

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи



**Казакова Алёна Евгеньевна**

**Исследование твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$ , выращенных на  
подложках арсенида галлия и фосфида индия в поле  
температурного градиента**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Л.С. Лунин

Новочеркасск 2018

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ	10
1.1 Трехкомпонентные твердые растворы и гетероструктуры на их основе	12
1.2 Четырехкомпонентные твердые растворы и гетероструктуры на их основе	15
1.3 Пятикомпонентные твердые растворы соединений $A^{III}B^V$	18
1.4 Приборы на основе многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$	21
Выводы	25
Глава 2. РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМАХ $A^{III}B^V$	27
2.1 Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе	28
2.1.1 Свободная энергия пятикомпонентной системы	28
2.1.2 Учет напряжений на гетерогранице	33
2.2 Термодинамический анализ устойчивости пятикомпонентного твердого раствора	38
2.3 Расчет ширины запрещенной зоны и изопараметрических линий	43
2.3.1 Твердые растворы $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ , выращенные на подложках GaAs	46
2.3.2 Твердые растворы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ , выращенные на подложках InP	50
2.4 Распределение компонентов при кристаллизации твердого раствора AlInGaPAs на подложках арсенида галлия и фосфида индия	54
Выводы	61
Глава 3. МЕТОДИКИ ВЫРАЩИВАНИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ	63

3.1 Трудности выращивания структур на основе пятикомпонентных систем	63
3.2 Методы кристаллизации многокомпонентных гетероструктур на основе твердых растворов $A^{III}B^V$	65
3.3 Аппаратно-методическое оформление процесса кристаллизации многокомпонентных твердых растворов	68
3.4 Подготовка исходных материалов к процессу ЗПГТ	71
3.5 Влияние технологических условий процесса на скорость роста многокомпонентных гетероструктур	72
3.6 Кинетика кристаллизации эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$	82
Выводы	84
Глава 4. СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР $AlInGaPAs/GaAs$	85
4.1 Оже-анализ твердых растворов $AlInGaPAs$ , выращенных на подложках $GaAs$ и $InP$	85
4.2 Структурное совершенство твердых растворов $AlInGaPAs$ , выращенных на подложках $GaAs$ и $InP$	86
4.3 Морфология поверхности твердых растворов $AlInGaPAs$ , выращенных на подложках $GaAs$ и $InP$	98
4.4 Люминесцентные свойства твердых растворов $AlInGaPAs$ , выращенных на подложках $GaAs$ и $InP$	100
4.5 Характеристики фотопреобразователей на основе гетероструктур $AlInGaPAs/InP$	103
Выводы	106
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей роста пятикомпонентных твердых растворов (ПТР) AlInGaPAs на подложках арсенида галлия и фосфида индия и исследовании их свойств. Выращивание ПТР проводили методом зонной перекристаллизации в поле температурного градиента (ЗПГТ). Исследования тонких пленок показали, что структурное совершенство полученных гетероструктур существенно зависит от технологических параметров процесса зонной перекристаллизации градиентом температур (ЗПГТ) и качества материала подложки. Исследование спектров фотолюминесценции трех-, четырех- и пятикомпонентных твердых растворов, выращенных на подложках арсенида галлия и фосфида индия, показали, что в производстве устройств оптоэлектроники предпочтительно использование ПТР.

### Актуальность темы исследования

В настоящее время для создания приборов, основанных на излучательной рекомбинации, используют гетероструктуры на основе твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$  [1-4]. Преимущество четырехкомпонентных твердых растворов (ЧТР) перед соответствующими трехкомпонентными состоит в возможности сохранения периода кристаллической решетки  $a$  при изменении ширины запрещенной зоны  $E_g$  [5]. Однако ЧТР имеют существенный недостаток, заключающийся в рассогласовании коэффициентов термического расширения  $\alpha$  (КТР) подложки и кристаллизуемого слоя. Для получения гетероструктуры, согласованной по периоду кристаллической решетки и КТР, необходим переход к пятикомпонентным твердым растворам (ПТР).

При выращивании многокомпонентных твердых растворов из жидкой фазы наиболее существенный вклад в дефектообразование вносят следующие факторы: различие периодов решеток  $\Delta a$  и КТР  $\Delta\alpha$ , сопрягающихся на границе материалов, неоднородность состава вдоль толщины эпитаксиальных

слоев  $dc/dx$ . Значительную роль в дефектообразовании пятикомпонентных гетероструктур играет наследование дефектов подложки.

Использование ПТР  $\text{AlInGaPAs}$ , выращенных на подложках арсенида галлия и фосфида индия, позволяет независимо регулировать ширину запрещенной зоны  $E_g$ , период решетки  $a$ , а также КТР  $\alpha$ , что особенно важно для приборов, основанных на излучательной рекомбинации.

В связи с этим исследование твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$ , выращенных на подложках арсенида галлия и фосфида индия, является весьма актуальным.

**Цель диссертационной работы** заключается в установлении основных физических закономерностей и технологических особенностей выращивания твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  на подложках фосфида индия и арсенида галлия и исследование их свойств.

**Задачи диссертационной работы:**

1. Теоретический анализ фазовых равновесий в системах  $\text{AlInGaPAs-GaAs}$  и  $\text{AlInGaPAs-InP}$ .
2. Расчёт основных параметров твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  изопараметрических к подложкам  $\text{InP}$  и  $\text{GaAs}$ .
3. Выращивание твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  на подложках  $\text{InP}$  и  $\text{GaAs}$  методом зонной перекристаллизации в поле температурного градиента.
4. Исследование кинетики роста твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  на подложках фосфида индия и арсенида галлия.
5. Исследование влияния состава на структурное совершенство гетероструктур  $\text{AlInGaPAs/GaAs}$  и  $\text{AlInGaPAs/InP}$ .
6. Исследование фотолюминесценции гетероструктур  $\text{AlInGaPAs/GaAs}$  и  $\text{AlInGaPAs/InP}$ .
7. Исследование возможности применения гетероструктур  $\text{AlInGaPAs/InP}$  в качестве высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В поле температурного градиента из жидкой фазы воспроизводимо кристаллизуются изопериодические твердые растворы  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  на подложках GaAs с  $0 \leq x \leq 0,47$ ,  $0 \leq y \leq 0,52$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$  и  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}-InP$  с  $0 \leq x \leq 0,48$ ,  $0 \leq y \leq 1,0$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$ .

2. Введение In в твердый раствор AlGaPAs сужает границы существования, увеличивает пределы варьирования ширины запрещенной зоны и области составов изопериодных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs(InP), уменьшает относительное рассогласование слоя и подложки.

3. Скорость кристаллизации твердого раствора AlInGaPAs на подложках GaAs и InP уменьшается при увеличении концентрации алюминия при всех толщинах зон, за счёт уменьшения коэффициента диффузии в многокомпонентной жидкой фазе.

4. С увеличением концентрации индия в твердом растворе AlInGaPAs уменьшаются коэффициенты распределения P и As, а для Al и In увеличиваются, полуширины КДО и спектров фотолюминесценции (ФЛ) уменьшаются, а интенсивность ФЛ увеличивается.

5. Основными параметрами, определяющими качество поверхности, кристаллическое совершенство и люминесцентные свойства гетероструктур, являются толщина и состав жидкой зоны, температура и градиент температуры процесса ЗПГТ.

6. Использование гетероструктур AlInGaPAs/InP в качестве высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей позволяет повысить эффективность преобразования до 46%.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в достижении следующих результатов:

1. Впервые найдены термодинамические границы кристаллизации твердых растворов AlInGaPAs из жидкой фазы в поле температурного градиента на подложках фосфида индия и арсенида галлия, определяемые с

одной стороны ограничениями по плавкости, а с другой – областью спинодального распада твердых растворов.

2. Впервые обнаружено влияние концентрации компонентов в твердом растворе AlInGaPAs на область их существования, ширину запрещенной зоны и пределы составов изопараметрических гетероструктур на их основе.

3. Впервые исследованы закономерности роста твердых растворов AlInGaPAs на подложках InP и GaAs, позволяющие управлять характеристиками гетероструктур на их основе.

4. Выявлены основные параметры, определяющие качество поверхности, кристаллическое совершенство и люминесцентные свойства гетероструктур AlInGaPAs/GaAs(InP), позволяющие повысить характеристики фотоэлектрических преобразователей по сравнению с существующими InGaAs/GaAs(InP).

5. Впервые выполнены исследования влияния алюминия на внешний квантовый выход гетероструктур AlInGaPAs/InP.

#### **Практическая значимость:**

1. Разработана методика выращивания изопараметрических твердых растворов AlInGaPAs на подложках InP и GaAs толщиной от 5 до 100 мкм, пригодных для создания устройств твердотельной оптоэлектроники, работающих в широком спектральном диапазоне (от 0,59 до 1,74 мкм).

2. Предложена конструкция фотопреобразователя на основе гетероструктуры AlInGaPAs/GaAs(InP) с КПД  $\approx 46\%$ .

#### **Личный вклад автора**

Автором совместно с научным руководителем были определены цели и сформулированы задачи диссертационного исследования. Автором самостоятельно получены и исследованы твердые растворы AlInGaPAs на подложках GaAs и InP. Исследования морфологии поверхности твердых растворов AlInGaPAs проводились в ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ) совместно с Яценко А.Н., к. т. н., лаборантом-исследователем ЦКП.

### **Степень достоверности**

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования, подтверждается тем, что экспериментальные исследования твердых растворов AlInGaPAs, выращенных на подложках InP и GaAs, проводились с помощью современного высокоточного оборудования, а также согласованием экспериментальных и теоретических результатов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на проведение НИОКР, №16.4757.2017/8.9.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 научных работах и докладывались на Всероссийских и Международных научных конференциях и семинарах: XXII и XXIII Международные конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября 2016, 17-23 сентября 2017, Краснодар), 4th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2017» (April 3-6, 2017, Saint-Petersburg, Russia), III Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (16-19 мая 2017, Челябинск), Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (24 мая 2017, Москва), International Summer School on Crystal Growth and Advanced Materials for Energy Conversion (10-15 July 2017, Bucharest).

### **Публикации**

Результаты диссертационного исследования отражены в 13 печатных работах, из них 4 в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science, 2 входят в список изданий, рекомендованных ВАК, 6 докладов опубликованы в сборниках трудов международных конференций, одна глава – в коллективной монографии.



### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа включает в себя введение, 4 главы, основные результаты и выводы, а также перечень используемой литературы из 103 наименований. Объем диссертационной работы – 122 страницы, включая 13 таблиц и 28 рисунков.

## Глава 1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

Среди всего многообразия полупроводниковых материалов наиболее интересными, с точки зрения создания на их основе полупроводниковых приборов, являются соединения  $A^{III}B^V$ . Для бинарных соединений, выращенных на подложках  $A^{III}B^V$ , невозможно подобрать пары, которые идеально согласуются по параметрам кристаллической решетки  $a$  и коэффициенту термического расширения (КТР)  $\alpha$ . Увеличение числа компонентов, т.е. переход к трехкомпонентным твердым растворам (ТТР) позволяет независимо изменять ширину запрещенной зоны  $E_g$  и тем самым значительно расширить спектральный диапазон. Однако ТТР характеризуются высоким уровнем напряжений на гетерогранице гетероперехода, в связи с чем необходимо дальнейшее увеличение числа компонентов в растворе. Переход к четырехкомпонентным твердым растворам (ЧТР) позволяет независимо изменять как ширину запрещенной зоны  $E_g$ , так и параметр кристаллической решетки  $a$ . Для дальнейшего повышения совершенства гетероструктур необходим переход к пятикомпонентным твердым растворам (ПТР), что в свою очередь позволяет независимо изменять еще и КТР  $\alpha$  твердого раствора помимо вышеуказанных характеристик. Переход к ПТР характеризуется увеличением степеней свободы  $K$ . При этом  $K$  можно найти из выражения  $K = M + N - 2$ , где  $M$  и  $N$  – число атомов третьей и пятой групп соответственно. Так как ТТР имеет одну степень свободы, ЧТР – две, а ПТР – три, то использование ПТР позволяет получать структуры, согласованные по периоду кристаллической решетки, ширине запрещенной зоны и КТР, получая тем самым изопериодные гетероструктуры. Дальнейшее увеличение числа компонентов в твердом растворе не желательно, так как изготовление шестикомпонентных твердых растворов приводит к значительному усложнению технологии выращивания [6].

Возможность приборного применения материалов  $A^{III}B^V$  в

оптоэлектронике определяет ряд предъявляемых к ним требований. К их числу относятся: способность устройств, изготовленных на основе этих материалов, эффективно испускать и принимать излучение, высокая фотоэлектрическая эффективность. В таблице 1.1 указаны основные характеристики соединений  $A^{III}B^V$ , широко используемых в оптоэлектронике [5-7].

Таблица 1.1. Основные параметры бинарных соединений  $A^{III}B^V$ , используемых в оптоэлектронике.

Соединение	$E_g$ , эВ	$a$ , Å	$\alpha$ , $K^{-1} \cdot 10^6$	$n$	Тип межзонных переходов	Реализация в приборах		
						Лазер	Светодиод	Фотодиод
AlP	2,42	5,162	-	3,0	Непрямой	-	-	-
GaP	2,24	5,45	5,3	2,9	Непрямой	-	+	+
AlAs	2,20	5,66	5,2	-	Непрямой	-	-	-
GaAs	1,43	5,641	5,6	3,6	Прямой	+	+	+
AlSb	1,6	6,183	4,0	3,4	Непрямой	-	-	-
InP	1,26	5,868	4,6	3,4	Прямой	+	+	+
GaSb	0,68	6,094	5,7	3,8	Прямой	+	+	+
InAs	0,36	6,058	5,2	3,5	Прямой	+	+	+
InSb	0,18	6,48	5,3	4,0	Прямой	+	+	+

В таблице 1.2 приведены функциональные характеристики полупроводников типа  $A^{III}B^V$ , используемых в оптоэлектронике [5]. Указанным выше требованиям удовлетворяют следующие бинарные соединения: фосфид индия и арсенид галлия. Именно эти материалы характеризуются высокими электрооптическими и фотоэлектрическими параметрами и пригодны для создания на их основе светодиодов, лазеров и фотоэлектрических преобразователей.

Видно (таблица 1.2), что арсенид галлия, фосфид индия, а также соединения на их основе обладают большим количеством возможностей по сравнению с другими соединениями. Следовательно, использование данных соединений в оптоэлектронике целесообразно. Требования к материалам, используемым в оптоэлектронике, обозначены в работах [8-12].

Таблица 1.2. Функциональные возможности соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

Физический эффект	Материал	Применение
Высокая подвижность электронов	GaAs, InP Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> As	Высокочастотные транзисторы и интегральные схемы
Эффект Ганна	GaAs, InP	Усилители высокочастотных сигналов
Лавинный эффект	GaAs, InP	Усилители высокочастотных сигналов
Излучательная рекомбинация носителей на <i>p</i> –-переходе	GaAs GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub>	Источники некогерентного излучения
Излучательная рекомбинация с инверсией населенности излучения	Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> As, GaP In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>	Источники когерентного излучения

Одним из основных требований является высокое кристаллическое совершенство, достигаемое согласованием параметров кристаллических решеток бинарной подложки и эпитаксиального слоя при температуре процесса эпитаксиального роста  $T_{\text{эпит}}$ , так и при комнатной температуре  $T_{\text{к}}$ , поэтому свойства эпитаксиальных слоев напрямую зависят от выбранной подложки. Не так давно основным материалом, используемым для изготовления многокомпонентных твердых растворов, был арсенид галлия, поскольку плотность дислокации  $N_d$  в таких структурах не превышает  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . На основе данных соединений получали ТТР AlGaAs, это стало возможным в результате того, что несоответствие параметров решеток соединений AlAs и GaAs составляет не более 0,13%. Однако рабочий диапазон гетероструктур AlGaAs/GaAs составляет  $\lambda < 0,9 \text{ мкм}$  [5].

### 1.1 Трехкомпонентные твердые растворы и гетероструктуры на их основе

Как уже указывалось ранее, на основе ТТР возможно создание оптоэлектронных структур в широком спектральном диапазоне. Однако такие гетероструктуры должны обладать высоким структурным совершенством и согласованностью по периоду кристаллической решетки (между эпитаксиальным слоем и бинарной подложкой), а также иметь необходимые

электрофизические характеристиками.

Как известно [5, 9-13], дефектность эпитаксиальных слоев напрямую зависит от дефектности подложечного материала. Также известно, что в области вблизи гетерограницы эпитаксиальный слой – бинарная подложка – наблюдается наибольшая плотность дислокаций. Авторами работы [14] была предпринята попытка снижения дефектности гетерограницы путем введения легирующей примеси в эпитаксиальные слои гетерокомпозиции. В работе [15] экспериментально получен эффект компенсации в структурах для инжекционных лазеров путем добавления в активную область гетерокомпозиции типа  $Al_xGa_{1-x}As - GaAs - Al_xGa_{1-x}As$  малых доз индия. Такой же эффект дает и введение добавок сурьмы.

Небольшое отклонение состава бинарной подложки от эпитаксиального слоя практически для всех ТТР (помимо  $Al_xGa_{1-x}B^V$ ) приводит к резкому повышению плотности дислокаций на гетерогранице. При этом излучательная рекомбинация ТТР значительно ниже, чем в подложке с аналогичным уровнем легирования.

Авторами работы [16] подробно исследовано влияние плотности дислокаций на внешнюю квантовую эффективность электролюминесцентных диодов. Снижение эффективности излучения диодов наблюдается при наличии градиента состава в эпитаксиальных слоях, при этом происходит удаление гетерограницы от  $p - n$ -перехода. В таблице 1.3 представлены экспериментальные данные по оптоэлектронным устройствам.

Проведенный впоследствии поиск бездефектных гетеропереходов в других ТТР соединений  $A^{III}B^V$  практически не дал результата. Исключением можно считать гетеропереходы в системе GaP–AlP, не имеющие значительных перспектив применения в оптоэлектронике, и гетеропереходы в системе GaSb– $Al_xGa_{1-x}Sb$  в области составов вблизи GaSb ( $x < 0,1$ ) обладают совершенной по структуре гетерограницей [6, 13].

Исследованы в качестве приборных гетеропереходы GaAs– $Ga_xIn_{1-x}As$ , GaAs– $GaAs_xSb_{1-x}$ , GaSb –  $Al_xGa_{1-x}Sb$  и другие гетерокомпозиции, в которых

материалом подложки служило одно из соединений, образующих ТТР. В работе [17] было сделано предположение о том, что бездефектные гетеропереходы (в системе трехкомпонентный эпитаксиальный слой – бинарная подложка) возможно создать путем уменьшения рассогласования периодов решетки слоя и подложки. Бездефектными структурами авторами работы [17] считались материалы с  $\delta a/a < 0,01$ . Но экспериментальные исследования опровергли эти предположения. Для всех материалов, указанных в таблице 1.3, оказалось невозможным создание высокоэффективного оптоэлектронного устройства при совмещении границы  $p-n$  перехода с гетеропереходом. Это объясняется дефектностью гетерограниц, которая возникает даже при небольшом отклонении состава ( $\sim 1-2$  ат. %) эпитаксиальной пленки от подложки.

Таблица 1.3. Электронные и фотоэлектронные приборы, работающие в диапазоне длин волн 1,0-9,0 мкм.

Материал	Длинноволновый диапазон, реализуемый структурами, мкм (теория)	Сведения о создании приборов		
		электрוליоми- несцентные диоды $\lambda$ , мкм	инжекцион- ные лазеры $\lambda$ , мкм	фотодиоды $\lambda$ , мкм
$Ga_xIn_{1-x}As$	0,9-3,4	1,0-1,3	1,14 1,67	1,15
$GaAs_xSb_{1-x}$	0,9-1,8	1,0-1,1	-	1,06
$InAs_xP_x$	0,9-3,2	-	0,94-1,1 1,6 2,0	-
$In_xGa_{1-x}Sb$	0,8-1,8	1,54	-	1,0-1,4
$Ga_xIn_{1-x}Sb$	1,8-5,5	1,8-2,5	-	-
$InAs_xSb_{1-x}$	2,8-8,5	-	3,2	3,1-7
GaSb	1,8	1,8	-	-
InAs	2,8-3,2	3,2	3,1	3,2

Для ТТР, указанных в таблице 1.3, совпадение периода решетки ТТР с материалом подложки имеет место лишь в гетероструктурах  $In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP$ ,  $GaAs_{0,48}InSb_{0,52}/InP$ ,  $InAs_{0,90}Sb_{0,10}/GaSb$  [5]. Возможно получение большего количества структур, согласованных по периоду решетки. При использовании в качестве подложек ТТР (таблица 1.3) сюда можно отнести  $Ga_xIn_{1-x}As-$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ,  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}-\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ ,  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}-\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x-\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$  и т. д. Применение данных гетероструктур возможно в устройствах оптоэлектроники, однако их параметры все равно ниже параметров устройств на гетероструктурах ЧТР.

## 1.2 Четырехкомпонентные твердые растворы и гетероструктуры на их основе

Для повышения кристаллического совершенства твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  необходимо независимо контролировать все большее количество параметров, этим и обусловлен переход к ЧТР. Использование данных твердых растворов в качестве материалов оптоэлектроники позволяет расширить спектральный диапазон устройств, изготовленных на их основе.

Авторы работ [18-19] одни из первых исследовали ЧТР  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ , согласованные по ширине запрещенной зоны  $E_g$  и параметру кристаллической решетки  $a$  с бинарной подложкой  $\text{InP}$  ( $x \sim 0,1$ ,  $y \sim 0,8-0,75$ ).

Фотокатоды, созданные на основе гетероструктур  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$ , по характеристикам значительно превосходили устройства, созданные на основе аналогичных ТТР [5]. Авторами работы [20] исследован ряд электрофизических параметров квазибинарных соединений ( $\text{InP}-\text{GaAs}$ ,  $\text{InAs}-\text{GaP}$ ), которые были выращены путем кристаллизации соответствующих расплавов стехиометрического состава. Существует непрерывный ряд ЧТР лежащих на диагоналях диаграмм состояния системы  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ , если рассматривать ЧТР как твердый раствор, полученный путем соединения четырех бинарных соединений ( $\text{GaP}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaAs}$  и  $\text{InP}$ ).

Как правило, элементы галлий, индий, мышьяк и фосфор образуют ЧТР трех типов:

- 1)  $\text{A}^2_{1-x}\text{B}^2_x\text{B}^2_{1-y}\text{B}^2_y$ ;
- 2)  $\text{A}^1_{x1}\text{A}^2_{x2}\text{A}^3_{1-x1-x2}\text{B}$ ;
- 3)  $\text{AB}^1_{y1}\text{B}^2_{y2}\text{B}^3_{1-y1-y2}$ .

Существует целый ряд ЧТР, используемый в промышленности,

некоторые из таких соединений представлены в таблице 1.4 [5].

Таблица 1.4. Изопериодические ЧТР типа  $A^{III}B^V$ , выращенные на бинарных подложках.

Подложка	Период решетки, Å	Система	$E_{\text{мин}}^*$ , эВ	$E_{\text{макс}}^*$ , эВ	Практическая реализация	Реализация в приборах
GaAs	5,641	$Al_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$	1,43	2,15	+	+
		$In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$	1,43	1,93	+	+
		$GaP_xSb_{1-x}As_{1-x-y}$	1,43	1,90	-	-
InP	5,868	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0,72	1,35	+	+
		$Ga_xIn_{1-x}Sb_yP_{1-y}$	1,09	1,35	+	-
		$Al_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	1,05	1,42	+	-
		$Al_xIn_{1-x}Sb_yP_{1-y}$	1,35	1,90	-	-
GaSb	6,094	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	0,72	1,65	+	+
		$Al_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	0,72	1,7	-	-
		$In_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	0,50	0,72	+	-
		$In_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	0,30	0,72	+	+
InAs	6,058	$Ga_xIn_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$	0,35	0,70	+	+
		$Al_xIn_{1-x}Sb_yAs_{1-x-y}$	0,35	1,65	+	-
		$InP_xSb_yAs_{1-y}$	0,35	0,79	+	+

Гетероструктуры, приведенные в таблице 1.4, не применяются в промышленном производстве (например,  $Al_xIn_{1-x}Sb_yP_{1-y}/InP$  и  $Al_xGa_{1-x}PySb_{1-y}/GaSb$ ). Причиной этого являются трудности, возникающие в ходе получения эпитаксиальных слоев из-за больших коэффициентов распределения фосфора и алюминия. Также перечисленные ЧТР имеют широкие области несмешиваемости.

Системы, состоящие из четырех компонентов  $Al_xIn_{1-x}Sb_yAs_{1-y}-InAs$ ,  $In_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}-GaSb$ , а также  $Ga_xIn_{1-x}Sb_yP_{1-y}-InP$ , включают в себя следующий набор пар: алюминий и индий, фосфор и сурьму. Для этих пар элементов область несмешиваемости проходит через весь интервал составов, относящихся к изопериодным, это объясняется тем, что для них параметры взаимодействия элементов довольно велики, как и коэффициенты распределения [7]. Это сопровождается высокой дефектностью получаемых



гетероструктур и, следовательно, делает невозможным их дальнейшее использование в качестве приемников оптического излучения. Одним из наиболее изученных является твердый раствор  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , выращенный на подложке фосфида индия [1, 3, 6]. Ширина запрещенной зоны данной структуры составляет  $1,35 \leq E_g \leq 0,72$  эВ [7] (таблица 1.4), длина волны составляет  $0,92 \leq \lambda \leq 1,72$  мкм [5].

Гетероструктуры  $\text{GaInAsP/InP}$  обладают высокой подвижностью электронов и фоточувствительностью в диапазоне длин волн  $\lambda \geq 1,7$  мкм. Разработку устройств оптоэлектронной техники стимулировало значительное уменьшение трансмиссионных потерь в оптоволокне в диапазоне длин волн  $1,2 \leq \lambda \leq 1,6$  мкм. Лазеры на основе данных гетероструктур впервые были описаны в 1974 году [21]. Возможно получение светоизлучающих диодов, работающих в диапазоне  $1,0 \leq \lambda \leq 1,68$  мкм на основе ЧТР. В работе [22] для диодов на основе  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  выявлены оптимальные толщины слоев, при которых пороговая плотность тока составила  $1,09$  кА/см<sup>2</sup>, дифференциальная квантовая эффективность – 30% при максимальной рабочей температуре до 75 С. Авторами работы [23] были получены светодиоды основе ЧТР  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y(\text{InP})$  с высокой внешней эффективностью (~20%). Данная система послужила основой для инжекционных лазеров, работающих в спектральном диапазоне  $1,06 \leq \lambda \leq 1,65$  мкм и других устройств оптоэлектроники [24]. В таблице 1.4 также приведены ЧТР, успешно применяемые в производстве ФЭП и светодиодов, к ним относятся следующие ЧТР:  $\text{InGaAsSb}$ ,  $\text{GaAlAsSb}$  и  $\text{GaAlPAs}$ . ЧТР типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  успешно применяются для создания различных оптоэлектронных устройств в широком спектральном диапазоне. Тем не менее, необходимо дальнейшее расширение спектрального диапазона. Это достигается введением пятого компонента в ЧТР, что в свою очередь повышает структурное совершенство путем согласования КТР и периода решетки слоя и бинарной подложки.

### 1.3 Пятикомпонентные твердые растворы соединений $A^{III}B^V$

Как отмечалось ранее, в ПТР независимо можно изменять ширину запрещенной зоны  $E_g$ , период кристаллической решетки  $a$  и КТР  $\alpha$ , что даёт возможность применения таких гетероструктур в устройствах фотовольтаики [3, 24]. На основе бинарных подложек возможно создание изопериодных, а также согласованных по КТР гетероструктур, работающих в широком спектральном диапазоне [1].

Возможно образование 2-х типов ПТР на основе элементов  $A^{III}B^V$  (Al, In, Ga, P, As) [5]:

1) раствор, состоящий из 3 элементов III группы, которые распределены в одной подрешетке, и 2 элементов V группы, которые распределены в другой подрешетке:  $(A^1_z A^2_{1-z})_x A^3_{1-x} B^1_y B^2$ ;

2) раствор, состоящий из 2 элементов III группы и 3 элементов V группы:  $A^1_y A^2_{1-y} (B^1_z B^2_{1-z})_x B^3_{1-x}$ .

Для ПТР первого типа система имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} a_0 &= x(1-y)xa_{A_1B_2} + (1-z)x(1-y)a_{A_2B_2} + (1-x)(1-y)a_{A_3B_2} + \\ &\quad xyza_{A_1B_1} + (1-z)xya_{A_2B_1} + (1-x)ya_{A_3B_1}, \\ \alpha_0 &= x(1-y)x\alpha_{A_1B_2} + (1-z)x(1-y)\alpha_{A_2B_2} + (1-x)(1-y)\alpha_{A_3B_2} + \\ &\quad xyza\alpha_{A_1B_1} + (1-z)xy\alpha_{A_2B_1} + (1-x)y\alpha_{A_3B_1}, \quad (1.1) \\ E_0 &= x(1-y)xE_{A_1B_2} + (1-z)x(1-y)E_{A_2B_2} + (1-x)(1-y)E_{A_3B_2} + \\ &\quad xyzE_{A_1B_1} + (1-z)xyE_{A_2B_1} + (1-x)yE_{A_3B_1}. \end{aligned}$$

Соответственно для растворов второго типа:

$$\begin{aligned} a_0 &= xy(1-z)a_{A_1B_2} + xyza_{A_1B_1} + y(1-x)a_{A_1B_3} + (1-y)xza_{A_2B_1} + \\ &\quad (1-y)(1-z)xa_{A_2B_2} + (1-y)(1-x)a_{A_2B_3}, \\ \alpha_0 &= xy(1-z)\alpha_{A_1B_2} + xyza\alpha_{A_1B_1} + y(1-x)\alpha_{A_1B_3} + (1-y)xz\alpha_{A_2B_1} + \\ &\quad (1-y)(1-z)x\alpha_{A_2B_2} + (1-y)(1-x)\alpha_{A_2B_3}, \quad (1.2) \\ E_0 &= xy(1-z)E_{A_1B_2} + xyzE_{A_1B_1} + y(1-x)E_{A_1B_3} + (1-y)xzE_{A_2B_1} + \\ &\quad (1-y)(1-z)xE_{A_2B_2} + (1-y)(1-x)E_{A_2B_3}, \end{aligned}$$

где  $a_{mn}$  и  $E_{gmn}$  – параметры кристаллической решетки и ширина запрещенной

зоны при комнатной температуре соответственно.

КТР ( $\alpha_{mn}$ ) выбирается как среднее в интервале температур от комнатной температуры  $T_k$  до температуры эпитаксии  $T_э$ . В расчетах использовались параметры, приведенные в таблице 1.1.

Хорошо изученными и успешно применяемыми в серийном производстве для получения многокомпонентных твердых растворов являются следующие подложки GaSb, GaAs, InP и InAs.

Для гетероструктур отличие КТР  $\alpha_0$  и параметров решетки  $a_0$  для эпитаксиального слоя и бинарной подложки возможно вычислить по уравнениям:

$$\delta\alpha = (\alpha_0 - \alpha_n)/\bar{\alpha}, \quad (1.3)$$

$$\delta a = (a_0 - a_n)/\bar{a}, \quad (1.4)$$

где  $\bar{\alpha} = (\alpha_0 - \alpha_n)/2$ ,  $\bar{a} = (a_0 - a_n)/2$  и  $\delta a \leq 0,001$ .

Дислокации не возникают при рассогласовании  $\delta\alpha = 0,05$  и менее. При охлаждении ПТР, выращенного на бинарных подложках от температуры процесса эпитаксии  $T_э$  до комнатной температуры  $T_k$ , рассогласование по параметру решетки  $\delta a = 0,001$ , в случае когда  $\delta\alpha = 0,2$ . Возможные значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  для различных ПТР, выращенных на бинарных подложках, приведены в таблице 1.5, при  $\delta\alpha = 0,05$  [6].

Из проведенного анализа литературных источников по трех-, четырех- и пятикомпонентным твердым растворам видно, что увеличение количества компонентов до пяти значительно расширяет спектральный диапазон гетероструктур. Для каждой бинарной подложки существует свой ПТР, одновременно согласованный по КТР  $\alpha$  и параметрам решетки  $a$ . Для бинарных подложек, приведенных в таблице 1.5, может существовать ПТР, одновременно согласованный по КТР  $\alpha$  и параметрам решетки  $a$ , а также обладающий широкими пределами изменения  $E_g$ . Для всех ПТР при увеличении степени рассогласования по КТР слоя и бинарной подложки от  $\delta\alpha = 0,05$  до  $\delta\alpha = 0,2$  происходит расширение диапазона  $E_g$  вследствие

расширения интервала приемлемых составов.

Таблица 1.5. Пределы изменения состава, ширины запрещенной зоны  $E_g$  и длины волны  $\lambda$  ПТР.

Гетеросистема	Ширина запрещенной зоны, эВ ( $\lambda$ , мкм)	Пределы изменения состава
$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_{1-z}\text{Sb}_z/\text{InAs}$	0,35-1,65 (0,75-3,53)	$0 \leq x \leq 1,0$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 0,9$
$\text{P}_x\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{As}_{1-x-y}\text{Sb}_y/\text{InAs}$	0,35-1,0 (1,24-3,53)	$0 \leq x \leq 0,68$ $0 \leq y \leq 0,91$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{P}_x\text{Al}_z\text{In}_{1-z}\text{As}_{1-x-y}\text{Sb}_y/\text{InAs}$	0,35-1,7 (0,73-3,53)	$0 \leq x \leq 0,68$ $0 \leq y \leq 0,88$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_{1-z}\text{As}_z/\text{InP}$	0,5-1,35 (0,92-2,48)	$0 \leq x \leq 0,52$ $0 \leq y \leq 0,47$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_{1-z}\text{Sb}_z/\text{InP}$	1,3-1,94 (0,63-0,95)	$0 \leq x \leq 1,0$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 0,61$
$\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Sb}_x/\text{InP}$	0,85-1,4 (0,89-1,46)	$0 \leq x \leq 0,65$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{Al}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Sb}_x/\text{InP}$	1,02-1,94 (0,63-1,22)	$0 \leq x \leq 0,61$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$	1,43-2,15 (0,58-0,86)	$0 \leq x \leq 0,48$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{Sb}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{GaAs}$	1,43-2,15 (0,58-0,86)	$0 \leq x \leq 0,3$ $0 \leq y \leq 0,6$ $0 \leq z \leq 1,0$
$\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{Sb}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{GaAs}$	1,43-1,82 (0,68-0,86)	$0 \leq x \leq 0,32$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 0,5$
$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{Sb}_{1-z}\text{As}_z/\text{GaSb}$	0,34-1,15 (0,83-3,65)	$0 \leq x \leq 1,0$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 0,91$
$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_{1-z}\text{As}_z/\text{GaSb}$	0,72-1,17 (0,73-1,72)	$0 \leq x \leq 1,0$ $0 \leq y \leq 1,0$ $0 \leq z \leq 0,56$

При увеличении количества компонентов в твердом растворе до пяти становится возможным одновременное согласование параметров кристаллической решетки и КТР слоя, и подложки, а также значительное увеличение спектрального диапазона в сравнении с трех- и четырехкомпонентными твердыми растворами соединений  $A^{III}B^V$ . Но из-за проявления несмешиваемости диапазон составов ПТР, согласованных с бинарной подложкой одновременно по  $a$  и  $\alpha$ , значительно сужается [1, 25-27].

Не всегда возможно подобрать бинарную подложку для ПТР, согласующуюся по  $a$  и  $\alpha$ , в таких случаях в качестве подложки используют трехкомпонентный твердый раствор соединений  $A^{III}B^V$ . Например, для получения гетероструктур AlGaInPAs/GaPAs, применяемых в производстве гетеролазеров, работающих в коротковолновой области, используют трехкомпонентную подложку GaPAs, которая в свою очередь выращивается на основе бинарного соединения GaAs. Другим примером может служить твердый раствор InAlGaAsSb, подложкой для которого является ТТР GaAsSb, выращенный на основе бинарного соединения GaAs. Таким образом, ТТР используют в качестве подложечного материала в случаях, если выращиваемые ПТР близки по параметрам  $a$  и  $E_g$  к бинарным подложкам.

