

**В. В. КУЗНЕЦОВ,
П. П. МОСКВИН**

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Монография



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА • КРАСНОДАР
2019

УДК 544
ББК 24.5я73

К 89 Кузнецов В. В. Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов : монография / В. В. Кузнецов, П. П. Москвин. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 376 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3809-9

В книге на основе различных приближений теории регулярных растворов и модели диффузионного массопереноса рассмотрены особенности эпитаксии твердых растворов на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Проанализировано влияние упругих деформаций на смещение фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Изложены методики расчета равновесных и когерентных диаграмм состояния многокомпонентных систем. Дано математическое описание эффекта стабилизации периода решетки и кинетики кристаллизации многокомпонентных твердых растворов. Рассмотрены критические явления и термодинамическая устойчивость подложки в неравновесной жидкой фазе. Особое внимание уделено процессам получения изопериодических гетероструктур на основе четверных и пятерных твердых растворов, которые широко применяются в различных приборах полупроводниковой оптоэлектроники.

Книга адресована студентам вузов, обучающимся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН: «Электроника, радиотехника и системы связи», «Физико-технические науки и технологии», «Химия», «Химические технологии», «Технологии материалов». Также будет полезна для научно-технических работников предприятий электронной промышленности, специалистов в области полупроводникового материаловедения, аспирантов и преподавателей вузов инженерно-физического, химико-технологического и металлургического профилей.

УДК 544
ББК 24.5я73

Рецензенты:

В. А. МОШНИКОВ — доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета;

Н. А. ЧАРЫКОВ — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2019
© В. В. Кузнецов, П. П. Москвин, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Термодинамика гетерогенных равновесий.....	10
1.1. Закономерности изменения свойств в полупроводниковых твердых растворах.....	10
1.2. Термодинамические модели растворов	19
1.3. Гетерогенные равновесия в многокомпонентных системах на основе соединений A^3B^5	29
1.3.1. Межфазная поверхностная энергия границ раздела фаз	40
1.4. Ассоциированные растворы. p - t - x равновесия в полупроводниковых системах A^2B^6	47
1.4.1. Термодинамика модели полиассоциированных растворов	53
1.4.2. Системы $Hg-Te$, $Cd-Te$ и $Zn-Te$	58
1.4.3. Тройные системы $Cd-Hg-Te$ и $Zn-Cd-Te$	64
1.5. Особенности термодинамического описания эпитаксии многокомпонентных твердых растворов	75
Глава 2. Термодинамическая устойчивость и критические явления	89
2.1. Несмешиваемость и спиновальный распад	89
2.2. Области неустойчивости в твердых растворах типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$	94
2.3. Критерий устойчивости и спиновальные изотермы для твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	98
2.4. Расчет областей несмешиваемости в четверных системах $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	105
2.5. Когерентная спиноваль и индуцированная устойчивость	114
Глава 3. Влияние упругих напряжений на смещение фазовых равновесий в системах твердых растворов	126
3.1. Межфазные границы и псевдоморфизм	127
3.2. Уравнения состояния упруго-деформированной системы	131
3.3. Релаксация упругих напряжений и критические параметры гетероструктур	137

3.4. Когерентная диаграмма состояния.....	149
3.5. Эффект стабилизации периода решетки.....	160
Глава 4. Кинетика процессов при жидкостной эпитаксии твердых растворов	174
4.1. Диффузионное приближение процессов массопереноса компонентов	174
4.2. Кристаллизация эпитаксиальных слоев методом равномерного охлаждения	180
4.3. Приближение полного перемешивания жидкой фазы.....	182
4.4. Особенности кристаллизации многокомпонентных твердых растворов	187
4.4.1. Кристаллизация твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ методом ступенчатого охлаждения.....	187
4.4.2. Кристаллизационные процессы при получении твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ и $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$	206
4.4.3. Изотермическая кристаллизация твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$	215
4.4.4. Кристаллизация твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ методом равномерного охлаждения.....	229
4.4.5. Особенности неизотермической кристаллизации твердых растворов системы A^2B^6	234
4.4.6. Изотермический рост твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ из ограниченного объема жидкой фазы.....	239
4.5. Определение коэффициентов диффузии компонентов в жидкой фазе.....	243
Глава 5. Процессы релаксации межфазной границы в неравновесной гетерогенной системе	249
5.1. Закономерности образования переходного слоя.....	250
5.2. Термодинамический анализ устойчивости межфазной границы.....	256
5.3. Релаксация гетерогенной системы с формированием пересыщения в жидкой фазе.....	261
5.4. Релаксация гетерогенной системы с образованием новой фазы.....	269
5.5. Модельные представления процессов релаксации	276
5.6. Релаксационная изотермическая эпитаксия твердых растворов	284
5.7. Эрозия бинарных подложек в многокомпонентной жидкой фазе.....	291

Глава 6. Термодинамика гетероэпитаксии пятикомпонентных твердых растворов A^3B^5	298
6.1. Особенности термодинамического описания диаграмм состояния пятикомпонентных систем A^3B^5	301
6.2. Фрагменты диаграмм состояния пятикомпонентных полупроводников систем A^3B^5	307
6.2.1. Система $Ga-In-P-As-Sb$	309
6.2.2. Система $Al-Ga-In-As-Sb$	313
6.2.3. Особенности фазовых равновесий и эффект снижения температуры плавления в четверных и пятерных системах A^3B^5	316
6.3. Термодинамическая устойчивость пятикомпонентных твердых растворов A^3B^5	323
6.3.1. Бинодали несмешиваемости пятикомпонентных твердых растворов	333
6.4. Когерентная диаграмма состояния и эффект стабилизации периода решетки	339
6.4.1. Индуцированная устойчивость и когерентная спинодаль для пятикомпонентных твердых растворов.....	355
Литература.....	360

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многообразие процессов, используемых в современном электронном материаловедении, основывается на общих физико-химических закономерностях. В то же время интенсивные исследования в области создания новых материалов электронной техники и разработки технологии их получения требуют постоянной актуализации содержания учебных курсов. В этой связи изучение закономерностей, положенных в основу синтеза современных материалов и принципов действия приборов на их основе, является обязательной составляющей ряда учебных дисциплин по направлениям 11.03.04 «Электроника и нано электроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Все это побудило нас переосмыслить на основе новых современных фактов содержание нашей книги «Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов» с момента написания которой прошло почти 30 лет, попытаться сделать ее интересной не только широкому кругу исследователей, но и полезной и актуальной для студенческого сообщества.

Базой современного полупроводникового приборостроения является активная микро и нано гетероструктура с $p-n$ переходом, сформированная из многокомпонентных твердых растворов. Свойства такой гетерогенной системы определяются не только и не столько аддитивностью свойств составляющих ее компонентов, сколько наличием у нее новых качеств, отсутствующих в составных ее частях, т. е. определяющим является эмерджентность ее свойств. Поэтому последовательность и ясность изложения современных достижений должна быть основана на дедуктивном подходе — от общего к частному, т. е. изложение фундаментальных физико-химических закономерностей, лежащих в основе различных технологических процессов, следует считать обязательным. Иными словами, содержание предлагаемого издания основывается на необходимости изложения в учебных курсах термодинамики растворов, методов прогнозирования и расчетов гетерофазных равновесий, включая явления распада, кинетические аспекты кристаллизации, рассмотрения роли внутренних и внешних напряжений и механизмов их релаксации при формировании гетероструктур. Указанные вопросы относятся практически ко всем проблемам макро-, микро- и нанoeлектроники в связи с многообразием технологических методов

и приемов, в основе которых лежит воздействие на материал с целью управляемого изменения его свойств, т. е. состояния, структуры или состава.

Воспроизводимое получение идеальных гетеропереходов требует прецизионного управления составом эпитаксиальных слоев. Указанная прецизионность крайне важна на начальной стадии кристаллизации материала, когда формируется слой вблизи гетерограницы. Именно протекание кристаллизационного процесса на начальном этапе в значительной степени затрудняется неравновесными явлениями, сопутствующими процессу гетероэпитаксии. К их числу следует отнести термодинамическую неустойчивость подложки, существование широких областей несмешиваемости используемых твердых растворов, эффекты модуляции состава, сложные процессы релаксации межфазной границы при неравновесном контакте жидкой и твердой фаз, величину пересыщения и условия массопереноса в маточной среде, определяющие состав кристаллизующихся слоев твердых растворов, эффекты анизотропии скорости роста и др. Большое влияние на кинетику кристаллизации и характер фазовых равновесий оказывают упругие деформации, возникающие на межфазной границе при несоответствии периодов решеток эпитаксиального слоя и подложки.

Указанные явления во многих случаях играют решающую роль в управлении составом эпитаксиальных слоев и качеством контактной границы. В свою очередь, дилатационное несоответствие решеток сопрягаемых материалов может явиться причиной резкого ухудшения характеристик гетеропереходов, ускоренной их деградации.

По мнению авторов, комплексное изложение закономерностей формирования гетероструктур с заданными свойствами, установление фундаментальных взаимосвязей между основными термодинамическими параметрами компонентов в предлагаемой книге частично заполняют существующие пробелы. Книга обобщает обширный экспериментальный и теоретический материал, содержащийся как в отечественных, так и в зарубежных публикациях. На основе новых экспериментальных результатов и новых термодинамических разработок выполнено переосмысление и переоценка целого ряда физических процессов, сопровождающих эпитаксиальную кристаллизацию.

В книге нашли достаточно широкое отражение и результаты исследований самих авторов, также специализирующихся в области

полупроводникового материаловедения. Изложены основные закономерности формирования гетероструктур с заданными свойствами. К их числу относятся изучение когерентных диаграмм состояния, кинетических особенностей кристаллизации и характера релаксации межфазной границы неравновесной гетерогенной системы, исследования термодинамической устойчивости многокомпонентных твердых растворов, математическое описание эффекта стабилизации периода решетки в четверных и пятерных системах, разработка релаксационной изотермической эпитаксии и др. Серьезное внимание уделяется применению модели ассоциированных растворов для описания фазовых равновесий в полупроводниковых системах A^2B^6 . Обобщаются и обсуждаются новые данные о кинетике эпитаксиальной кристаллизации этих материалов.

Книга содержит раздел, который посвящен особенностям формирования гетероструктур на основе пятерных твердых растворов A^3B^5 . Подробно изложены особенности термодинамического описания T - x диаграмм состояния пятерных систем A^3B^5 . Рассмотрены термодинамическая устойчивость пятерных твердых растворов A^3B^5 , когерентная диаграмма состояния, эффект стабилизации периода кристаллической решетки и состояние индуцированной устойчивости, а эффект снижения температуры плавления рассмотрен как для четверных, так и для пятерных систем.

Акцент в изложении научных результатов смещен в сторону изучения взаимодействия твердой и жидкой различающихся по числу компонентов и неравновесных по составу многокомпонентных фаз. В то же время полученные результаты являются достаточно общими и могут быть распространены на описания процессов, протекающих при кристаллизации твердых растворов из газовой фазы. Такому обобщению в термодинамическом описании ростовых систем способствуют разделы книги, которые посвящены анализу p - T - x равновесий в системах полупроводниковых твердых растворов класса A^2B^6 , где состояние паровой фазы играет определяющую роль.

Вся представленная информация в предлагаемом издании облегчает адаптацию научного материала о межфазном взаимодействии в многокомпонентных системах к его изложению в соответствующих учебных курсах. Это, в первую очередь, относится к работам по термодинамике растворов, методам прогнозирования и расчетам гетерофазных равновесий, включая явления распада, кине-

тические аспекты кристаллизации, рассмотрения роли внутренних и внешних напряжений и механизмов их релаксации при формировании гетероструктур.

Десять лет назад ушел из жизни наш учитель и соавтор предыдущей нашей книги, профессор В. С. Сорокин — глубокий аналитик, выдающийся преподаватель и методист. В этом издании мы попытались учесть его пожелания, сделанные после выхода нашей предыдущей книги, а так же сохранить те многие основы в методике изложения материала, которые были заложены им. Надеемся, что эта работа послужит памятью, достойным продолжением и развитием научных идей, у истоков разработок которых он находился.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить кандидата физико-математических наук Е. А. Когновицкую за большую помощь оказанную ею при подготовке и оформлении рукописи к печати.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

1.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Существенно расширить комплекс электрофизических и физико-химических характеристик по сравнению с элементарными полупроводниками и бинарными соединениями позволяют изоморфные твердые растворы. Соединения A^3B^5 и A^2B^6 образуют твердые растворы замещения [2]. Предпосылками их формирования служат изоморфизм кристаллических решеток, близость атомных радиусов и сходство электрохимических свойств соединений-партнеров. Как и в большинстве бинарных соединениях, в твердых растворах не наблюдается существенных отклонений от стехиометрии, поэтому они просты по механизму легирования, допускают возможность создания p – n переходов.

Термодинамические оценки показывают, что для независимого управления двумя параметрами полупроводниковой системы (например, шириной запрещенной зоны и периодом решетки) необходимо иметь четверной твердый раствор. Смещение четырех компонентов позволяет реализовать принцип изопериодического замещения, т. е. строгого сохранения периода решетки при изменении состава и физических свойств (рис. 1.1.1) [4]. Переход к пятикомпонентным системам (см. гл. 6) увеличивает до трех число независимо регулируемых параметров, что позволяет получить материал не только с заданными значениями периода решетки и ширины запрещенной зоны, но и с желаемым температурным коэффициентом линейного расширения.

Если для воображения составов тройных систем обычно используют концентрационный треугольник Гиббса — Розебома, то всю совокупность составов четырехкомпонентных смесей можно представить в виде пространства, ограниченного правильным тетраэдром. Вершины этого тетраэдра составов соответствуют исходным элементарным компонентам, ребра — бинарным системам, а грани определяют состав тройных смесей. В зависимости от характера изовалентного замещения сингулярная тетраэдрация выделяет вто-

ричные системы, в пределах которых рассматривают фазовые равновесия и основные свойства твердых растворов. Теория полиэдрации многокомпонентных систем дает следующие соотношения для четверных систем с изоморфными промежуточными фазами [8]:

$$N = M/n_1 + 3S/n_2; \quad \Phi = 1 + M/n_1 + 2S/n_2,$$

где N — число квазитройных сечений; Φ — число вторичных систем; M и S — число двух- и трехкомпонентных изоморфных промежуточных фаз; n_1 и n_2 — число таких фаз, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

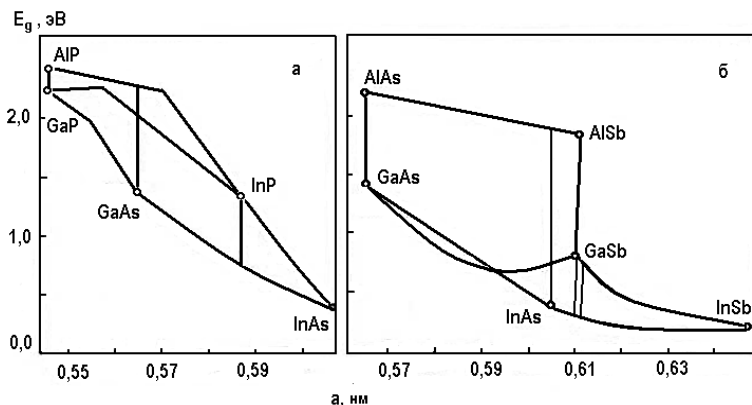


Рис. 1.1.1 — Зависимость ширины запрещенной зоны от периода кристаллической решетки твердых растворов на основе соединений A^3B^5 для систем $A_xB_yC_{1-x-y}D$ (a) и систем $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ (б) [1].

Четверным твердым растворам на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 отвечает всего одно квазитройное сечение, разделяющее тетрадр составов на две вторичные системы.

Многие свойства твердых растворов являются аддитивными функциями состава. Это обстоятельство позволяет использовать для расчета физических характеристик материала интерполяционные методы. Рассмотрим интерполяционный подход в самом общем виде. Твердый раствор типа $A^I_{x1}A^2_{x2}-A^M_{xM}B^I_{y1}B^2_{y2}-B^N_{yN}$, где x_i и y_i характеризуют долю мест атомов A^i и B^j на соответствующих подрешетках A и B , можно представлять как систему, образованную сме-

нением mn бинарных соединений A^iB^j . Ввиду того, что мольные индексы x_i и y_j связаны условиями стехиометрии:

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{j=1}^n y_j = 1, \quad (1.1.1)$$

такой твердый раствор имеет лишь $m + n - 2$ химических степеней свободы [4].

При статистически равномерном распределении атомов по узлам решетки мольная доля каждого бинарного компонента определяется произведением $Z_{ij} = x_i y_j$, причем $\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n Z_{ij} = 1$.

Если через L_{ij} обозначить параметр, описывающий интерполируемую физическую величину, то для твердого раствора можно записать следующее интерполяционное выражение:

$$L(x_i, y_j) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n L_{ij} x_i y_j. \quad (1.1.2)$$

Представленное выражение, по своей сути, отражает тот факт, что итоговое свойство твердого раствора сформировалось как суперпозиция вкладов парциальных (собственных) свойств каждого исходного компонента материала в его суммарную, интегральную характеристику. Такой способ описания свойства многокомпонентного материала на первых этапах исследований представляется вполне обоснованным и, главное, достаточно просто реализуемым на практике.

В то же время опыт применения таких интерполяционных методов прогнозирования свойств твердых растворов показывает, что, несмотря на его простоту, найти с высокой достоверностью коэффициенты разложения далеко не всегда возможно, а соответствие расчетов экспериментальным результатам достигается лишь тогда, когда используются более сложные математические формулы для аппроксимирующих зависимостей. Примером такой ситуации является описание свойств твердого раствора, когда сам граничный компонент материала либо химически не стабилен, либо вообще не может быть синтезирован. Отсутствие данных о моделируемом свойстве для исходного компонента не позволяет непосредственно использовать интерполяционное соотношение (1.1.2) по причине отсутствия исходных данных. Именно такой случай, например, реализуется при

попытках применения подхода (1.1.2) к описанию свойств твердых растворов класса A^3B^5 со значительным содержанием висмута в твердой фазе (система $Ga-P-Bi$).

В такой ситуации перспективными может оказаться метод кластерных компонентов [3]. Согласно этому подходу, свойство сложной многокомпонентной системы рассчитывается как суперпозиция свойств не только граничных соединений, но фаз известного состава, которые входят в материал как кластеры, привнося свой вклад в итоговое свойство материала. Метод кластерных компонентов доказал свою эффективность при прогнозировании кристаллографических и магнитных свойств многокомпонентных твердых растворов со структурой феррита.

Рассмотрим применимость интерполяционного метода (1.1.2) для расчета некоторых важных для практики свойств твердых растворов A^3B^5 .

В частности, применение формулы (1.1.2) для описания периода кристаллической решетки $a(x, y)$ твердых растворов класса $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ позволяет прийти к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} a(x, y) &= xu_{AC} + (1-x)u_{BC} + x(1-y)u_{AD} + (1-x)(1-y)u_{BD} = \\ &= a_{BD} + (a_{AD} - a_{BD})x + (a_{BC} - a_{BD})y + (a_{AC} + a_{BD} - a_{BC} - a_{AD})y. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

В представленной формуле коэффициенты искомой зависимости связаны с параметрами кристаллической решетки исходных бинарных соединений, т. е. их значения найдены из условия удовлетворения граничным условиям в соответствующем концентрационном тетраэдре.

Как видно из (1.1.3), зависимость $a(x, y)$ в общем случае представляет собой неплоскую поверхность, причем искривление этой поверхности обусловлено различием ковалентных радиусов атомов одних и тех же элементов при переходе от одного соединения к другому. Сечения функциональной поверхности $a(x, y)$ изопериодическими плоскостями, параллельными координатным осям x и y , также обладают некоторой кривизной.

Для твердых растворов типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$ интерполяционная формула (1.1.2) для определения периода решетки имеет более простой вид:

$$a(x, y) = xa_{AD} + ya_{BD} + (1-x-y)a_{CD}, \quad (1.1.4)$$

т. е. функциональная зависимость представляет собой плоскую поверхность, а ее изопериодические сечения вырождаются в прямые линии.

Результаты применения интерполяционного выражения (1.1.2) для расчетов периода кристаллической решетки твердых растворов показывают, что в ряде случаев линейного ограничения на вид интерполяционной зависимости оказывается недостаточно для описания экспериментальных свойств системы.

Интерполяционное выражение (1.1.2) не может быть использовано при расчете тех физических параметров, для которых даже в бинарных системах существенным оказывается нелинейный вклад от эффектов смещения. К числу таких характеристик материала относится ширина запрещенной зоны. Нелинейное изменение энергетических зазоров от состава твердого раствора является следствием статистических флуктуаций в распределении атомов по узлам кристаллической решетки [140]. В тройных системах $A_xB_{1-x}C$ это изменение хорошо описывается квадратичной функцией вида:

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - cx(1-x). \quad (1.1.5)$$

Экспериментально установлено, что параметр квадратичной нелинейности «с» тем больше, чем сильнее различие между бинарными компонентами по периоду решетки [5]. С увеличением различий в ковалентных радиусах взаимозамещаемых атомов возрастает роль деформационного взаимодействия и усиливается тенденция к образованию кластеров и промежуточных фаз. Соответственно возрастают флуктуации электростатического потенциала в решетке и увеличивается «провисание» кривой $E_g(x)$ относительно линейной аппроксимации.

Функциональные зависимости энергетических зазоров от состава тройных систем являются необходимыми исходными данными для интерполяционного расчета ширины запрещенной зоны четвертого твердого раствора. Квадратичная аппроксимация граничных условий накладывает ограничения на число членов интерполяционной зависимости. Для твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ эта зависимость должна представляться полиномом не выше четвертой степени. Коэффициенты разложения для членов ряда вплоть до третьей степени определяются из граничных условий, т. е. по данным исходных тройных систем. Однако сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными показывает, что полином третьей

степени является недостаточным приближением для точной оценки ширины запрещенной зоны четырехкомпонентного твердого раствора. Подобный вывод имеет определенную теоретическую основу, поскольку кубическая зависимость не учитывает эффектов смешения, свойственных четверной системе [140]. Этот фактор можно учесть введением нелинейной добавки вида $c \cdot x(1-x)(1-y)$, исчезающей для граничных систем. В результате уравнение для степенной интерполяции ширины запрещенной зоны (и других физических параметров) четверных твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ принимает следующий вид:

$$E(x, y) = E_4 + (E_3 - E_4)x + (E_2 - E_4)y + (E_1 - E_2 - E_3 + E_4)xy - \{c_{24} + (c_{13} - c_{24})x\}y(1-y) - \{c_{34} + (c_{12} - c_{34})y\}x(1-x) + c_{14}xy(1-x)(1-y), \quad (1.1.6)$$

где индексы 1–4 относятся к бинарным соединениям AC , BC , AD , BD соответственно; E_j — значение ширины запрещенной зоны бинарных соединений; c_{ij} — коэффициенты квадратичной нелинейности для тройного твердого раствора, образованного соединениями i и j . Параметр c_{14} следует рассматривать как подгоночный, т. е. он может быть найден лишь из экспериментальных данных по четверным системам.

В случае твердых растворов $A_xB_yC_{1-x-y}D$ для расчета ширины запрещенной зоны можно использовать следующее выражение степенной интерполяции:

$$E(x, y) = E_3 + (E_1 - E_3)x + (E_2 - E_3)y - c_{12}xy - c_{13}x(1-x-y) - c_{23}y(1-x-y), \quad (1.1.7)$$

в котором индексы 1, 2, 3 относятся к бинарным соединениям AD , BD и CD соответственно.

В качестве примера на рисунке 1.1.2 показаны закономерности изменения ширины запрещенной зоны от состава для двух популярных систем четверных твердых растворов. Полученные кривые были рассчитаны методом степенной интерполяции с использованием исходных данных из работ [5, 6].

Практический интерес представляет изменение свойств твердых растворов вдоль линий изопериодического замещения. Для заданного значения периода решетки a_0 твердого раствора $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ уравнение связи между мольными индексами вдоль изопериода имеет следующий вид:

$$y = \frac{a_0 - a_4 - (a_3 - a_4)x}{a_2 - a_4 + (a_1 + a_4 - a_2 - a_3)x}, \quad (1.1.8)$$

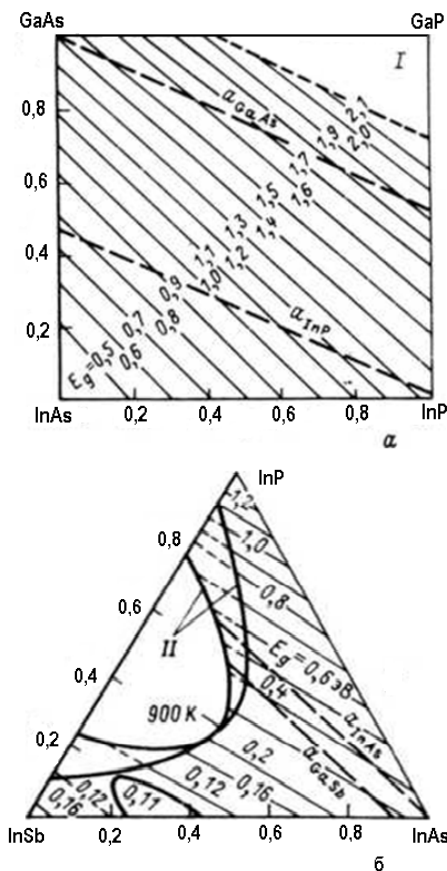


Рис. 1.1.2 — Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, рассчитанная по уравнению (1.1.6a), и для твердых растворов $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$, рассчитанная по уравнению (1.1.7б): I — область состава твердых растворов с непрямой структурой энергетических зон; II — границы областей несмешиваемости и нестабильности твердых растворов [1].

Как правило, гетероэпитаксия проводится на подложках бинарных соединений. Поэтому особое внимание уделяется изопериодам, которые соответствуют бинарным компонентам твердого раствора. Для достижения высокого совершенства гетероэпитаксиальной структуры важно обеспечить согласование периодов решеток осаждаемого слоя и подложки при температуре эпитаксии. Отмеченное обстоятельство требует корректировки условия изопериодического замещения, которое возможно при известных температурных коэффициентах линейного расширения материалов-партнеров. Сведения о периодах кристаллических решеток и температурных коэффициентах линейного расширения наиболее изученных полупроводниковых соединений A^3B^5 систематизированы в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1 — Значения периодов кристаллических решеток и температурных коэффициентов линейного расширения для ряда соединений A^3B^5 [1]

Соединение	a , нм	$\beta_i \cdot 10^6$, K^{-1}	Соединение	a , нм	$\beta_i \cdot 10^6$, K^{-1}
<i>AlP</i>	0,54635	4,2	<i>GaSb</i>	0,609593	6,2
<i>AlAs</i>	0,56605	5,2	<i>InP</i>	0,58688	4,6
<i>AlSb</i>	0,61355	4,2	<i>InAs</i>	0,60586	5,3
<i>GaP</i>	0,54509	5,9	<i>InSb</i>	0,647937	5,7
<i>GaAs</i>	0,565325	6.4			

В твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, следует выделить два изопериодических разреза, соответствующих подложкам *InP* и *GaAs*. При комнатной температуре условие согласования периодов определяется уравнениями:

$$\begin{aligned}
 y &= (0,1901 - 0,4057x)/(0,1901 + 0,0122x) \\
 &\quad \text{— для } InP; \\
 y &= 0,4057(1 - x)/(0,1901 + 0,0122x) \\
 &\quad \text{— для } GaAs.
 \end{aligned}
 \tag{1.1.9}$$

То же самое условие, отнесенное к температуре эпитаксии ($T = 650^\circ C$), при осаждении на подложку *InP* принимает следующий вид

$$y = (0,1933 - 0,4031x)/(0,1933 + 0,0115x). \tag{1.1.10}$$

Подстановка (1.1.9) в (1.1.6) позволяет получить зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора вдоль вы-

бранного изопериодического сечения диаграммы составов. Наглядной иллюстрацией подобного расчета может служить рисунок 1.1.3.

