

УДК 541.121:54-165

ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЯЦИИ СОСТАВА ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ УПРУГОДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА

© 2022 г. В. В. Кузнецов^{1, *}, П. П. Москвин², С. И. Скуратовский²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
имени В.И. Ульянова (Ленина)”, Санкт-Петербург, Россия

²Государственный университет “Житомирська политехника”, Житомир, Украина

*E-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Уравнение Кана–Хилларда адаптировано к процессу спинодального распада упруго деформированных тройных и четверных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Полученная система дифференциальных уравнений применена для описания эффекта модуляции состава, обнаруженного при синтезе гетероструктур на основе твердых растворов A^3B^5 и A^2B^6 . Определены диапазоны термодинамических параметров процесса синтеза гетероструктур, в которых проявляется энергорезонансный модуляционный эффект.

DOI: 10.31857/S0367676522110163

ВВЕДЕНИЕ

Снижение температуры синтеза приводит многокомпонентную систему в состояние термодинамической нестабильности, с последующей релаксацией, приводящей к формированию периодической по составу структуры. Такое колебательное изменение состава под названием “эффект модуляции” [1–4] обнаружено экспериментально в тройных и четверных твердых растворах A^3B^5 и A^2B^6 . Этот эффект модуляции состава, может приводить к формированию сверхрешетки с уникальными электрическими и оптическими свойствами [5]. Управляемый синтез релаксационных систем с модулированным составом и прогнозируемыми свойствами возможен лишь при полном понимании физико-химической сущности процессов их формирования. Для решения указанной задачи нами основополагающие уравнения Кана и Хилларда были адаптированы и применены для описания спинодального распада тройных твердых растворов A^3B^5 и A^2B^6 , осажденных как на ориентированную [6, 8, 9], так и на аморфную подложки [7], а также четверных систем A^3B^5 изопериодных бинарной подложке [10, 11].

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОСТЫХ РАСТВОРОВ К ОПИСАНИЮ РАСПАДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Применение закона сохранения вещества в процессе спинодального распада и принципов вариационного исчисления позволили получить дифференциальное уравнение для описания изменения состава распадающейся фазы. Конечное распределения состава твердого раствора после его распада вытекает из стационарного решения уравнения [12, 13]. Для этого решения в основополагающих выражениях достаточно положить $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Тогда, после тривиальных преобразований получим:

$$M \cdot \nabla^2 \left[\frac{\partial \Delta G_0}{\partial c} - \beta \nabla^2 c \right] = 0$$

или $\left[\frac{\partial \Delta G_0}{\partial c} - \beta \nabla^2 c \right] = \text{const},$

где M – кинетический коэффициент переноса энергии; $\Delta G_0 = G(c) - G(\bar{c})$ – изменение свободной энергии Гиббса системы из-за появления вариаций текущего состава c твердого раствора; \bar{c} – усредненный состав матрицы твердого

раствора; ∇ – оператор набла, примененный к функции распределения состава по слою материала; β – коэффициент разложения в степенной ряд свободной энергии Гиббса в неоднородном по составу твердом растворе [12, 13].

Если учесть очевидное соотношение $\frac{\partial \Delta G_0}{\partial c} = \frac{\partial G}{\partial c}$, то последнее выражение полностью совпадает с уравнением для описания состава твердого раствора после спиноподального распада, которое используется в [14]. Следует отметить, что константа, появившаяся после интегрирования уравнения Кана–Хилларда для стационарного состояния, в [14] интерпретируется как химический потенциал твердой фазы. Поэтому последнюю форму дифференциального уравнения для одномерного случая можно переписать в следующем виде:

$$\beta \frac{d^2 c}{dz^2} = \frac{dG}{dc} - \mu. \quad (1)$$

Это уравнение идентично уравнению из [12, 13]. В рамках линейной термодинамики представленные уравнения эквивалентны. Однако форма с использованием производной второго порядка, оказывается предпочтительней по сравнению с исходной в связи с меньшим порядком дифференциального уравнения (1).

Применение уравнения Кана–Хилларда (1) к описанию распределения состава в полупроводниковых твердых растворах замещения предполагает знание аналитического выражения для свободной энергии твердой фазы. Моделирование энергетического состояния ненапряженных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 осуществляли в рамках теории простых растворов, которая успешно использована для описания фазовых p – T – x диаграмм в указанных системах [15, 16].

Представим процесс спиноподального распада четверного твердого раствора как процесс, происходящий в двух энергетически слабосвязанных подсистемах, сформированных металлической и металлоидной подрешетками структуры сфалерита. Согласно [15, 16] и уравнению (1) вариации состава твердого раствора в каждой подрешетке можно связать с изменением свободной энергии всей твердой фазы. Тогда окончательное (стационарное) распределение состава в каждой из подрешеток должно подчиняться системе дифференциальных уравнений, которые по своей форме соответствуют модели Кана–Хилларда:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(x, y)}{\partial x} - \beta_1 \frac{dx^2}{dz^2} - \mu_1 &= 0, \\ \frac{\partial G(x, y)}{\partial y} - \beta_2 \frac{dy^2}{dz^2} - \mu_2 &= 0, \end{aligned}$$

где $G(x, y)$ – свободная энергия Гиббса четырехкомпонентной твердой фазы в зависимости от ее текущего состава x, y ; β_1, β_2 , – соответствующие коэффициенты разложения в степенной ряд свободной энергии Гиббса в неоднородном по составу твердом растворе; z – координата вдоль выбранного кристаллографического направления в кристалле твердого раствора.