#### **1.4 Приборы на основе многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$**

Четырех- и пятикомпонентные твердые растворы соединений  $A^{III}B^V$  являются основой приборов оптоэлектроники в длинноволновом диапазоне 1-3 мкм. Диапазон длин волн 0,57-5 мкм перекрывают гетероструктуры, представленные на рисунке 1.1 [5]. Использование многокомпонентных твердых растворов, выращенных на бинарных подложках, в оптоэлектронике позволяет перекрыть спектральный диапазон от 0,5 до 5 мкм [28-31]. На основе многокомпонентных твердых растворов возможно создание инжекционных источников излучения, работающих в широком диапазоне длин волн [32-36]. К таким устройствам относятся:

1. Системы, рассчитанные на визуальный контроль (сигнализация и отображение информации), с рабочим диапазоном 0,58—0,64 мкм. Как правило, для таких устройств используют твердые растворы AlGaAsPSb, AlGaInAsP, GaInPAsSb. Как видно из рисунка 1.1 [5], использование многокомпонентных твердых растворов, выращенных на подложках GaAs, возможно в области спектра, соответствующей 0,58 - 0,88 мкм. Данный спектральный диапазон соответствует видимому желто-зеленому, желтому, оранжевому и красному излучению. Как уже отмечалось выше, данные гетероструктуры возможно применять для производства систем, рассчитанных на визуальный контроль, кроме того на их основе возможно создание фотокатодов и инжекционных лазеров [5, 6].

2. В производстве волоконных светодиодов интересен диапазон длин волн 0,92—0,98 мкм, для изготовления данных устройств, как правило, применяют многокомпонентные твердые растворы GaInPAs и GaInAsSbP, выращенные на основе фосфида индия (рисунок 1.1).

3. В производстве лазеров на основе неодимового стекла, имитаторов излучения, а также, других систем с примесью неодима с рабочей длиной волны 1,06 мкм применяют твердые растворы AlGaInAsSb и GaInAsPSb.

4. В диапазоне длин волн 1,1–1,6 мкм наблюдается стремящаяся к нулю дисперсия и минимальные потери в кварцевом волокне. Это послужило стимулом для создания в данном диапазоне длин волн фотоприемных и излучающих приборов, к которым предъявляются следующие требования [37-39]: высокое быстродействие, высокая квантовая эффективность, минимальные шумы. В связи со сложностью получения многокомпонентных твердых растворов, при их выращивании необходимо решать проблемы, связанные с согласованием параметров решеток эпитаксиального слоя и бинарной подложки, также необходим чистый материал ( $n \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) [5, 7].

5. В производстве волоконных светодиодов, работающих в диапазоне 1,0–1,3 мкм, используют твердые растворы GaInAsPSb. Также при длине волны  $\approx 1,27$  мкм наблюдается минимум дисперсии фазовых скоростей

излучения в оптоволокне. Как правило, в данном диапазоне используют многокомпонентные твердые растворы InGaPAs, GaInAsPSb на подложках InP [33].

6. Длинноволновый диапазон 1,37–1,40 мкм соответствует полосе оптического поглощения паров воды в сырье для оптоволокна (твердый раствор GaInAsPSb).

7. В системах связи большой дальности наиболее важным является значение, соответствующее абсолютному минимуму затухания в волоконном светодиоде, который соответствует длине волны  $\approx 1,6$  мкм.

8. По мере того как будут разрабатываться новые эффективные источники для диапазонов длин волн 1,85, 2,7, 3,4, 5,3 мкм, а также для некоторых других диапазонов, совпадающих с окнами прозрачности или линиями поглощения различных сред, распространение получит техника спектроскопических датчиков примесей в различных средах.

9. Важной элементной базой устройств мониторинга (экологического, медицинского, промышленного) являются спектрально-согласованные фото- и светодиоды, работающие в спектральном диапазоне 2-5 мкм. Авторами работы [40] получены ПТР  $\text{Ga}_{0,92}\text{In}_{0,08}\text{P}_{0,05}\text{As}_{0,08}\text{Sb}_{0,87}$ , выращенные на подложках арсенида индия. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  данных гетероструктур составила 695 мэВ в жидком азоте при температуре 77 К и 640 мэВ при комнатной температуре (300 К). В работе [40] гетероструктуры GaInPAsSb/AsIn были использованы для создания макета фото- и светодиодов. Вышеуказанные устройства могут применяться для производства трассовых газоанализаторов. Одним из преимуществ оптоэлектронных устройств, работающих в спектральном диапазоне 2-5 мкм, является возможность работы при низких напряжениях питания, что весьма важно при работе во взрывоопасных условиях.

Фотодиоды, изготовленные на основе многокомпонентных твердых растворов, используют в оптоэлектронных-СВЧ устройствах преобразования и детектирования оптических сигналов, а также для генерации СВЧ-колебаний

и оптического управления устройствами и цепями СВЧ [41-48].

Автором работы [49] были получены и исследованы ЧТР, синтезированные на подложках GaSb и InAs, используемые для изготовления светодиодов, работающих в диапазоне 3,7-3,9 мкм.

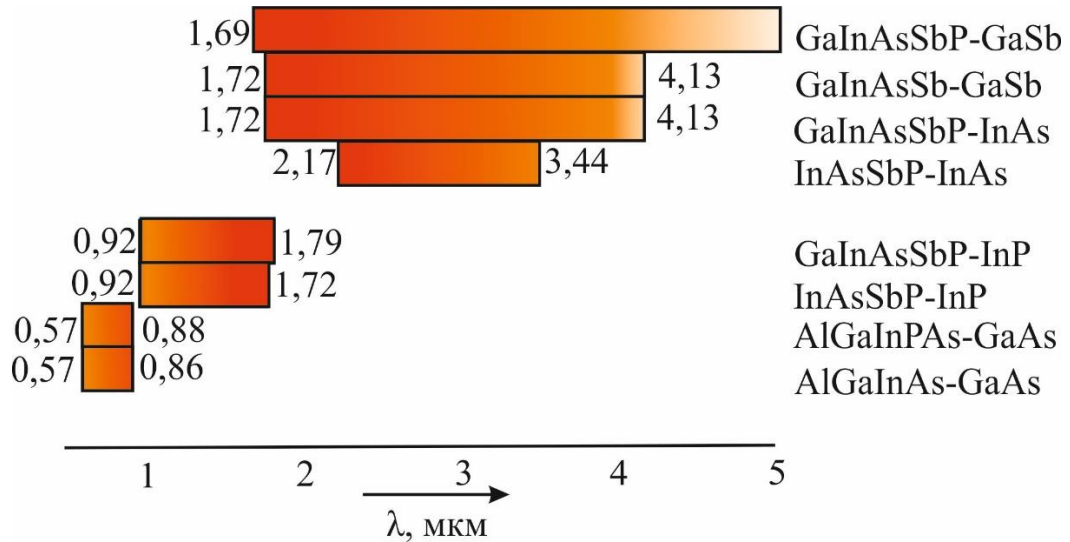


Рисунок 1.1. Твердые растворы, выращенные на бинарных подложках, используемые в производстве оптоэлектронных устройств, работающих в широком спектральном диапазоне

В статье [50] исследована возможность использования ТТР, выращенных на подложках арсенида галлия, для производства высокоскоростных силовых диодов. Авторами [50] показано, что время жизни неравновесных носителей в базовых слоях диода может изменяться от нескольких до сотен наносекунд. В работе [51] были исследованы ТТР, выращенные на подложках арсенида галлия. Полученные спектры люминесценции гетероструктур  $Al_{0,4}Ga_{0,6}As/GaAs$  свидетельствуют о том, что данные структуры возможно применять для производства высокоэффективных лазеров.

Выращивание ЧТР на трехкомпонентной подложке рассматривалось авторами работы [52]. На основе гетероструктур AlGaInP/GaInP возможно создание лазеров. Авторами [52] изучено влияние структурных неоднородностей на толщину (до 5%), а также на параметры генерации. Показано, что период структуры должен отличаться от оптимального значения



не более чем на 0,7% для достижения 10% однородности порога генерации вдоль активного элемента.

Тонкопленочные гетероструктуры  $A^{III}B^V$  находят широкое применение в производстве фотоэлектрических преобразователей, так авторами работы [53] было рассмотрено применение твердых растворов  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  и GaP в виде широкозонных окон Si фотоэлектрических преобразователей. Также в работе [53] приведены спектральные характеристики фотоэлементов на основе гетероструктур  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/Si$  и GaP/Si, которые могут применяться в качестве первого  $p - n$ -перехода многоцелевого ФЭП на основе Si. Авторами статьи [54] приведены результаты моделирования фотоэлектрических преобразователей. Показано, что конструкция гетероструктуры фотоэлектрических преобразователей, а также конфигурация оптических систем влияет на общую эффективность системы, которая составляет 21-37 %.

В работе [55] подробно рассмотрены фотоэлектрические свойства солнечных элементов на основе четырехкомпонентных гетероструктур. Авторами [55] показано, что ЧТР GaPNAs, выращенные на подложке GaP, могут служить основой для фотоэлектрических преобразователей, которые представляют большой интерес для создания солнечных элементов на кремниевых подложках. В работе [55] было выявлено, что  $p - i - n$  структуры с нелегированным слоем GaPNAs могут обеспечить наиболее эффективное разделение носителей заряда, это в свою очередь позволяет получать ток короткого замыкания значительно больше, чем в структурах с  $p - n$  переходом.

### **Выводы**

Из анализа литературных данных следует, что введение пятого компонента в четверные твердые растворы соединений  $A^{III}B^V$  приводит:

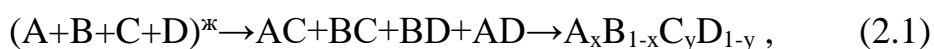
1. К значительному расширению спектрального диапазона  $0,50 \leq \lambda \leq 5,5$  мкм.
3. К одновременному согласованию по параметрам кристаллических

решеток и коэффициентам термического расширения подложек и эпитаксиальных слоев твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$ .

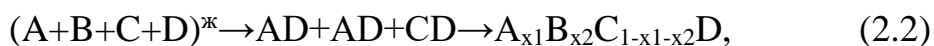
4. К созданию на основе гетероструктур (многокомпонентный твердый раствор/бинарная подложка  $A^{III}B^V$ ) инжекционных источников излучения, работающих в широком спектральном диапазоне длин волн  $0,50 \leq \lambda \leq 5,5$  мкм с повышенными характеристиками.

## Глава 2. РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМАХ $A^III B^V$

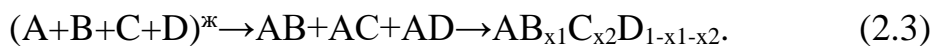
В работах Андреева В.М. и др. [3, 5, 6, 56, 57] изложены результаты построения фазовых диаграмм для бинарных, трех- и четырехкомпонентных систем типа  $A^III B^V$ . Аналогичные расчеты фазовых диаграмм для пятикомпонентных твердых растворов основаны на методах термодинамических расчетов. Так как форма поверхности ликвидуса исследуемых твердых растворов близка по форме к идеальным системам (когда температуры и энтропии плавления совпадают), для большинства бинарных и трехкомпонентных твердых растворов расчетные методы дают удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Анализ фазовых диаграмм показывает, что для большинства систем на основе соединений  $A^III B^V$  характерны неограниченная растворимость в расплавленном состоянии и достаточно полная диссоциация соединений в расплаве при незначительном отклонении от стехиометрии. Это позволяет в применении к четверным системам в зависимости от характера изовалентного замещения представить взаимодействие химических связей в процессе первичной кристаллизации в следующем виде [5]:



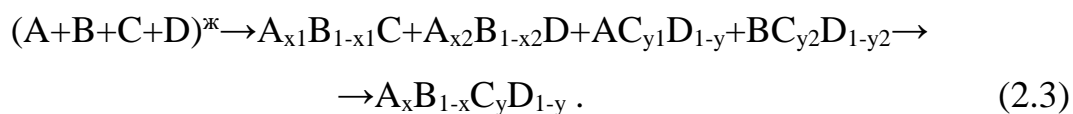
или



или

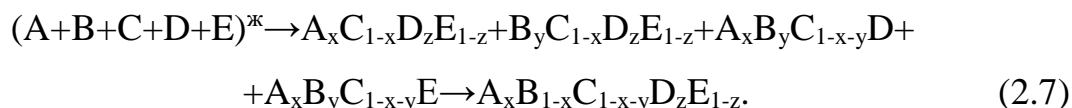
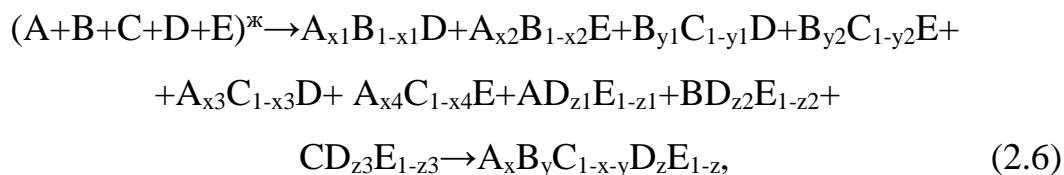


Образованию ЧТР может предшествовать образование ТТР, таким образом можно записать:



Аналогично записывается химическое взаимодействие в ходе первичной

кристаллизации ПТР:



Если предположить, что распределение атомов А и В(С) в одной подрешетке и С(Д) и Е в другой — случайное, то можно рассматривать четырех- и пятикомпонентную твердую фазу как строго регулярный раствор, образованный трехкомпонентными (2.4), (2.6) или четырехкомпонентными (2.7) твердыми растворами. При дальнейшем рассмотрении трех- и четырехкомпонентных систем как простых растворов, можно выразить химические потенциалы в уравнениях гетерогенного равновесия через параметры взаимодействия в квазибинарном твердом растворе. Исходя из этого для расчета диаграммы состояния ЧТР необходимо использовать данные бинарных и ТТР. При расчёте диаграммы состояния пятикомпонентных систем учитываются данные как бинарных и трехкомпонентных, так и полученные сведения о ЧТР.

Способы представления фазовых равновесий в трех- и четырехкомпонентных системах  $A^{\text{Ш}}B^{\text{V}}$  подробно рассмотрены в работах [56-57]. Поэтому в данной работе рассмотрены вопросы, связанные с проведением расчетов фазовых равновесий в пятикомпонентных системах

## 2.1 Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе

### 2.1.1 Свободная энергия пятикомпонентной системы

Свободную энергию Гельмгольца можно вычислить по следующей формуле:

$$\begin{aligned}
F^S(x_{AD}, x_{AE}, x_{BD}, x_{CD}, x_{CE}, T) = & \omega_{AD}x_{AD} + \omega_{AE}x_{AE} + \omega_{BD}x_{BD} + \omega_{BE}x_{BE} + \\
& \omega_{CD}x_{CD} + \omega_{CE}x_{CE} - 3RT((x_{AD} + x_{AE}) \cdot \ln(x_{AD} + x_{AE}) + (x_{BD} + x_{BE}) \cdot \\
& \ln(x_{BD} + x_{BE}) + (x_{CD} + x_{CE}) \cdot \ln(x_{CD} + x_{CE}) + (x_{AD} + x_{BE} + x_{CD}) \cdot \\
& \ln(x_{AD} + x_{BE} + x_{CD}) + (x_{AE} + x_{BE} + x_{CE}) \cdot \ln(x_{AE} + x_{BE} + x_{CE}) + \\
& (x_{AD} + x_{BD} + x_{CD}) \cdot \ln(x_{AD} + x_{BD} + x_{CD})) + 4RT(x_{AE}\ln x_{AE} + x_{AD}\ln x_{AD} + \\
& x_{BD}\ln x_{BD} + x_{BE}\ln x_{BE} + x_{CD}\ln x_{CD} + x_{CE}\ln x_{CE}) + \alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{AD}x_{BD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \\
& \alpha_{AD-CD}^S \frac{x_{AD}x_{CD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \alpha_{BD-BD}^S \frac{x_{BD}x_{CD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \alpha_{AE-BE}^S \frac{x_{AE}x_{BE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} + \\
& \alpha_{AE-CE}^S \frac{x_{AE}x_{CE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} + \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{BE}x_{CE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} + \alpha_{AD-AE}^S \frac{x_{AD}x_{AE}}{x_{AD}+x_{BE}} , \quad (2.8)
\end{aligned}$$

где  $\alpha_{AD-CD}^S = N_0^{A\omega^S}_{AD-BD}$  – параметр взаимодействия в псевдотройной системе AD-BD, рассчитанный на один моль вещества,  $N_0^A$  – число Авогадро, газовая постоянная.

Свободную энергию системы возможно записать как сумму трех компонент:

$$F^S = F^S_0 + \Delta F^{Sid}_M + \Delta F^{Sex}, \quad (2.9)$$

где  $F^S_0 = \omega_{AD}x_{AD} + \omega_{AE}x_{AE} + \omega_{BD}x_{BD} + \omega_{BE}x_{BE} + \omega_{CD}x_{CD} + \omega_{CE}x_{CE}$  – свободная энергия для соответствующего числа мольных долей бинарных соединений,  $\Delta F^{Sid}_M = -TS^{id}_M = RT(x\ln x + y\ln y + (1-x-y) \cdot \ln(1-x-y) + z\ln z + (1-z)\ln(1-z))$  – свободная энергия смешения, когда энергия взаимодействия между компонентами пренебрежимо мала (модель «идеального» раствора).

Избыточную энергию смешения, появляющуюся в результате учета взаимодействия между компонентами, рассчитывают по формуле:

$$\begin{aligned}
\Delta F_M^{Sex} = & -T(S_M - S_M^{id}) + E^S = 4RT(x_{AE}\ln x_{AE} + x_{AD}\ln x_{AD} + x_{BD}\ln x_{BD} + \\
& x_{BE}\ln x_{BE} + x_{CD}\ln x_{CD} + x_{CE}\ln x_{CE} - x\ln x - y\ln y - (1-x-y) \cdot \\
& \ln(1-x-y) - z\ln z - (1-z)\ln(1-z)) + \alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{AD}x_{BD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \\
& \alpha_{AD-CD}^S \frac{x_{AD}x_{CD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \alpha_{BD-BD}^S \frac{x_{BD}x_{CD}}{x_{AD}+x_{BD}+x_{CD}} + \alpha_{AE-BE}^S \frac{x_{AE}x_{BE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} +
\end{aligned}$$

$$\alpha_{AE-CE}^S \frac{x_{AE}x_{CE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} + \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{BE}x_{CE}}{x_{AE}+x_{BE}+x_{CE}} + \alpha_{AD-AE}^S \frac{x_{AD}x_{AE}}{x_{AD}+x_{BE}} + \alpha_{BD-BE}^S \frac{x_{BD}x_{BE}}{x_{BD}+x_{BE}} + \alpha_{CD-CE}^S \frac{x_{CD}x_{CE}}{x_{CD}+x_{CE}}. \quad (2.10)$$

Поскольку  $S_m < S_m^{id}$ , атомы находятся в решетке цинковой обманки, поэтому энтропия системы меньше таковой для случайного распределения, другими словами происходит преимущественное распределение.

Учитывая, что

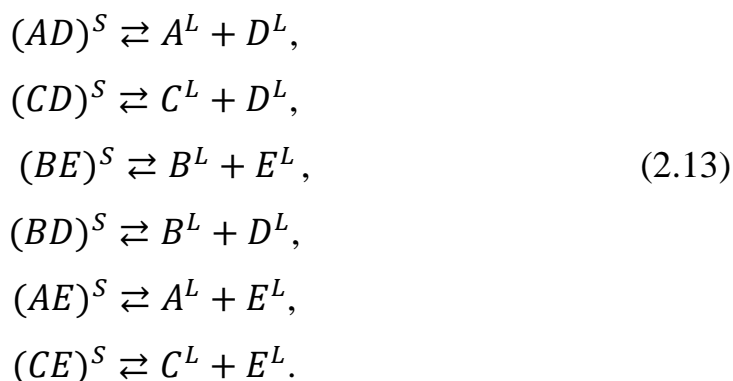
$$\begin{aligned} x_{AD} + x_{AE} &= x, \\ x_{BD} + x_{BE} &= y, \\ x_{CD} + x_{CE} &= 1 - x - y, \\ x_{AD} + x_{BE} + x_{CD} &= z, \\ x_{AD} + x_{BE} + x_{CD} &= 1 - z, \end{aligned} \quad (2.11)$$

то свободную энергию можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} F^S(x, y, z, x_{AD}, x_{BE}, T) &= \omega_{AD}x_{AD} + \omega_{AE}(x - x_{AD}) + \omega_{BD}(x - x_{BE}) + \\ &\omega_{BE}(z - y - x_{AD} + x_{BE}) + \omega_{CE}(z - y - x_{AD} + x_{BE}) - 3RT(x \ln x + y \ln y + \\ &(1 - x - y) \cdot \ln(1 - x - y) + z \ln z + (1 - z) \ln(1 - z)) + 4RT(x_{AD} \ln x_{AD} + \\ &(x - x_{AD}) \ln(x - x_{AD}) + (y - x_{BE}) \ln(y - x_{BE}) + x_{BE} \ln x_{BE} + (z - y - x_{AD} + \\ &x_{BE}) \ln(z - y - x_{AD} + x_{BE}) + (1 - z - y + x_{AD} - x_{BE}) \ln(1 - z - y + x_{AD} - \\ &x_{BE}) + \alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{AD}(y - x_{BD})}{z} + \alpha_{AD-CD}^S \frac{(z - y - x_{AD} + x_{BE})}{z} + \\ &\alpha_{BD-BD}^S \frac{(y - x_{BE})(z - y - x_{AD} + x_{BE})}{z} + \alpha_{AE-BE}^S \frac{(x - x_{AE})x_{BE}}{1 - z} + \\ &\alpha_{AE-CE}^S \frac{(x - x_{AD})(1 - z - y + x_{AD} - x_{BE})}{1 - z} + \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{BE}(1 - z - y + x_{AD} - x_{BE})}{1 - z} + \\ &\alpha_{AD-AE}^S \frac{x_{AD}(x - x_{BD})}{x} + \alpha_{BD-BE}^S \frac{x_{BE}(y - x_{BE})}{2} + \\ &\alpha_{CD-CE}^S \frac{(z - y - x_{AD} + x_{BE})(1 - z - y + x_{AD} - x_{BE})}{1 - x - y}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Эпитаксия тонкопленочных структур характеризуется процессами на гетерогранице жидкое–твердое, близкими к равновесным. Построение фазовых равновесий зачастую сопровождается трудностями [56]. Исходя из этого важно проводить теоретические исследования фазовых равновесий на гетерогранице жидкое–твердое в процессе гетероэпитаксии.

Образование ПТР можно описать системой одновременно протекающих химических реакций, данная методика описана в работе [58]:



Условие равновесия Гиббса возможно использовать исключительно при малом отклонении от равновесия:

$$\mu_{ij}^S = \mu_i^L + \mu_j^L, \tag{2.14}$$

где  $i=A, B, C, j=D, E$ ,  $\mu_{AD}^S$ —химический потенциал бинарного соединения AD в пятикомпонентном твердом растворе,  $\mu_A^L$ — химический потенциал компонента A в пятикомпонентном жидком растворе и тд.

Величина  $\mu_i^L$  в жидкой фазе определяется соотношением:

$$\mu_i^L = \mu_i^{L0} + RT \ln \gamma_i^L X_i^L \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5), \tag{2.15}$$

где  $X_i^L$  и  $\gamma_i^L$ — атомная доля и коэффициент активности компонента  $i$  в жидкой фазе соответственно;  $\mu_i^{L0}$ — химический потенциал в стандартном состоянии при  $X_i^L = 1$ .

Экспериментальные данные, полученные для трех- и четырехкомпонентных жидких фаз соединений  $A^{III}B^V$  показывают, что данные жидкие растворы ведут себя как регулярные растворы. Пятикомпонентный жидкий раствор можно считать регулярным в том случае, если представить его как смесь тройного или четверного растворов.

Коэффициенты активности в модели регулярного раствора можно записать следующим образом:

$$RT \ln \gamma_i^L = \sum_{i \neq j}^5 \alpha_{ij}^L (X_j^L)^2 + \sum_{\substack{k \neq i \\ k < j}}^5 (\alpha_{ij}^L + \alpha_{ik}^L - \alpha_{kj}^L) X_{kj}^L, \tag{2.16}$$

где  $\alpha_{ij}^L$  — параметр взаимодействия  $i$  и  $j$  в жидкой фазе.

Химический потенциал бинарного соединения в ПТР определяется как

$$\mu_{ij}^S = \frac{\partial F^S}{\partial X_{ij}} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2). \quad (2.17)$$

Используя общепринятые уравнения, химический потенциал можно записать:

$$\mu_{ij}^S = \mu_{ij}^{S0} + RT \ln C_{ij}^S + RT \ln \gamma_{ij}^S. \quad (2.18)$$

Используя уравнение (2.9) и выражения для свободной энергии, получаем:

$$\mu_{ij}^{S0} = \frac{\partial F_0^{id}}{\partial X_{ij}}, \quad (2.19)$$

$$RT \ln C_{ij}^S = \frac{\partial \Delta F_M^S}{\partial X_{ij}}, \quad (2.20)$$

$$RT \ln \gamma_{ij}^S = \frac{\partial \Delta F_M^{Sex}}{\partial X_{ij}}. \quad (2.21)$$

Для того чтобы определить коэффициенты активности бинарных компонент в ПТР, достаточно рассчитать частные производные избыточной свободной энергии смешения по мольным долям. Выражения для коэффициентов активности получают подстановкой (2.11) в (2.21):

$$RT \ln \gamma_{AD}^S = \alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{BD}(x_{BD}+x_{CD})}{z^2} + \alpha_{AD}^S \frac{x_{CD}(x_{BD}+x_{CD})}{z^2} - \alpha_{BD-CD}^S \frac{x_{CD}x_{BD}}{z^2} + \alpha_{AD-AE}^S \left(\frac{x_{AE}}{x}\right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{AD}}{xz},$$

$$RT \ln \gamma_{AE}^S = \alpha_{AE-BE}^S \frac{x_{BD}(x_{BE}+x_{CE})}{z^2} + \alpha_{AE-CE}^S \frac{x_{CE}(x_{BE}+x_{CE})}{z^2} - \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{CD}x_{BD}}{z^2} + \alpha_{AD-AE}^S \left(\frac{x_{AD}}{x}\right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{AE}}{xz},$$

$$RT \ln \gamma_{BD}^S = \alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{AD}(x_{AD}+x_{CD})}{z^2} + \alpha_{AD-CD}^S \frac{x_{CD}(x_{BD}+x_{CD})}{z^2} - \alpha_{AD-CD}^S \frac{x_{CD}x_{AD}}{z^2} + \alpha_{BD-BE}^S \left(\frac{x_{BE}}{y}\right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{BD}}{yz},$$

$$RT \ln \gamma_{BE}^S = \alpha_{AE-BE}^S \frac{x_{AE}(x_{AE}+x_{BE})}{(1-z)^2} + \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{CE}(x_{AE}+x_{CE})}{(1-z)^2} + \alpha_{AE-CE}^S \frac{x_{AE}x_{CE}}{(1-z)^2} + \alpha_{BD-BE}^S \left(\frac{x_{BE}}{y}\right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{BD}}{y(1-z)},$$

$$RT \ln \gamma_{CD}^S = \alpha_{AD-CD}^S \frac{x_{AD}(x_{AD}+x_{BD})}{z^2} + \alpha_{BD-CD}^S \frac{x_{BD}(x_{BD}+x_{AD})}{z^2} -$$



$$\alpha_{AD-BD}^S \frac{x_{AD}x_{BD}}{z^2} + \alpha_{AD-CE}^S \left( \frac{x_{CE}}{1-x-y} \right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{CD}}{(1-x-y)z},$$

$$RT \ln \gamma_{CE}^S = \alpha_{AE-CE}^S \frac{x_{AE}(x_{AE}+x_{BE})}{z^2} + \alpha_{BE-CE}^S \frac{x_{BE}(x_{BE}+x_{AE})}{z^2} - \alpha_{AE-BE}^S \frac{x_{AE}x_{BE}}{z^2} +$$

$$\alpha_{CD-CE}^S \left( \frac{x_{CD}}{1-x-y} \right)^2 + 4RT \ln \frac{x_{CE}}{(1-x-y)(1-z)}.$$

Связь между стандартными химическими потенциалами в жидкой и твердой фазах описывается выражением

$$\mu_{ij}^{S0} = \mu_i^{L0} + \mu_j^{L0} + \frac{1}{2} \alpha_{ij}^L - RT \ln 4 - \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T). \quad (2.22)$$

Вышеуказанные соотношения являются необходимыми при выводе уравнений, которые описывают равновесие твердой и жидкой фаз.

### 2.1.2 Учет напряжений на гетерогранице

Рассогласование параметров решетки подложки и эпитаксиального слоя возникает вследствие напряжений на гетерогранице [5, 6, 59, 60], при этом энергия напряженного состояния смещает фазовое равновесие. Из этого следует, что общая свободная энергия эпитаксиального слоя складывается из термодинамической энергии без учета напряжений и добавочной энергии, которая в свою очередь появляется за счет упругих напряжений со стороны бинарной подложки:

$$F_{общ}^S = F^S + F_{упр}, \quad (2.23)$$

где  $F^S$  – энергия Гельмгольца.

Если сделать допущение, что на границе гетероперехода не будут появляться дислокации несоответствия, то добавочная энергия определяется выражением

$$F_{упр} = \lambda V_m / a_n^2 (a_0 - a_n)^2, \quad (2.24)$$

где  $V_m$  – мольный объем,  $V_m = N_0^A a_0$  для соединения  $A^{III}B^V$ ,  $a_n$  – параметр решетки бинарной подложки,  $a_0$  – параметр решетки эпитаксиального слоя,  $\lambda$  – параметр упругости вещества эпитаксиального слоя.

Кристалл с кубической решеткой и ориентацией слоя в кристаллографической плоскости (100) имеет параметр упругости вещества, равный

$$\lambda = (c_{11} - c_{12}) (c_{11} - 2c_{12}) / c_{11}. \quad (2.25)$$

При ориентации эпитаксиального слоя в плоскости (111) справедливо выражение

$$\lambda = 6c_{44}(c_{11} - c_{12}) (c_{11} - 2c_{12}) / (c_{11} + c_{12} + 4c_{44}), \quad (2.26)$$

где  $c_{ij}$  — модуль упругости.

Как отмечалось Воронковым В.В. и др. [61], при расчете фазовых равновесий нужно обязательно учитывать возникающие напряжения. В реальных процессах состав выращенного слоя значительно отличается от состава ненапряженного слоя, данный эффект получил название эффект стабилизации состава. Этот эффект наиболее заметен, когда вторая производная  $d^2 F_{\text{ynp}} / dx^4 \rightarrow 0$ , что соответствует области границы спинодалей. Для расчета влияния возникающих упругих напряжений необходимо химический потенциал записать как:

$$\mu_{ij}^S = \mu_{ij}^{SO} + RT \ln C_{ij} + RT \gamma_{ij}^S + RT \gamma_{ij}^{\text{ynp}}. \quad (2.27)$$

Воспользовавшись результатами исследования, проведенного в [62], дополнительный член можно вычислить из формулы

$$RT \gamma_{ij}^{\text{ynp}} = \lambda V_m / a_n^2 (a_0 - a_n)^2 (2a_{ij} - a_0 - a_n), \quad (2.28)$$

где  $a_{ij}$  — параметр решетки бинарного соединения  $ij$ . Если обозначить правую часть (2.28) через  $Q_{ij}$ , данный параметр будет зависеть от соотношения мольных долей в эпитаксиальном слое и от температуры процесса.

Систему уравнений, которая описывает фазовое равновесие при эпитаксии ПТР, можно получить путем подстановки (2.15), (2.22), (2.28) в (2.14):

$$4X_A^L X_D^L \gamma_A^L \gamma_D^L = \exp[\ln(xz\gamma_{AD}^S) - ((\Delta S_{AD}^F (T_{AD}^F - T) - 1/2 \alpha_{AD}^L Q_{AD}) / RT)],$$

$$4X_A^L X_E^L \gamma_A^L \gamma_E^L = \exp[\ln(xz\gamma_{AE}^S) - ((\Delta S_{AE}^F (T_{AE}^F - T) - 1/2 \alpha_{AE}^L Q_{AE}) / RT)],$$

$$4X_B^L X_D^L \gamma_B^L \gamma_D^L = \exp[\ln(xz\gamma_{BD}^S) - ((\Delta S_{BD}^F (T_{BD}^F - T) - 1/2 \alpha_{BD}^L Q_{BD}) / RT)],$$

$$4X_B^L X_E^L \gamma_B^L \gamma_E^L = \exp[\ln(xz\gamma_{BE}^S) - ((\Delta S_{BE}^F (T_{BE}^F - T) - 1/2 \alpha_{BE}^L Q_{BE}) / RT)],$$

$$4X_C^L X_D^L \gamma_C^L \gamma_D^L = \exp[\ln(xz\gamma_{CD}^S) - ((\Delta S_{CD}^F (T_{CD}^F - T) - 1/2 \alpha_{CD}^L Q_{CD}) / RT)],$$

$$4X_C^L X_E^L \gamma_C^L \gamma_E^L = \exp[\ln(xz\gamma_{CE}^S) - ((\Delta S_{CE}^F (T_{CE}^F - T) - 1/2 \alpha_{CE}^L Q_{CE}) / RT)],$$

или

$$4X_i^L X_j^L \gamma_i^L \gamma_j^L = \exp[\ln(xz\gamma_{ij}^S) - ((\Delta S_{ij}^F(T_{ij}^F - T) - 1/2\alpha_{ij}^L Q_{ij})/RT)]. \quad (2.29)$$

Решая эту систему, возможно определить состав жидкой фазы, кристаллизация которой должна приводить к образованию ПТР заданного состава.

### 2.1.3 Основные уравнения фазового равновесия в представлении Илегемса—Паниша

Помимо модели Онабе [63] для расчета фазовых равновесий можно применять модель Илегемса—Паниша. Данная модель экспериментально подтверждена применительно к ЧТР [64]. Она описывает ЧТР со смешением в двух подрешетках как ГТР (регулярный). Однако у данной модели существует значительный недостаток, заключающийся в том, что принято приближение случайного распределения атомов по своим подрешеткам. В данной работе эта модель применена к ПТР с целью сравнения результатов расчетов, проведенных по модели Онабе, и выявления степени влияния эффекта упорядочения твердого раствора на фазовое равновесие.

Как уже отмечалось, в модели Илегемса—Паниша ПТР представлен в виде смеси трех ГТР:



или как смесь двух четверных растворов, например:



В условии равновесия:

$$\mu_i^S = \mu_i^L, \quad i=1, 2, 3, \dots, \quad (2.32)$$

где  $\mu_i^S$  и  $\mu_i^L$  — химические потенциалы компонента в пятикомпонентных твердом и жидком растворах соответственно.

Для расчета химического потенциала отдельного компонента в жидком растворе используют модель простого раствора в представлении Джордана (2.15), (2.17).

