

ЗНАК ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

С.К.Максимов¹⁾, К.С.Максимов, Э.А.Ильичев

Московский институт электронной техники – Технический Университет
103498 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 декабря 1995 г.

При эпитаксии GaAlAs формируются диссипативные структуры: конкурируют атомное упорядочение и композиционная автомодуляция. Показана возможность формирования диссипативных структур, соответствующих экспериментальным и обусловленным фундаментальным параметром физики сплавов: знаком энергии смешения.

PACS 68.55.-a, 82.20.Mj, 05.70.Ln

Кристаллизация, например, эпитаксиальная, зачастую протекает при значительных отклонениях от равновесных условий превращения и наличии потоков частиц и энергии, что создает предпосылки для неравновесных фазовых переходов и формирования диссипативных структур [1]. В ряде работ, например, [2–6] описывались возникшие при кристаллизации структуры, которые трактуются как диссипативные [2, 3].

При эпитаксии соединений типов $A_3B_3C_5$ или $A_3B_5C_5$ (индексы означают принадлежность элемента к 3-й или 5-й группам) возникает неравновесное атомное упорядочение [3, 4]. Теоретические модели этого эффекта [6, 7] подразумевают, что энергии смешения Ω для указанных соединений отрицательны (то есть, что $2E_{ij} > E_{ii} + E_{jj}$, где E_{ij} — потенциалы взаимодействия соответствующих пар атомов) и в [8] обосновывается возможность такого знака для Ω для соединений $A_3B_3C_5$, однако анализ кривых ликвидус-солидус [9] и параметров ближнего порядка в "массивных" объектах [10] требуют положительности Ω ($2E_{ij} < E_{ii} + E_{jj}$) для всех соединений указанных типов. Кроме того упорядочение наблюдается также для GaAsP [11], для которого Ω положительно даже в [9].

Вторым типом структур при эпитаксии A_3B_5 являются самопроизвольные вариации состава (автомодуляция) с периодом, многократно превышающим межатомный [2, 3, 12]. Автомодуляция объясняется в рамках двух подходов: неравновесного [13, 14] и равновесного [15]. При этом для объяснения модуляции и упорядочения, возникающих в одних и тех же процессах и объектах, используются разные модели [3, 6, 7, 13–15].

В настоящей работе изучались структура и люминесценция эпитаксиальных слоев GaAlAs, для которых в предшествующих исследованиях были обнаружены атомное упорядочение [3, 4] и автомодуляция [16] (наличие автомодуляции требует подтверждения, поскольку в [16] не учитывалась возможность возникновения доменов упорядочения), а также теоретически анализировался механизм неравновесного упорядочения.

¹⁾e-mail: lemi@mx.iki.rssi.ru

Слой $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/n\text{-(001)GaAs}$ формировались в условиях, идентичных [16], МОС-гидридным методом в проточном реакторе открытого типа. Структурные исследования проводились для слоев с $x = 0.2$ и 0.5 , спектральные при $x = 0.3$ для слоев толщиной > 5 мкм, что исключало появление спектральных линий, обусловленных подложкой. Образцы для электронно-микроскопических и электронографических исследований "на просвет" вырезались по плоскостям (010) и (110), и направление роста лежало в плоскости фольги. Структура образцов для спектральных исследований контролировалась по электронограммам "на отражение". Средний состав определялся методом локального рентгено-спектрального анализа с относительной погрешностью 5%. Спектры катодолюминесценции исследовались при 80 К при абсолютной ошибке в измерении длины волны в 0.5 нм.

Наблюдались электронные изображения двух типов. При $x = 0.2$ и проекции [110] интенсивность на снимках осциллировала вдоль направления [110] с периодом 6-10 нм. При $x = 0.5$ и проекции [010] наблюдались блоки (домены), ограниченные по плоскостям {110}. Характерные размеры блоков 8.0-11.0 нм. Анализ изображений показал, что снимки первого типа отвечали вариациям постоянной решетки вдоль направления [110], параллельного направлению роста, а второго типа - вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, наклонных относительно этого направления.