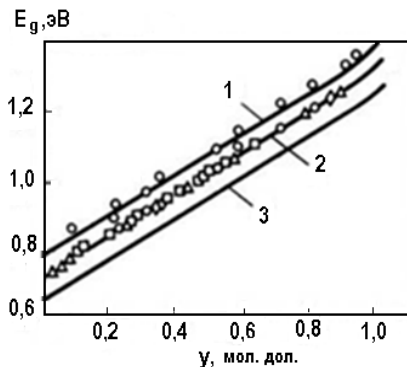


Рис. 1.1.3 — Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных с InP для температур 84 (1), 300 (2) и 500 К (3) [140].

В системе $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ имеется четыре изопериодных ряда твердых растворов, отвечающих бинарным соединениям $GaSb$, $AlSb$, InP и $InAs$. Однако возможности практического использования этой четверной системы осложняются существованием значительной области несмешиваемости, границы которой можно рассчитать по методике, изложенной в главе 2.

Рассмотренный подход к определению условий изопериодической гетероэпитаксии целиком может быть перенесен на твердые растворы $A_xB_yC_{1-x-y}D$. В таких гетероструктурах роль изопериодической подложки, как правило, может выполнять соединение BD ($y = 1$). Соответствующий изопериод проходит через одну из вершин концентрационного треугольника. Например, в системе $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ гетероструктуры с согласованным периодом могут быть получены на подложке $InAs$. Условие изопериодичности в этом случае принимает вид простого уравнения прямой линии (см. рис. 1.1.2б): $y = 1 - 1,4522x$ ($T = 300$ К).

Более подробные сведения о закономерностях изменения свойств четырехкомпонентных твердых растворов от состава можно найти в обзорах [7, 8] и справочных изданиях [10, 183, 184].

1.2.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ

Проведение ростового процесса слоев твердых растворов требует рассмотрения химических равновесий между всеми фазами, принимающими участие во взаимодействии. При этом как в жидком, так и в твердом состояниях основным объектом изучения является раствор. Наиболее кратко раствор можно определить как фазу переменного состава. Общая теория реальных растворов до настоящего времени не разработана, поэтому основной базой для расчетов фазовых диаграмм являются различные феноменологические представления, оперирующие сравнительно простыми моделями межатомного взаимодействия. Вполне понятно, что основная задача любого теоретического описания системы состоит в том, чтобы выразить свойства растворов через известные свойства образующих их компонентов и состав раствора. По своей математической сути последнее означает выполнение операции интерполирования, т. е. распространения термодинамических свойств исходных компонентов на всю концентрационную область раствора.

В общем случае свойства раствора определяются термодинамическими функциями смешения, т. е. разностью термодинамических функций раствора и механической смеси того же состава. Принято классифицировать растворы по степени их отклонения от идеальности, при этом под идеальным понимают раствор, у которого парциальная молярная энтальпия и парциальный молярный объем компонентов не зависят от концентрации. Отклонения от идеального поведения характеризуют избыточными термодинамическими функциями, которые представляют собой разницу между термодинамическими функциями смешения реального и идеального растворов при неизменных температуре и давлении. Избыточные функции отражают тип межатомного взаимодействия в растворе в рамках принятой модели.

В настоящее время при расчетах фазовых равновесий в полупроводниковых системах наиболее широко используется модель простых растворов, которую предложил Гуггенгейм, распространив статистический формализм регулярной модели на более широкий круг смешиваемых систем [11]. Применительно к бинарным системам под простым раствором понимают гомогенную смесь компо-

нентов, у которой избыточная молярная энергия Гиббса может быть аппроксимирована параболической функцией составов:

$$G^{ex} = \alpha_{ij} \cdot x(1 - x), \quad (1.2.1)$$

где α_{ij} — параметр межатомного взаимодействия, являющийся функцией только температуры и давления; $\alpha_{ij} = f(p, T)$.

При этом молярная теплота смешения и молярная избыточная энтропия определяются как

$$H^{ex} = \left(\alpha_{ij} - T \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial T} \right) \cdot x(1 - x), \quad S^{ex} = - \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial T} \cdot x(1 - x). \quad (1.2.2)$$

Физический смысл параметра α_{ij} отчасти проясняется, если рассматривать процесс образования раствора из чистых компонентов A и B как превращение некоторого числа одноименных пар атомов типа $A-A$ и $B-B$ в смешанные (разнородные) пары $A-B$ [12]:

$$(A - A) + (B - B) = 2 (A - B). \quad (1.2.3)$$

Эта реакция парного взаимодействия лежит в основе квазихимического приближения [13], которое учитывает лишь химический вклад в энергию образования раствора, причем рассматривается взаимодействие лишь между ближайшими соседями, а координационное число считается не зависящим от состава раствора. Несмотря на ограниченность такого подхода, он ценен для понимания многих явлений. В рамках квазихимического приближения параметр взаимодействия определяется соотношением

$$\alpha_{AB} = H_{AB} - 0,5(H_{AA} + H_{BB}), \quad (1.2.4)$$

где H_{ij} — энтальпия соответствующих связей.

Из формулы (1.2.4) следует, что величина $2\alpha_{AB}$ отражает изменение потенциальной энергии системы при замене двух одноименных пар атомов $A-A$ и $B-B$ на две смешанные пары $A-B$. Это дает основание называть параметр межатомного взаимодействия энергией взаимобмена. Положительные значения α_{AB} указывают на взаимное отталкивание разнородных атомов в растворе, а отрицательное значение, наоборот, свидетельствует о существовании притяжения между ними, т. е. образование смешанных пар становится энергетически выгодным. В модели простого раствора каких-либо ограничений на зависимость α_{AB} от температуры не накладывается.

К простейшему классу неидеальных растворов относится введенный впервые Гильдебрандом [14] «регулярный» раствор, свой-

ства которого меняются с составом «регулярным» образом. В таких растворах параметр межатомного взаимодействия не зависит от температуры, т. е. избыточная энтропия равна нулю, а отклонения от идеальности определяются только теплотой смешения.

Своеобразной противоположностью регулярного приближения является модель атермального раствора, в которой отклонения от идеальности учитывают через избыточную энтропию, а тепловой эффект смешения принимают равным нулю [15]. Оба указанных приближения являются частным случаем квазирегулярного раствора с параметром взаимодействия, линейно зависящим от температуры. Температурная зависимость α_{AB} отражает изменение соотношения между количествами пар, образованных одноименными и разноименными атомами в растворе.

Термодинамические функции бинарных смесей, поведение которых подчиняется рассмотренным выше моделям, симметричны относительно эквиатомного состава, т. е. точки $x_A = x_B = 0,5$. Однако в реальных системах подобная симметрия сохраняется далеко не всегда. В этих случаях для термодинамического анализа с успехом может быть использована модель субрегулярного раствора, в которой принимается линейная зависимость энергии взаимообмена от состава, а в энтропии смешения учитывается лишь конфигурационная составляющая. Для бинарного субрегулярного раствора молярная избыточная энергия смешения может быть представлена в виде [16]

$$G^{ex} = \alpha_1^S \cdot x(1-x)^2 + \alpha_2^S \cdot x^2(1-x) = [\alpha_1^S - x(\alpha_1^S - \alpha_2^S)] \cdot x(1-x), \quad (1.2.5)$$

где α_1 и α_2 — энергетические параметры модели.

В отличие от модели регулярного раствора в данном случае параметры α_1 и α_2 вводятся без серьезного обоснования, а потому они не имеют реального смысла. Тем не менее уравнение (1.2.5) может быть использовано для представления свойств некоторых реально существующих систем.

Во всех термодинамических моделях растворов важнейшей характеристикой является коэффициент активности компонента, связанный с парциальной избыточной энергией Гиббса уравнением

$$\bar{G}^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = RT \cdot \ln \gamma_i. \quad (1.2.6)$$

Коэффициент активности γ_i характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от свойств его в соответствующем идеальном растворе. В конечном счете расчет фазовых равновесий в гетерогенных системах сводится к вычислению коэффициентов активности и химических потенциалов μ_i компонентов в пограничных фазах. Численные значения μ_i и γ_i зависят от выбранного способа представления избыточной энергии смешения.

Однородные смеси, содержащие относительно устойчивые молекулярные конфигурации различного сорта со специфическим направленным взаимодействием, относят к ассоциированным растворам [15]. При этом смесь ассоциатов может быть идеальной, регулярной, квазирегулярной и т. п. В многокомпонентной жидкой фазе могут одновременно существовать целые наборы ассоциатов. Такие растворы названы нами в [189–193] полиассоциативными. Именно представления о полиассоциативном строении расплава позволили вполне удовлетворительно описать p – T -х равновесия в полупроводниковых системах A^2B^6 .

Один из возможных вариантов условной термодинамической классификации растворов по степени их отклонения от идеальности приведен на рисунке 1.2.1. Как видно, в отдельную группу выделены ассоциированные растворы и их различные модификации. Как будет показано ниже, особое внимание именно этим представлениям уделено благодаря их важной роли, которую они будут играть при анализе фазовых равновесий в системах A^2B^6 .

Применение квазихимической модели, в которой учитывается лишь химический вклад в избыточную энергию смешения и игнорируются остальные, ограничено растворами на основе компонентов, имеющих практически равные атомные объемы. Между тем, в твердых растворах важную роль играют эффекты, связанные с деформацией кристаллической решетки, обусловленной различием в размерах взаимозамещаемых атомов. По этой причине квазихимическая теория, удовлетворительная для жидких растворов, где учет энергии деформации не имеет значения, для твердых растворов носит чисто качественный характер. Внедрение чужеродного атома с сильно различающимися размерами приводит к значительной деформации структуры. Такой растворенный атом следует считать центром дилатации в упругой среде, каковой является кристаллическая матрица.

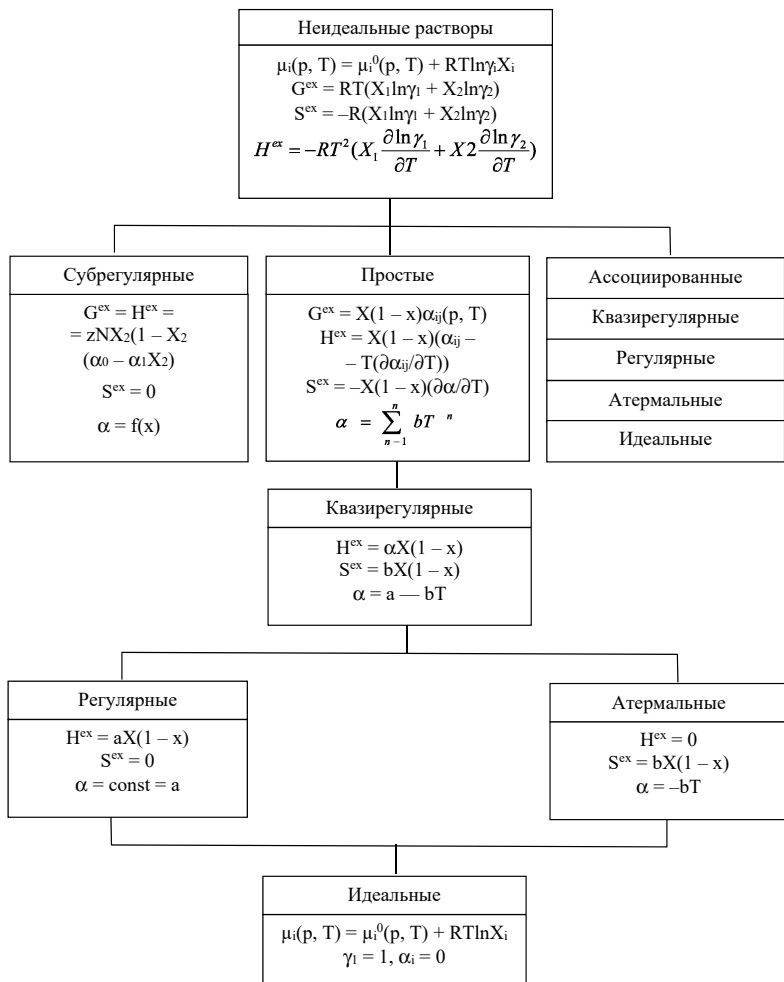


Рис. 1.2.1 — Термодинамическая классификация различных моделей растворов.

Энергию внутренней деформации приближенно можно оценить по формуле [17]

$$G^{el} \approx V_0 \lambda u^2,$$

где V_0 — мольный объем; λ — характерный модуль упругости; u — концентрационный коэффициент линейного расширения решетки.

Для квазибинарных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C$ коэффициент $u = (1/a)(da/dx)$. Выбирая типичные значения указанных величин для твердых растворов A^3B^5 ($V_0 = 3 \cdot 10^5$ м³, $\lambda = 10^{11}$ Па, $u = 5 \cdot 10^{-2}$), получим $G^{el} = 7,54$ кДж/моль, т. е. деформационная энергия имеет тот же порядок величины, что и теплота химического взаимодействия. При этом локальные искажения решетки вносят положительный вклад в избыточную энергию смешения, повышая внутреннюю энергию твердого раствора и во многом определяя тип упаковки частиц, а также степень ближнего и дальнего порядка, характеризваемого энтропийным фактором.

В пренебрежении неконфигурационными составляющими энтропии смешения сказывается противоречивость модели регулярного раствора. Конечные значения избыточной энтальпии, как положительные, так и отрицательные, должны влиять на величину энтропии смешения, ибо любое взаимодействие между атомами отразится на характере их распределения в твердой фазе.

При эндотермическом эффекте смешения (что соответствует положительному значению энергии взаимообмена) дальний порядок в расположении частиц не является предпочтительным, скорее наоборот, должна проявляться тенденция к кластеризации и обособлению компонентов в отдельные фазы. Кроме того, если размеры атомов, участвующих в замещении, существенно различаются, то за счет искажений кристаллической решетки происходят изменения спектра атомных колебаний, причем колебательный вклад в избыточную энтропию может быть как положительным, так и отрицательным. Необходимо также учитывать, что энергия взаимообмена может изменяться с температурой за счет изменения длины связей между атомами.

На основе изложенного можно сделать вывод о том, что «регулярное» поведение твердых растворов является скорее исключением, чем правилом [18]. Тем не менее их удобно рассматривать как регулярные, принимая за «регулярность» поведения свое специфическое отступление от идеальности. При таком подходе квазихими-

ческое приближение будет иметь чисто формальный характер, а параметр взаимодействия α_{ij} теряет смысл энергии взаимообмена и становится некоторым эффективным параметром модели.

В этой связи весьма интересны попытки использования размерного фактора в твердых растворах замещения A^3B^5 для количественной оценки параметра взаимодействия. Стрингфеллоу [19], используя полуэмпирическую модель Филиппса и Ван Вехтена химической связи в полупроводниках, показал, что параметр взаимодействия в первую очередь определяется разницей периодов решеток, составляющих твердый раствор бинарных компонентов.

При этом молярная энтальпия смешения раствора выражается через энергии атомизации компонентов, характеризующие их термическую и химическую прочность, и энергию атомизации сплава в виде разности [20]:

$$\Delta H^m = \Delta H_1^{at}(1-x) + \Delta H_2^{at}x - \Delta H_{alloy}^{at}.$$

Учитывая эмпирическую корреляцию для ковалентных полупроводников между периодом решетки, шириной запрещенной зоны и энергией атомизации, последнюю можно представить в виде $\Delta H^m = K \cdot a_0^{-2,5}$, где a_0 — период решетки твердого раствора.

Отсюда для теплоты смешения получаем

$$\Delta H^m = K \cdot [a_1^{-2,5}(1-x) + a_2^{-2,5}x - [a_1 + (a_2 - a_1)x]^{-2,5}]. \quad (1.2.7)$$

Следует обратить внимание на несимметричность полученного выражения (1.2.7) относительно $x = 0,5$, что объясняется различием в значениях парциальных энтальпий смешения для каждого из компонентов при бесконечном разбавлении раствора. Этот факт будет важен при анализе областей устойчивости твердых растворов.

Полагая по аналогии с регулярным раствором $\alpha^S = \Delta H^m \cdot 0,5 / 0,25$ и пренебрегая избыточной энтропией смешения, можно получить

$$\alpha^S = 4K \cdot [-(a_1 + a_2) / 2]^{-2,5} + (a_1^{-2,5} + a_2^{-2,5}) / 2]. \quad (1.2.8)$$

Для малых значений Δa_0 это выражение существенно упрощается путем разложения его в степенные ряды и сохранения только членов первого и второго порядка:

$$\alpha^S = 4,375 \cdot K \cdot \Delta a_O^2 / (\bar{a})^{4,5}, \quad (1.2.9)$$

где $\bar{a} = (a_1 + a_2) / 2$ и $\Delta a_O = a_1 - a_2$.

Величина K , полученная из экспериментальных данных для систем A^3B^5 , находится в пределах $(1,51-1,80) \cdot 10^5$ Дж/моль⁻¹ нм^{-2,5}. Выражению (1.2.9) данная модель обязана и своим названием — модель «дельта-параметра решетки» (DLP) [19].

В количественной теории твердых растворов замещения [21] используется понятие энергии решетки в статическом состоянии равновесия. Для веществ с ковалентно-ионной связью за энергию решетки принимается энергия атомизации. При этом, как и в предыдущей модели, теплота смешения определяется как разность энергий атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов того же состава. Обобщенная кристаллохимическая формула теплоты смешения для изоморфных твердых растворов имеет вид

$$\Delta H^m = c \cdot m \cdot n \cdot Z_A Z_B (\Delta b / b)^2 x(1-x) = \alpha^S x(1-x), \quad (1.2.10)$$

где b — среднее межатомное расстояние твердого раствора; Δb — разница межатомных расстояний компонентов, составляющих твердый раствор; m — число атомов в формуле соединения; n — координационное число; Z_i — валентности взаимозамещаемых элементов; c — постоянная, равная для соединений $A^3B^5 \sim 41,87$ кДж.

На фоне рассмотренных феноменологических подходов весьма перспективными представляются физические модели, учитывающие атомный механизм происхождения деформационной энтальпии смешения твердых растворов. Наличие химического беспорядка в твердых растворах замещения приводит к деформации химических связей и возникновению структурной неупорядоченности кристалла. При этом основной вклад в энергию кристаллической решетки дают парные взаимодействия, а равновесная структура сплава является результатом установления баланса между деформациями длин связей и деформациями углов между связями. В соответствии с моделью Китинга изменение энергии решетки на одну элементарную ячейку для твердых растворов замещения типа $A_x B_{1-x} C$ в приближении валентного силового поля определяется [22] выражением

$$U = \sum_{i=1}^4 \frac{3\epsilon_i}{8} \frac{[\Delta(\bar{b}_i, \bar{b}_j)]^2}{b^2} + \sum_k \sum_{j>i}^2 \frac{3\lambda_k}{8} \frac{[\Delta(\bar{b}_i, \bar{b}_j)]^2}{b^2}, \quad (1.2.11)$$

где $\Delta \vec{b}_i$ — межатомные расстояния; ϵ_i, λ_k — постоянные Китинга, характеризующие растягивающие и изгибающие силы соответственно.

Суммирования проводятся по всем валентным связям, а также парам связей в пределах примитивной элементарной ячейки.

Поскольку U является квадратичной функцией межатомных расстояний и углов, то для расчета $\langle U \rangle$ достаточно знать первый и второй центральные моменты распределений. Выражения для этих моментов имеют замкнутый вид:

$$\langle \Delta b \rangle = x \cdot \sum_{\vec{R}} \Delta b(\vec{R}); \quad \langle \Delta b - \langle \Delta b \rangle \rangle^2 = x \cdot (1-x) \sum_{\vec{R}} \Delta b^2(\vec{R}),$$

где $\Delta b(\vec{R})$ — изменение межатомного расстояния, индуцированное замещением атома в узле $\vec{R}$ решетки Бравэ.

Количественной характеристикой структурного беспорядка, связанного с искажением геометрии кристаллической решетки, является распределение вероятностей для межатомных расстояний и углов между связями. Функции распределения можно рассчитать в предположении, что результирующие смещения узлов кристаллической решетки в твердом растворе определяются линейной суперпозицией смещений, вызванных отдельными атомами замещения [23]. Поле смещений от отдельного узла замещения в сферическом континуальном приближении с учетом коррекции для первой координационной сферы имеет вид:

$$u(r) = \Delta b, \text{ при } r = b$$

и

$$u(r) = \Delta b_{\infty} b^2 / r, \text{ при } r > b,$$

где b — длина связи; Δb — ее изменение при замещении атома в узле $\vec{R}$; Δb_{∞} — смещение первой координационной сферы в континуальном приближении.

Для структуры сфалерита в соответствии с экспериментальными данными по тонкой структуре спектров рентгеновского поглощения отношение $\Delta b_1 / \Delta b_{\infty} = 1,9$. Тогда параметр взаимодействия, определяемый соотношением $\langle U \rangle = \alpha^S x(1-x)$, равен

$$\alpha^S = \alpha_1^S + \alpha_2^S \cdot (x-0,5) = (0,2784\bar{\epsilon} + 1,52\lambda_C + 1,38\bar{\lambda}_{A,B}) \cdot \Delta b_O^2 + (0,098\Delta\epsilon + 1,336 \cdot \Delta\lambda)(x-0,5) \cdot \Delta b_O^2, \quad (1.2.12)$$

где

$$\Delta b_O = b_{BC} - b_{AC}; \bar{\epsilon} = (\epsilon_{BC} + \epsilon_{AC}) / 2; \bar{\lambda} = (\lambda_B + \lambda_A) / 2;$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{BC} - \epsilon_{AC}; \Delta \lambda = \lambda_B - \lambda_A.$$

В формуле (1.2.12) использованы следующие единицы измерения физических величин: α^S , кДж/моль; ϵ и λ , Н/м; Δb , нм.

Следует отметить, что уравнение (1.2.12) соответствует выражению (1.2.5) для избыточной энергии смешения в формальной модели субрегулярных растворов. В этой связи приведенные теоретические расчеты деформации связей в твердых растворах, а также результаты измерений тонкой структуры рентгеновского поглощения [24] указывают на возможность физического обоснования концепции субрегулярных растворов. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия может быть объяснена изменением упругих свойств при переходе от одного компонента твердого раствора к другому. При этом коэффициенты α_1^S , α_2^S являются сложной функцией межатомных расстояний и упругих параметров кристалла.

В таблице 1.2.1 сопоставлены результаты расчета по формуле (1.2.12) с численными значениями параметров α^S , определенными на основе различных модельных представлений для ряда квазибинарных систем на основе соединений A^3B^5 .

Таблица 1.2.1 — Параметры взаимодействия в твердой фазе для квазибинарных систем на основе соединений A^3B^5 ($A_xB_{1-x}C$)

Компонент		α^S , кДж/моль			$\alpha^S = \alpha_1^S + \alpha_2^S \cdot (x - 0,5)$, кДж/моль	
					α_1^S	α_2^S
<i>C</i>	<i>A, B</i>	[25]	[19]	[21]		[26]
Al	P, As	1,67	—	—	2,89	0,13
	P, Sb	—	—	—	30,18	4,31
	As, Sb	18,87	—	—	14,95	2,11
Ga	P, As	1,67	4,124	3,77	3,18	0,22
	P, Sb	—	33,49	39,36	29,18	4,99
	As, Sb	18,84	14,047	18,8	12,64	1,293
Ип	P, As	1,67	2,45	2,51	2,09	0,16
	P, Sb	—	—	30,14	20,66	2,76

Компонент		α^S , кДж/моль			$\alpha^S = \alpha_1^S + \alpha_2^S \cdot (x - 0,5)$, кДж/моль	
					α_1^S	α_2^S
	As, Sb	9,42	9,584	14,6	9,00	0,51
P	Al, Ga	0	0	—	0	0
	Al, In	14,65	15,20	—	11,51	1,16
	Ga, In	14,65	15,20	14,6	12,81	1,70
As	Al, Ga	0	0	3,08	0	0
	Al, In	10,47	11,782	14,6	10,09	1,79
	Ga, In	12,56	11,786	12,6	10,04	1,44
Sb	Al, Ga	0	0,096	0,013	0,08	0
	Al, In	2,51	6,096	9,21	6,15	0,58
	Ga, In	7,95	7,729	7,95	7,56	0,76

Хорошее согласование между ними однозначно указывает на то, что доминирующий вклад в энтальпию смешения твердых растворов вносит структурный беспорядок, обусловленный дилатационным несоответствием взаимозамещаемых атомов. Именно по этой причине наблюдается квадратичная корреляция между энергией взаимообмена и различием периодов решеток соединений-партнеров. Формула (1.2.11) дает теоретическое обоснование такой эмпирической закономерности.

1.3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A^3B^5

Спецификой процесса кристаллизации твердых растворов является многофакторность технологического процесса, обусловленная большим количеством компонентов, участвующих в фазовых превращениях, что значительно осложняет выбор и воспроизведение условий получения гетероструктур. Поэтому для достижения заданного распределения компонентов между фазами и по толщине растущего слоя необходимо иметь четкие представления о характере гетерогенных равновесий. При математическом описании диаграмм

состояния широко используются модельные представления теории растворов, изложенные в предыдущем параграфе.

Экспериментально установлено, что диаграммы состояния бинарных систем A^3-B^5 имеют однотипный дистектический характер, причем в большинстве случаев одна из эвтектик вырождена в сторону легкоплавкого металлического компонента. Благодаря этому обеспечивается широкий температурный и концентрационный диапазон кристаллизации соединения AB из жидкой фазы, в которой один из собственных компонентов выступает в качестве растворителя.

