

## РАЗВИТИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА ПРИ ПОСЛОЙНОМ РОСТЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

В. Г. Малышкин, В. А. Щукин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 9 июля 1993 г. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Изучалась возможность образования и последующего развития флуктуаций состава при послойном росте эпитаксиальной пленки с учетом упругого взаимодействия. Показано, что при послойном росте твердого раствора возникает кинетическая неустойчивость, при которой дальнедействующие упругие напряжения способствуют возникновению и последующему усилению пространственной модуляции состава. Этим кинетическая неустойчивость принципиально отличается от термодинамической неустойчивости, при которой упругие напряжения могли только стабилизировать твердый раствор. Показано, что для существования кинетической неустойчивости достаточно диффузии в очень тонком приповерхностном слое толщиной всего один-два монослоя. Аналитически найдена температура кинетической неустойчивости  $T_c^k$ , которая больше термодинамической критической температуры спинодального распада  $T_c^0$ , вычисленной без учета упругой энергии. Найдена эволюция профиля твердого раствора в процессе роста эпитаксиального слоя. Показано, что при  $T < T_c^k$  происходит экспоненциальное усиление неоднородностей состава по мере увеличения толщины эпитаксиального слоя  $h$ . Найденная  $T_c^k$  позволяет объяснить ряд экспериментов, в которых наблюдались неустойчивости при высоких температурах, когда твердый раствор должен быть термодинамически стабилен.

### 1. Введение

Широко известно явление несмешиваемости полупроводников  $A^{III}B^V$  в определенной области температур и составов, экспериментально наблюдавшееся в многочисленных работах, например [1-12]. Это говорит о наличии неустойчивости при выражении твердых растворов. Принципиально возможны два различных механизма неустойчивости: термодинамический и кинетический. Термодинамический тип неустойчивости обусловлен тем, что твердый раствор с неоднородным распределением состава может иметь меньшую свободную энергию, чем однородный твердый раствор. В связи с этим твердый раствор неустойчив относительно спонтанного разделения на фазы. Эта неустойчивость твердых растворов полупроводников  $A^{III}B^V$  изучалась теоретически в ряде работ [13-15]. Авторы этих работ распространили термодинамическую теорию спинодального распада, развитую Каном [16, 17] для металлических сплавов, на тройные и четверные твердые растворы полупроводников  $A^{III}B^V$ . Были рассчитаны термодинамические критические температуры  $T_c^0$  (ниже которой твердый раствор термодинамически неустойчив). Характерная  $T_c^0$  составляет  $\sim 1000$  К для тройных и  $\sim 1500$  К для четверных твердых растворов.

Затем в [18], а также в [19, 20] была учтена наряду с химической и упругая энергия системы. Упругая энергия возникает вследствие требования когерентного (бездислокационного) сопряжения разделяющихся фаз. В [18] использована в

расчетах упругая энергия тонкой пленки на подложке, а в [19, 20] — объемная энергия Кана [21], относящаяся к случаю распада в объемном образце. Результат работ [18–20] состоит в том, что упругая энергия полностью стабилизирует твердый раствор, подавляя химическую тенденцию к распаду. При учете объемной упругой энергии критическая температура термодинамической неустойчивости  $T_c^b$  снижается почти до 0 К.

В большинстве случаев твердые растворы полупроводников  $A^{III}B^V$  выращивают в виде эпитаксиального слоя на подложке. Эксперименты показывают, что распад неустойчивого твердого раствора ведет к образованию структуры с модуляцией состава. Такие структуры с характерным периодом 5–200 нм наблюдались методом трансмиссионной электронной микроскопии (TEM) в образцах, выращенных методами эпитаксии жидкофазной (LPE) [5–9, 12], газофазной ( $\nu$ PE) [10], газофазной из металл-органических соединений (MOCVD) [11] и молекулярно-пучковой (MBE) [12].

Для учета этих явлений Глас [22] рассмотрел эпитаксиальный слой твердого раствора на подложке с модуляцией состава вдоль поверхности. Упругие напряжения изучались в приближении упругоизотропной среды. Модуляция считалась одинаковой по всей толщине эпитаксиального слоя. Было показано, что упругая энергия в этом случае составляет примерно 0.45 от объемной упругой энергии, а оптимальный период модуляции по порядку величины равен толщине эпитаксиального слоя  $h$ .

Из термодинамической теории спинодального распада Кана [21] известна важность упругой анизотропии. Даже в случае кубической симметрии упругая среда является анизотропной. Анизотропия упругих модулей в этом случае определяется параметром анизотропии

$$\Delta = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{44}} \quad (1)$$

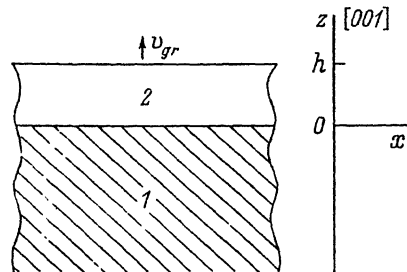
( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  — упругие модули в обозначении Фойгта). Теория концентрационно-модулированных структур для объемных металлических сплавов была разработана Хачатуряном [23]. В [23] показано, что ориентация модулированных структур в объемных металлических сплавах определяется параметром анизотропии (1). Модуляция состава происходит вдоль оси наилегчайшего сжатия. В случае  $\Delta < 0$  — это направление [100] и эквивалентные. Аналогичные результаты были получены в [24, 25] для твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$  и  $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$ . Ситуация  $\Delta < 0$  реализуется для всех  $A^{III}B^V$ . Эксперименты на  $In_xGa_{1-x}P$  [11] и  $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$  [12] также показали сильную зависимость профиля модуляции от ориентации подложки. Поэтому весьма важным является учет упругой анизотропии.