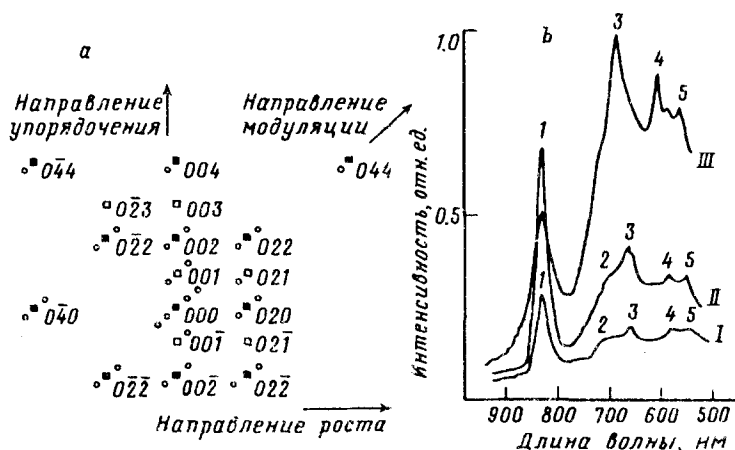


Рис.1. Экспериментальные результаты, соответствующие слоям GaAlAs . а - схема, совмещающая электронограммы от атомно упорядоченной и композиционно модулированной областей. ■ - структурные отражения для GaAlAs , □ - сверхструктурные отражения, о - сателлиты. Расстояние между сателлитами увеличено в ≈ 10 раз; б - спектр катодолюминесценции эпитаксиального слоя GaAlAs с $\Delta x = 0.3$. Токи зонда: I - 150 нА; II - 200 нА. III - 250 нА. 1 - $\lambda_1 = 0.85\text{--}0.87$ мкм; 2 - $\lambda_2 = 0.71$ мкм, $\lambda'_2 = 0.73$ мкм; 3 - $\lambda_3 = 0.67$ мкм; 4 - $\lambda_4 = 0.59$ мкм; 5 - $\lambda_5 = 0.56$ мкм

На электронограммах обнаружены сверхструктурные отражения 001, 021 и так далее, отвечающие сверхструктуре типа CuAu , и сателлиты вокруг базовых отражений (рис.1). При $x = 0.2$ направление упорядочения совпадало с направлением роста [001], при $x = 0.5$ направление упорядочения лежало в плоскости подложки (001) и совпадало с одним из направлений $\langle 010 \rangle$. Для обоих типов структур направления сателлитов и направления осцилляции

интенсивности на снимках совпадали, а расстояния сателлитов от базисных рефлексов отвечали ее периоду.

Для $x = 0.2$ направления вариаций постоянной решетки и упорядочения перпендикулярны. Для $x = 0.5$ направления максимального [101] и минимального $[\bar{1}01]$ контраста на изображениях доменов образуют одинаковые углы с направлениями упорядочения. Вариации постоянной решетки для обоих типов изображений не могут быть объяснены в модели доменов упорядочения и связаны, по-видимому, с осцилляцией состава. Для обоих типов модуляции состав при переходе из одной эквипозиционной области в другую менялся скачкообразно. С осцилляцией состава связаны также сателлиты на электронограммах.

Проявления атомного упорядочения были наиболее выражены для объемов эпитаксиального слоя, примыкающих к гетерогранице, но по мере удаления от нее атомное упорядочение подавлялось, а проявления композиционной модуляции усиливались. Эта ситуация наиболее четко прослеживается при $x = 0.5$, где наблюдалась приграничная область с атомным упорядочением, но свободная от композиционных доменов, а переход к доменной структуре был связан с многоцентровым зарождением [17].

Образцам с $x = 0.3$ отвечали электронограммы "на отражение"²⁾ двух типов: первое содержали сверхструктурные отражения, но не имели признаков автомодуляции, на вторых рефлексы имели сателлиты, а сверхструктурные отражения отсутствовали. Электронограммы первого типа принадлежали объектам, сохранившим упорядоченную структуру, второй тип свидетельствует о подавлении упорядочения и развитии автомодуляции, связанной с многоцентровыми зарождением и ростом.

Спектры катодолюминесценции, отвечавшие объектам первого типа, содержали единичную линию, соответствующую GaAlAs с составом, совпадавшим с таковым по данным рентгеноспектрального анализа.

Спектры катодолюминесценции для модулированных образцов, полученные для разных величин тока электронного зонда (рис.1), содержали линейчатую и сплошную компоненты. В них присутствовали линии с длинами волн $\lambda = 0.85-0.87, 0.71, 0.56$ мкм, принадлежащие соответственно GaAs, $\approx \text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$, $\approx \text{Ga}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{As}$ и свидетельствующие о разбиении слоя на фазы трех составов, а также с $\lambda = 0.73, 0.63, 0.59$ мкм, отвечающие переходам $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As} \rightarrow \text{GaAs}$, $\text{Ga}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{As} \rightarrow \text{GaAs}$, $\text{Ga}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{As} \rightarrow \text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ (линия 0.71 мкм выражена при малых "накачках", рис.1), то есть амплитуда осцилляции состава $\Delta x = \pm 0.3$.