Приравнивая химические потенциалы твердой и жидкой фаз для таких бинарных систем с конгруэнтно плавящимся соединением эквиатомного состава, можно получить следующее уравнение ликвидуса:

$$RT \ln(x_A^l x_B^l) + 2\alpha_{AB}^l (x_B^l - 0,5) + \Delta S_{AB}^F (T_{AB}^F - T) = 0, \quad (1.3.1)$$

где x_i^l — концентрации компонентов в жидкой фазе $A-B$, ат. доли; α_{AB}^l — параметр межатомного взаимодействия в жидкой фазе; ΔS_{AB}^F , T_{AB}^F — энтропия и температура плавления соединения AB ; R — универсальная газовая постоянная.

При выводе уравнения (1.3.1) предполагается, что состав твердой фазы остается постоянным, а различие удельных теплоемкостей твердой и жидкой фаз ΔC_p можно пренебречь. Представленное уравнение впервые было получено Виландом [27] в приближении регулярных растворов. Нетрудно заметить, что при постоянном α_{AB}^l кривая ликвидуса симметрична относительно точки $x_B = 0,5$. Детальный термодинамический анализ различных систем A^3-B^5 указывает на то, что удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными данными может быть достигнуто лишь при использовании квазирегулярного приближения, т. е. линейной зависимости параметра α_{AB}^l от температуры. Как показано в [6], уравнение Виланда справедливо и в этом случае.

В соответствии с теорией регулярного раствора коэффициенты активности компонентов в бинарной жидкости могут быть определены из выражения [15]

$$RT \ln \gamma_i^l = a_{AB} (1 - x_i^l)^2. \quad (1.3.2)$$

Учитывая это, уравнение (1.3.1) удобно представить в следующей форме:

$$Q_{AB} = \Delta S_{AB}^F (T_{AB}^F / T - 1) / R + \ln \frac{4x_A^l x_B^l \gamma_A^l \gamma_B^l}{\gamma_A^{sl} \gamma_B^{sl}} = 0, \quad (1.3.3)$$

где γ_i^{sl} — коэффициенты активности компонентов в переохлажденной жидкости стехиометрического состава, т. е. при $x_A^l = x_B^l = 0,5$.

Можно убедиться в том, что

$$RT \ln \gamma_A^{sl} = RT \ln \gamma_B^{sl} = 0,25 \cdot a_{AB}^l. \quad (1.3.4)$$

Зная положение изотерм ликвидуса и коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе, можно определить парциальные давления паров компонентов над раствором в условиях трехфазного равновесия. Как правило, при температурах эпитаксии равновесное давление практически совпадает с давлением паров летучего компонента. Отражением законов Генри и Рауля для неидеальных растворов является следующее обобщенное уравнение [15]:

$$p_i^{1/n} = \gamma_i^l x_i^l p_{Oi}^{1/n}(T), \quad (1.3.5)$$

где n — атомный состав молекул в газовой фазе; p_{Oi} — давление пара над чистым жидким компонентом i при той же температуре.

Располагая надежными экспериментальными данными по трехфазному равновесию между твердой, жидкой и газовой фазами вдоль линии ликвидуса, с помощью выражений (1.3.3) и (1.3.5) можно найти параметр взаимодействия a_{AB}^l и его температурную зависимость. Естественно, что значения a_{AB}^l , определенные из данных по давлению и по кривой растворимости, должны быть идентичными. Отсутствие подобной тождественности может быть связано как с неопределенностью некоторых термодинамических характеристик системы, так и с неполной адекватностью применяемых моделей.

Как видно из уравнения (1.3.3), положение ликвидуса в бинарной системе, содержащей одно химическое соединение, определяется тремя параметрами состояния: температурной и энтропией при фазовом переходе компонентов и энергией взаимообмена. Температура плавления большинства соединений A^3B^5 определена экспериментально с достаточно высокой степенью достоверности. В то же время экспериментальные данные по теплоте и энтропии плавления для ряда соединений отсутствуют. В рамках диэлектрической модели Ван Вехтена [20] энтропия плавления для алмазоподобных полу-

проводников, «металлизирующихся» в жидком состоянии, может быть определена по изменению энергии при последовательном переходе твердый полупроводник — твердый металл — жидкий металл. В этом случае энтропия плавления оценивается по формуле

$$\Delta S_{AB}^F = \Delta S_M^F + \Delta S_D^F + R \cdot \ln 4 + \partial(\Delta E) / \partial T|_{V=\text{const}}, \quad (1.3.6)$$

где ΔS_M^F — энтропия плавления металлической твердой фазы того же соединения; ΔS_D^F — энтропия диссоциации при плавлении; $R \cdot \ln 4$ — конфигурационная энтропия смешения бинарной жидкой фазы стехиометрического состава; $\partial(\Delta E)/\partial T$ — величина, характеризующая возрастание энтропии с увеличением температуры от 0 К до T^F .

Вычисленные по формуле (1.3.6) значения энтропии плавления для соединений A^3B^5 лежат в пределах 15,6–16,5 э. е. В хорошем соответствии с подобной теоретической оценкой находится энтропия плавления $\Delta S^F = 16,1$ э. е., усредненная для соединений A^3B^5 по эмпирическому правилу Ричардса [13]. Последнее выявляет постоянное соотношение между теплотой и температурой плавления (рис. 1.3.1) для веществ сходного типа. Некоторое возрастание энтропии плавления с повышением температуры фазового перехода соединения объясняется повышением прочности кристаллической решетки с возрастанием температуры плавления.

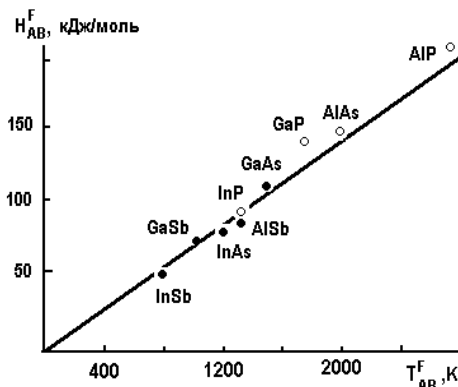


Рис. 1.3.1 — Связь между теплотой и температурой плавления для полупроводниковых соединений (правило Ричардса) [1].

В целом высокие значения энтропии плавления для соединений A^3B^5 обусловлены практически полной разупорядоченностью расплава. Отражением этой неупорядоченности и свидетельством полной или, по крайней мере, весьма значительной диссоциации твердой фазы при плавлении является высокая электрическая проводимость расплавов A^3B^5 , обладающих металлоподобными свойствами.

Параметр взаимодействия α_{AB}^I жидкой фазе определяют, как правило, непосредственно из экспериментальных данных по линии ликвидуса с использованием уравнения Виланда (1.3.1). Однако неопределенность в значениях ΔS^F приводит к неопределенности для $\alpha_{AB}^I(T)$, т. е. изменение одной из этих величин влечет за собой изменение другой. Иными словами, корректное описание гетерогенных равновесий требует использования согласованных термодинамических данных. При наличии большого количества экспериментальных точек по растворимости компонентов и неопределенности термодинамических параметров состояния последние могут быть рассчитаны методом наименьших квадратов путем минимизации функционала вида [28]:

$$F = \sum_{i=1}^n [(T_i^{ex} - T_i)^2 / \sigma_i],$$

где T_i^{ex} и T_i — экспериментальные и расчетные значения температуры ликвидуса; σ_i — дисперсия экспериментального результата, т. е. средняя квадратичная ошибка отдельного измерения. Фактически величина, обратная σ_i , представляет собой весовой коэффициент каждой экспериментальной точки.

Если параметр взаимодействия рассматривать в квазирегулярном приближении как линейно-зависящую функцию температуры $\alpha = a - bT$, то вычисление значений ΔS^F , a , b , соответствующих $F = \min$, производится путем решения системы из трех уравнений вида:

$$\partial F / \partial \Delta S_{AB}^F = 0; \quad \partial F / \partial a = 0; \quad \partial F / \partial b = 0.$$

Дисперсия экспериментальной ошибки зависит от выбранного метода измерений. По нашим оценкам, значение σ_i при определении температуры ликвидуса методом дифференциального термического анализа можно принять около 10 К. В методе визуального наблюде-

ния за растворением кристаллитов при медленном нагревании жидкой фазы (*in situ*) разброс результатов обычно не превышает 5К, а при изотермическом насыщении раствора-расплава из подложки-источника значение σ_i можно снизить до 2 К.

Статистическая обработка большого количества экспериментальных данных, принадлежащих различным авторам, по всем бинарным системам, образованным галлием или индием, с одной стороны, и фосфором, мышьяком или сурьмой — с другой, позволила получить результаты, которые представлены в таблице 1.3.1 [29]. По каждой бинарной системе было отобрано для анализа от 20 до 50 наиболее надежных экспериментальных точек в широком температурном диапазоне. Сравнение с данными других авторов (см. табл. 1.3.1) показывает, что результаты статистической обработки существенно им не противоречат. Недостатком подобной оптимизации и согласования термодинамических характеристик является применение формализованной модели, т. е. значения вычисленных параметров настолько корректны, насколько корректна модель, описывающая систему. Кроме того, результаты расчета весьма критичны к выбору исходных экспериментальных данных. Тем не менее при отсутствии надежных сведений по энтропии плавления такой подход себя оправдывает.

Таблица 1.3.1 — Термодинамические параметры бинарных систем A^3B^5

Система	T^F , К	ΔS^F , Дж/моль · К	α^l , Дж/моль	Интервал температур, К	Библио- графи- ческий источ- ник
1	2	3	4	5	6
AlP	2803	62,8	7327–8,37 T	1073–1423	[25]
AlAs	2813	65,3	–26754–23,03 T	973–1273	[6]
AlSb	1336	61,71	–25 121	923–1200	[25]
	1333	61,71	51,50–41,87 T	923–1273	[6]
GaP	1740	72,4	8876–18,63 T	853–1600	[6]
	1740	72,4	12 016–16,75 T	853–943	[31]
	1740	72,4	2541–14,19 T	873–973	[30]
	1740	68,7	9965–14,61 T	853–1740	[29]
GaAs	1511	69,67	21 604–38,35 T	723–1511	[6]

Продолжение табл. 1.3.1

1	2	3	4	5	6
	1511	69,67	18 966–37,39 <i>T</i>	853–943	[31]
	1511	69,67	19 443–35,71 <i>T</i>	873–973	[30]
	1511	67,57	27 290–44,38 <i>T</i>	753–1511	[29]
	1511	69,67	–15072	623–923	[32]
GaSb	985	66,15	19 678–25,12 <i>T</i>	650–950	[6]
	985	66,15	14 738–21,48 <i>T</i>	648–895	[32]
	985	63,94	27 202–35,50 <i>T</i>	648–983	[29]
InP	1335	63,64	14 980–14,82 <i>T</i>	800–1300	[6]
	1335	63,64	21 164–20,93 <i>T</i>	853–943	[31]
	1343	63,64	19 963–20,14 <i>T</i>	773–1053	[33]
	1343	63,64	9881–11,05 <i>T</i>	873–973	[30]
	1335	62,88	22 433–21,69 <i>T</i>	773–1300	[29]
InAs	1215	60,80	16 161–41,87 <i>T</i>	740–1200	[25]
	1215	60,80	15 659–42,29 <i>T</i>	853–943	[31]
	1215	60,80	20 473–46,05 <i>T</i>	873–973	[30]
	1215	60,80	1717–26,63 <i>T</i>	648–895	[32]
	1215	62,30	17882–46,39 <i>T</i>	648–1215	[29]
InSb	798	59,95	14 235–50,24 <i>T</i>	500–798	[25]
	798	59,95	4899–33,75 <i>T</i>	463–798	[34]
	798	59,95	13 565–49,45 <i>T</i>	450–798	[29]

В тройных системах, где твердая фаза типа $A_xB_{1-x}C$ может быть представлена как квазибинарный раствор соединений AC и BC , уравнения, связывающие ликвидус и солидус, имеют вид [6, 25]:

$$\begin{aligned}
 RT \ln(\gamma_{AC}^S x_{AC}^S) &= RT \ln \frac{4x_{AC}^I x_C^I \gamma_A^I \gamma_C^I}{\gamma_A^{sl} \gamma_C^{sl}} + \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^F - T); \\
 RT \ln(\gamma_{BC}^S x_{BC}^S) &= RT \ln \frac{4x_B^I x_C^I \gamma_B^I \gamma_C^I}{\gamma_B^{sl} \gamma_C^{sl}} + \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T),
 \end{aligned}
 \tag{1.3.7}$$

где γ_{ij}^S — коэффициенты активности соединений (AC или BC) в твердой фазе; x_{ij}^S — мольная доля бинарного компонента в твердом растворе ($x_{AC}^S = x$).

Учитывая, что твердые растворы имеют узкую область гомогенности в направлении, перпендикулярном квазибинарному разрезу, можно записать $x_{AC}^S + x_{BC}^S = 1$. Для тройной жидкой фазы с диссоциирующими бинарными компонентами будет справедливо следующее условие нормировки: $x_A^l + x_B^l + x_C^l = 1$. Полагая $x_{AC}^S = 1$, получим уравнение кривой ликвидуса $x_C^l(T)$ для поля первичной кристаллизации AC бинарной системы $A-C$ (см. уравнение (1.3.3)). Если распространить приближение простых растворов на тройные системы, уравнения для коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе принимают следующий вид [15]:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_A^l &= \alpha_{AC}^l (x_A^l)^2 + \alpha_{AB}^l (x_B^l)^2 + (\alpha_{AC}^l + \alpha_{AB}^l - \alpha_{BC}^l) x_C^l x_B^l; \\ RT \ln \gamma_B^l &= \alpha_{BC}^l (x_C^l)^2 + \alpha_{AC}^l (x_A^l)^2 + (\alpha_{BC}^l + \alpha_{AC}^l - \alpha_{AB}^l) x_A^l x_C^l; \\ RT \ln \gamma_C^l &= \alpha_{AC}^l (x_A^l)^2 + \alpha_{BC}^l (x_B^l)^2 + (\alpha_{AC}^l + \alpha_{BC}^l - \alpha_{AB}^l) x_A^l x_B^l, \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

где α_{ij}^l — параметр межатомного взаимодействия для соответствующих бинарных систем.

Определение коэффициентов активности в тройном твердом растворе, учитывая его квазибинарность, проводят по уравнениям, аналогичным тем, с помощью которых определялись коэффициенты активности в жидкой фазе:

$$RT \ln \gamma_{AC}^l = \alpha^S (x_{BC}^S)^2; \quad RT \ln \gamma_{BC}^l = \alpha^S (1 - x_{BC}^S)^2, \quad (1.3.9)$$

где α^S — параметр взаимодействия в твердой фазе.

В квазихимической трактовке α^S характеризует взаимодействие между элементами A и B в смешиваемой подрешетке или же взаимодействие между «бинарными компонентами» AC и BC , расположенными в общей подрешетке C твердого раствора $(AC)_x(BC)_{1-x}$. В случае тройных систем оба эти представления эквивалентны.

Рассмотренный подход оказывается применим и при анализе гетерогенных равновесий в четверных системах, хотя объем вычислений при этом существенно возрастает. Наиболее строгое обоснование идеологии термодинамических расчетов составов равновесных фаз в четверных системах приведено в работе Джордана и Илегемса [35]. Представляя твердый раствор типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ как гомогенную смесь четырех бинарных соединений, для активности каждо-

го бинарного компонента можно получить уравнение, аналогичное (1.3.7):

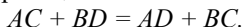
$$Q_{ij} = \ln a_{ij}^S, \quad (1.3.10)$$

где Q_{ij} — функция, описывающая состояния жидкой фазы и определяемая выражением (1.3.3).

Из четырех уравнений (1.3.10) лишь три являются линейно независимыми, поскольку на систему уравнений накладывается ограничение в виде взаимосвязи между химическими потенциалами бинарных компонентов в твердой фазе:

$$\mu_{AC}^S + \mu_{BD}^S = \mu_{AD}^S + \mu_{BC}^S. \quad (1.3.11)$$

Уравнение (1.3.11) фактически представляет собой условие равновесия твердофазной реакции обмена:



Отсюда следует, что состав твердого раствора, задаваемый мольными индексами x и y , неоднозначно выражается через концентрации бинарных псевдокомпонентов. Однако, несмотря на эту неопределенность, активности a_{ij}^S вычисляются однозначно, так как молярная энергия Гиббса $G^S(x, y)$ для твердого раствора не зависит от того, какие концентрации x_{ij}^S выбрать в качестве независимых величин [35]. Учитывая, что

$$\mu_{ij}^S = \mu_{ij}^{0S} + RT \ln(\gamma_{ij}^S x_i^S x_j^S), \quad (1.3.12)$$

приходим к выводу, что коэффициенты активности бинарных компонентов должны удовлетворять соотношению

$$RT \ln \frac{\gamma_{14}^S \gamma_{23}^S}{\gamma_{13}^S \gamma_{24}^S} = \mu_{13}^{0S} + \mu_{24}^{0S} + \mu_{14}^{0S} + \mu_{23}^{0S}. \quad (1.3.13)$$

При аппроксимации термодинамических свойств четверных систем $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ моделью простого раствора активности бинарных компонентов в твердой фазе могут быть представлены в следующем виде [35]:

$$\begin{aligned} RT \ln a_{13}^S &= RT \ln xy + \alpha_{12}^S (1-x)^2 + \alpha_{34}^S (1-y)^2 + \alpha_C (1-x)(1-y); \\ RT \ln a_{14}^S &= RT \ln x(1-y) + \alpha_{12}^S (1-x)^2 + \alpha_{34}^S y^2 + \alpha_C (1-x)y; \\ RT \ln a_{23}^S &= RT \ln (1-x)y + \alpha_{12}^S x^2 + \alpha_{34}^S (1-y)^2 + \alpha_C x(1-y); \\ RT \ln a_{24}^S &= RT \ln (1-x)(1-y) + \alpha_{12}^S x^2 + \alpha_{34}^S y^2 + \alpha_C xy, \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

где α_{12}^S и α_{34}^S — параметры взаимодействия между компонентами в металлической и металлоидной подрешетках; α_C — комбинация энергий парных взаимодействий между ближайшими тетраэдрически координированными атомами, расположенными в разных подрешетках:

$$\alpha_C = \alpha_{13}^S + \alpha_{24}^S - \alpha_{23}^S - \alpha_{14}^S = \mu_{13}^{0S} + \mu_{24}^{0S} - \mu_{14}^{0S} - \mu_{23}^{0S}. \quad (1.3.15)$$

В рамках квазихимического приближения энергии смещения в формулах (1.3.14) интерпретируются с помощью выражений:

$$\alpha_{12}^S = Z_d N_0 (H_{12} + \frac{H_{11} + H_{22}}{2});$$

$$\alpha_{34}^S = Z_d N_0 (H_{34} + \frac{H_{33} + H_{44}}{2});$$

$$\alpha_C = Z_t N_0 (H_{13} + H_{24} - H_{23} - H_{14}),$$

где Z_d , Z_t , N_0 — додекаэдрическое, тетраэдрическое координационные числа и число Авогадро соответственно.

Необходимо отметить, что энергия взаимообмена между атомами металлических компонентов зависит от состава неметаллической подрешетки, и наоборот. В общем случае для достижения более точного описания фазовых равновесий в четверной системе $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ параметры α_{ij}^S следует рассматривать как линейные функции от состава:

$$\begin{aligned} \alpha_{12}^S &= y \alpha_{AC-BC}^S + (1-y) \alpha_{AD-BD} = y \alpha_1^S + (1-y) \alpha_2^S; \\ \alpha_{34}^S &= x \alpha_{AC-AD}^S + (1-x) \alpha_{BC-BD} = x \alpha_3^S + (1-x) \alpha_4^S. \end{aligned} \quad (1.3.16)$$

С учетом этого обстоятельства выражения (1.3.14) для активностей компонентов в твердой фазе несколько усложняются и принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} RT \ln a_{13}^S &= RT \ln xy + [y \alpha_1^S + (1-y) \alpha_2^S] (1-x)^2 + \\ &\quad + [x \alpha_3^S + (1-x) \alpha_4^S] (1-y)^2 + \\ &\quad + [\alpha_C + x(\alpha_2^S - \alpha_1^S) + y(\alpha_4^S - \alpha_3^S)] (1-x)(1-y); \\ RT \ln a_{23}^S &= RT \ln (1-x)y + [y \alpha_1^S + (1-y) \alpha_2^S] x^2 + \\ &\quad + [x \alpha_3^S + (1-x) \alpha_4^S] (1-y)^2 + \\ &\quad + [\alpha_C - (1-x)(\alpha_2^S - \alpha_1^S) + y(\alpha_4^S - \alpha_3^S)] x(1-y); \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{14}^S &= RT \ln x(1-y) + [y\alpha_1^S + (1-y)\alpha_2](1-x)^2 + \\
&\quad + [x\alpha_3^S + (1-x)\alpha_4]y^2 + \\
&\quad + [\alpha_C + x(\alpha_2^S - \alpha_1^S) - (1-y)(\alpha_4^S - \alpha_3^S)](1-x)y; \\
RT \ln a_{24}^S &= RT \ln(1-x)(1-y) + [y\alpha_1^S + (1-y)\alpha_2]x^2 + \\
&\quad + [x\alpha_3^S + (1-x)\alpha_4]y^2 - \\
&\quad - [\alpha_C - (1-x)(\alpha_2^S - \alpha_1^S) - (1-y)(\alpha_4^S - \alpha_3^S)]xy.
\end{aligned}$$

В соответствии с моделью простого раствора значение параметра α_C может быть найдено по формуле [35]

$$\begin{aligned}
\alpha_C &= \Delta S_{14}^F(T_{14}^F - T) + \Delta S_{23}^F(T_{23}^F - T) - \Delta S_{13}^F(T_{13}^F - T) - \\
&\quad - \Delta S_{24}^F(T_{24}^F - T) + 0,5(\alpha_{13}^l + \alpha_{24}^l - \alpha_{23}^l - \alpha_{14}^l),
\end{aligned} \tag{1.3.18}$$

где α_{ij}^l межатомного взаимодействия в бинарной жидкой фазе; индексы 1–4 относятся к элементарным компонентам A , B , C и D соответственно. Для вычисления коэффициентов активности компонентов в четверной жидкой фазе используют обобщенное выражение [37]:

$$RT \ln \gamma_i^l = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}} \alpha_{ij}^l (x_j^l)^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ k < j}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \\ i \neq k}}^4 x_k^l x_j^l (\alpha_{ij}^l + \alpha_{ik}^l - \alpha_{jk}^l), \tag{1.3.19}$$

причем концентрации компонентов удовлетворяют условию $x_A^l + x_B^l + x_C^l + x_D^l = 1$.

В случае твердых растворов типа $A_x B_y C_{1-x-y} D$ связь между ликвидусом и солидусом также устанавливается тремя уравнениями (1.3.10) (в соответствии с количеством бинарных компонентов, образующих твердую фазу). При этом мольные индексы x и y однозначно определяют концентрацию бинарных компонентов в отличие от выше рассмотренной системы. Принципиальное различие в расчете гетерогенных равновесий заключается лишь в вычислении активностей компонентов в твердой фазе. Применительно к данному случаю теория регулярного (простого) раствора дает следующие выражения:

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{14}^S &= RT \ln x + \alpha_{12}^S y^2 + \alpha_{13}^S (1-x-y)^2 + \\
&\quad + (\alpha_{12}^S + \alpha_{13}^S - \alpha_{23}^S) y(1-x-y); \\
RT \ln a_{24}^S &= RT \ln y + \alpha_{12}^S x^2 + \alpha_{23}^S (1-x-y)^2 + \\
&\quad + (\alpha_{12}^S + \alpha_{23}^S - \alpha_{13}^S) x(1-x-y); \\
RT \ln a_{34}^S &= RT \ln(1-x-y) + \alpha_{13}^S x^2 + \alpha_{23}^S y^2 + \\
&\quad + (\alpha_{13}^S + \alpha_{23}^S - \alpha_{12}^S) xy.
\end{aligned} \tag{1.3.20}$$

Задавая состав твердой фазы (x , y) для заданной температуры T , по уравнениям (1.3.10) с помощью (1.3.17) или (1.3.20) можно найти равновесные концентрации компонентов в жидкой фазе. Можно решать и обратную задачу, т. е. для заданного состава четверной жидкой фазы находить равновесный состав твердого раствора и температуру фазовых превращений. Приведенные уравнения фазовых равновесий являются трансцендентными, и для решения системы таких уравнений надо использовать численные методы с применением ЭВМ.

Методика расчета составов равновесных жидких и твердых фаз полупроводниковых систем с большим числом компонентов будет изложена в главе 6.

Кроме того, более подробные сведения по методам расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах A^3B^5 можно почерпнуть в работах [1, 38–40, 185, 231].

1.3.1. МЕЖФАЗНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ

Прецизионное прогнозирование состава получаемого эпитаксиального слоя требует знания равновесных поверхностных концентраций компонентов в кристалле. Однако в гетерофазной многокомпонентной системе «жидкость — твердое» равновесные концентрации компонентов не являются всюду одинаковыми, а изменяются вблизи границы раздела. Иными словами, наблюдается равновесная сегрегация компонентов на межфазной границе. При выведении системы из состояния равновесия на границе раздела «кристалл — расплав» образуется тонкий слой твердого раствора (переходный), следствием чего является смещение гетерограницы. Задачу расчета

поверхностных концентраций решали [237] путем последовательного описания условий равновесия объема расплава с объемом кристалла, введением поверхностных химических потенциалов компонентов кристалла, с помощью которых описываются условия равновесия объема кристалла с поверхностью и способы оценки необходимых параметров.

Для описания равновесия объем расплава — объем кристалла в работах [1, 25, 35, 57] по модели простых растворов получены все необходимые соотношения, учет упругих напряжений осуществлен в [1, 110, 231].

При рассмотрении равновесия на границе раздела кристалл — расплав авторы работы [237] представляли свободную энергию Гиббса двухфазной системы с плоской границей раздела в виде

$$G = G_{bulk}^L + G_{bulk}^S + \sigma_{SL}\Omega, \quad (1.3.21)$$

где G_{bulk}^L (G_{bulk}^S) — свободная энергия Гиббса однородного объемного расплава (кристалла), σ_{SL} — удельная свободная энергия Гиббса границы раздела; Ω — площадь этой границы. Используя подход, изложенный в [238], для общего случая двухфазной m -компонентной системы можно получить

$$\sigma_{SL}\Omega = \sum_{i=1}^m n_{i,0}^S (\mu_{i,0}^S - \mu_i^{S,bulk}) + \sum_{i=1}^m n_{i,0}^L (\mu_{i,0}^L - \mu_i^{L,bulk}), \quad (1.3.22)$$

где $n_{i,0}^S$ ($n_{i,0}^L$) — количество поверхностных атомов кристалла (расплава), приходящихся на площадь Ω , $\mu_{i,0}^\alpha$ — поверхностный химический потенциал i -го компонента в фазе α , $\mu_i^{\alpha,bulk}$ — химический потенциал i -го компонента в объеме фазы α .

Из (1.3.21) видно, что σ_{SL} непосредственно зависит от состава фаз на границе раздела.

