

П.П. Москвін, д.ф.-м.н., проф.
С.І. Скуратівський, д.ф.-м.н., доц.

Житомирський державний технологічний університет

Автомодуляційний режим кристалізації в технології низькотемпературного синтезу гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P$ - $GaAs$

Рівняння Канна-Хілларда, що раніше отримане для опису процесу розпаду металевих твердих розчинів заміщення, адаптовано для опису процесу спінодального розпаду напівпровідникових твердих розчинів виду $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$. Отримане диференціальне рівняння розпаду матеріалу застосовується для опису ефекту автомодуляції складу, який спостерігається при синтезі гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P$ - $GaAs$. Зазначені гетерокомпозиції використовуються в якості активних середовищ сучасних оптоелектронних приладів.

Виконано чисельне моделювання процесу спінодального розпаду твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$. Знайдено інтервали термодинамічних параметрів технологічного процесу синтезу структур, в яких ефект автомодуляції складу повинен проявлятися найвиразніше. Результати кількісного аналізу зіставляються з експериментальними даними.

Ключові слова: гетероструктури на основі напівпровідників класу A^3B^5 ; спінодальний розпад; модель розпаду Канна-Хілларда; автомодуляція складу твердого розчину.

Постановка проблеми. Гетероструктура на основі твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$, шар якої когерентно спряжений з підкладкою з $GaAs$, формує активне середовище сучасних оптоелектронних приладів, які призначені для роботи у видимому діапазоні спектру. Такого роду гетерокомпозиції отримують епітаксійною кристалізацією як з рідкої, так і з газової фаз [1, 2]. Найкраща кристалографічна якість шарів сумісно з їх з високою хімічною чистотою досягається використанням в процесі синтезу досить низьких температур. Водночас, вибір низьких робочих температур означає, що термодинамічний стан твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ виявляється близьким до стану його спінодального розпаду [2–3]. Важливим наслідком перенасиченого стану твердої фази, сформованої в умовах спінодального розпаду, є ефект модуляції складу твердого розчину, який передбачається теорією [1, 4–9]. Суть цього ефекту полягає в формуванні в кристалічній ґратці твердого розчину строго періодичних мікроколивань його складу з утворенням, по суті, своєрідної надструктури.

Фізична природа ефекту автомодуляції складу матеріалу обумовлена великою ентальпією змішування компонентів твердої фази. Дійсно, саме істотні відмінності в ковалентних радіусах атомів (Ga і In), які заміщуються і утворюють кристалічну ґратку твердого розчину, відповідають за появу зазначеної аномалії. Велике додатне значення надлишкової енергії змішування компонентів розчину робить тверду фазу нестабільною і воно є рушійною силою, що стимулює її розпад. Однак перехід до стійкого стану такого пересиченого розчину, як правило, супроводжується виділенням нових фаз, період кристалічної ґратки (ПКГ) яких відрізняється від ПКГ матриці вихідного матеріалу. Формування таких нових виділень при збереженні когерентного сполучення періодів ґраток взаємопов'язаних фаз, в свою чергу, передбачає енергетичні витрати на формування нових пружно деформованих станів у вихідній кристалічній ґратці. Якщо внутрішні механічні напруги, зумовлені відмінністю, в першу чергу, в розмірах атомів, що заміщуються, відповідальні за схильність фази до свого розпаду (розшарування), то пружні механічні напруги, що з'являються через відмінності ПКГ фаз, що виділяються, і ПКГ материнського середовища, протидіють такому процесу. Теоретичний аналіз [4–6] показав, що в результаті такої взаємодії весь обсяг твердої фази має розпастися з утворенням структури пружно напружених концентраційних доменів. Концентраційні домени відповідальні за зміну параметрів періодичності кристалічної ґратки матеріалу, призводять до зниження рухливості носіїв заряду і відображаються на погіршенні електричних характеристик шарів [8–9]. Поява такого роду мікроструктури відбивається на стабільності електричних параметрів оптоелектронних приладів і багато в чому визначає їх деградаційні характеристики [7–8].

Природно, що фазові перетворення, що супроводжують появу автомодуляції складу матеріалу, можуть з'являтися як при синтезі, так і термообробці структури. Успішне і цілеспрямоване використання цих ефектів при формуванні приладових оптоелектронних структур передбачає виконання відповідного теоретичного аналізу даного явища.

Тому метою дослідження дійсної роботи є адаптація фізичних уявлень про спінодальний розпад до опису низькотемпературних фазових перетворень, що протікають при синтезі напівпровідникових структур системи A^3B^5 , та їх використання для моделювання ефекту автомодуляції складу твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$, який зрештою на підкладці $GaAs$,

1. Основні теоретичні положення для моделювання. Рівняння, що описує процес виникнення неоднорідного розподілу складу за об'ємом матеріалу, який знаходиться поблизу межі спінодального розпаду, отримують, використовуючи принципи варіаційного обчислення. Застосування закону збереження речовини в процесі спінодального розпаду дозволило в [4–6] отримати диференціальне рівняння для зміни вмісту компонента в елементарному обсязі простору. На цьому етапі досліджень вважаємо за доцільне проаналізувати стаціонарні рішення отриманого в [4–6] рівняння з урахуванням умов отримання напівпровідникових твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$.

