УДК 519.24

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЗАРОДЫШЕОБРАЗАВАНИЯ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СИСТЕМЕ InAssbp при ИХ ОСТВАЛЬДОВСКОМ СОЗРЕВАНИИ

А.К. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет, Армения

a.simonyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 22 мая 2013 г.)

Теоретически проанализированы экспериментальные результаты распределения квантовых точек (КТ) системы InAsSbP по их размерам при разных временах роста. Показано, что в зависимости от времени роста процесс зародышеобразования и созревания КТ контролируется либо кинетикой перехода на границе раздела частица – матрица (распределения Вагнера), либо объемной диффузией (распределения Лифшица–Слезова). Путем сравнения теоретически рассчитанных результатов с экспериментальными данными, оценены скорость реакции на поверхности зернен и коэффициент диффузии адатомов при температуре зародышеобразования T = 550 С.

1. Введение

Как известно, образование новой фазы в процессе диффузионого распада пересыщенных твердых растворов, находящихся в метастабильном состоянии, на начальных стадиях не происходит до тех пор, пока не возникнут зародыши, размеры которых больше некоторого критического [1], т.к. появление поверхности раздела фаз препятствует снижению свободной энергии системы. Поэтому образование зародышей до– и надкритических размеров имеет исключительно флуктуационный характер [2]. На этой стадии пересыщение достаточно велико и остается почти постоянным, причем количество вещества в зародышах мало по сравнению с начальным. На этой стадии раствор еще находится в метастабильном состоянии, т.к. мерой метастабильности является степень пересыщенности раствора.

На поздней стадии, когда критические размеры зародышей становятся большими, а пересышение очень малым, кинетика роста зародышей существенно меняется: из-за макроскопических размеров зародышей флуктуационое возникновение новых зародышей исключено, и определяющую роль приобретает диффузионный массоперенос вещества от частиц меньшего размера к частицам большего размера, а именно, происходит рост более крупных зерн за счет растворения мелких, т.к. равновесная концентрация у поверхности малых зерен больше, чем у больших. Вследствие этого появляется поток растворенного вещества от малых зерен в матрицу и из матрицы к большим. Это обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Этот процесс называется оствальдовским созреванием или коалесценцей. При этом предполагается, что начальная концентрация раствора настолько мала, что выпавшие зерна находятся далеко друг от друга и их непосредственным «взаимодействием» можно пренебречь [3,4].

Так как в системе одновременно могут действовать несколько механизмов диффузии, физическую картину процесса зародышеобразования и созревания КТ в системе определяется функцией распределения по размерам и эволюцией критических и максимальных размеров КТ, что существенно зависит от действующегося механизма диффузии.

В данной работе теоретически проанализированы и интерпретированы результаты распределения квантовых точек системы InAsSbP по их размерам при разных временах роста.

2. Функции распределения по размерам и эволюция критических размеров Последовательная теория оствальдовского созревания [5] впервые была построена в фундаментальной работе [3], для случая, когда зародыши растут лишь за счет объемной диффузии. При этом не учитываются упругие напряжения вокруг зародышей, а их форма считается сферической.

Используя соотношение Гиббса – Томсона и решая уравнение диффузии в стационарном режиме, для изменения радиуса зерна со временем получается [1,3]

$$dr/dt = D\alpha \left(r/r_c - 1 \right) / r^2 , \qquad (1)$$

где D – коэффициент объемной диффузии, $\alpha = 2\sigma vC / kT$, σ – плотность поверхностной энергии, v – объем атома растворенного вещества, $r_c = \alpha/\Delta$ – критический радиус, $\Delta = C - C$ – пересыщение, C и C – средняя и равновесная концентрации раствора, соответственно. Причем концентрация определяется по объемному количеству вещества, растворенного в единице объема раствора.