Для кристалла $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ количество атомов A и B (или C и D), приходящихся на заданную площадь границы раздела, определяется только структурой кристалла и является константой:

$$n_{A,0}^S + n_{B,0}^S = n_{site}^S - \text{const}; \quad (1.3.23)$$

$$n_{C,0}^S + n_{D,0}^S = n_{site}^S - \text{const}. \quad (1.3.24)$$

Поэтому для твердой фазы можно записать только два независимых уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial n_{A,0}^S} \sigma_{SL} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial n_{C,0}^S} \sigma_{SL} = 0. \quad (1.3.25a, б)$$

С учетом (1.3.22) можно переписать (1.3.25a) в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial n_{A,0}^S} \sum_{i=A...D} n_{i,0}^S (\mu_{i,0}^S - \mu_i^{S,bulk}) + \\ & + \frac{\partial}{\partial n_{A,0}^S} \sum_{i=A...D} n_{i,0}^L (\mu_{i,0}^L - \mu_i^{L,bulk}) = 0. \end{aligned} \quad (1.3.26)$$

Используя (1.3.23), рассчитывают первое слагаемое в (1.3.26):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial n_{A,0}^S} \sum_{i=A...D} n_{i,0}^S (\mu_{i,0}^S - \mu_i^{S,bulk}) = \\ & = \mu_{A,0}^S - \mu_A^{S,bulk} - (\mu_{B,0}^S - \mu_B^{S,bulk}) + \sum_i n_{i,0}^S \frac{\partial \mu_{i,0}^S}{\partial n_{A,0}^S}. \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

Но

$$\sum_i n_{i,0}^S \frac{\partial \mu_{i,0}^S}{\partial n_{A,0}^S} = 0 \quad (1.3.28)$$

в силу соотношения Гиббса — Дюгема ($\partial \sigma_{SL} = 0$). Второе слагаемое в уравнении (1.3.23) равно нулю из-за пренебрежения сегрегацией в расплаве (изначальное предположение). Таким образом, соотношение (1.3.25a) приобретает вид

$$\mu_{A,0}^S - \mu_A^{S,bulk} - (\mu_{B,0}^S - \mu_B^{S,bulk}) = 0. \quad (1.3.29)$$

Термодинамические свойства твердых растворов $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ обычно выражают через химические потенциалы бинарных компонентов. Уравнение (1.3.29) легко приводится к этому привычному виду, если к нему прибавить выражение

$$\mu_{C,0}^S - \mu_C^{S,bulk} - (\mu_{C,0}^S - \mu_C^{S,bulk}) = 0 \quad (1.3.30)$$

и заметить, что по определению

$$\begin{aligned} \mu_A^{S,bulk} + \mu_C^{S,bulk} &= \mu_{AC}^{S,bulk}, & \mu_B^{S,bulk} + \mu_C^{S,bulk} &= \mu_{BC}^{S,bulk}, \\ \mu_{A,0}^S + \mu_{C,0}^S &= \mu_{AC}^{S,int}, & \mu_{B,0}^S + \mu_{C,0}^S &= \mu_{BC}^{S,int}. \end{aligned} \quad (1.3.31)$$

Переменные с индексом *int* обозначают величины на границе раздела фаз.

Таким образом, окончательно:

$$\mu_{AC}^{S,int} - \mu_{AC}^{S,bulk} - (\mu_{BC}^{S,int} - \mu_{BC}^{S,bulk}) = 0. \quad (1.3.32)$$

Аналогично, уравнение (1.3.256) принимает вид

$$\mu_{BC}^{S,int} - \mu_{BC}^{S,bulk} - (\mu_{BD}^{S,int} - \mu_{BD}^{S,bulk}) = 0. \quad (1.3.33)$$

Уравнения (1.3.32), (1.3.33) представляют собой систему двух уравнений относительно двух неизвестных концентраций в кристалле на границе с расплавом. Фазовую диаграмму, рассчитанную с использованием этих уравнений, авторы [237] назвали когерентной поверхностной фазовой диаграммой.

Термодинамически строгое выражение для поверхностного химического потенциала компонента в произвольной многокомпонентной системе получено в [239] и применительно к данному случаю представляется в виде

$$\mu_{AC}^{S,int} = \mu_{AC}^{S,0} - \int_{\sigma_{AC}}^{\sigma_q} \omega_{AC} d\sigma + RT \ln a_{AC}^{int}, \quad (1.3.34)$$

где $\mu_{AC}^{S,0}$ — химический потенциал чистого объемного кристалла *AC* при данной температуре; σ_{AC} — удельная свободная энергия Гиббса равновесной границы раздела чистый бинарный кристалл *AC* — бинарный расплав соответствующего состава; σ_q — удельная свободная энергия Гиббса границы четверной расплав — четверной кристалл; ω_{AC} — парциальная молярная площадь компонента *AC*; a_{AC}^{int} — коэффициент активности этого компонента в сегрегированном слое. Исходя из изначального предположения о том, что сегрегированный слой состоит из двух атомных слоев, выражение для a_{AC}^{int} принимает вид

$$\begin{aligned} RT \ln a_{AC}^{int} = & RT \ln x^{int} y^{int} + L_x \alpha_{12}^S y^{int} (1 - x^{int})^2 + \\ & + L_y \alpha_{34}^S x^{int} (1 - y^{int})^2 - L_C \alpha_C (1 - x^{int})(1 - y^{int}) + \\ & + M_x \alpha_{12}^S y(1 - x)^2 + M_y \alpha_{34}^S x(1 - y)^2 - \\ & - M_C \alpha_C (1 - x)(1 - y), \end{aligned} \quad (1.3.35)$$

где L_x — доля от полного числа ближайших соседей в *x*-подрешетке, лежащих на поверхностном слое (состав x^{int}); M_x — доля ближайших соседей в *x*-подрешетке, лежащих в подповерхностном слое (т. е.

в объеме с составом x); L_y , M_y , L_x и M_x — аналогичные величины для y -подрешетки и перекрестных членов. В рамках модели принято, что $L_C = M_C = L_x = L_y = 0,5$ и $M_x = M_y = 0,25$ для подложек с ориентацией $\{111\}$. Предполагается также, что энергии связей не меняются при переходе из объема в пограничный слой и поэтому всюду используются одни и те же энергии взаимообмена α_{12}^S и α_{34}^S .

Интеграл в уравнении (1.3.34) с физической точки зрения представляет суммарное изменение парциальной молярной площади бинарного компонента при изотермическом переходе от границы раздела бинарный кристалл — бинарный расплав к равновесной межфазной границе четверной твердый раствор — четырехкомпонентный расплав. Математически его можно представить в виде

$$\int_{\sigma_{AC}}^{\sigma_q} \omega_{AC} d\sigma = (\sigma_q - \sigma_{AC}) \omega_{AC}^{av}, \quad (1.3.36)$$

где ω_{AC}^{av} — некоторое среднее значение ω_{AC} .

Так как состав сегрегированного слоя (x^{int} , y^{int}) отличается от состава в объеме (x , y), то этот слой будет деформирован. Поэтому в правую часть уравнения (1.3.35) добавляется соответствующий член, описывающий влияние упругой деформации:

$$RT \ln \gamma_{AC}^{str, \text{int}} = \frac{N_0}{4} \left[a(x^{\text{int}}, y^{\text{int}}, T) \right]^3 \lambda_{hkl}(x^{\text{int}}, y^{\text{int}}, T) \times \\ \times \frac{[a(x^{\text{int}}, y^{\text{int}}) - a(x, y)][2a_{AC} - a(x^{\text{int}}, y^{\text{int}}) - a(x, y)]}{[a(x, y)]^2}. \quad (1.3.37)$$

Комбинация (1.3.34) и (1.3.36) дает общее выражение для поверхностного потенциала компонента AC :

$$\begin{aligned} \mu_{AC}^{S, \text{int}} = & \mu_{AC}^{S, 0} - (\sigma_q - \sigma_{AC}) \omega_{AC}^{av} + RT \ln \gamma_{AC}^{str, \text{int}} + \\ & + RT \ln x^{\text{int}} y^{\text{int}} + (1 - x^{\text{int}})^2 L_x \alpha_{12}^S(y^{\text{int}}) + \\ & + (1 - y^{\text{int}})^2 L_y \alpha_{34}^S(x^{\text{int}}) - L_C \alpha_C (1 - x^{\text{int}})(1 - y^{\text{int}}) + \\ & + (1 - x)^2 M_x \alpha_{12}^S(y) + (1 - y)^2 M_y \alpha_{34}^S(x) - \\ & - M_C \alpha_C (1 - x)(1 - y). \end{aligned} \quad (1.3.38)$$

Аналогичным образом находятся поверхностные химические потенциалы других компонентов BC и BD , входящих в формулы (1.3.32) и (1.3.33).

Почти все параметры, входящие в основные уравнения представленной модели, известны из литературы. В своих расчетах авторы [237] использовали термодинамические данные из [6, 25]. С учетом публикаций [240, 241] суммарная погрешность параметра α_C составила ± 2 ккал/моль, и он варьировался в этих пределах.

Оценку параметров модели и сопоставление расчетных данных с экспериментальными проводили из условия когерентного сопряжения кристаллических решеток всей структуры подложка — псевдоморфная пленка — сегрегированный слой. То есть независимо от состава средняя парциальная молярная поверхность всех бинарных компонентов одинакова и равна соответствующей молярной поверхности подложки (в данном случае $GaAs$):

$$\omega_{AC}^{av} = \omega_{BC}^{av} = \omega_{BD}^{av} = \omega_{SUBSTRATE}. \quad (1.3.39)$$

Вследствие (1.3.39) величина σ_q исключается из уравнений (1.3.33) и (1.3.34).

Для расчета свободных энергий межфазных границ σ_{SL} в бинарных системах было использовано уравнение Юнга:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta, \quad (1.3.40)$$

где σ_{SV} (σ_{SL}, σ_{LV}) — удельные свободные энергии Гиббса границ раздела кристалл — пар (кристалл — расплав, расплав — пар), а θ — краевой угол, образуемый каплей равновесного бинарного расплава с данной гранью бинарного кристалла. В качестве σ_{SV} были взяты теоретические оценки [242], считая, что данные относятся к комнатной температуре.

В таблице 1.3.2 приведены значения поверхностных энергий для разных граней кристаллов InP , GaP и $GaAs$ из [242] и полученные в [237] путем пересчета $\sigma_{SV}\{100\} = \sqrt{3}\sigma_{SV}\{111\}$ по модели обобщенных связей.

Температурная зависимость σ_{SV} учтена по уравнению

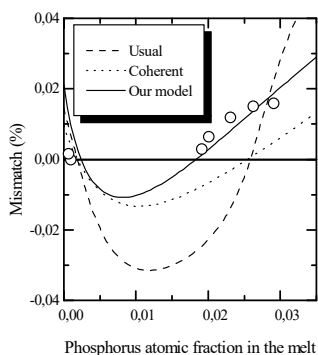
$$\omega_{ij}(T)\sigma_{SV}^{ij}(T) = \omega_{ij}(300)\sigma_{SV}^{ij}(300) - (T - 300)R, \quad (1.3.41)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Для поверхностных натяжений σ_{LV} использованы экспериментальные данные для чистого Ga и In [238].

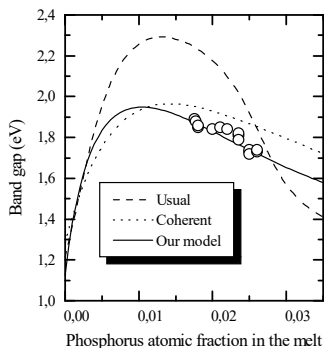
Таблица 1.3.2 — Поверхностные энергии для разных граней кристаллов *InP*, *GaP* и *GaAs*

Кристалл	Поверхностная энергия грани, мДжм ⁻²				
	{110} [242]	{111}α [242]	{111}β [242]	{100} α [237]	{100} β [237]
InP	1080	1090	800	1890	1390
GaP	1380	1240	950	2150	1645
GaAs	1230	1070	940	1850	1630

Результаты решения системы (1.3.32), (1.3.33) относительно неизвестных x^{int} и y^{int} для сечения поверхности ликвидус $X_{As}^L = X_{Ga}^L$ при $\sigma_{SL}^{InAs} - \sigma_{SL}^{GaAs} = 50$ мДж/м², $\sigma_{SL}^{GaAs} - \sigma_{SL}^{GaP} = -75$ мДж/м² и $\alpha_C = -2,7$ ккал/моль ($T = 1043$ К) показаны на рисунке 1.3.2 (в пересчете на ширину запрещенной зоны и параметр решетки выращенных слоев). Здесь же приведены кривые для обычной (объемной) и когерентной фазовых диаграмм. Как видно, предложенная модель [237] лучше описывает экспериментальные данные получения псевдоморфных гетероструктур $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ методом ЖФЭ.



a



б

Рис. 1.3.2 — Сравнение экспериментальных данных для рассогласования (*a*) и ширины запрещенной зоны (*б*) в различных моделях. Напряженные эпитаксиальные слои выращены из расплавов с $X_{As}^I = X_{Ga}^I$ при $T = 1043$ К.

Направление роста [111] в [237].

1.4.

АССОЦИИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ.

p - t - x РАВНОВЕСИЯ

В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ A^2B^6

Вопрос о применимости той или иной модели межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе для расчета фазовых равновесий в системе с химическим соединением по своей сути сводится к определению степени диссоциации компонентов расплава при температуре плавления соединения. Действительно, только при наличии информации о составе расплава можно оперировать теми или иными модельными представлениями для описания фазового состояния системы и, в конечном итоге, получить количественные данные о положениях линий солидуса и ликвидуса.

Прежде чем перейти к применению модели ассоциированных растворов для анализа фазовых равновесий в многокомпонентных системах A^2B^6 , представляется важным указать на некоторые особенности трактовки понятия «жидкофазный комплекс».

Модель ассоциированных растворов предполагает, что в конденсированной фазе при взаимодействии мономерных компонентов образуются достаточно устойчивые конфигурации атомов или молекул, время жизни которых, по крайней мере, на порядок больше периода их молекулярных (атомных) колебаний [15, 28]. Это означает, что выделенная нами частица гораздо чаще находится в окружении вполне определенных частиц-соседей, т. е. такая локальная система существует в течение своего времени жизни. Существование таких комплексов атомов обусловлено силами, которые, по крайней мере, на порядок больше, по сравнению с силами взаимодействия с другими частицами жидкой фазы. Для оценки укажем, что для большинства ассоциатов, образованных, например, водородными связями, время жизни колеблется в пределах 10^{-11} – 10^{-5} с. При этом нижний предел времени наиболее типичен для небольших комплексов сферической формы, а верхний — соответствует сложным циклическим ассоциатам, типа кристаллогидратов органических кислот.

В случае ассоциированного раствора силы взаимодействия между мономерами и ассоциатами являются чисто Ван-дер-Ваальсовскими. Очевидно, что энергия таких взаимодействий значительно меньше энергии образования самих комплексов. Таким образом, можно утверждать, что в ассоциированном растворе величина от-

клонения в поведении системы от предсказываемого теорией идеального раствора, связана с образованием комплексов. Формально такой подход исключает из рассмотрения сильное внутрикмплексное взаимодействие при расчетах энергии смещения раствора. При этом слабое взаимодействие между самими комплексами или комплексами и мономерами может описываться представлениями модели простых растворов в том или ином приближении. Корректность подобных допущений базируется на том простом факте, что свойства раствора, состоящего из слабо взаимодействующих между собой мономеров и комплексов, мало отличаются от свойств соответствующего идеального раствора.

Наиболее полно и последовательно вопрос о применимости модели ассоциированных растворов для описания фазовых равновесий в системах A^2B^6 рассмотрен в работах [192–193]. Весомое доказательство справедливости применения подобного приближения связано с анализом кривизны линии ликвидуса системы в окрестностях температуры плавления [15, 28]. В [28] показано, что при слабой диссоциации соединения на компоненты при плавлении, кривые ликвидуса и солидуса должны характеризоваться острым (сингулярным) максимумом. Математически такой эффект определяет равенство нулю значений радиусов кривизны кривых фазовых равновесий при этой температуре. По мере увеличения степени диссоциации линии равновесий выполаживаются, и, если диссоциация полная, то оба максимума, как ликвидуса, так и солидуса, становятся пологими. Экспериментальные данные о форме линий ликвидуса систем A^2B^6 (рис. 1.4.1) показывают, что они характеризуются резким максимумом и, следовательно, степень диссоциации их расплавов достаточно низка. Такой ликвидус может быть описан только с применением модели ассоциированных растворов. Отмеченное обстоятельство было использовано в работах [189–193] при обосновании применения указанной модели строения расплава.

На факт, подтверждающий низкую степень диссоциации компонентов в расплаве, указывает и наличие существенной асимметрии ликвидуса относительно экваторного состава расплава в областях диаграммы состояния, обогащенных металлическим и металлоидным компонентами (указанные особенности все отчетливее проявляются в ряду от $HgTe$ через $CdTe$ к $ZnTe$, рис. 1.4.1).

Основным термодинамическим допущением при применении модели ассоциированных растворов к описанию взаимодействия

компонентов фаз в указанных системах служило предположение о наличии в бинарной жидкой фазе одного ассоциата, а относительно слабое взаимодействие между ассоциатом и свободными атомами основного вещества описывалось при помощи субрегулярной модели растворов в различных ее модификациях [189–193]. Из соображений симметрии состава комплекса (один атом компонента A связан с одним атомом компонента B) ясно, что наличие в расплаве только ассоциата состава AB не приведет к асимметричной форме линий ликвидуса такой системы. Возможным способом описания асимметричного ликвидуса, соответствующего эксперименту, по мнению авторов [194, 195], стало использование субрегулярной модели взаимодействия комплекса с мономерами в расплаве.

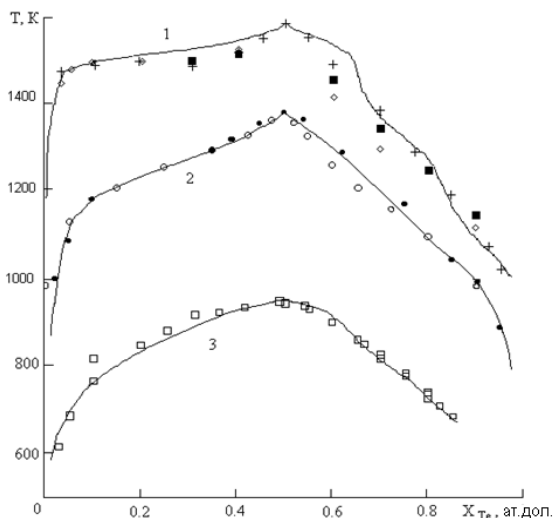


Рис. 1.4.1 — Ликвидусы систем $Zn-Te$ (1), $Cd-Te$ (2), $Hg-Te$ (3). +, $\diamond$, $\square$ — данные различных авторов по ликвидусу системы $Zn-Te$ из [5]; $\circ$, $\square$ — данные различных авторов по ликвидусу систем $Cd-Te$, $Hg-Te$ из [192, 193].

Как известно, именно модель субрегулярного раствора предполагает зависимость энергии смешения компонентов от состава фазы, что, в свою очередь, отражается на симметрии расчетных линий фазового равновесия относительно эквиатомного состава расплава.

Использование в расчетах модели регулярных растворов приводит к симметрично расположенным относительно эквиаомного состава линиям ликвидуса [15, 28, 192]. Поэтому использование приближения для расчетов значений избыточных энергий смешения компонентов, зависящих от состава фаз, является принципиальным. Такой подход привел к успешному теоретическому описанию диаграмм состояния целого ряда бинарных и тройных систем A^2B^6 авторами [194–195]. При этом хорошее соответствие эксперименту достигалось не только введением зависящих от концентраций параметров смешения компонентов [192–193], но даже допускалось существование различных термодинамических функций для описания состояния многокомпонентного расплава в различных концентрационных треугольниках многомерной диаграммы составов при выполнении ее сингулярной полиэдрации. Последний подход представляется неубедительным способом описания состояния жидкой фазы, в котором при определенных концентрациях возникают разрывы в ее термодинамических функциях, ибо это нарушает принцип непрерывности Н. С. Курнакова. Действительно, трудно допустить, что в реальных условиях существования одной фазы при непрерывном изменении ее состава ее же термодинамические функции поведут себя таким образом.

Среди рассматриваемых систем ликвидус системы $Zn-Te$ (см. рис. 1.4.1) обладает наибольшей асимметрией относительно эквиаомного состава расплава. Для этой системы наиболее отчетливо должен проявляться формализм использования субрегулярного приближения для достижения несимметричной формы расчетного ликвидуса системы. Это утверждение, по нашему мнению, может быть проиллюстрировано результатами работы [193], где достигнуто успешное описание $p-t-x$ равновесий в системе $Zn-Te$. Авторы [193] предположили существование в жидкой фазе системы одного простейшего комплекса $ZnTe$ и, уточнив параметры взаимодействия между свободными компонентами материала и комплексом, добились хорошего соответствия расчетов экспериментам. В то же время расчет параметров использованной модели для предельного случая бесконечно разбавленных растворов по методике самих же авторов [193] для температуры 1500 К показывает, что величина энергии смешения, в частности комплекса $ZnTe$ со свободным цинком, оказывается соизмеримой со свободной энергией образования самого комплекса, а сама величина этого параметра находится на уровне

$\approx 3 \cdot R \cdot T$ (R — газовая постоянная), что достаточно много. Укажем также, что коэффициенты активности, рассчитанные согласно [196], значительно отличаются от единицы. Так, для коэффициента активности теллура при 1500 К имеем $\gamma_{Te}^0 \approx 0,17$. С понижением температуры в системе величина коэффициента активности станет еще меньше, и ситуация с обоснованностью применения регулярного приближения еще более обострится. Отметим [15, 28], что модель регулярных растворов применима, когда отклонение системы от состояния, предполагаемого моделью идеальных растворов, не слишком велико и не превышает единиц $R \cdot T$. Можно предположить, что столь значительная величина избыточной энергии смешения, которая потребовалась для получения соответствия расчетов эксперименту, явилась следствием проявления еще не учтенных в модели [196] взаимодействий. Такое взаимодействие, в частности, может быть связано с существованием в расплаве комплексов более сложного состава. Указанная ситуация стимулирует совершенствование модели ассоциированных растворов с переходом к модели, которая предполагает присутствие в жидкой фазе целого набора комплексов различного состава. По сути это означает переход к модели полиассоциированных растворов (ПАР) при описании фазовых равновесий в системах A^2B^6 .

Соединения класса A^2B^6 включают сильно летучие компоненты, каждый из которых ответственен за интенсивное взаимодействие компонентов расплава с газовой фазой и значительное давление паров каждого из компонентов при высоких температурах. Такая ситуация не позволяет игнорировать состояние газовой фазы как при синтезе материалов, так и при обосновании выбора параметров термодинамической модели для расчета фазовых равновесий. Применение модели ассоциированной жидкой фазы также позволило снять принципиальное противоречие при описании состояния газовой фазы в этих системах полупроводников. Действительно, если допустить, что связанные в ассоциаты атомы не отвечают за величину давления в системе, и концентрация таких комплексов велика, а давление определяется только свободными атомами, а не ассоциатами, то общее расчетное давление паров компонентов может быть и очень незначительным, т. е. близким к наблюдаемым экспериментально. Поэтому такая модель позволяла объяснить незначительное общее давление летучих компонентов над расплавом по сравнению

с давлением, рассчитанным в приближении полной диссоциации соединения при плавлении.

Подобная ситуация в описании фазовых равновесий имеет место и в оксидных системах, кристаллизующихся в структуру шпинели. К примеру, для диаграмм состояния систем $Fe-O$, $Mn-O$, $Mn-Fe-O$ [192–193] присущи такие же особенности, которые отмечены выше для полупроводников A^2B^6 . Последнее означает, что, например, в системе $Fe-O$ парциальное давление кислорода при температуре конгруэнтного плавления равно 0,056 атм, тогда как общее, валовое содержание кислорода в расплаве равно 4/7 ат. дол. Применяя законы Рауля и Генри для оценки величины давления, получаем давление кислорода при полной диссоциации компонентов в расплаве на уровне тысяч атмосфер. Это принципиально противоречит имеющимся экспериментальным результатам. Такая ситуация, как и ранее, может быть объяснена сильным взаимодействием кислорода с атомами железа, которое при термодинамическом описании можно учесть, рассматривая расплав состоящий из набора ассоциатов и свободных атомов компонентов.

Представления о мультикомплексном термодинамическом строении расплава позволяет уйти от формального подхода, использующего степенные разложения при расчетах коэффициентов активности компонентов в модели субрегулярных растворов, когда параметры таких рядов трудно физически интерпретируются [15, 28]. В то же время, если параметры температурных зависимостей констант образования жидкофазовых ассоциатов различны, то при изменении температуры их концентрации будут изменяться по-разному. Это должно проявляться в виде концентрационной зависимости энергии смешения в соответствии с моделью субрегулярного раствора, а наличие комплексов разного состава в разных концентрационных областях диаграммы состояния должно отразиться на симметрии диаграммы состояния относительно эквиатомного состава расплава.

В рамках модели ПАР параметры комплексообразования в расплаве будут едиными для всего концентрационного диапазона и непрерывными функциями только температуры, а положение ликвидуса будет являться отражением конкурентного действия на его форму концентрации ассоциатов, преобладающих при заданной температуре. Такое конкурентное действие комплексов позволяет описывать сложные линии равновесия, когда в каждой части диаграммы состо-

яния их формы определяет заданный состав. В этом видится перспектива использования модели ПАР для моделирования состояния жидкой фазы по сравнению с субрегулярной моделью раствора.

Положительной стороной такого подхода следует признать возможность использования параметров модели, которые найдены по данным исходных бинарных систем, для последующего анализа фазовых равновесий в многокомпонентных системах без их корректировок.

1.4.1. ТЕРМОДИНАМИКА МОДЕЛИ ПОЛИАССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Термодинамическая модель жидкой фазы с несколькими комплексами разного состава была рассмотрена И. Пригожиным в [15]. С учетом того, что между атомами смешиваемых веществ действуют значительные силы притяжения, которые приводят к образованию ассоциатов, были получены основные математические выражения, связывающие концентрации ассоциатов, параметры их образования с общим содержанием компонентов и основными термодинамическими функциями раствора.

Под сильным взаимодействием в [15] понимается такое взаимодействие, для описания которого в модели регулярного раствора необходимо использовать много большие, по сравнению с $R \cdot T$, отрицательные значения параметра взаимодействия, который был определен в модели регулярных растворов. Выделяя в жидкой фазе такие сильно связанные частицы как ассоциаты, в [15] полагали, что это частицы, время жизни которых много больше времени жизни свободных исходных частиц. Такое допущение снимает часто возникающий вопрос о возможности экспериментального обнаружения комплексов того или иного состава. Иными словами, предполагаемое наличие комплексов определенного состава лишь термодинамическая модель, которая отражает сложный характер взаимодействия компонентов в расплаве.