Кроме того, в [22] рассматривались лишь модуляции, одинаковые по всей толщине эпитаксиального слоя. В работах [5, 10, 12, 26] отмечалась важность поверхностной диффузии для  $A^{III}B^V$ . Соответственно возникает необходимость рассматривать эпитаксиальные слои, в которых состав модулирован как в плоскости эпитаксиального слоя, так и в направлении роста.

В работе [27] была аналитически решена задача о нахождении профиля состава  $c$  ( $\tau$ ), обеспечивающего наибольший выигрыш в свободной энергии системы «эпитаксиальный слой на [001] подложке». При этом учитывались, во-первых, упругая анизотропия и, во-вторых, изменение состава как в плоскости эпитаксиального слоя, так и в направлении роста. Было показано, что эффективная упругая энергия уменьшена на множитель

$$\frac{c_{11}}{2(c_{11} + c_{12})} \quad (2)$$

Рис. 1. Геометрия системы «эпитаксиальный слой на [001] подложке»: 1 — подложка, 2 — эпитаксиальный слой. Эпитаксиальный слой растет со скоростью  $v_{gr}$ ,  $h = v_{gr}t$ .



по сравнению с объемной упругой энергией. Для соединений  $A^{III}B^V$  этот множитель составляет примерно  $1/3$ . Соответственно критическая поверхностная температура  $T_c^s$  оказывается выше, чем объемная температура  $T_c^v$ . При  $T \sim T_c^s$ ,  $T < T_c^v$  мягкая мода флуктуации состава, ответственная за спинодальный распад, оказывается локализованной вблизи свободной поверхности. Соответствующее этой мягкой моде пространственное распределение состава имеет вид

$$\delta c(r) = \delta c^{(0)} \sin(k_1 x) \exp\left(-\frac{h-z}{l}\right), \quad l = \frac{1}{k_1}, \quad z < h \quad (3)$$

$[\delta c(r) = c(r) - \bar{c}]$ , где ось  $x$  направлена вдоль оси [100] подложки, при этом неустойчивыми оказываются все коротковолновые модуляции, для которых  $k_1 \geq \approx (3/h)$ .

Однако подобное термодинамическое рассмотрение подразумевает, что диффузия в твердом растворе происходит во всем объеме эпитаксиальной пленки и может создавать профиль состава, соответствующий абсолютному минимуму свободной энергии системы. Такая ситуация могла бы иметь место в очень тонких слоях (порядка нескольких монослоев) при достаточно высоких температурах. В большинстве реальных экспериментов диффузия атомов существенна только в очень тонком приповерхностном слое, не более чем в несколько монослоев, а в остальной части образца диффузия «заморожена». При эпитаксиальном росте в условиях спинодального распада первоначальное разделение фаз происходит в нескольких первых монослоях растущего твердого раствора. При последующей послойной эпитаксии новые слои твердого раствора вырастают на кристалле, в котором уже имеется модуляция состава. При этом пространственное распределение состава оказывается замороженным везде, кроме тонкой приповерхностной области (порядка нескольких монослоев). Имеющаяся в этой области диффузия стремится привести свободную энергию к условному минимуму, соответствующему замороженному составу в глубине уже выращенного эпитаксиального слоя.

В настоящей работе рассмотрены кинетические неустойчивости твердого раствора по отношению к разделению фаз, возникающие при послойном росте. Рассматривается ситуация, когда из вакуума на [001]-ориентированную подложку падает и осаждается на ней твердый раствор  $A_{1-c}B_cC$  (рис. 1). Интенсивность потока, летящего к поверхности, равна  $J$ . За счет прихода вещества из вакуума свободная поверхность движется со скоростью  $v_{gr}$ ,

$$v_{gr} = \frac{Ja^3}{\nu}, \quad h = v_{gr}t. \quad (4)$$

Здесь  $a$  — постоянная решетки,  $\nu$  — число атомов в элементарной ячейке объемом  $a^3$ .

В работе изучаются возникновение и последующее развитие неоднородностей состава  $\delta c$  твердого раствора  $A_{1-c}B_cC$ . Считается, что толщина эпитаксиальной пленки  $h$  уже много больше, чем характерный масштаб неоднородности состава.

Показано, что после спойного роста твердого раствора возникает кинетическая неустойчивость, при которой упругие напряжения способствуют возникновению и последующему усилению пространственной модуляции состава. Этим кинетическая неустойчивость принципиально отличается от термодинамической неустойчивости, при которой упругие напряжения могли только стабилизировать твердый раствор. Показано, что для существования кинетической неустойчивости достаточно диффузии в очень тонком приповерхностном слое, толщиной всего в один-два монослоя.

Аналитически найдена температура кинетической неустойчивости  $T_c^k$ , которая больше термодинамической критической температуры спинодального распада  $T_c^0$ , вычисленной без учета упругой энергии.

Найдена эволюция профиля твердого раствора в процессе роста эпитаксиального слоя

$$\delta c(r) = \delta c^{(0)} \sin(k_n x) \exp\left(\frac{h(t)}{l}\right) \exp\left(-\frac{h-z}{l}\right), \quad z < h(t) \quad (5)$$

[здесь  $h(t) = h$  — растущая во времени толщина эпитаксиального слоя]. Формула (5) описывает эволюцию на начальных стадиях эпитаксиального роста. При дальнейшем росте экспоненциальное усиление ограничивается нелинейными эффектами. Данный механизм объясняет большую амплитуду пространственных модуляций вблизи поверхности по сравнению с амплитудой модуляций в глубине эпитаксиального слоя.