Так как невозможно для каждого элемента в твердом растворе выразить потенциал в виде химического потенциала этого же элемента в чистом состоянии, система (2.32) преобразуется в две системы:

а) для смеси тройных растворов

$$\begin{aligned}\mu_{ADzE_{1-z}}^S &= \mu_A^L + z\mu_D^L + (1-z)\mu_E^L, \\ \mu_{BDzE_{1-z}}^S &= \mu_B^L + z\mu_D^L + (1-z)\mu_E^L, \\ \mu_{CDzE_{1-z}}^S &= \mu_C^L + z\mu_D^L + (1-z)\mu_E^L.\end{aligned}\quad (2.33)$$

б) в случае представления в виде смеси четверных растворов

$$\begin{aligned}\mu_{AxByC_{1-x-y}D}^S &= x\mu_A^L + y\mu_B^L + (1-x-y)\mu_C^L + \mu_D^L, \\ \mu_{AxByC_{1-x-y}E}^S &= x\mu_A^L + y\mu_B^L + (1-x-y)\mu_C^L + \mu_E^L.\end{aligned}\quad (2.34)$$

Из пяти уравнений системы (2.32) только четыре являются независимыми, это обусловлено ограничением стехиометрии твердого раствора. Уравнения (2.34) также содержат условия стехиометрии и, следовательно, выполняется равенство:

$$\mu_{ADzE_{1-z}}^S \neq y\mu_{BDzE_{1-z}}^S + (1-x-y)\mu_{CDzE_{1-z}}^S = z\mu_{AxByC_{1-x-y}D}^S + (1-z)\mu_{AxByC_{1-x-y}E}^S. \quad (2.35)$$

Рассматривая ПТР как смесь ТТР или ЧТР, химические потенциалы этих компонент-растворов можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\mu_{ADzE_{1-z}}^S &= \mu_{ADzE_{1-z}}^{OS} + RT \ln(\gamma_{ADzE_{1-z}}^S x), \\ \mu_{BDzE_{1-z}}^S &= \mu_{BDzE_{1-z}}^{OS} + RT \ln(\gamma_{BDzE_{1-z}}^S y), \\ \mu_{CDzE_{1-z}}^S &= \mu_{CDzE_{1-z}}^{OS} + RT \ln(\gamma_{CDzE_{1-z}}^S (1-x-y)), \\ \mu_{AxByC_{1-x-y}D}^S &= \mu_{AxByC_{1-x-y}D}^{OS} + RT \ln(\gamma_{AxByC_{1-x-y}D}^S x), \\ \mu_{AxByC_{1-x-y}E}^S &= \mu_{AxByC_{1-x-y}E}^{OS} + RT \ln(\gamma_{AxByC_{1-x-y}E}^S (1-z)),\end{aligned}\quad (2.36)$$

где  $\gamma_{ADzE_{1-z}}^S$  – коэффициент активности ТТР  $AD_zE_{1-z}$  в ПТР,  $\gamma_{AxByC_{1-x-y}D}^S$  – коэффициент активности ЧТР  $A_xB_yC_{1-x-y}D$ .

Через химические потенциалы бинарных соединений можно выразить потенциалы чистых ТТР и ЧТР:

$$\begin{aligned}\mu_{ADzE_{1-z}}^{OS} &= z\mu_{AD}^{S(ADzE_{1-z})} + (1-z)\mu_{AE}^{S(ADzE_{1-z})}, \\ \mu_{BDzE_{1-z}}^{OS} &= z\mu_{BD}^{S(ADzE_{1-z})} + (1-z)\mu_{BE}^{S(ADzE_{1-z})}, \\ \mu_{CDzE_{1-z}}^{OS} &= z\mu_{CD}^{S(CDzE_{1-z})} + (1-z)\mu_{CE}^{S(CDzE_{1-z})}, \\ \mu_{AxByC_{1-x-y}D}^{OS} &= x\mu_{AD}^{S(AxByC_{1-x-y}D)} + y\mu_{BD}^{S(AxByC_{1-x-y}D)} + (1+x+y)\mu_{CD}^{S(AxByC_{1-x-y}D)}, \\ \mu_{AxByC_{1-x-y}E}^{OS} &= x\mu_{AE}^{S(AxByC_{1-x-y}D)} + y\mu_{BE}^{S(AxByC_{1-x-y}D)} + (1+x+y)\mu_{CE}^{S(AxByC_{1-x-y}D)},\end{aligned}\quad (2.37)$$

где  $\mu_{AD}^{S(ADzE_{1-z})}$  и  $\mu_{AD}^{S(AxByC_{1-x-y}D)}$  – химический потенциал соединения AD в трехкомпонентном  $AD_zE_{1-z}$  и четырехкомпонентном  $A_xB_yC_{1-x-y}D$  соединении.

Похожие выражения можно записать и для пяти бинарных соединений. Как уже отмечалось ранее, ПТР можно представить, как регулярную смесь тройных или четверных соединений, а сами эти соединения – смеси двойных соединений, то для коэффициентов активности, использованных в системе (2.36), справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{AD_z E_{1-z}}^S &= y^2 \alpha_{ADE-BDE}^S + (1-x-y)^2 \alpha_{ADE-CDE}^S + \\
 & y(1-x-y)(\alpha_{ADE-BDE}^S + \alpha_{ADE-CDE}^S + \alpha_{BDE-CDE}^S), \\
 RT \ln \gamma_{BD_z E_{1-z}}^S &= x^2 \alpha_{ADE-BDE}^S + (1-x-y)^2 \alpha_{BDE-CDE}^S + \\
 & y(1-x-y)(\alpha_{ADE-BDE}^S + \alpha_{ADE-CDE}^S + \alpha_{ADE-CDE}^S), \quad (2.38) \\
 RT \ln \gamma_{CD_z E_{1-z}}^S &= x^2 \alpha_{ADE-CDE}^S + y^2 \alpha_{BDE-CDE}^S + (xy) \\
 & (\alpha_{ADE-BDE}^S + \alpha_{BDE-CDE}^S + \alpha_{ADE-CDE}^S), \\
 RT \ln \gamma_{A_x B_y C_{1-x-y} D}^S &= (1-z)^2 \alpha_{ABCD-ABC}^S, \\
 RT \ln \gamma_{A_x B_y C_{1-x-y} E}^S &= z^2 \alpha_{ABCD-ABCE}^S,
 \end{aligned}$$

где  $\alpha_{ADE-BDE}^S$  — параметр взаимодействия трехкомпонентных соединений  $AD_z E_{1-z}$  и  $BD_z E_{1-z}$ ,  $\alpha_{ABCD-ABCE}^S$  — параметр взаимодействия четырехкомпонентных соединений  $A_x B_y C_{1-x-y} D$  и  $A_x B_y C_{1-x-y} E$ .

Коэффициенты активности для AD, введенные в (2.37), могут быть рассчитаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma^{S(ADE)} &= (1-z)^2 \alpha_{AD-AE}^S, \\
 RT \ln \gamma^{S(ADCE)} &= z^2 \alpha_{AD-BD}^S + (1-x-y)^2 \alpha_{AD-CD}^S + y(1-x-y) \\
 & (\alpha_{AD-BD}^S + \alpha_{AD-CD}^S + \alpha_{BD-CD}^S), \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

где  $\alpha_{AD-AE}^S$  — параметр взаимодействия бинарных соединений AD и AE в тройном растворе  $AD_z E_{1-z}$ .

Для остальных соединений расчет коэффициентов активности проводится аналогично (2.39). Для расчета уравнений равновесия твердой и жидкой фаз, необходимо ввести обозначения:

$$\Phi_y = \frac{\Delta S_{ij}^F(T_{ij}^F - T)}{RT} - \frac{1}{2\alpha_{ijL}} + \ln(4\gamma_i^L \gamma_{jL} X_i^L X_{jL}), \quad (2.40)$$

где  $i=A, B, C; j=D, E$ .

Учитывая уравнение (2.22) и подставляя его в выражения для химических потенциалов и коэффициентов активностей (2.36) – (2.39), получаем из системы (2.33) следующие зависимости:

$$\begin{aligned} \ln x + z \ln z + (1 - z) \ln(1 - z) = z\Phi_{AD} + (1 - z)\Phi_{AE} - \frac{z(1 - z)\alpha^S_{AD-CD}}{RT} - \frac{1}{RT} \\ (y^2\alpha^S_{ADE-BDE} + (1 - x - y)^2\alpha^S_{ADE-BDE} + y(1 - x - y)(\alpha^S_{ADE-BDE} + \\ \alpha^S_{ADE-BDE} + \alpha^S_{BDE-CDE})), \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \ln y + z \ln z + (1 - z) \ln(1 - z) = z\Phi_{BD} + (1 - z)\Phi_{BE} - \frac{z(1 - z)\alpha^S_{BD-BD}}{RT} - \frac{1}{RT} \\ (x^2\alpha^S_{ADE-BDE} + (1 - x - y)^2\alpha^S_{ADE-CDE} + x(1 - x - y)(\alpha^S_{ADE-BDE} + \\ \alpha^S_{BDE-CDE} + \alpha^S_{ADE-CDE})), \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \ln(1 - x - y) + z \ln z + (1 - z) \ln(1 - z) = z\Phi_{CD} + (1 - z)\Phi_{CE} - \\ \frac{z(1 - z)\alpha^S_{CD-CE}}{RT} - \frac{1}{RT} (x^2\alpha^S_{ADE} + y^2\alpha^S_{BDE-CDE} + xy(\alpha^S_{ADE-CDE} + \alpha^S_{BDE-CDE} + \\ \alpha^S_{ADE-BDE})), \end{aligned} \quad (2.43)$$

из системы (2.34):

$$\begin{aligned} \ln z + x \ln x + y \ln y + (1 - x - y) \ln(1 - x - y) = x\Phi_{AD} + y\Phi_{BD} + \\ (1 - x - y)\Phi_{CD} - \frac{1}{RT} \\ (xy\alpha^S_{AD-BD} + x(1 - x - y)\alpha^S_{AD-CD} + y(1 - x - y)\alpha^S_{BD-CD}) - \\ \frac{\alpha^S_{ABCD-ABCE}}{RT} (1 - z)^2), \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \ln(1 - z) + x \ln x + y \ln y + (1 - x - y) \ln(1 - x - y) = x\Phi_{AE} + y\Phi_{BE} + \\ (1 - x - y)\Phi_{CE} - \frac{1}{RT} \\ (xy\alpha^S_{AE-BE} + x(1 - x - y)\alpha^S_{AE-CE} + y(1 - x - y)\alpha^S_{BE-CE}) - \\ \frac{\alpha^S_{ABCD-ABCE}}{RT} z^2). \end{aligned} \quad (2.45)$$

## 2.2 Термодинамический анализ устойчивости пятикомпонентного твердого раствора

Для пятикомпонентных твердых и жидких растворов характерно образование неустойчивых областей, которые, как правило, приводят к

распаду растворов на составляющие твердые и соответственно жидкие фазы различных составов. Анализ данных явлений возможно проводить на основе общих термодинамических представлений о фазовых равновесиях в пятикомпонентных системах.

Авторами [65] устойчивость  $n$ -компонентной системы рассматривалась по отношению к диффузии. Условие устойчивости состояния равновесия имеет вид:

$$\sum_i^n \sum_j^n \mu_{ij} \delta \xi_i \delta \xi_j > 0, \quad (2.46)$$

где  $\xi_i$  — уровень перехода компонента из одной области объема системы в другую,  $\mu_{ij}$  — производная хим. потенциала компонента  $i$  по мольной доле компонента  $j$ , причем необходимо учесть что:

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial m} = \mu_{ji}. \quad (2.47)$$

Строго положительная квадратичная форма (2.46) соответствует устойчивости к спиновальному распаду [65], для этого необходимо выполнение условия:

$$\mu_{ij} > 0, i = 1, \dots, m. \quad (2.48)$$

Введем нумерацию для шести существующих ближайших пар, выступающих в качестве компонентов ПТР:

$$AD, AE, BD, BE, CD, CE \rightarrow 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (2.49)$$

Следовательно, критериями устойчивости будут условия

$$\mu_{ij} > 0, i = 1, 2 \dots 6; \quad (2.50)$$

$$[\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 5; 1, 6; 2, 3; 2, 4; 2, 5; 2, 6; 3, 4; 3, 5;$$

$$3, 6; 4, 5; 4, 6; 5, 6; \quad (2.51)$$

$$[\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 2, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 5; 1, 3, 6;$$

$$1, 4, 5; 1, 4, 6; 1, 5, 6; 2, 3, 4; 2, 3, 5; 2, 3, 6; 2, 4, 5; 2, 4, 6; 2, 5, 6;$$

$$3, 4, 5; 3, 4, 6; 3, 5, 6; 4, 5, 6; \quad (2.52)$$

$$[\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2, 3, 4; 1, 2, 3, 5; 1, 2, 3, 6; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 6;$$

$$1, 2, 5, 6; 1, 3, 4, 5; 1, 3, 4, 6; 1, 3, 5, 6; 1, 4, 5, 6; 2, 3, 4, 5;$$

$$2, 3, 4, 6; 2, 3, 5, 6; 2, 4, 5, 6; 3, 4, 5, 6; \quad (2.53)$$

$$[\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2, 3, 4, 5; 1, 2, 3, 4, 6; 1, 2, 3, 5, 6; 1, 2, 4, 5, 6; 1, 3, 4, 5, 6; 2, 3, 4, 5, 6; \quad (2.54)$$

$$[\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (2.55)$$

По уравнению Гиббса—Дюгемма [65], вычисляем

$$\sum_{i=1}^6 m_i \mu_{ij} = 0, j = 1, \dots, 6. \quad (2.56)$$

Из уравнения (2.56) можно сделать вывод о том, что выражение (2.55) равно нулю. Анализ условий (2.50) – (2.55) показывает, что:

- 1) все условия являются эквивалентными;
- 2) при соблюдении условий (2.50) и (2.54) выполняются условия (2.51) – (2.53);
- 3) при  $\mu_{ij} > 0, i = 1 \dots 5$  имеет место условие  $\mu_{66} > 0$ .

Исходя из вышеизложенного, мы имеем достаточные условия устойчивости, термодинамических пятикомпонентных систем:

$$\mu_{ij} > 0, [\mu_{ij}] \geq 0, i, j = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (2.57)$$

Второе условие (2.57) в явном виде можно выразить, воспользовавшись симметричностью частных производных химических потенциалов (2.47):

$$\mu_{11} > 0, \mu_{22} > 0, \mu_{33} > 0, \mu_{44} > 0, \mu_{55} > 0, \quad (2.58)$$

$$Det((\mu_{ij}), i, j = \overline{1,5}) \geq 0, \quad (2.59)$$

$$\mu_{ij} = \mu_{ji}, i, j = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (2.60)$$

Система будет склонна к спиноподальному распаду в том случае, если:

- 1)  $\mu_{ij} < 0, i = 1, 2, 3, 4, 5$ ;
- 2) все миноры, соответствующие нечетным элементам главной диагонали определителя  $[\mu_{ij}]$ , должны быть неположительными, все аналогичные миноры четных элементов должны быть неотрицательны.

Поверхностью спиноподали принято называть поверхность, разделяющую устойчивую и неустойчивую по отношению к диффузии области. Сравнение условий неустойчивости и устойчивости термодинамических систем приводит к выводу, что спиноподаль описывается уравнением:

$$Det((\mu_{ij}), i, j = \overline{1,5}) = 0. \quad (2.61)$$



В явном виде элементы матрицы  $(\mu_{ij})$  можно найти, дважды продифференцировав выражение для свободной энергии ПТР по мольным долям  $X_i$  и  $X_j$ . Используя обозначение (2.49) и после преобразований, получим следующее выражение:

$$\mu_{11} = \frac{\partial \mu_{AD}}{\partial X_{AD}} = \left(2 - \frac{3}{x} - \frac{3}{z} + \frac{4}{X_{AD}}\right) RT - \alpha^S_{AD-BD} \frac{2x_{BD}(X_{BD} + X_{CD})}{z^3} - \alpha^S_{AD-CD} \frac{2x_{CD}(X_{BD} + X_{CD})}{z^3} + \alpha^S_{BD-CD} \frac{2X_{BD}X_{CD}}{z^3} - \alpha^S_{AD-AE} \frac{2X_{AE}^2}{x^3}, \quad (2.62)$$

$$\mu_{12} = \frac{\partial \mu_{AD}}{\partial X_{AE}} = \left(2 - \frac{3}{x}\right) RT + \alpha^S_{AD-AE} \frac{2X_{AD}X_{AE}}{x^3}, \quad (2.63)$$

$$\mu_{13} = \frac{\partial \mu_{AD}}{\partial X_{BD}} = \left(2 - \frac{3}{z}\right) RT + \alpha^S_{AD-BD} \frac{2x_{BD}2X_{AD} + zX_{CD}}{z^3} + \alpha^S_{AD-CD} \frac{zX_{CD} - 2X_{CD}(X_{BD} + X_{CD})}{z^3} - \alpha^S_{BD-CD} \frac{zX_{CD} - 2X_{BD}X_{CD}}{z^3}, \quad (2.64)$$

$$\mu_{14} = \frac{\partial \mu_{AD}}{\partial X_{CD}} = 2RT, \quad (2.65)$$

$$\mu_{15} = \frac{\partial \mu_{AD}}{\partial X_{AD}} = \left(2 - \frac{3}{z}\right) RT + \alpha^S_{AD-BD} \frac{zX_{BD} - 2X_{BD}(X_{BD} + X_{CD})}{z^3} + \alpha^S_{AD-CD} \frac{zX_{BD} - 2X_{AD}X_{CD}}{z^3} - \alpha^S_{BD-CD} \frac{zX_{BD} - 2X_{BD}X_{CD}}{z^3}, \quad (2.66)$$

$$\mu_{22} = \frac{\partial \mu_{AE}}{\partial X_{BE}} = \left(2 - \frac{3}{x} - \frac{3}{1-z} + \frac{4}{X_{AE}}\right) RT - \alpha^S_{AE-BE} \frac{2x_{BE}(X_{BE} + X_{CE})}{(1-z)^3} - \alpha^S_{AE-CE} \frac{2x_{CE}(X_{BE} + X_{CE})}{(1-z)^3} + \alpha^S_{BE-CE} \frac{2X_{BE}X_{CE}}{(1-z)^3} - \alpha^S_{AD-CE} \frac{2X_{AD}^2}{x^3}, \quad (2.67)$$

$$\mu_{23} = \frac{\partial \mu_{AE}}{\partial X_{BE}} = 2RT, \quad (2.68)$$

$$\mu_{24} = \frac{\partial \mu_{AE}}{\partial X_{BE}} = \left(2 - \frac{3}{1-z}\right) RT + \alpha^S_{AE-BE} \frac{(1-z)X_{CE} - 2X_{BE}X_{CE}}{(1-z)^3} + \alpha^S_{AE-CE} \frac{(1-z)X_{CE} - 2X_{CE}(X_{BE} + X_{CE})}{(1-z)^3} - \alpha^S_{BE-CE} \frac{(1-z)X_{CE} - 2X_{BE}X_{CE}}{(1-z)^3}, \quad (2.69)$$

$$\mu_{25} = \frac{\partial \mu_{AE}}{\partial X_{CD}} = 2RT, \quad (2.70)$$

$$\mu_{31} = \mu_{13}, \quad (2.71)$$

$$\mu_{32} = \mu_{23}, \quad (2.72)$$

$$\mu_{33} = \frac{\partial \mu_{BD}}{\partial X_{CD}} = \left(2 - \frac{3}{y} - \frac{3}{z} + \frac{4}{X_{BD}}\right) - \alpha^S_{AD-BD} \frac{2X_{AD}(X_{AD}+X_{CD})}{z^3} + \alpha^S_{AD-CD} \frac{2X_{AD}X_{CD}}{z^3} - \alpha^S_{BD-CD} \frac{2X_{CD}(X_{AD}+X_{CD})}{z^3} - \alpha^S_{BD-BE} \frac{2X_{BE}^2}{y^3}, \quad (2.73)$$

$$\mu_{31} = \frac{\partial \mu_{BD}}{\partial X_{BE}} = \left(2 - \frac{3}{y}\right)RT + \alpha^S_{BD-BE} \frac{2X_{BD}X_{BE}}{y^3}, \quad (2.74)$$

$$\mu_{35} = \frac{\partial \mu_{BD}}{\partial X_{CD}} = \left(2 - \frac{3}{z}\right)RT + \alpha^S_{AD-BD} \frac{zX_{CD} - 2X_{AD}(X_{AD}+X_{CD})}{z^3} - \alpha^S_{AD-CD} \frac{zX_{CD} - 2X_{AD}X_{CD}}{z^3} - \alpha^S_{BD-CD} \frac{zX_{AD} - 2X_{BD}X_{CD}}{z^3}, \quad (2.75)$$

$$\mu_{51} = \mu_{15}, \quad (2.76)$$

$$\mu_{52} = \mu_{25}, \quad (2.77)$$

$$\mu_{53} = \mu_{35}, \quad (2.78)$$

$$\mu_{54} = \mu_{45}, \quad (2.79)$$

$$\mu_{55} = \frac{\partial \mu_{CD}}{\partial X_{CD}} = \left(2 - \frac{3}{1-x-y} - \frac{3}{z} + \frac{4}{X_{CD}}\right)RT + \alpha^S_{AD-BD} \frac{2X_{AD}X_{BD}}{z^3} - \alpha^S_{AD-CD} \frac{2X_{AD}(X_{AD}+X_{BD})}{z^3} - \alpha^S_{BD-CD} \frac{2X_{BD}(X_{AD}+X_{BD})}{z^3} - \alpha^S_{CD-CE} \frac{2X_{CE}^2}{(1-x-y)^3}. \quad (2.80)$$

Решение уравнения (2.61) при условии, что элементы определяются выражениями (2.62) – (2.80), дает уравнение поверхности спинодали свободного ПТР (раствора, не подверженного напряженному состоянию). Большое число экспериментальных и теоретических исследований подтверждают утверждение о том, что напряжения, возникающие на гетерогранице, значительно сужают область спинопального распада в ЧТР. Аналогичный эффект наблюдается и в ПТР.

Из формулы (2.27) можно найти общий химический потенциал бинарной компоненты в растворе:

$$\mu_i^S = \mu_i^S(0) + \mu_{i(\text{упор})}^S, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \quad (2.81)$$

где  $\mu_i^S$  – химический потенциал бинарной компоненты без учета напряжений,  $\mu_{i(\text{упор})}^S$  – вклад в химический потенциал напряжений. Вследствие чего в напряженном состоянии элементы определителя (2.61) (частные производные химических потенциалов) имеют вид:

$$\mu_{ij}^S = \mu_{ij}^S(0) + \mu_{ij(\text{упор})}^S, \quad i, j = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (2.82)$$

Коэффициенты  $\mu_{ij}^S(0)$  определяются системой уравнений (2.61) – (2.80).

Элементы  $\mu_{ij}^S(\text{упор})$  можно найти, используя выражение (2.28):

$$\mu_{ij}^S(\text{упор}) = \mu_1^0 + \frac{\lambda V_m}{a_{\text{поддл}}^2} (a_0 - a_n)(2a_i - a_0 - a_n). \quad (2.83)$$

Вычислить параметр решетки, а также модули упругости ПТР  $a_0, c_{11}, c_{12}, c_{44}$  можно путем использования модифицированного выражения закона Вегарда. С учетом (2.83) получаем выражение:

$$\mu_{ij}^S(\text{упор}) = \frac{2\lambda_p V_m}{a_n^2} (a_0 - a_i) a_j + \frac{V_m}{a_n^2} (a_0 - a_n)(2a_i - a_0 - a_n) \frac{\partial \lambda_p}{\partial X_i}. \quad (2.84)$$

При ориентации подложки в плоскости (100) получаем выражение:

$$\frac{\partial \lambda_p}{\partial X_i} = \frac{2c_{11(0)}c_{11(j)} + c_{11(0)}c_{12(j)} + c_{12(0)}c_{11(j)} - 2c_{12(0)}c_{12(j)}}{c_{11(p)}} - \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})c_{11(j)}}{c_{11(p)}^2}. \quad (2.85)$$

При ориентации подложки в плоскости (111) получаем выражение:

$$\frac{\partial \lambda_p}{\partial X_j} = \frac{6(c_{11(p)} + 2c_{12(p)})c_{44(j)} + 6(c_{11(j)} + 2c_{12(j)})c_{44(p)}}{c_{11(p)} + 2c_{12(p)} + 4c_{44(p)}} - \frac{6(c_{11(p)} + 2c_{12(p)})c_{44(p)} + 2c_{12(j)} + 4c_{44(j)}}{(c_{11(p)} + 2c_{12(p)} + 4c_{44(p)})^2}. \quad (2.86)$$

Влияние упругих напряжений на устойчивость гетерослоя к распаду позволяет учесть подстановка выражений (2.62) – (2.80), (2.82) и (2.84) в уравнение для поверхности спинодали (2.62).

### 2.3 Расчет ширины запрещенной зоны и изопараметрических линий

Расчет упругих энергий, которые возникают на границе гетероперехода, и их влияния на области спинодального распада ПТР проводили с использованием параметров упругости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ .

Поскольку вычисления являются довольно громоздкими, выбирались только составы, для которых  $\Delta a/a = 0,001$ . Суженные по сравнению со свободным раствором области спинодального распада рассчитывали по формулам (1.1) и (1.2). Коэффициенты распределения компонентов при фазовом равновесии определялись с помощью соотношений:

$$\begin{aligned}
K_A &= \frac{x}{2X_A^L}, \\
K_B &= \frac{y}{2X_B^L}, \\
K_C &= \frac{1-x-y}{2X_C^L}, \\
K_D &= \frac{z}{2X_D^L}, \\
K_E &= \frac{1-z}{2X_E^L}.
\end{aligned} \tag{2.87}$$

Для того чтобы рассчитать параметры энергетического спектра твердого раствора, возможно использовать интерполяционный метод. Однако необходимо внести в формулу (1.1) или (1.2) соответствующие поправки, характерные для исследуемых систем. С учетом поправок интерполяционная формула (1.1), рассчитывающая зазор энергий между минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны для системы  $(A^1_z A^2_{1-z})_x A^3_{1-x} B^1_y B^2_{1-y}$  может быть записана в виде

$$\begin{aligned}
E(x, y, z) &= E_{AD}xz + E_{AE}x(1-z) + E_{BD}yz + E_{BE}y(1-z) + \\
&E_{CD}(1-x-y)z + E_{CE}(1-x-y) + xy(z\varepsilon_{ABD} + (1-z)\varepsilon_{ABD}) + \\
&x(1-x-y)(z\varepsilon_{ACD} + (1-z)\varepsilon_{ACD}) + y(1-x-y)(z\varepsilon_{BCD} + (1-z)\varepsilon_{BCD}) + \\
&z(1-z)(x\varepsilon_{ADE} + y\varepsilon_{BDE} + z\varepsilon_{CDE}),
\end{aligned} \tag{2.88}$$

где  $\varepsilon_{ijk}$  — параметр нелинейности для ТТР.

Для гетероструктуры AlInGaPAs/GaAs формула для расчета ширины запрещенной зоны имеет вид:

$$\begin{aligned}
E(x, y, z) &= E_{AlP}xz + E_{AlAs}x(1-z) + E_{InP}yz + E_{InAs}y(1-z) + E_{GaP}(1-x- \\
&y)z + E_{GaAs}(1-x-y) + xy(z\varepsilon_{AlInP} + (1-z)\varepsilon_{AlInAs}) + x(1-x- \\
&y)(z\varepsilon_{AlGaP} + (1-z)\varepsilon_{AlGaAs}) + y(1-x-y) \\
&(z\varepsilon_{InGaP} + (1-z)\varepsilon_{InGaAs}) + z(1-z)(x\varepsilon_{AlPAs} + y\varepsilon_{InPAs} + z\varepsilon_{GaPAs}).
\end{aligned} \tag{2.89}$$

Значения, рассчитанные без использования этих параметров, существенно отличались от полученных экспериментальных данных, что, по-видимому, связано с изменением длины связей между атомами кристаллической решетки. По формуле (2.89) с учетом значений  $\varepsilon_{ijk}$  были рассчитаны зависимости значения  $E_g$  от состава. На рисунке 2.1, видно, что  $E_g$

растет с увеличением  $y$  для данного  $x$  [66]. В таблице 2.1 и 2.2 приведены данные о ширине запрещенной зоны и параметрах нелинейности для бинарных соединений.

Таблица 2.1. Ширина запрещенной зоны бинарных соединений для расчета  $E_g$  ПТР.

Соединение	$E_g$ , эВ			Соединение	$E_g$ , эВ		
	$\Gamma$	$X$	$L$		$\Gamma$	$X$	$L$
AlP	3,6	2,45	4,15	GaSb	0,72	1,03	0,81
AlAs	2,9	2,16	2,39	InP	1,351	2,20	1,85
AlSb	2,2	1,62	1,90	InAs	0,356	1,83	1,14
GaP	2,78	2,261	2,67	InSb	0,18	2,2	1,84
GaAs	1,435	1,86	1,73				

Ширина запрещенной зоны твердого раствора AlInGaPAs всегда больше таковой для подложки GaAs и InP, причем одному и тому же значению соответствует множество изопериодных составов.

Таблица 2.2. Параметры нелинейности, используемые при расчете  $E_g$  ПТР.

Соединение	$\varepsilon_{ijk}$ , эВ			Соединение	$\varepsilon_{ijk}$ , эВ		
	$\Gamma$	$X$	$L$		$\Gamma$	$X$	$L$
AlGaP	-0,04	0,01	-0,01	AlPAs	0,22	0,21	0,35
AlGaAs	0,026	0,02	0,45	AlPSb	1,2	2,09	2,39
AlGaSb	0,17	0,21	0,27	AlAsSb	0,72	1,0	0,99
AlInP	0	0,57	0,89	GaPAs	0,21	0,21	0,25
AlInAs	0,24	0,45	0,65	GaPSb	1,2	2,07	2,27
AlInSb	0,43	0,29	0,28	GaAsSb	1,21	0,97	0,97
GaInP	0,758	0,15	0,68	InPAs	0,27	0,27	0,26
GaInAs	0,6	0,15	0,5	InPSb	1,2	1,51	1,6
GaInSb	0,43	0,24	0,33	InAsSb	0,596	0,6	0,55

Параметр кристаллической решетки раствора при температуре эпитаксии может быть оценен по формуле:

$$a(T) = a_{AlP}(1 + \alpha_{AlP}\Delta T)X_{AlP} + a_{AlAs}(1 + \alpha_{AlAs}\Delta T)X_{AlAs} + a_{InP}(1 + \alpha_{InP}\Delta T)X_{InP} + a_{InAs}(1 + \alpha_{InAs}\Delta T)X_{InAs} + a_{GaP}(1 + \alpha_{GaP}\Delta T)X_{GaP} + a_{GaAs}(1 + \alpha_{GaAs}\Delta T)X_{GaAs}, \quad (2.90)$$

где  $a_{InP}$  и  $\alpha_{InP}$  – параметр решетки и КТР бинарного соединения InP, а  $\Delta T = T_{\text{эпит}} - T_{\text{к}}$ .

Пользуясь данной формулой, можно выбрать такие составы, для которых разность КТР подложки и слоя не будет вызывать интенсивное дефектообразование в процессе роста. Для гетероструктур  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  такие составы приведены в таблицах 2.3 и 2.4.

На основе ПТР  $\text{AlInGaPAs}$  имеются две гетероструктуры, в которых могут быть согласованы параметры решетки и КТР:  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ .

### 2.3.1 Твердые растворы $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ , выращенные на подложках GaAs

Как уже отмечалось ранее, преимуществом ПТР перед соответствующими ЧТР является возможность согласовывать КТР. Для системы  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  незначительный рост концентрации In ( $y$ ) приводит к смещению в область больших концентраций P ( $z$ ) (сплошные линии на рисунке 2.1). Этим нельзя пренебрегать, поскольку в ЧТР  $\text{AlGaPAs}$  количество P ( $z$ ), достаточного для согласования параметров решеток бинарной подложки GaAs и слоя мало (линия, соответствующая  $10^{-5}$ ), коэффициент распределения фосфора велик и выращивание слоев  $\text{AlGaPAs}$  методом жидкофазной эпитаксии сопряжено со значительными трудностями. Изопериодические линии для твердого раствора  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ , выращенного на основе GaAs, можно описать зависимостью типа  $z=A+Bx$  в пределах значений  $x$  от 0 до  $x_{max}$ . В данном случае величина  $x_{max}$  уменьшается с увеличением концентрации In ( $y$ ). При этом область составов, согласованных по КТР (изопериодических), сужается, так как требования к согласованию КТР слоя и подложки ужесточаются. В таблице 2.3 приведены интервалы изопериодичности ( $y_{max}$ ) при различных  $\delta\alpha$ . Расчеты, проведенные по формуле (1.1), показали, что обычно КТР ПТР меньше такового для GaAs, причем разность в КТР увеличивается по мере того, как состав ПТР удаляется от состава бинарного соединения.

Если рассогласование по КТР достигает 0,2, то охлаждение

гетероструктуры от температуры процесса эпитаксии  $\approx T_{\text{эп}}=1100$  К до комнатной температуры  $T_k$  приводит к возникновению разности параметров решеток подложки и слоя менее 0,1%. Видно, что с увеличением концентрации алюминия ( $x$ ) интервал изопериодных составов сужается.

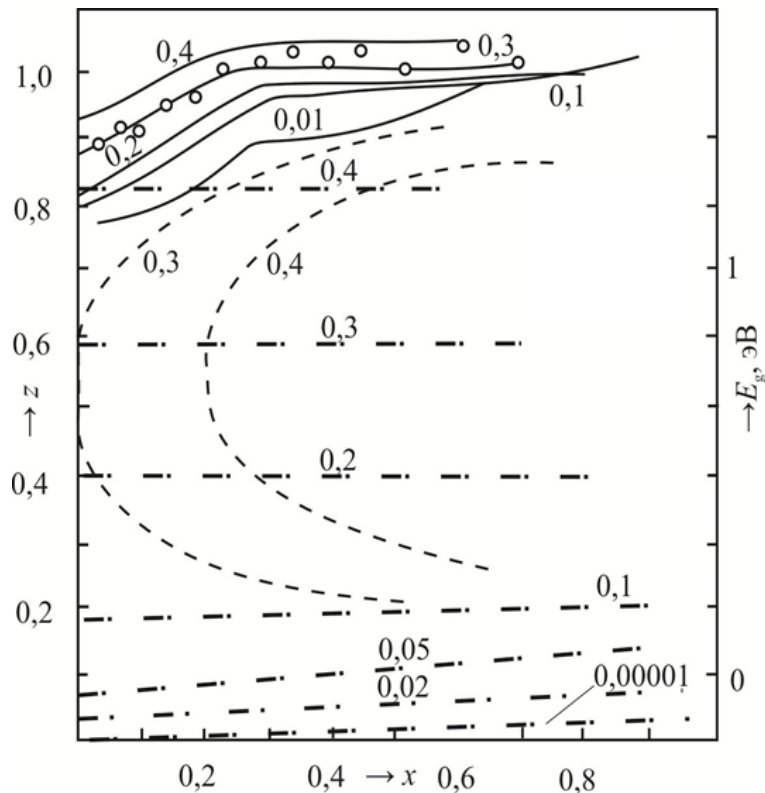


Рисунок 2.1. Концентрационные зависимости  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ , изопериодических линий (пунктир с точкой), ширины запрещенной зоны (сплошные) и областей спиноподобного распада (пунктир), значение параметра  $u$  указаны на кривых, точками обозначены экспериментальные данные

Наиболее предпочтительными являются составы, которые согласованы по параметру решетки с подложкой при комнатной температуре  $T_k$ . Параметр кристаллической решетки раствора при температуре эпитаксии может быть оценен по формуле:

$$a_p(T) = a_{AD}(1 + \alpha_{AD}\Delta T)X_{AD} + a_{AE}(1 + \alpha_{AE}\Delta T)X_{AE} + a_{BD}(1 + \alpha_{BD}\Delta T)X_{BD} + a_{CD}(1 + \alpha_{CD}\Delta T)X_{CD} + a_{BE}(1 + \alpha_{BE}\Delta T)X_{BE} + a_{CE}(1 + \alpha_{CE}\Delta T)X_{CE}, \quad (2.91)$$

где  $a_{AD}$  и  $\alpha_{AD}$  — параметр решетки и КТР бинарного соединения AD

соответственно,  $X_{AD}$  и т.д.

Как известно, ширина запрещенной зоны  $E_g$  коррелирует с составом твердого раствора (рисунок 2.1). Из рисунка 2.1 видно, что  $E_g$  растет с увеличением  $x$  для данного  $y$ . Для твердого раствора AlInGaPAs характерно присутствие как прямых, так и непрямых переходов. Тип переходов в ПТР, как уже отмечалось, зависит от состава (таблица 2.4).