Согласно модели ПАР для бинарной системы $A-B$ взаимосвязи между концентрацией комплексов состава $A_p B_q$ в расплаве и общим содержанием компонента записываются в виде [15, 192–193]:

$$X_{AG} - \sum_{p=1} \sum_{q=0} p x_{A_p B_q} = 0; \quad (1.4.1)$$

$$X_B G - \sum_{p=0} \sum_{q=1} q x_{A_p B_q} = 0;$$

$$G = 1 + \sum_{p=0} \sum_{q=0} (p+q-1) x_{A_p B_q},$$

где X_A, X_B — атомная доля металлического и металлоидного компонента расплава (валовое содержание компонентов в расплаве); $x_{A_p B_q}$ — мольная доля комплекса состава $A_p B_q$. Индексы p и q указывают состав комплекса.

Для квазихимической реакции образования жидкофазовых ассоциатов справедливо следующее уравнение равновесия:

$$\frac{x_A^p x_B^q}{x_{A_p B_q}} = K_{pq}(T), \quad (1.4.2)$$

где K_{pq} — константа диссоциации комплекса состава $A_p B_q$.

Согласно модели ПАР, T - x фазовое равновесие в бинарной системе A - B описывается следующим уравнением [15, 25, 192]:

$$\Delta S_{AB}^F (T_{AB}^F - T) / RT + \ln\left(\frac{x_A \cdot x_B}{x_A^{Sl} \cdot x_B^{Sl}}\right) = 0, \quad (1.4.3)$$

где $\Delta S_{AB}^F, T_{AB}^F$ — энтропия и температура плавления соединения AB ; x_A, x_B — концентрации свободных, неассоциированных атомов компонента A и B ; индекс Sl обозначает жидкую фазу стехиометрического состава.

Представленное уравнение отличается от приведенного в [194–195] пренебрежением компонентой, который содержит двойной ин-

теграл вида $\int_T^{T^F} dT'' \int_{T^F}^{T''} \frac{\Delta C_P}{T'} dT'$, где $\Delta C_3 = C_A^L + C_B^L - C_{AB}^S$; C_i — мольная теплоемкость компонентов в жидкой фазе и соединения. Этот интеграл учитывает различие мольных теплоемкостей исходных и конечных компонентов в жидкой и твердой фазах в соответствии с химической реакцией образования материала:

$$A(l) + B(l) = AB(s). \quad (1.4.4)$$

Прямые расчеты [192, 193] с использованием термодинамических свойств индивидуальных веществ для всех рассматриваемых систем показали, что величина этой компоненты уравнения пренебрежимо мала по сравнению с его первым членом. Это позволило в последующих расчетах фазовых равновесий не учитывать этот вклад

в общий энергетический баланс систем. Таким образом, по своей форме уравнение (1.4.3) совпадает с уравнением Виланда (1.3.1), (1.3.3).

В [15] показано, что все находящиеся в расплаве комплексы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом и одновременно с контактирующими фазами. Поэтому необязательно при расчетах T - x равновесий по формуле (1.4.3) использовать уравнение химического равновесий вида (1.4.4). Образование твердой фазы может быть описано и иными химическими уравнениями, использующими другие комбинации ассоциатов. В качестве примера можно указать, что для образования теллурида кадмия, кроме реакции $Cd(l) + Te(l) = CdTe(s)$, фазовые равновесия твердое — расплав можно описать и реакцией: $CdTe(l) = CdTe(s)$. Очевидно, что результаты расчетов при записи уравнений с использованием разных химических реакций окажутся теми же. Однако для этого в уравнении (1.4.3) нужно осуществить переход на новые, соответствующие иной реакции образования, величины x_i^{Sl} . В наших расчетах предпочтение тем или иным реакциям образования твердой фазы и соответственно использование конкретных x_i^{Sl} отдавалось только, исходя из упрощения математического обеспечения решаемых уравнений. В то же время в любом случае величины x_i^{Sl} должны быть рассчитаны по уравнениям баланса вещества (1.4.1), когда общее содержание компонентов в расплаве соответствует составу стехиометрической твердой фазы.

Формулы (1.4.2), (1.4.3) записаны через концентрации компонентов расплава, т. е. в них предполагается, что расплав ассоциатов является идеальным. Хотя на данном этапе анализа такое допущение представляется несколько преждевременным, все же дальнейшие расчеты показали, что в рассматриваемых системах идеального приближения вполне достаточно для описания состояния жидкой фазы. Тогда в (1.4.1) для соединений A^2B^6 следует положить: $X_A^{Sl} = X_B^{Sl} = 0,5$ ат. дол.

Для расчета парциальных давлений паров компонентов над расплавом предполагалось, что давления паров в системе определяется только свободными, неассоциированными атомами цинка и теллура. Тогда в соответствии с законами Рауля и Генри оценки этих параметров равновесия могут быть выполнены по формулам:

$$p_A = x_A p_A^0(T); \quad p_{Te_2} = x_{Te}^2 p_{Te_2}^0(T), \quad (1.4.5)$$

где $p_A^0(T)$, $p_{Te_2}^0(T)$ — давления насыщенных паров чистого компонента A (Zn , Cd , Hg) и Te_2 при заданной температуре. В последнем выражении учтено, что теллур в газовой фазе находится в основном в двухатомном состоянии [192–196].

Необходимо отметить, что в целом рассматриваемые расплавы не являются идеальными растворами исходных компонентов, так как в них присутствуют относительно стабильные комплексы. Термин идеального взаимодействия используется только к описанию энергии смешения между ассоциатами. Поэтому расчет давления паров над расплавом с таким неидеальным строением предполагает использование именно законов Рауля и Генри.

Таким образом, совокупность выражений (1.4.1)–(1.4.4) полностью описывает p – t – x равновесия в рассматриваемых двухкомпонентных системах в рамках модели ПАР. Необходимые для количественного анализа данные по температуре и энтропии плавления соединений $ZnTe$, $CdTe$, $HgTe$ представлены в таблице 1.4.1.

Таблица 1.4.1 — Температуры и энтропии плавления соединений A^2B^6

Соединение	$ZnTe$ [190, 191, 192]	$CdTe$ [192, 193, 195]	$HgTe$ [192, 193, 195]
T^F , К	1563	1365,1	943,1
ΔS^F , Дж/(моль К)	44,26	36,81	38,69

Данные по давлению насыщенного пара чистого цинка, кадмия, ртути, теллура и кислорода при высоких температурах заимствованы из [191, 192] и рассчитываются по следующим выражениям:

$$\lg p_{Cd}^0(atm.) = -\frac{5317}{T} + 5,119; \quad T > 594 \text{ К};$$

$$\lg p_{Hg}^0(atm.) = -\frac{3099}{T} + 4,920; \quad p > 0,1 \text{ atm.}$$

$$\lg p_{Zn}^0(atm.) = 12,301 - \frac{6967}{T} - 2,162 \lg T + 2,298 \cdot 10^{-4} \cdot T;$$

$$\lg p_{Te_2}^0 (atm.) = -\frac{5960,2}{T} + 4,7191; \quad T > 723 \text{ К.}$$

Данные таблицы 1.4.1 по параметрам плавления соединений A^2B^6 , как и данные по давлениям паров компонентов этих материалов, представляются вполне надежными. Они с успехом в рамках иных термодинамических представлений [195, 196] применялись для анализа состояния фаз в рассматриваемых системах.

Наиболее важной и принципиальной задачей при применении модели ПАР для описания фазовых равновесий является обоснование ассоциативного состава расплава. Как правило, составы ассоциатов повторяли составы соединений, которые образуются в данной системе, хотя для ряда систем для достижения соответствия расчетов эксперименту необходимо было использовать и комплексы иных составов. Разработанные вычислительные программы позволяли осуществлять моделирование фазовых равновесий в предположении существования комплексов с самыми разнообразными составами.

В настоящей работе обоснованием существования того или иного комплекса и/или их содержания в жидкой фазе служила возможность путем вариации их констант диссоциации расположить расчетные зависимости по фазовым равновесиям вблизи экспериментальных данных. При некорректном выборе составов ассоциатов результаты расчетов находились в существенном противоречии с экспериментальными данными.

Параметры диссоциации комплексов различного состава: их величины и температурные зависимости находились в соответствии с моделью ПАР путем обработки экспериментальных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах. Перед обсуждением результатов численного анализа фазовых равновесий необходимо отметить следующую особенность системы уравнений (1.4.1)–(1.4.4). Она связана с поиском концентраций ассоциатов в жидкой фазе стехиометрического состава, т. е. параметров x_i^{SI} в формуле (1.4.3). Как уже отмечалось, эти величины определяются, в предположении, что в выражении (1.4.1) общее содержание компонентов в расплаве соответствует стехиометрическому для каждого набора значений K_{pq} . Иными словами, любая вариация констант диссоциации любого комплекса требует корректировки значений x_i^{SI} . Это обстоятельство делает расчетные процедуры поиска положений лик-

видуса и соответствующих констант диссоциации достаточно громоздкими и трудоемкими.

В то же время рассматриваемые параметры x_i^{Sl} находятся в тесной связи с давлениями паров компонентов над расплавом стехиометрического состава при температуре плавления соединения. Такое ограничение существенно упрощает общую процедуру поиска, так как сужает диапазон изменения x_i^{Sl} и, в окончательном виде, эти переменные ограниченно зависят от K_{pq} . Последнее свойство системы уравнений (1.4.1)–(1.4.4) было использовано при окончательном выборе зависимостей $K_{pq}(T)$.

Выше на основе физических представлений были сформулированы качественные требования к виду возможной температурной зависимости констант диссоциации. При окончательном их выборе при обработке экспериментальных данных по ликвидусу и давлению паров в системах применялся метод наименьших квадратов, когда минимизировалась сумма квадратов разницы невязок между экспериментальными и расчетными значениями по температурам ликвидуса и давлениям паров в системах. Однако, если в результате применения метода наименьших квадратов обнаруживали противоречия с физико-химическими принципами обоснования вида искомых температурных зависимостей, приоритет отдавали последним (физико-химическим), даже в ущерб точности описания экспериментов.

Высказанные соображения легли в основу использованной методики поиска параметров модели ПАР и анализа фазовых равновесий в полупроводниковых системах A^2B^6 . Укажем также, что впервые эффективность применения модели ПАР была продемонстрирована нами в [197] при описании p – T – x равновесий в области шпинелеобразования системы Fe – O .

1.4.2.

СИСТЕМЫ Hg – Te , Cd – Te и Zn – Te

Экспериментально p – T – x диаграммы состояния бинарных систем Cd – Te , Hg – Te и Zn – Te исследованы достаточно полно практически во всем концентрационном и температурном диапазоне. Это позволяет оценить эффективность использования модели ПАР для теоретического построения диаграмм состояния этих систем.

При поиске термодинамических параметров модели ПАР приоритет был отдан сохранению физического содержания модели, даже в ущерб точности описания экспериментальных данных. Представляется очевидным, что максимальная концентрация комплекса выбранного состава будет достигаться в расплаве, валовой (общий) состав которого соответствует наиболее предпочтительными концентрационным условиям его образования. Это означает, что комплекс эквиатомного состава ATe будет содержаться в наибольшем количестве в расплаве с соотношением атомов металла и теллура — 1:1, комплекс состава A_2Te — в жидкой фазе с соотношением атомов 2:1, что соответствует обогащенной металлом части диаграммы состояния, а комплекс состава ATe_2 окажет наибольшее влияние на положение ликвидуса в расплаве с отношением атомов в 1:2, что соответствует обогащенной металлоидным компонентом части диаграммы состояния. Поэтому введение в модель предположения о существовании таких комплексов в жидкой фазе, когда величины их констант диссоциации различны, открывает возможность управлять положением моделируемого ликвидуса в соответствующих температурно-концентрационных интервалах и добиваться в них соответствия расчетов эксперименту. Предварительные расчеты показали, что предположение о наличии в жидкой фазе простейшего ассоциата ATe и комплексов A_2Te , ATe_2 дает возможность вполне удовлетворительно описать ликвидус системы $Hg-Te$. Среди рассматриваемых систем форма ликвидуса системы $Hg-Te$ свидетельствует о наименьшей тенденции к комплексообразованию в жидкой фазе. Действительно, для этого материала асимметрия формы ликвидуса относительно эквиатомного состава проявляется в меньшей степени, а на его ликвидусе в окрестности температуры плавления соединения практически отсутствует острый сингулярный максимум. Напомним, что важнейшим доказательством сильной тенденции к комплексообразованию в расплаве является наличие резкого сингулярного максимума в окрестности температуры конгруэнтного плавления соединения [15, 28].

В то же время при обработке данных по диаграммам состояния систем $Cd-Te$ и $Zn-Te$ обнаружено, что присутствия только указанных комплексов в модели недостаточно для удовлетворительного описания их ликвидусов. Наибольшее отклонение расчетных и экспериментальных данных наблюдалось в области диаграммы состояния с составом $X_{Te} = 0,6-0,8$ мол. дол. При этом даже значительными

вариациями констант диссоциации комплексов, указанных выше составов, добиться расположения расчетных зависимостей вблизи экспериментальных данных не удавалось. В рамках используемой модели единственная возможность решить задачу связывается с предположением о наличии в системе комплекса состава A_2Te_3 . Именно в указанном концентрационном интервале реализуются наиболее благоприятные условия образования подобного комплекса. При этом необходимость рассмотрения в анализе комплексов указанного состава наиболее отчетливо проявилась, как и следовало ожидать, при описании ликвидуса системы $Zn-Te$. В качестве косвенного доказательства существования даже в расплаве системы $Hg-Te$, по крайней мере, двух комплексов состава $HgTe$ и Hg_2Te_3 можно признать тот факт, что смоделировать экспериментальные результаты по зависимости мольного объема расплава от температуры и состава невозможно без привлечения к рассмотрению в жидкой фазе двух указанных комплексов [192, 193]. Таким образом, прогностический расчет показал, что реализация модели ПАР для описания фазовых равновесий в системах A^2B^6 возможна только с предположением наличия в расплаве комплексов следующих составов: ATe , A_2Te_3 , ATE_2 и A_2Te . Именно этот перечень ассоциатов и стал основой для реализации модели ПАР при описании фазовых равновесий в системах A^2B^6 . Необходимо отметить, что одним из аргументов против указанного ассоциативного состава расплава рассматриваемых систем используют утверждение о том, что в этих системах отсутствуют твердые фазы указанных составов. Однако в модели ПАР комплекс является отражением наличия относительно сильного взаимодействия между атомами, из которого он образуется. Это одна из возможных моделей строения жидкой фазы, и требовать в рамках ее применения реальности существования таких образований не только в твердой фазе, но и в расплаве представляется необоснованным [15].

На следующем этапе анализа осуществляли поиск интервала значений констант диссоциации каждого из комплексов и соответствующим им величин x_i^{Sl} при температуре плавления каждого из соединений. Основой для таких расчетов служили экспериментальные данные по давлению компонентов соединений при температуре плавления. Такие данные для систем $Hg-Te$ и $Cd-Te$ в литературе имеются, и поставленная задача непосредственно решается в соответствии с формулами (1.4.1), (1.4.2), полагая в них $X_{Te} = X_A = 0,5$ ат. дол. Однако поставленная в таком виде задача описания эксперимен-

тальных данных по давлению компонентов не является однозначной. Действительно, ее можно решить, используя целый набор значений констант диссоциации для каждого из четырех рассматриваемых комплексов. Поэтому эта процедура также давала возможность найти только интервалы значений констант диссоциации, которые обеспечивают описание экспериментальных данных по давлению компонентов при этих условиях. Дальнейшая минимизация квадрата отклонения расчетных зависимостей по температуре ликвидуса и давлению компонентов позволила получить температурные зависимости констант диссоциации для всех рассматриваемых комплексов (табл. 1.4.2). С их использованием были выполнены расчеты ликвидусов и давлений паров для систем $Hg-Te$, $Cd-Te$ и $Zn-Te$. Результаты расчетов ликвидусов представлены на рисунке 1.4.1, а данные по давлениям компонентов в указанных условиях — на рисунках 1.4.2, 1.4.3. Достигнутое соответствие расчетных и экспериментальных данных позволяет говорить об адекватности модели ПАР для анализа фазовых равновесий в бинарных полупроводниковых системах A^2B^6 .

$$\alpha_{CdTe-HgTe}^S = 9705 - 13,30 \cdot T \text{ (Дж/моль);}$$

$$\alpha_{ZnTe-CdTe}^S = 17\,230 - 14,83 \cdot T \text{ (Дж/моль).}$$

Таблица 1.4.2 — Температурные зависимости констант диссоциации комплексов $K_{nm} = \exp(A - B/T + C/T^2)$ и параметры взаимодействия в твердой фазе α^S для тройных систем $Zn-Cd-Te$ и $Cd-Hg-Te$

Комплекс	A	B, K	C, K^2
$ZnTe$	1551,2	$4,759 \cdot 10^6$	$3,641 \cdot 10^9$
Zn_2Te	1169,5	$3,712 \cdot 10^6$	$2,929 \cdot 10^9$
Zn_2Te_3	106,0	$3,30 \cdot 10^5$	$2,337 \cdot 10^8$
$ZnTe_2$	32,45	$8,753 \cdot 10^4$	$5,09 \cdot 10^7$
$CdTe$	78,25	$2,289 \cdot 10^5$	$1,554 \cdot 10^8$
Cd_2Te	-3,91	0	0
Cd_2Te_3	120,5	$3,12 \cdot 10^5$	$1,817 \cdot 10^8$
$CdTe_2$	5,56	$1,828 \cdot 10^4$	$7,314 \cdot 10^6$
$HgTe$	-7,372	$5,591 \cdot 10^3$	0
Hg_2Te	-0,51	0	0

Комплекс	A	B, K	C, K^2
Hg_2Te_3	76,25	$1,359 \cdot 10^5$	$5,641 \cdot 10^7$
$HgTe_2$	53,99	$8,00 \cdot 10^4$	$2,809 \cdot 10^7$
$ZnCdTe$	-24,246	$-2,422 \cdot 10^4$	0
$ZnCdTe_3$	-12,321	$1,196 \cdot 10^4$	$1,236 \cdot 10^7$
$CdHgTe$	-5,52	$-5,0 \cdot 10^3$	0
$CdHgTe_3$	-7,02	$2,653 \cdot 10^3$	0

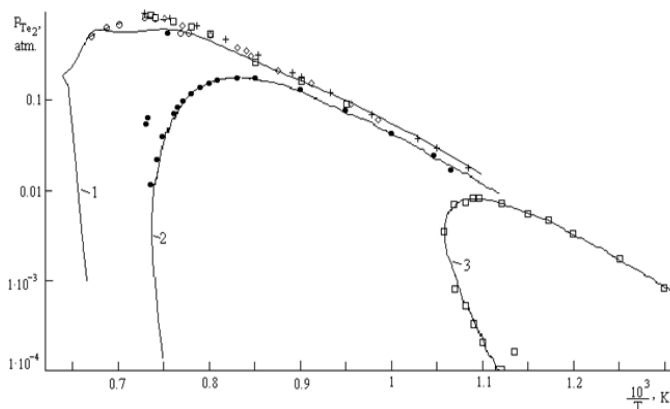


Рис. 1.4.2 — Давление паров теллура над насыщенными расплавами систем $Zn-Te$ (1), $Cd-Te$ (2), $Hg-Te$ (3).

1–3 — расчет в соответствии с моделью ПАР.

Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193].

Ранее отмечали, что наибольшие трудности в применении модели ПАР для описания фазовых равновесий наблюдались для системы $Zn-Te$, тогда как соответствие расчетных и экспериментальных результатов по $p-T-x$ равновесиям в системах $Hg-Te$ и $Cd-Te$ существенно выше. Однако из общей тенденции несколько выпадают расчетные данные по зависимости давления паров ртути от температуры для обогащенной теллуром части диаграммы состояния системы $Hg-Te$ (рис. 1.4.3). Согласно полученным результатам расчетная температурная зависимость давления паров отличается от экспериментальных данных в среднем на 10–15 К.

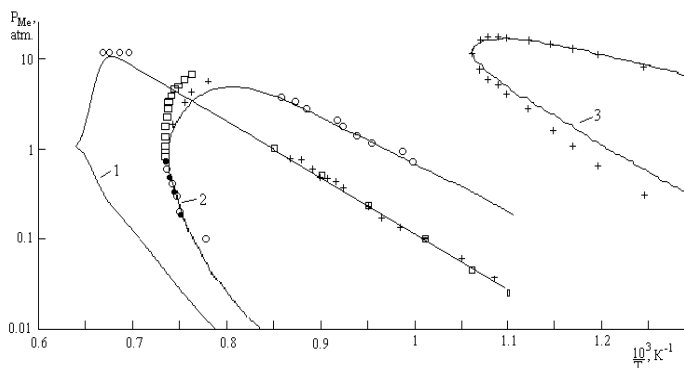


Рис. 1.4.3 — Давление паров цинка (1), кадмия (2) и ртути (3) над насыщенными расплавами систем $Zn-Te$, $Cd-Te$, $Hg-Te$.
1–3 — расчет в соответствии с моделью ПАР.

Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193].

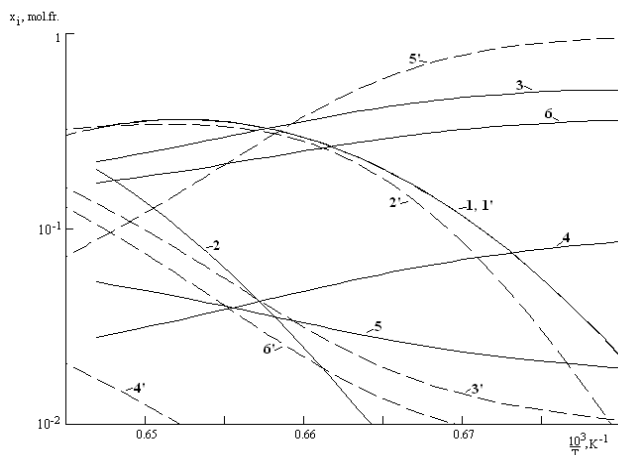


Рис. 1.4.4 — Температурные зависимости концентрации ассоциатов вдоль ликвидуса системы $Zn-Te$. 1 — $ZnTe$; 2 — Zn_2Te ; 3 — Zn_3Te_2 ; 4 — $ZnTe_2$; 5, 6 — концентрации свободных атомов цинка и теллура соответственно. Штрих у номера зависимости и штриховые линии означают обогащенную цинком часть диаграммы состояния [192, 193].

На рисунке 1.4.4 представлены зависимости концентраций ассоциатов от температуры вдоль линии трехфазного равновесия системы $Zn-Te$. Для этой системы форма ликвидуса оказывается наиболее сложной. Это подтверждает существенная вариабельность концентрации комплексов с изменением температуры расплава. При этом наиболее сложная картина имеет место при температурах, близких к температуре плавления соединения ($10^3/T \leq 0,66 \text{ K}^{-1}$). Вблизи температуры плавления соединения значение концентраций комплексов становятся близкими и идентифицировать ассоциат, который за счет своего высокого содержания в расплаве играет основную роль в положении ликвидуса системы, практически невозможно. Видимо, это и стало причиной того, что вблизи температуры плавления соединения в обогащенной теллуром части диаграммы состояния возникали наибольшие математические трудности при расчете констант диссоциации, а погрешность в описании ликвидуса системы достигала максимума.

Представленные данные не противоречат высказанному в первой части работы предположению о возрастании концентрации многоатомных ассоциатов с понижением температуры. Это отчетливо иллюстрируется, например, взаимным расположением температурных зависимостей концентрации комплексов $ZnTe$ (линия 1 на рис. 1.4.4), Zn_2Te_3 (3) и $ZnTe_2$ (4) в обогащенной теллуром части диаграммы состояния. Из расчетов следует уменьшение концентрации ассоциата $ZnTe$ при росте концентраций многоатомных ассоциатов Zn_2Te_3 и $ZnTe_2$ с понижением температуры. Это соответствует тому, что с понижением температуры форму ликвидуса начинают определять концентрации более сложных трехатомных комплексов.

1.4.3.

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ $Cd-Hg-Te$ и $Zn-Cd-Te$

Наличие двух металлических компонентов в жидкой фазе предполагает появление характерных только для тройных систем новых видов ассоциатов. Именно эти ассоциаты должны отвечать за появление характерных для трехкомпонентной жидкой фазы эффектов смешения. Следуя апробированному на бинарных системах ассоциативному составу расплава, и в приближении, когда в расплавах A^2B^6 содержатся комплексы вида A_2Te_3 и A_2Te , можно допустить наличие в трехкомпонентных расплавах рассматриваемых

систем следующих ассоциатов: $CdHgTe_3$ и $CdHgTe$ или $ZnCdTe_3$ и $ZnCdTe$. При этом для расчета равновесных концентраций всех ассоциатов в трехкомпонентном расплаве использовали константы диссоциации, определенные в бинарных системах.

Согласно методу квазихимических реакций для образования указанных комплексов в тройных полупроводниковых системах, следует записать:

$$K_{AA'Te_3}(T) = x_A \cdot x_{A'} \cdot x_{Te}^3 / x_{AA'Te_3};$$

$$K_{AA'Te}(T) = x_A \cdot x_{A'} \cdot x_{Te} / x_{AA'Te},$$
(1.4.6)

где $x_{AA'Te_3}$, $x_{AA'Te}$ и $K_{AA'Te_3}(T)$, $K_{AA'Te}(T)$ — концентрация комплексов $CdHgTe_3$ и $ZnCdTe_3$, а также $CdHgTe$ и $ZnCdTe$ в соответствующих расплавах и их константы диссоциации.

Уравнения баланса вещества в трехкомпонентной жидкой фазе, например системы $Cd-Hg-Te$, при наличии всех перечисленных ранее комплексов, характерных для исходных бинарных систем, и с учетом ассоциатов $CdHgTe_3$, $CdHgTe$ принимают вид [192, 193]:

$$\begin{aligned} &X_{Cd}G - x_{CdTe} - x_{CdTe_2} - 2 \cdot (x_{Cd_2Te_3} + x_{Cd_2Te}) - \\ &\quad - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_3} - x_{Cd} = 0; \\ &X_{Hg}G - x_{HgTe} - x_{HgTe_2} - 2 \cdot (x_{Hg_2Te_3} + x_{Hg_2Te}) - \\ &\quad - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_3} - x_{Hg} = 0 \\ &X_{Te}G - x_{HgTe} - x_{CdTe} - x_{CdHgTe} - 2 \cdot (x_{HgTe_2} + x_{CdTe_2}) - \\ &\quad - x_{Hg_2Te} - x_{Cd_2Te} - 3 \cdot (x_{Hg_2Te_3} + x_{Cd_2Te_3} + x_{CdHgTe_3}) - x_{Te} = 0; \\ &G = 1 + x_{CdTe} + x_{HgTe} + 2 \cdot (x_{CdTe_2} + x_{HgTe_2} + x_{Cd_2Te} + \\ &\quad + x_{Hg_2Te} + x_{CdHgTe}) + 4 \cdot (x_{Cd_2Te_3} + x_{Hg_2Te_3} + x_{CdHgTe_3}); \\ &X_{Te} + X_{Hg} + X_{Cd} = 1; \sum_{i=1}^{13} x_i = 1, \end{aligned}$$
(1.4.7)

где X_{Hg} , X_{Te} , X_{Cd} — атомные доли ртути, теллура и кадмия в расплаве; $x_{Hg_pTe_q}$, $x_{Cd_pTe_q}$ — мол. доли комплексов состава Hg_pTe_q и Cd_pTe_q в жидкой фазе.