Стаціонарне диференціальне рівняння Канна-Хіллара [4–6] для одновимірного випадку має наступний вигляд:

$$\beta \frac{d^2 x}{dz^2} = \frac{df_0}{dx} - \mu. \quad (1)$$

де $f_0(x)$ – вільна енергія Гібса для твердого розчину складу "x"; β – коефіцієнт розкладання в степеневий ряд вільної енергії Гібса в неоднорідному за складом твердому розчині [4-6], μ – термодинамічний потенціал системи.

У представленій роботі саме рівняння (1) буде застосовано до опису розподілу вмісту компонентів (ефекту автомодуляції складу) в твердих розчинах $Ga_xIn_{1-x}P$, термодинамічний стан яких близький до меж спінодального розпаду.

Адаптація рівняння (1) до опису розподілу складу в напівпровідникових твердих розчинах A^3B^5 передбачає запис аналітичної форми для вільної енергії твердої фази $f_0(x)$. Оскільки в подальшому аналізі необхідна інформація лише про надлишкові компоненти загальної енергії твердого стану, то шукану функцію слід розглядати як сформовану надлишковою енергією змішування і енергією пружних деформацій продуктів спінодального розпаду. Природно, що для моделювання енергії змішування компонентів у твердій фазі твердих розчинів класу A^3B^5 доцільно застосувати теорію простих розчинів в строго регулярному її наближенні. Зазначимо, що саме такі уявлення успішно себе показали в аналізі фазових p - T - X діаграм стану в зазначених системах [2, 8]. Тому слідуючи [2, 8], для надлишкової мольної енергії твердого стану можна записати:

$$G^{ex} = \alpha^S x(1-x) + RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (2)$$

де G^{ex} – надлишкова мольна енергія змішування твердої фази, T , R – температура і газова стала; α^S і x – параметр твердофазної взаємодії в моделі регулярних розчинів і молярна частка компоненти A в потрійній твердій фазі $A_3B_{1-x}C$.

Перша компонента в рівнянні (2) є надлишкова ентальпія змішування компонентів у відповідній підгратці твердого розчину, тоді як друга відповідає класичній формі для розрахунку конфігураційної ентропії змішування компонентів в одній з підграток (металевої або металоїдної) структури сфалериту.

Наслідком спінодального розпаду є поява в материнській решітці включень нової фази, ПКГ яких відрізняється від періоду ґратки вихідної матриці матеріалу. Пружну енергію когерентно пов'язаних фаз, яка виникає в такій ситуації, необхідно врахувати у виразі для загального енергетичного балансу системи. Для розрахунку цієї компоненти енергії твердої фази доцільно скористатися результатами роботи [8], де шукані формули отримані для різної кристалографічної орієнтації когерентно пов'язаних шарів. Так як в роботі буде здійснено моделювання ефекту модуляції складу в шарах твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$, які кристалізовані на підкладці GaAs (111), то далі наводиться вираз для розрахунку питомої енергії саме для зазначеної кристалографічної орієнтації плівки:

$$g_{(111)}^{el} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \epsilon^2 = \lambda_{111} (a - a_S)^2 / a^2,$$

де a, a_S – поточний і середній ПКГ шару (період ґратки вихідної матриці твердого розчину); λ_{ijk} – комбінація модулів пружності [8, 10].

Для сполучення розрахунків енергії, що виконано відповідно до методів термодинаміки фазових рівноваг, із розрахунками пружної енергії системи, необхідно здійснити перерахунок питомої пружної енергії в мольну. Цей взаємозв'язок визначається наступним очевидним множенням [8, 10]:

$$G^{el} = g^{el} \cdot V_m = \lambda_{ikl} a (a - a_S)^2 / 4,$$

де V_m – молярний об'єм твердої фази, який для структури сфалериту дорівнює $V_m = N_o a^3 / 4$, N_o – число Авогадро.

Спільний розгляд енергії змішування компонентів і енергії пружно напружених виділень нової фази дозволяє для опису стану матеріалу після його спінодального розпаду прийти до наступної форми стаціонарного рівняння, що адаптована до напівпровідників зі структурою сфалериту:

$$\beta \frac{d^2 x}{dz^2} = \alpha^S x \cdot (1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \lambda_{ijk} \cdot N_O a(a - a_S)^2 / 4 - \mu = F(x), \quad (3)$$

де z – координата в напрямку росту шару.

Завдання виявляється повністю сформульованим з урахуванням очевидного співвідношення для середньої концентрації компоненти в твердому розчині:

$$\bar{x} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L x(z) dz, \quad (4)$$

де L – період коливань складу твердого розчину.

Вказане рівняння є наслідком умови збереження маси речовини після перерозподілу компонентів, яке стало результатом розпаду пересиченої твердої фази.

Для визначення класичної задачі Коші для такого класу диференціальних рівнянь необхідно вказати умови, що визначають величину початкової концентрації компоненти і величину її похідної в точці $z=0$. Без втрати загальності, прийемо, що похідна $\left. \frac{dx}{dz} \right|_{z=0}$ в точці $z=0$ дорівнює нулю, тим самим

приймаючи, що на межі задається максимально можливе відхилення складу твердого розчину від його середнього значення. Дотримуючись вище викладених міркувань, остаточно початкові умови можна записати в формі:

$$x(z=0) = x_{поч} = const, \quad \left. \frac{dx}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (5)$$

Таким чином, диференціальне рівняння (3) з початковими умовами (5) і умовою збереження речовини (4) формують інтегро-диференціальну задачу, яка повністю характеризує розподіл складу напівпровідникових твердих розчинів заміщення класу A^3B^5 , які синтезуються в термодинамічних умовах, близьких до межі спінодального розпаду матеріалу.