## 2. Основные уравнения кинетической теории спинодального распада

Для описания эволюции профиля состава твердого раствора в процессе роста воспользуемся уравнением Ланжевена [28-34]:

$$\frac{\partial \delta c(r)}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \left( D(r) \nabla \frac{\delta F}{\delta c(r)} \right) + \eta(t, r), \quad (6)$$

где  $F$  — свободная энергия системы,  $D(r)$  — коэффициент диффузии, он отличен от нуля только в очень тонком приповерхностном слое (порядка нескольких монослоев);  $\eta(t, r)$  — случайный шум, зависящий от типа эпитаксии и режима роста. Первое слагаемое в правой части уравнения (6) описывает тенденцию системы к уменьшению свободной энергии, которая включает химическую и упругую энергии. В силу условия сохранения числа частиц,

$$\int \delta c(r) d^3 r = 0 \quad (7)$$

слагаемое вида  $-\Gamma (\delta F / \delta c(r))$  в правой части уравнения (6) присутствовать не может и релаксация происходит тем медленней, чем меньше градиенты от  $\delta F / \delta c(r)$  (см. [35]).

Изменение свободной энергии системы «эпитаксиальный слой на подложке»  $\delta F$  за счет образования флуктуации состава  $\delta c$  содержит (см. [27]) локальный и нелокальный вклады в химическую энергию [23, 36], а также упругую энергию.

$$\delta F = \int \{f[c(r)] - f(\bar{c})\} d^3 r + \quad (8a)$$

$$+ \int \kappa_1(c) [\nabla c(r)]^2 d^3 r - \int \kappa_2(c) \nabla^2 c(r) d^3 r + \quad (8b)$$

$$+ F_{el}. \quad (8в)$$

Слагаемое (8а) — локальная часть химической энергии, слагаемое (8б) — нелокальная часть химической энергии,  $F_{el}$  — упругая энергия, она возникает вследствие зависимости от состава равновесной постоянной решетки твердого раствора  $a$ ,  $a = a(c)$ . Для простоты мы считаем, что постоянная решетки  $a$  зависит от состава линейно,  $a(r) = a + (\partial a / \partial c) \delta c(r)$  (правило Вегарда).

Мы будем рассматривать только достаточно длинноволновые флуктуации с масштабом, много большим постоянной решетки,

$$k_1 \ll \frac{1}{a}. \quad (9)$$

При этом нелокальный вклад в изменение химической энергии (8б) имеет порядок  $(\kappa/a^2) (k_1 a)^2$ . Поскольку величина  $\kappa/a^2$  имеет порядок атомной энергии, то слагаемое (8б) мало по сравнению с (8а) и (8в) в меру условия (9).

Для того чтобы записать упругую энергию, обусловленную дальнедействующими упругими напряжениями, представим флуктуацию состава  $\delta c(r)$  в виде суперпозиции статических концентрационных волн

$$\delta c(r) = \int \int \frac{d^2 k_1}{(2\pi)^2} \delta c(k_1; z) \exp[i(k_x x + k_y y)]. \quad (10)$$

Тогда упругая энергия системы запишется в виде квадратичного функционала от  $\delta c(k_1; z)$  [27]

$$F_e = \frac{S}{2} \int \int \frac{d^2 k_1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^h dz \int_{-\infty}^h dz' \delta c^*(k_1; z) B_{el}(k_1; z', z) \delta c(k_1; z'). \quad (11)$$

Интегральное ядро  $B_{el}(k_1; z', z)$  эрмитово

$$B_{el}(k_1; z', z) = B_{el}^*(k_1; z, z'). \quad (12)$$

Интегральное ядро  $B_{el}(k_1; z', z)$  содержит локальную и нелокальную части

$$B_{el}(k_1; z', z) = B_{el}^l(k_1; z', z) + B_{el}^{nl}(k_1; z', z), \quad (13)$$

$$B_{el}^l(k_1; z', z) = B_0 \delta(z - z'), \quad (14)$$

$$B_{el}^{nl}(k_1; z', z) = \sum_{s=1}^3 C_s(\vartheta) k_1 \exp(-\alpha_s k_1 |z - z'|) + \\ + \sum_{s=1}^3 \sum_{s'=1}^3 D_{ss'}(\vartheta) k_1 \exp[-\alpha_s k_1 (h - z)] \exp[-\alpha_{s'} k_1 (h - z')]. \quad (15)$$

Здесь  $\vartheta$  — угол в плоскости между вектором  $k_1$  и направлением [100],  $\sin 2\vartheta = -2k_x k_y / |k_1|^2$ . Три безразмерных коэффициента  $\alpha_s$  ( $s = 1, 2, 3$ ) описывают затухание статических аналогов рэлеевских волн (см. [37]), генерируемых флуктуацией состава  $\delta c(r)$ . Эти коэффициенты находятся из решения дисперсионного уравнения

$$\det \|\lambda_{ijlm} q_j q_l\| = 0 \quad (16)$$

относительно переменной  $\alpha = \frac{-iq_z}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}$ , где  $\lambda_{ijlm}$  — тензор упругих модулей.

Следующее из (16) бикубическое уравнение для  $\alpha$  приведено в [38]. В формулу (15) входят решения  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , для которых  $\text{Re}(\alpha_s) > 0$ . Коэффициенты  $B_0, C_s(\vartheta), D_{ss}(\vartheta)$  выражаются через найденную в [38] функцию Грина уравнений теории упругости для полубесконечной среды кубической симметрии. Для произвольных  $\vartheta$  эти коэффициенты приведены в [27]. В Приложении А данной работы эти коэффициенты приведены для наиболее важного случая  $\vartheta = 0$  (направление [100]).