Таблица 2.3. Интервалы изопериодичности ( $y_{max}$ ) при различных  $\delta\alpha$  и параметры прямых  $z = A + B \cdot x$  при фиксированных значениях  $y$  для гетероструктуры  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$  во всех случаях  $x_{min} = 0$ .

$y$	$x_{max}$		$A$	$B$
	$\delta\alpha = 0,05$	$\delta\alpha = 0,2$		
0	0,16	0,80	0	0,0422
0,02	0,16	0,16	0,0398	0,0413
0,04	0,16	0,16	0,0797	0,0394
0,05	0,10	0,72	0,0996	0,0387
0,1	0,0	0,65	0,1994	0,0339
0,2	0,0	0,47	0,3994	0,0231
0,3	0,0	0,26	0,5999	0,0098
0,4	0,0	0,05	0,8118	0,0063

Так как несклонный к спиноподобному распаду ЧТР AlGaPAs является основой данного ПТР, то с увеличением концентрации индия ( $y > 0,3$ ) появляется область распада. На рисунке 2.1 эта область отмечена пунктирными кривыми. Однако расчеты показали, а эксперименты подтвердили, что упругие напряжения на гетерогранице при  $\delta\alpha > 0,01$  предотвращают распад [6, 66]. В соответствии с вышеприведенными формулами были рассчитаны фазовые диаграммы ПТР.

На рисунке 2.2, в, г изображены составы пятикомпонентной жидкой фазы, которая при  $T=1123$  К будет находиться в равновесии с изопериодным твердым раствором. Данная температура ( $T=1123$  К) является оптимальной для проведения процессов жидкофазной эпитаксии твердого раствора AlInGaPAs, на подложке арсенида галлия.



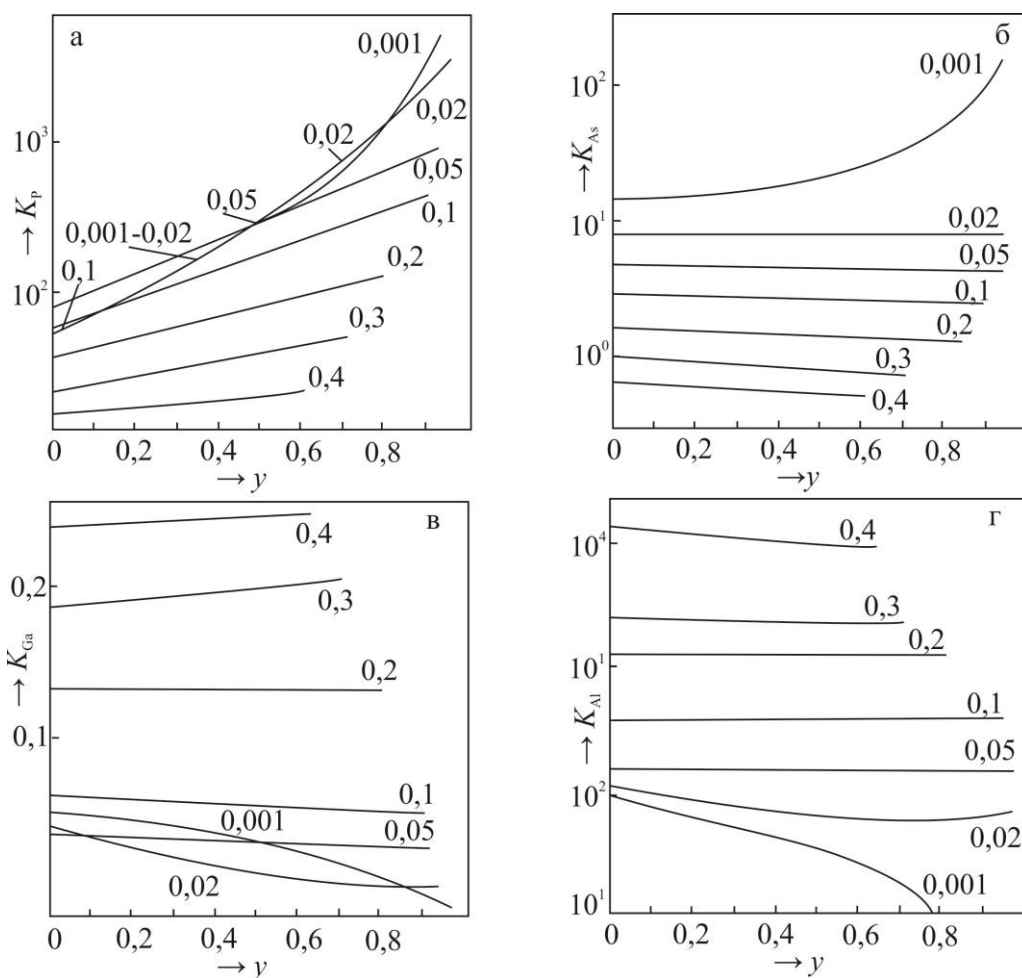


Рисунок 2.2. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов в гетероструктуре  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$

Таблица 2.4. Типы переходов в пятикомпонентной системе.

Предел измерения $y$	Предел измерения $x$	Тип переходов
0,0	$0 \leq x \leq 0,3$	Г
	$0,3 \leq x \leq 0,58$	L
	$0,58 \leq x \leq 1,0$	X
0,1	$0 \leq x \leq 0,38$	Г
	$0,38 \leq x \leq 0,9$	X
0,2	$0 \leq x \leq 0,32$	Г
	$0,32 \leq x \leq 0,8$	X
0,3	$0 \leq x \leq 0,32$	Г
	$0,32 \leq x \leq 0,7$	X
0,4	$0 \leq x \leq 0,26$	Г
	$0,26 \leq x \leq 0,6$	X

Концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов в системе  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  приведены на рисунке 2.2. Величина  $z$  для данной пары  $x, y$  определяется из таблицы 2.3. Увеличение

концентрации In в твердой фазе  $K_P$  имеет тенденцию к уменьшению, это наблюдается, например, при  $y \geq 0,1$ . Такая же зависимость наблюдается для  $K_{As}$  (рисунок 2.2, б). С увеличением концентрации индия ( $y$ ) в твердом растворе возрастают коэффициенты распределения индия и алюминия ( $K_{In}$  и  $K_{Al}$ ). Особенно это замечено при  $y > 0,1K_{Al}$  ( $K_{Al} \approx 10^3$ ), что сильно затрудняет выращивание ПТР AlInGaPAs вышеуказанного состава. По данным, которые приведены в таблице 2.5, можно сравнить результаты расчета фазовой диаграммы с экспериментальными данными. В таблице 2.5 любая из величин  $y_{As}$ ,  $y_P$ ,  $y_{Al}$  над чертой относится к случаю  $y=0$ , экспериментальные данные взяты из работы [66]. Те же величины под чертой соответствуют  $y=0,01$ .

Таблица 2.5. Фазовое равновесие в гетероструктуре  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$  при  $T=1173$  К.

$x$	$z$	Эксперимент, ат.%			Расчет, ат.%		
		$y_{Al}$	$y_P$	$y_{As}$	$y_{Al}$	$y_P$	$y_{As}$
0,2	0,44	<u>0,10</u>	<u>0,24</u>	<u>3,40</u>	<u>0,08</u>	<u>0,29</u>	<u>3,39</u>
		0,94	0,27	3,45	0,74	0,30	3,41
0,3	0,82	<u>0,10</u>	<u>0,38</u>	<u>1,14</u>	<u>0,09</u>	<u>0,48</u>	<u>1,44</u>
		0,97	0,40	1,14	0,08	0,49	1,45
0,3	0,06	<u>0,25</u>	<u>0,05</u>	<u>3,20</u>	<u>0,24</u>	<u>0,03</u>	<u>4,19</u>
		0,24	0,05	4,20	0,23	0,04	4,19
0,4	0,43	<u>0,25</u>	<u>0,15</u>	<u>3,0</u>	<u>0,22</u>	<u>0,19</u>	<u>2,94</u>
		0,23	0,16	3,0	0,21	0,19	2,94
0,5	0,76	<u>0,25</u>	<u>0,23</u>	<u>1,50</u>	<u>0,22</u>	<u>0,30</u>	<u>1,55</u>
		0,22	0,25	1,52	0,21	0,31	1,55
0,5	0,15	<u>0,50</u>	<u>0,06</u>	<u>3,10</u>	<u>0,48</u>	<u>0,05</u>	<u>3,08</u>
		0,50	0,05	3,06	0,47	0,05	1,09
0,6	0,56	<u>0,50</u>	<u>0,13</u>	<u>2,0</u>	<u>0,41</u>	<u>0,15</u>	<u>1,99</u>
		0,48	0,14	2,0	0,40	0,16	2,01
0,7	0,87	<u>0,50</u>	<u>0,18</u>	<u>0,72</u>	<u>0,44</u>	<u>0,21</u>	<u>0,70</u>
		0,50	0,19	0,70	0,44	0,22	0,70

Из вышеизложенного видно, что теоретические исследования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

### 2.3.2 Твердые растворы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ , выращенные на подложках InP

Данные гетероструктуры интересны благодаря хорошей теоретической

и экспериментальной изученности аналогичных ЧТР. Получают  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$  путем введения Al в  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{P}_{1-z}\text{As}_z$ . Из рисунка 2.3 видно, что рост в твердом растворе концентрации Al ( $x$ ) приводит к смещению изопериодических линий в сторону больших концентраций As. Как и в случае гетероструктуры, выращенной на основе арсенида галлия, изопериодические линии можно описать уравнением  $z=A+By$ , однако для гетероструктуры на основе фосфида индия необходимо учитывать величину ( $y$ ). Коэффициенты A и B сведены в таблицу 2.6.

Таблица 2.6. Интервалы изопериодичности ( $y_{max}$ ) при различных  $\delta\alpha$  и параметры прямых  $z = A + B \cdot y$  при фиксированных значениях  $x$  для гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  во всех случаях  $y_{min} = 0$ .

$x$	$y_{max}$		A	B
	$\delta\alpha = 0,05$	$\delta\alpha = 0,2$		
0	0,46	1,0	0,0	2,15
0,10	0,37	0,86	0,2241	2,10
0,15	0,32	0,80	0,3337	2,085
0,20	0,27	0,74	0,4433	2,025
$x$	$y_{min}$		A	B
	$\delta\alpha = 0,05$	$\delta\alpha = 0,2$		
0,25	0,23	0,68	0,5529	1,995
0,30	0,18	0,60	0,6615	1,935
0,35	0,13	0,56	0,7607	1,835
0,45	0,06	0,48	0,8549	1,815

В таблице 2.6 представлены интервалы изопериодических составов ( $0-y_{max}$ ) в ПТР  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ , выращенного на фосфиде индия, отличающиеся по КТР слоя и подложки на 5 и 20%. При небольших  $y$  и  $x$  достигается наиболее лучшее согласование по параметрам решетки эпитаксиального слоя и подложки, а также по КТР. Пунктиром на рисунке 2.3 показано, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  ПТР изопараметрического состава монотонно уменьшается при фиксированном  $x$ , однако  $E_g$  возрастает при росте  $x$  и при  $z = \text{const}$ . При этом возможно существование множества

изопараметрических составов, имеющих одинаковое  $E_g$ . Для всех изопараметрических составов ПТР характерны прямые переходы.

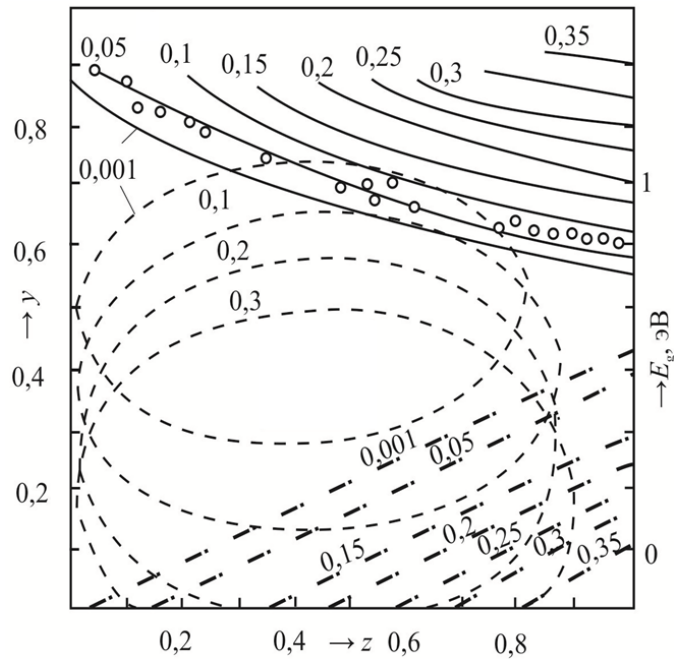


Рисунок 2.3. Концентрационные зависимости  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ : изопериодических линий (пунктир с точкой), ширины запрещенной зоны (сплошные) и областей спиноподального распада (пунктир), значение параметра  $x$  указаны на кривых, точками обозначены экспериментальные данные

Пунктиром на рисунке 2.3 обозначена область спиноподального распада, которая смещается в сторону уменьшения значений  $y$  с ростом  $x$ , при этом ее размеры увеличиваются. Как показывают расчеты упругие напряжения на гетерогранице, возникающие при  $\delta a > 0,1\%$ , могут предотвращать распад. В таблице 2.7 представлены результаты расчетов фазовой диаграммы. Необходимо отметить что любая из величин  $x_{\text{Ga}}$ ,  $x_{\text{As}}$ ,  $x_{\text{P}}$  сверху относится к случаю, когда  $x=0$ . Аналогичные величины снизу соответствуют  $x=0,1$ . Теоритические расчеты согласуются с данными эксперимента. На рисунке 2.4 представлены концентрационные зависимости коэффициентов распределения.

Как видно из рисунка 2.4, в, г, уменьшение  $z$  приводит к росту  $K_{\text{Al}}$  и  $K_{\text{Ga}}$ . Тем не менее  $K_{\text{Al}}$  при всех составах больше 1000 в случае, когда  $K_{\text{Ga}}=10-20$ . При этом уменьшение  $x$  приводит к увеличению  $K_{\text{Al}}$ . С увеличением  $x$  и  $z$

возрастает  $K_P$ , достигая  $\sim 200$ . Выращивание без подпитки, сильно сегрегирующими компонентами, ПТР AlInGaPAs на подложках фосфида индия может быть затруднительным при больших  $K_P$  и  $K_{Al}$ .

Таблица 2.7. Фазовое равновесие в гетероструктуре  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/InP$  при  $T=923$  К.

y	z	Эксперимент, ат.%			Расчет, ат.%		
		$x_{Ga}$	$x_{As}$	$x_P$	$x_{Ga}$	$x_{As}$	$x_P$
0,06	0,325	<u>0,1</u>	<u>3,0</u>	<u>0,54</u>	<u>0,24</u>	<u>3,75</u>	<u>0,33</u>
		0,11	3,4	0,48	6,18	3,6	0,3
0,10	0,335	<u>0,2</u>	<u>3,0</u>	<u>0,46</u>	<u>0,36</u>	<u>3,45</u>	<u>0,35</u>
		0,22	3,4	0,4	0,3	0,35	0,31
0,16	0,345	<u>0,4</u>	<u>3,0</u>	<u>0,4</u>	<u>0,51</u>	<u>2,6</u>	<u>0,32</u>
		0,4	3,3	0,38	0,44	3,5	0,28
0,185	0,375	<u>0,5</u>	<u>3,0</u>	<u>0,36</u>	<u>0,58</u>	<u>3,84</u>	<u>0,29</u>
		0,52	3,3	0,32	0,56	3,6	0,26
0,235	0,345	<u>0,6</u>	<u>3,0</u>	<u>0,35</u>	<u>0,62</u>	<u>3,73</u>	<u>0,29</u>
		0,6	3,4	0,3	0,62	3,7	0,27
0,065	0,452	<u>0,2</u>	<u>4,0</u>	<u>0,45</u>	<u>0,31</u>	<u>4,2</u>	<u>0,3</u>
		0,18	4,3	0,38	0,28	4,0	0,28
0,11	0,48	<u>0,3</u>	<u>4,0</u>	<u>0,36</u>	<u>0,48</u>	<u>4,4</u>	<u>0,27</u>
		0,32	4,2	0,32	0,4	4,2	0,24
0,14	0,46	<u>0,4</u>	<u>4,0</u>	<u>0,4</u>	<u>0,56</u>	<u>4,33</u>	<u>0,27</u>
		0,4	4,2	0,36	0,49	4,3	0,24
0,17	0,457	<u>0,55</u>	<u>4,0</u>	<u>0,34</u>	<u>4,34</u>	<u>0,63</u>	<u>0,26</u>
		0,55	4,3	0,3	0,6	4,3	0,23
0,12	0,475	<u>0,7</u>	<u>4,0</u>	<u>0,29</u>	<u>0,74</u>	<u>4,51</u>	<u>0,24</u>
		0,72	4,0	0,26	0,7	4,4	0,2
0,24	0,47	<u>0,8</u>	<u>4,0</u>	<u>0,26</u>	<u>0,77</u>	<u>4,51</u>	<u>0,23</u>
		0,83	4,1	0,23	0,78	4,4	0,2
0,135	0,685	<u>0,6</u>	<u>5,0</u>	<u>0,28</u>	<u>0,77</u>	<u>5,53</u>	<u>0,16</u>
		0,62	5,3	0,24	0,75	5,4	0,12
0,185	0,68	<u>0,8</u>	<u>5,0</u>	<u>0,2</u>	<u>0,94</u>	<u>5,49</u>	<u>0,15</u>
		0,81	5,3	0,2	0,9	5,40	0,12
0,275	0,675	<u>1,0</u>	<u>5,0</u>	<u>0,18</u>	<u>1,14</u>	<u>5,49</u>	<u>0,13</u>
		1,0	5,4	0,16	1,12	5,4	0,1
0,33	0,71	<u>1,5</u>	<u>5,0</u>	<u>0,14</u>	<u>1,29</u>	<u>5,66</u>	<u>0,11</u>
		1,52	5,4	0,12	1,3	5,58	0,1
0,375	0,74	<u>1,6</u>	<u>5,0</u>	<u>0,15</u>	<u>1,42</u>	<u>5,79</u>	<u>0,09</u>
		1,63	5,4	0,12	1,4	5,6	0,09

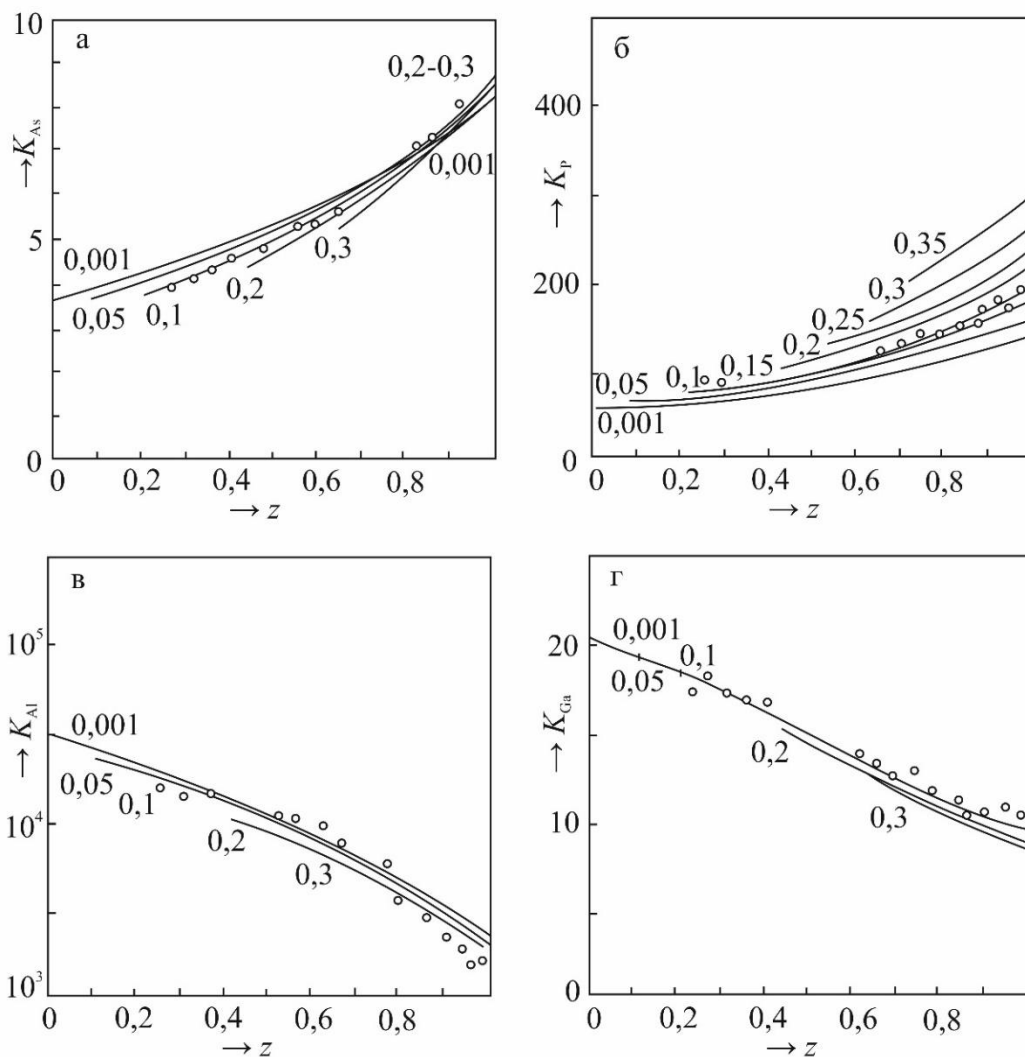


Рисунок 2.4. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов в гетероструктуре  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/InP$ , точки – экспериментальные данные

К уменьшению  $K_P$  и  $K_{Al}$  приводит увеличение температуры процесса ЗПГТ, однако при повышении температуры процесса необходимо учитывать летучесть P из подложечного материала фосфида индия. Соответственно оптимальным является выращивание ПТР с подпиткой и при умеренных температурах.

#### 2.4 Распределение компонентов при кристаллизации твердого раствора $AlInGaPAs$ на подложках арсенида галлия и фосфида индия

В качестве транспортной среды при переносе ростового вещества к подложке от источника в процессе ЗПГТ выступает жидкая зона. Также

жидкая фаза зоны значительно влияет на состав растущего эпитаксиального слоя. Следствием этого является то, что состав эпитаксиального слоя не повторяет состав источника, однако этот фактор, как правило, наблюдается во время переходной стадии процесса выращивания ПТР и во многом определяется особенностями образования фазы подложка-зона-источник. Это объясняется множеством таких явлений, как массообмен между газовой и жидкой зонами, вхождение в процессе выращивания атомов основного вещества зоны в эпитаксиальные слои, изменения температуры и толщины жидкой зоны в процессе ЗПГТ.

В наименьшей концентрации входят в выращиваемые методом ЗПГТ эпитаксиальные слои компоненты изначально растворившихся слоев источника, так как они разбавляются веществом зоны. После чего концентрация слоев источника увеличивается. Другими словами, изначально концентрация компонентов подложки в растущих слоях максимальна, но в процессе выращивания ПТР она уменьшается до нуля. Как уже отмечалось, для летучих компонентов массообмен весьма важен, однако он исчезает полностью при погружении жидкой зоны в объем кристалла. Состав растущего слоя можно менять путем варьирования толщины жидкой зоны непосредственно в самом процессе эпитаксиального роста, это происходит из-за изменения концентрации растворенных компонентов в жидкой зоне. Но этот эффект незначителен. В процессе эпитаксии зона перемещается в части кристалла с наибольшей температурой, что также оказывает незначительное влияние на состав эпитаксиального слоя в процессе роста. Значительный эффект на состав оказывают колебания температуры зоны.

Состав эпитаксиального слоя в стационарных условиях близок к равновесному состоянию и может быть определен из диаграммы состояния. Однако исследование ПТР при помощи диаграмм состояния затруднено в связи с недостаточной изученностью. В связи с чем необходимо использование коэффициентов распределения компонентов при расчетах состава выросшего твердого раствора. Путем исследования состава

эпитаксиальных слоев, полученных методом ЗПГТ, возможно определить концентрационные и температурные зависимости коэффициентов распределения. Тем самым, возможно сравнение экспериментальных и расчетных значений коэффициентов распределения, а также возможно вносить изменения при прогнозировании состава ПТР.

Распределение компонентов в выращенных методом ЗПГТ эпитаксиальных слоях можно рассчитать с использованием эмпирических коэффициентов распределения, а также путем использования фазовых диаграмм. Во втором случае обязательно проверять расчетные данные экспериментом.

Выращивание ПТР AlInGaPAs происходило при фиксированной температуре (для каждой подложки подбиралась определенная температура роста), однако концентрацию компонентов в жидкой фазе  $C_{ж}$  на протяжении всего процесса меняли. После чего при помощи микроанализатора *Camebax* в начальном эпитаксиальном слое твердой фазы  $C_0$  определяли концентрацию, как  $K = C_0/C_{ж}$ . Для фосфора (летучего компонента) выявлено неудовлетворительное согласование расчетных данных с экспериментом, однако для остальных компонент ПТР коэффициенты распределения согласуются удовлетворительно. Коэффициенты распределения фосфора  $K_P$  в теории больше, чем показывает эксперимент, это можно объяснить его летучестью. В процессе ЗПГТ до погружения в кристалл-источник с торцов жидкой фазы происходит интенсивное испарение фосфора.

Возможно получение твердого раствора  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  методом жидкофазной эпитаксии. В таблице 2.8 представлены данные коэффициентов распределения компонентов в твердом растворе  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ . В случае жидкофазной эпитаксии наблюдается удовлетворительное согласование данных эксперимента и теоретических исследований для всех компонентов, за исключением алюминия. Для процесса жидкофазной эпитаксии в процессе переохлаждения характерно гомогенное зародышеобразование части Al, выделяемой из жидкой фазы. Метод ЗПГТ лишен концентрационного



переохлаждения и следовательно нежелательного зародышеобразования, вследствие чего нет рассогласования между расчетными коэффициентами распределения компонентов  $K_{Al}^{расч}$  и экспериментальными  $K_{Al}^{эксп}$ .

Таблица 2.8. Величины  $K_{Al}$ ,  $K_{In}$ ,  $K_{Ga}$ ,  $K_P$  и  $K_{As}$  для системы  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  при  $T = 1173$  К.

№	$x$	$y$	$z$	$K_{Ga}$	$K_{In}$	$K_{Al}$	$K_{As}$	$K_P$
1	0,147	0,011	0,015	0,59	49,45	0,023	9,86	53,57
2	0,176	0,012	0,013	0,57	59,01	0,025	9,87	40,62
3	0,318	0,012	0,035	0,489	111,23	0,022	11,16	134,6
4	0,151	0,035	0,055	0,87	144,56	0,038	6,86	83,3
5	0,286	0,033	0,08	0,72	144,56	0,035	7,66	129,03
6	0,057	0,051	0,111	1,476	45,19	0,042	4,78	60,98
7	0,149	0,01	0,026	0,49	90,53	0,046	11,8	100,0
				0,52	84,6	0,040	11,0	82,0
8	0,323	0,01	0,033	0,4	74,79	0,038	13,38	162,3
				0,44	68,6	0,030	12,0	130,2
9	0,323	0,01	0,033	0,4	74,79	0,038	13,38	162,3
				0,44	68,6	0,030	12,0	130,2
10	0,149	0,03	0,652	0,77	116,65	0,038	6,65	108,8
				0,78	110,5	0,030	6,2	85,0
11	0,298	0,03	0,071	0,72	106,7	0,032	6,89	167,9
				0,73	102,0	0,048	6,4	132,4
12	0,0505	0,05	0,1011	1,35	181,8	0,044	4,63	93,1
				1,40	172,4	0,088	4,2	82,0

В случае жидкофазной эпитаксии наблюдается удовлетворительное согласование данных эксперимента и теоретических исследований для всех компонентов, за исключением алюминия. Для процесса жидкофазной эпитаксии в процессе переохлаждения характерно гомогенное зародышеобразование части Al, выделяемой из жидкой фазы. Метод ЗПГТ лишен концентрационного переохлаждения и следовательно нежелательного зародышеобразования, вследствие чего нет рассогласования между расчетными коэффициентами распределения компонентов  $K_{Al}^{расч}$  и экспериментальными  $K_{Al}^{эксп}$ . Коэффициенты распределения компонентов, которые были определены экспериментально, согласуются с теоретическими результатами, полученными путем анализа фазовых диаграмм. Это позволило вести дальнейший расчет коэффициентов распределения компонентов,

опираясь на фазовые диаграммы. Поскольку, как будет показано в четвертой главе, без подпитки из поликристалла-источника получают варизонные гетероструктуры, следовательно, необходима подпитка из твердой фазы сильно сегрегирующими компонентами с концентрацией  $C_n$ . Рассмотрение процесса ЗПГТ в изотермическом приближении допускает пренебрежение зависимостью коэффициента распределения компонентов от температуры, предполагая, что  $l = const$ , то можно записать:

$$dC_{ж}/dh + K/l C_{ж} - C_u/l = 0, \quad (2.92)$$

$$\frac{dC_{ж}}{dh} + \frac{K}{l} C_{ж} - \frac{C_u}{l} = 0, \quad (2.93)$$

где  $h$  — координата вдоль направления движения жидкой зоны в процессе ЗПГТ.

В случае когда отсутствует подпитка из жидкой фазы определенным компонентом  $C_{п} = 0$ , распределение данного компонента в эпитаксиальном слое может описываться выражением:

$$\frac{dC_{ж}}{dh} + \frac{K}{l} C_{ж} = 0. \quad (2.94)$$

В ПТР возможно получить линейную зависимость коэффициентов распределения компонентов в жидкой фазе от состава  $K = K_0 + (C_{ж}^0 - C_{ж})$ . В этом случае выражение (2.94) можно решить, как

$$C(h) = \frac{K(K_0')^2 (1-\beta) C_{ж}^0 \exp(\frac{K_0 h}{l})}{(\alpha C_{ж}^0 + K_0 \exp(\frac{K_0 h}{l}))}, \quad (2.95)$$

где  $K_0' = K_0 + \alpha C_{ж}^0$ ,  $C_{ж}^0$  — минимальная концентрация в жидкой фазе компонента,  $\alpha = const$ .

При получении ПТР с использованием перекристаллизуемого источника  $C_{п} = const$  слои получают однородными по составу, а распределение компонентов можно записать следующим образом:

$$C = \frac{(D - AB - \exp(\frac{mh}{l})) (2K_0'^2 (A \exp(\frac{mh}{l})) - (D - AB \exp(\frac{mh}{l})))}{4\alpha (A \exp(\frac{mh}{l}) + 1)^2}, \quad (2.96)$$

где  $m = (K_0'^2 - 4\alpha C_u^0)^{1/2}$ ,  $B = m - K_0'$ ,  $D = m + K_0'$ ,  $A = \frac{D - 2\alpha C_{ж}^0}{B - 2\alpha C_{ж}^0}$ .

Если принять  $C_{п} = 0$ , решение уравнения (2.96) сводится к решению

(2.95). При этом при сложной зависимости коэффициента распределения от состава, необходимо использование численных методов решения уравнения (2.94). Рассчитанные зависимости коэффициента распределения от состава для ПТР  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ , полученные на бинарных подложках GaAs и InP в процессе ЗПГТ, приведены на рисунках 2.5 и 2.6 соответственно. Данные зависимости рассчитаны по уравнениям (2.94), (2.95) и (2.96).

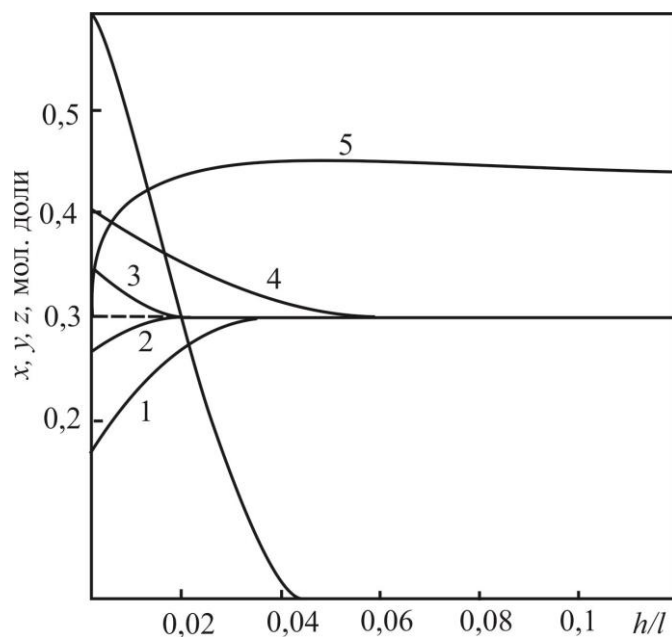


Рисунок 2.5. Распределение компонентов в ПТР

$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ : 1-4- распределение Al с подпиткой из поликристалла  $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ , 5-As, 6-P, кривая 6 без подпитки

Выращивание твердых растворов  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$  методом ЗПГТ с использованием подпитки из поликристалла-источника InAlPAs, как отмечалось раньше, позволяет получать однородные по составу слои, исключением является область вблизи гетерограницы (рисунок 2.5, кривые 1–4-Al, 5-As). Однако если подобрать добавку компонента, можно свести к минимуму переходную область. Пунктир на рисунке 2.5 иллюстрирует именно такой случай.

На рисунке 2.6 представлены расчетные концентрационные профили твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  (пунктир), кроме того приведены результаты эксперимента (квадраты).

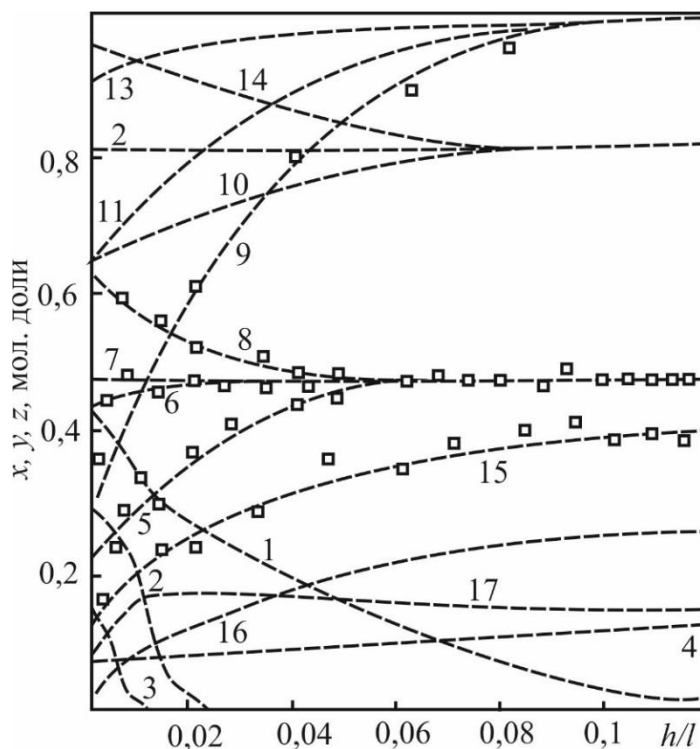


Рисунок 2.6. Распределение компонентов в ПТР  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ : расчетные данные (пунктир) и эксперимент (квадрат) распределения Ga, As, P и Al,  $T = 913^\circ\text{K}$ ; кривая 4—As (соответствует  $C_{\text{ж}}^\circ = 0,5$  ат. %); 1-Ga-(без подпитки); 5–8-Ga (с подпиткой)  $C_{\text{ж}}^\circ = -0,5; 1,0; 1,2; 1,5$  ат. %; 9-14-  $P_0C_{\text{ж}}^\circ = 0,5; 1,0; 1,0; 1,2; 1,4; 1,5$  ат. %; 2, 3-Al (без подпитки); 15, 16—In, 17—Al (с подпиткой)

Наглядно показано, что без подпитки концентрация компонентов в эпитаксиальном слое убывает (кривые 1—Ga, 2, 3—Al), а в некоторых случаях может возрастать (кривые 4—Al, 15, 16—In). С увеличением толщины зоны и уменьшением коэффициента распределения ширина переходной области расширяется. Для мышьяка ( $K_{\text{As}}$ ) достаточно взять зону  $l \sim 800$  мкм, чтобы получить практически однородный по составу слой толщиной  $\sim 100$  мкм (кривая 4). Коэффициенты распределения  $K_{\text{Al}}$ ,  $K_{\text{Ga}}$ ,  $K_{\text{P}}$  значительно больше единицы, следовательно, вдоль направления роста концентрация компонентов убывает, поэтому нужна подпитка из перекристаллизуемого монокристалла. На рисунке 2.6 кривые 5–8 соответствуют случаю подпитки из поликристалла  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ , 9–14 - подпитка из InP и 17 - подпитка из поликристалла

$\text{Al}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{As}$ . Как для  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ , так и для  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  состав эпитаксиальных слоев повторял состав источника, кроме переходной области вблизи гетерограницы.