Представлені рівняння для розрахунку перерозподілу компонентів відповідної підґратки твердого розчину є системою інтегро-диференціальних нелінійних рівнянь. Нелінійність представлених рівнянь пов'язана з використанням в правій частині рівняння досить складної комбінації лінійних виразів, які описують взаємозв'язки між складом матеріалу та його термодинамічними і пружними властивостями. При цьому необхідно відзначити, що всі термодинамічні параметри та параметри пружного стану матриці твердого розчину виявляються зв'язаними з усередненим складом матеріалу. Така постановка задачі робить її досить складною і взаємозалежною. Очевидно, що таку систему рівнянь можна розв'язати тільки з використанням чисельних методів.

2. Параметри твердих розчинів системи Ga-In-P.

Розподіл компонентів по шару твердого розчину після його спінодального розпаду визначається надлишковою енергією змішування компонентів у твердій фазі і пружними параметрами матриці твердого розчину, тобто пружними константами C_{ij} відповідно до виразу (3). Необхідні для моделювання пружні константи, а також дані по ПКГ для напівпровідникових сполук, що утворюють потрібні тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}P$, представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Властивості вихідних сполук, що утворюють твердий розчин $Ga_xIn_{1-x}P$ при $T = 298 K$ [8].

Сполука	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	ПКР, нм
GaP	141,2	62,6	70,5	0,54509
InP	102,2	57,6	46,0	0,58688

Пружні властивості твердого розчину, як і період його кристалічної решітки, для кожного поточного складу моделювалися з використанням лінійних апроксимацій, записаних для кожного з параметрів матеріалу.

Принципово важливим є вибір величини параметра твердофазної взаємодії α^S між основними компонентами твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$. Дійсно, цей параметр, що характеризує надлишкову енергію змішування компонентів в твердому розчині, є визначальним не тільки при описі розподілу складу в рівнянні (3), але його величина тісно пов'язана з критичною температурою спінодального розпаду і положенням меж абсолютно нестабільних і метастабільних областей на фазовій діаграмі склад – температура. При цьому положення зазначених меж за своєю суттю і задають інтервали термодинамічних параметрів, де застосування аналізу, який виконується, обґрунтовано і його результати виявляються найбільш інформативними.

Як правило, при застосуванні моделі простих розчинів в різних наближеннях вказаний параметр і його температурну залежність знаходять шляхом обробки даних по фазовим рівновагам в системах. Незважаючи на обмеженість експериментальних даних з діаграм стану системи $Ga-In-P$ в низькотемпературному інтервалі, все ж величини параметрів твердофазної взаємодії, які відомі в літературі, не суперечать фізичному смислу і непогано корелюють один з одним [8]. Така ситуація є обґрунтуванням можливості використання даних роботи [8] при виконанні моделювання процесу спінодального розпаду розглянутих твердих розчинів. Висловлені міркування дозволяють прийняти в розрахунках наступну величину параметра $\alpha^S = 15200$ Дж/моль. Відповідно прийнятому параметру взаємодії величина критичної температури розпаду становила 913 К. При розрахунках використано відому з теорії простих розчинів взаємозв'язків між параметром взаємодії і критичною температурою розпаду [8]: $T_C = \alpha^S / (2R)$. Результати розрахунків величини критичної температури чітко підтверджують раніше висловлене твердження, що для твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$ термодинамічні умови вирощування шарів за температурою синтезу виявляються дуже близькими до границь нестабільних станів твердої фази матеріалу.

3. Термодинамічні умови прояву автомодуляційних режимів росту.

Для знаходження специфічних областей вхідних параметрів розглянутого рівняння, в яких повинні спостерігатися періодичні розв'язки задачі, можна скористатися класичними методами аналізу рівнянь другого порядку зі сталими коефіцієнтами.

Відомо, що рівняння зазначеного типу, матимуть періодичні розв'язки, якщо друга похідна головної змінної (ліва частина канонічного виду рівняння $F(x)$) виявляється негативною. До речі, в міру зростання відхилення системи від свого рівноважного стану, тобто від точки, коли сумарна величина енергії твердої фази дорівнює нулю, в системі повинна формуватися надлишкова компонента енергії, яка здатна здійснювати роботу по поверненню системи до положення термодинамічної рівноваги. Ця компонента енергії, за своєю суттю, є своєрідним аналогом зворотної сили, відповідальної за утворення коливань в механічній системі. Викладені фізичні і математичні міркування вимагають проведення аналізу поведінки лівої частини виразу (3). Це необхідно для знаходження нулів цього виразу та дослідження його поведінки в околицях цих точок. Так на рисунку 1 представлено типовий вигляд функції повною надлишкової енергії пружно деформованої твердої фази $F(x)$, яку введено в формулі (3). На рисунку 1 точки, що відповідають умові рівності енергії системи нулю, позначені як X_1 та X_2 . Саме на поведінку системи в околиці цих точок звертається основна увага в розрахунках.