Считая флуктуации состава  $\delta c$  малыми, разложим  $f(c)$  в ряд по степеням  $\delta c$ . Линейные по  $\delta c$  слагаемые исчезают в силу условия сохранения числа атомов (7). Первый не исчезающий член — квадратичный по  $\delta c$ . Выражение (8) принимает вид

$$\delta F = \frac{S}{2} \int \int \frac{d^2 \mathbf{k}_i}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^h dz \int_{-\infty}^h dz' \delta c^*(\mathbf{k}_i; z) \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \delta(z - z') + B_{cl}(\mathbf{k}_i; z', z) \right] \times \delta c(\mathbf{k}_i; z'). \quad (17)$$

Подставим  $\delta F$  из (17) в уравнение Ланжевена (6). Для простоты будем также считать, что диффузия имеет место только внутри каждого монослоя, а диффузия между различными монослоями невозможна. Уравнение Ланжевена (6) примет вид

$$\frac{\partial \delta c(\mathbf{k}_i; z)}{\partial t} = -\frac{1}{T} k_i^2 D(h - z) \left( A_0 \delta c(\mathbf{k}_i; z) + \int_{-\infty}^h dz' B_{cl}^{nc}(\mathbf{k}_i; z', z) \delta c(\mathbf{k}_i; z') \right) + \tilde{\eta}(\mathbf{k}_i; z; t), \quad z < h, \quad h = v_{gr} t, \quad (18)$$

$$A_0 = \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + B_0. \quad (19)$$

К уравнению (18) необходимо написать граничные условия. Заметим, что кроме объемного шума  $\tilde{\eta}(\mathbf{k}_i; z; t)$  имеется также и поверхностный шум. Состав твердого раствора в приходящем потоке осаждаемого вещества флуктуирует. Соответственно возникают флуктуации в граничных условиях к уравнению (18) на свободной границе ( $z = h$ )

$$\delta c(\mathbf{k}_i; z)|_{z=h} = \tilde{\chi}(\mathbf{k}_i; t), \quad h = v_{gr} t. \quad (20)$$

Такие граничные условия означают, что в момент  $t$  на свободной границе  $z = h$  ( $h = v_{gr} t$ ) оседает случайный профиль состава, фурье-компоненты которого равны  $\tilde{\chi}(\mathbf{k}_i; t)$ . Далее этот профиль эволюционирует в соответствии с уравнением Ланжевена (18). В реальных экспериментах именно поверхностный шум  $\chi$  является основным. Роль объемного шума  $\eta$  значительно меньше.

Уравнение Ланжевена (18) вместе с граничными условиями (20) описывает начальную стадию спиноподобного распада.

### 3. Спиноподобный распад как следствие кинетической неустойчивости

Входящий в уравнение (18) коэффициент диффузии  $D(h - z)$  зависит от расстояния до свободной границы  $h - z$ . В большинстве экспериментов коэффициент диффузии реально отличен от 0 только в очень тонкой приповерхностной области. Мы будем считать, что

$$D(h-z) = \begin{cases} D_0, & h-z < l_D, \\ 0, & h-z > l_D. \end{cases} \quad (21)$$

Значение  $l_D$  по порядку величины равно толщине нескольких монослоев. Мы рассматриваем только крупномасштабные неоднородности, поэтому выполняется неравенство

$$k_{\parallel} l_D \ll 1. \quad (22)$$

Каждый осевший монослой эволюционирует, согласно уравнению Ланжевена, в течение непродолжительного времени  $\tau$

$$\tau = \frac{l_D}{v_{gr}}, \quad (23)$$

а затем оказывается замороженным. Таким образом, образуется кинетически равновесный профиль  $\delta c_{eq}(k_{\parallel}; z)$ , который мы и хотим найти. Введем новую переменную  $wc$ , описывающую отклонение флуктуации состава от кинетически равновесного профиля,

$$wc = \delta c - \delta c_{eq} \quad (24)$$

и перепишем уравнение Ланжевена (18) через  $wc$

$$\frac{\partial \tilde{w}c(k_{\parallel}; z)}{\partial t} = -\frac{1}{T} k_{\parallel}^2 D(h-z) \left( A_0 \tilde{w}c(k_{\parallel}; z) + \int_{-\infty}^h dz' B_{cl}^{nl}(k_{\parallel}; z', z) \tilde{w}c(k_{\parallel}; z') \right) + \tilde{\eta}(k_{\parallel}; z; t) + \frac{1}{T} k_{\parallel}^2 D(h-z) G(z). \quad (25)$$

Здесь  $z < h$ ,  $h = v_{gr}$ ,

$$G(z) = A_0 \delta c_{eq}(k_{\parallel}; z) + \int_{-\infty}^h dz' B_{cl}^{nl}(k_{\parallel}; z', z) \delta c_{eq}(k_{\parallel}; z'). \quad (26)$$

Уравнение (25) — неоднородное интегральное уравнение. Источник  $G(z)$  возникает из-за того, что под растущим монослоем имеется «замороженный подвал». Поскольку в глубине эпитаксиального слоя кинетически равновесный профиль уже образовался, то  $\tilde{w}c$ , а с ним и все подинтегральное выражение в интеграле

$\int_{-\infty}^h dz' B_{cl}^{nl}(k_{\parallel}; z', z) \tilde{w}c(k_{\parallel}; z')$  может быть отлично от 0 только в тонкой приповерх-

ностной области толщиной  $l_D$ . Поэтому в уравнении (25) интегральное слагаемое

$\int_{-\infty}^h dz' B_{cl}^{nl}(k_{\parallel}; z', z) \tilde{w}c(k_{\parallel}; z')$  мал по сравнению с  $A_0 \tilde{w}c(k_{\parallel}; z)$  в меру пара-

метра (22) ( $k_{\parallel} l_D \ll 1$ ). Уравнение (25) вместе с граничными условиями (20) теперь записывается в виде

$$\frac{\partial \tilde{w}c(k_{\parallel}; z)}{\partial t} = -\frac{1}{T} k_{\parallel}^2 D_0 A_0 \tilde{w}c(k_{\parallel}; z) + \tilde{\eta}(k_{\parallel}; z; t) + \frac{1}{T} k_{\parallel}^2 D_0 G(z), \quad z < h, \quad h = v_{gr}, \quad (27)$$

$$\tilde{w}c(k_{\parallel}; z)|_{z=h} = \tilde{\chi}(k_{\parallel}; t) - \delta c_{eq}(k_{\parallel}; z)|_{z=h}. \quad (28)$$

Уравнение (27) двумерное уравнение диффузии с источником. Эффективный коэффициент диффузии  $D_0 A_0 / T$  положителен, если  $A_0 > 0$ . Коэффициент  $A_0$  из (19) обращается в 0 при  $T = T_c^b$ . При  $T > T_c^b$   $A_0 > 0$ .