Константы μ_1, μ_2 , появившиеся после интегрирования уравнения Кана–Хилларда для стационарного состояния, как и ранее в [14], интерпретируются как химические потенциалы в соответствующей подрешетке (подсистеме) твердой фазы, кристаллизующейся в структуре сфалерита.

Следствием спиноподального распада, является появление в исходной матричной структуре когерентных включений новой фазы, период кристаллической решетки (ПКР) которых отличается от исходного ПКР. Возникающую в такой ситуации упругую энергию когерентно сопряженных фаз G^{el} необходимо учитывать в общем энергетическом балансе системы [15].

Совместное рассмотрение указанных энергетических составляющих – энергии смещения и упругой энергии когерентно сопряженных фаз [15] – позволяет прийти к следующим стационарным уравнениям для анализа концентрационных полей после спиноподального распада:

$$\begin{aligned} \beta_1 d^2 x / dz^2 &= RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + \\ &+ \alpha_{12}^s x (1-x) + \alpha_c^s x + \\ &+ \lambda_{ijk} \frac{N_0 a (a - a_s)^2}{4} - \mu_1 = F_1(x, y); \\ \beta_2 d^2 y / dz^2 &= RT [y \ln y + (1-y) \ln (1-y)] + \\ &+ \alpha_{34}^s y (1-y) + \alpha_c^s y + \\ &+ \lambda_{ijk} \frac{N_0 a (a - a_s)^2}{4} - \mu_2 = F_2(x, y). \end{aligned} \quad (2)$$

Необходимую информацию о средней концентрации каждого из компонентов в соответствующей подрешетке четверного твердого раствора получают из решений дифференциальных уравнений (2) методом численного интегрирования по выражениям:

$$\bar{x} = \frac{1}{L} \int_0^L x(z) dz, \quad \bar{y} = \frac{1}{L} \int_0^L y(z) dz, \quad (3)$$

где L – период колебаний состава.

Последние из представленных уравнений вытекают из условия сохранения массы при перераспределении компонентов после распада пересыщенной твердой фазы.

Выбор начального содержания компонента в твердом растворе задает концентрационный интервал, в котором будет осуществляться поиск ре-

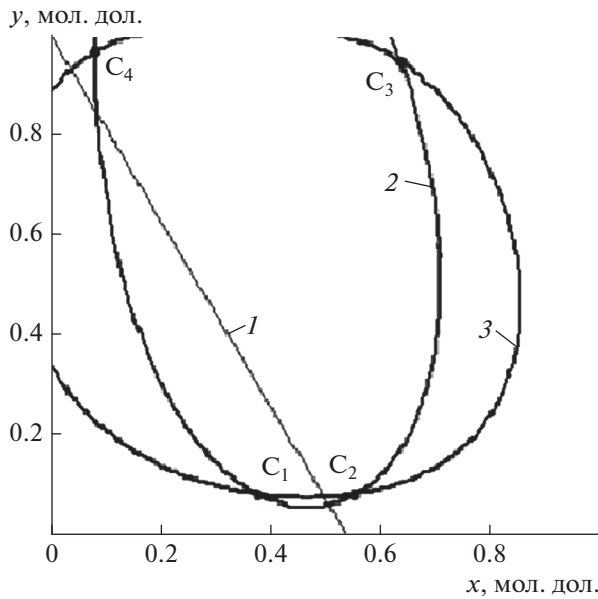


Рис. 1. Изотермы энергетических функций при температуре 873 К в квадрате составов твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$, когерентно сопряженного с подложкой $\text{InP}(111)$. $\mu_1 = -2300$ Дж/моль, $\mu_2 = -2340$ Дж/моль. Точки C_i соответствуют одновременному нахождению двух взаимосвязанных колебательных систем в состоянии $F_1(x, y) = F_2(x, y) = 0$. 1 – Линия изопериодического замещения с InP ; 2 – $F_1(x, y)$; 3 – $F_2(x, y)$.

шения краевой задачи. Что касается величин производных $\frac{dx_i^s}{dz_{z=0}}$, то, если положить, что величины искомым производных равны нулю, то это будет означать, что на границе задается максимально возможное отклонение состава твердого раствора от его усредненного значения. Следуя вышесказанному соображениям, окончательная формулировка краевой задачи вмещает в себя следующие дополнительные условия:

$$\begin{aligned} x_{\text{гран}}^s &= x_0 = \text{const}, & \frac{dx}{dz_{z=0}} &= 0, \\ y_{\text{гран}}^s &= y_0 = \text{const}, & \frac{dy}{dz_{z=0}} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, дифференциальные уравнения (2) с краевыми условиями (4) и условиями сохранения вещества (3) формируют краевую задачу, которая характеризует распределение состава в твердых растворах на основе как A^3B^5 , так и A^2B^6 , получаемых в термодинамических условиях, близких к границе их спинодального распада. Для применения представленных уравнений к описанию процесса распада тройных твердых растворов в выражениях достаточно положить $x = 0$

(или $y = 0$) и взять для вычислений только одно из них.

Распределение компонентов по слою твердого раствора после его спинодального распада определяется избыточной энергией смешения в твердой фазе α_{ij}^S и упругими константами C_{ij} . Упругие параметры твердых растворов и ПКР для его текущего состава находили с использованием соответствующих линейных аппроксимаций. Данные о термодинамических параметрах систем заимствованы из [15, 16]. Принципиально важным является выбор величин параметров твердофазного взаимодействия α^S между основными компонентами рассматриваемых твердых растворов. Эти параметры, характеризующие избыточную энергию смешения в твердой фазе, являются определяющими не только при описании распределения состава в уравнениях (2). Их величина тесно связана с критической температурой спинодального распада и положением границ абсолютно нестабильных и метастабильных областей на диаграмме состав–температура [15, 16]. Положение указанных границ и задает интервалы термодинамических параметров, где применение настоящего анализа обосновано и его результаты наиболее информативны. Высказанным соображениям удовлетворяют параметры из [15], которые и использовались в расчетах.

