_i^0 \varepsilon_i \gamma}{C_i^0 (D_i \omega^2 \tau_i + 1)}, \quad i = A_1, \dots, B_M. \quad (\text{П7})$$

Подставляя эти значения в уравнение (П6), находим самосогласованное решения для скорости роста возмущения g

$$g = \frac{\beta \left(\sum_{k=1}^M \left(\frac{v_k \varepsilon_k \gamma}{(D_k \omega^2 \tau_k + 1)} \right) \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k} - K_{\text{eq}} \Gamma_D \omega^2 \gamma \right)}{1 + \beta \sum_{k=1}^M \left(\frac{v_k^2 \tau_k}{C_k^0 (D_k \omega^2 \tau_k + 1)} \right) \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}}. \quad (\text{П8})$$

Введем обобщенные коэффициенты (9). Тогда для g можно записать

$$g = \frac{\beta \gamma \left(\varepsilon^{0s} \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k} - K_{\text{eq}} \Gamma_D \omega^2 \right)}{1 + \frac{\beta \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}}{\mu^{0s}}}. \quad (\text{П9})$$

Видно, что если скорость реакции мала по сравнению с коэффициентом $\mu^{0s} \gg \beta \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}$, то

$$g \sim \beta \gamma \left(\varepsilon^{0s} \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k} - K_{\text{eq}} \Gamma_D \omega^2 \right), \quad (\text{П10})$$

а если $\mu^{0s} \ll \beta \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}$, то

$$g \sim \frac{\mu^{0s} \gamma \left(\varepsilon^{0s} \prod_{k=1}^M C_k^{0v_k} - K_{\text{eq}} \Gamma_D \omega^2 \right)}{\prod_{k=1}^M C_k^{0v_k}}. \quad (\text{П11})$$

Список литературы

- [1] X.H. Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P.M. Petroff, S.P. Den Baars, J.S. Specka. Appl. Phys. Lett, **72**, 692 (1998).
- [2] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, A.V. Zubkova, A.V. Osipov, T.A. Orlova, S.N. Rodin, S.A. Kukushkin. Mater. Phys. Mech. **21**, 266 (2014).
- [3] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. Энергоатомиздат, М. (1984). 128 с.
- [4] W.W. Mullins, R.F. Sekerka. J. Appl.Phys. **34**, 323 (1963)
- [5] J.W. Cahn. In: Crystal growth / Ed. H.S. Peiser. Suppl. J. Phys. Chem. Solids. Oxford (1967). P. 681.
- [6] С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев. ФТТ **50**, 1390 (2008)
- [7] R. Panat, K.J. Hsia, D.G. Cahill. J. Appl. Phys. **97**, 013 521 (2005).
- [8] E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, P. Bruckner, F. Scholz, Yu. Makarov, A. Segal, J. Kaeppler. J. Cryst. Growth, **277**, 6 (2005).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Редьков. ФТТ **56**, 2440 (2014).
- [10] D.D. Koleske, E. Wickenden, R.L. Henry, W.J. De Sisto, R.J. Gorman. J. Appl. Phys. **84**, 1998 (1998).
- [11] W.W. Mullins, R.F. Sekerka. J. Appl.Phys. **35**, 444 (1964).
- [12] S.Yu. Karpov, R.A. Talalaev, Yu.N. Makarov, N. Grandjean, J. Massies, B. Damilano. Surf. Sci. **450**, 191 (2000).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **37**, 2127 (1995).
- [14] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М. (1979). 512 с.
- [15] L.B. Freund, S. Suresh. Thin film materials stress: defect formation and surface evolution. Cambridge University Press, Cambridge (2008). 770 p.
- [16] Y. Kobayashi, N.J. Kobayashi. J. Cryst. Growth **145**, 17 (1994).
- [17] J.R. Grandusky, V. Jindal, J.E. Reynolds, S. Guha, F. Shahedipour-Sandvik. Mater. Sci. Eng. B **158**, 13 (2009).
- [18] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Наука, СПб. (1996). С. 64.
- [19] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys. **113**, 024 909 (2013).
- [20] A. Krost, A. Dadgar, G. Strassburger, R. Clos. Phys. Status Solidi A **200**, 26 (2003).
- [21] P.С. Телятник, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. ФТТ **57**, 153 (2015).
- [22] O. Brandt, H. Yang, K. Ploog. Phys. Rev. B **54**, 4432 (1996).
- [23] С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов. ФТТ **44** 1337 (2002).
- [24] E.C. Piquette, P.M. Bridger, R. Beach, T.C. McGill. MRS Proc. **537**, G3.77 (1998).
- [25] M. Sanchez-Garcia, E. Calleja, R. Beresford. J. Cryst. Growth **183**, 23 (1998).
- [26] E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. Den Baars, J.S. Speck. J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997).