Далее нас будут интересовать температуры, значительно большие, чем  $T_c^b$ , именно температуры, при которых коэффициент  $A_0$  велик. Поэтому диффузионное время  $\tau_D$

$$\tau_D = \frac{T}{k_{\parallel}^2 D_0 A_0}, \quad (29)$$

весьма мал. Мы будем считать, что диффузионное время  $\tau_D$  значительно меньше, чем  $\tau$  из (23)

$$\tau_D < \tau. \quad (30)$$

Это означает, что равновесие в тонком приповерхностном слое толщиной  $l_D$  успевает установиться прежде, чем вырастет следующий слой.

В случае малых  $l_0$  является важным учет поверхностной реконструкции на свободной границе. Поверхностная реконструкция фактически не меняет уравнения (27). Она может привести к изменению величины  $A_0$ , которая в этом случае может стать разной для разных направлений  $k_{\parallel}$ . Однако даже если  $A_0$  изменится в несколько раз, то это будет существенно при нарушении условия (30).

Пусть сперва источник  $G(z)$  отсутствует. Тогда отклонение  $w$  от кинетически равновесного профиля ( $w_c = 0$ ) описывается уравнением диффузии с флуктуирующими граничными условиями (шум  $\chi$ ) и слабым флуктуирующим источником (шум  $\eta$ ). Влияние шумов тем больше, чем больше диффузионное время  $\tau_D$ . В окрестности  $T_c^b$  коэффициент  $A_0$  мал и диффузионное время (29)  $\tau_D$  велико. Чем ближе температура к  $T_c^b$ , тем сильнее влияние шумов. В случае достаточно высоких температур любое отклонение  $w$  от кинетически равновесного профиля ( $w_c = 0$ ), в том числе и (28), затухает за весьма короткое время  $\tau_D$ . Поэтому поверхностный шум  $\chi$  несуществен при малых  $\tau_D$ . При малых  $\tau_D$  объемный шум  $\eta$  также несуществен, поскольку его амплитуда мала, а эффективный коэффициент диффузии  $D_0 A_0 / T$  велик.

Шумы  $\eta$  и  $\chi$  важны только при температурах, близких к  $T_c^b$ .

Таким образом, в случае

$$G(z) = 0 \quad (31)$$

любые флуктуации  $w = \delta c - \delta c_{\text{eq}}$  затухают за время  $\tau_D$  из (29). Это означает, что профиль  $\delta c$  стремится к кинетически равновесному профилю  $\delta c_{\text{eq}}$ . При этом шумы (как объемный, так и поверхностный) совершенно несущественны.

Сам же кинетически равновесный профиль  $\delta c_{\text{eq}}$  находится из условия обращения в 0  $G(z)$  (21). В силу зависимости коэффициента диффузии  $D(h-z)$  от расстояния до свободной границы  $(h-z)$  вида (21)  $G(z)$  достаточно обратить в 0 только в приповерхностной области толщиной  $l_D$ . Характерный масштаб изменения  $G(z)$  из (26) это  $1/k_{\parallel}$ , поэтому в силу (22) уравнение

$$G(z)|_{z=h} = 0 \quad (32)$$

эквивалентно уравнению (31) с точностью до малого параметра  $k_{\parallel} l_D$ .

Будем искать  $\delta c_{\text{eq}}(k_{\parallel}; z)$  в виде

$$\delta c_{\text{eq}}(k_{\parallel}; z) = \delta c_{k_{\parallel}}^0 \exp[-\gamma k_{\parallel}(h-z)] \exp(+\gamma k_{\parallel} h). \quad (33)$$



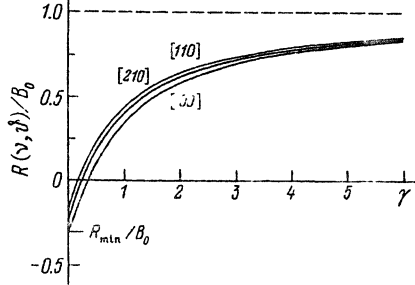


Рис. 2. Зависимость эффективной упругой энергии для кинетических флуктуаций  $R(\gamma, \theta)$  (35) от безразмерного декремента нарастания  $\gamma$  (45) для трех направлений  $k_i$ :  $k_i \parallel [100]$  ( $\vartheta = 0$ ),  $k_i \parallel [210]$  ( $\vartheta = 63.4^\circ$ ),  $k_i \parallel [100]$  ( $\vartheta = 45^\circ$ ). Видно, что при малых  $\gamma$   $R < 0$ . Это означает, что возможны случаи, когда нелокальное упругое взаимодействие способствует нарастанию кинетических флуктуаций. При достаточно больших  $\gamma$   $R > 0$ , например  $R(\gamma = 1, \vartheta = 0) = \frac{c_{11}}{2(c_{11} + c_{12})} B_0$ . Кинетическая критическая

температура  $T_c^k$  (37) определяется эффективной упругой энергией  $R_{\min}$ ,  $R_{\min} = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} B_0$ .