ПОИСК ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ РАСПАДА

Нелинейность представленных уравнений (2) связана с использованием в правой части уравнений не только энергий смешения, связанных с взаимодействием компонентов в различных под решетках структуры сфалерита (компоненты, содержащие множители $\alpha_C^S, \alpha_{12}^S, \alpha_{34}^S$), но достаточно сложной комбинации линейных выражений, которые описывают взаимосвязи между составом материала и его термодинамическими и упругими свойствами. Решить такую систему уравнений возможно только с использованием численных методов.

На рис. 1, представлен типичный вид изотермических сечений для твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ когерентно сопряженного с подложкой InP .

Как видно (рис. 1), для рассматриваемых уравнений распада четырехкомпонентного материала существует четыре стационарные точки, в которых одновременно выполняются условия $F_1(x, y) = F_2(x, y) = 0$ (для трехкомпонентного твердого раствора таких точек две). Эти точки на рис. 1 отмечены как C_i . Анализ поведения указанных функций в окрестностях точек C_1 и C_4 (рис. 1) показал, что знак первой производной от этих

функций по составу твердого раствора оказывается положительным. В такой ситуации появление колебаний состава твердого раствора, т.е. условий возникновения эффекта модуляции состава, отсутствуют. Поэтому эти состояния системы не рассматривали.

Иная ситуация складывается, когда система находится в состояниях близких к точкам C_2 и C_3 . Для этих состояний величина знака производных отрицательна. Таким образом, при отклонении системы от своего равновесного состояния в ней возникают термодинамические силы, которые стремятся в исходное состояние ее вернуть. Эти силы связаны с появлением упругих деформаций, которые возникают во вновь образующихся включениях твердой фазы. При рассмотрении эволюции системы, которая находится в окрестности точки C_3 , необходимо отметить, что для этого состояния характерно очень существенное отклонение состава, а соответственно и ПКР твердой фазы от ПКР подложки. Величина этого несоответствия достигает единиц процентов, что очень много. Надеяться на то, что при таких величинах несоответствия ПКР в гетероструктуре сохранится когерентное сопряжение фаз, нет никаких оснований [15]. Поэтому состояние системы в точке C_3 не может быть реализовано на практике, и оно должно также быть исключено из рассмотрения. Следовательно, состояние системы в окрестности точки C_2 представляет наибольший интерес и здесь следует искать периодические решения системы уравнений (2).

Необходимо отметить и следующую важную особенность взаимного расположения изоэнергетических зависимостей $F_1(x, y)$ и $F_2(x, y)$ (рис. 1) со спинодалями и бинадалями распада твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ [15]. Положение спинодалей и бинадалей задается только величиной химической компоненты избыточной энергии твердой фазы, тогда как процесс спинодального распада предполагает участие во взаимодействии упругодеформированных включений новой фазы. В этом отношении положение нулей функций $F_1(x, y)$ и $F_2(x, y)$ в большей степени претендуют на описание положений когерентных спинодалей системы [15]. Отсюда следует, что интервалы составов, где должны наблюдаться колебания состава твердого раствора, т.е. проявляться эффект модуляции, расположены именно в областях между спинодалями и бинадалями материала. Это предопределяет смещение акцента в дальнейших исследованиях на составы твердых растворов, находящихся в метастабильной области, т.е. между бинадалью и спинодалью твердой фазы при выбранной температуре.

Согласно рассматриваемой модели за появление колебаний состава в системе ответственна и так называемая “внешняя упругая энергия”, воз-

никающая при когерентном сопряжении включений новой фазы и исходной кристаллической решетки слоя (массивной подложки). В случае нарушения когерентного сопряжения твердых фаз, например, из-за превышения включением своих критических параметров и формирования в нем дислокационных сеток, исчезнет причина, вызывающая колебания. Это означает, что применение выведенных уравнений должно ограничиться достаточно малыми амплитудами колебаний в окрестности точки равновесия. В то же время из экспериментов по исследованиям эффекта модуляции состава твердых растворов известно, что форма колебаний состава существенно отличается от гармонической и достаточно близка к прямоугольной (образование концентрационных доменов [13, 14]). Появление таких типов колебаний возможно только в ситуации, когда существенны нелинейные компоненты в исходных уравнениях. Это возможно, когда амплитуды колебаний будут достаточно большими и отчетливо проявится зависимость упругих и термодинамических свойств от состава твердой фазы. Такие условия могут быть реализованы, когда обе колебательные подсистемы будут близки к условию резонанса между энергией упругой деформации включений и избыточной энергией смещения компонентов твердой фазы. Эти соображения привели к необходимости проведения тщательного анализа системы уравнений в окрестности стационарной точки C_2 .