При увеличении тока зонда усиливалась сплошная компонента спектра (объясняемая искажениями структуры энергетических зон вследствие зарядки примесных центров). При размерах эквипозиционных областей ≈ 10 нм и амплитудах модуляции состава $\Delta x > 0.01$ характерное время "скатывания" неосновных носителей в потенциальные ямы $< 10^{-12}$ с, а характерное время их жизни $- 10^{-8}$ с. Возникновение многолинейного спектра объясняется заполнением состояний, которое в GaAs происходит при токе зонда $\approx 50-100$ нА. При токе зонда в 150 нА наблюдались линии GaAs, $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ и $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As} \rightarrow \text{GaAs}$, но при увеличении тока до 250 нА поочередно включались более широкозонные переходы (рис.1).

²⁾Электронограммы "на отражение" были получены Е.Н.Нагдаевым.

Конкурентное сосуществование атомного упорядочения и модуляции подтверждено отражательной электронографией и катодолюминесценцией. Независимо от знака Ω конкурентное сосуществование двух структур – атомного упорядочения и композиционной модуляции – неоспоримое доказательство того, что хотя бы одна из структур является диссипативной.

Модели, демонстрирующие возможность неравновесного упорядочения при эпитаксиальном росте A_3B_5 и не использующие отрицательное Ω , связывают его с конкретными технологическими условиями [14, 15], но однотипные диссипативные структуры возникают для разных технологий и соединений [17]. Поэтому целесообразен поиск единой причины, связанной не с технологиями, а с общими закономерностями соединений A_3B_5 . Перспективна модель работы [15] об автокаталитическом механизме роста, в которой автокатализ объяснялся положительностью Ω . Нами анализировалась устойчивость абсорбции растущим кристаллом в условиях автокатализа, но в отличие от [15] в модели, учитывающей потоки атомов двух сортов и не использующей гипотезу о буферных слоях.

Исследовалась зависимость состава растущего кристалла от состава материнской фазы. Для анализа были взяты уравнения, описывающие граничные условия полной динамической задачи на поверхности кристалл-материнская фаза. В модели не учитывались диффузия в кристалле и атомная дискретность. Пусть C_{mi} и C_{ci} – концентрация i -й компоненты вблизи границы раздела в материнской фазе и в растущем кристалле соответственно, I_i – поток i -й компоненты через границу из фазы в кристалл, u – скорость движения границы, q_i – скорость абсорбции i -й компоненты. При автокатализе $q_i = f_i(C_{c1}/C_{c2})$.

$$I_i = C_{mi} \times q_i, \quad (1)$$

$$u \times C_{ci} = I_i. \quad (2)$$

Запишем переменные, характеризующие составы, следующим образом:

$$\xi_m = \frac{C_{m1} - C_{m2}}{C_{m1} + C_{m2}} \quad \xi_c = \frac{C_{c1} - C_{c2}}{C_{c1} + C_{c2}}. \quad (3)$$

Из уравнений (1)–(3) можно получить зависимость ξ_m от ξ_c :

$$\xi_m = \frac{q_2(1 + \xi_c) - q_1(1 - \xi_c)}{q_2(1 + \xi_c) + q_1(1 - \xi_c)}. \quad (4)$$

Однако реально не состав кристалла управляет составом материнской фазы, а состав материнской фазы определяет состав кристалла, и такая зависимость может не быть однозначной.

Состав при автомодуляции меняется скачкообразно, амплитуда вариаций состава для GaAsP в едином процессе не зависит от составов [12], поэтому зависимость ξ_c от ξ_m будем искать в S-образном виде. Поскольку из (4) следует, что

$$\xi_m|_{\xi_c = \pm 1} = \pm 1 \quad \xi_c|_{\xi_m = \pm 1} = \pm 1, \quad (5)$$

то для наличия S-образности необходимым и достаточным условием является отрицательность производной $d\xi_m/d\xi_c$ в некоторой точке при $-1 < \xi_c < +1$.

$$\frac{d\xi_m}{d\xi_c} = 2 \frac{\left(q_1 \frac{dq_2}{d\xi_c} - q_2 \frac{dq_1}{d\xi_c} \right) (1 - \xi_c^2) + 2q_1q_2}{(q_2(1 + \xi_c) + q_1(1 - \xi_c))^2}. \quad (6)$$

При $\xi_c = \pm 1$, (6) переходит в

$$\left. \frac{d\xi_m}{d\xi_c} \right|_{\xi_c = \pm 1} = \left(\frac{q_1}{q_2} \right)^{\pm 1}. \quad (6a)$$

Следовательно, при $\xi_c = \pm 1$ $d\xi_m/d\xi_c$ всегда положительна, поскольку в условиях роста отрицательные коэффициенты абсорбции смысла не имеют.