Подставив (33) в (32) и выражая  $G(z)$  через  $\delta c_{eq}(k_i; z)$ ,  $\alpha_s$ ,  $B_0$ ,  $C_s(\vartheta)$  и  $D_{ss'}(\vartheta)$ , получим уравнение для безразмерного показателя  $\gamma$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + R(\gamma, \vartheta) = 0, \quad (34)$$

где

$$R(\gamma, \vartheta) = B_0 + \sum_{s=1}^3 \frac{C_s(\vartheta)}{\gamma + \alpha_s} + \sum_{s=1}^3 \sum_{s'=1}^3 \frac{D_{ss'}(\vartheta)}{\gamma + \alpha_{s'}}. \quad (35)$$

Величина  $R(\gamma, \vartheta)$  играет роль эффективной упругой энергии в случае кинетических флуктуаций. Уравнение (34) дает нам связь температуры  $T$  и показателя  $\gamma$ . Если при температуре  $T$  показатель  $\gamma > 0$ , то кинетические флуктуации нарастают, если  $\gamma < 0$ , то флуктуации затухают. Условие

$$\gamma = 0 \quad (36)$$

определяет кинетическую критическую температуру  $T_c^k$ , которая находится из уравнения

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + R_{\min} = 0, \quad (37)$$

где

$$R_{\min} = \min_{\vartheta} R(\gamma, \vartheta) |_{\gamma=0}. \quad (38)$$

Здесь  $R_{\min}$  — минимальное по всем направлениям  $k_i$  значение  $R(\gamma, \vartheta)$  из (35) при  $\gamma = 0$ . Зависимости  $R(\gamma, \vartheta)$  для трех направлений  $k_i$   $[100]$  ( $\vartheta = 0$ ),  $[210]$  ( $\vartheta = 63.4^\circ$ ) и  $[110]$  ( $\vartheta = 45^\circ$ ) приведены на рис. 2. Упругие модули здесь взяты из [42] для  $\text{GaAs}_{1-c}\text{Sb}_c$ , (для других соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  получаются качественно такие же результаты). При любом  $\gamma$  минимальное значение  $R(\gamma, \vartheta)$  достигается, если  $k_i \parallel [100]$  ( $\vartheta = 0$ ) или  $[010]$  ( $\vartheta = 90^\circ$ ). Это означает, что кинетически наиболее неустойчивыми являются модуляции состава вдоль оси  $[100]$  (или  $[010]$ ). Именно они будут прежде всего развиваться в процессе эпитаксиального роста.

Подставив (35) в (38), найдем  $R_{\min}$

$$R_{\min} = -B_0 \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} < 0. \quad (39)$$

Очень важно, что  $R_{\min} < 0$ . Это означает, что нелокальное упругое взаимодействие способствует зарождению и развитию кинетических неустойчивостей. Критическая температура  $T_c^k$  определяется из уравнения

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} - B_0 \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} = 0. \quad (40)$$

Кинетическая критическая температура  $T_c^k$  выше, чем термодинамическая критическая температура  $T_c^0$ , вычисленная без учета упругой энергии [16, 17] из уравнения

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = 0. \quad (41)$$

Это принципиальное отличие кинетической неустойчивости от термодинамической, когда упругая энергия могла только снизить  $T_c^0$ .

Для конкретных расчетов возьмем модель регулярных растворов [43, 44] для  $f(c)$  и вычислим  $T_c^k$  для ряда твердых растворов полупроводников  $A^{III}B^V$

$$f(c) = \frac{1}{V_{\text{mole}}} [(1-c)\mu_{AC}^{(0)} + c\mu_{BC}^{(0)} + \Omega c(1-c) + RT[(1-c)\ln(1-c) + c\ln c]]. \quad (42)$$

Критические температуры спиноподальной неустойчивости для твердых растворов полупроводников  $A^{III}B^V$

Соединение	$\Omega_1$ (kcal/mole)	$T_c^0$ , К	$T_c^b$ , К	$T_c^0$ , К	$T_c^k$ , К	$\Omega_2$ (kcal/mole)	* $T_c^k$ , К
GaAs <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>	0.98	246	-40	150	340	0.40	195
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> P	3.60	908	-200	535	1270	3.50	1245
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	2.89	729	-170	430	1030	3.00	1060
InAs <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>	0.58	146	-25	90	205	0.40	160
GaAs <sub>y</sub> Sb <sub>1-y</sub>	3.40	856	-285	465	1215	4.50	1490
InAs <sub>y</sub> Sb <sub>1-y</sub>	2.27	572	-155	340	835	2.25	830
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Sb	1.83	462	-195	240	675	1.90	690

Примечание.  $\Omega_1$  — параметр взаимодействия, соответствующий модели DLP delta-lattice parameter [14, 19]. Значение  $\Omega_1$  не приведено в [14, 19], оно вычислено как  $\Omega_1 = 2RT_c^0$ .  $T_c^0$  — термодинамическая критическая температура спиноподальной неустойчивости, вычисленная без учета упругой энергии. Величины  $T_c^0$  взяты из [14], за исключением  $T_c^0$  для In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, взятой из [19].  $T_c^b$  — найденная в [19] термодинамическая критическая температура спиноподальной неустойчивости с учетом объемной упругой энергии. Отрицательные значения  $T_c^b$  означают, что твердые растворы устойчивы при любых температурах. Величины  $T_c^b$  вычислены по формуле (6) работы [19].  $T_c^0$  — термодинамическая критическая температура спиноподальной неустойчивости для эпитаксиальной пленки на подложке [001], вычисленная в работе [27]. Эффективная упругая энергия в этом случае уменьшена на множитель (2) по сравнению с упругой энергией в случае объемного образца.  $T_c^k$  — кинетическая критическая температура спиноподальной неустойчивости для эпитаксиальной пленки на подложке [001], вычисленная по формуле (43) настоящей работы с параметром взаимодействия  $\Omega_1$  из [14, 19].  $\Omega_2$  — параметр взаимодействия, соответствующий модели регулярных растворов, взятый из работы [46]. \*  $T_c^k$  — кинетическая критическая температура спиноподальной неустойчивости для эпитаксиальной пленки на подложке [001], вычисленная по формуле (43) настоящей работы с параметром взаимодействия  $\Omega_2$  из [46].