Окончательный поиск интервалов начальных параметров системы (x_0, μ – для тройной системы и x_0, y_0, μ_1, μ_2 – для четверной), когда в ней будут наблюдаться колебательный характер решения, основывался на построении фазового портрета для дифференциальных уравнений (2), т.е. зависимости величины производных dx/dz и dy/dz (или величин им пропорциональных) от состава твердого раствора $x(z)$ и $y(z)$. Зависимости производных от величин самих же функций для системы уравнений (2) могут быть получены численным интегрированием правой части представленных выражений по формулам:

$$\beta_1 dx/dz = \int_0^z F_1(x, y, \mu_1); \quad \beta_2 dx/dz = \int_0^z F_2(x, y, \mu_2);$$

В соответствии с представленными выражениями при выбранных константах β_1, β_2 и μ_1, μ_2 , можно получить количественную информацию о поведении искомых производных. Для дальнейшего анализа важна лишь форма искомых зависимостей, тогда для упрощения расчетов представляется целесообразным положить $\beta_1 = \beta_2 = 1$, а о ходе зависимости производных судить по графикам для их безразмерных аналогов.

Из теории линейных уравнений второго порядка известно, что периодическое решение задачи имеет место только в ситуации, когда задаваемые исходные параметры системы обеспечивают получение замкнутой фазовой траектории. Параметром, формирующим набор линий уровня (изоэнергетические линии), является величина полной энергии системы $G_{total} = G_{el} + G_{ex} + \mu_1 + \mu_2$, а входными параметрами для их построения служат величины μ_1, μ_2 . Расчеты показывают, что в подавляющем количестве случаев, что соответствует произвольному выбору величин констант интегрирования, фазовая траектория оказывается разомкнутой [7–10].

Тщательный анализ фазового портрета показывает наличие вокруг точки C_2 замкнутых траекторий, которые располагаются очень близко к резкому резонансному максимуму амплитуд колебаний состава. Фрагмент фазового портрета для системы дифференциальных уравнений (2), которые иллюстрируют спинодальный распад в четверном твердом растворе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ когерентно сопряженном с подложкой InP, с параметрами μ_i , обеспечивающими появление колебательных решений, представлена рис. 2. Там же даны и ее проекции на концентрационную плоскость состава металлоидной подрешетки твердого раствора. Такие фазовые траектории можно наблюдать, если величины энергетических функций $F_1(x, y)$ и $F_2(x, y)$ находятся около стационарного состояния C_2 по рис. 1, а сама система осуществляет эволюцию в непосредственной близости от этого стационарного состояния. Для зависимости производной dx/dz от x и y , которая завершает формирование общей картины фазового портрета характерны те же закономерности, что и для представленной на рис. 2. Это позволяет не приводить дополнительные графики и ограничиться анализом данных рис. 2. Получаемые фазовые портреты для четверной системы имеют принципиальные отличия от фазовых портретов тройных систем [6, 7]. Согласно теории дифференциальных уравнений для системы уравнений вида (2) характерны так называемые квазипериодические решения, для которых период колебаний непостоянен и является слабо изменяющейся величиной [17]. Отсутствие точного периода в таких взаимосвязанных колебательных процессах можно объяснить, используя понятия классической колебательной системы, где действуют неконсервативные силы. Действительно, потери энергии в такой колебательной системе приводят к изменению (увеличению) периода его собственных колебаний. В случае двух связанных колебательных подсистем происходит непрерывный обмен энергией между металлической и металлоидной подрешетками структуры сфалерита, и появление непрерывных вариаций периода колебаний со-

ставов неизбежно. В математическом отношении указанный эффект в первую очередь связывается с появлением в исходных уравнениях компонент энергии в виде функции состава каждой из подрешеток, т.е. компонент с множителями: $\alpha_{12}^S, \alpha_{34}^S, \alpha_C^S$. К этому следует указать на существование зависимостей упругих констант и, следовательно, упругой энергии в каждой подрешетке от состава другой с ней взаимодействующей. Сложное перетекание энергий между подсистемами и нашло свое отражение в квазипериодичности колебаний состава твердого раствора. Отсутствие строгого периода у рассматриваемых колебательных процессов приводит к тому, что фазовый портрет не является стационарным. Динамика его определяется интегрированием системы уравнений. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлен фрагмент такого пространственного фазового портрета для колебаний состава в металлоидной подрешетке структуры сфалерита в течение 5 периодов процесса. Фазовая траектория при этом в пространстве составов материала разомкнута. В то же время из рассмотрения проекций следует, что форма проекции фазовых траекторий на плоскости составов оказывается близкой к замкнутой. Это является следствием относительно не очень сильного энергетического взаимодействия между колебательными подсистемами. Поэтому траектории располагаются достаточно близко друг к другу, что позволяет интерпретировать такое решение системы уравнений как квазипериодическое [17].

Отсутствие строгой периодичности в колебаниях вносит некоторую неопределенность в расчеты для средних составов твердого раствора в соответствии с выражениями (3) из-за неопределенности самой величины периода L . В то же время эти данные необходимы для сопоставления расчетных и экспериментальных результатов по составу твердого раствора. Проблема была решена путем усреднения состава твердого раствора, который изменяется в результате проявления эффекта модуляции состава, за 5 периодов. Повышение точности расчетов средних составов и среднего рассогласования ПКР в гетероструктуре представляется целесообразным из-за точности экспериментального измерения самих указанных величин [1–4].

Что касается формы фазового портрета для тройных систем, то его вид для колебательных решений дифференциального уравнения распада представляет собой четкие замкнутые кривые, по виду напоминающие проекции траекторий на рис. 2.