Не менш важливими для пошуку фізично значущих розв'язків задачі (3)–(5) необхідно визнати наступні міркування щодо фізичних причин, відповідальних за виникнення коливань складу твердого розчину. Згідно з моделлю [4–6], за виникнення коливань в даній системі відповідає пружна енергія, яка виникає при когерентному сполученні періодів кристалічної ґратки шару і масивної підкладки. У випадку порушення когерентного сполучення твердих фаз, наприклад, через перевищення плівкою своїх можливих критичних параметрів і формування дислокаційних сіток, зникне причина, що викликає коливання. Це означає, що застосування записаних рівнянь має бути обмежено досить малим інтервалом зміни енергії системи в околі точок рівноваги. Водночас із експериментів досліджень ефекту модуляції складу твердих розчинів відомо, що форма коливань складу істотно відрізняється від гармонічної і досить близька до прямокутної. Коливання такого типу можуть з'явитися тільки в ситуації, коли істотні нелінійні компоненти у вихідному рівнянні. Таке можливо, коли амплітуди коливань будуть досить великими і чітко проявиться залежність пружних і термодинамічних властивостей твердої фази від її складу.

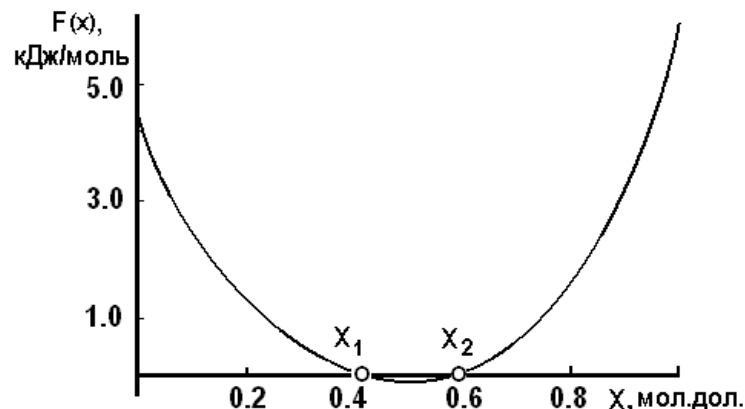


Рис. 1. Залежність функції $F(x)$ відповідно до виразу (3) при температурі 850 К від вмісту галію в твердому розчині $Ga_xIn_{1-x}P$, когерентно сполученого з підкладкою $GaAs(111)$ $\mu = -1000$ Дж/моль

Задовольнити вказані вище вимоги і вибрати інтервали вхідних параметрів системи з метою пошуку умов виникнення коливального режиму в стані системи можна за допомогою аналізу фазового портрета диференціального рівняння (3), тобто залежності величини похідної dx/dz (або величини її пропорційної) від складу твердого розчину x . Вираз для побудови такої залежності було отримано по аналогії даним основної роботи [4]. Відмінність полягає у використанні в чисельному аналізі умов проведення реального технологічного процесу та термодинамічних параметрів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$.

Пошук інтервалу технологічних параметрів системи, де будуть спостерігатися періодичні розв'язки розглянутого диференціального рівняння, здійснювався за наступними міркуваннями. Виходячи з того, на першому етапі аналізу важливо тільки якісно відстежити поведінку траєкторій фазового портрета, в розрахунках не конкретизувати величини ряду констант, що входять в математичний опис завдання. У такому випадку для спрощення розрахунків доцільно покласти $\beta = 1$, а про хід залежності похідної судити за графіком її безрозмірного аналога. Природно, що в якості незалежної змінної в аналізі обрано склад твердого розчину. Такий вибір координатних осей також відповідає і вимогам побудови фазового портрета розглянутого диференціального рівняння.

Результати аналітичного аналізу показують, що, коли термодинамічний стан системи розташовується в околі точки X_1 , то задача має лише тривіальний розв'язок, коли $x(z) = x_{noc} = const$. Розроблена обчислювальна програма для такого випадку моделювання підтвердила наявність надзвичайно малих гармонійних коливань (похибка чисельного методу розв'язання) щодо постійної величини, яка, природно, відповідала x_{noc} . Такий результат дозволив надалі не здійснювати пошук розв'язку задачі в околі цього кореня рівняння $F(x) = 0$ і перейти до аналізу поведінки розв'язків системи, коли її термодинамічний стан близько до точки X_2 . З технологічних позицій відсутність розв'язків в області складів $0 < x_{noc} < 0,5$ дозволяє стверджувати, що при синтезі пружно напружених шарів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$ на підкладці $GaAs$ зі вказаним складом ефект автотуляції складу повинен бути відсутнім.

Залежність похідною dx/dz від концентрації x (фазовий портрет) для найбільш важливого інтервалу початкових складів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ і температури 850 К, де повинні проявлятися коливальні режими кристалізації (навколо точки X_2), представлено на рисунку 2.