Таким образом, в предлагаемой модели расплав $Cd-Hg-Te$ состоит из следующих ассоциатов: $HgTe$, Hg_2Te , $HgTe_2$, Hg_2Te_3 , $CdTe$, Cd_2Te , $CdTe_2$, Cd_2Te_3 , $CdHgTe_3$, $CdHgTe$ и свободных атомов Cd , Hg , Te . Уравнения баланса вещества для системы $Zn-Cd-Te$ аналогичны

приведенной системе уравнений. Для их записи достаточно в химических формулах заменить образования комплексов символ ртути на символ цинка. Таким образом, для каждой из трехкомпонентных систем расплавов общее количество частиц в жидкой фазе будет равно 13.

В рамках модели ПАР давление компонентов расплава связано с концентрацией неассоциированных атомов цинка, кадмия, ртути и теллура и рассчитывается, как и ранее, в соответствии с законами Генри и Рауля [192, 193]. Концентрации свободных атомов рассчитывали в предположении существования в расплаве всех возможных комплексов по уравнениям (1.4.5)–(1.4.6).

Уравнения гетерофазного равновесия между трехкомпонентной жидкой и твердой фазами согласно модели ПАР в регулярном приближении применительно к системе $Cd-Hg-Te$ имеют вид [192, 193]:

$$\Delta S_{CdTe}^F (T_{CdTe}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{Cd}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}}{x_{Cd}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}} \right) = \ln \gamma_{CdTe} x_{CdTe}^S;$$

$$\Delta S_{HgTe}^F (T_{HgTe}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{Hg}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}}{x_{Hg}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}} \right) = \ln \gamma_{HgTe} x_{HgTe}^S; \quad (1.4.8)$$

$$RT \cdot \ln \gamma_j = \alpha^S (1 - x_j^S); \quad j = CdTe, HgTe; \quad x_{HgTe}^S + x_{CdTe}^S = 1,$$

где $\Delta S_j^F, T_j^F$ — энтропии и температуры плавления исходных соединений; γ_j — коэффициент активности компонента j в твердой фазе; индекс Sl относится к жидкой фазе стехиометрического состава. Уравнения для описания фазовых равновесий в системе $Zn-Cd-Te$ получаются при замене в химических формулах символа ртути на символ цинка.

Укажем, что общий вид уравнений (1.4.7) совпадает с видом уравнений гетерофазного равновесия для систем A^3B^5 (1.3.3), когда описание состояния жидкой фазы осуществляется в рамках модели простых (регулярных) растворов. Разные математические выражения, стоящие под операцией логарифмирования в сравниваемых выражениях являются отражением различных модельных представлений, которые применены для описания состояния жидкой фазы.

Для моделирования состояния твердой фазы и расчета фазовой диаграммы необходима количественная информация о параметре твердофазного взаимодействия α^S между металлическими компонентами Cd и Hg , а также Zn и Cd в металлических подрешетках

твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$. Эти параметры, как и параметры образования комплексов $AA'Te$ и $AA'Te_3$, следует рассматривать как прогнозируемые, определяемые по наилучшему соответствию расчетов эксперименту по p - T - x равновесиям в тройных системах.

Применительно к системе Cd - Hg - Te для квазибинарного сечения этой части диаграммы плавкости имеются вполне надежные и обширные сведения по ликвидусу и солидусу и несколько экспериментальных результатов по давлению паров компонентов над расплавом [192, 193, 195–197]. Для описания солидуса системы, в качестве первого приближения, допускали, что состояние твердой фазы близко к идеальному, т. е. значение параметра α^S в уравнении (1.4.7) незначительно отличается от нуля. Действительно, незначительное различие в периодах кристаллической решетки исходных компонентов ($CdTe$ и $HgTe$) предполагает малый вклад упругой компоненты энергии смещения в общую энергию твердой фазы [17]. Удовлетворительное описание линий равновесия при температурах квазибинарного разреза достигается при следующих значениях искомых параметров: $\alpha_{Cd-Hg}^S \approx -6300$ Дж/моль, $K_{CdHgTe} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ и $K_{CdHgTe_3} \approx 5 \cdot 10^{-3}$.

Полученная величина параметра взаимодействия в твердой фазе α_{Cd-Hg}^S по абсолютной величине не превышает $R \cdot (T_{CdTe}^F - T_{HgTe}^F) / 2 \approx 9600$ Дж/моль для рассматриваемого интервала температур. Это означает, что состояние системы смещения в твердой фазе близко к состоянию предполагаемой моделью идеальных растворов, а использование в анализе приближения регулярных растворов с температурно зависящими параметрами взаимодействия вполне обосновано [15, 28, 192, 193]. Указанные величины параметров модели, применимые для температурного интервала квазибинарного сечения диаграммы состояния системы, использовали далее при расчете их температурных зависимостей.

На рисунке 1.4.5 приведены расчетные и экспериментальные данные по квазибинарному сечению системы Cd - Hg - Te . Наблюдается хорошее соответствие расчетов экспериментальным результатам. Там же совместно с экспериментами приведены данные по общему (на практике это p_{Hg}) давлению компонентов над расплавом вдоль рассматриваемого сечения. Анализ ассоциативного состава расплава вдоль линии ликвидуса рассматриваемого сечения показы-

вает, что ход линии равновесия, в основном, определяется содержанием в расплаве комплексов $HgTe$, $CdTe$, Hg_2Te_3 , Cd_2Te_3 , $CdHgTe$, $CdHgTe_3$. Необходимо отметить, что содержание комплексов, ответственных за эффекты смещения металлических компонентов, значительно и соизмеримо с концентрацией ассоциатов, существующих в исходных двухкомпонентных фазах. Такой расчетный результат можно трактовать как наличие существенного отклонения в поведении смешиваемых жидких компонентов от предполагаемого моделью идеальных растворов. В то же время форма линий квазибинарного сечения является традиционной для материалов с неограниченным смешением компонентов в контактирующих фазах. Последний факт иногда трактуется как свидетельство близости термодинамического состояния системы к состоянию, описываемому моделью идеальных растворов. Однако такое утверждение не находит своего подтверждения нашими расчетами.

В отличие от предыдущего случая, экспериментальные данные по квазибинарному разрезу системы $Zn-Cd-Te$ не столь многочисленны и различаются от разных авторов по температуре равновесия на десятки градусов [191]. Это достаточно много, если принять во внимание, что в этой системе максимальный температурный интервал между ликвидусом и солидусом находится на уровне 20–30 К. При расчете параметров модели среди экспериментальных данных по квазибинарному разрезу предпочтение было отдано более высокотемпературным данным. Именно эти данные обеспечивали получение физически обоснованных параметров модели ПАР.

Попытка использовать для указанных целей более низкотемпературные данные приводила к волнообразной форме ликвидуса с трудно интерпретируемыми параметрами модели. На рисунке 1.4.5 представлены результаты применения модели ПАР для описания квазибинарного сечения диаграммы состояния рассматриваемой системы с параметрами, представленными в таблицах 1.4.1, 1.4.2.

Поиск температурных зависимостей констант диссоциации K_{CdHgTe} , K_{CdHgTe_3} и параметра твердофазного взаимодействия $\alpha_{Cd-Hg}^S(T)$ осуществляли путем обработки низкотемпературных экспериментальных данных по фазовым равновесиям как для обогащенной металлами части диаграммы, так и в ее теллурическом углу.

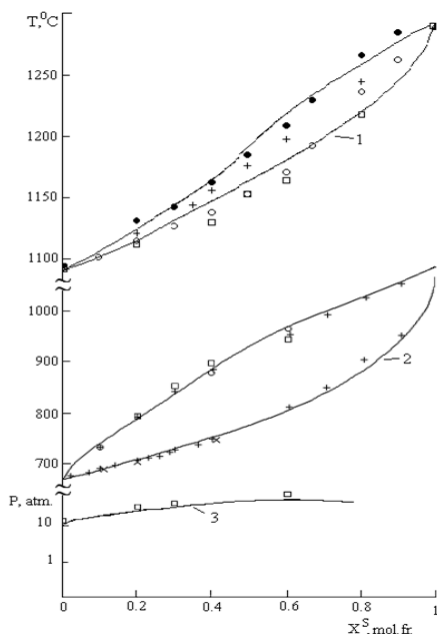


Рис. 1.4.5 — Квазибинарные сечения диаграмм состояния систем $Zn-Cd-Te$ (1) и $Cd-Hg-Te$ (2). 3 — суммарное давление компонентов (давление ртути) вдоль квазибинарного сечения диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te$. Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193].

Предварительные расчеты показали, что линии равновесия на диаграмме состояния смещаются одинаковым образом при вариации содержания каждого из ассоциатов, ответственных за эффекты смешения в тройной системе. Это означает, что увеличение содержания в расплаве каждого из комплексов, например $CdHgTe$ или $CdHgTe_2$ в системе $Cd-Hg-Te$, приводит к снижению температуры ликвидуса системы при одном и том же общем содержании компонента в жидкой фазе. Полученный результат соответствует теоретическому анализу поведения ликвидуса простых систем в зависимости от степени диссоциации жидкой фазы [28]. Увеличение концентрации ассоциатов в жидкой фазе смещает линию ликвидуса в область более концентрированных расплавов, уменьшая расстояние между

ней и линией солидуса. Указанные факты позволяют выделить области составов расплава, где влияние каждого из ассоциатов на положение низкотемпературного ликвидуса оказывается определяющим. Действительно, комплекс с большим содержанием теллура $CdHgTe_3$ должен содержаться в большей концентрации в расплаве, обогащенной металлоидным компонентом. Поэтому параметры его образования следует определять, основываясь на экспериментальных данных о межфазных равновесиях в обогащенной теллуром области диаграммы. В то же время влияние комплекса $CdHgTe$ должно существенней сказываться на ходе линий равновесия в обогащенной металлом части диаграммы, где его условия формирования предпочтительней. Ход параметра твердофазного взаимодействия α_{Zn-Cd}^S в системе $Zn-Cd-Te$ между компонентами в металлической подрешетке твердой фазы при температурах ниже $500^\circ C$ уточнялся с использованием данных о критической температуре спинодального распада твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ [191]. Опираясь на данные о составе сосуществующих фаз при температуре $265^\circ C$, величина критической температуры распада твердого раствора была оценена на уровне $300^\circ C$. Известно, что в рамках модели регулярных растворов [15, 28] критическая температура распада связана с параметром твердофазного взаимодействия выражением $T_C = \alpha^S / (2R)$. Расчеты параметра взаимодействия для температуры $300^\circ C$ дают величину на уровне 9000 Дж/мол.

Найденные термодинамические параметры совместно с данными о параметрах комплексообразования в исходных расплавах [192, 193] позволили выполнить расчеты линий ликвидуса и солидуса систем $Cd-Hg-Te$ и $Zn-Cd-Te$ в широком температурном интервале. Некоторые основные результаты расчетов представлены на рисунках 1.4.6, 1.4.7.

На рисунке 1.4.6 совместно с экспериментальными данными, приведены расчетные ликвидусы системы $Cd-Hg-Te$ для различных сечений диаграммы состояния и при разных температурах в обогащенной теллуром ее части. Если принять во внимание существенный разброс между экспериментальными данными различных авторов, который особенно отчетливо наблюдается на рисунке 1.4.7, например, для ликвидуса системы для 500 и $550^\circ C$, то соответствие расчетов эксперименту можно признать вполне удовлетворительным.

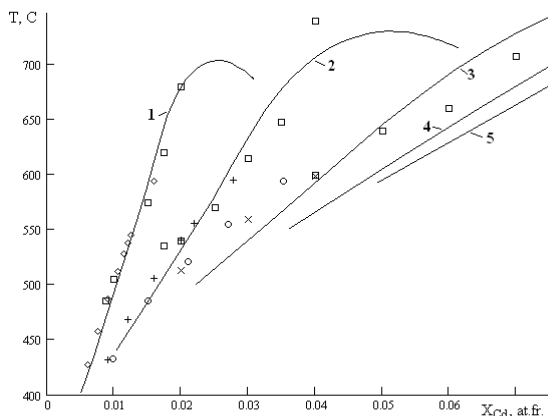


Рис. 1.4.6 — Температура ликвидуса системы $Cd-Hg-Te$ в зависимости от содержания кадмия в расплаве для разных значений параметра $Z = X_{Cd} / (X_{Cd} + X_{Hg})$: $Z = 0,05$ (1), $0,1$ (2), $0,2$ (3), $0,3$ (4), $0,4$ (5). Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193].

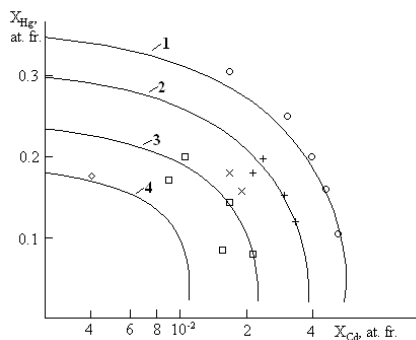


Рис. 1.4.7 — Низкотемпературный ликвидус системы $Cd-Hg-Te$ в обогащенной теллуром части диаграммы состояния: $T = 600^{\circ}C$ (1), $550^{\circ}C$ (2), $500^{\circ}C$ (3), $450^{\circ}C$ (4); $\square$, $+$, $\circ$ — данные для температур 500, 550, $600^{\circ}C$; $\times$, $\diamond$ — данные для $T = 500^{\circ}C$. Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193].

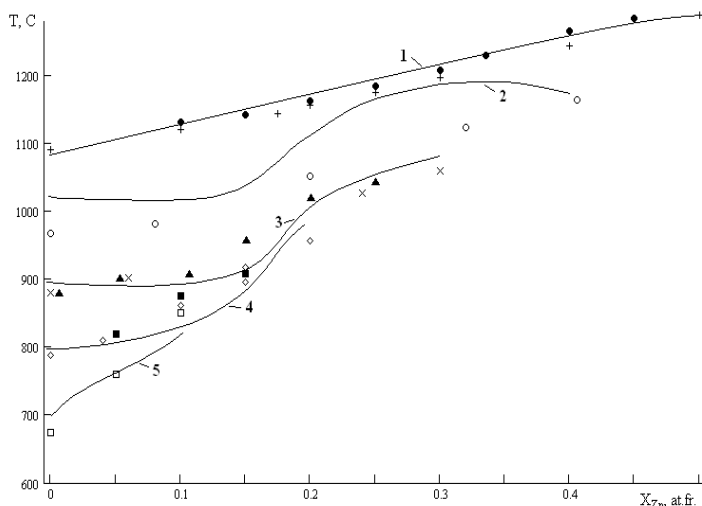


Рис. 1.4.8 — Зависимость температуры ликвидуса системы $Zn-Cd-Te$ от концентрации цинка в жидкой фазе при постоянной концентрации теллура в расплаве. Расчет и экспериментальные данные относятся к обогащенной теллуром области диаграммы состояния. 1, + — квазибинарное сечение диаграммы $X_{Te} = 0,5$; 2, o — $X_{Te} = 0,6$; 3, x — $X_{Te} = 0,7$; 4, $\diamond$ — $X_{Te} = 0,8$; 5, $\square$ — $X_{Te} = 0,9$ мол. дол.; $\bullet$, $\blacktriangle$, $\blacksquare$ — данные для $X_{Te} = 0,5; 0,7; 0,8$ мол. дол. соответственно. Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [191, 193].

На рисунке 1.4.8 совместно с экспериментальными данными приведены расчетные ликвидусы системы $Zn-Cd-Te$ для различных сечений диаграммы состояния в обогащенной теллуром ее части. Из рисунка 1.4.8 следует, что модель ПАР описывает тенденции в поведении линий равновесия системы и, в целом, дает соответствие имеющимся экспериментальным данным. Наибольшая погрешность в описании ликвидуса системы наблюдается для изоконцентрационной линии $X_{Te} = 0,6$ ат. дол., что соответствует температурному интервалу 1050–1120 °C (линия 2 на рис. 1.4.8). Устранить такое несоответствие, по нашему мнению, возможно, предполагая существование в расплаве комплексов типа Me_3Te_4 ($Me = Zn, Cd$). Однако последнее неизбежно приведет к усложнению математиче-

ского обеспечения модели, возрастанию числа подгоночных параметров, что на данном этапе представляется нецелесообразным. При этом все-таки следует отметить, что точность описания ликвидуса системы существенно повышается при понижении температуры и отклонении состава жидкой фазы от интервала $X_{Te} \approx 0,55-0,65$ мол. дол.

На рисунке 1.4.9 представлены температурные зависимости давлений паров компонентов вдоль линий трехфазного равновесия для твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ разного состава. Принимая во внимание значительный разброс экспериментальных данных и, по нашему мнению, все-таки невысокую достоверность их определения при высоких температурах, расчетные зависимости, следующие из модели ПАР, в целом удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

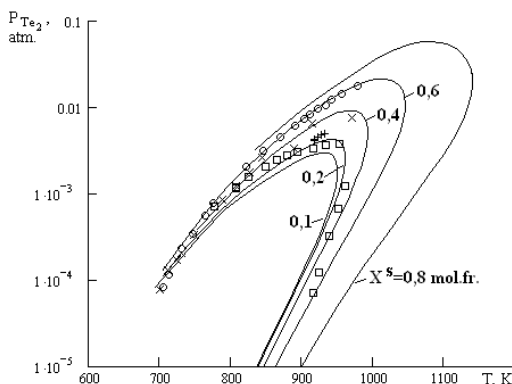


Рис. 1.4.9 — Давление теллура вдоль линии трехфазного равновесия для различных составов твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $X_{CdTe}^S = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ мол. дол. Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193];

□, +, ×, ○ — экспериментальные данные

для $X_{CdTe}^S = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6$ мол. дол.

Наиболее сложная ситуация наблюдается при сопоставлении расчетов и экспериментальных данных состава осажденных слоев с составом исходной жидкой фазы при низких температурах. Такого

рода экспериментальные данные, как правило, получают из результатов по кристаллизации твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ методами жидкофазовой эпитаксии.

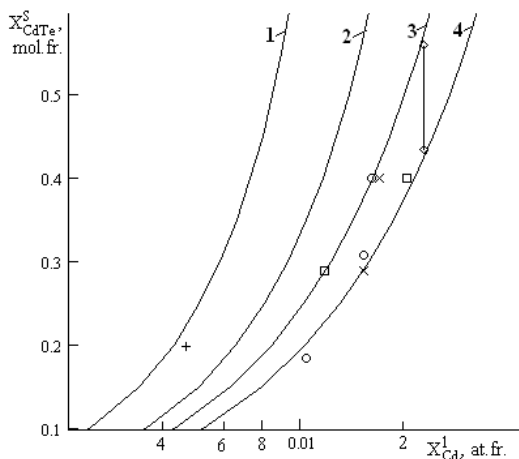


Рис. 1.4.10 — Зависимость содержания кадмия в твердом растворе $Cd_xHg_{1-x}Te$ от его концентраций в исходной жидкой фазе для различных температур: $T = 450$ (1), 500 (2), 550 (3), $600^\circ C$ (4).

Литературные источники экспериментальных данных систематизированы в [192, 193]. + — данные для $T = 450^\circ C$; $\times, o$ — данные для $T = 500^\circ C$; $\square, \diamond$ — данные для $T = 550^\circ C$.

Из рисунка 1.4.10 следует, что экспериментальные данные группируются, в основном, около соответствующих расчетных линий солидуса, хотя точность в описании поведения системы по этому параметру все же не столь высока, даже принимая во внимание существенный разброс между экспериментальными данными разных авторов. Это в первую очередь относится к результатам, полученным разными авторами, в различающихся температурных условиях. В качестве примера можно привести результаты сравнения данных разных авторов, которые выполнены в [193], когда практически из одного и того же расплава кристал-

лизуют материал одинакового состава при температурах отличающихся почти на 30–50 К.

В заключение параграфа отметим, что, несмотря на значительные успехи в использовании модели ПАР для анализа фазовых равновесий в системах A^2B^6 , модели присущи и очевидные недостатки. К ним в первую очередь следует отнести необходимость преодоления существенных математических трудностей в поиске и анализе получаемых данных по термодинамическим параметрам модели, когда все параметры модели тесно взаимосвязаны друг с другом.

Опыт работы с моделью ПАР показывает также и необходимость высококвалифицированной интерпретации используемых в расчетах экспериментальных результатов, особенно данных, полученных из экспериментов по выращиванию пленок. Отдавать приоритет следует тем данным, которые, по мнению авторов, получены в условиях близких к равновесным.

Описание фазовых равновесий в системах, когда смешиваемые компоненты жидкой фазы — ассоциаты различного состава — представляют собой идеальный раствор, позволяет высказать следующее предположение. В системах, где преобладает притяжение между компонентами раствора, раствор в большинстве случаев может быть рассмотрен как идеальный, если правильно выбрана исходная система смешения или, что одно и то же, количество комплексов и их составы. Этот результат работы может оказаться полезным при использовании модели ПАР при анализе фазовых равновесий в других системах.

1.5. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭПИТАКСИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Структурное совершенство гетеропары, а в конечном итоге и эффективность ее приборной реализации, определяется в значительной степени соответствием периодов решеток сопрягаемых материалов. Поэтому важнейшая задача математического моделирования процесса гетероэпитаксии состоит в определении условий изопериодического роста. В многокомпонентной системе состав кристаллизу-

емых слоев зависит от целого ряда факторов, среди которых можно выделить характер фазовых равновесий, степень пересыщения раствора-расплава, скорость массопереноса в жидкой фазе, эффекты анизотропии на границе раздела фаз и др. Строгий учет этих факторов требует построения достаточно сложных математических моделей, которые рассматриваются в последующих главах книги. Однако в некоторых случаях удовлетворительное описание закономерностей эпитаксии твердых растворов может быть получено в рамках чисто равновесного термодинамического подхода.

В четвертых системах равновесный состав твердого раствора является сложной функцией температуры и трех независимых концентраций компонентов в жидкой фазе. Если речь идет о дилатационно согласованных гетероструктурах, то координаты x и y связаны между собой условием изопериодического замещения. Тогда изотермы солидуса четверной системы можно представить в виде графиков $x(x^I)$ или $y(x^I)$, имея в виду, что концентрации связаны между собой и составом твердого раствора тремя уравнениями гетерогенного равновесия (1.3.10). Примеры подобного представления изопериодических сечений фазовых диаграмм в обогащенной металлическими компонентами их части для двух наиболее интересных систем типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ даны на рисунке 1.5.1.

Данные о составах равновесных фаз в системах $Ga-In-P-As$ и $Ga-In-As-Sb$, которые представлены на рисунке 1.5.1, относятся к определению условий кристаллизации указанных твердых растворов из жидкой фазы, обогащенной металлическими компонентами материала. Среди особенностей положения поверхностей ликвидуса и солидуса в этих системах представляется полезным отметить следующее. Действительно, данные о кристаллизации слоев в системе $Ga-In-P-As$ относятся к условиям, когда основу жидкой фазы составляет индиевый растворитель, тогда как суммарная атомная доля остальных компонентов в исходном жидком растворе не превышает единицы процентов.

Иная ситуация имеет место при использовании раствора-расплава, который обеспечивает изопериодическую кристаллизацию твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ на подложке $GaSb$ при указанной температуре (рис. 1.51б). Сказанное относится, в первую очередь, к интервалу составов жидкой фазы с малым содержанием мышьяка (около 0,4 ат.%).

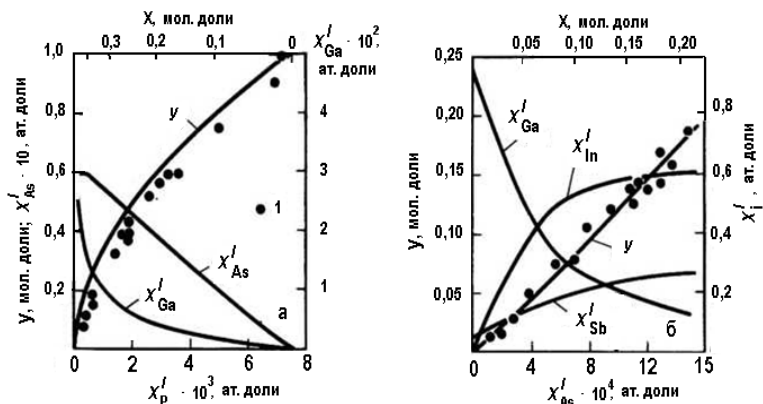


Рис. 1.5.1 — Изотермы солидуса четверных систем:
 А — система $Ga-In-P-As$, соответствующая твердым растворам, изопериодичным InP ($T = 645^\circ C$): 1 — экспериментальные данные [41–43]; сплошные линии — расчет в приближении квазирегулярных растворов [41];
 б — система $Ga-In-As-Sb$, соответствующая твердым растворам, изопериодичным $CaSb$ ($T = 530^\circ C$) [32].

Действительно, именно в этом интервале составов происходит резкое изменение концентраций металлических компонентов в жидкой фазе. При этом осаждение твердого раствора с большим содержанием мышьяка в твердой фазе при одних и тех же температурных условиях невозможно без увеличения его содержания в жидкой фазе. Однако такое возможно лишь при существенном уменьшении концентрации галлия в исходном жидком растворе с одновременным возрастанием доли индия. Это является следствием того, что при одной и той же температуре растворимости металлоидных компонентов в индии существенно выше, чем в галлии [6, 25]. На практике это означает изменение области кристаллизации для многомерной диаграммы состояния системы $Ga-In-As-Sb$, т. е. перехода от галлиевого угла в индиевый. Такого рода перемещения в фазовом пространстве кристаллизации, приводящие к кардинальному изменению состава исходной жидкой фазы, сопровождаются, как прави-

ло, достаточно резкими и труднопрогнозируемыми изменениями растворимостей всех компонентов системы.