Таким образом, единственными параметрами модели, которые задают фазовую траекторию и амплитуду колебаний состава, являются параметры μ_1, μ_2 . Выполненные исследования влияния величин параметров μ_1, μ_2 на форму фазовых тра-

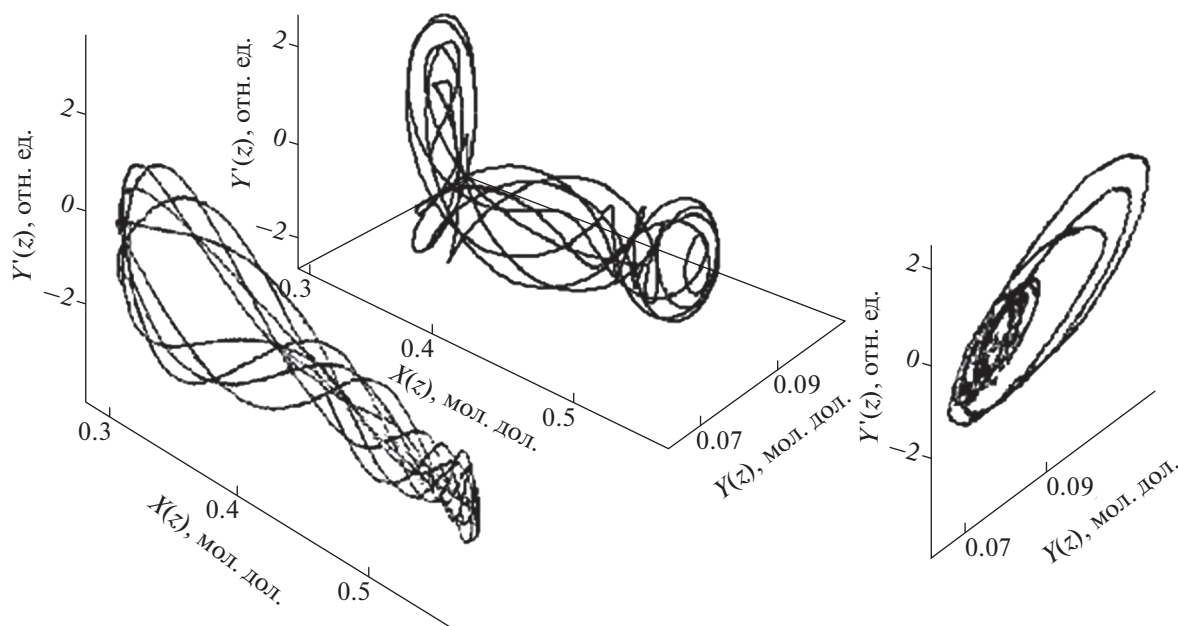


Рис. 2. Зависимость производной dy/dz и ее проекций на концентрационную плоскость состава твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ (фрагмент фазового портрета) при температуре 873 К в окрестности стационарной точки C_2 , когда система уравнений имеет квазипериодические решения. Ориентация стабилизирующей подложки (111); параметры $\mu_1 = -2300$ Дж/моль, $\mu_2 = -2340$ Дж/моль. Процесс интегрирования уравнений длится 5 усредненных периодов.

екторий показали, что их абсолютные величины, в первую очередь, задают положение самой точки C_2 на рис. 1, в окрестности которой наблюдаются колебательные решения уравнений, а разница между ними контролирует амплитуду колебаний. Этот результат использовали при окончательном выборе величин обсуждаемых параметров, значения которых корректно описывают эффект модуляции состава твердого раствора. Укажем также, что начальные концентрации x_0, y_0 в этой процедуре следует выбирать несколько левее и в непосредственной близости от C_2 [6–8]. Для всех рассмотренных материалов обнаружено, что даже при небольших вариациях начальных параметров, уводящих систему от точки C_2 , фазовые траектории перестают быть замкнутыми, и эволюция системы к своему равновесному состоянию происходит по затухающим процессам. В то же время близость или равенство нулю избыточных энергий в каждой подрешетке структуры сфалерита означает, что в системе реализованы наиболее благоприятные условия полного перехода избыточной энергии смещения, инициирующей распад фазы, в энергию упругих деформаций выделяющейся новой фазы. При этом полное равенство указанных энергий и означает появление т.н. эффекта резонанса. Такое явление наблюдается в очень узком интервале изменения как параметров μ_1, μ_2 , так и составов твердого раствора x_0, y_0 , для которого моделируется распад. Дей-

ствительно, изменение полной энергии системы на величину менее 1% может увести систему от искомого режима образования колебаний.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА МОДУЛЯЦИИ СОСТАВА

Типичные распределения состава в гетероструктурах $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}-\text{GaAs}$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}-\text{InP}$ для описанных условий фазообразования [5, 9] в зависимости от координаты вдоль слоя представлено на рис. 3 и 4. Из них видна периодичность изменения состава твердого раствора в направлении роста слоя. При этом концентрационные профили компонентов существенно отличаются от формы, соответствующей гармоническим колебаниям. Расчетный результат рис. 3 и 4 отчетливо иллюстрирует процесс образования концентрационных доменов при формировании твердой фазы в термодинамических условиях близких к границам спинодального распада. Отметим, что найденное решение находится в непосредственной близости к резонансному состоянию, для которого характерно значительное возрастание амплитуды колебаний и, как следствие этого, проявление нелинейных свойств исходных уравнений.

Важно еще раз отметить, что искомое решение по начальному составу $x_{\text{нач}}$ в рассматриваемой задаче находится на ветви резкого резонансного

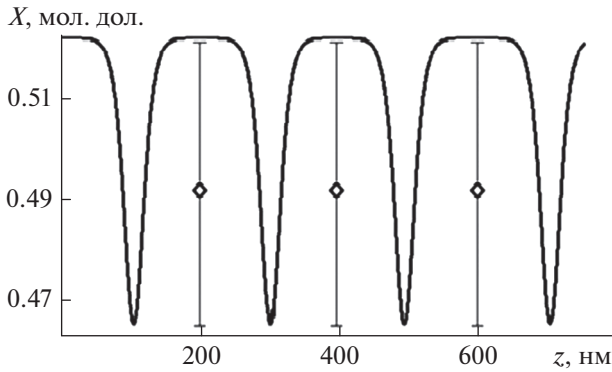


Рис. 3. Распределение состава по слою твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, синтезированного на подложке GaAs (111) при температуре $T=993$ К. Средний состав твердого раствора $\bar{X} = 0.5152$ мол. дол. $\mu = -1910$ Дж/моль, $X_0 = 0.52229$ мол. дол. Экспериментальные данные из [5].

