

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5 В УСЛОВИЯХ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

Д. ф.-м. н. П. П. Москвин¹, д. т. н. А. И. Казаков²,
д. ф.-м. н. С. И. Скуратовский¹, А. А. Громовой¹, Г. В. Шаповалов²

¹Житомирский государственный технологический университет;

²Одесский национальный политехнический университет

Украина

moskvinpavel56@gmail.com; shapovalovhennady@gmail.com

Для моделирования квазиравновесного состояния твердой фазы полупроводниковых твердых растворов GaInP применены представления Канна – Хилларда, ранее разработанные для описания структурных, спинодальных превращений в металлических сплавах замещения. Энергетическое состояние твердой фазы моделировалось с учетом химической составляющей избыточной энергии смешения и упругой энергии, возникающей в концентрационных доменах распадающейся твердой фазы. Получены количественные данные о периодическом распределении содержания компонентов по толщине осажденного слоя. Проанализированы зависимости параметров периодического распределения концентрации компонентов от термодинамических условий процесса синтеза твердого раствора.

Ключевые слова: твердые растворы, спинодальный распад, метастабильные состояния.

Современные технологические методы синтеза сверхтонких слоев полупроводниковых твердых растворов предполагают проведение процесса фазообразования при достаточно низких температурах. Именно использование низких температур предопределяет как возможность получения слоев с высоким структурным совершенством при их высокой химической чистоте, так и обеспечивает достаточно низкую скорость роста новой фазы. Выбор низких рабочих температур означает, что термодинамическое состояние растущей твердой фазы оказывается пересыщенным и, как минимум, близким к состоянию спинодального распада.

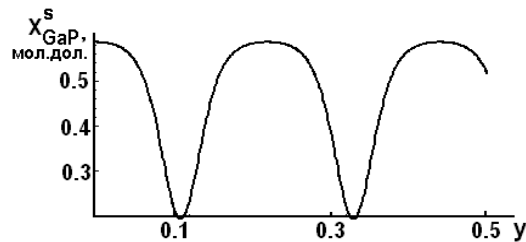
Важным следствием пересыщенного состояния твердой фазы, сформированной в условиях спинодального распада, является предсказываемый теорией эффект модуляции состава твердого раствора [1, 2], суть которого заключается в формировании в решетке твердого раствора строго периодических микроколебаний его состава с формированием, по сути, своеобразной сверхструктуры. Различие в ковалентных радиусах замещаемых атомов приводит к возрастанию энергетических затрат (энтальпии смешения) при формировании решетки твердого раствора. Этот эффект делает твердую фазу нестабильной и является движущей силой, стимулирующей ее распад. Однако переход к устойчивому состоянию такого пересыщенного раствора, как правило, сопровождается появлением новых фаз с различающимися периодами кристаллических решеток. Естественно, что выделение таких новых фаз, в свою очередь, предполагает затраты на формирование новых упруго деформированных состояний в исходной кристаллической решетке. Теоретический анализ [1, 2] показал, что в результате такого взаимодействия весь объем твердой фазы должен распасться с образованием структуры упруго напряженных концентрационных доменов. Участие в процессе распада упруго напряженных когерентных твердых фаз разного состава является необходимой причиной и результатом взаимного колебательного процесса перехода избыточной энергии смешения, обусловленной внутренними деформациями решетки, в энергии внешних упругих напряжений макроскопических объемов распадающейся фазы.

В настоящей работе на базе теоретических разработок [1, 2] спинодального распада пересыщенной твердой фазы в полях упругих напряжений, создаваемых самой исходной маточной решеткой, было получено адаптированное к полупроводникам A^3B^5 стационарное уравнение для концентрационного поля компонентов в слое:

$$\beta \frac{dc}{dz} = \alpha^S c(1-c) + RT[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] + \lambda_{ijk} N_0 a(a-a_s)^2 / 4,$$

где α^S — параметр взаимодействия между компонентами в твердой фазе; β — коэффициент при градиенте концентрации в разложении свободной энергии смешения твердой фазы [1]; c — концентрация пар атомов AC в твердом растворе $A_cB_{1-c}C$; N_0 — число Авогадро; λ_{ijk} — комбинация модулей упругости согласно [3]; a, a_s — соответственно, текущий и средний периоды кристаллической решетки слоя (период решетки исходной матрицы твердого раствора); z — координата в направлении роста слоя.

Представленное уравнение применялось для описания процесса образования колебаний состава в твердом растворе GaInP, термодинамическое состояние которого находится вблизи линий спиноподобного распада. Картина распределения концентрации X_{GaP}^S пар атомов GaP в твердой фазе в такой ситуации фазообразования в зависимости от безразмерного параметра $y = \beta^2 z$ при температуре 750 К представлена на рисунке. Средний состав твердого раствора — 0,5. Из рисунка видна периодичность распределения состава твердого раствора в направлении роста слоя. При этом концентрационные профили компонентов существенно отличаются от формы, соответствующей гармоническим колебаниям. Это явилось непосредственным следствием нелинейности формы дифференциального уравнения для распределения концентраций. Результат расчетов, приведенный на рисунке, отчетливо иллюстрирует процесс образования концентрационных доменов при формировании твердой фазы в термодинамических условиях, близких к границам спиноподобного распада.



Распределение состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x=0,5$ мол. дол.), синтезированного при $T=750$ К

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при формировании сверхтонких или наноструктур на основе твердых растворов A^3B^5 , когда толщина осаждаемых слоев становится соизмеримой с периодом модуляции, необходимо учитывать появление периодических изменений состава с периодом порядка десятков нанометров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Cann J.W. On spinodal decomposition.— Acta Metallurgica, 1961.— Vol. 9.— P. 81–87.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.— Москва: Наука, 1974.
3. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов.— Москва: Металлургия, 1991.

P. P. Moskvina, A. I. Kazakov, S. I. Skuratovsky, A. A. Gromovoy, G. V. Shapovalov

Simulation of quasiequilibrium states synthesis of layers of solid solutions of A^3B^5 semiconductors in conditions of spinodal decay

The Cann — Hillard ideas, previously developed to describe the structural, spinodal transformations in metal substitutional alloys, were used to simulate the quasiequilibrium state of the solid phase of semiconductor GaInP solid solutions. The energy state of the solid phase was modeled taking into account the chemical component of the excess mixing energy and the elastic energy arising in the concentration domains of the decomposing solid phase. Quantitative data are obtained on the periodic distribution of the component content over the thickness of the deposited layer. The dependences of the parameters of the periodic distribution of the components concentration on the thermodynamic conditions of the solid solution synthesis are analyzed.

Key words: A^3B^5 solid solutions, spinodal decomposition, metastable states of solid phase.