Термодинамические особенности фазовых равновесий в многокомпонентных твердых растворах на основе антимонидов соединений A^3B^5 позволяют осуществить кристаллизацию материала из жидких растворов, в которых растворителем служит и компонент пятой группы Периодической системы Менделеева, в частности сурьма. Сурьма, являясь основным компонентом твердого раствора, в отличие от фосфора, имеет относительно низкое парциальное давление для температурных диапазонов, которые характерны для роста слоев из жидкой фазы. Это позволяет использовать ее в качестве основного компонента исходного жидкого раствора, т. е. реализовывать процесс фазообразования из фазы, обогащенной металлоидными компонентами. Последнее, по своей термодинамической сути, означает проведение кристаллизационного процесса в концентрационной области диаграммы состояния системы, обогащенной сурьмой. Такого рода эпитаксиальные процессы были реализованы в работах [198, 199], где исследовали условия получения слоев твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ на подложках $GaSb$ из жидкой фазы, обогащенной как металлическими компонентами, так и из растворов на основе сурьмы. Основой предварительного выбора составов исходной жидкой фазы и температуры процесса для получения изопериодических с $GaSb$ структур служили данные теоретического прогноза фазовых равновесий по модели простых растворов (п. 1.3). Экспериментальные и расчетные данные по фрагментам диаграммы состояния системы при температуре 873 К, согласно [199], даны на рисунке 1.5.2. Процесс перехода системы из области фазовой диаграммы, обогащенной металлическими компонентами в металлоидный, отчетливо наблюдается на рисунке 1.5.2б при содержании мышьяка в растворе на уровне 1,5–2,0 ат.%. Действительно, именно в этом интервале составов начинается резкое возрастание содержания сурьмы в расплаве при одновременном уменьшении содержания в нем галлия.

Из рисунков 1.5.1, 1.5.2 следует достаточно высокая точность прогнозирования хода линий фазовых равновесий в системе даже в ситуациях, когда расчеты относятся к описанию состояния системы в обогащенной металлоидным компонентом ее части. Однако необходимо отметить, что достижение такого прецизионного описания системы достигалось некоторой корректировкой величин приведен-

ных энергий смешения компонентов (параметров взаимодействия) в контактирующих фазах [199].

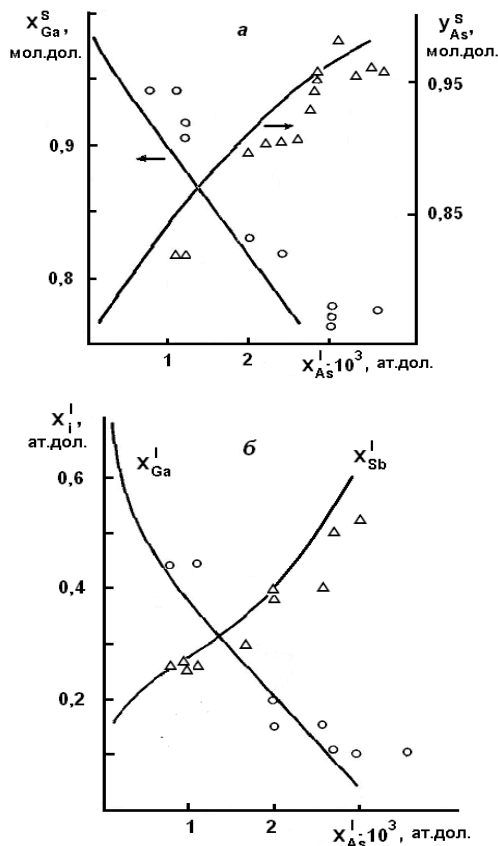


Рис. 1.5.2 — Изотермы солидуса (а) и ликвидуса (б) для 873 К, обеспечивающие изопериодическую кристаллизацию твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ изопериодных $GaSb$. Экспериментальные и расчетные данные [199].

Обоснованием возможности такого рода температурных изменений следует считать использование модельных представлений для

описания фазовых равновесий в достаточно широком температурном интервале. Действительно, надежда на то, что энергии взаимодействия компонентов как в твердой, так и в жидкой фазе при изменении температуры в значительном диапазоне окажутся неизменными, а применение строго регулярного приближения модели простых растворов обеспечит корректное описание диаграммы состояния, выглядят в такой ситуации малообоснованными.

С помощью графиков, подобных представленным на рисунках 1.5.1–1.5.2, определяют концентрации компонентов в жидкой фазе, обеспечивающие осаждение эпитаксиальных слоев твердых растворов желаемого состава, изопериодичных с указанной подложкой, в условиях равновесной кристаллизации при данной температуре.

При проведении эпитаксии путем непрерывного принудительного охлаждения изменение состава по толщине слоев определяется двумя основными факторами, как правило, конкурирующими между собой. С одной стороны, при понижении температуры изменяются коэффициенты распределения компонентов между твердой и жидкой фазами, а с другой — расплав обедняется растворенным веществом по мере снятия пересыщения. При этом фактор истощения играет тем большую роль, чем больше коэффициент распределения компонента и чем ниже его исходная концентрация в жидкой фазе.

Если скорость охлаждения R_c достаточно мала, то гетерогенная система находится в условиях, близких к термодинамическому равновесию. В этом случае для расчета концентрационного профиля вдоль направления роста можно использовать модель равновесной кристаллизации, основанной на термодинамическом анализе и балансе масс. Критерием малости R_c служит соотношение скорости роста V и скорости диффузионного переноса вещества $V_D = D'/L$, где D' — коэффициент диффузии растворенного компонента, L — высота столба жидкой фазы. Если $V \ll V_D$, то осаждение слоя происходит при полной релаксации пересыщения, создаваемого медленным охлаждением насыщенного раствора-расплава.

Концентрационные профили рассчитывают в следующей последовательности. Сначала для заданного состава раствора-расплава определяют состав равновесной твердой фазы при начальной температуре эпитаксии T_0 . Далее выбирают шаг итерации (например, $\Delta T = 1$ К), находят состав твердого раствора при температуре $T = T_0 - \Delta T$. По уравнениям (1.3.10) вычисляют новый состав жидкой фазы, который является исходным для следующего итерационного цикла.

Расчет продолжают до тех пор, пока не будет пройден весь интервал охлаждения.

На рисунке 1.5.3 представлены результаты расчета распределения компонентов при эпитаксии твердых растворов $Al_xCa_{1-x}P_yAs_{1-y}$. Расчет выполнен с использованием рассмотренного алгоритма. Экспериментальные данные получены путем анализа поверхностного состава эпитаксиальных слоев, осажденных из одинаковой жидкой фазы, но при различных интервалах охлаждения. Спонтанная кристаллизация, которая происходит при больших переохлаждениях жидкой фазы, способствует более быстрому снятию пересыщения раствора-расплава, благодаря чему условия эпитаксии в еще большей мере соответствуют модели равновесной кристаллизации.

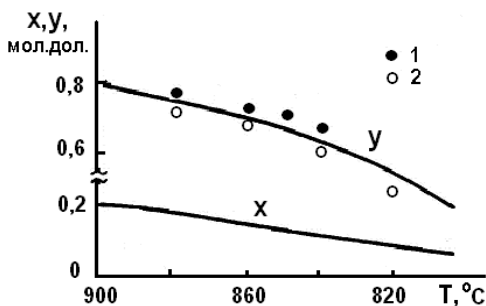


Рис. 1.5.3 — Изменение состава твердых растворов $Al_xCa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при осаждении эпитаксиальных слоев методом непрерывного охлаждения ($T_0 = 900^\circ\text{C}$; $x_{As}^I = 1,45 \cdot 10^{-2}$, $x_P^I = 4,1 \cdot 10^{-3}$, $x_{Al}^I = 9,2 \cdot 10^{-4}$ ат. дол.): 1 — $R_c = 0,5$ К/мин; 2 — $R_c = 1,5$ К/мин; сплошные линии — расчет по модели равновесной кристаллизации [1].

Из рисунка 1.5.3 следует, что содержание алюминия и фосфора в твердой фазе уменьшается по мере охлаждения, что обусловлено высокими коэффициентами распределения этих компонентов ($K_P \approx K_{Al} \approx 100$) и низкой их равновесной концентрацией в исходной жидкой фазе.

Удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных значений наблюдается для скоростей охлаждения $R_c < 0,5$ К/мин. При более высоких скоростях охлаждения возникают заметные отклонения от модели равновесной кристаллизации, т. е. диффузион-

ные ограничения массопереноса в жидкой фазе начинают играть определяющую роль.

Анализ показывает, что в тройных системах в зависимости от исходного состава насыщенного раствора-расплава могут получаться концентрационные профили принципиально различного типа [44]. Качественное различие состоит в том, что с понижением температуры концентрации более тугоплавкого сплавообразующего бинарного компонента может либо возрастать, либо уменьшаться. На рисунках 1.5.4 и 1.5.5 показано изменение состава эпитаксиальных слоев в зависимости от температуры эпитаксии для двух основных систем твердых растворов.

Из рисунка 1.5.4 видно, что в определенных условиях даже методом непрерывного охлаждения могут быть получены слои практически постоянного состава. В этом случае увеличение доли отбираемого из жидкой фазы тугоплавкого компонента (GaP) компенсируется возрастанием его коэффициента сегрегации в процессе охлаждения. Начальные равновесные концентрации компонентов в жидкой и твердой фазах, отвечающие стационарному концентрационному профилю, зависят от начальной температуры эпитаксии.

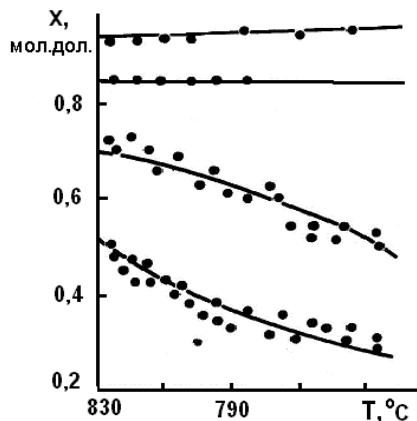


Рис. 1.5.4 — Изменение состава твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ при охлаждении насыщенной жидкой фазы со скоростью 0,33 К/мин [45].

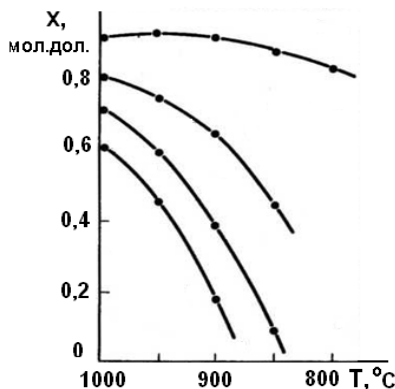


Рис. 1.5.5 — Зависимость состава твердых растворов GaP_xAs_{1-x} от температуры эпитаксии ($R_c = 2$ К/мин) [1].

Совокупность точек на температурно-концентрационном поле, координаты которых определяют условия формирования стационарного концентрационного профиля, принято называть разделительной кривой [44].

Отмеченные закономерности имеют существенное значение при выборе режимов эпитаксии градиентных (буферных) слоев, осаждаемых для согласования периодов решеток подложки и активной области полупроводниковой гетероструктуры. Например, при жидкофазовой эпитаксии $GaAs$ на подложках GaP для дилатационного согласования решеток можно использовать градиентные слои $Ga_xIn_{1-x}P$. Специфика этой системы состоит в том, что для осаждения слоев твердых растворов, близких по периоду решетки с GaP , требуется обеспечить достаточно высокую концентрацию галлия в жидкой фазе. Однако использование жидкой фазы с таким начальным составом приводит к тому, что кристаллизация твердого раствора не сопровождается существенным истощением расплава галлием. Термодинамический анализ показывает, что вариация технологических режимов не приводит к требуемому результату, т. е. при любых начальных условиях нельзя получить значительного смещения состава твердого раствора относительно GaP в сторону увеличения периода решетки. Такая особенность кристаллизации, характерная и для ряда других тройных систем (например, GaP_xAs_{1-x} ,

$Ga_xIn_{1-x}As$, InP_xAs_{1-x} и др.), затрудняет реализацию некоторых приборных структур.

Технологические возможности в управлении составом слоев могут быть существенно расширены, если использовать растворитель, не входящий в число сплавобразующих компонентов. Практический интерес в этом смысле представляют сурьма и висмут [46–49]. Добавка сурьмы к индиевому растворителю уменьшает растворимость GaP в жидкой фазе, что приводит к смещению изотерм солидуса в область составов, обогащенных GaP , как это показано на рисунке 1.5.6.

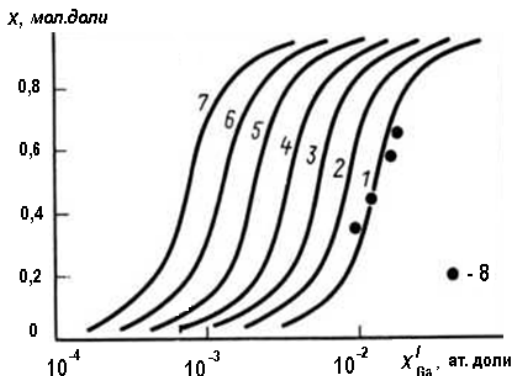


Рис. 1.5.6 — Изотермы солидуса системы $Ga_xIn_{1-x}P$, соответствующие изотермам ликвидуса в системе $(GaInPSb)^I$ при содержании x_{Sb} , ат. дол. ($T = 850^\circ C$): 1 — 0,1; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4; 6 — 0,5; 7 — 0,6; 8 — данные [25].

Коэффициент распределения галлия резко возрастает при увеличении концентрации сурьмы в жидкой фазе. Поэтому для получения твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ с начальным составом, соответствующим $x > 0,9$, можно использовать расплав с пониженным содержанием галлия. Охлаждение сильно разбавленного раствора приводит к быстрому его истощению по дефицитным компонентам, благодаря чему появляется возможность осаждать градиентные слои $Ga_xIn_{1-x}P$, согласованные с подложкой по периоду решетки на металлургической границе. На рисунке 1.5.7 приведены экспериментальные данные по распределению состава слоев в направлении ро-

ста, которые подтверждают изложенные соображения. При начальной температуре эпитаксии 840–850°C и концентрации сурьмы в жидкой фазе 40–50% (ат.) на толщине слоев 15–20 мкм удается получать изменение состава твердого раствора от $x = 0,9$ –1,0 до $x = 0,5$ –0,6.

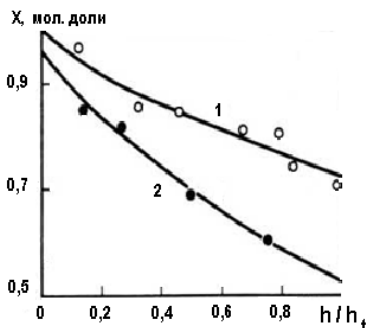


Рис. 1.5.7 — Распределение состава по толщине эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$, осажденных при непрерывном охлаждении расплава $(GaInPSb)_l$; $T_l = 840^\circ\text{C}$; 1 — $x_{Sb} = 0,45$ ат. дол., $\Delta T = 90^\circ\text{C}$; 2 — $x_{Sb} = 0,5$ ат. дол., $\Delta T = 170^\circ\text{C}$ [1].

Для сопоставления экспериментальных и расчетных данных часто бывает необходимо пересчитать распределение компонентов в зависимости от температуры эпитаксии на реальный концентрационный профиль по толщине эпитаксиального слоя. Чтобы осуществить привязку текущей координаты эпитаксиального слоя к истинной температуре в момент осаждения, необходимо составить уравнение баланса массы.

Пусть при понижении температуры на ΔT из жидкой фазы в твердую переходит dN_t атомов, что приводит к образованию твердого раствора $A_xB_{1-x}C$. Количество атомов каждого компонента в жидкой фазе определяется соотношением

$$dN_t = x_i^l N_t, \quad (1.5.1)$$

где $N_t = \sum_{i=1} N_i$ — общее число атомов в расплаве.

Дифференцируя (1.5.1), получим

$$dN_i = N_t dx_i^l + x_i^l dN_t. \quad (1.5.2)$$

Полагая, что в температурном интервале dT состав кристаллизующего твердого раствора остается практически постоянным, можем записать следующее выражение:

$$dN_i = x_i^S dN_t, \quad (1.5.3)$$

где $x_A^S = x / 2$, $x_B^S = (1 - x) / 2$, $x_C^S = 0,5$.

Требование сохранения массы компонентов при фазовом превращении позволяет приравнять (1.5.2) и (1.5.3), что приводит к уравнению

$$dN_t = dx^I N_t / (x_i^S - x_i^I). \quad (1.5.4)$$

Отсюда можно найти толщину слоя, осаждаемого при охлаждении раствора в интервале dT :

$$dh = (M / 2N_0 \rho A_S) dN_t, \quad (1.5.5)$$

где M — молярная масса; ρ — плотность твердого раствора; N_0 — число Авогадро; A_S — рабочая площадь подложки.

Предполагается, что снятие пересыщения происходит только за счет кристаллизации на подложке. Решая задачу численным методом с шагом dT с помощью уравнений (1.5.3)–(1.5.5) и (1.3.10), можно определить профиль распределения компонентов по толщине эпитаксиального слоя, осаждаемого при непрерывном охлаждении в интервале температур от T_0 до T_l . Рассмотренный алгоритм применим при анализе как трех, так и четверных систем. Однако в случае тройной системы результаты расчета можно представить в несколько ином виде. Действительно, из (1.5.4) имеем

$$dN_t / N_t = 2 \cdot dx_C^I / (1 - 2x_C^I). \quad (1.5.6)$$

Интегрируя (1.5.6), найдем общее количество вещества, кристаллизующегося за весь цикл охлаждения:

$$\Delta N_t / N_{t0} = 1 - (1 - 2 \cdot dx_{C0}^I) / (1 - 2x_{C0}^I). \quad (1.5.7)$$

Отсюда для относительной толщины слоя получим

$$h / h_t = [(x_{C0}^I - x_C^I)(1 - 2 \cdot x_{C1}^I)] / [(x_{C0}^I - x_{C1}^I)(1 - 2x_{C0}^I)], \quad (1.5.8)$$

где h_t — толщина слоя, полученного при охлаждении в интервале температур T_0 – T_1 ; x_{C0}^I , x_{C1}^I , x_C^I — концентрации компонента C в жидкой фазе при температурах T_0 , T_1 и T соответственно, $T_1 < T < T_0$; h — расстояние от подложки, соответствующее температуре T , т. е. толщина слоя, осажженного в интервале температур T_0 – T .

В большинстве случаев эпитаксия проводится из разбавленных растворов, так что $x_C^l \ll 1$. Поэтому соотношение (1.5.8) преобразуется к виду

$$h / h_t = (x_{C0}^l - x_C^l) / (x_{C0}^l - x_{C1}^l). \quad (1.5.9)$$

Формула (1.5.9) справедлива и в том случае, если охлаждение системы сопровождается спонтанной кристаллизацией в объеме раствора-расплава, однако доля вещества, осаждаемого на подложке, в процессе роста остается постоянной, т. е. влияние конкурирующего канала кристаллизации с течением времени не меняется. Экспериментальная проверка рассмотренной модели была проведена авторами [50] при эпитаксии слоев $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках $GaAs$. Слои получали равномерным охлаждением со скоростью 0,5 К/мин в интервале температур от 850 до 800°C.

Результаты анализа представлены на рисунке 1.5.8. Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетной зависимостью, соответствующей условиям равновесной кристаллизации.

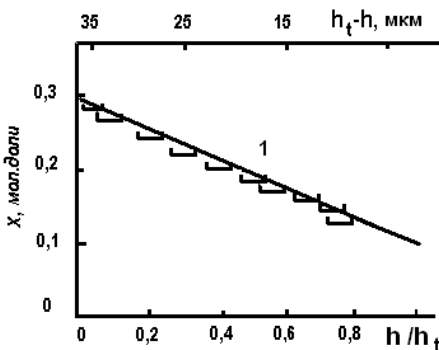


Рис. 1.5.8 — Концентрационный профиль по толщине эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$, выращенных охлаждением раствора-расплава от 850 до 800°C со скоростью $R_c = 0,5$ К/мин [50]:
 1 — расчет по модели равновесной кристаллизации.

Интересно сравнить толщины слоев, осаждаемых в идентичных температурно-временных режимах из бинарного ($Ga-As$) и тройного

(*Al–Ga–As*) растворов-расплавов. Из рисунка 1.5.9 следует, что если осажждать слой из жидкой фазы, равновесной твердому раствору $Al_xGa_{1-x}As$ с $x = 0,3$, то толщина слоя будет в два раза меньше толщины слоя чистого *GaAs*. Снижение скорости кристаллизации твердых растворов по сравнению со скоростью кристаллизации бинарных соединений объясняется уменьшением растворимости мышьяка в жидкой фазе при увеличении содержания алюминия.

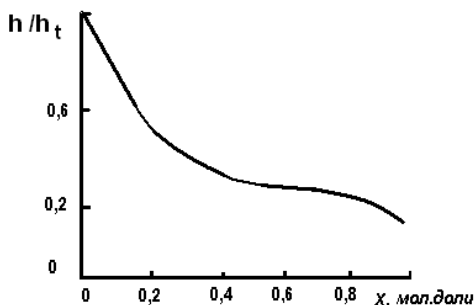


Рис. 1.5.9 — Зависимость отношения толщины слоя твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ к толщине слоя *GaAs* от начального состава твердой фазы [50]; интервал кристаллизации 850–800°C.

В заключение отметим, что формулы (1.5.8) и (1.5.9) могут быть использованы для расчета профиля распределения примесей по толщине эпитаксиальных слоев, если известны термодинамические характеристики системы. Примеры подобных расчетов можно найти в работах [47, 51].

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1. НЕСМЕШИВАЕМОСТЬ И СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

Локальные искажения кристаллической решетки твердого раствора, возникающие из-за различия атомных размеров составляющих компонентов, являются основной причиной эндотермического вклада в энтальпию смешения и положительного отклонения от идеального поведения системы. Деформационное взаимодействие должно приводить к образованию атомных конфигураций, которые обеспечивают минимум упругой энергии. Согласно квазихимическому приближению, положительный знак избыточной энергии смешения является проявлением тенденции к разделению пар разноименных атомов, т. е. проявлением отталкивания между атомами смешиваемых компонентов твердого раствора. Поэтому в таких системах при температурах ниже некоторого критического значения T_c следует ожидать появления областей несмешиваемости. Любой неидеальный твердый раствор при понижении температуры становится неустойчивым в определенном диапазоне составов [13].

Твердый раствор, находящийся в области несмешиваемости при температурах ниже T_c , уменьшает свою свободную энергию в результате распада, т. е. фазового превращения, приводящего к нарушению макроскопической однородности кристаллов и появлению смеси фаз различного состава. Перераспределение атомов по узлам кристаллической решетки и образование устойчивых атомных конфигураций происходит путем восходящей диффузии. Распад, протекающий без образования зародышей новых фаз, называют спинодальным. При спинодальном распаде составы выделяющихся фаз изменяются непрерывным образом, причем процесс фазового превращения охватывает одновременно весь объем кристалла. В соответствии с установившейся терминологией, граничную кривую на диаграмме состояний, отделяющую область составов твердых растворов, неустойчивых даже к бесконечно малым концентрационным неоднородностям, называют спинодальной. С математических позиций спинодаль — это геометрическое место точек, в которых имеет

место смена знака кривизны кривых, выражающих зависимость энергии Гиббса от состава твердого раствора.

Схематическое изображение поверхности свободной энергии четверного твердого раствора типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ с широкой областью несмешиваемости дано на рисунке 2.1. Спинодальная изотерма разделяет нестабильную и метастабильную области составов твердых растворов. В метастабильной области однородный твердый раствор устойчив относительно малых отклонений от однородного распределения атомов. Однако устойчивость может быть потеряна при больших флуктуациях состава, которые можно рассматривать как зародыши новой фазы. Иными словами, эволюция метастабильной системы к устойчивому состоянию требует флуктуационного преодоления энергетического барьера, связанного с активационным образованием центров новой более устойчивой фазы.

Совокупность пар точек, имеющих общую плоскость касания к поверхности энергии Гиббса, образует линию стабильных твердых фаз. Эта линия, называемая бинодалью, является границей между стабильной и метастабильной областями составов твердых растворов. Как следует из рисунка 2.1, для составов, ограниченных бинодальной кривой, свободная энергия смеси фаз имеет более низкое значение, чем свободная энергия однородного твердого раствора.

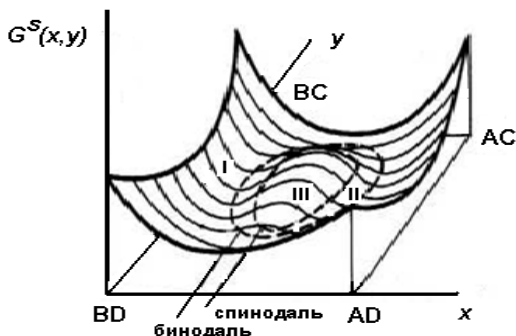


Рис. 2.1 — Схематическое представление областей неустойчивости в четверных твердых растворах типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$:
 I — область устойчивости твердой фазы; II — метастабильная область; III — область неустойчивости.

В общем случае критерий устойчивости требует, чтобы поверхность термодинамического потенциала Гиббса, отвечающая устойчивым относительно непрерывных изменений состояниям твердого раствора, была выпукла в сторону координатных осей концентраций исходных компонентов [28]. При выполнении этого критерия любая флуктуация состава будет приводить к увеличению свободной энергии системы.

Экспериментальное изучение процесса распада и кластеризации твердых растворов весьма трудоемко и предполагает использование прецизионных методов фазового анализа. Вместе с тем информация о разрывах растворимости компонентов в твердой фазе является чрезвычайно важной, поскольку несмешиваемость и нестабильность твердых растворов могут оказаться серьезными препятствиями при оптимизации технологических режимов получения полупроводниковых слоев с заданными свойствами. Поэтому расчет положения бинальных и спинодальных кривых имеет конкретный практический смысл, особенно в отношении многокомпонентных систем, обладающих пониженной устойчивостью к распаду.

Для бинарных систем критерий стабильности твердого раствора сводится к виду

$$\partial^2 G / \partial x^2 = \partial^2 G^m / \partial x^2 > 0, \quad (2.1)$$

т. е. зависимость свободной энергии от состава вогнута вверх, выпуклостью направлена к абсциссе.

Трехкомпонентные твердые растворы типа $A_x B_{1-x} C$ можно рассматривать как псевдобинарные системы, для которых мольная энергия смешения в приближении регулярных растворов определяется выражением

$$G^m = RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \alpha^S x(1-x). \quad (2.2)$$

Критическую температуру T_c , связанную с пределом несмешиваемости, можно найти из уравнения спинодали:

$$\partial^2 G^m / \partial x^2 = RT_c / [x(1-x)] - 2\alpha^S = 0. \quad (2.3)$$

Как видно из уравнения (2.3), при $T < T_c$ кривая $G^s(x)$ имеет две точки перегиба (и, соответственно, два минимума), которые сближаются по мере повышения температуры. Максимальной температуре распада $T_c = a^s / (2R)$ отвечает состав $x = 0,5$. Отсюда следует, что только при положительном a^s возможно образование разрывов растворимости. Чем сильнее взаимное отталкивание атомов

смешиваемых компонентов, тем выше критическая температура рас-слоения системы.