максимума. Поэтому даже малая его вариация приводит к значительному изменению расчетной формы колебаний состава. Это привело к необходимости указать величину искомого параметра с достаточно высокой точностью.

Кроме того, соответствие эксперименту достигается и в достаточно узком интервале параметра μ . Вариация этого параметра в широком интервале вызывает значительное изменение состава твердого раствора, что обеспечит появление больших несоответствий в ПКР когерентной структуры. В такой ситуации ее параметры могут превысить свои критические значения с образованием дислокационных сеток и срыву когерентного состояния фаз. Последнее неизбежно приведет к срыву колебательного процесса, и в таком случае рассматриваемая модель неприменима. Иными словами, эффект модуляции состава твердого раствора реализуется лишь при совпадении множества факторов, и проявляется не во всех случаях, когда ростовая система находится вблизи границы спинодального распада. Поэтому эффект модуляции состава следует признать эффектом, который должен проявляться достаточно редко при практической реализации процесса получения твердых растворов.

Согласно экспериментальным результатам [1–4] концентрационные профили компонентов в эффекте модуляции состава имеют ярко выраженную прямоугольную форму. При этом протяженности каждой из полувольт колебаний приблизительно одинаковы. Согласно выполненным расчетам, в материале образуются достаточно протяженные концентрационные домены, которые разделены относительно тонкими стенками. Такой результат соответствует существующим теоретическим представлениям о доменной

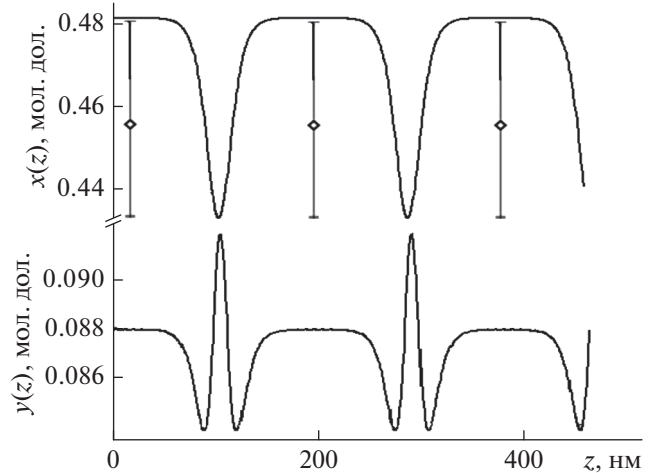


Рис. 4. Распределение состава x, y по слою твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_1$, когерентно сопряженного с подложкой InP (111), и полученного при температуре 873 К. $\mu_1 = -2700$ Дж/моль, $\mu_2 = -3200$ Дж/моль; усредненные составы $\bar{x} = 0.472$ мол. дол.; $\bar{y} = 0.1089$ мол. дол.; начальные составы $x_0 = 0.480854$ мол. дол., $y_0 = 0.108791$ мол. дол.; среднее несоответствие ПКР в структуре $\Delta\bar{a}/a = -0.390\%$. Экспериментальные данные по амплитуде колебаний состава из [5].

структуре материала после его спинодального распада [12–14]. В этом отношении следует признать наличие противоречия между расчетными представлениями и имеющимися экспериментальными данными о распределении состава материала в различных областях доменной структуры. Высокая “скважность” концентрационных профилей, которая следует из расчетов, представляется все же более близкой к реальности. Действительно, маловероятно, появление доменной структуры, в которой протяженность междоменной стенки и размер самого домена были бы примерно равны. Решение этого вопроса, по-видимому, следует отложить до получения новых экспериментальных результатов и особенно в их взаимосвязи с технологическими режимами синтеза слоев.

Результаты выполненного моделирования показывают, что энергетический резонанс в системе с неизбежными колебаниями состава твердого раствора должен проявляться только тогда, когда термодинамическое состояние системы близко к стационарному состоянию, обозначенному точкой S_2 на рис. 1. Последнее означает, что именно в этой части диаграммы состояния создаются предпочтительные условия для реализации колебательного режима при релаксации распадающейся системы. В этом отношении показательной является выбранная в работе для моделирования система

$Ga_xIn_{1-x}P$, для которой свойственна относительно высокая критическая температура распада, а состав слоя, который удовлетворяет условию изопериодического замещения с GaAs, расположен очень близко по составу ($x = 0.51$ мол. дол.) к вершине купола спинодального распада ($x_{кр} = 0.5$ мол. дол.). Такое стечение термодинамических и кристаллографических свойств системы Ga–In–P, совместно с возможностью технологической реализации процесса синтеза материала в этих условиях, по-видимому, и открыло возможность обнаружения эффекта модуляции состава в материалах этого класса.

Необходимо указать, что спинодальный распад с подобными закономерностями должен протекать и в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}As$ при их изопериодическом осаждении на подложку InP. Косвенным подтверждением высказанным соображениям можно считать неоднократные сообщения о наблюдении модуляции состава четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ с составами близкими к граничной тройной системы Ga–In–As при их осаждении на подложку из InP [2–4]. В этом отношении к проявлению эффекта модуляции состава гетерокомпозиции $Ga_xIn_{1-x}P$ –GaAs и $Ga_xIn_{1-x}As$ –InP являются системами аналогами.