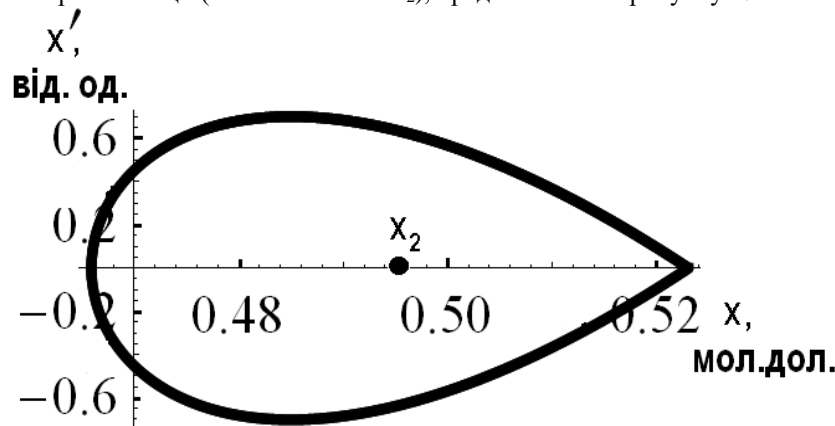


Рис. 2. Залежність похідної dx/dz від складу твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ при температурі 850 К (фазовий портрет), орієнтація підкладки (111) і параметр $\mu = -1000$ Дж/моль. Точкою « X_2 » позначено концентраційне положення умови $F(x) = 0$ (стаціонарна точка диференціального рівняння). Ізоенергетична лінія відповідає $E = 333.70$ кДж.

З теорії рівнянь другого порядку відомо, що періодичне рішення задачі має місце тільки в ситуації, коли вихідні параметри системи, які задаються, забезпечують отримання замкнутої фазової траєкторії. Зіставлення даних рисунків 1, 2 показує, що такі фазові траєкторії можна спостерігати, якщо сама функція $F(x)$ системи перетне вісь абсцис і тільки, коли еволюція системи відбувається в безпосередній близькості від цих стаціонарних точок.

Єдиним параметром моделі, який задає положення точок фазової траєкторії, є параметр μ . Саме він відповідає за стан функції повною надлишковою енергією по відношенню до осі абсцис і задає величину амплітуди коливального процесу. При цьому параметр початкової концентрації x_{noc} задає склад твердого розчину, для якого моделюється процес розпаду. Легко помітити, що для випадку гармонійних коливань складу по шару плівки, різниця між x_{noc} і усередненим вмістом компонента \bar{x} представляла б амплітуду коливань.

Близькість або рівність нулю повної енергії з фізичних позицій означає, що в системі реалізовані найбільш сприятливі умови повного переходу надлишкової енергії змішування, яка ініціює розпад фази, в енергію пружних деформацій нової фази, що виділяється. При цьому повна рівність зазначених енергій означає появу ефекту своєрідного резонансу. Результати моделювання показують, що лінії постійної повної надлишкової енергії системи розташовуються близько стаціонарної точки досить щільно. Дійсно, зміна повної енергії системи на величину менше 1 % може відвести систему від шуканого режиму утворення коливань. Очевидно, що дослідження поведінки розв'язків системи рівнянь (3–5) в зазначених умовах представляє особливий інтерес. Це було виконано в роботі шляхом пошуку розв'язків задачі, коли початкове значення вхідних параметрів системи $x_{поч}$ і μ забезпечували знаходження кристалізаційної системи в безпосередній близькості до зазначених станів.

Виконаний аналіз з використанням досить малого масштабу фазового портрета показав існування навколо точки X_2 замкнених траєкторій, які розташовуються дуже близько до дуже різкого резонансного максимуму для амплітуд коливань складу (рис. 2). Саме в цьому інтервалі початкових значень вихідного рівняння реалізуються всі викладені раніше умови для прояви автоколивального режиму кристалізації (ефекту модуляції складу твердого розчину), зі складним характером коливань. Дійсно, аналіз стану точки X_2 при температурі 850 К на термодинамічній діаграмі стану температура-склад фаз [1, 3, 8] показує, що система знаходиться в безпосередній близькості до спінодалі розпаду і потрапляє в область метастабільного стану, що укладена між лініями спінодалі і відповідної бінодалі. Зазначимо, що, саме, поблизу меж нестабільних станів раніше нами спостерігалось поява областей з аномально високою чутливістю складів четвертих та потрійних твердих розчинів системи A^3B^5 до малих змін параметрів проведення процесу зростання [8, 10]. Подібна ситуація спостерігається і в даному випадку. При розташуванні початкової концентрації трохи лівіше точки X_2 рішення крайової задачі показує різке зростання амплітуди коливань у розподілі складу по товщині плівки. Це дозволяє сподіватися, що в коливаннях з такими параметрами чітко виявляться нелінійні властивості диференціального рівняння (3).

4. Моделювання коливального режиму кристалізації (ефекту автомодуляції складу) твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$.

Перевірка достовірності розроблених термодинамічних уявлень про процес спінодального розпаду в напівпровідникових твердих розчинах здійснювалась з урахуванням умов формування гетероструктури твердий розчин $Ga_xIn_{1-x}P$ – підкладка $GaAs$ (111). Для цієї системи твердих розчинів виявлено ефекти модуляції складу матеріалу і відомо деякі дані про параметри коливального процесу при синтезі структури методом рідинної гетероепітаксії [1].

На першому етапі моделювання здійснювався пошук параметрів моделі, які забезпечували б найкращу відповідність розрахунків наявним експериментам. Як уже зазначалося, підгінними параметрами моделі є параметр степеневого розкладу вільної енергії неоднорідного за складом твердого розчину β і сталі μ та $x_{поч}$. При цьому постійна β задає тільки період коливань складу твердого розчину. У той же час параметр μ , який з фізичної точки зору інтерпретується як хімічний потенціал системи в процесі спінодального розпаду, являється сталою інтегрування і задає величину амплітуди коливального процесу. Природно, що вибір величини цих параметрів здійснювався відповідно до зазначеного їх фізичного змісту.

