

РАСПАД ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

И.П.ИПАТОВА⁺, В.Н.МАЛЫШКИН, В.А.ЩУКИН
Физико-технический институт РАН, С.-Петербург, 194021 Россия

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что в некоторых интервалах температур и составов однородные твердые растворы полупроводников оказываются неустойчивыми и распадаются на периодические структуры доменов разного состава [1]. Теоретически установлено, что имеются два разных механизма распада. Один из них, квазиравновесный, термодинамический, близкий к известному для металлических сплавов, спинодальному распаду [2]. Распад однородных металлических сплавов и образование упорядоченных доменных структур в металлах происходит, как правило, в уже выращенных образцах путем длительного отжига. Полупроводниковые твердые растворы (сплавы) распадаются, как правило, в процессе роста. Термодинамически неустойчивые по отношению к спинодальному распаду полупроводниковые пленки были исследованы в работах [3].

Движущей силой спинодального распада твердого раствора $A_{1-c}B_c$ является положительная энтальпия его образования. Когда энтальпия образования твердого раствора положительна

$$\Delta H(A_{1-c}B_c) = H(A_{1-c}B_c) - (1-c)H(A) - cH(B) > 0, \quad (1)$$

то при нулевой температуре свободная энергия двухфазной смеси чистых компонент А и В меньше свободной энергии однородного твердого раствора $A_{1-c}B_c$, и однородный твердый раствор становится неустойчивым. При высоких температурах вклад энтропии смешивания в свободную энергию препятствует распаду и приводит к стабилизации однородного твердого раствора.

Полупроводниковый твердый раствор типа $A_{1-c}B_c$ является неупорядоченной системой, в которой состав c флуктуирует от точки к точке

$$c(\vec{r}) = \bar{c} + \delta c(\vec{r}), \quad (2)$$

где $\delta c(\vec{r})$ – флуктуация состава. Согласно правилу Вегарда [4], постоянная решетки твердого раствора зависит от его состава и, следовательно, также флуктуирует от точки к точке

$$a(\vec{r}) = \bar{a} + \delta a(\vec{r}) \approx \bar{a} + \left(\frac{\partial a}{\partial c} \right)_{c=\bar{c}} \delta c(\vec{r}). \quad (3)$$

Изменение химической свободной энергии твердого раствора по отношению к химической энергии однородного твердого раствора можно записать в виде

$$\Delta F_{chem} = \int [f_{chem}(c(\vec{r})) - f_{chem}(\bar{c})] dV \quad (4)$$

Мы исследуем устойчивость твердого раствора по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава. При этом можно разложить (4) в ряд по $\delta c(\vec{r})$. Линейные члены в разложении отсутствуют в силу условия

$$\int \delta c(\vec{r}) dV = 0, \quad (5)$$

выражающего сохранение полного числа атомов в системе. Имеем

$$\Delta F_{chem} = \int \left[\frac{\partial^2 f_{chem}}{\partial c^2} \right]_{c=\bar{c}} (\delta c(\vec{r}))^2 dV, \quad (6)$$

⁺ e-mail: iip.ton@pop.ioffe.rssi.ru

где f_{chem} – плотность свободной энергии. В численных расчетах мы использовали приближение регулярных твердых растворов [5]:

$$f_{chem}(c) = H - ST = \frac{1}{V_{mol}} \left\{ (1-c)\mu_A + c\mu_B + \Omega c(1-c) + RT[(1-c)\ln(1-c) + c\ln c] \right\}, \quad (7)$$

где μ_A и μ_B – химические потенциалы компонент твердого раствора, R – газовая постоянная, V_{mol} – молярный объем, параметр $\Omega > 0$ связан с положительной энтальпией смешивания.

Неоднородность твердых растворов приводит к появлению полей упругих деформаций. Твердый раствор обладает соответствующей упругой энергией

$$\Delta F_{elastic} = \frac{1}{2} \int \lambda_{ijlm} \left(\varepsilon_{ij}(\vec{r}) - \varepsilon_{ij}^{(0)}(\vec{r}) \right) \left(\varepsilon_{lm}(\vec{r}) - \varepsilon_{lm}^{(0)}(\vec{r}) \right) dV, \quad (8)$$

где λ_{ijlm} – тензор упругих модулей, а $\varepsilon_{ij}^{(0)}(\vec{r}) = \varepsilon_{ij}^{(0)} \delta c(\vec{r})$ – упругие деформации, созданные статическими смещениями положений равновесия атомов относительно положений равновесия в однородном твердом растворе. Так как неустойчивость однородного твердого раствора обусловлена флуктуациями $\delta c(\vec{r})$, удобно использовать функцию Грина теории упругости для полубесконечного пространства [6] и записать (8) через $\delta c(\vec{r})$. Выполняя преобразование Фурье в плоскости полупроводниковой пленки, запишем

$$\delta c(\vec{r}) = \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \delta \tilde{c}(\vec{k}_{\parallel}; z) \exp(ik_x x + ik_y y). \quad (9)$$