Сравнение теоретических и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что теоретические данные согласуются с экспериментом, максимальное расхождение не превышает 10% и является незначительным, следовательно, использование расчетных данных допустимо для прогнозирования состава ПТР. Однако поскольку фосфор является летучим компонентом, имеется сильное несоответствие теории и эксперимента.

Получение методом ЗПГТ пятикомпонентных эпитаксиальных слоев с однородным распределением компонентов вдоль направления роста возможно при использовании подпитки из твердой фазы.

### **Выводы**

1. Модели расчета фазовых диаграмм отражают фазовые равновесия реальной системы только приближенно. Исходя из этого, необходимо осуществить прогноз соответствия данных расчетов экспериментальным данным и учесть следующие факторы:

- 1) особенности методики приготовления жидкой фазы;
- 2) неравновесность многокомпонентной жидкой фазы по отношению к бинарной подложке;
- 3) влияние на фазовое равновесие напряжений на гетерогранице;
- 4) «эффект стабилизации состава»;
- 5) особенности метода выращивания.

2. Особенность методики приготовления пятикомпонентной жидкой фазы заключается в трудности строгого контроля заданного соотношения концентраций компонентов в растворе-расплаве. Это проявляется в том случае, когда необходимо обеспечить определенное рассогласование кристаллических решеток эпитаксиального слоя и бинарной подложки. Как

правило, имеется два требования, определяющие выбор величины рассогласования ( $\delta a$ ):

1) область синодального распада должна сужаться по средствам упругих напряжений, возникающих на гетерогранице гетероструктуры AlInGaPAs/GaAs(InP);

2) рассогласование ( $\delta a$ ) не должно быть причиной возникновения в твердом растворе дислокаций несоответствия, либо их концентрация не должна ухудшать характеристики ПТР.

3. Рассогласование по параметру кристаллической решетки пятикомпонентного слоя и бинарной подложки не должно превышать 0,1%.

4. На основе расчетов параметров изопараметрических твердых растворов определены пределы составов:  $0 \leq x \leq 0,47$ ,  $0 \leq y \leq 0,52$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$  для  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  (GaAs) и с  $0 \leq x \leq 0,48$ ,  $0 \leq y \leq 1,0$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$  для  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$  (InP).

5. Расчетные данные согласуются с результатами эксперимента для  $K_{Ga}$  и  $K_{As}$ . Однако, как правило, расчетные величины  $K_{Al}$ ,  $K_{In}$  и  $K_P$  больше, чем измеренные. Заниженные значения  $K_P$  в эксперименте объясняются интенсивным испарением фосфора в процессе эпитаксии.

## Глава 3. МЕТОДИКИ ВЫРАЩИВАНИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ

### 3.1 Трудности выращивания структур на основе пятикомпонентных систем

В настоящее время активное развитие получили исследования эпитаксиальных методов выращивания многокомпонентных твердых растворов [67-72]. Однако используются преимущественно жидкофазные методы эпитаксии (ЖФЭ), позволяющие формировать практически бездефектные гетероструктуры [73-76].

Множественные экспериментальные и теоретические исследования выявили ряд причин, затрудняющих воспроизводимо получать многокомпонентные гетероструктуры заданного состава:

- 1) расогласование коэффициентов распределения компонентов;
- 2) в гетеросистеме «бинарная подложка – эпитаксиальный слой» отсутствует термодинамическое равновесие;
- 3) ориентационный эффект;
- 4) «эффект стабилизации состава».

При разработке методики выращивания многокомпонентных эпитаксиальных пленок необходимо учитывать, что коэффициент распределения компонентов сильно зависит от температуры и их концентрации, что существенно осложняет поддержание постоянного состава в процессе эпитаксии. Кроме того, ПТР имеют склонность к спинодальному распаду, что заметно сужает диапазон изопериодных составов.

Коэффициенты распределения компонентов могут отличаться на несколько порядков. Что в свою очередь приводит к существенному различию скоростей потребления компонентов в процессе кристаллизации эпитаксиального слоя из жидкой фазы и как следствие к изменению состава выращиваемых слоев. Для поддержания постоянного состава жидкой фазы

требуется обеспечить соответствующую подпитку. Однако реализация такой подпитки для классических методов ЖФЭ весьма затруднительна.

Характерной особенностью жидкофазной эпитаксии многокомпонентных твердых растворов на бинарных подложках является отсутствие термодинамического равновесия между расплавом и материалом подложки. Это приводит к растворению материала подложки при изотермическом контакте с раствором-расплавом, в результате чего образуется переходный слой и нарушается планарность гетерограницы. Для решения этой проблемы требуется использование раствора-расплава переохлажденного относительно температуры ликвидуса.

Также отличительная черта многокомпонентных систем заключается в зависимости коэффициентов распределения компонентов от кристаллографической ориентации. Этот эффект осложняет получение изопериодных слоев, поскольку состав жидкой фазы будет в некоторой степени зависеть от ориентации поверхности подложки. В связи с этим расчет фазовых равновесий требует введения дополнительных коэффициентов, учитывающих ориентационный эффект.

В основе «эффекта стабилизации» лежит свойство эпитаксиальных слоев, изопериодических с материалом подложки, сохранять практически постоянный состав при изменении в определенных пределах состава жидкой зоны. Состав кристаллов, растущих из аналогичного состава, но не на подложке, будет меняться в соответствии с фазовой диаграммой системы. Данный эффект приводит к неполной релаксации упругих напряжений в гетероструктурах, близких к изопериодическим. Кроме того, осложняется получение гетероструктур заданного состава.

Использование пятикомпонентных твердых растворов позволяет в значительной степени снизить влияние указанных выше эффектов. Введение пятого компонента, как правило, снижает коэффициент распределения и уменьшает его концентрационную зависимость. Области спинодального распада для большинства пятикомпонентных систем уже, чем у



соответствующих ЧТР. Влияние эффекта стабилизации состава необходимо детально исследовать для каждой конкретной системы.

### **3.2 Методы кристаллизации многокомпонентных гетероструктур на основе твердых растворов $A^III B^V$**

В данном разделе рассмотрены особенности ЖФЭ. Методы ЖФЭ подразделяются на несколько групп в зависимости от способа создания пересыщения в растворе-расплаве. Пересыщение может создаваться как во всем объеме жидкой фазы, так и в той ее части, которая непосредственно контактирует с подложкой. Кроме того, степень пересыщения в исследуемой системе может контролироваться путем изменения следующих параметров: температура процесса ( $T$ ), концентрация компонентов ( $C$ ), давление пара ( $P$ ).

В зависимости от температурных режимов, используемых в технологическом процессе эпитаксии, ЖФЭ делят на изотермические и неизотермические. Помимо этого, существует отдельная группа способов, в которых создается локальное пересыщение раствора-расплава на фронте кристаллизации путем создания температурного градиента. Несмотря на то, что в указанных вариантах ЖФЭ температура эпитаксии поддерживается постоянной, ее значение может расти по мере движения жидкой зоны в поле градиента температуры.

В основе неизотермического способа выращивания лежит эффект снижения равновесной концентрации растворенного в растворе-расплаве вещества при уменьшении температуры. К неизотермическим способам можно отнести метод погружения холодной подложки в раствор-расплав. В данном случае рост эпитаксиальной пленки будет происходить за счет создания локального пересыщения на границе подложка – раствор-расплав. В процессе эпитаксии происходит выравнивание температуры между твердой и жидкой фазами, рост слоя при этом прекращается. Толщина полученной пленки зависит от начальной разницы температур расплава и подложки, времени кристаллизации, объема жидкой фазы и фазовой диаграммы

состояния. Особенностью данного способа является сложность контроля параметров процесса, что существенно ограничивает возможности данного метода и делает его неконкурентоспособным по сравнению с другими методами.

Наибольшей простотой обладает вариант ЖФЭ, предусматривающий принудительное охлаждение насыщенного расплава, при этом происходит переохлаждение расплава, и избыточное количество вещества осаждается на подложке. Указанный способ позволяет получать эпитаксиальные слои высокого качества. Однако ряд недостатков препятствует применению данного метода для кристаллизации многокомпонентных систем:

1) переохлаждение создается во всем растворе-расплаве, что существенно увеличивает вероятность гомогенного зародышеобразования и приводит к кристаллизации расплава за пределами подложки;

2) при высоких значениях переохлаждения происходит изменение коэффициентов распределения компонентов, вследствие чего снижается однородность кристаллизуемых слоев.

3) различные скорости расходуемых материалов из-за их избирательного испарения.

Существует способ, в основе которого лежит изотермическое смешивание двух растворов, насыщенных при данной температуре, в результате возникает пересыщение жидкой фазы, вызывающее кристаллизацию. Данный способ был опробован на системе Al-Ga-As, однако при увеличении числа компонентов возникают сложности контроля состава кристаллизуемых слоев, что делает невозможным получение достаточно толстых слоев с высокой степенью однородности.

Другой изотермический способ основан на способности большинства растворов выдерживать большие переохлаждения в условиях гомогенного образования зародышей. Раствор-расплав охлаждается на величину  $\Delta T$  относительно его равновесной температуры. Контакт с подложкой происходит при температуре  $T_p - \Delta T$ , при этом избыток растворенного вещества

кристаллизуется на подложке. Данный способ также называют методом ступенчатого охлаждения. Он получил широкое применение для выращивания трех- и четырехкомпонентных твердых растворов, однако при его применении к ПТР возникают трудности, характерные для неизотермических методов.

В отличие от указанных выше методов существуют способы, основанные на использовании внешнего теплового или электрического поля, позволяющего создавать пересыщение только на границе расплав-подложка за счет массопереноса растворенного материала к подложке под действием внешних сил.

Вариант ЖФЭ, который предусматривает наличие поля температурного градиента (ЗПГТ), описан в работах [5, 75]. Характерными особенностями ЗПГТ являются:

- 1) высокая степень изотермичности;
- 2) достаточно малые значения пересыщения на фронте кристаллизации;
- 3) наличие поликристаллического источника для подпитки жидкой зоны в процессе эпитаксии;
- 4) малая толщина жидкой зоны.

Благодаря указанным преимуществам метод ЗПГТ подходит для получения эпитаксиальных слоев многокомпонентных систем требуемого состава, обладающих достаточно высоким кристаллическим совершенством [75-77].

В другом подобном методе для управления распределением компонентов и скоростью роста применяется электрический ток, пропускаемый через границу раздела фаз. Этот способ получил название электрожидкофазная эпитаксия (ЭЖФЭ) [5]. Различные аспекты данного метода рассмотрены в книге [5]. Однако существуют ограничения, накладываемые выделением джоулева тепла (наличие конвективных потоков и т. д.), препятствующие использованию данного способа для получения толстых, однородных слоев большой площади.

Помимо жидкофазных методов возможно применение различных способов газофазной эпитаксии (ГФЭ) для получения многокомпонентных гетероструктур. В основе метода лежит газовый транспорт в гидридно-хлоридной системе, а также термическое разложение металлоорганических соединений, содержащих необходимые компоненты. Однако параметры излучательных приборов на основе гетероструктур, полученных с помощью ГФЭ, уступают аналогичным структурам, полученным жидкофазной эпитаксией.

В последние годы активно развивается молекулярно лучевая эпитаксия (МЛЭ) для выращивания структур на основе соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ . Несмотря на неоспоримые преимущества МЛЭ при выращивании сверхтонких слоев, данный метод связан с большими энергозатратами, так как в процессе эпитаксии может участвовать ограниченное число подложек. К недостаткам метода МЛЭ можно отнести сложное и дорогостоящее оборудование, необходимость поддержания высокого уровня вакуума в рабочей камере, низкие скорости роста по сравнению с жидкофазными методами.

Проведенный анализ показывает, что наилучшими методами для выращивания многокомпонентных систем являются изотермические методы ЖФЭ с подпиткой, и в частности метод ЗПГТ.

### **3.3 Аппаратно-методическое оформление процесса кристаллизации многокомпонентных твердых растворов**

Основными требованиями к аппаратно-методическому оформлению процесса ЗПГТ являются: возможность воспроизводимо получать жидкие зоны заданного состава, их стабильная миграция в кристалле на необходимое расстояние, своевременное снятие металла-растворителя. Кроме того, необходимо чтобы аппаратура не являлась источником посторонних примесей, а также необходимо чтобы она позволяла предотвратить испарение и окисление используемых веществ, обеспечивала возможность высокоточного контроля технологических параметров процесса ЗПГТ.

Аппаратура должна обладать достаточно высокой производительностью, быть надежной, экономичной и простой в эксплуатации.

В основе указанного метода лежит классическая жидкофазная эпитаксия. Отличительной особенностью ЗПГТ является наличие температурного градиента, в связи с чем возникает необходимость прецизионного контроля за направлением градиента температуры и его величиной. Важными условиями получения структур высокого качества являются создание жидких зон требуемой формы, однородное смачивание подложки, а также подпитка жидкой зоны во время ее движения.

В состав аппаратуры для проведения ЗПГТ входит: рабочая камера, система вакуумирования, система напуска рабочего газа, нагреватели, система контроля и управления температуры и ее градиента.

Процесс ЗПГТ проводится в атмосфере очищенного водорода, что позволяет снизить скорость испарения, защитить материалы от окисления и существенно расширить число получаемых систем и диапазон рабочих температур. Однако следует учитывать, что из-за высокой теплопроводности водорода растет температурный градиент. Для поддержания его на необходимом уровне необходимо использование более мощных нагревательных элементов.

Установка для проведения ЗПГТ должна обладать механизмом, позволяющим перемещать подложку, жидкую зону и подпитку относительно друг друга. Эта возможность позволяет предотвратить растворение подложки при использовании пересыщенного раствора [5]. Растворение подложки недопустимо, так как приводит к существенному изменению состава жидкой зоны.

Основными характеристиками процесса ЗПГТ являются температура и ее градиент. Рабочая температура определяет коэффициент диффузии атомов, а также наклон линии ликвидуса фазовой диаграммы, что влияет на скорость кристаллизации. Температурный градиент влияет на скорость процесса, стабильность движения жидкой зоны и ее форму. В литературе описано

большое количество нагревательных элементов различных конструкций [5]. По способу нагрева их делят на индукционные, резистивные, лазерные и электронно-лучевые.

Важным условием получения однородных пятикомпонентных структур является однородность поля температурного градиента, поскольку равновесные концентрации компонентов сильно зависят от температуры. Указанным требованиям удовлетворяют резистивные графитовые нагреватели, выполненные в форме плоской спирали Архимеда с одинаковым шагом.

Между спиралями помещается графитовая кассета с гнездами, в которых находится раствор-расплав и закрепляются подложки. Источники, выполняющие роль подпитки, находятся в гнездах нижней графитовой кассеты, которая помещается над нижним нагревателем. Верхняя кассета может двигаться, совмещая при этом источник с расплавом, а затем подложки с источником. Нагревательные элементы обеспечивают контролируемой нагрев кассет до температуры эпитаксии и равномерное поле градиента температуры в диапазоне от 0 до 100 град/см.

Для выращивания эпитаксиальных слоев ПТР предпочтительно использовать кассеты сдвигового или поршневого типа. Этими методами жидкая зона определенного состава приводится в контакт с подложкой и источником и обеспечивается однородное смачивание их поверхностей, а также удаление поверхностных окислов и механических загрязнений из расплава.

На рисунке 3.1 представлены конструкции кассеты сдвигового типа, смачивание осуществляется сдвигом верхней кассеты 1 относительно нижней 2, в результате расплав 3 оказывается между подложкой 5 и источником 4. Данная конструкция позволяет объединить приготовление «сэндвичей» и выращивание слоев в едином технологическом цикле. Кроме того, в таких кассетах возможно выращивать многослойные гетероструктуры,

своевременно удалять расплав с поверхности подложки, а также фиксировать заданную толщину жидкой зоны.

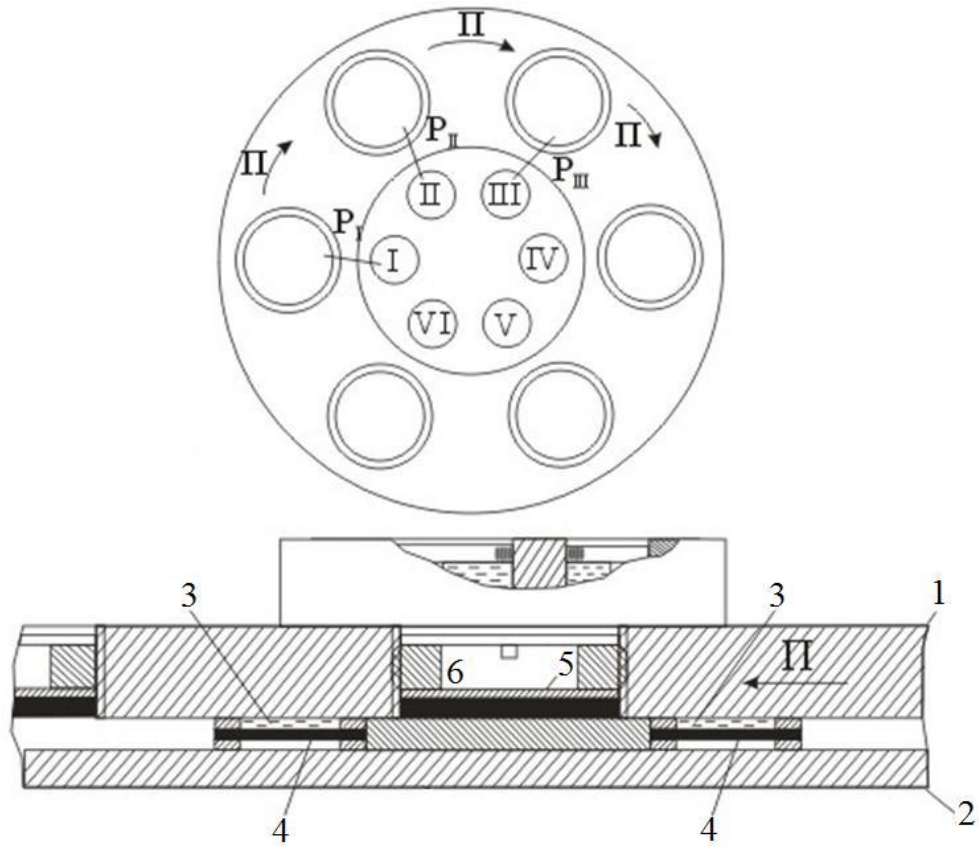


Рисунок 3.1. Конструкция графитовых кассет, используемых при выращивании многокомпонентных гетероструктур методом ЗПГТ

### 3.4 Подготовка исходных материалов к процессу ЗПГТ

Важным требованием для промышленного производства является воспроизводимое получение эпитаксиальных слоев заданного состава. В первую очередь это зависит от состояния расплава в момент смачивания и качества подготовки поверхности подложки. В литературе достаточно хорошо описана обработка подложек из арсенида галлия [5] и практически отсутствуют сведения о методике подготовки подложек из InP к процессу жидкофазной эпитаксии.

В качестве материала для подложек использовались монокристаллические пластины GaAs как нелегированные, так и легированные Sn до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Кристаллографическая ориентация пластин

(111) и (100), диаметр 30 и 35 мм. В зависимости от направления градиента температуры одна из пластин играла роль подложки, а другая – источника.

Подготовка пластин проходила в несколько этапов. На первом этапе происходила полировка пластин до 14 класса чистоты, после чего пластины обрабатывались в растворах  $\text{HCl}:\text{CrO}_3=1:3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$  для удаления поверхностного нарушенного слоя. После обработки пластины промывали в дистиллированной воде и обрабатывали в парах толуола для устранения остатков органических веществ. Итоговая толщина пластин составляла 330-350 мкм. Подготовленные подложки загружали в рабочую кассету в специальном пыленепроницаемом помещении в очищенной от пыли среде.

Материал для подложек фосфида индия получали методом Чохральского, после ориентации слиток нарезали диском с алмазным покрытием на пластины толщиной от 750 до 800 мкм. Шлифовку пластин производили на порошке М5-М7, после чего полировались алмазными пастами. Итоговая толщина пластин составляла от 500 до 600 мкм. После механической обработки подложки кипятились в толуоле, ацетоне, после чего подвергались химическому травлению в растворе  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:6$  при температуре 343 К в течение 90 секунд или в двух процентном растворе  $\text{Br}$  в уксусной кислоте в течение 30 минут.

### **3.5 Влияние технологических условий процесса на скорость роста многокомпонентных гетероструктур**

Разработка технологических основ получения многокомпонентных гетероструктур на основе соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  базируется на многочисленных исследованиях в области получения методом ЗПГТ бинарных, а также тройных и четверных систем [74-77]. Наиболее важными являются вопросы управления скоростью эпитаксии, качеством полученных структур и состоянием их поверхности.



На скорость роста напрямую влияют: температура процесса и ее градиент, концентрация компонентов в жидкой зоне и ее толщина. С помощью этих параметров проводилась совершенствование процесса ЗПГТ. Кроме того, на скорость выращивания ПТР влияет массообмен жидкой фазы с окружающей средой, однако этот эффект недостаточно воспроизводим и приводит к нежелательным побочным эффектам – нестабильности процесса и нарушению однородности растущего слоя. Применение дополнительной движущей силы приводит к усложнению методики и целесообразно лишь в особых условиях. Скорость роста также существенно зависит от выбранных металла-растворителя. Ограничения на выбор растворителя вносят требования к составу и характеристикам растущего слоя, что особенно важно для пятикомпонентных систем.

Наибольшее влияние на скорость роста  $v$  при ЗПГТ оказывает изменение температуры процесса. Теоретический диапазон рабочих температур при ЗПГТ ограничен, с одной стороны, температурой плавления материала жидкой зоны ( $T_{пл}$ ) и с другой – температурой плавления кристалла ( $T_{пл}^{кр}$ ) либо началом интенсивного испарения компонентов зоны. На практике диапазон рабочих температур уже. Возле нижней границы жидкая фаза почти неподвижна. Причины этого эффекта еще недостаточно изучены [76]. Для снижения границы движения жидкой зоны проводят гомогенизацию расплава высокотемпературным отжигом. Несмотря на это процесс ЗПГТ необходимо проводить при более высоких температурах из-за плохой воспроизводимости скорости движения зоны при температурах, близких к  $T_{пл}$ . Минимальная температура процесса ЗПГТ возрастает при увеличении температурного градиента и толщины жидкой зоны, что, по-видимому, связано с пороговым переохлаждением. Верхняя граница температуры ЗПГТ  $T_{пл}^{кр}$  характеризуется высокими неконтролируемыми скоростями роста [75], негативным влиянием испарения компонентов, опасностью расплавления кристалла. Оптимальные параметры температуры уточняются опытным путем отдельно для каждой

многокомпонентной системы. Пятикомпонентные твердые растворы разделяются на четыре группы в зависимости от подложечного материала, влияющего на выбор температуры эпитаксии.

В случае подложек фосфида индия при температурах менее 870 К растворимость InP составляет менее 1 ат.%. Исходя из этого, температура ЗПГТ должна быть больше 870 К. Повышение температуры выше 970 К также нецелесообразно, поскольку приводит к термическому травлению подложки [75-76]. Температурно-временной режим процесса ЗПГТ пятикомпонентных структур на подложках InP определяется в основном двумя обстоятельствами: смачивание должно происходить из переохлажденного относительно температуры ликвидуса расплава, необходимо предотвратить термическое травление подложки. Термическая обработка фосфида индия при температуре 770 К в течение 60 минут приводит к образованию на поверхности подложки мелких капель индия. При температуре выше 920 К происходит слияние капель в более крупные. При эпитаксии пятикомпонентных твердых растворов на таких подложках происходит формирование непланарной границы раздела слой–подложка и образование дефектов в эпитаксиальном слое, что делает данные гетероструктуры непригодными для приборов оптоэлектроники. В связи с этим смачивание подложек фосфида индия производят при температурах ниже 770 К.

Другим путем, позволяющим избежать подрастворение подложек фосфида индия, является их смачивание переохлажденным раствором-расплавом. Небольшое переохлаждение ( $\approx 5-8$  К) раствора-расплава в ПТР не приводит к изменению состава твердого раствора. Как правило, для изготовления сэндвичей из подложек фосфида индия используют шихту, приготовленную при температуре на 10-15 К выше температуры смачивания, а дальнейший процесс ЗПГТ проводится при температуре контакта. Для насыщения расплава по Р используется источник в виде пластин InP с кристаллографической ориентацией идентичной подложке.

Для изопериодических гетероструктур фосфид индия – пятикомпонентный твердый раствор, наблюдается довольно отчетливая связь между качеством поверхности и поперечных сколов структур и величиной несоответствия сопрягающихся на гетерогранице материалов. При несоответствии на уровне 0,1% поверхность и поперечные сколы гетероструктуры являются зеркальными; при да, достигающем 0,4%, поверхность становится матовой, а поперечный скол террасообразным; при да  $\sim 1\%$  наблюдается сетчатый рельеф поверхности.

Эпитаксия пятикомпонентных твердых растворов на подложках GaAs обычно проводится в диапазоне температур 1073-1223 К, что соответствует температурным режимам эпитаксии трехкомпонентных твердых растворов на тех же подложках. Для твердых растворов, содержащих алюминий, возникают проблемы при смачивании подложки, поэтому смачивание следует производить при температуре, более чем на 50 К превышающей температуру процесса ЗПГТ, с использованием графитовых кассет поршневого типа. Верхняя температурная граница для пятикомпонентной системы определяется началом интенсивного испарения As и P. Уже указывалось, что на скорость эпитаксии при ЗПГТ оказывает влияние ряд факторов. В связи с этим требуется более детальный анализ этих зависимостей применительно к пятикомпонентным системам.

Рассмотрим теорию движения многокомпонентной жидкой зоны [5]. Данная теория учитывает только движущую силу, связанную с внешним градиентом температуры, и предполагает некоторые допущения: испарение компонентов отсутствует, массоперенос является исключительно диффузионным, концентрации компонентов  $C_1, C_2 \dots C_n$  распределены в жидкой зоне линейно. С учетом вышесказанного имеем:

$$v \approx v_k = \frac{\alpha G}{1 + \alpha \gamma_i / l v_k^{\beta_i}}, \quad (3.1)$$

$$\alpha = \frac{N}{N^S} \cdot \frac{D_k}{C_1^S - C} \cdot \frac{dC_1}{dT}, \quad (3.2)$$

$$D_k = (1 - C_1^S) \sum_{j=0}^n D_{1j} \frac{dc_j/dT}{dc_1/dT} + C_1 \frac{\sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^n D_{ij} \frac{dc_j}{dT}}{\sum_{i=2}^n \frac{dc_i}{dT}}, \quad (3.3)$$

где  $D_{ij}$  ( $i = j$ ) – коэффициент, определяющий диффузионный поток каждого компонента, вызванный собственным градиентом концентрации,  $D_{ij}$  ( $i \neq j$ ) – перекрестный коэффициент диффузии, определяющий поток атомов  $i$ -го сорта под действием градиента концентрации атомов  $j$ -го сорта;  $N$  и  $N_s$  — количество атомов в единице объема жидкой и твердой фаз соответственно.

Величины  $\beta_i$ , и  $\gamma_i$  зависят от механизма межфазной кинетики. В случае дислокационного механизма кристаллизации при однородном росте на двумерных зародышах имеем:

$$\beta_i = \beta_1 = 0; \gamma_i = \gamma_1 = \mu_{1k}^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\beta_2 = 0,5; \gamma_2 = \mu_{2k}^{-0,5}, \quad (3.5)$$

$$\beta_3 = 1; \gamma_3 = \mu_{4k} \cdot (\ln \frac{\mu_{3k}}{v_k})^{-1}, \quad (3.6)$$

где  $\mu_{1k}, \mu_{2k}, \mu_{3k}, \mu_{4k}$  — кинетические коэффициенты для соответствующих межфазных процессов.

Уравнения (3.4), (3.5) и (3.6) определены с учетом предположения, что граница кристаллизации является лимитирующей межфазной границей. Однако это не снижает общности последующих выводов.

Если не принимать во внимание перекрестные коэффициенты диффузии, формула (3.3) может быть записана как:

$$D_k = (1 - C_1)D_1 + C_1 \frac{\frac{D_2 dC_2 + D_3 dC_3}{dT} + \frac{D_3 dC_3}{dT}}{\frac{dC_2 + dC_3}{dT} + \frac{dC_3}{dT}}. \quad (3.7)$$

Если  $n = 2$ , то  $D_k = C_2 D_1 - C_1 D_2$  (формула Даркена), формула (3.1) преобразуется в выражение для расчета скорости движения двухкомпонентной зоны.

Из уравнений (3.1), (3.2), (3.3) и (3.7) следует, что структура формулы (3.1) не зависит от числа компонентов жидкой зоны, но зависят все величины, входящие в нее, и как следствие скорость движения зоны. Анализ формулы

(3.1) с учетом (3.2) – (3.7) показал, что существует 8 основных типов влияния увеличения числа компонентов на характеристики жидкой зоны.

Скорость движения тонких зон для двух- и многокомпонентных систем одинакова в случае, если их кинетические множители равны, а толщина жидкой зоны меньше  $l_k$  (рисунок 3.2, а). Скорость движения зон с толщиной больше  $l_k$  может, как увеличиваться, так и уменьшаться (кривые 1 и 2, рисунок 3.2, а) при увеличении диффузионного параметра  $\alpha$ . Точками на рисунке обозначен переход от кинетического режима движения зоны к диффузионному. При переходе к многокомпонентным системам область данного перехода в первом случае сдвигается в сторону более толстых зон (при увеличении скорости), а во втором – в сторону более тонких зон (при уменьшении скорости).

В случае когда диффузионный параметр не изменяется при введении дополнительного компонента, скорость роста в диффузионном режиме остается постоянной (рисунок 3.2, б).

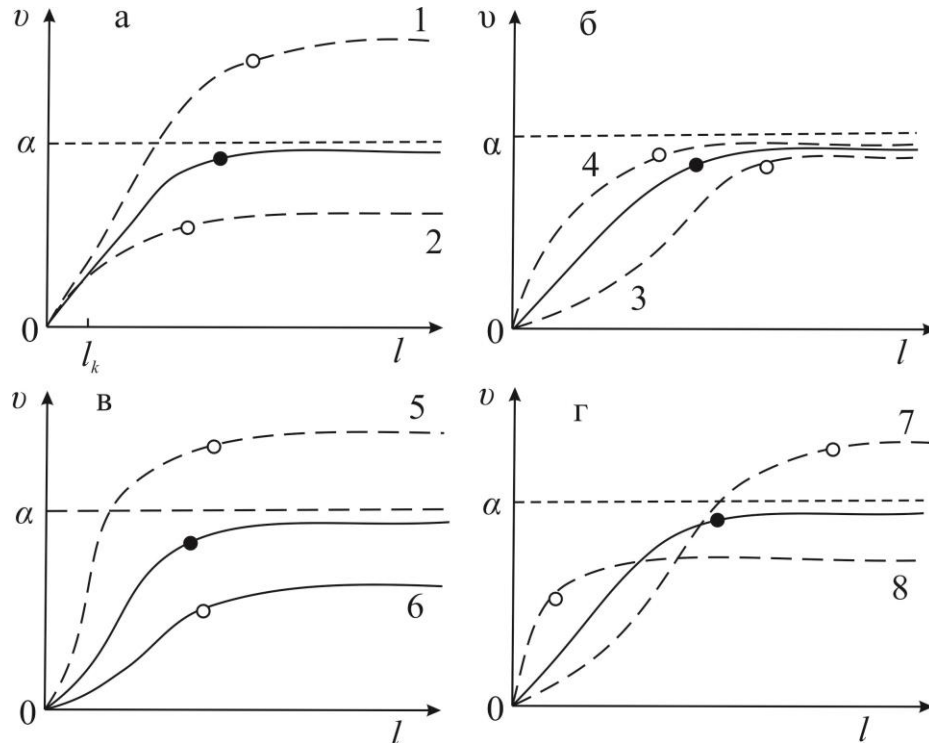


Рисунок 3.2. Зависимость скорости роста от толщины зоны для двухкомпонентных систем (сплошная кривая) и трехкомпонентных систем (пунктирная кривая)

При этом в кинетическом режиме может наблюдаться уменьшение скорости движения зоны (кривая 3), в случае если вводимый компонент уменьшает диффузионный коэффициент, в то время как при увеличении диффузионного коэффициента происходит рост скорости (кривая 4). Область перехода к диффузионному режиму может смещаться (с уменьшением) вправо (рисунок 3.2, б). На рисунке 3.2, в изображен случай, когда при добавке дополнительного компонента снижается кинетический параметр, но возрастает диффузионный (кривая 5), либо  $\alpha$  уменьшается, а  $\gamma_i$  увеличивается (кривая 6). Точка перехода к диффузионному режиму задается соотношением между  $\alpha$  и  $\mu_i$ . На рисунке 3.2, г представлен случай, когда при введении дополнительного компонента кинетический и диффузионный параметры увеличиваются (кривая 7) либо уменьшаются (кривая 8). В первом случае переход к диффузионному режиму происходит в области больших толщин зоны, а во втором – в область малых  $l$ .

Представленные ранее результаты анализа формулы (3.1) имеют одинаковый вид и не зависят от механизма влияния добавки новых элементов на скорость зоны. Дополнительные исследования помогают установить влияние конкретных механизмов. Например, при добавлении поверхностно активного элемента могут происходить изменения в процессах растворения и кристаллизации на межфазных границах, при этом требуются дополнительные исследования ЗПГТ в области малых  $l$ . Если добавляется компонент, атомы которого влияют на состояние более крупных агрегатов жидкой зоны, необходимо исследовать данные эффекты в диффузионном режиме. Добавляемые элементы при этом влияют и на кинетические, и на диффузионные параметры, что осложняет проводимые исследования.

Данные выводы сделаны в допущении, что движущая сила жидкой зоны связана только с прикладываемым градиентом температуры. Однако при ЗПГТ возникает дополнительная движущая сила, вызванная различием растворяющейся и растущей твердых фаз [75].

Кристаллизующиеся слои значительно отличаются концентрацией легирующих примесей и, как правило, имеют иную степень отклонения от стехиометрии и соответственно иное кристаллическое совершенство по сравнению с растворяющимися слои. Кроме того, возможно использование поликристаллического источника и монокристаллической подложки разного состава [78], появляется термодинамическая нетождественность границ жидкой зоны. Возникающая при этом разность химических потенциалов  $\Delta\mu$  атомов создает движущую силу для переноса атомов ростового вещества от растворяющейся границы к кристаллизующейся ( $\Delta\mu > 0$ ), либо наоборот, если  $\Delta\mu$  отрицательно.

