

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^2B^6 , ОГРАНИЧЕННЫЙ ВНУТРЕННИМИ МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ

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, г. Житомир;

²Одесский государственный политехнический университет, г. Одесса

Украина

moskvinpavel56@gmail.com, shapovalovhennady@gmail.com

Выполнено моделирование процесса спинодального распада твердых растворов ZnCdTe в условиях, когда упругая энергия формирования концентрационных доменов ограничена деформацией матрицы собственно исходного материала. Адаптация представлений Канна – Хилларда к указанным условиям распада полупроводников проводилась с учетом химической составляющей избыточной энергии смешения и упругой энергии, возникающей в концентрационных доменах распадающейся твердой фазы по отношению к исходной кристаллической структуре. 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 ZnCdTe.

Ключевые слова: твердые растворы A^2B^6 , спинодальный распад, метастабильные состояния твердой фазы, технология тонких пленок.

Проведение технологических процессов при низкой температуре предполагает получение материала с минимальной концентрацией собственных термодинамических дефектов структуры при обеспечении сохранения его высокой химической чистоты. В то же время уменьшение температуры синтеза многокомпонентной твердой фазы имеет ограничение, связанное с возможным нахождением рабочей точки фазообразования вблизи или даже внутри областей нестабильного состояния формирующейся фазы для субсолидусной области диаграммы состояния системы.

В [1, 2] нами было проанализирован процесс, связанный с появления колебательного состава твердого раствора GaInP, когда слой осаждался в условиях когерентного сопряжения с массивной подложкой GaAs. В то же время в электронной технике находят широкое применение поликристаллические пленки, кристаллиты которых не стабилизированы полями упругих напряжений массивной подложки. Примером такого технологического процесса являются технологический процесс синтеза поликристаллических слоев «твердый раствор ZnCdTe — кремниевая подложка» или тот же твердый раствор, осажденный на неориентрованную (стеклянную подложку) [3]. Таких условиях фазообразования когерентное сопряжение растущего слоя с кристаллической решеткой подложки отсутствует. Обоснованием такого утверждения для первого из указанных случаев роста служит использование кремниевой подложки, период кристаллической решетки (ПКР), которой значительно отличается от ПКР осаждаемого материала. В случае использования аморфной подложки из стекла когерентное сопряжение фаз просто исключено. Термодинамическая ситуация, когда происходит осаждение слоев в отсутствие внешнего фактора, стабилизирующего состояние фазы, предполагает проведение дальнейших исследований.

В настоящей работе проанализирован процесс спинодального распада твердого раствора ZnCdTe при условиях, когда он осаждается в свободном состоянии, а возможный распад твердой фазы ограничен только упругими свойствами самой матрицы исходного материала.

На базе теоретических исследований спинодального распада пересыщенной твердой фазы в полях упругих напряжений, создаваемых собственно исходной маточной решеткой [1, 2, 4, 5], было по-

лучено адаптированное к трехкомпонентным полупроводникам $A_c^2 B_{1-c}^2 D^6$, стационарное уравнение для расчета распределение содержания компонентов по слою материала, а именно:

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

где β , c — коэффициент при градиенте концентрации в разложении свободной энергии смешения твердой фазы [2] и концентрация компонента AD в твердом растворе $A_c B_{1-c} D$; N_0 , $\lambda_{i,j,k}$ — число Авогадро и комбинация модулей упругости согласно [2]; a , a_S — текущий ПКР слоя и ПКР исходной матрицы твердого раствора; α^S — приведенная избыточная энергия смешения компонентов в твердой фазе; z — координата в направлении роста слоя.

Представленное уравнение применялось для описания процесса образования колебаний состава в твердом растворе $ZnCdTe$, термодинамическое состояние которого находится вблизи линий спиноподального распада. Результаты моделирования показали, что периодическая структура распределения состава твердого раствора в направлении роста слоя наиболее ярко проявляется в тех случаях, когда термодинамическое состояние формирующейся твердой фазы находится между линиями бинадали и спиноподали системы. Именно в этом интервале параметров системы в полной мере реализуются условия резонанса между упругой энергией деформированного концентрационного домена и избыточной энергией смешения компонентов. При этом микрораспределение состава твердого раствора существенно отличается от формы, соответствующей гармоническим колебаниям. Это явилось непосредственным следствием нелинейности формы дифференциального уравнения для распределения концентраций.

Таким образом, получено адаптированное к трехкомпонентным полупроводникам $A_c^2 B_{1-c}^2 D^6$, стационарное уравнение для расчета распределение содержания компонентов по слою материала. Результаты моделирования процесса образования колебаний состава в твердом растворе на основе полученного уравнения показали, что появление периодических изменений состава с периодом на уровне десятков нанометров должно быть учтено при формировании сверхтонких или даже поликристаллических структур на основе твердых растворов $A^2 B^6$, когда толщина осаждаемых слоев или размеры кристаллитов становятся соизмеримыми с периодом модуляции.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Москвин П.П., Казаков А. И., Скуратовский С. И. и др. Моделирование квазиравновесных состояний при синтезе слоев твердых растворов полупроводников $A^3 B^5$ в условиях спиноподального распада // МНПК «Современные информационные и электронные технологии». — 2108. — Украина, Одесса. — 2018. — С. 20–21.
2. Moskvin P., Skurativskiy S., Kravchenko O. et al. Spinodal decomposition and composition modulation effect at the low-temperature synthesis of $A^3_x B^3_{1-x} C^5$ semiconductor solid solutions // Journal of Crystal Growth. — 2019. — Vol. 510. — P. 40–46.
3. Moskvin P.P., Kryzhanivskyy V.B., Rashkovetskiy L.V. et al. Invariance of multifractal spectrums of spatial forms on the surface of $Zn_x Cd_{1-x} Te$ – Si heterocompositions synthesized by electron beam epitaxy and hot wall epitaxy // Journal of Crystal Growth. — 2017. — Vol. 475. — P.144–149.
4. Cann J.W. On spinodal decomposition // Acta Metallurgica. — 1961. — Vol. 9. — P. 81–87.
5. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974.

P. P. Moskvin, A. I. Kazakov, S. I. Skurativskiy, A. A. Gromovoy, G. V. Shapovalov

Spinodal decomposition of $A^2 B^6$ semiconductors solid solutions limited by internal macroscopic deformation

The authors perform simulation of the spinodal decomposition of $ZnCdTe$ solid solutions under the condition when the elastic energy of formation of the concentration domains is limited by the deformation of the matrix of the actual initial material. Adaptation of the Kann – Hillard representations to the specified conditions for the semiconductor decomposition was carried out taking into account the chemical component of the excess mixing energy and elastic energy arising in the concentration domains of the decomposing solid phases with respect to the initial crystal structure. Quantitative data on the periodic distribution of the concentration of components over the thickness of the deposited layer are obtained. The paper presents the analysis of the dependences of the parameters of the component concentration periodic distribution on the thermodynamic conditions of the synthesis of the $ZnCdTe$ solid solution.

Keywords: $A^2 B^6$ solid solutions, spinodal decomposition of the solid phase, thin film technology.