При таком определении концентрация является безразмерной величиной, а диффузионный поток у поверхности зерна будет совпадать со скоростью изменения его радиуса [1]. Как следует из (1), при $r < r_c$ зерно растет, а при $r > r_c$ – растворяется.

Система уравнений, описывающая диффузионный распад, имеет вид [1,3]

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (fV) = 0, \\ \Delta_0 + q_0 = Q_0 = \Delta + q. \end{cases}$$
⁽²⁾

Первое из этих уравнений есть уравнение непрерывности для функции распределения *f* по размерам, V = dr/dt, а второе уравнение – уравнение сохранения вещества, Q_0 – полное начальное пересыщение, $q = (4\pi/3) \int_0^\infty f(r,t) r^3 dr$ объем выпавших зерен в единице объема раствора [1].

Решая эту систему, в работе [3] получена временная зависимость максимальных и критических размеров зерен и известная асимптотическая (по времени) функция распределения Лифшица–Слезова (Л–С). Оказывается, что асимптотический вид функции распределения не зависит от начального значения, и зависит только от действующего внутри системы механизма диффузии, на что указывают многочисленные работы, приведенные в обзорных статьях [4,6]. При этом изменяется только уравнение (1), а уравнения (2) сохраняют свой вид. Запишем уравнение (1) для разных механизмов диффузии в виде $dr/dt = (A_n/r^n)(r/r_c - 1)$, где n = 1,2,3,4 соответствуют различным механизмам диффузии, когда рост зерна контролируется, соответственно, реакцией на межфазной поверхности (n = 1), объемной диффузией (n = 2), зерноограничной диффузией (n = 3) и диффузией по дислокационной сетке (n = 4). Тогда при решении задачи в рамках теории Л–С или вне ее получаются разные распределения и временные зависимости максимальных и критических размеров.

Безусловно, в системе могут действовать одновременно несколько механизмов диффузии, но из-за математических трудностей не удается исследовать задачу аналитически, поэтому надо исследовать процесс эволюции системы для каждого диффузионного механизма отдельно и выбирать основной механизм массопереноса [6].

В работе [7] максимальное значение r_g определяется из условии максимума функции (dr/dt)/r по r, что дает $r/r_g = (n + 1)/n$ и $r_g = (A_n t (n + 1)/n)^{1/(n + 1)}$. В частности, когда n = 1, то следует что $r_g = \sqrt{2A_1t} r_g$, где $A_1 = 2\sigma vBC /kT$, B - cкорость реакции на поверхности зерна, а при n = 2, $r_g = (1.5A_nt)^{1/3}$, где $A_2 = \alpha$, ко-торые совпадают с известными результатами, полученными в [3,8].

Соответственно, распределение зерен по размерам в каждый момент времени, в безразмерной переменной $u = r/r_g$ имеют вид

$$P_{1}(u) = 1.5e^{3}u(1-u)^{-5} \exp(-3/(1-u)),$$

$$0 < u < 1, P_{1}(u) = 0, u > 1,$$
(5)

(это распределение Вагнера [8]) и

$$P_{2}(u) = 2^{7/3} e u^{2} (u+2)^{-7/3} (1-u)^{-11/3} \exp(-(1-u)),$$

$$u > 1, \ 0 < u < 1, \ P_{2}(u) = 0,$$
(6)

(распределение Л-С [3]).

Число зерен с размером u в интервале du есть P(u)du [1], причем асимптотические законы распределения не зависят от начального (в момент начала стадии коалесценции) распределения.

3. Результаты эксперимента по выращиванию квантовых точек InAsSbP

В работе [9] представлены результаты исследований процесса оствальдовского созревания при выращивании КТ InAsSbP методом жидкофазной эпитаксии на подложках InAs (100). В соответствии с фазовой диаграммой системы InAs–InSb–InP, начальный состав четырехкомпонентной жидкой фазы был выбран таким образом, чтобы относительная разница постоянных решеток смачиваемого слоя и подложки составляла 3% при температуре роста $T = 550^{\circ}$ С.