В случае, когда  $\Delta\mu \neq 0$ , движение зоны может возникнуть и в однородном тепловом поле, при этом скорость движения можно рассчитать по формуле

$$v_{\mu} = \frac{N}{N^S} \cdot \frac{C_1}{l} (C_1^S - C_1)^{-1} (u_1(1 - C_1)\Delta\mu_1 + \sum_2^n u_i C_i \Delta\mu_i), \quad (3.8)$$

где  $\Delta\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) относится к каждому элементу жидкой зоны. Соотношение (3.8) не учитывает перекрестные коэффициенты и некоторые ограничения, вызванные процессами на межфазных границах. Если подвижности компонентов жидкой зоны практически одинаковы, то выражение (3.8) можно упростить. Тогда, используя закон Гиббса-Дюгема, и полагая, что  $N = N^S$  получим:

$$v_{\mu} = \frac{Cu}{C^S - C} \cdot \frac{\Delta\mu}{l}. \quad (3.9)$$

В поле температурного градиента скорость движения жидкой зоны равна сумме  $v_{\mu} + v_T$  где  $v_T = \alpha G$ .

Следовательно,  $u = \frac{D}{RT}$

$$v = D \frac{dc}{dT} \cdot \frac{G}{C^S - C} + \frac{D}{RT} \cdot \frac{C}{C^S - C} \cdot \frac{\Delta\mu}{l}. \quad (3.10)$$

Скорость эпитаксии при ЗПГТ также зависит от испарения или конденсации ростового вещества, поскольку испарение какого-либо компонента снижает его концентрацию в жидкой фазе, а конденсация

наоборот увеличивает. При учете массопереноса между зоной и средой формула (3.10) принимает вид [74-76]:

$$v = \frac{(D \frac{dc}{dT} + \frac{DC \Delta \mu}{RT} + \frac{\xi l}{2}) (C^S - C)^{-1}}{1 + \frac{D}{c^S - c} \frac{dc}{dT} (\gamma_i / l \nu^{\beta_i})}. \quad (3.11)$$

Здесь  $\xi > 0$  при конденсации компонентов и  $\xi < 0$  — при их испарении. Наконец, естественная конвекция может влиять на скорость зоны и массоперенос в ней. При этом если конвекция слабо влияет на величину перепада температуры, скорость кристаллизации возрастает в соответствии с выражением:

$$v = \frac{\alpha G \frac{l}{2\delta}}{1 + \frac{\alpha}{2\delta} \frac{1}{\mu_1}}. \quad (3.12)$$

Здесь  $\delta$  — толщина слоя жидкой зоны, расположенного вблизи ее границ, в котором отсутствует конвективное перемещение.

На рисунке 3.3, *a* представлены результаты анализа выражений (3.1) и (3.10) – (3.12). Случаю, когда отсутствуют дополнительная движущая сила ( $\Delta\mu=0$ ), испарение ( $\xi=0$ ), конвекция ( $2\delta=1$ ), соответствует кривая 1. Участок кривой от 0 до *A* соответствует кинетическому режиму, при котором  $\gamma_i / l \nu^{\beta_i} \gg 1$ . Участок, расположенный справа от *B*, соответствует диффузионному режиму  $\gamma_i / l \nu^{\beta_i} \ll 1$ . Между точками *A* и *B* располагается область смешанного типа. В диффузионном режиме отсутствует насыщение зависимости  $v(l)$  из-за конвекции в жидкой фазе (кривая 2). Испарение компонентов жидкой фазы приводит к появлению максимума на зависимости  $v(l)$  и области линейного уменьшения скорости роста от толщины (кривая 3). При увеличении скорости испарения увеличивается угол наклона кривых  $v(l)$  в области, расположенной справа от максимума, а сам максимум сдвигается влево (кривая 3'). При отсутствии испарения также может иметь место область обратной зависимости скорости роста от толщины при условии, что  $\Delta\mu > 0$  (кривая 4), причем данный эффект усиливается с увеличением  $\Delta\mu$  (кривая 4'). В отличие от кривой 3 кривая 4 не стремится к нулю, вместо этого она асимптотически приближается к значению  $v_0$ . В последнем случае при  $\Delta\mu < 0$



увеличение  $\Delta\mu$  приводит к уменьшению ординат кривой 5, а скорость движения зоны при наличии температурного градиента может стать равной нулю при определенной толщине зоны.

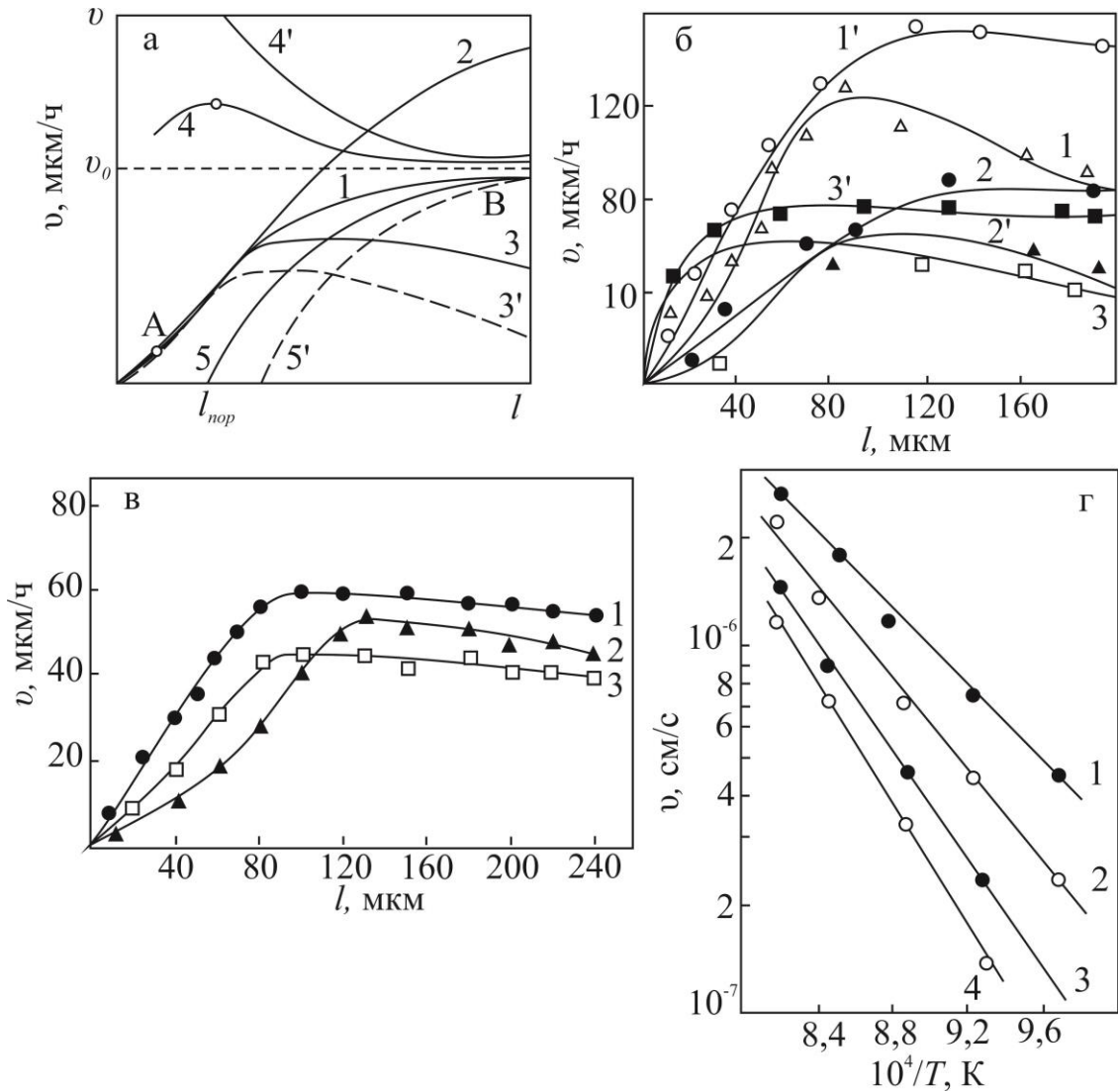


Рисунок 3.3. Влияние толщины зоны на скорость роста эпитаксиальных слоев: а – различные варианты зависимостей  $v(l)$ ; б – экспериментальные данные зависимостей  $v(l)$  для выращивания на подложках GaAs методом ЗПГТ эпитаксиальных слоев GaAs – 1 и 1', AlGaAs – 2 и 2', InAlGaAsP – 3 и 3' (1-3 без испарения мышьяка, 3-3' – с испарением); в – на подложках InP эпитаксиальных слоев 1 – GaInAs, 2 – GaInAsP, 3 – AlGaInAsP; г – температурные зависимости скорости роста на подложке GaAs слоев 1 – GaAs, 2 –  $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ , 3 –  $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ , 4 –  $\text{In}_{0,2}\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,56}\text{As}_{0,9}\text{P}_{0,1}$

Приведенный теоретический анализ используется далее для обсуждения экспериментальных результатов выращивания эпитаксиальных слоев ПТР.

### 3.6 Кинетика кристаллизации эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$

Выращивание проводилось таким образом, что испарение летучих компонентов при необходимости существенно ослаблялось графитовым кольцом, охватывающим жидкую зону между подложкой и источником. При использовании герметизирующего кольца более чем на порядок убывала скорость потерь ростового вещества на испарение. Также использовалась дополнительная герметизация окисью бора, позволяющая практически полностью устранить влияние испарения на скорость роста. Указанному случаю отвечают кривые 1', 2', 3' на рисунке 3.3, б, представляющие зависимости скорости роста при ЗПГТ слоев GaAs, AlGaAs и InAlGaAsP на подложках GaAs. Вид кривых 1', 2' и 3' соответствует формуле (3.1) и имеет четко выраженные диффузионную (большие  $l$ ) и кинетическую (малые  $l$ ) области. На этих кривых можно проследить также непосредственное влияние добавления в жидкую фазу нового компонента. Добавление алюминия в арсенид галлия уменьшает скорость роста эпитаксиального слоя при всех толщинах  $l$ . Это означает, что алюминий уменьшает как диффузионный параметр  $\alpha$ , так и кинетический коэффициент. Иными словами, добавление алюминия уменьшает коэффициент диффузии в многокомпонентной жидкой фазе  $D_k$  и замедляет скорость растворения и кристаллизации твердой фазы в расплаве. Полученные экспериментальные данные соответствуют сплошной кривой и кривой 2 на рисунке 3.2, а [5].

Добавление в трехкомпонентный раствор AlGaAs фосфора и индия, т.е. переход к пятикомпонентной зоне InAlGaAsP приводит к небольшому уменьшению скорости движения зоны в диффузионном режиме и к быстрому сдвигу точки перехода в сторону эпитаксиальных слоев (кривая 3'). Следовательно, имеет место некоторое уменьшение диффузионного

параметра  $\alpha$  и значительное увеличение кинетических коэффициентов  $\mu$ . Данный случай представлен на рисунке 3.2, г (кривая 8 и сплошная кривая).

Влияние испарения летучих компонентов на зависимость  $v(l)$  отражают кривые 1, 2, 3. Эта зависимость качественно соответствует результатам анализа, проведенного в предыдущем параграфе. Экспериментальная зависимость  $(vl)$  в области правее максимума на кривых 1, 2, 3 и 4 графически представляется прямыми вида  $v = a - bl$ , где  $d = \alpha G$  и  $b = \frac{\xi}{2}(C^S - C)^{-1}$ , как это следует из формулы (3.11) при  $\Delta\mu=0$  для диффузионного режима. Зависимости  $\xi$  от температуры удовлетворительно аппроксимируются функцией  $\xi = \xi_0 \exp(-\frac{W}{RT})$ , где  $W$  и  $\xi_0$  равны  $\sim 12$  ккал/моль и  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для мышьяка и  $\sim 6$  ккал/моль и  $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  — для фосфора. Экспериментальные зависимости  $v = a - bl$  позволяют также оценить величины коэффициентов диффузии в жидкой фазе. Результаты оценки приведены в таблице 3.1.

Зависимость полученных коэффициентов диффузии от температуры может быть аппроксимирована функцией  $D = D_0 \exp(-\frac{U_d}{RT})$ , где  $D_0$  и  $U_d$  равны  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $\sim 6$  ккал/моль — для мышьяка и  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $\sim 10$  ккал/моль — для фосфора.

Таблица 3.1. Значения величин  $D$  и  $\xi$  для различных систем.

$T, \text{ K}$	$\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}$ $x=0,24$		$\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ $x=0,24, z=0,1$				$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{x-1-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ $x=0,24, z=0,1$			
	$\xi \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$D \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{с}$	$\xi \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$		$D \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{с}$		$\xi \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$		$D \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{с}$	
	As	As	As	P	As	P	As	P	As	P
1123	4,6	4,1	2,3	3,1	2,1	2,8	2,2	3,0	3,7	3,1
1623	4,9	4,4	2,6	3,4	2,2	3,0	2,4	3,2	4,0	3,4
2123	5,3	4,7	3,3	4,8	2,5	3,6	2,9	4,6	4,4	4,1
2623	7,0	6,6	6,0	6,2	6,2	4,0	4,6	5,8	6,2	4,8

В системе  $\text{InGaAlAsP}$  при постоянной температуре (815 K) с ростом концентрации алюминия коэффициент диффузии уменьшается. Найдено, что  $D_{\text{As}}=9,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $3,7 \cdot 10^{-6}$  и  $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $C_{\text{Al}}=0,0$ ; 0,5 и 0,8 ат% (в жидкой фазе) соответственно, причем энергия активации в этом ряду увеличивается:

$U_d = 5,3; 6,5$  и  $7,0$  ккал/моль. Зависимость коэффициента диффузии мышьяка от концентрации алюминия хорошо коррелирует с влиянием добавления алюминия в жидкую зону на скорость ее движения при ЗПГТ в диффузионном режиме.

Аналогичные влияния добавления четвертого и пятого компонентов в первоначально трехкомпонентную зону экспериментально наблюдаются и для других систем. Для системы на основе InP, например, это влияние иллюстрируется графиками рисунок 3.3, в.

Изложенное показывает, что использование ПТР открывает широкие возможности для управления скоростью роста путем изменения толщины жидкой зоны и ее состава. Однако изменение температуры эпитаксии позволяет управлять скоростью роста в более широких пределах, что подтверждается данными, представленными на рисунке 3.3, г. Видно, что изменение температуры позволяет изменять в диффузионном режиме скорость роста более чем на порядок (5-100 мкм/ч).

### **Выводы**

1. Скорость роста твердых растворов AlInGaPAs на подложках GaAs и InP зависит от температуры и ее градиента, толщины и состава жидкой зоны.
2. Скорость роста твердых растворов AlInGaPAs на подложках GaAs и InP уменьшается с увеличением концентрации алюминия при всех толщинах зон, так как уменьшается коэффициент диффузии компонентов в жидкой фазе.
3. Показано, что многие трудности получения гетероструктур AlInGaPAs/GaAs и AlInGaPAs/InP снимаются при использовании метода ЗПГТ.

## Глава 4. СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР AlInGaPAs/GaAs

### 4.1 Оже-анализ твердых растворов AlInGaPAs, выращенных на подложках GaAs и InP

Результаты оже-анализа тонких пленок AlInGaPAs, полученных без подпитки, показали, что на поверхности гетероструктур AlInGaPAs/GaAs присутствуют все компоненты (рисунок 4.1). До глубины 400 нм наблюдается быстрое убывание концентрации алюминия и фосфора по всему объему. Концентрации остальных компонентов In, Ga и As постепенно увеличиваются. Следовательно, без подпитки из твердой фазы получают варизонные гетероструктуры (рисунок 4.1, а). Использование поликристалла InAlPAs в качестве подпитки позволяет получать однородные по составу слои, исключением является область (рисунок 4.1, б) вблизи гетерограницы [66, 79-84]. В дальнейшем состав эпитаксиальной пленки повторяет состав источника. Переходную область можно свести на нет подбором начальной добавки компонента в жидкую фазу.

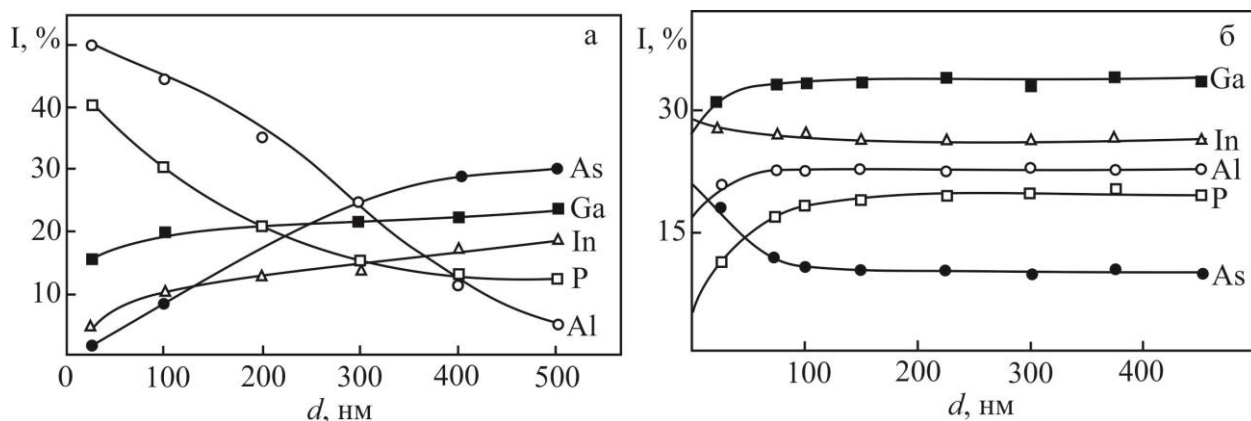


Рисунок 4.1. Профили распределения элементов по глубине гетероструктуры AlInGaPAs/GaAs: а) без подпитки, б) с подпиткой из твердой фазы InAlPAs

Результаты оже-анализа по толщине гетероструктур AlInGaPAs/InP (рисунок 4.2) показали, что до глубины 500 нм интенсивность пиков In и P не изменялась, т.к. идет подпитка из источника InP по этим компонентам, в то же время наблюдается достаточно быстрое возрастание галлия. Концентрация мышьяка и алюминия в объеме гетероструктуры убывает и на глубине более

700 нм находится ниже предела чувствительности метода. Такое поведение Al и As связано с большими коэффициентами распределения этих компонентов, вследствие чего они быстро расходятся из раствора-расплава.

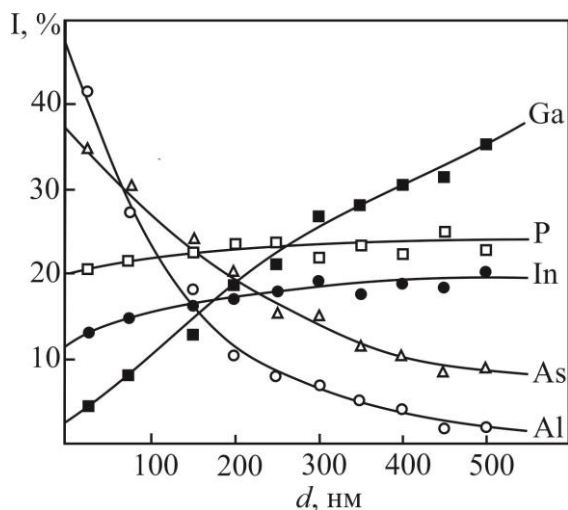


Рисунок 4.2. Профили распределения элементов по глубине гетероструктуры AlInGaPAs/InP, Ga, As, Al – без подпитки;  
P, In – с подпиткой из твердой фазы InP

#### 4.2 Структурное совершенство твердых растворов AlInGaPAs, выращенных на подложках GaAs и InP

На сегодняшний день существует большое число работ, которые посвящены дефектообразованию в полупроводниковых гетероструктурах на основе твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$ , нашедших применение в различных устройствах оптоэлектроники [8, 85, 86]. Наиболее существенный вклад в дефектообразование вносят четыре фактора:

- 1) неодинаковость периодов кристаллических решеток, сопрягающихся на гетерогранице материалов ( $\delta a$ );
- 2) наследование дефектов из монокристаллической подложки;
- 3) различие КТР эпитаксиального слоя и бинарной подложки ( $\delta\alpha$ );
- 4) наличие по толщине твердого раствора градиента состава ( $\partial C/\partial x$ ).

Образование напряжений несоответствия ( $\sigma_{\Delta a}$ ) происходит вследствие рассогласования периодов решеток эпитаксиального слоя и подложки. Величина ( $\sigma_{\Delta a}$ ) определяется величиной несоответствия периодов решетки  $\delta a$

$$\sigma_{\Delta a} = (E(1-\nu)) / \delta a, \quad (4.1)$$

где  $E$  – модуль упругости;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\delta a = \Delta a / \bar{a}$ ,  $\Delta a = a_n - a_0$  – разница периодов кристаллической решетки;  $\bar{a} = (a_n + a_0) / 2$  – среднее значение периодов кристаллической решетки материалов.

В зависимости от значений несоответствия периодов кристаллической решетки слоя и подложки величина  $\sigma_{\Delta a}$  может меняться. При этом значения напряжений несоответствия могут превысить предел прочности материала даже при незначительной величине  $\delta a$ . Поскольку в процессе выращивания эпитаксиальных слоев методом ЗПГТ используют высокие температуры, то возможна релаксация напряжений несоответствия, что, как правило, приводит к возникновению дислокаций несоответствия, а также некоторых иных дефектов [8].

Термические напряжения  $\sigma_{\Delta \alpha}$  возникают из-за несоответствия КТР слоя и подложки при различных температурах (при температуре эпитаксиального роста и комнатной температуре). Данные напряжения могут быть вычислены по формуле

$$\sigma_{\Delta \alpha} = (E(1-\nu)) / \Delta \alpha \Delta T, \quad (4.2)$$

где  $\Delta \alpha$  — несоответствие средних значений КТР слоя и бинарной подложки в исследуемом температурном интервале  $\Delta T$ .

Релаксация термических напряжений намного слабее в сравнении с напряжениями несоответствия. Это связано с тем, что при охлаждении гетерокомпозиции величина термических напряжений  $\sigma_{\Delta \alpha}$  линейно растет, при этом критическое напряжение  $(\sigma_{\Delta \alpha})_{кр}$  изменяется по экспоненте.

Изгиб гетерокомпозиции вызывают, как правило, термические напряжения. В зависимости от того насколько велики значения  $\sigma_{\Delta \alpha}$ , материал может подвергаться как упругой, пластической деформации, так и механическому разрушению. Различные напряжения компенсируют друг друга в зависимости от значений  $\Delta \alpha$  и  $\Delta a$ .

Различие периодов решеток также может привести к возникновению напряжений в гетероструктуре. Наличие градиента состава, т.е. дефектности,

вызванной им, заметно только в присутствии резких градиентов состава ( $\delta C/\delta x$ ). Связь величин  $\sigma_{\Delta C}$  и  $\delta C/\delta x$  может быть представлена следующим выражением:

$$\sigma_{\Delta C} = [\beta E/(1-\nu)]\delta C/\delta x, \quad (4.3)$$

где  $\beta$  — коэффициент, который учитывает изменение значений  $\alpha$  и  $a$  в интервале изменений состава в твердом растворе.

В гетероструктурах на основе ПТР, соединений  $A^{III}B^V$  величины  $\sigma_{\Delta a}$  и  $\sigma_{\Delta \alpha}$  могут принимать очень небольшие значения. Поэтому для таких структур весьма важную роль может играть наследование дефектов из подложки. Структурное совершенство подложечного материала, как правило, зависит от совершенства монокристаллов, используемых для их изготовления, а также качества обработки поверхности бинарных подложек. На ранних стадиях роста эпитаксиального слоя незначительное влияние в дефектообразование вносят неоднородности легирования, малоугловые границы, скопления дислокаций в подложке. Наиболее важным является предотвращение прорастания дислокаций из подложечного материала в эпитаксиальный слой, кроме того, значительный вклад в дефектообразование вносят поверхностные дефекты подложки. Последние возникают вследствие подготовки подложки к процессу эпитаксии, а также в процессе высокотемпературной обработки. К поверхностным дефектам можно отнести загрязнения или окисные участки, возникающие во время химической и механической обработки поверхности монокристаллических пластин-подложек, дефекты деформированного слоя, а также микронеровности.

Исследования структурного совершенства показали, что дефектность пленок многокомпонентных твердых растворов уменьшалась по мере увеличения числа компонентов. Трехкомпонентные твердые растворы  $Ga_xIn_{1-x}As$  выращенные на  $InP$  имеют один состав, изопериодический с  $InP$  (при  $x = 0,47$ ,  $\Delta a/a \approx 10^4$ ,  $T = 293$  К) [8]. Измерения, проведенные на косых шлифах однородных пленок  $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ , показали, что ширина линий качания на половине высоты  $B_{H/2}$  одинакова во всех точках слоя, кроме



участков вблизи гетерограницы (рисунок 4.3). Гетеропереход вызывает заметное уширение кривых качания до  $65''$  для  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}/\text{InP}$ , постепенно уменьшаясь по мере удаления от гетерограницы, и на расстоянии более 1 мкм достигает  $B_{H/2}'' \sim 45''$ .

Для увеличения количества составов изопериодных с GaAs и InP и для полного согласования периода кристаллической решетки пленки с подложкой, и, следовательно, снижения дефектности в твердый раствор вводится четвертый компонент – As и P, соответственно. Морфология поверхности и качество гетероструктур на основе GaAs и InP весьма чувствительны к величине рассогласования периода решетки и КТР. На рисунке 4.3 представлены результаты исследования КДО по толщине различных гетероструктур  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}/\text{InP}$  (1),  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  (2),  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  (3).

Видно, что  $B_{H/2}''$  одинакова во всех точках однородных по составу многокомпонентных пленок, кроме участков вблизи гетерограницы.

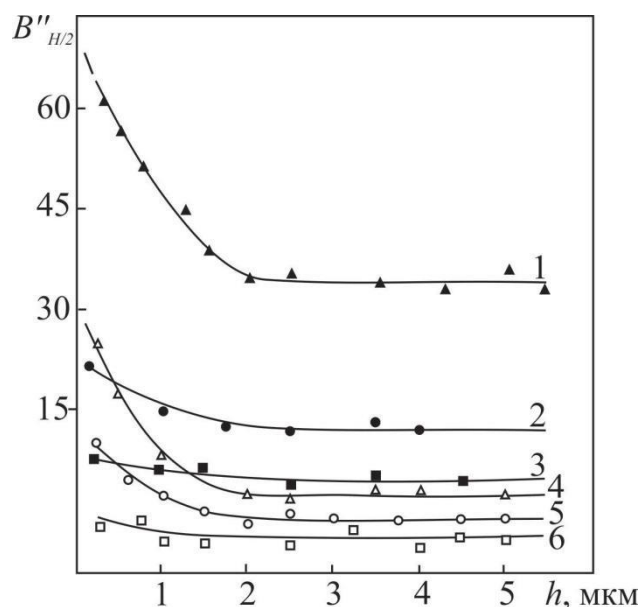


Рисунок 4.3. Распределение  $B_{H/2}''$  по толщине слоев:

$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  – 1, 2, 3,  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  – 4, 5, 6;

1-  $x=0, y=0,47, z=1$ ; 2-  $x=0, y=0,28, z=0,6$ ; 3-  $x=0,08, y=0,28, z=0,6$ ;

4-  $x=0,35, y=0, z=0$ ; 5-  $x=0,35, y=0, z=0,05$ ; 6-  $x=0,35, y=0,08, z=0,05$ ,

при  $T=913$  К,  $l=400$  мкм,  $G=40$  град/см

Сравнение кривых 1 и 2 рисунок 4.3 показало, что введение фосфора в GaInAs уменьшает дефектность гетерограницы за счет увеличения решеточного согласования пленки и подложки. Однако количество дефектов на гетерогранице даже для изопериодных составов твердых растворов GaInAsP сохраняется довольно значительной из-за различия КТР сопрягающихся слоя и подложки на гетерогранице. При введении пятого компонента Al в GaInAsP дефектность гетерограницы значительно уменьшается (рисунок 4.3, кривая 3). Аналогичные зависимости наблюдаются для гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ .

На совершенство твердых растворов, получаемых методом ЗПГТ значительное влияние оказывает толщина жидкой зоны. На рисунке 4.4 (кривые 2, 3) приведена зависимость  $N_d(l)$ . Плотность дислокаций с увеличением толщины зоны возрастает. Этот эффект связан с концентрационным переохлаждением в процессе выращивания эпитаксиальной пленки методом ЗПГТ.

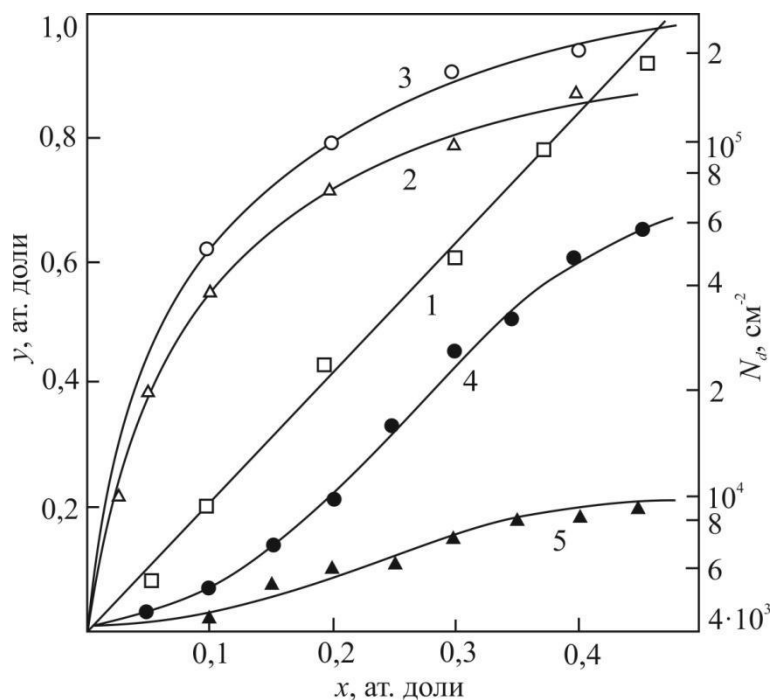


Рисунок 4.4. Концентрационная зависимость плотности дислокаций твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  при  $T = 833$  К (кривые 1, 2, 4, 5) и  $933$  К (кривая 3). Кривые 1, 4, 5 соответствуют изопериодным составам ( $y \approx 2,1x$ ); кривые 2, 3 – неизопериодным ( $y > 2,1x$ ); 1, 2, 3 –  $z = 0,0$ ; 4, 5 –  $z = 0,08$

На гетерогранице из-за концентрационного переохлаждения возникает нестехиометрия состава, что приводит к захвату растущим твердым раствором капель жидкой фазы. Понижение температуры приводит к кристаллизации захваченных капель и образованию инородных включений. В таком случае происходит дополнительная генерация дислокаций и появляются значительные внутренние напряжения, образуются дислокационные розетки, состоящие из большого количества дислокаций [85, 86].

Исследование структурного совершенства (рисунок 4,5, а) показало, что влияние на совершенство тонкопленочных гетероструктур AlInGaPAs/InP в процессе ЗПГТ оказывают толщина зоны ( $l$ ), температура ( $T$ ) и ее градиент ( $G$ ). Зависимости ширины полосы излучения на половине высоты пиков  $V_{H/2}$  от толщины зоны  $l$  (рисунок 4,5, а, кривая 1) показали, что для тонких зон ( $l < 60$  мкм) наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных пленок AlInGaPAs, особенно это проявляется для нанослоев ( $< 30$  нм). Это связано с тем, что в тонких зонах не происходит полного растворения микрочастиц при перекристаллизации источника, в результате в эпитаксиальных пленках наблюдаются нановключения, нарушаются планарность гетерограницы и однородность состава. Для  $l > 60$  мкм по мере увеличения толщины зоны улучшается качество пленок, выражаемое в уменьшении  $V_{H/2}$ . Однако дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температуры. При этом возникает различие скоростей растворения и кристаллизации, и как следствие, отклонение состава от стехиометрического [8, 66, 75]. Этим и объясняется ухудшение качества гетероструктур AlInGaPAs/InP.

Результаты измерений полуширины  $V_{H/2}$  КДО для изопараметрических гетероструктур AlInGaPAs/InP, выращенных при различных температурах и градиентах температуры, показали (рисунок 4.5, а, кривые 2 и 3), что совершенство гетероструктур ухудшается при их увеличении и достигает значительных величин при  $\geq 60''$ . Это обусловлено нарушением теплового и

диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появляются микровключения на гетерогранице гетероструктуры AlInGaPAs/InP.

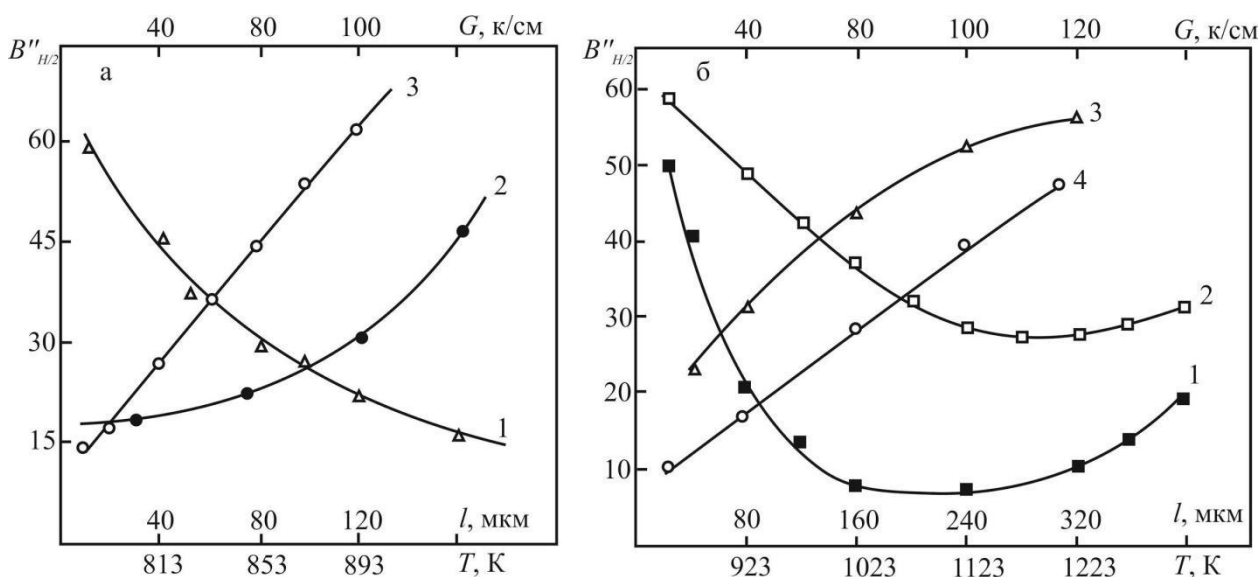


Рисунок 4.5. Зависимости  $V_{H/2}$  от: а) толщины жидкой зоны  $l$  (кривая 1), температуры кристаллизации  $T$  (кривая 2) и ее градиента  $G$  (кривая 3) для гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ , б) от толщины жидкой зоны  $l$  (кривая 1) однородного слоя, (кривая 2) - варизонного слоя, температуры  $T$  (кривая 3) и ее градиента  $G$  (кривая 4) для гетероструктур  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$

Результаты исследований зависимости  $V_{H/2}$  от толщины жидкой зоны  $l$  (рисунок 4.5, б, кривые 1, 2) показали, что для тонких зон  $l < 60$   $\mu\text{m}$  наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев AlInGaPAs, особенно это проявляется в случае подпитки из поликристаллического источника (рисунок 4.5, б, кривая 1). Для толщин зон  $80 < l < 240$   $\mu\text{m}$  наблюдается наименьшее значение  $V_{H/2}$ . Дальнейшее увеличение толщины зоны (рисунок 4.5, б, кривая 1) приводит к нарушению стабильности фронта кристаллизации. Кривая 2 на рисунке 4.5, б показывает зависимость  $V_{H/2}(l)$  для варизонных структур. Характер зависимости практически такой же. Однако заметим, что для варизонных пленок AlInGaPAs полуширина кривых качания выше, чем для гетероструктур однородного состава.

На рисунке 4.5, б представлены результаты измерений полуширины

КДО гетероструктур AlInGaPAs/GaAs, выращенных при различных температурах (кривая 3) и градиентах температуры (кривая 4). Видно, что при увеличении температуры и градиента температуры совершенство ухудшается и достигает значительных величин  $\sim 60''$  при  $T > 1123$  К и  $G > 80$  К/см [8].