Зокрема, для оцінки величини параметра β використовувалися дані про період коливань складу в шарах твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$, осадженого на підкладку з $GaAs$ (111) з власної рідкої фази [1]. Плівки зазначеного твердого розчину осаджувалися в режимі неперервного охолодження зростаючої системи з переохолодженої рідкої фази (метод суперохолодження [1, 8, 10]). Початкова температура процесу відповідно до [1] становила 750°C і охолодження тривало аж до температури 685°C . При цьому величина початкового переохолодження вихідної рідкої фази перебувала на рівні 20°C . Точно вказати величину вихідного переохолодження неможливо через відсутність достовірних і прецизійних даних про температуру ліквідусу системи для обраного складу рідкої фази. В рамках розробленої моделі врахувати зміни температури протікання спінодального розпаду не викликає принципових труднощів через використаний в роботі числовий метод інтегрування диференціального рівняння. Натомість, наявна неповнота даних про параметри проведення синтезу шару, а також відносно невисоку точність у виконаних в [1] вимірах, дозволяє в виконаних оціночних розрахунках вважати, що процес зростання йде при сталій температурі. Величину цієї температури процесу на цьому рівні аналізу доцільно вибрати як середню за інтервалом охолодження і прийняти її в розрахунках рівній 993 K . Оскільки шар матеріалу вирощувався на підкладці з $GaAs$ (111), то при розрахунках енергії пружною деформації тонкої плівки, когерентно поєднаної з підкладкою, в якості періоду ґратки матриці кристала приймалась величина, що дорівнювала періоду ґратки $GaAs$. Саме відносно цього періоду кристалічної ґратки розраховувалась величина пружної деформації шару, що осаджується, та енергія його деформації.

Дані про пружні властивості твердого розчину розраховувалися за даними таблиці 1, а величина параметра взаємодії для розрахунку енергії змішування, прийнята в розрахунках, вказана вище.

Типова картина розподілу складу в гетероструктурі в такій ситуації фазоутворення в залежності від параметра $y = \beta^{1/2}z$ зображена на рисунку 3. На рисунку видно періодичну структуру розподілу складу твердого розчину в напрямі зростання шару. При цьому концентраційні профілі компонентів істотно відрізняються від форми, відповідної гармонійним коливанням. Це стало безпосереднім наслідком складної залежності параметрів диференціального рівняння для розподілу концентрацій від складу матеріалу.

Результат розрахунку, приведений на рис.3, чітко ілюструє процес утворення концентраційних доменів при формуванні твердої фази в термодинамічних умовах, близьких до меж спінодального розпаду. Зазначимо, що знайдені для $T = 993$ К величини $\mu = -1910$ Дж / моль і $x_{\text{InOch}} = 0.52305$ мол. дол. розташовується за шкалою абсцис фазового портрету рівняння дещо лівіше від точки x_2 , тобто лежить на кривій, яка описує резонанс між енергією, що викликає розпад твердого розчину, і пружною енергією, що створюється внаслідок формування включення нової підсумкової фази. Це означає, що знайдене рішення розташовується безпосередньо біля резонансного стану, для якого характерне значне зростання амплітуди коливань і, як наслідок цього, прояв нелінійних властивостей системи.

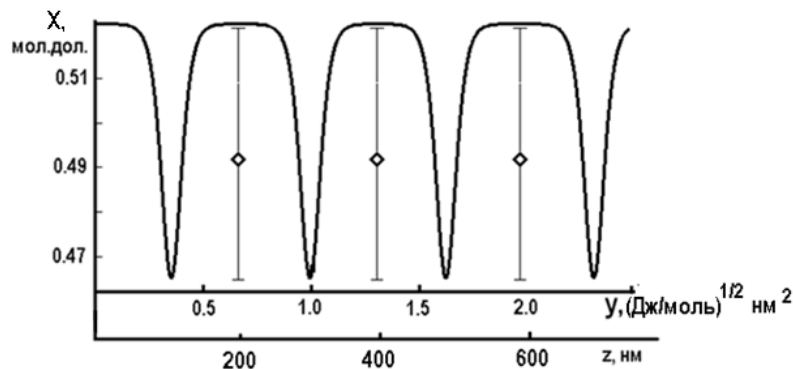


Рис. 3. Розподіл складу по шару твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ (111), синтезованого на підкладці $GaAs$ при $T = 993$ К із середнім складом $\bar{x} = 0.505$ мол. дол. Експериментальні дані [1]

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроколивань складу твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ з використанням методики «похилих меж» [11] були виконані в [1]. На жаль, через відсутність даних про параметри виконання похилого шліфу і, в цілому, невисокої якості зображення отримати на основі цього зображення достовірні дані про форму коливального процесу і знайти з їх допомогою термодинамічні властивості системи надзвичайно важко. Справа в тому, що фотографічні зображення з [1] дозволяли аналізувати тільки прямокутні профілі розподілу контрасту і не дають ніякої інформації про форму коливань. У той же час, явно спостережувана періодичність зміни складу дозволила оцінити період такого процесу. Згідно з оцінкою самих авторів роботи [1] ця величина знаходиться на рівні 200 нм. Саме це значення періоду коливань було використано, щоб розрахувати параметр β і знайти взаємозв'язок між математичним параметром y канонічної форми диференціального рівняння і реальним розподілом складу твердого розчину.