Тогда

$$\delta F_{elastic} = \frac{S}{2} \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_0^h dz \int_0^h dz' \left[\delta \tilde{c}(\vec{k}_{\parallel}; z) B(\vec{k}_{\parallel}; z, z') \delta \tilde{c}(\vec{k}_{\parallel}; z') \right] \quad (10)$$

где

$$B(\vec{k}_{\parallel}; z, z') = B_o \delta(z - z') + \sum_{s=1}^3 C_s(\vartheta) k_{\parallel} \exp(-\alpha_s k_{\parallel} |z - z'|) + \sum_{s=1}^3 \sum_{s'=1}^3 D_{ss'}(\vartheta) k_{\parallel} \exp(-\alpha_s k_{\parallel} (h - z)) \exp(-\alpha_{s'} k_{\parallel} (h - z')).$$

Здесь ϑ – угол между \vec{k}_{\parallel} и направлением [100] в пленке, h – толщина эпитаксиальной пленки (рис. 1).

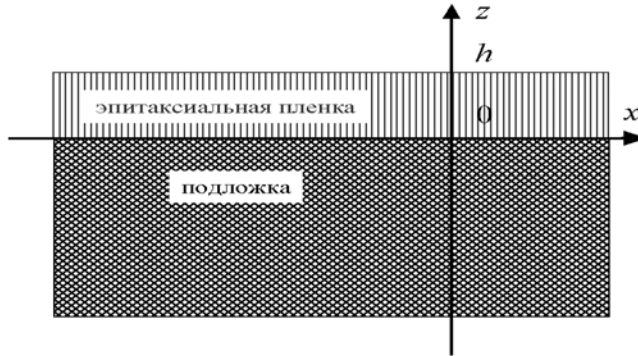


Рис. 1. Эпитаксиальная пленка на подложке

Три безразмерных параметра α_s соответствуют трем статическим поверхностным рэлеевским волнам, являющимся «мягкими модами» задачи. Величины B_0 , $C_s(\vartheta)$, $D_{s,s'}(\vartheta)$, α_s приведены в явном виде в работе [3].

Минимизация полной свободной энергии $\Delta F = \Delta F_{chem} + \Delta F_{elastic}$ позволяет определить

1. Критическую температуру неустойчивости T_c из условия

$$\Delta F|_{T=T_c} = 0 \quad \text{и} \quad T_c^{film} = \frac{1}{2R} \left[\Omega - V \frac{c_{11}}{2(c_{11} + c_{12})} \frac{B_0}{2} \right], \quad (12)$$

где $B_0/2$ – вклад упругой энергии. Из (12) следует, что упругая энергия понижает критическую температуру.

2. Ориентацию доменной структуры. Упругие домены выстраиваются перпендикулярно одному из направлений наилегчайшего сжатия, например [001]. Численная минимизация ΔF показала, что модуляция состава ослабевает в глубину пленки, в соответствие с затуханием поверхностной рэлеевской волны. Поэтому, домены резко выражены у поверхности пленки и размываются в глубину.

Однако эксперимент показывает, что в результате распада полупроводниковой пленки иногда возникают доменные структуры, ориентированные произвольно относительно осей наилегчайшего сжатия [7]. При этом надлежит вспомнить, что распад происходит в открытой ростовой системе, которая обменивается с внешней средой массой. В такой системе возможен еще один механизм появления неустойчивости, характерный для неравновесных систем с потоками атомов извне, часто называемой кинетической неустойчивости.

Неравновесная составляющая потоков адатомов, поступающих извне на растущую поверхность, $\vec{j}^{(A,B)}$ равна сумме диффузионного и дрейфового вкладов

$$\vec{j}^{(A,B)}(t, \vec{r}_{\parallel}) = -D^{(A,B)} \nabla N^{(A,B)}(t, \vec{r}_{\parallel}) - b^{(A,B)} N^{(A,B)}(t, \vec{r}_{\parallel}) \nabla U^{(A,B)}(\vec{r}_{\parallel}), \quad (13)$$

где $D^{(A,B)}$ – коэффициент диффузии, $b^{(A,B)}$ – атомная подвижность адатомов сортов А и В. Неравновесные составляющие концентраций адатомов $N^{(A,B)}$ и потоков $\vec{j}^{(A,B)}$ связаны уравнением неразрывности

$$\frac{dN^{(A,B)}(t, \vec{r}_{\parallel})}{dt} + \text{div} \vec{j}^{(A,B)}(t, \vec{r}_{\parallel}) = G_0^{(A,B)}, \quad (14)$$

где $G_0^{(A,B)}$ – скорость осаждения атомов из газовой фазы. Наличие в правой стороне (14) величины $G_0^{(A,B)}$ – это характерный признак открытой системы. Взяв за основу известную теорию роста полупроводников на вицинальной поверхности [8] мы применили ее для описания роста твердого раствора, который обладает специфической упругой энергией (8). Показано, что при кинетическом распаде упругие деформации способствуют распаду и создают возможность возникновения структур с произвольной ориентацией доменов. Миграция адатомов по поверхности состоит из диффузии и дрейфа в поле потенциала $U^{(A,B)}$, созданного всеми «замороженными» в растущей пленке флуктуациями. Возможность возникновения неустойчивости определяется конкуренцией диффузии и дрейфа. Диффузия стремится сделать концентрацию адатомов однородной, т.е. рассасывает $\delta c(\vec{r})$. При высоких температурах $T > T_c^{kin}$, диффузия преобладает над дрейфом, и усиления флуктуаций нет. При $T < T_c^{kin}$, дрейф преобладает над диффузией, и происходит усиление флуктуаций с увеличением толщины эпитаксиальной пленки

$$\delta\tilde{c}(\vec{k}_{\parallel}; z) \sim \exp(i\gamma(\vec{k}_{\parallel})z). \quad (15)$$