Из экспериментальных данных, приведенных в работе [9], следует, что КТ достаточно однородно распределены на поверхности подложки, причем области вокруг больших КТ свободны от малых. Как маленькие, так и крупные КТ в основном имеют сферическую форму. Рост КТ осуществлялся в трех временных режимах: $t_1 = 10$ мин, $t_2 = 20$ мин и $t_3 = 30$ мин.

На рис.1 показаны зависимости числа КТ от их диаметра (гистограммы) в трех временных режимах. Число частиц с радиусом r в интервале dr определается как $N(r)dr = P(r/r_g)dr/r_g$. Нормируем N(r)таким образом, чтобы $N_n(r) dr = P(r/r_g) dr$, т.е. $N_n(r) = P(r/r_g)$, следовательно, $N_n(r)$ будет представлять функцию распределения по ра диусу частиц



Рис.1. Гистограммы числа КТ по их диаметрам в трех временных режимах [9].

4. Количественный анализ и интерпретация экспериментальных данных

На рис.2,3 сплошными линиями представлены нормированные распределения Вагнера и Л–С по радиусу КТ, соответственно, а точками – экспериментальные данные. Рисунки а), б) и в) соответствуют разным временным режимам ($t_1 = 10$ мин, $t_2 = 20$ мин и $t_3 = 30$ мин) роста КТ.

Как следует из рис.2а, экспериментальное распределение КТ по их радиусу достаточно хорошо описывается распределением Вагнера, а из рис.3в – распределением Л–С. Это означает, что при малых временах рост КТ контролируется скоростью реакции на поверхности зерна, а при больших временах – объемной диффузией. Из анализа результатов, представленных на рис.2б и 36, можно заключить, что при промежуточных временах одновременно действуют оба механизма роста, причем при больших размерах преобладает скорость реакции на поверхности (рис.2б), а при малых значениях (рис. 36) – объемная диффузия.

Таким образом, если в системе одновременно действуют несколько механизмов массопереноса, то в процессе эволюции система непрерывно будет переходить из одного промежуточного асимптотического состояния в другое и окончательно переходит в наиболее устойчивое асимптотическое состояние, определяемое массопереносом путем объемной диффузии [4], что и наблюдается в эксперименте, описанном в работе [9].

Путем сравнения экспериментальных данных с теоретически рассчитанными, нами оценены численные значения скорости реакции на поверхности зерна и коэффициент объемной диффузии адатомов при выращивании КТ в системе InAsSbP: $B \cong 2.65 \times 10^{-7}$ см/с (рис.2а) и $D \cong 3.17 \times 10^{-12}$ см²/с (рис 3б). Оценка численного значения коэффициента объемной диффузии при промежуточных временах будет не с о в с е м к о р р е к т н о й , т.к., к а к с л е д у е т и з ф о р м у л ы (4), коэффициент объемной диффузии выражается через r_g . Из анализа полученных результатов можно также заключить, что в области больших размеров КТ распределение Л–С не полностью совпадает с экспериментальным распределением. Это, скорее всего, связано с тем, что в теории Л–С функция распределения обрывается в «запирающей» точке ($u_0 = 1$) и, следовательно, становится не применимой в области точки u_0 и за ее пределами.



Рис.2. Теоретическое распределения Вагнера (сплошная кривая) и экспериментальные точки при разных временах роста: $t_1 = 10$ мин (a), $t_2 = 20$ мин (б), $t_3 = 30$ мин (в).

Рис.3. Теоретическое распределения Лифшица– Слезова (сплошная кривая) и экспериментальные точки при разных временах роста: $t_1 = 10$ мин (a), $t_2 = 20$ мин (б), $t_3 = 30$ мин (в).

Хотя экспериментальные функции распределения имеют асимптотически убывающие "хвосты", тем не менее, в рамках теории Л–С нельзя определить тот момент времени, начиная с которого допустимо асимптотическое описание диффузионного распада, что связано с начальной функций распределения [4,6].