Згідно з оцінками цієї роботи і відповідно до формули $y = \beta^{1/2}z$, записаної для експериментально знайденого періоду та періоду теоретичної функції, неважко отримати: $\beta \approx 1.4 \cdot 10^5$ Дж \cdot нм² / моль.

Незважаючи на можливу залежність цього параметра від температури та інших параметрів, власне, самого матеріалу та умов його отримання, все ж знайдена величина може виявитися корисною як орієнтир в оцінці значення цього вкрай важливого параметра моделі. Перерахунок масштабу координатної осі від теоретичного параметра « y » до реальних лінійних розмірів по шару « z » приведено на нижній шкалі осі абсцис.

На рисунку 3 також представлені дані стосовно амплітуди коливань складу, які спостерігалися експериментально в роботі [1]. З рисунка випливає, що належним вибором параметра μ можна домогтися цілком задовільної відповідності розрахунків експерименту. У той же час було зазначено, що така відповідність спостерігається в разі, коли мінімум повної енергії системи розташовується трохи нижче від осі абсцис на графіку залежності енергії від складу твердої фази (рис. 1). При цьому концентраційний інтервал між точками X_1 та X_2 задає амплітуду коливального процесу. Слід зазначити, що забезпечувати таке розташування графіка повної енергії щодо положення рівноваги системи може тільки особливе співвідношення між величинами енергії змішування, пружною енергією і хімічним потенціалом системи. Дійсно, якщо максимум повної енергії розташується таким чином, що точки x_1 і x_2

будуть істотно рознесені відносно одна одної, то амплітуда коливань виявиться досить великою. Значна зміна складу в такому процесі викличе появу великих невідповідностей в періодах кристалічної ґратки когерентно сполучених матеріалів. У такій ситуації параметри системи можуть перевищити свої критичні значення з утворенням дислокаційних сіток і зриву когерентного стану фаз. Це неминуче спричинить зрив коливального процесу і в такому випадку дана модель непридатна. Останнє міркування дозволяє зробити наступне припущення. Оскільки для реалізації ефекту модуляції складу твердого розчину має відбутися збіг багатьох факторів, то розглянутий ефект повинен проявлятися далеко не у всіх випадках, коли зростова система знаходиться в стані близькому до межі спінодального розпаду.

Тому ефект модуляції складу слід визнати ефектом, який повинен проявлятися досить рідко при практичній реалізації процесу отримання трикомпонентних твердих розчинів. Для підтвердження висловленого міркування слід зазначити, що коливальний режим релаксації системи, що знаходиться поблизу межі спінодального розпаду, не може спостерігатись, коли матеріал осідає в області фазового діаграми зі складом $x < 0.5$ мол.дол. Дійсно, результати виконаного моделювання показують, що резонансний стан системи з коливаннями складу твердого розчину виникає тільки тоді, коли її термодинамічний стан близький до стаціонарного стану, позначеного точкою x_2 на рисунках 1, 2. Останнє означає, що саме в цій частині діаграми стану повинні створюватися кращі умови для реалізації коливального режиму еволюції системи до свого рівноважного стану. В цьому відношенні показовою є обрана в роботі для моделювання система $Ga_xIn_{1-x}P$, для якої властива відносно висока критична температура розпаду, а склад шару, який задовольняє умові ізоперіодичного заміщення з підкладкою $GaAs$, розташований дуже близько за складом ($x = 0.51$ мол. дол.) до вершини куполу спінодального розпаду ($x_{кр} = 0.5$ мол. дол.). Такий збіг термодинамічних і пружних властивостей системи $Ga_xIn_{1-x}P$, спільно з можливістю технологічної реалізації процесу синтезу матеріалу в цих умовах, мабуть, і відкрило можливість виявлення ефекту модуляції складу в матеріалах цього класу.

Поява періодичних змін складу з періодом на рівні десятків нанометрів повинно враховуватись при формуванні надтонких або наноструктур на основі твердих розчинів A^3B^5 , коли товщини шарів, що осаджуються, стають порівнянними з періодом модуляції.

За результатами дійсної роботи слід зробити **наступні висновки:**

1. Виконано адаптацію рівняння Кана-Хілладра для опису процесу утворення концентраційних доменів при спінодальному розпаді трикомпонентних твердих розчинів класу $A_X^{III} B_{1-X}^{III} C^V$. Отримані модельні уявлення застосовані до опису ефекту автомодуляції складу твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}P$, які сформовано в умовах когерентного сполучення з підкладкою $GaAs$ (111) при температурах, що відповідають областям метастабільного стану матеріалу.

2. Отримано кількісна інформація про розподіл складу твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}P$ після його спінодального розпаду. Показано, що ефект автоколивань складу твердої фази в системах розглянутого виду може особливо чітко проявлятися для складів твердого розчину з $x > 0.5$ мол.дол. при температурах близьких до температур спінодального розпаду.