В гетероструктурах на основе ЧТР AlGaPAs, в которых совпадают параметры решеток, сопрягающихся на гетерогранице материалов при температуре эпитаксиального роста, основной вклад в дефектообразование вносит различие КТР. Термические напряжения снимаются введением пятого компонента – индия. На рисунке 4.6 (кривая 1) представлена зависимость термических напряжений от содержания индия в пленках AlInGaPAs.

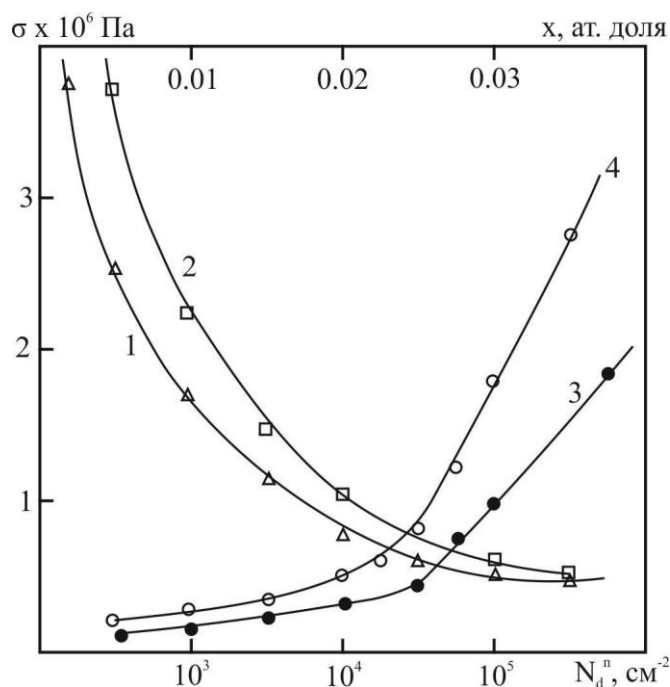


Рисунок 4.6. Зависимость величины упругих напряжений в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  от концентрации индия (1 – бинарная подложка, 2 – эпитаксиальный слой) и плотности дислокаций  $N_{dв}$  подложке (3 – бинарная подложка, 4 – эпитаксиальный слой)

Видно, что с ростом концентрации индия в твердом растворе термические напряжения уменьшаются и начиная с  $x > 0,2$  становятся ничтожно малыми. Поэтому благодаря совмещению периодов решеток и КТР слоя и подложки в ПТР AlInGaPAs практически отсутствуют внутренние

напряжения и дислокации. Но необходимо подбирать подложку, имеющую высокое кристаллическое совершенство, так как велика вероятность прорастания дислокаций из подложки в слой.

Показательным образцом активной роли дефектов бинарной подложки в формировании напряжений в эпитаксиальном слое AlInGaPAs является зависимость  $\sigma$  от плотности дислокаций  $N_d$  в подложке GaAs (рисунок 4.6, кривая 3) [66].

Для варизонных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs изменяются по толщине слоя все компоненты, поэтому построена зависимость  $\sigma$  от градиента ширины запрещенной зоны (рисунок 4.7).

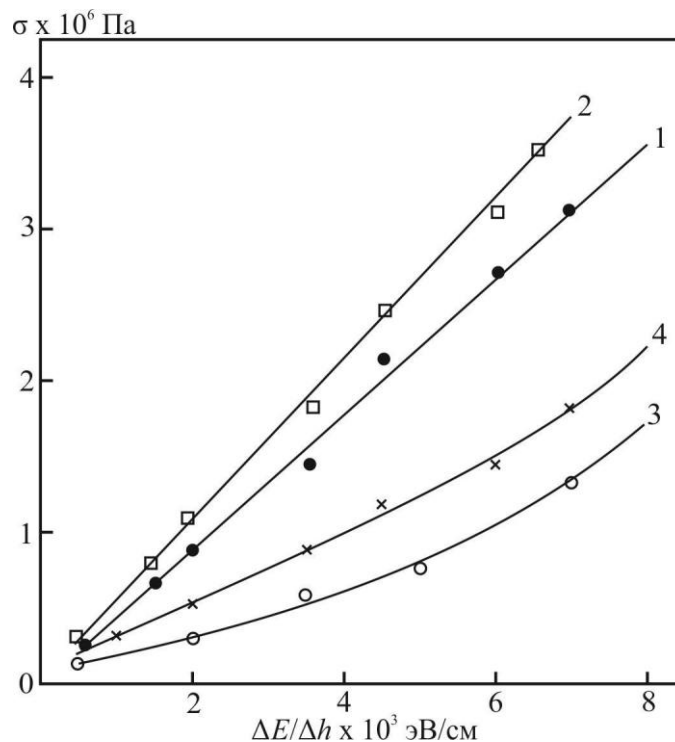


Рисунок 4.7. Зависимость величины упругих напряжений от градиента запрещенной зоны  $\Delta E/\Delta h$  в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  (1 – подложка, 2 – эпитаксиальный слой), в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  (3 – подложка, 4 – эпитаксиальный слой)

Для сравнения на рисунке 4.7 приведена аналогичная зависимость  $\sigma$  от  $\Delta E/\Delta h$  для AlGaAs/GaAs (кривые 1, 2). Как и следовало ожидать, для ТТР AlGaAs возникают напряжения несоответствия и термические напряжения, они значительно больше, чем для пятикомпонентных эпитаксиальных слоев

AlInGaPAs (кривые 3, 4). Следует отметить, что характер зависимости  $\sigma(\Delta E/\Delta h)$  для подложек (кривая 1, 3) и слоев (кривая 2, 4) сходен. Для AlInGaPAs/GaAs наблюдается слабый рост  $\sigma$  с увеличением  $\Delta E/\Delta h$  при небольших концентрациях Al и P. По мере увеличения концентрации Al и P в твердом растворе возрастает ширина запрещенной зоны и в результате увеличиваются напряжения в гетероструктурах, но не превышают  $\sim 2 \cdot 10^6$  Па. Основную роль в формировании дефектной структуры эпитаксиальных слоев AlGaAs играют напряжения несоответствия. Анализ показал, что гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  не обеспечивают получение высокосовершенных гетеропереходов, применяемых для фотоприемников и фотопреобразователей.

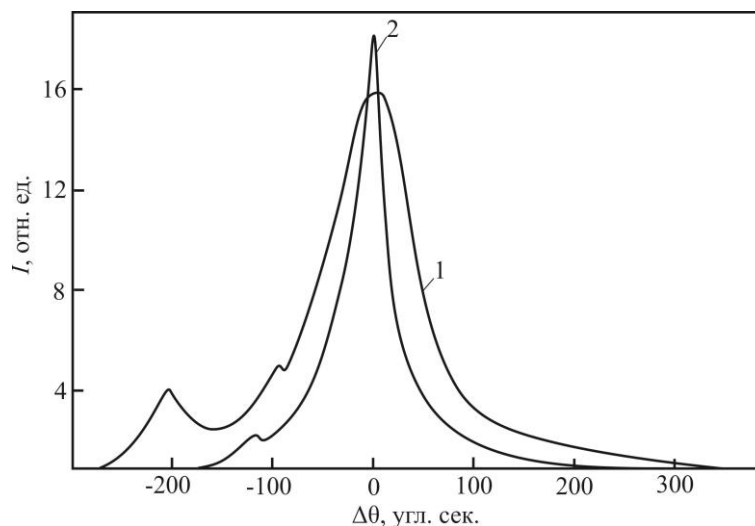


Рисунок 4.8. Кривая дифракционного отражения от эпитаксиального слоя:

1- GaInAsP/InP, 2- AlGaInAsP/InP

В тоже время, как уже отмечалось ранее, на основе пятикомпонентных твердых растворов AlInGaPAs благодаря совмещению КТР и периодов кристаллической решетки эпитаксиального лоя и подложки возможно получение гетероструктуры, в которой напряжения и дислокации отсутствуют. По данным измерений, проведенных с использованием метода фотЭДС, в системе электролит–полупроводник диффузионная длина неосновных носителей заряда в ТТР AlGaAs составила  $\approx 0,8\text{--}1,0$  мкм, что в достаточной мере не обеспечивает высокую эффективность сбора

фотоносителей. Из-за высокого качества гетероструктур InAlGaPAs/GaAs диффузионная длина неосновных носителей заряда составила 2,0–2,5 мкм, что позволяет обеспечить высокую эффективность собирания фотоносителей, повысить КПД фотопреобразователей, пороговую чувствительность и быстродействие фотоприемников.

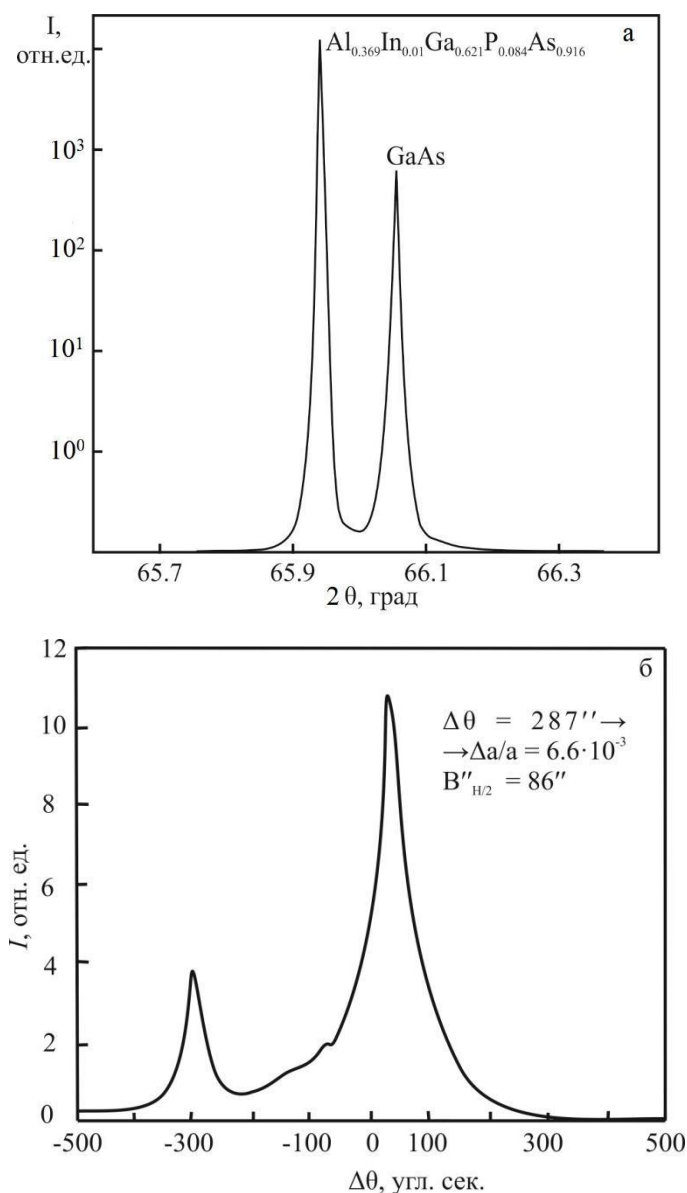


Рисунок 4.9. Дифракционные кривые а) изопериодной гетероструктуры  $\text{Al}_{0.369}\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.621}\text{P}_{0.084}\text{As}_{0.916}/\text{GaAs}$ , б) неизопериодной гетероструктуры  $\text{Al}_{0.42}\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.50}\text{P}_{0.58}\text{As}_{0.32}/\text{GaAs}$

Таким образом, можно заключить, что в случае трехкомпонентных пленок дефектность гетероструктуры GaInAs/InP определяется химическим составом или величиной ширины запрещенной зоны  $E_g$  [87-89]. В четверных



гетероструктурах GaInAsP/InP наличие дополнительной химической степени свободы дает возможность согласовывать параметры кристаллической решетки сопрягающихся материалов. Ширина спектра ФЛ, как правило, зависит от степени рассогласования параметров кристаллической решетки. Рассогласование параметров кристаллической решетки выше в том случае, когда в ПТР, выращенных методом ЗПГТ, отсутствует рассогласование по КТР, что приводит к улучшению кристаллического совершенства и люминесцентных свойств (рисунок 4.8) [8].

Исследование структурного совершенства [6, 66] показало, что у всех изопериодных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs интенсивность пиков и полуширина КДО  $B''_{H/2}$  у пленки сравнимы с таковыми у подложки (рисунок 4.9, а). Для неизопериодных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs наблюдается значительное увеличение  $B''_{H/2}$  и уменьшение «интенсивности пиков» (рисунок 4.9, б).

Результаты измерений полуширины линий качания дифракционного отражения для эпитаксиальных слоев AlInGaPAs не выше, чем у подложки GaAs (рисунок 4.10), и составляют не более  $60''$ , что подтверждает их высокое структурное совершенство.

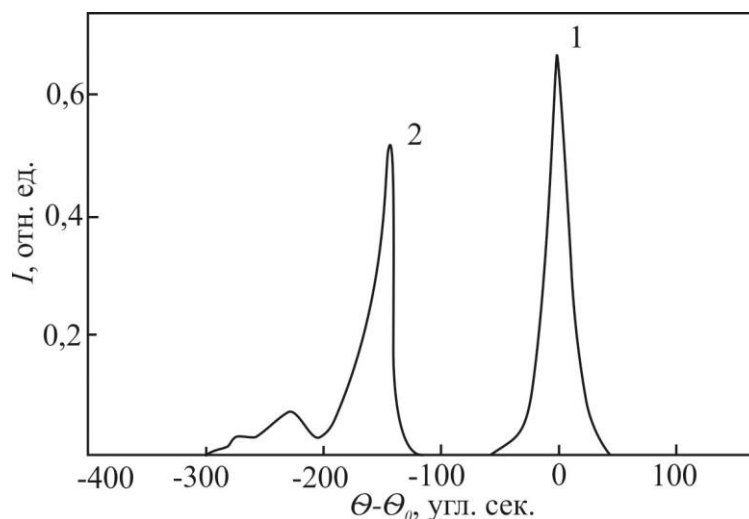


Рисунок 4.10. Кривая дифракционного отражения от подложки GaAs-1 и эпитаксиального слоя AlInGaPAs-2

### 4.3 Морфология поверхности твердых растворов AlInGaPAs, выращенных на подложках GaAs и InP

Исследования поверхности образцов проводились с помощью АСМ Solver HV в полуконтактном режиме. Размеры сканируемой области составляли 2,5x2,5, 1,8x1,8 и 1,05x1,05 мкм для трех-, четырех- и пятикомпонентных твердых растворов, соответственно. Шероховатость образцов определялась усреднением измерений в пяти различных точках. Анализ АСМ-изображений и показателей шероховатости образцов для трех- GaInAs/InP (рисунок 4.11, а), четырех- GaInAsP/InP (рисунок 4.11, б) и пятикомпонентных AlGaInAsP/InP (рисунок 4.11, в) слоев показал уменьшение параметров шероховатости от 30 до 6 нм при переходе от трехкомпонентных к пятикомпонентным гетероструктурам.

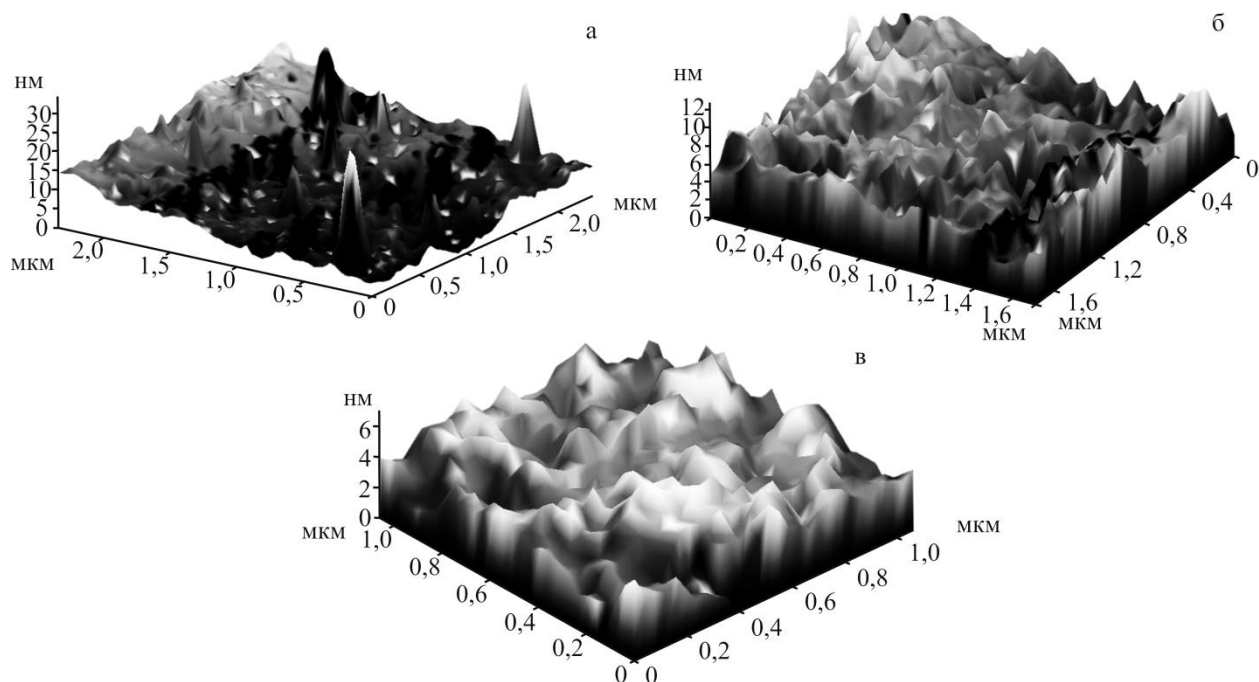


Рисунок 4.11. Морфология поверхности эпитаксиальных слоев твердых растворов: а) GaInAs/InP, б) GaInAsP/InP, в) AlInGaPAs/InP, выращенных при  $T = 913$  К,  $l = 400$  мкм,  $G = 40$  град/см

Результаты исследования морфологии поверхности пятикомпонентных гетероструктур InAlGaPAs/GaAs показали, что поверхность эпитаксиальной пленки имеет некоторый рельеф. Проведенные в полуконтактном режиме АСМ-измерения шероховатости [91, 92] показали, что шероховатость

зависела от параметров процесса выращивания. При температурах  $T > 1123$  К, градиентах  $G > 80$  К/см и  $l > 140$  мкм шероховатость неравномерна и достигает 24 нм (рисунок 4.11). Это обусловлено нарушением стабильности и планарности движения зоны и, как следствие, стабильности фронта кристаллизации.

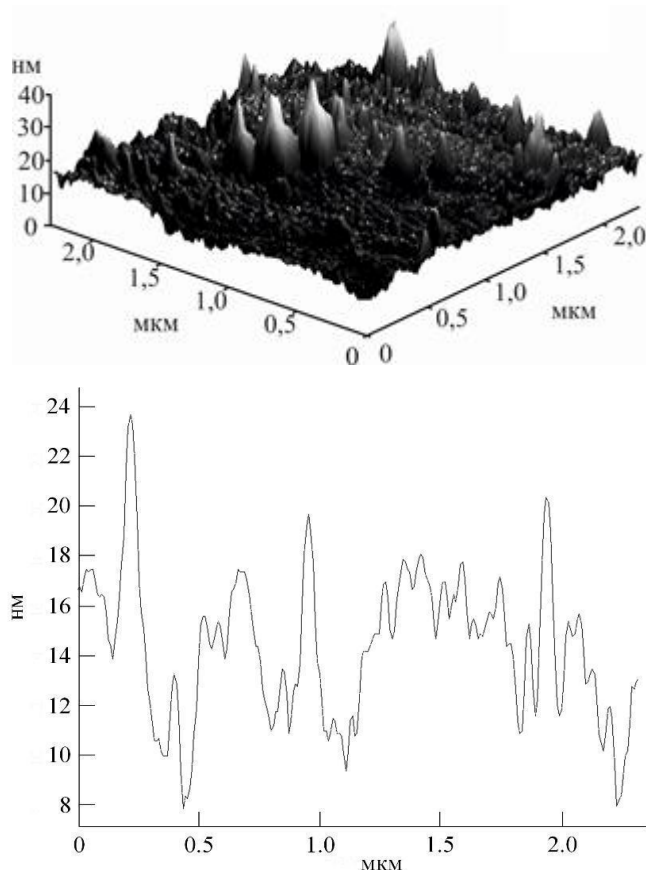


Рисунок 4.11. Результаты исследований АСМ слоев InAlGaPAs, выращенных на подложках GaAs, полученных при  $T=1223$  К,  $G=100$  К/см и  $l=160$  мкм

Для толщин зон  $l < 140$  мкм,  $T < 1123$  К и  $G < 80$  К/см наблюдается наименьшая шероховатость не более 10 нм (рисунок 4.12), что связано со стабильностью фронтов кристаллизации и растворения ввиду отсутствия нарушений стехиометрии состава из-за различия скоростей растворения и кристаллизации на границах жидкой зоны. При этом получается планарная граница раздела бездефектной (рисунок 4.13).

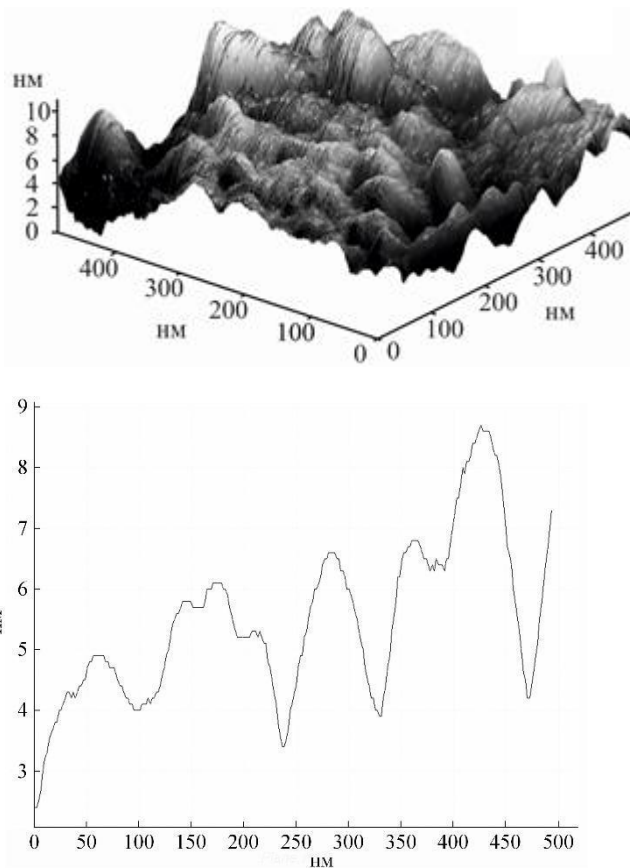


Рисунок 4.12. Результаты исследований АСМ слоев InAlGaPAs, выращенных на подложках GaAs, полученных при  $T=973$  К,  $G=20$  К/см и  $l=100$  мкм

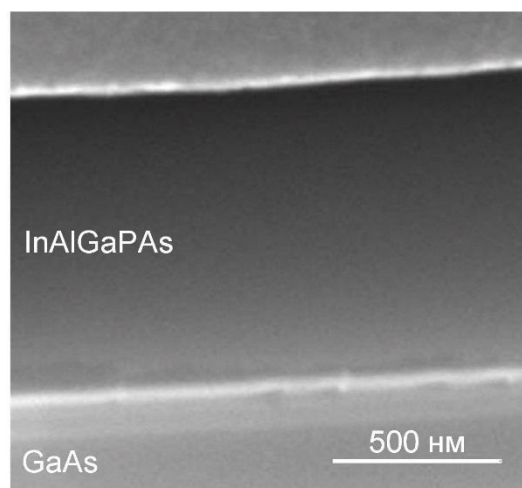


Рисунок 4.13. Сэм – изображения скола изопериодной гетероструктуры InAlGaPAs/GaAs

#### 4.4 Люминесцентные свойства твердых растворов AlInGaPAs, выращенных на подложках GaAs и InP

Исследования люминесцентных свойств пятикомпонентных гетероструктур удобно проводить в сравнении с четырех- и

трехкомпонентными гетероструктурами. Сравнивая люминесцентные свойства трех-, четырех- и пятикомпонентного твердого раствора, важно отметить несколько отличий [93-95]. В зависимости от состава гетероструктур происходит смещение максимума спектральной полосы люминесценции. Люминесцентные свойства исследуемых гетероструктур изменяются, что, по-видимому, связано с особенностями их зонной структуры. Для пятикомпонентных твердых растворов характерно увеличение квантового выхода люминесценции вследствие уменьшения дефектности эпитаксиальных слоев по сравнению с аналогичными трех- и четырех компонентными гетероструктурами.

Первое отличие является ценным для широкого практического применения трехкомпонентных твердых растворов в оптоэлектронике, остальные ограничивают возможности создания высокоэффективных излучательных приборов.

Данные выводы подтверждаются результатами эксперимента. На рисунке 4.14 представлены спектры фотолюминесценции твердых растворов  $A^{III}B^V$  различного состава. Использование ЧТР изопериодических к подложкам позволяет снизить дефектность структур благодаря согласованию периода решетки сопрягающихся материалов, что способствует увеличению эффективности излучательной рекомбинации. Добавка пятого компонента в соответствующий ЧТР позволяет получать изопериодические и изоэкспандные гетероструктуры, благодаря чему значительно уменьшается дефектность на гетерогранице. Можно надеяться на значительное повышение эффективности излучательной рекомбинации и улучшение люминесцентных, характеристик таких гетероструктур. Экспериментальные исследования (рисунок 4.14) показали, что в изопериодических с подложкой пятикомпонентных твердых растворах  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$  и  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/InP$  не наблюдается существенного изменения интенсивности фотолюминесценции при варьировании их состава, если при этом не происходит изменение зонной структуры твердого раствора [5].

Исследования спектров фотолюминесценции пятикомпонентных гетероструктур показали высокую интенсивность краевого излучения, а его полуширина менялась в пределах от 20 до 50 мэВ для различных составов (рисунок 4.15), что свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве эпитаксиальных слоев [8].

Для иллюстрации на рисунке 4.14 представлены типичные спектры фотолюминесценции гетероструктур со слоями многокомпонентных твердых растворов постоянного состава.

Спектры фотолюминесценции однородных по составу твердых растворов AlGaAs (1), AlGaPAs (2), AlInGaPAs (3), выращенных на подложках GaAs (рисунок 4.14, а), и GaInAs (1), GaInAsP (2) и AlInGaPAs (3), выращенных на подложках InP, полученные при 300 К, приведены на рисунке 4.14, б, где показано что спектры ФЛ имеют одинокий пик. Люминесценция при 300 К в основном обусловлена испусканием, связанным с краем зоны. Исследования показали, что переход к ПТР приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков.

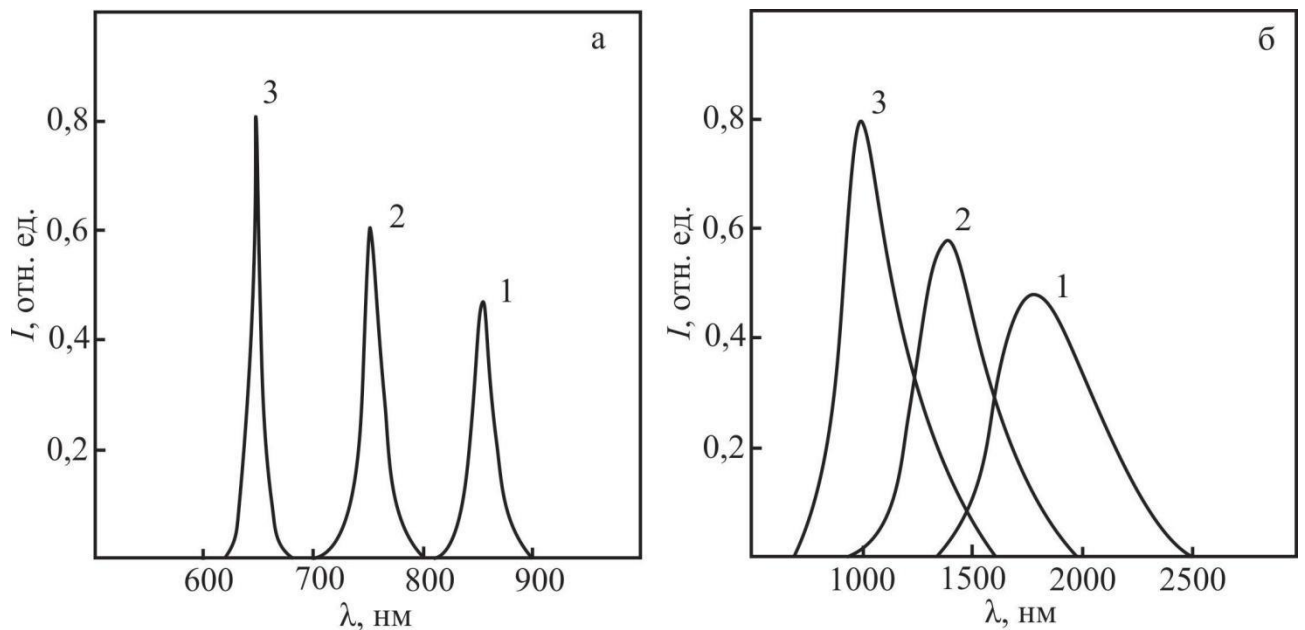


Рисунок 4.14. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев: а) 1- AlGaAs/GaAs, 2-AlGaPAs/GaAs, 3-AlInGaPAs/GaAs, б) 1-GaInAs/InP, 2- GaInAsP/InP, 3- AlInGaPAs/InP

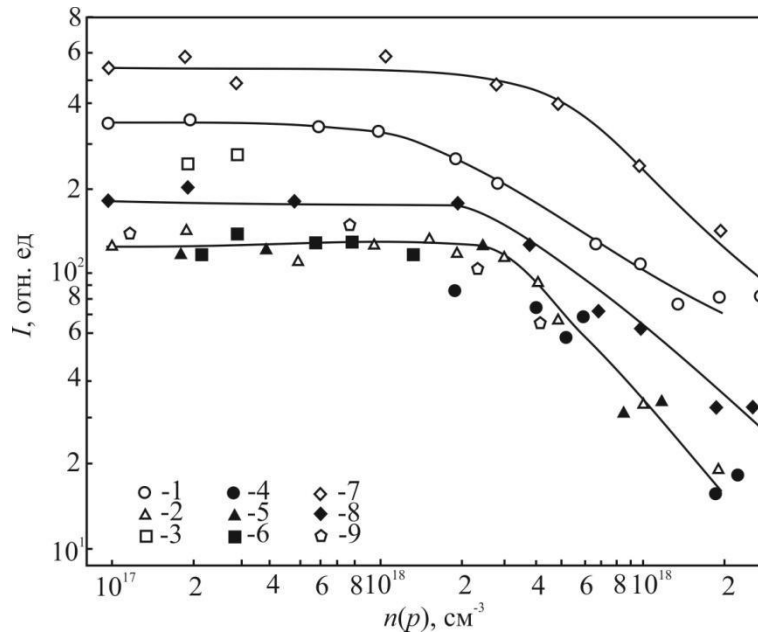


Рисунок 4.15. Зависимость интенсивности кривой полосы излучения фотолюминесценции от концентрации носителей заряда для различных ПТР  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ : 1- Te, 2-Sn, 3-Ge - при 77 К; 4-Te, 5- Sn, 6- Ge при 300 К; для  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ : 7-Te, 8-Zn - при 77 К, 9-Ge – при 300 К

Зависимость интенсивности фотолюминесценции слоев пятикомпонентных твердых растворов, легированных различными примесями, от концентрации носителей (рисунок 4.15) проявляется только при  $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , так как в диапазоне  $n = 10^{17} \text{—} 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  время жизни неосновных носителей определяется временем излучательной рекомбинации. В области  $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  снижение эффективности фотолюминесценции обусловлено вкладом безызлучательных центров рекомбинации.

#### 4.5 Характеристики фотопреобразователей на основе гетероструктур $\text{AlInGaPAs}/\text{InP}$

Гетероструктуры на основе соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  являются перспективными материалами для создания эффективных фотопреобразователей [96-98]. В связи с этим проведено исследование функциональных характеристик изопериодных гетероструктур  $\text{AlInGaPAs}/\text{InP}$ , которые могут стать основой для создания каскадных солнечных элементов [99, 101].

Моделирование фотоактивных гетероструктур осуществлялось с помощью программы AFORS-HET v2.5, разработанной в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца. AFORS-HET является компьютерной программой для построения одномерной модели солнечных элементов на основе гомо- и гетеропереходов. Моделирование солнечных элементов подразделяется на две части: моделирование оптических и электрофизических характеристик. Программа решает одномерные уравнения Пуассона, уравнения транспорта и непрерывности для каждого слоя при заданных граничных условиях и внешнем воздействии.

Произведен расчет влияния добавки алюминия в твердый раствор GaInPAs на эффективность преобразования (рисунок 4.16).

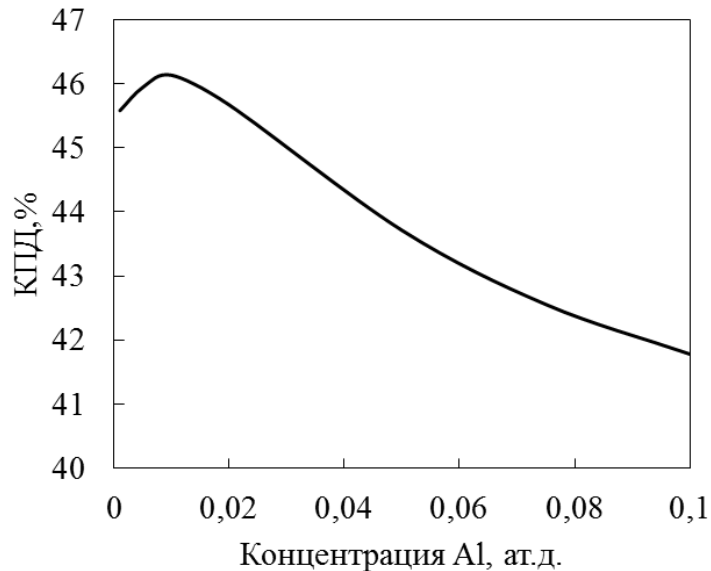


Рисунок 4.16. Влияние концентрации алюминия на КПД гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$

Установлено, что небольшая добавка алюминия ( $x=0,01$ ) позволяет повысить КПД до 46,3% для гетероструктур  $\text{Al}_{0,01}\text{Ga}_{0,15}\text{In}_{0,84}\text{As}_{0,35}\text{P}_{0,65}/\text{InP}$ . Дальнейшее увеличение концентрации алюминия приводит к снижению эффективности преобразования. Это связано с тем, что при больших концентрациях Al существенно увеличивается ширина запрещенной зоны материала. Как видно из рисунка 4.17, уже при концентрации алюминия 0,1 граница поглощения сдвигается с 1,1 мкм до 1 мкм.



Кроме того, введение Al позволило снизить рассогласование по КТР, и как следствие, повысить структурное совершенство полученных гетероструктур. Качество гетеропереходов напрямую влияет на эффективность преобразования, поскольку дефекты могут служить центрами рекомбинации, что существенно снижает величину генерируемого тока.