Здесь  $\mu_{AC}^{(0)}$  и  $\mu_{BC}^{(0)}$  — химические потенциалы одного моля чистых бинарных соединений,  $\Omega$  — параметр взаимодействия, связанный с положительной энтальпией образования тройного твердого раствора;  $\mathcal{R}$  — газовая постоянная,  $V_{\text{mole}}$  — молярный объем.

Подставив  $f(c)$  из (42) в уравнение (40), получим выражение для  $T_c^k$

$$T_c^k = \frac{1}{2\mathcal{R}} \left[ \Omega + (c_{11} + 2c_{12}) \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} V_{\text{mole}} \left( \frac{a_{AC} - a_{BC}}{a} \right)^2 \right], \quad (43)$$

где  $a_{AC}$  и  $a_{BC}$  — равновесные постоянные решетки чистых бинарных соединений. Рассчитанные по формуле (43) критические температуры для ряда твердых растворов приведены в таблице.

#### 4. Обсуждение результатов

Подставив  $T$  и  $k_{\parallel}$  [100] в уравнение (34), найдем  $\gamma$  и получим кинетически равновесный профиль

$$\delta c(r) = \delta c^{(0)} \sin(k_{\parallel} x) \exp(-\gamma k_{\parallel} (h - z)) \exp(+\gamma k_{\parallel} h), \quad k_{\parallel} \parallel [100], \quad h = \nu_{gr}. \quad (44)$$

Профиль (44) отвечает экспоненциальному усилению амплитуды флуктуации по мере роста твердого раствора (по мере увеличения  $h$ ). Длина нарастания  $l$  равна

$$l = \frac{1}{\gamma k_{\parallel}}. \quad (45)$$

При  $T = T_c^k$ ,  $\gamma = 0$  и  $l = \infty$ , при  $T < T_c^k$ ,  $\gamma > 0$  и в процессе роста (по мере увеличения  $h$ ) флуктуации экспоненциально нарастают на длине  $l$ . Такое нарастание происходит на начальных стадиях эпитаксиального роста. При дальнейшем росте экспоненциальное усиление ограничивается нелинейными слагаемыми в уравнении Ланжевена (6), когда становится неправомерным учет только двух первых членов ряда в разложении плотности химической энергии  $f(c)$  (8а) по степеням  $\delta c$ .

В работе показано, что для существования кинетического механизма нарастания флуктуаций достаточно диффузии в очень тонком приповерхностном слое толщиной всего один-два монослоя.

Показано, что как поверхностный, так и объемный шум, совершенно незначительны, причем даже вблизи  $T_c^k$ . Это связано с тем, что шум, имеющие локальный характер, не влияют на флуктуации, развивающиеся только благодаря нелокальному взаимодействию.

Данный механизм развития флуктуаций также объясняет большую амплитуду пространственной модуляции состава вблизи поверхности по сравнению с амплитудой модуляции в глубине эпитаксиального слоя.

Кинетическая критическая температура  $T_c^k$  выше, чем термодинамическая критическая температура  $T_c^0$ , вычисленная без учета упругой энергии [16, 17],

$$T_c^k = T_c^0 + (T_c^0 - T_c^0) \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}. \quad (46)$$

$T_c^0$  — критическая температура термодинамической неустойчивости, вычисленная с учетом объемной упругой энергии [21, 23, 45]. Высокая критическая температура  $T_c^k$  позволяет объяснить ряд экспериментов, в которых наблюдались не-

устойчивости при высоких температурах, когда твердый раствор должен быть термодинамически стабилен.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Маслову за внимательное прочтение рукописи и ряд полезных замечаний.

The work was supported, in part, by the Soros Foundation Grant awarded by the American Physical Society

Приложение А

В [27] приведены входящие в интегральное ядро  $R_{el}(k_{||}; z', z)$  (13) коэффициенты  $B_0$ ,  $C_s(\vartheta)$ ,  $D_{ss'}(\vartheta)$ , а также связь  $B_{el}(k_{||}; z', z)$  с функцией Грина уравнений теории упругости для полубесконечной среды кубической симметрии [38].

Здесь мы приведем коэффициент  $B_0$ , а коэффициенты  $C_s(\vartheta)$  и  $D_{ss'}(\vartheta)$  приведем только для наиболее важного случая  $\vartheta = 0$  (направление [100])

$$B_0 = (c_{11} + 2c_{12}) \left( \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \right)^2 \frac{2(c_{11} - c_{12})}{c_{11}}, \quad (A1)$$

$$C_1(\vartheta = 0) = -(c_{11} + 2c_{12}) \left( \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \right)^2 \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) \Delta}{2c_{11}^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)} \alpha_1, \quad (A2)$$

$$D_{11}(\vartheta = 0) = -(c_{11} + 2c_{12}) \left( \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \right)^2 \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{2c_{11}(c_{11} + c_{12})} \alpha_1, \quad (A3)$$

$$D_{12}(\vartheta = 0) = -(c_{11} + 2c_{12}) \left( \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \right)^2 \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{c_{11}(c_{11} + c_{12})} \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad (A4)$$

$$C_3(\vartheta = 0) = D_{13}(\vartheta = 0) = D_{23}(\vartheta = 0) = D_{31}(\vartheta = 0) = D_{32}(\vartheta = 0) = D_{33}(\vartheta = 0) = 0, \quad (A5)$$

$$C_2(\vartheta) = C_1^*(\vartheta), \quad D_{21}(\vartheta) = D_{12}^*(\vartheta), \quad D_{22}(\vartheta) = D_{11}^*(\vartheta). \quad (A6)$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