Список використаної літератури:

1. Явление автомодуляции состава эпитаксиальных пленок в процессе кристаллизации из жидкой фазы / С.К. Максимов, Л.А. Бондаренко, В.В. Кузнецов, А.С. Петров // ФТТ. – 1982. – Т. 24. – Вып. 2. – С. 628–631.
2. Casey H.C. Heterostructure lasers. Part B: Materials & operating characteristics / H.C. Casey, M.B. Panish. – N.-Y. : San Francisco, London. : Academic press, 1978. – 365 p.
3. Казаков А.И. Особенности моделирования областей сосуществования фаз многокомпонентных систем на основе соединений A_3B_5 / А.И. Казаков, Г.В. Шаповалов // 17-я междунар. научно-практ. конф. «Современные информационные и электронные технологии, СИЭТ-2016», Одесса, 23–27 мая 2016. – С. 224–225.
4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М. : Наука, 1974. – 383 с.
5. Cahn J.W. On spinodal decomposition / J.W. Cahn // Acta Metallurgica. – 1961. – Vol. 9. – Pp. 81–87.
6. Cahn J.W. Free energy of nonuniform system. I. Interfacial free energy / J.W. Cahn, J.E. Hillard // J. Chemical Physics. – 1958. – Vol. 28 – № 2 – Pp. 258–267.
7. Composition modulation in liquid phase epitaxial InGaAsP layers lattice matched to InP substrates / P.Henoc, A.Izrael, M.Ouillec, A.V. Launois // Appl. Phys. Lett. – 1982. – Vol. 40. – № 11. – Pp. 963–965.
8. Кузнецов В.В. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов / В.В. Кузнецов, П.П. Москвин, В.С. Сорокин. – М. : Металлургия, 1991. – 174 с.
9. High mobility in liquid liquid phase epitaxial InGaAsP free of composition modulation / M.Ouillec, J.L. Benchimol, S.Stempkes, H.Launois // Appl. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 42. – № 10. – Pp. 886–887.
10. Kuznetsov V.V. Coherent phase diagram and interface relaxations processes during LPE of A_3B_5 solid solutions / V.V. Kuznetsov, P.P. Moskvina, V.S. Sorokin // J.Crystal Growth. – 1988. – Vol. 88. – Pp. 241–262.
11. Максимов С.К. Тез. Симп. «Применение новых электронно-спектроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии» / С.К. Максимов. – Ин-т кристаллографии РАН., Москва. – 1980. – С. 122.

References:

1. Maksymov, S.K., Bondarenko, L.A., Kuznetsov, V.V. and Petrov, A.S. (1982), «Yavlenye avtomodulyatsii sostava epytaksyalnix plenok v processe krystallyzatsii iz zhidkoi fazi», *FTT*, Vol. 24, No. 2, Pp.628–631.
2. Casey, H.C. and Panish, M.B. (1978), *Heterostructure lasers. Part B: Materials & operating characteristics*. Academic press: N.-Y., San Francisco, London, 365 p.
3. Kazakov, A.Y. and Shapovalov, G.V. (2016), «Osobennosti modelirovaniya oblastei sosushhestvovaniya faz mnogokomponentnix system na osnove soedinenii A^3B^5 », 17-ya mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Sovremennye informacionnye i elektronnye tekhnologii», SIET-2016, Odessa, 23–27 maya, Pp. 224–225.
4. Hachaturyan, A.G. (1974), *Teoriya fazovix prevrascheniy i struktura tverdex rastvorov*, Nauka, M., 383 p.
5. Cann, J.W. (1961), «On spinodal decomposition», *Acta Metallurgica*, Vol. 9, Pp. 81–87.
6. Cann, J.W. and Hillard, J.E. (1958), «Free energy of nonuniform system. I. Interfacial free energy», *J. Chemical Physics*, Vol. 28, No. 2, Pp. 258–267.
7. Henoc, P., Izrael, A., Ouillec, M. and Launois, A.V. (1982), «High mobility in liquid liquid phase epitaxial InGaAsP free of composition modulation», *Appl. Phys Lett.*, Vol. 40, No. 11, Pp. 963–965.
8. Kuznetsov, V.V., Moskvina, P.P. and Sorokin, V.S. (1991), *Nonequilibrium phenomena during liquid semiconductors solid solution heteroepitaxy*, Metallurgiya, Moscow, 174 p.
9. Ouillec, M., Benchimol, J.L., Slempek, S. and Launois, H. (1983), «High mobility in liquid liquid phase epitaxial InGaAsP free of composition modulation», *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 42, No. 10, Pp. 886–887.
10. Kuznetsov, V.V., Moskvina, P.P. and Sorokin, V.S. (1988), «Coherent phase diagram and interface relaxations processes during LPE of A^3B^5 solid solutions», *J. Crystal Growth*, Vol. 88, Pp. 241–262.
11. Maksimov, S.K. (1980), *Tez. Symp. «Prymenenye novyx tekhnno-spektrroskopycheskix metodov v tekhnologii, krystallografii i myneralogii»*, Moskva, Inst. Krystallografii RAN, p. 122.

Москвін Павло Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- фізика та технологія складних напівпровідникових матеріалів для сучасної оптоелектроніки;
- термодинаміка напівпровідникових твердих розчинів.

E-mail: moskvinpavel56@gmail.com.

Скуратівський Сергій Іванович – доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- процеси самоорганізації складних систем;
- нелінійні явища у системах різної природи.

E-mail: skurserg@gmail.com.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2018.