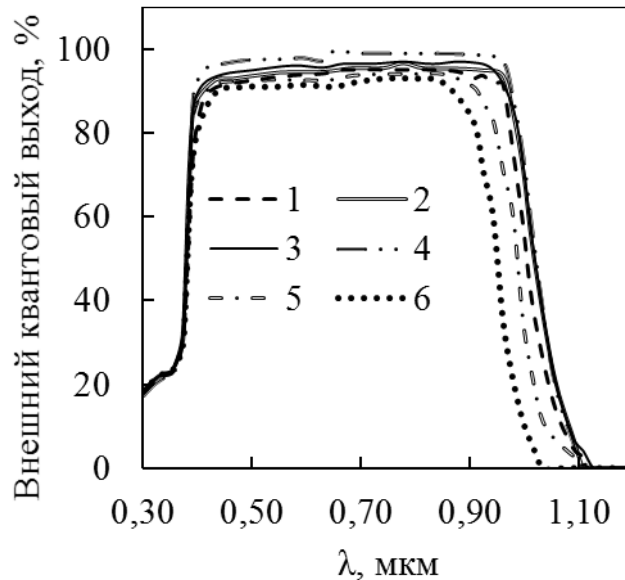


Рисунок 4.17. Влияние концентрации Al на внешний квантовый выход гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ , 1-  $x=0$ , 2-  $x=0,001$ , 3-  $x=0,005$ , 4-  $x=0,01$ , 5-  $x=0,05$ , 6-  $x=0,1$

Методом ЗПГТ были получены фотоэлектрические гетероструктуры  $\text{Al}_{0,01}\text{Ga}_{0,15}\text{In}_{0,84}\text{As}_{0,35}\text{P}_{0,65}/\text{InP}$ . Диаметр образцов составлял 30 мм. Измерения вольт-амперных и спектральных характеристик проводились при температуре 300 К для условий освещенности АМ 1.5, кратность солнечного излучения равнялась 1 [102, 103].

Величина внешнего квантового выхода полученных гетероструктур превышает 80% (рисунок 4.18 а). Высокие значения внешней квантовой эффективности свидетельствуют о высоком структурном совершенстве полученных гетероструктур.

Исследования вольт-амперных характеристик экспериментальных образцов показали, что плотность тока короткого замыкания может достигать  $41 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , а напряжение холостого хода – 1 В (рисунок 4.18 б). В целом

значения КПД для пятикомпонентных гетероструктур превосходят таковые для четырехкомпонентных. Эффективность преобразования лучших образцов составила 35%, при этом КПД четырехкомпонентных гетероструктур составлял ~33%.

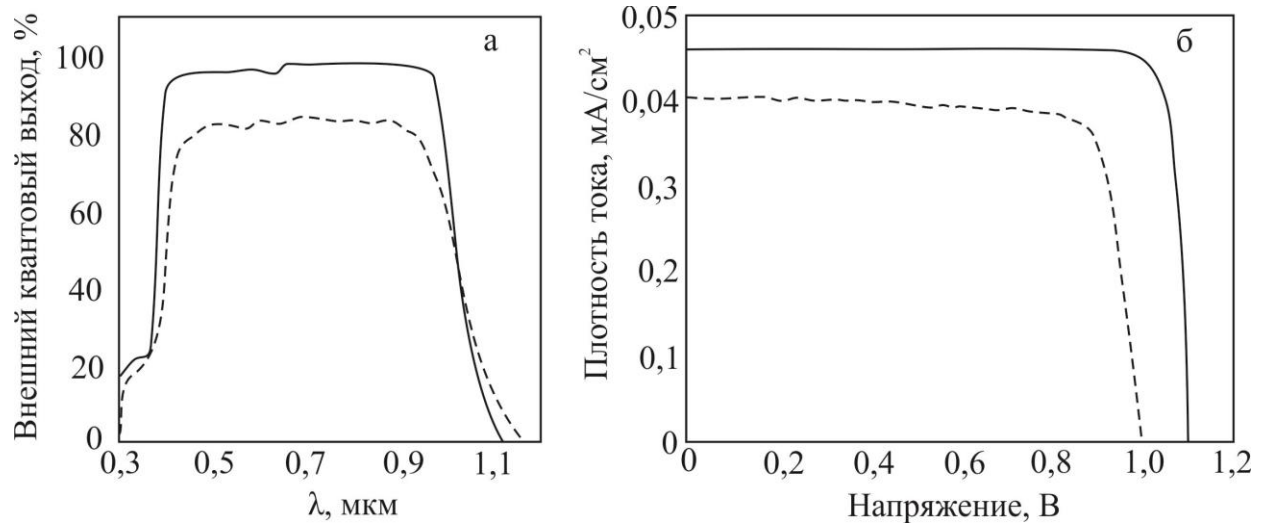
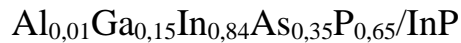


Рисунок 4.18 Сравнение рассчитанных (прямые) и полученных экспериментально (пунктир) значений а) внешнего квантового выхода, б) вольт-амперных характеристик для гетероструктур



## Выводы

1. Изопараметрические гетероструктуры  $\text{AlInGaPAs}/\text{GaAs}(\text{InP})$ , контролируемые по толщине, составу и структурному совершенству, могут быть выращены в поле температурного градиента из жидкой фазы. Однородное распределение компонентов по толщине достигается при использовании перекристаллизуемого источника  $\text{InAlPAs}$  и  $\text{InP}$ , соответственно, для твердых растворов, выращенных на подложках арсенида галлия и фосфида индия. Проведенный оже-анализ твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  выявил, что без подпитки сильно сегрегирующими компонентами из твердой фазы получают варизонные гетероструктуры. В случае подпитки из поликристалла источника слои однородны по составу, за исключением переходной области вблизи старта зоны.

2. Структурное совершенство изопараметрических гетероструктур

AlInGaPAs/GaAs(InP) зависит от состава, толщины жидкой зоны, температуры и ее градиента. Комплексный анализ качества поверхности и структурного совершенства тонкопленочных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs(InP) выявил оптимальные параметры процесса ЗПТ, при которых эпитаксиальные пленки имели минимальную шероховатость и высокое кристаллическое совершенство.

3. В вариозонных гетероструктурах AlInGaPAs/GaAs наблюдается слабый рост напряжений с увеличением  $\Delta E/\Delta h$  при небольших концентрациях Al и P. По мере увеличения концентрации Al и P в пленках увеличиваются напряжения, не превышающие  $2 \cdot 10^6$  Па. Для гетероструктур AlInGaPAs/GaAs постоянного состава, согласованных по параметрам решетки и КТР, основной вклад в дефектообразование вносит наследование дефектов из подложки. Для подложек GaAs с плотностью  $N_d > 1 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup> наблюдается в тонких пленках AlInGaPAs напряжение более  $3 \cdot 10^6$  Па. В гетероструктурах AlInGaPAs/GaAs при совмещении параметров кристаллических решеток  $a$ , КТР сопрягающихся материалов, с  $N_d < 1 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> практически отсутствуют и дислокации несоответствия и напряжения.

4. Шероховатость полученных гетероструктур AlInGaPAs/GaAs увеличивается с ростом температуры  $T$  и градиента температуры  $G$  и достигает максимального значения 24 нм при  $T > 1123$  К,  $G > 80$  К/см и  $l > 160$  мкм. При температурах  $T = 913$  К и  $T = 973$  К, градиентах температуры  $G = 40$  К/см и  $G = 20$  К/см, толщинах жидкой зоны  $l = 400$  мкм и  $l = 100$  мкм для гетероструктур, выращенных на подложках фосфида индия и арсенида галлия, соответственно, наблюдается наименьшая шероховатость  $\sim 6$  и  $\sim 10$  нм.

5. Полуширина КДО и полос спектров ФЛ для гетероструктур AlInGaPAs/GaAs(InP) меньше, чем в случае трех- и четырехкомпонентных гетероструктур, что говорит о более высоком совершенстве пятикомпонентных гетероструктур, поэтому данные структуры более предпочтительны для высокоэффективных приборов, основанных на излучательной рекомбинации.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе расчетов гетерофазных равновесий в пятикомпонентных системах, основанных на парной аппроксимации квазихимического приближения регулярных растворов, были определены области термодинамической устойчивости твердых растворов  $\text{AlInGaAsP}(\text{GaAs}, \text{InP})$ , пределы составов и температуры доступных для выращивания изопереодических гетероструктур  $\text{AlInGaPAs}/\text{GaAs}$ ,  $\text{AlInGaPAs}/\text{InP}$ .

2. Установлено, что метод ЗПГТ позволяет выращивать изопереодические однородные и варизонные твердые растворы  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$  на подложках GaAs с  $0 \leq x \leq 0,47$ ,  $0 \leq y \leq 0,52$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}(\text{InP})$  с  $0 \leq x \leq 0,48$ ,  $0 \leq y \leq 1,0$ ,  $0 \leq z \leq 1,0$ .

3. Исследование кинетики роста твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  на подложках GaAs и InP показали, что скорость роста зависит от толщины зоны, состава, температуры и ее градиента. Обнаружено что скорость роста твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  на подложках GaAs и InP уменьшается с ростом концентрации алюминия для всех толщин жидкой зоны за счет уменьшения коэффициента диффузии в жидкой фазе.

4. Теоретически и экспериментально изучено распределение компонентов в твердых растворах  $\text{AlInGaAsP}(\text{GaAs}, \text{InP})$ . Обнаружено, что с увеличением концентрации индия в твердом растворе  $\text{AlInGaPAs}$  уменьшаются коэффициенты распределения фосфора и мышьяка и увеличиваются для индия и алюминия.

5. Изучены кристаллическое совершенство и качество поверхности твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$ , выращенных на подложках GaAs и InP. Получены и объяснены зависимости кристаллического совершенства и шероховатости поверхности твердых растворов  $\text{AlInGaPAs}$  от технологических параметров ЗПГТ: толщины и состава жидкой зоны, температуры и ее градиента.

6. Исследования люминесцентных свойств твердых растворов AlInGaPAs (GaAs, InP) показали, что переход к ПТР приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков, что говорит об их более высоком кристаллическом совершенстве.

7. Проведено моделирование влияния концентрации Al на внешний квантовый выход гетероструктуры AlInGaAsP/InP.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботарев, С.Н. Наноструктуры  $A^{IV}B^{IV}$  и  $A^{III}B^V$  для устройств оптоэлектроники / С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова. – Ростов н/Д.: Изд-во ЮНЦ РАН, 2014. – 275 с.
2. Samanta, L. K. On the material parameters of some useful quaternary compounds relevant to optoelectronic device design / P. P. Chandra, L. K. Samanta // Indian J. Phys. 2010. Vol. 84, No 7. P. 803-816.
3. Alferov, Zh. I. III-V heterostructures in photovoltaics in Concentrator Photovoltaics / Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev // Springer Series in Optical Sciences. 2007. Vol. 130. P. 25–50.
4. Seredin, P.V. Structural and spectral features of MOCVD  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} As_z P_{1-z}$ /GaAs (100) alloys / P. V. Seredin, A. V. Glotov, E. P. Domashevskaya, A. S. Lenshin, M. S. Smirnov, I. N. Arsenyev, D. A. Vinokurov, A. L. Stankevich, I. S. Tarasov // Semiconductors. 2012. Vol. 46, No. 6. P. 719–729.
5. Кузнецов, В.В. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$  / В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный – Ростов н/Д.: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2003. – 376 с.
6. Alfimova, D.L. Growing and properties of isoparametrical InAlGaPAs/GaAs heterostructures/ D.L. Alfimova, L.S. Lunin, M.L. Lunina, D.A. Arustamyan, A.E. Kazakova, S.N. Chebotarev // Semiconductors. 2017. Vol. 51, No. 10. P. 1427-1434.
7. Лозовский, В.Н. Метод расчета изопараметрических составов и ширины запрещенной зоны в пятикомпонентных твердых растворах на основе соединений  $A^3B^5$  / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян // Изв. вузов. Физика. 1989. № 7. С. 41–47.
8. Благин, А.В. Физика кристаллизации и дефектов твердотельных структур на микро- и нанорурнях / А.В. Благин, В.В. Калинин, В.И. Лебедев, Л.С. Лунин. - Ростов н/Д.: Изд.-во ЮНЦ РАН, 2009. - 288 с.

9. Алфимова, Д.Л. Влияние условий выращивания на качество поверхности и структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений  $A^3B^5$  / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 6. С. 103–112.
10. Böer, K. W. Defects in Amorphous and Organic Semiconductors / K. W. Böer, U. W. Pohl // Semiconductor Physics. 2018. P. 781-812.
11. Böer, K. W. Crystal Defects / K. W. Böer, U. W. Pohl // Semiconductor Physics. 2018. P. 529-579.
12. Мильвидский, М.Г. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. - М., 1985. – 160 с.
13. Kuznetsov, G. F. Features of defect formation during the growth of double heterostructures for injection lasers based on  $Al_x Ga_{1-x} As_y Sb_{1-y}/GaSb$  materials / G. F. Kuznetsov // Semiconductors. 2013. Vol. 47, No. 8. P. 1110–1115.
14. Бублик, В. Т. Исследование кристаллического совершенства гетероструктур в системе твердых растворов GaAs—AlAs и его влияние на характеристики инжекционных лазеров / В. Т. Бублик, Л. М. Долгинов, Л. В. Дружинина и др. // ЖТФ. 1974. Т. 44. № 7. С. 1499.
15. Tsang, W. T. Extension of lasing wavelengths beyond 0,87  $\mu m$  in GaAs/ $Al_x Ga_{1-x} As$  double - heterostructure lasers by in the GaAs<sub>0,87</sub> active layers during molecular beam epitaxy / W. T. Tsang // Appl,Phys. Lett. 1981. Vol. 38, No. 9. P. 664.
16. Говорков, А. В. Дефекты структуры и люминесценция в эпитаксиальных слоях GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>/ А. В. Говорков, Л. М. Долгинов, Л. В. Дружинина и др. //Кристаллография. 1977. Т. 22, № 5. С. 1060.
17. Милнс, А. Гетеропереходы и переходы металл—полупроводник. Под ред. В. С. Вавилова / А. Милнс, Д. Фойхт. - М., 1975. 432 с.
18. Moon, R. Surface irregularities due to spralgrowth in LPE layers of AlGaAs and InGaAsP / R. Moon, G. Antypas //J. Cryst. Growth. 1973. Vol. 19, No. 2. P. 109.

19. Moon, R. Growth and characterisation of InP—InGaAsP lattice-matched heterojunction / R. Moon, G. Antypas, L. James // *J. Electron. Mater.* 1974. Vol. 3, No. 3. P. 635.
20. Сирота Н. Н. Период идентичности и микротвердость полупроводниковых твердых растворов / Н. Н. Сирота, Л. А. Маковецкая // *Доклады АН СССР.* 1963. Т. 7. С. 230.
21. Богатов А. В., Долгинов Л. М., Дружинина Л. В. и др. Гетеролазеры на основе твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$  и  $Al_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}GaSb$  // *Квантовая электроника.* 1974. Т. 1, №10, С. 2294-2297.
22. Lei, P.H. Optimization of active region for 1.3- $\mu$ m GaInAsP compressive-strain multiple-quantum-well ridge waveguide laser diodes / P.H. Lei, C.D. Yang, M.Y. Wu, et al. // *Journal of Electronic Materials.* 2006. Vol.35, No. 2, P. 243–249.
23. Долгинов, Л. М. Высокоэффективные светодиоды на GaInAsP/InP / Л. М. Долгинов, А. Е. Дракии, П. Г. Елисеев, М. Г. Мильвидский и др. // *Квантовая электроника.* 1978. Т. 5. № 11. С. 2480-2481.
24. Alferov, Z.I. III-V Solar Cells and Concentrator Arrays. In: Petrova-Koch V., Hezel R., Goetzberger A. (eds) *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics.* Springer Series in Optical Sciences, Vol. 140 / Z. I. Alferov, V. M. Andreev, V. D. Rumyantsev. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. – 101 p.
25. Алфимова, Д.Л. Выращивание с свойства изопериодных твердых растворов GaInPSbAs на подложках арсенида индия / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пащенко, С.Н. Чеботарев // *ФТП.* 2016. Т. 58. №. 9. С. 1695-1700.
26. Алфимова, Д.Л. Тонкослойные гетероструктуры Ga In Sb As P Bi/ Ga Sb, полученные из жидкой фазы в поле температурного градиента / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина и др.// *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 1. С. 137-142.
27. Лунина, М.Л. Кристаллизация гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb из жидкой фазы и их свойства / М.Л. Лунина, А.Е. Казакова // *Оптика и*



спектроскопия конденсированных сред материалы XXII Международной научной конференции, 18-24 сентября, 2016 / Краснодар. С. 19-23.

28. Chebotarev, S.N. Microcrystalline and amorphous photovoltaic silicon materials performance optimization / S.N. Chebotarev, D.A. Arustamyan, A.S. Pashchenko // Materials Science Forum. 2016. Т. 870. С. 74-82.

29. Лунин, Л.С. Оптоэлектроника на многокомпонентных наногетероструктурах / Л.С. Лунин, Д.Л. Алфимова, Д.А. Арустамян // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции, 18-24 сентября / Краснодар, Россия. - Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2016. С. 3-7.

30. Андреев, В.М. Концентраторные солнечные модули с высокой эффективностью в широком диапазоне рабочих температур / В.М. Андреев, Н.Ю. Давидюк, В.С. Калиновский и др // В сборнике: Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность, 2016 Материалы Международного конгресса REENCON-XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность». 2016. С. 91-96.

31. Алфёров, Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. №. 8. С. 937–948.

32. Khabibullin, R. A. Fabrication of a terahertz quantum-cascade laser with a double metal waveguide based on multilayer GaAs/AlGaAs heterostructures / R. A. Khabibullin, N. V. Shchavruk, A. Yu. Pavlov, D. S. Ponomarev, K. N. Tomosh, R. R. Galiev, P. P. Maltsev, A. E. Zhukov, G. E. Cirlin, F. I. Zubov, Zh. I. Alferov // Semiconductors. 2016. Vol. 50, No. 10, P. 1377–1382.

33. Livshits, D.A. High-power single-mode 1.3- $\mu\text{m}$  lasers based on InAs/AlGaAs/GaAs quantum dot heterostructures / D.A. Livshits, A.R. Kovsh, A.E. Zhukov, N.A. Maleev, S.S. Mikhrin, A.P. Vasil'ev, E.V. Nikitina, V.M. Ustinov, N.N. Ledentsov, G. Lin, J. Chi // Technical Physics Letters. 2004. Vol. 30, No. 1. P. 9–11.

34. Cao, Q. Narrow ridge waveguide high power single mode 1.3- $\mu\text{m}$  InAs/InGaAs ten-layer quantum dot lasers / Q. Cao, S.F. Yoon, C.Y. Liu, C.Y. Ngo // *Nanoscale Research Letters*. 2007. No. 2. P. 303-307.

35. Zhukov, A. E. Injection lasers with a broad emission spectrum on the basis of self-assembled quantum dots / A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, E. V. Nikitina, V. M. Ustinov, Zh. I. Alferov // *Semiconductors*. 2007. Vol. 41, No. 5. P. 606–611.

36. Mamutin, V. V. Investigation of the Modified Structure of a Quantum Cascade Laser / V. V. Mamutin, N. A. Maleev, A. P. Vasilyev, N. D. Ilyinskaya, Yu. M. Zadiranov, A. A. Usikova, M. A. Yagovkina, Yu. M. Shernyakov, V. M. Ustinov // *Semiconductors*. 2018. Vol.52, No. 1, P. 126–130.

37. Alferov, Zh. I. Nanotechnologies in microelectronics and power generation / Zh. I. Alferov // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2009. Vol. 79, No. 2, P. 117–121.

38. Andreev, F. M. Heterostructure solar energy converters/ F. M. Andreev // *Optoelectronic materials and devices*. Warszawa: Polish Sci. Publ. 1983. P. 479—495.

39. Shvarts, M.Z. InGaP/GaAs-GaSb and InGaP/GaAs/Ge-InGaAsSb hybrid monolithic/stacked tandem concentrator solar cells./ M.Z. Shvarts, P.Y. Gazaryan, N.A. Kaluzhniy, et al. // *Proc. of the 21st EPSEC*. 2006. P. 133-136.

40. Абдаралиев, М. Изопериодные структуры GaInPAsSb/InAs для приборов инфракрасной оптоэлектроники / М. Абдаралиев, Н.В. Зотова, С.А. Караидашев и др. // *ФТП*. 2002. Т. 36. №. 8. С. 1010-1015.

41. Чеботарев, С.Н. Оптимизация характеристик микрокристаллического и аморфного кремния для фотоэлектрических устройств / С.Н. Чеботарев, Д.А. Арустамян, А.С. Пащенко // *Пром-Инжиниринг труды II международной научно-технической конференции*. 19-20 мая / Челябинск, Россия. - Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2016. С. 145-150.

42. Блохин, Э.Е. QD-InAs/GaAs гетероструктуры для фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазона / Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян // *Труды*

четвертого международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮФУ», 2015. Т. 1. 72-74 с.

43. Арустамян, Д.А. Исследование p-i-n InGaAs/GaAs фотодиодов / Д.А. Арустамян, Э.Е. Блохин // Труды третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮФУ», 2014. Т. 1. 184-187 с.

44. Блохин, Э.Е. Моделирование характеристик солнечных элементов и батарей на их основе / Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян // X ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН, 14-29 апреля / Ростов-на-Дону, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮНЦ РАН», 2014. 182-183 с.

45. Блохин, С.А. Фотоэлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs / Блохин С.А., Сахаров А.В., Надточий А.М. и др. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 4. С. 537-542.

46. Карандашев, С.А. Свойства «иммерсионных» фотодиодов ( $\lambda = 1.8\text{--}2.3$  мкм) на основе GaInAsSb/GaSb в интервале температур 20–140°C / С.А. Карандашев, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный и др. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. №. 11. С. 1385–1396.

47. Rogalski, A. New Material Systems for Third Generation Infrared Photodetectors / A. Rogalski // Opt.-Electron. Rev. 2008. V. 16. No. 4. P. 458–482.

48. Андреев, В. М. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. / В. М. Андреев, В. А. Грилихес, В. Д. Румянцев / Л.: Изд-во Наука, 1989. - 310 с.

49. Смирнов В.М. Многокомпонентные твердые растворы на основе GaSb и InAs, полученные из растворов—расплавов, обогащенных сурьмой: Автореф. дне.... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2000.

50. Soldatenkov, F.Yu. GaAs- A3B5 heterostructures for high-speed power diodes manufacturing / F.Yu. Soldatenkov, V.A. Kozlov, I.L. Shulpina, V.I. Ivanovskiy // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 661, No.1, 2. 012066
51. Alexanian, A.G. PLD-produced thin films A3B5, A2B 6, A6B4 and heterostructures based on them for IR detectors / A.G. Alexanian, N.S. Aramyan, K.E. Avjyan, A.M. Khachatryan, R.P. Grigoryan, A.S.Yeremyan // Measurement Science and Technology. 2005. Vol. 16, No. 1, P. 167-173.
52. Bondarev, V.Y. Uniformity of radiation from a laser CRT based on a low-dimensional GaInP/AlGaInP structure with resonance-periodic gain / V.Y. Bondarev, V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, Y.M. Popov, Y.K. Skasyrsky // Quantum Electronics. 2004. Vol. 34, No. 10. P. 919-923.
53. Lunin, L.S. Pulsed laser deposition of  $Al_xGa_{1-x}As$  and GaP thin films onto Si substrates for photoelectric converters / L.S. Lunin, M.L. Lunina, O.V. Devitsky, I.A. Sysoev // Semiconductors. 2017. Vol.51, No. 3. P. 387-391.
54. Kurin, S.Y. Photoelectric converters in a system with spectral splitting of the solar energy / S.Y. Kurin, V.D. Doronin, A.A. Antipov, et al. // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43, No. 8, P. 559-564.
55. Baranov, A.I. Photoelectric properties of solar cells based on GaPNAs/GaP heterostructures / A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh, E.V. Nikitina, A.Y. Egorov // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39, No.12. P. 1117-1120.
56. Лунина, М.Л. Анализ фазовых равновесий эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}Bi_yAs_zSb_{1-y-z}/InSb$  и  $InBi_yAs_zSb_{1-y-z}/InSb$  / М.Л. Лунина, А.Е. Казакова // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Коллективная монография. Краснодар, 2016. С. 134-144.
57. Лозовский, В.Н. Термодинамический анализ устойчивости пятикомпонентных твердых растворов на основе  $A^{III}B^V$  / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян // Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 4. С. 540–546.

58. Елюхин, В.А. Твердые растворы типа  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  / В. А. Елюхин, С. Ю. Карпов, Л. П. Сорокина, К. Франц // Кристаллография. 1982. Т. 27, №. 6. С. 1116—1119.

59. Pelucchi, E. Self-ordered nanostructures on patterned substrates / E. Pelucchi, S. T. Moroni, V. Dimastrodonato, D. D. Vvedensky // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29, No. 2, P. 952–967.

60. Davydov, D. V. Localized states in the active region of blue LEDs related to a system of extended defects / D. V. Davydov, A. L. Zakgeim, F. M. Snegov, M. M. Sobolev, A. E. Chernyakov, A. S. Usikov, N. M. Shmidt // Technical Physics Letters. 2007. Vol. 33, No. 2, P. 143–146.

61. Воронков, В. В. Эффект стабилизации состава в эпитаксиальном слое твердого раствора / В. В. Воронков, Л. М. Долгинов, А. Н. Лапшин, М. Г. Мильвидский // Кристаллография. 1977. Т. 22, №. 2. С. 375-378.

62. Bhattacharya, P. K. The role of lattice strain in the phase equilibria of III-V ternary and quaternary semiconductors / P. K. Bhattacharya, S. Srinivasa // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54, No. 9. P. 5090-5095.

63. Onabe, K. Unstable regions in III—V quaternary solid solutions in composition plane calculated with strictly regular solution approximation / K. Onabe // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 21, No. 6. P. 323—325.

64. Ilegems, M. Phase equilibria in III—V quaternary systems-application to Al—Ga—P—As / M. Ilegems, M. B. Panish // J. Phys. Chem. Solids. 1974. Vol. 35. P. 409—420.

65. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. - М., 1966. - 510 с.

66. Alfimova, D. L. Synthesis and Properties of  $In_xAl_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$  Heterostructures / D. L. Alfimova, L. S. Lunin, M. L. Lunina, A. E. Kazakova, A. S. Pashchenko, S. N. Chebotarev // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, No. 12. P. 1217–1227.

67. Сысоев, И.А. Формирование массивов квантовых точек  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  в процессе ионно-лучевого осаждения / И.А. Сысоев, М.Л. Лунина, Д.Л.

Алфимова, А.В. Благин, Д.А. Гусев, Б.М. Середин // Журнал Неорганические материалы. 2014. Т. 50, №3. С. 1 -7.

68. Чеботарев, С.Н. Закономерности ионно-лучевой кристаллизации свойства полупроводниковых наногетероструктур InAs-QD/GaAs(001) / Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7-8. С. 51-57.

69. Пащенко, А.С. Транспорт носителей заряда в многослойных гетероструктурах In As/Ga As с квантовыми точками, полученных ионно-лучевой кристаллизацией / А.С. Пащенко, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 243

70. Сысоев, И.А. Получение четырехкомпонентных соединений  $A^3B^5$  методом ионно-лучевого осаждения / И.А. Сысоев, Д.А. Гусев, В.Ф. Катаев и др. // Прикаспийский журнал Управление и высокие технологии. 2010. Т. 12, №4. С. 83 -88.

71. Чеботарев, С.Н. Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации / Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А. // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39, № 16. С. 30-37.

72. Лунин, Л.С. Импульсное лазерное напыление тонких пленок  $Al_xGa_{1-x}As$  и GaP на подложках Si для фотопреобразователей / Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, О.В. Девицкий, И.А. Сысоев // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, №. 3. С. 403-408.

73. Chebotarev, S.N. Zone thermal recrystallization of thin layers from a discrete source /S.N. Chebotarev, A.N. Yatsenko, V.N. Lozovskii, A.A.A. Mohamed, G.A. Erimeev // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. No. 12. P. 1453-1457.

74. Лунин, Л.С. Техника градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур электронной техники / Л.С. Лунин, И.А. Сысоев. - Ростов н/Д.: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2008. - 160 с.

75. Лунин, Л.С. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур / Л.С. Лунин, А.В. Благин, Д.Л. Алфимова. – Ростов н/Д.: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2008. - 212 с.

76. Лунин, Л.С. Особенности выращивания структурно-совершенных многокомпонентных гетероструктур InAsSbP и GaInAsSbP / Л.С. Лунин, Д.А. Арустамян // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий Коллективная монография. Краснодар. 2016. С. 124-134.

77. Arustamyan, D.A., Quinary InAlGaPAs/GaAs solid solutions grown by temperature gradient zone melting / D.A. Arustamyan, M.L. Lunina, L.S. Lunin, A.E. Kazakova // 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 3-6 april, 2017 / St. Petersburg, Russia. P. 87-88.

78. Казакова, А.Е. Выращивание и исследование гетероструктур InAlGaPAs/GaAs / А.Е. Казакова, М.Л. Лунина // Оптика и спектроскопия конденсированных сред материалы XXIII Международной научной конференции, 17-23 сентября, 2017 / Краснодар. С. 180-184.

79. Лунина, М.Л. Исследование свойств многокомпонентных гетероструктур на основе соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> / М.Л. Лунина, А.Е. Казакова, Д.А. Арустамян // Пром-Инжиниринг: труды III международной научно-технической конференции, 16-19 мая, 2017 / Челябинск. С. 157-161.

80. Alfimova, D. L. Synthesis and Properties of In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>P<sub>z</sub>As<sub>1-z</sub>/GaAs Heterostructures /D. L. Alfimova, L. S. Lunin, M. L. Lunina, A. E. Kazakova, A. S. Pashchenko, S. N. Chebotarev // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, No. 12. P. 1217–1227.

81. Arustamyan, D.A. Quinary InAlGaPAs/GaAs solid solutions grown by temperature gradient zone melting / D.A. Arustamyan, M.L. Lunina, L.S.Lunin, A.E. Kazakova // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 917. 032016.

82. Lunina, M.L. Study of properties of multicomponent heterostructures based on  $A^{III}B^V$  compounds/ M.L. Lunina, A.E. Kazakova, D.A. Arustamyan // Source of the Document Solid State Phenomena, 2017. 265 SSP. P. 728-733.

83. Чеботарев, С.Н. Моделирование упругой деформации и пьезоэлектрического потенциала на поверхности полупроводника AlN(0001) с внедренными гексагональными квантовыми точками InN / С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Л.С. Лунин, А.С. Пащенко, Д.А. Арустамян, Г.А. Еримеев, А.Н. Яценко // Известия ЮФУ. Технические науки. 2016. Т. 177, № 4. С. 32-39.

84. Лунина, М.Л. Исследования совершенства и свойств изопараметрических гетероструктур InAlGaPAs/GaAs / М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова, А.Е. Казакова // Мокеровские чтения. 8-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 24 мая, 2017 / Москва. С. 112-113.

85. Sobolev, M. M. Effect of Dislocation-related Deep Levels in Heteroepitaxial InGaAs/GaAs and GaAsSb/GaAs p-i-n Structures on the Relaxation time of Nonequilibrium Carriers / M. M. Sobolev, F. Yu. Soldatenkov // Semiconductors. 2018. Vol. 52, No. 2, P. 165–171.

86. Soldatenkov, F. Yu. Control over carrier lifetime in high-voltage p-i-n diodes based on  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  heterostructures / F. Yu. Soldatenkov, V. G. Danil'Chenko, V. I. Korol'Kov // Semiconductors. 2007. Vol. 41, No. 2. P. 211-214.

87. Chen, J. Performance optimization of Pnp InGaAs/InP heterojunction phototransistors / J. Chen, M. Zhu // Applied Physics A. 2016. 122:1034.

88. Andreev, D. S. Investigation of planar photodiodes of a focal plane array based on a heteroepitaxial InGaAs/InP structure / D. S. Andreev, K. O. Boltar, P. V. Vlasov, N. A. Irodov, A. A. Lopuhin // Journal of Communications Technology and Electronics. 2016. Vol. 61, No. 10. P. 1220–1225.

89. Torres, J. M. Frequency response optimization of dual depletion InGaAs/InP PIN photodiodes / J. M. Torres, N. Torres // Photonic Sensors. 2016. Vol. 6, No. 1. P. 63–70.



90. Shul'pina, I. L. Estimation of quality of GaAs substrates used for constructing semiconductor power devices / I. L. Shul'pina, V. V. Ratnikov, V. A. Kozlov, F. Yu. Soldatenkov, V. E. Voitovich // *Technical Physics*. 2014. Vol.59, No.10. P. 1566–1569.

91. Lunin, L.S. The Growth and investigation of thin-layer GaInSbAsPBi/GaSb heterostructures/ L.S. Lunin, D.L. Alfimova, M.L. Lunina, D.A. Arustamyan, A.E. Kazakova // 9th international conference on advanced materials: ROCAM 2017, 11-14 July, 2017 / Bucharest, Romania. P. 83.

92. Jiang, Y. Nano Research. Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy / Y. Jiang, Z. Zhang, W. Yuan, X. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang // 2018. Vol.11, No. 1, P. 42–67.

93. Лунин, Л.С. Фотолюминесценция и вольтамперные характеристики гетероструктур с квантовыми точками InAs / Л.С. Лунин, Э.Е. Блохин, А.С. Пащенко // *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2016. Т. 53, № 2. С. 31-36.

94. Лунин, Л.С. Фотолюминесценция гетероструктур  $i\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/n\text{-GaAs}$  со стохастическим массивом квантовых точек InAs / Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова и др. / *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 8. С. 907-910.

95. Seredin, P.V. Superstructured ordering in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  alloys / P.V. Seredin, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, T. Prutskij // *Semiconductors*. 2013. Vol. 47, No. 1. P. 1–6.

96. Simulation of the characteristics of InGaAs/InP-based photovoltaic laser-power converters / V. M. Emelyanov, S. V. Sorokina, V. P. Khvostikov, M. Z. Shvarts // *Semiconductors*. 2016. Vol. 50, No. 1. P. 132–137.

97. Photovoltaic converters of concentrated sunlight, based on InGaAsP(1.0 eV)/InP heterostructures / R. V. Levin, A. E. Marichev, M. Z. Shvarts, E. P. Marukhina, V. P. Khvostikov, B. V. Pushnyi, M. N. Mizerov, V. M. Andreev // *Semiconductors*. 2015. Vol. 49, No. 5. P. 700–703.

98. Mintairov, S. A. Heterostructures of metamorphic GaInAs photovoltaic converters fabricated by MOCVD on GaAs substrates / S. A. Mintairov, V. M. Emelyanov, D. V. Rybalchenko, R. A. Salii, N. K. Timoshina, M. Z. Shvarts, N. A. Kalyuzhnyy // *Semiconductors*. 2016. Vol. 50, No. 4. P. 517–522.

99. Andreev, V. M. On the main photoelectric characteristics of three-junction InGaP/InGaAs/Ge solar cells in a broad temperature range ( $-197^{\circ}\text{C} \leq T \leq +85^{\circ}\text{C}$ ) / V. M. Andreev, D. A. Malevskiy, P. V. Pokrovskiy, V. D. Rummyantsev, A. V. Chekalin // *Semiconductors*. 2016. Vol. 50, No. 10. P. 1356–1361.

100. Kong, L. Performance evaluation of multi-junction solar cells by spatially resolved electroluminescence microscopy / L. Kong, Z. Wu, S. Chen, et al. // *Nanoscale Research Letters*. 2015, 10:40.

101. Lantratov, V. M. High-efficiency dual-junction GaInP/GaAs tandem solar cells obtained by the method of MOCVD / V. M. Lantratov, N. A. Kalyuzhnyy, S. A. Mintairov, N. Kh. Timoshina, M. Z. Shvarts, V. M. Andreev // *Semiconductors*. 2007. Vol. 41, No. 6. P. 727–731.

102. Арустамян, Д.А. Моделирование функциональных характеристик фотоэлектрических преобразователей на основе многокомпонентного твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , полученного жидкофазной эпитаксией / Д.А. Арустамян, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.Е. Казакова, А.С. Пащенко // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2016. № 4. С. 5-12.

103. Арустамян, Д.А. Зависимость характеристик солнечных элементов на основе AlGaAs от толщины и уровня легирования базы / Д.А. Арустамян, С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, И.А. Сысоев, А.С. Пащенко, А.Е. Казакова, А.Н. Яценко // *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2016. Т. 55, № 4. С. 7-12.