Основные результаты моделирования эффекта модуляции состава в гетероструктуре на основе твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и подложки InP (111) представлены на рис. 4. Среди всех возможных составов материала для расчетов был выбран состав, который является практически изопериодичным с подложкой InP.

Концентрационные профили компонентов твердого раствора в металлической и металлоидной подрешетке структуры сфалерита $x(z)$ и $y(z)$, которые получены в результате расчетов, существенно отличаются от формы, соответствующей гармоническим колебаниям. Их форма в большей степени соответствует прямоугольным импульсам. Поэтому можно утверждать, что расчетный результат рис. 4 иллюстрирует процесс образования в твердой фазе концентрационных доменов. Отметим, что найденные входные параметры для расчетов рис. 4 (представлены в подписи под рис.) в квадрате составов материала располагаются несколько левее точки C_2 , т.е. лежат на поверхности, описывающей резонанс между избыточной энергией смещения, вызывающей распад твердого раствора, и упругой энергией, создаваемой включениями новой фазы. На рис. 4 приведена квазипериодичная структура распределения состава твердого раствора. Сравнение форм колебаний состава позволяет найти различия между параметрами даже соседних концентрационных доменов. Действительно, протяженность полуволны колебания около $U = 1.2$ оказывается несколько

большей, чем, к примеру, полуволны при $U = 2.0$, где $U = \beta^2z$. Необходимо указать, что сложная форма колебательного процесса в металлоидной подрешетке твердой фазы, т.е. сложная форма функции $y(z)$, нашла свое отражение и в сложной форме фазового портрета для изменения этого параметра системы на рис. 2.

Представляет интерес оценка влияния числа компонентов (числа степеней свободы системы) на возможность экспериментального обнаружения эффекта модуляции состава в твердых растворах. Решение такой задачи осуществляли по следующему алгоритму. Для систем $Ga_xIn_{1-x}P$ – подложка GaAs (111) и $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ – подложка InP(111) для их типичных температур кристаллизации определяли условия появления колебательного режима при решении уравнений распада. Системы находились в окрестности фигуративных точек, которые обеспечивают появление в них резонанса между избыточными энергиями. Поиск решений уравнений распада выполняли с моделированием эффекта модуляции состава. После этого температуру в моделируемом процессе изменяли, и фиксировали то ее значение, при котором колебания исчезали. Расчеты показали, что интервал температур, при котором обнаруживается колебательный режим для тройной системы больше, чем для четверной, примерно на 20 К. Это означает, что эффект модуляции состава проще экспериментально обнаружить в тройных системах, чем четверных, когда интервал параметров системы, обеспечивающий эффективный спинодальный распад сужается. В то же время необходимость создания гетероструктур для оптоэлектронных приборов предопределило интенсивные и прецизионные исследования процесса синтеза и свойств твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ изопериодичных к подложке InP. Большое количество высокоточных экспериментов по выращиванию слоев, проведенных в условиях близости ростовой системы к границам термодинамической неустойчивости, по нашему мнению, и позволило экспериментально обнаружить обсуждаемые эффекты для четверной системы. К сказанному необходимо добавить и то, что достаточно часто осаждение твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ проводят при непрерывном охлаждении исходной жидкой фазы [15]. Изменение температуры системы увеличивает вероятность прохождения фигуративной точки в окрестностях области резонанса (точка C_2 в работе) и тем самым реализацию условий возникновения эффекта модуляции состава. Результаты моделирования амплитуд колебаний состава твердого раствора Zn–Cd–Te [7], возникающих при спинодальном распаде приведены на (рис. 5). Диапазон изменения состава выбран таким образом, чтобы он по изотерме пересекал бинадаль и спинодаль системы. На рис. 5 видны

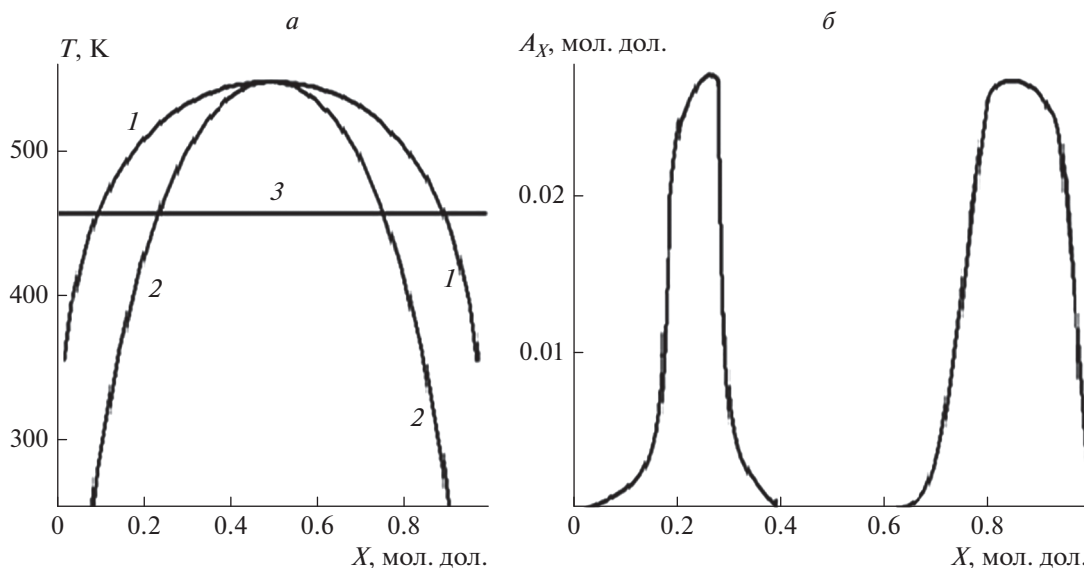


Рис. 5. Низкотемпературный фрагмент фазовой диаграммы Zn–Cd–Te (а) и зависимость амплитуды колебаний A_x (б), возникающих при температуре синтеза материала 450 К, от состава твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$. Кривые 1 и 2 – бинодали и спинопали системы; 3 – анализируемый изотермический разрез диаграммы при 450 К.