Если $\text{Re}\gamma(\vec{k}_{\parallel}) > 0$, система оказывается кинетически неустойчивой. На рис.2 приведены результаты расчета из работы [9], находящиеся в согласии с данными эксперимента [7].

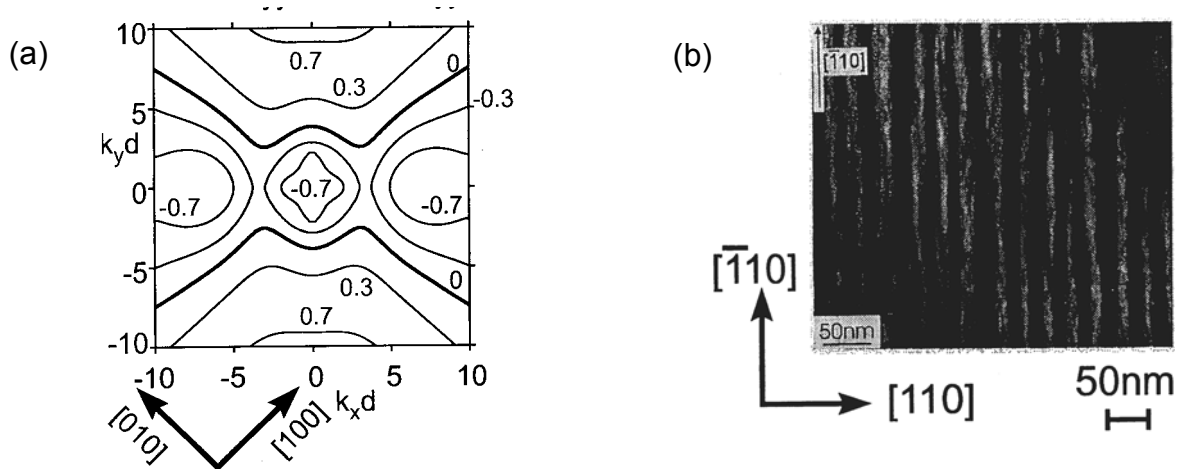


Рис. 2. (a) Зависимость коэффициента усиления $\gamma(\vec{k}_{\parallel})$ от \vec{k}_{\parallel} . Кривые соответствуют температуре $T = 0,7T_c$ [9]. Максимальное значение коэффициента усиления достигается для \vec{k}_{\parallel} параллельного направлению [110], что соответствует экспериментальным данным [7], приведенным на рисунке (b).

В работе Щукина и Стародубцева [10] исследована зависимость T_c^{kin} от температуры и скорости роста. При достаточно больших скоростях роста $v > v_c$ формируется одномерная структура с модуляцией вдоль одного из направлений наилегчайшего сжатия. При меньших скоростях $v < v_c$ рост однородного твердого раствора неустойчив.

1. Zunger A., Mahajan S. in Handbook on Semiconductors, edited by T.S. Moss, V.3, edited by S. Mahajan (Elsevier Science, Amsterdam, 1994) P.1399.
2. Cahn J.W. // Trans. Met. Soc. 1968. V.242. P.166.
3. Ipatova I.P., Malyshkin V.G., Shchukin V.A. // J. Appl. Phys. 1993. V.74, No.11. P.7198.
4. Panish M.B., Casey H.C. in: Heterostructure Lasers (Academic Press, New York, 1978).
5. Ilegems M., Panish M.B. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V.35. P.409.
6. Portz K. and Maradudin A.A. // Phys. Rev. B. 1977. V.16, No.8. P.3535.
7. Jun S.W., Seong T.Y., Lee J.H., Lee B. // Appl. Phys. Lett. 1996. V.68. No.24. P.3443.
8. Burton W., Cabrera N., Frank F.C. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A. 1951. V.243. P.299.
9. Ipatova I.P., Malyshkin V.G., Maradudin A.A., Shchukin V.A., Wallis R.F. // in: Self-Organized Processes in Semiconductor Alloys – Spontaneous Ordering, Composition Modulation, and 3-D Islanding. Ed. by D.M. Follstaedt, B.A. Joyce, A. Mascarenhas, and T. Suzuki. (Pittsburgh, USA, 1999). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 583.
10. Shchukin V.A., Starodubtsev A.N. in: Self-Organized Processes in Semiconductor Alloys – Spontaneous Ordering, Composition Modulation, and 3-D Islanding. Ed. by D.M. Follstaedt, B.A. Joyce, A. Mascarenhas, and T. Suzuki. (Pittsburgh, USA, 1999). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 583.