5. Заключение

Таким образом, в представленной работе показано, что при малых временах роста распределение КТ в системе InAsSbP соответствует распределению Вагнера, т.е. процесс роста контролируется скоростью р е а к ц и и н а п о в е р х н о с т и со значением В 2.65×10^{-7} см/с, а $r_g \sim t^{1/2}$ см²/с. При больших временах роста распределению Л–С, т.е. процесс роста контролируется объемной диффузей с о з н а ч е н и е м к о э ф ф и ц и е н т а д и ф ф у з и и D 3.17×10^{-12} см²/с и $r_g \sim t^{1/3}$ Логично предположить, что при промежуточных временах роста на процесс оствальдовского созревания одновременно действуют оба механизма массопереноса. Полученные результаты

и оценка численных значений скорости реакции на поверхности и коэффициента объемной диффузии адатомов имеют важное практическое значение, т.к. могут быть использованы для дальнейшего усовершенствования технологических режимов роста КТ и получения их более однородного распределения по размерам.

Автор выражает благодарность В.М. Арутюняну и К.М. Гамбаряну за внимание к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. М., Наука, 1979.
- 2. **Я.Б. Зельдович**. ЖЭТФ, **12**, 525 (1942).
- 3. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ, 1, 1401 (1958).
- 4. В.В. Слезов, В.В.Сагалович. УФН, 151, 67 (1987).
- 5. W. Ostwald. Analit. Chemie. Engelmann, Leipzig, Germany, 1931.
- 6. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, 168, 10 (1998).
- 7. R.D. Vengrenovitch. Acta metal., 30, 1079 (1982).
- 8. C.Z. Wagner. Electrochem., 65, 581 (1961).
- 9. В.М. Арутюнян, К.М. Гамбарян, В.Г. Арутюнян, П.Г. Сукиассиан, Т. Боек, Я.Шмидтбауэр, Р. Бансен. Изв. НАН Армении, Физика, 48, 55 (2013).

OUSՎԱԼԴՅԱՆ ՀԱՍՈՒՆԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔՈՒՄ InAssbP ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՀԱՏԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԵՎ ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԿԵՏԵՐԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՅԻ ՏԵՍԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա.Կ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Տեսականորեն ուսումնասիրված է ըստ չափսերի քվանտային կետերի բաշխման փորձնական արդյունքները աձի տարբեր ժամանակների դեպքում։ Յույց է տրված, որ կախված աձի ժամանակից, սաղմնառաջացման պրոցեսը և քվանտային կետերի հասունացումը պայմանավորված է կամ հատիկ– մատրից բաժանման սահմանի մոտ անցումային կինետիկայով (Վագների բաշխում) կամ ծավալային դիֆուզիայով (Լիֆշից–Սլեզովի բաշխում)։ Համեմատելով տեսականորեն հաշվարկված արդյունքները փորձնական տվյալների հետ՝ գնահատվել է հատիկի մակերևույթի վրա ռեակցիայի արագությունը և ադատոմների դիֆուզիայի գործակիցը սաղմնառաջացման T = 550°C ջերմաստիձանում։

THEORETICAL STUDY OF QUANTUM DOTS DISTRIBUTION FUNCTION AND THE PROCESS OF NUCLEATION DURING OSTWALD RIPENING IN InAsSbP SYSTEM

A.K. SIMONYAN

Experimental results of distributions of quantum dots versus sizes in InAsSbP system at different growth times investigated is theoretically. It is shown that depending on growth time the process of nucleation and ripening of QD's is controlled by transition kinetics in the grain–matrix boundary (Wagner distribution) or by volume diffusion (Lifshiz–Slezov distribution). Comparing theoretically calculated results with experimental data, numerical value of the reaction rate on the grain surface and the volume diffusion coefficient at nucleation temperature T = 550 C were estimated.