\*E-mail: shchukin@ton. pti. spb. su

- [1] E. K. Muller, J. L. Richards. J. Appl. Phys., 35, 1233 (1964).
- [2] M. F. Grattan, J. C. Wooley. J. Electronic Mater., 2, 455 (1973).
- [3] K. Nakjima, K. Osamura, K. Yasuda, Y. Murakami. J. Cryst. Growth., 41, 87 (1977).
- [4] R. E. Nahory, M. A. Pollock, D. E. Beebe, J. C. De-Winter, M. Hegems. J. Electrochem. Soc., 125, 1053 (1978).
- [5] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois. Appl. Phys. Lett., 40, 963 (1982).
- [6] F. Glas, M. M. J. Treacy, M. Quillec, H. Launois, J. Physique (Paris), 43, C5-11 (1982).
- [7] S. Mahajan, B. V. Dutt, H. Temkin, R. J. Cava, W. A. Bonner. J. Cryst. Growth., 68, 589 (1984).
- [8] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiya. Japan. J. Appl. Phys., 23, L241 (1984).
- [9] A. G. Norman, G. R. Booker. J. Appl. Phys., 57, 4715 (1985).
- [10] S. N. G. Chu, S. Nakahara, K. E. Strege, W. D. Johnston, Jr., J. Appl. Phys., 57, 4610 (1985).
- [11] O. Ueda, M. Takechi, J. Komeno. Appl. Phys. Lett., 54, 2312 (1989).
- [12] T. L. McDevitt, S. Mahajan, D. E. Laughlin, W. A. Bonner, V. G. Keramidas. Phys. Rev. B, 45, 6614 (1992).

- [13] B. de Cremoux, P. Hirtz, J. Ricciardi. In *GaAs and related compounds 1980*. Ed by H. W. Thim, Institute of Physics Conference Series N 56 (The Institute of Physics, London, 1981), p. 115.
- [14] G. B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth.*, **58**, 194 (1982).
- [15] K. Onabe. *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, L323 (1982).
- [16] J. W. Cahn. *Acta Met.*, **9**, 795 (1961).
- [17] J. W. Cahn. *Trans. Met. Soc.*, **242**, 166 (1967).
- [18] B. de Cremoux. *J. Physique*, **43**, C5-19 (1982).
- [19] G. B. Stringfellow. *J. Electronic Mater.*, **11**, 903 (1982).
- [20] G. B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth.*, **65**, 454 (1983).
- [21] J. W. Cahn. *Acta Met.*, **10**, 179 (1962).
- [22] F. Glas. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3201 (1987).
- [23] А. Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. (1974); A. G. Khachaturyan. Theory of structural transformations in solids. N. Y. (1983).
- [24] I. P. Ipatova. In Proc. of the 20-th Int. Conf. on the Phys. of Semicond, Thessaloniki, August 6—10 (1990). Ed. E. M. Anastassakis, J. D. Joanopoulos. **2**, 913 Singapore; I. P. Ipatova, V. A. Shchukin, V. G. Malyshkin, A. Yu. Maslov, E. Anastassakis. *Sol. St. Commun.*, **78**, 19 (1991).
- [25] И. П. Ипатова, В. Г. Малышкин, А. Ю. Маслов, В. А. Щукин. *ФТП*, **27**, 285 (1993).
- [26] P. M. Petroff, A. Y. Cho, F. K. Reinhart, A. S. Gossard, W. Wiegmann. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 170 (1982).
- [27] I. P. Ipatova, V. G. Malyshkin, V. A. Shchukin. *J. Appl. Phys.*, **74** (1993).
- [28] J. W. Cahn, J. E. Hillard. *J. Chem. Phys.*, **20**, 258 (1958).
- [29] J. W. Cahn, J. E. Hillard. *J. Chem. Phys.*, **31**, 668 (1959).
- [30] J. S. Langer, M. Bar-on, H. D. Miller. *Phys. Rev.*, **A11**, 1417 (1975).
- [31] K. Binder, D. Stauffer. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1006 (1974).
- [32] H. E. Cook. *Acta Metall.*, **18**, 297 (1970).
- [33] G. F. Mazenko, O. T. Valls. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 680 (1987).
- [34] W. Klein. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1462 (1990).
- [35] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. М. (1982).
- [36] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, 1-я часть. М. (1976).
- [37] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория упругости. М. (1987).
- [38] K. Portz, A. A. Maradudin. *Phys. Rev. B*, **16**, 3535 (1977).
- [39] A. L. Roitburd. *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*. **33**, 317. Ed. by H. Ehrenreits, F. Seitz, D. Tarabull. N. Y. (1978).
- [40] М. А. Кривоглаз. Физика металлов и металловедение, **8**, 648 (1959).
- [41] J. D. Eshelby. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **241**, 376 (1957).
- [42] Landolt—Börnstein. 17a (Semiconductors). Ed. O. Madelung, Springer—Verlag, N. Y. (1982).
- [43] M. Ilegems, M. B. Panish. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 409 (1974).
- [44] A. S. Jordan, M. Ilegems. *J. Phys. Chem. Sol.*, **36**, 329 (1975).
- [45] A. G. Khachaturyan. *Phys. St. Sol.* **35**, 119 (1969).
- [46] M. B. Panish, M. Ilegems. *Progress of Solid State Chemistry*. **7**, 39. Ed. by H. Reiss, J. O. McCaldin. N. Y. (1972).

Редактор Л. В. Шаронова