Из (6) следует условие S-образной зависимости ξ_c от ξ_m :

$$\left(q_1 \frac{dq_2}{d\xi_c} - q_2 \frac{dq_1}{d\xi_c} \right) (1 - \xi_c^2) + 2q_1q_2 < 0. \quad (7)$$

Можно показать, что неравенство (7) выполняется, если зависимость коэффициентов абсорбции от состава поверхности растущего кристалла имеет вид (рис.2):

$$q_i = \alpha_i \pm \beta_i \xi_c + \gamma_i \xi_c^2. \quad (8)$$

Выражение (8) имеет очевидный физический смысл: в условиях автокатализа вероятность абсорбции атома сорта i возрастает в окрестности единичного атома или пары атомов этого сорта.

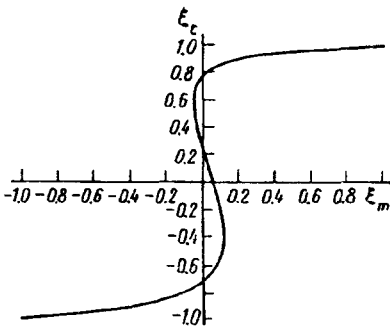


Рис.2. Типичная зависимость состава эпитаксиального слоя (ξ_c) от состава материнской фазы (ξ_m) при автокаталитическом механизме роста. В расчетах использовались: $\beta_i = (1.25)\alpha_i$; $\gamma_i = (0.5 \div 0.3)\alpha_i$

Возможность неравновесного упорядочения зависит от соотношения между коэффициентами α_i , β_i , γ_i в (8), определяемыми вероятностями "случайной" (α_i) и автокаталитической (β_i , γ_i) абсорбции. Феномен возникает, если вероятность автокаталитической абсорбции превышает вероятность "случайной". В предлагаемой модели знак энергии смешения является необходимым условием, определяющим возможность неравновесного перехода, то есть он связан с фундаментальной причиной: видом внутренней энергии системы – одного из компонент потенциала Гиббса.

Тип диссипативной структуры связан с соотношением между скоростями роста кристалла и изменений состава материнской фазы. Ускорение осцилляций состава при изменении концентрации компонент ведет к возрастанию частоты "переключений" режима абсорбции вплоть до значений, отвечающих атомному слою, а ускорение роста при многоцентровом режиме вызывает увеличение периода модуляции и формирование доменов.

Данная модель объясняет с единых позиций все структуры соединений A_3B_5 и согласуется с термодинамикой "массивных" объектов. Положительная энергия смешения (или ее аналоги) присуща многим композициям, и модель

может быть универсальной, а неравновесный переход из явления, определяемого внешними факторами, становится эффектом, обусловленным также внутренне, что повышает вероятность его реализации.

1. Г.Николис, И.Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных процессах*, М.: Мир, 1979 г., (G.Nicolis, I.Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium system*. New York, 1977).
2. С.К.Максимов, Е.Н.Нагдаев, ДАН СССР **245**, 1369 (1979).
3. J.-P.Chevalier and R.Portier, Proc. Inst. Phys. Conf. **117**, 453 (1991).
4. T.S.Kuan, T.F.Kuech, W.I.Wang, and W.I.Wilkie, Phys. Rev. Lett. **54**, 201 (1985).
5. S.A.Philips, A.G.Norman, and T.Y.Seong, J. Cryst. Growth **140**, 249 (1994).
6. S.Mahajan, Materials Sc. & Engineering **30**, (2/3), 187 (1995).
7. J.E.Bernard, S.Froyen, and A.Zunger, Phys. Rev. **B44**, 11178 (1991).
8. D.K.Ferry, *Semiconductors*, N.Y., Macmillan, 1991.
9. M.Pegems and M.B.Panish, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 409 (1974).
10. V.T.Bublik, B.N.Leikin, Phys. Stat. Sol.(a) **46**, 365 (1978).
11. W.E.Plano, D.W.Nam, J.Mayor et al., Appl. Phys. Lett. **53**, 2537 (1988).
12. С.К.Максимов, Кристаллография **39**, 315 (1994).
13. А.А.Чернов, М.П.Рузайкин, ДАН СССР **258**, 82 (1981).
14. О.Д.Чернавская, Д.С.Чернавский, Р.А.Сулис, в сб. *Дефекты структуры в полупроводниках*, М.: МИЭТ, 3, 1982.
15. И.П.Ипатова, В.Г.Мальшкин, А.Ю.Маслов, В.А.Шукин, ЖТФ **27**, (2), 285 (1993).
16. Э.А.Ильичев, С.К.Максимов, Е.Н.Нагдаев и др., ЖТФ **56**, 2245 (1986).
17. С.К.Максимов, Кристаллография, в печати.