области составов твердого раствора, в которых наблюдается энергетический резонанс. Они расположены в области метастабильного состояния твердой фазы в непосредственной близости к спинопальным линиям. Видно, что резонанс реализуется в узком интервале термодинамических параметров процесса синтеза материала. Этот результат подтверждает, что именно резонанс между избыточной энергией смещения компонентов и энергией упругих включений новой фазы ответственен за наблюдаемый экспериментально эффект модуляции состава полупроводниковых твердых растворов. Отклонение фигуративной точки на термодинамической T – x диаграмме состояния от условий, обеспечивающих резонанс, объясняет отсутствие колебаний состава материала даже, когда его синтез осуществляется в области абсолютной неустойчивости.

Появление периодических изменений состава с периодом на уровне десятков нанометров должно быть учтено при формировании сверхтонких или наноструктур на основе твердых растворов A^3B^5 и A^2B^6 , когда толщины осаждаемых слоев становятся соизмеримыми с периодом модуляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При формировании тройных и четверных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 в условиях симбатного изменения параметров синтеза вблизи когерентной спинопали обнаружен колебательный характер энергетического взаимодействия компонентов, приводящий к резкому возрастанию амплитуды колебаний со-

става твердых растворов, названный нами модуляционным резонансом. В рамках модели простых растворов с использованием уравнений распада Кана–Хилларда установлены интервалы термодинамических параметров этого эффекта (резонанса) для тройных, и четверных твердых растворов. При отклонении от установленных значений имеет место срыв колебательного процесса, ответственного за модуляцию состава синтезируемого материала, а релаксация системы к равновесному состоянию проходит по затухающим функциям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов С.К., Бондаренко Л.А., Кузнецов В.В., Петров А.С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 628; Maximov S.K., Bondarenko L.A., Kuznetsov V.V., Petrov A.S. // Phys. Solid State. 1982. V. 24. No. 2. P. 628.
2. Ouillec M., Launois H., Joncour M.C. // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. 1–2. P. 238.
3. Mahajan S., Dutt B.V., Temkin H. et al. // J. Crystal Growth. 1984. V. 68. P. 589.
4. Берт Н.А., Вавилова Л.С., Ипатова И.П. // ФТП. 1999. Т. 33. С. 544. // Bert N.A., Vavilova L.S., Ipatova I.P. et al. // Semiconductors. 1999. V. 33. P. 510.
5. Ipatova I.P., Malyshkin V.G., Shchukin V.A. // Phil. Mag. B. 1994. V. 70. No. 3. P. 557.
6. Moskvina P., Skurativskiy S., Kravchenko O. et al. // J. Crystal Growth. 2019. V. 510. P. 40.
7. Moskvina P., Skurativskiy S., Sadowski W. et al. // Metall. Mater. Engin. 2021. V. 27. No. 3. P.385.
8. Moskvina P.P., Skurativskiy S.I., Zasuk H.B. et al. // J. Phys. Stud. 2020. V. 24. No. 1. P. 1602.

9. *Moskvin P.P., Skurativskiy S.I., Kuznetsov V.V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1400. Art. No. 055025.
10. *Kuznetsov V.V., Moskvin P.P., Skurativskiy S.I. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1697. Art. No. 012092.
11. *Moskvin P.P., Skurativskiy S.I., Gromovyi O.A. et al.* // Metallurg. Mater. Engin. 2021. V. 25. P. 1601.
12. *Cahn J.W.* // Acta Metallurgica. 1961. V. 9. P. 81.
13. *Cahn J.W., Hillard J.E.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
14. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 383 с.
15. *Кузнецов В.В., Москвин П.П.* Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. Санкт-Петербург: Лань, 2019. 376 с.
16. *Jordan A.S., Piegems M.* // J. Phys. Chem. Sol. 1975. V. 36. P. 329.
17. *Демидович Б.П.* Лекции по математической теории устойчивости. М.: Наука, 1967. 472 с.

Peculiarities of the composition modulation effect during spinodal decay of elastically deformed semiconductor solid solutions under energy resonance conditions

V. V. Kuznetsov^{a, *}, P. P. Moskvin^b, S. I. Skurativskiy^b

^a*Saint-Petersburg State Electrotechnical University, St.-Petersburg, 197022 Russia*

^b*Zhytomyr State Technological University, Zhytomyr, 10005 Ukraine*

**e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru*

The thermodynamic concepts of Cahn–Hilliard are extended to the description of the spinodal decomposition of ternary and quaternary semiconductor solid solutions of the A^3B^5 and A^2B^6 classes. The resulting system of differential equations is used to describe the effect of composition modulation found in the synthesis of heterostructures based on A^3B^5 and A^2B^6 solid solutions. The ranges of thermodynamic parameters of the growth system are revealed, in which the effect of modulation of the composition of solid solutions should be observed.