Для описания бинодали необходимо приравнять химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах. Учитывая, что в бинарном регулярном растворе спинодаль и бинодаль являются симметричными кривыми относительно точки $x = 0,5$, нетрудно получить следующее трансцендентное уравнение для бинодальной кривой [15]:

$$RT \ln[x_1 / (1 - x_1)] + \alpha^S (1 - 2x_1) = 0, \quad x_2 = 1 - x_1. \quad (2.4)$$

На рисунке 2.2 в качестве примера систематизированы результаты исследований различных авторов по диаграмме растворимости псевдобинарной системы $GaAs_xSb_{1-x}$. Рассматриваемая система характеризуется существенным различием в периодах кристаллических решеток исходных компонентов твердого раствора, что связано со значительным различием ковалентных радиусов мышьяка и сурьмы. Это приводит к появлению в твердой фазе внутренних механических напряжений и резкому возрастанию энергии смещения компонентов в соответствующей подрешетке твердой фазы, т. е. параметра взаимодействия ($\alpha^S_{As-Sb} = 17\,166$ Дж/моль) между указанными компонентами в металлоидной подрешетке структуры сфалерита. Такая большая величина избыточной энергии смещения в соответствии с выражением (2.3) определяет величину критической температуры распада твердого раствора $T_c = 759^\circ\text{C}$ (рис. 2.2). Заметим, что такая критическая температура в системе оказывается соизмеримой с температурой плавления исходного компонента твердого раствора, а именно $GaSb$ ($T^F_{GaSb} = 712^\circ\text{C}$). Последнее является наглядной иллюстрацией ситуации, когда равновесные линии распада фазы располагаются практически рядом с линией солидуса системы, и, естественно, такие температуры могут быть выбраны в качестве рабочих при синтезе материала. Выбор такого положения исходной фигуративной точки на диаграмме состояния при проведении ростового процесса заведомо обеспечит кристаллизацию слоя материала в нестабильных термодинамических условиях. Отметим, что такие режимы фазообразования предполагают особое теоретическое рассмотрение.

Укажем, что экспериментальные данные рисунка 2.2, несмотря на их значительный разброс, который характерен для зависимостей

подобного рода, все же достаточно четко выявляют особенности поведения твердых растворов с сильным отклонением от идеальности.

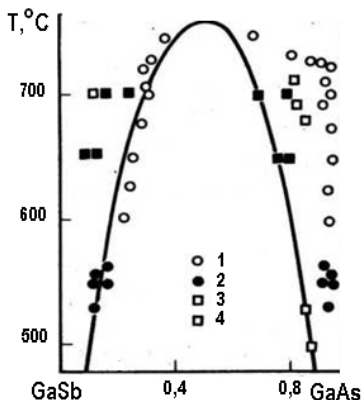


Рис. 2.2 — Диаграмма растворимости для квазибинарной системы $GaAs_xSb_{1-x}$ [52]: 1 — экспериментальные данные [53]; 2 — данные [52]; 3 — данные [54]; 4 — данные [55]; сплошная кривая — расчет в приближении регулярного раствора ($\alpha^S = 17166$ Дж/моль; $T_c = 759^\circ\text{C}$).

В модели субрегулярного раствора уравнение спинодали для бинарных систем имеет следующий вид [16]:

$$RT / [x(1-x)] + 2(\alpha_2^S - 2\alpha_1^S) + 6x(\alpha_1^S - \alpha_2^S) = 0,$$

где эмпирические параметры α_1^S и α_2^S не зависят от температуры и состава. При этом для критической точки расслоения можно получить:

$$\alpha_1^S = RT_C(-9x_C^2 + 8x_C - 1) / [6x_C^2(1-x_C)^2],$$

$$\alpha_2^S = RT_C(-9x_C^2 + 10x_C - 2) / [6x_C^2(1-x_C)^2].$$

Если $\alpha_1^S = \alpha_2^S$, то $x_c = 0,5$ и $T_c = a^s / (2R)$, т. е. приходим к приближению регулярного раствора. С увеличением разности $\alpha_1^S - \alpha_2^S$ критическая точка, отвечающая максимуму кривой расслоения, смещается в сторону от эквиатомного состава и асимметрия области несмешиваемости усиливается. Таким образом, модель субрегуляр-

ного раствора позволяет описать свойства сплавов с несимметричной диаграммой равновесия.

Условия стабильности системы, содержащей три независимых компонента, могут быть определены тремя неравенствами [56]:

$$\partial^2 G^S / \partial x_1^2 > 0, \partial^2 G^S / \partial x_2^2 > 0, \quad (2.5a)$$

$$(\partial^2 G^S / \partial x_1^2)(\partial^2 G^S / \partial x_2^2) - \partial^2 G^S / \partial x_1 \partial x_2 \geq 0. \quad (2.5b)$$

Из этих условий третье накладывает наиболее жесткие ограничения на систему. Поэтому если выполняется неравенство (2.5b), то два других условия тоже будут выполняться.

Конкретный вид уравнений, определяющих положение и форму изотерм растворимости и спинодальных кривых на диаграмме составов, зависит не только от выбранного способа термодинамического описания твердого состояния, но и от характера замещения компонентов в узлах кристаллической решетки многокомпонентного сплава.

2.2.

ОБЛАСТИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ТИПА $A_x B_y C_{1-x-y} D$

Четверные твердые растворы типа $A_x B_y C_{1-x-y} D$, в которых имеет место замещение элементов по узлам лишь одной из подрешеток, можно рассматривать как композицию из трех бинарных соединений. С учетом этого обстоятельства для определения области неустойчивости достаточно исследовать неравенство (2.5b). В приближении регулярного раствора энергия смешения для рассматриваемого случая определяется выражением

$$G^m = \alpha_1^S x + \alpha_2^S x(1-x-y) + \alpha_3^S y(1-x-y) + RT[x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)], \quad (2.6)$$

где $\alpha_1^S = \alpha_{AD-BD}^S$, $\alpha_2^S = \alpha_{AD-CD}^S$, $\alpha_3^S = \alpha_{BD-CD}^S$ — параметры взаимодействия для квазибинарных систем, являющихся сторонами треугольника на плоскости составов твердых растворов. Дифференцирование (2.6) с последующей подстановкой в (2.5) позволяет получить следующее уравнение спинодали:

$$(RT)^2 - 2RTH - L(1-x-y)xy = 0, \quad (2.7)$$

где $H = \alpha_1^S x + \alpha_2^S x(1-x-y) + \alpha_3^S y(1-x-y)$,

$$L = (\alpha_1^S)^2 + (\alpha_2^S)^2 + (\alpha_3^S)^2 - 2\alpha_1^S \alpha_2^S - 2\alpha_1^S \alpha_3^S - 2\alpha_2^S \alpha_3^S.$$

Все параметры взаимодействия, определяющие поведение рассматриваемых твердых растворов, положительны, причем у большинства систем значение одного из параметров больше суммы двух других. Анализ показывает, что в этом случае существуют три критические точки, которые лежат на псевдобинарных границах треугольника составов, т. е. во всех случаях либо x_c , либо y_c , либо $(1-x_c-y_c)$ равны нулю [57]. Две наиболее низкие критические температуры для псевдобинарных систем увеличиваются при добавлении третьего компонента (бинарного соединения). Точка максимума спинодальной поверхности, где «захлопывается» двухфазная область, определяется наивысшей из трех псевдобинарных критических температур. Таким образом, в псевдотройных твердых растворах типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$ не наблюдается образования.

На основе модели дельта-параметра решетки можно получить следующее лаконичное выражение для спинодальной поверхности [58]:

$$T_C = (M / R)[x\Delta a_1^2 + y\Delta a_2^2 - (x\Delta a_1 + y\Delta a_2)^2], \quad (2.8)$$

где $M = 8,75K_0(a_0)^{-4,5}$; $\Delta a_1 = a_{AD} - a_{CD}$; $\Delta a_2 = a_{BD} - a_{CD}$; a_0 — период решетки твердого раствора; $K_0 = 1.52 \cdot 10^5$ Дж моль⁻¹ нм^{-2,5} — константа модели, определенная эмпирическим путем.

Формула (2.8) дает возможность оценить положение границ неустойчивости в тех случаях, когда параметры межатомного взаимодействия в квазибинарных системах неизвестны или определены недостаточно точно.

Два типа спинодальных изотерм, характерных для твердых растворов $A_xB_yC_{1-x-y}D$, показаны на рисунках 2.3 и 2.4. В твердых растворах $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ вершина спинодальной поверхности соответствует прямой линии, соединяющей критические точки псевдобинарных систем $Ga_yIn_{1-y}P$ и $Al_xIn_{1-x}P$, а при $T \ll T_c$ область неустойчивости с понижением температуры развивается в форме полосы. Такая простая форма спинодаles обусловлена одинаковым значением параметров взаимодействия в двух системах, что принималось при вычислениях. Начальная область неустойчивости очень близка к составам твердых растворов, изопериодических $GaAs$.

Твердые растворы $GaP_xAs_ySb_{1-x-y}$ (рис. 2.4) обладают наиболее широкой областью неустойчивости при типичных температурах эпитаксии среди всех псевдотройных систем рассматриваемого типа. Неустойчивость появляется уже при 1988°C (что намного выше тем-

пературы плавления исходных бинарных соединений) в точке $x_c = 0,5$, $y_c = 0$ и развивается при охлаждении в сторону твердого раствора $GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$.

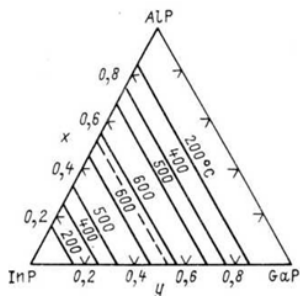


Рис. 2.3 — Спинодальные изотермы для псевдотройной системы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ ($\alpha_1^S = 0$; $\alpha_2^S = \alpha_3^S = 14\,650$ Дж/моль, $T_c = 606^\circ\text{C}$).

Пунктирная линия соответствует изопериоду $GaAs$ [1].

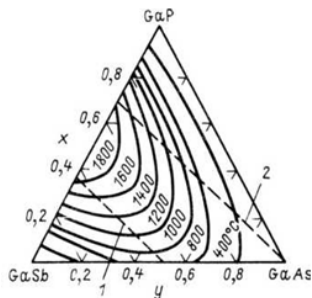


Рис. 2.4 — Спинодальные изотермы для системы $GaP_xAs_ySb_{1-x-y}$ ($\alpha_1^S = 1670$ Дж/моль; $\alpha_2^S = 37\,680$ Дж/моль; $\alpha_3^S = 18\,840$ Дж/моль; $T_c = 1988$ C) [57]: 1 — изопериод InP ; 2 — изопериод $GaAs$.

Необходимо отметить, что вычисленные спинодальные изотермы имеют физический смысл только для составов, температура плавления которых, выше температуры разделения фаз. Поскольку диффузия в твердой фазе сильно замедлена, то температура плавления твердого раствора практически равна температуре ликвидуса и может быть найдена из уравнений фазового равновесия.

Как отмечалось выше, спинодальные изотермы очерчивают контуры области неустойчивости, которая является лишь составляющей частью более широкой зоны несмешиваемости. Для определения границ последней необходимо вычислять бинадальные изотермы. Для систем $A_xB_yC_{1-x-y}D$ уравнения бинадालи имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & RT \ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha_1^S (y_1^2 - y_2^2) + \alpha_2^S (1 - x_1 - y_1)^2 + \alpha_2^S (1 - x_2 - y_2)^2 + \\
 & + y_1(1 - x_1 - y_1)(\alpha_1^S + \alpha_2^S - \alpha_3^S) - (\alpha_1^S + \alpha_2^S - \alpha_3^S) y_2(1 - x_2 - y_2) = 0; \\
 & RT \ln \frac{y_1}{y_2} + \alpha_1^S (x_1^2 - x_2^2) + \alpha_3^S (1 - x_1 - y_1)^2 + \alpha_3^S (1 - x_2 - y_2)^2 + \\
 & + x_1(1 - x_1 - y_1)(\alpha_1^S + \alpha_3^S - \alpha_2^S) - (\alpha_1^S + \alpha_3^S - \alpha_2^S) x_2(1 - x_2 - y_2) = 0; \\
 & RT \ln \frac{1 - x_1 - y_1}{1 - x_2 - y_2} + \alpha_2^S (x_1^2 - x_2^2) + \alpha_3^S (y_1^2 - y_2^2) + \\
 & + (y_1 x_1 - y_2 x_2)(\alpha_2^S + \alpha_3^S - \alpha_1^S) = 0.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

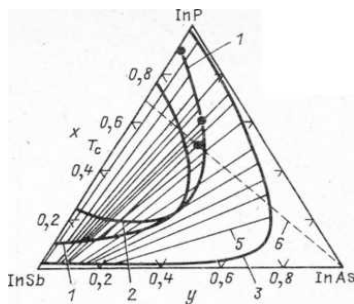


Рис. 2.5 — Области неустойчивости для твердых растворов $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$, рассчитанные в приближении регулярного раствора ($\alpha_1^S = 0$; $\alpha_2^S = 20\,930$ Дж/моль; $\alpha_3^S = 9420$ Дж/моль; $T_c = 1256$ К):

1, 3 — бинадальные изотермы 900 и 600 К соответственно;
 2 — спинодаль при $T = 900$ К; 4 — экспериментальные данные [59] для $T = 873$ К; 5 — ноды, связывающие составы равновесных фаз;
 6 — изопериод $InAs$.

На рисунке 2.5 показаны границы области несмешиваемости при двух различных температурах для твердых растворов $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$. Как видно, прямые линии (ноды), связывающие парно точки солидуса сосуществующих фаз, располагаются вееро-

образно, но имеют преимущественную ориентацию вдоль стороны *InP–InSb*. Разделение на фазы, обогащенные соответственно наиболее высокотемпературным и наиболее низкотемпературным компонентами, т. е. компонентами с наиболее высоким параметром межатомного взаимодействия в решетке твердого раствора, даст наибольший выигрыш в свободной энергии для многокомпонентной системы. Довольно широкие области несмешиваемости в твердых растворах $A_xB_yC_{1-x-y}D$ со структурой цинковой обманки, особенно при замещении компонентов по узлам металлоидной подрешетки, весьма ограничивают их применимость для создания эпитаксиальных гетероструктур с заданными свойствами.

2.3.

КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОСТИ И СПИНОДАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Согласно [15], условие устойчивости многокомпонентной системы по отношению к диффузии, т. е. сколь угодно малым изменениям состава, определяется неравенством

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta \xi_i \delta \xi_j > 0, \quad (2.10)$$

где $\mu_{ij} = \partial \mu_i^S / \partial n_j; \partial n_j$ — изменение числа молей j -го компонента; μ_i^S — химический потенциал i -го компонента; $\delta \xi_j$ — возмущение системы, т. е. появление неоднородности по составу за счет атомных флуктуаций.

Для выполнения неравенства (2.10) необходимо и достаточно, чтобы $\mu_{11}, \mu_{22}, \mu_{33}, \mu_{44}$ были положительны и все миноры, построенные на главной диагонали определителя μ_{ij} , были положительны или равны нулю. В рассматриваемом случае под символами 1, 2, 3, 4 понимаются элементарные компоненты A, B, C и D соответственно. Из соотношений взаимности имеем

$$\mu_{ij} = \mu_{ji}. \quad (2.11)$$

Изменения химических потенциалов компонентов связаны между собой уравнениями Гиббса — Дюгема:

$$\sum_i n_i (\partial \mu_i^S / \partial n_i)_{T,P} = 0. \quad (2.12)$$

Если отклонения от стехиометрии пренебрежимо малы, то при одновременном замещении компонентов в двух подрешетках выполняется условие

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 = n. \quad (2.13)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} \mu_{12} = \partial \mu_1^S / \partial n_2 &= \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n_2} = -\frac{n_1}{n^2} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x}, \\ \mu_{11} = \partial \mu_1^S / \partial n_1 &= \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n_1} = -\frac{n_2}{n^2} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

получаем

$$\mu_{11} / \mu_{12} = -n_2 / n_1 = (x-1) / x. \quad (2.15)$$

Аналогичным образом доказывается справедливость следующих соотношений:

$$\begin{aligned} n_1 \mu_{21} + n_2 \mu_{22} &= 0; n_3 \mu_{33} + n_4 \mu_{34} = 0; \\ n_3 \mu_{43} + n_4 \mu_{44} &= 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Раскрывая матрицу μ_{ij} и принимая во внимание (2.11), (2.12), (2.15), (2.16), можно убедиться в том, что определитель четвертого порядка и все тройные миноры, построенные на главной диагонали определителя, обращаются в ноль. Из (2.15) и (2.16) также следует, что

$$\mu_{11} \mu_{22} - \mu_{12}^2 = 0; \mu_{33} \mu_{44} - \mu_{34}^2 = 0. \quad (2.17)$$

Таким образом, для определения границ устойчивости системы достаточно исследовать неравенства:

$$\begin{aligned} \mu_{11} > 0; \mu_{22} > 0; \mu_{33} > 0; \mu_{44} > 0; \\ \mu_{11} \mu_{33} - \mu_{31}^2 &\geq 0; \mu_{11} \mu_{44} - \mu_{41}^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

и

$$\mu_{22} \mu_{33} - \mu_{32}^2 \geq 0; \mu_{22} \mu_{44} - \mu_{42}^2 \geq 0. \quad (2.19)$$

Из четырех условий (2.18) только два являются независимыми, так как

$$\mu_{22} = (n_1 / n_2)^2 \mu_{22}, \mu_{33} = (n_4 / n_3)^2 \mu_{44}. \quad (2.20)$$

С помощью (2.12), (2.15), (2.16) путем простых преобразований можно показать, что все неравенства (2.19) эквивалентны друг другу. На основе изложенного можно утверждать, что устойчивость рассматриваемой четверной системы будет обеспечена при выполнении условий:

$$\mu_{11} > 0; \mu_{33} > 0; \quad (2.21)$$

$$\mu_{11}\mu_{33} - \mu_{31}^2 \geq 0. \quad (2.22)$$

Границы фазовой диаграммы, определяемые условием $\mu_{11} = 0$ и $\mu_{33} = 0$, обязательно проходят внутри области неустойчивости. Поэтому для нахождения области спинодального распада достаточно решить уравнение

$$\mu_{11}\mu_{33} - \mu_{31}^2 = 0. \quad (2.23)$$

Преобразуем уравнение (2.23), выражая все его члены через мольную энергию Гиббса $G^S(x, y)$. Для четверного твердого раствора $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ имеем

$$G^m = \mu_1^S x + \mu_2^S (1-x) + \mu_3^S y + \mu_4^S (1-y). \quad (2.24)$$

Согласно уравнению Гиббса — Дюгема $\sum_i x_i (\partial \mu_i^S / \partial x_i) = 0$. От-

сюда вытекает, что

$$\frac{\partial G^S}{\partial x} = \mu_1^S - \mu_2^S; \quad \frac{\partial G^S}{\partial y} = \mu_3^S - \mu_4^S. \quad (2.25)$$

Поскольку $x = n_1 / (n_1 + n_2)$, $y = n_3 / (n_3 + n_4)$, частные производные от химических потенциалов можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \partial \mu_1^S / \partial n_1 = \frac{n_2}{n^2} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x}; \\ \mu_{33} &= \partial \mu_3^S / \partial n_3 = \frac{n_4}{n^2} \frac{\partial \mu_3^S}{\partial y}; \\ \mu_{13} &= \partial \mu_1^S / \partial n_3 = \frac{n_4}{n^2} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial y}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Дифференцируя (2.25) с учетом (2.15), (2.16), найдем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2} &= \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x} + \frac{x}{1-x} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial x}; \\ \frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2} &= \frac{\partial \mu_3^S}{\partial y} + \frac{y}{1-y} \frac{\partial \mu_3^S}{\partial y}; \\ \frac{\partial^2 G^S}{\partial y \partial x} &= \frac{\partial \mu_1^S}{\partial y} + \frac{x}{1-x} \frac{\partial \mu_1^S}{\partial y}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

После простых преобразований (2.27) сводится к виду:

$$\begin{aligned}\mu_{11} &= \frac{n_2}{n^2}(1-x)\frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2}; \\ \mu_{33} &= \frac{n_1}{n^2}(1-y)\frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2}; \\ \mu_{13} &= \frac{n_4}{n^2}(1-x)\frac{\partial^2 G^S}{\partial y \partial x}.\end{aligned}\quad (2.28)$$

Подстановка (2.28) в (2.23) дает следующий результат:

$$\frac{(1-x)^2(1-y)^2}{n^2}\left[\frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2}\frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 G^S}{\partial x \partial y}\right)^2\right] = 0. \quad (2.29)$$

Это означает, что при определении области неустойчивости вместо (2.23) в качестве уравнения спинодали можно использовать выражение

$$\frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2}\frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 G^S}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0. \quad (2.30)$$

Неравенства (2.21), (2.22) и уравнения (2.23) и (2.30) указывают на то, что по отношению к спинодальному распаду рассматриваемая четверная система $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ с замещением в обеих подрешетках ведет себя подобно тройному раствору, для которого критерием устойчивости в общем случае также является выполнением неравенства (2.22). Причиной подобного термодинамического поведения системы является сохранение стехиометрии в кристаллической решетке при одновременном замещении двух компонентов (см. уравнение (2.13)). Из четырех элементарных компонентов, образующих твердый раствор, лишь два являются независимыми, как в тройной системе.

Для дальнейших расчетов твердый раствор $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ удобно представить состоящим из четырех бинарных псевдокомпонентов — химических соединений AC , AD , BC и BD . С учетом этого свободную энергию одного моля твердой фазы запишем в виде

$$G^m = x_{13}^S \mu_{13}^{0S} + x_{14}^S \mu_{14}^{0S} + x_{23}^S \mu_{23}^{0S} + x_{24}^S \mu_{24}^{0S} + G^m, \quad (2.31)$$

где x_{ij}^S и μ_{ij}^{0S} — мольная доля и химический потенциал чистого бинарного компонента; G^m — энергия смешения в твердой фазе.

В работе [35] было показано, что энергия смешения четверного раствора определяется как

$$G^m = RT[x \ln x + y \ln y + (1-x) \ln(1-x) + (1-y) \ln(1-y)] + \\ + \alpha_{12}^S x(1-x) + \alpha_{34}^S y(1-y) + \alpha_C^S (x_{14} x_{23} - x_{13} x_{24}). \quad (2.32)$$

Из баланса масс можно получить следующие соотношения между концентрациями элементарных и бинарных компонентов:

$$x_{13}^S = x + y - 1 + x_{24}^S; \quad x_{14}^S = 1 - y - x_{24}^S; \\ x_{23}^S = 1 - x - x_{24}^S. \quad (2.33)$$

С помощью (1.3.8) и (2.33) выражение для свободной энергии твердой фазы преобразуется к виду

$$G^m = \mu_{14}^{0S} x + \mu_{23}^{0S} y + \mu_{24}^{0S} (1-x-y) + RT[x \ln x + y \ln y + \\ + (1-x) \ln(1-x) + (1-y) \ln(1-y)] + \alpha_{12}^S x(1-x) + \\ + \alpha_{34}^S y(1-y) + \alpha_C^S yx. \quad (2.34)$$

Отсюда видно, что четверной твердый раствор можно представить комбинацией трех бинарных соединений. Как уже отмечалось выше, эта особенность в термодинамическом описании подобных систем проявляется и в критерии устойчивости твердой фазы по отношению к диффузии собственных компонентов.

Дифференцирование (2.34) с учетом (1.3.9) дает следующие значения вторых и смешанной производных:

$$\frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)} - 2\alpha_{12}^S = \delta_x; \quad \frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2} = \frac{RT}{y(1-y)} - 2\alpha_{34}^S = \delta_y; \\ \frac{\partial^2 G^S}{\partial x \partial y} = (\alpha_1^S - \alpha_2^S)(1-2x) + (\alpha_3^S - \alpha_4^S)(1-2y) + \alpha_C^S = \beta. \quad (2.35)$$

Подстановка частных производных (2.35) в уравнение (2.30) позволяет найти спинодаль:

$$\delta_x \delta_y - \beta^2 = 0. \quad (2.36)$$

Если твердый раствор идеальный, то $\alpha_C^S = \alpha_{12}^S = \alpha_{34}^S = 0$, и критерий устойчивости (2.22) принимает вид

$$\frac{RT}{x(1-x)} \frac{RT}{y(1-y)} \geq 0, \quad (2.37)$$

что выполняется при любых значениях x и y . Отсутствие областей несмешиваемости — неотъемлемое качество любой идеальной системы.

При $x = 0$ или $y = 0$ получаем уравнение спинодали для псевдобинарной системы (см. выражение (2.3)). Можно показать, что ес-

ли параметры взаимодействия в твердой фазе псевдобинарных систем удовлетворяют условию $\alpha_1^S \approx \alpha_2^S$ и $\alpha_3^S \approx \alpha_4^S$, то критическая точка (состав твердого раствора с максимальной температурой расщепления) отвечает координатам $x_c = 0,5$, $y_c = 0,5$. Для этих случаев критическая температура, выше которой отсутствуют области неустойчивости в системе, может быть рассчитана по формуле

$$T_C = (4R)^{-1} \{ \alpha_{12}^S + \alpha_{34}^S + [(\alpha_{12}^S - \alpha_{34}^S)^2 + \alpha_C^S]^{1/2} \}. \quad (2.38)$$

Если же симметрия параметров взаимодействия отсутствует, то для оценки T_c в формулу (2.38) можно подставить их средние значения:

$$\alpha_{12}^S = (\alpha_1^S + \alpha_2^S) / 2; \quad \alpha_{34}^S = (\alpha_3^S + \alpha_4^S) / 2.$$

При этом, однако, надо иметь в виду, что положение критической точки уже не будет совпадать с центром диаграммы составов.

Для более точного расчета необходимо с помощью уравнения (2.36) найти производные $\partial T_c / \partial x$ и $\partial T_c / \partial y$ как функции состава и, приравняв их к нулю (что соответствует условию максимума T_c), определить x_c и y_c . Дальнейшая подстановка найденных таким образом координат критической точки в уравнение (2.36) позволяет точно рассчитать T_c .

В большинстве случаев параметр a_c относительно слабо зависит от температуры, и если его значение достаточно велико (независимо от знака), то области неустойчивости развиваются как изолированные по отношению к псевдобинарным системам на сторонах квадрата составов. В этом отношении поведение систем $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ существенно отличается от поведения псевдотройных твердых растворов $A_x B_y C_{1-x-y} D$.

В приближении дельта-параметра решетки выражение для критической температуры имеет несколько более сложный вид [60]:

$$T_C = \frac{8,75 \cdot K_0}{8R(\bar{a})^{4,5}} \{ \Delta a_A^2 + \Delta a_C^2 + [(\Delta a_A^2 - \Delta a_C^2)]^2 + \\ + 4 \left(\frac{D \cdot \bar{a}}{3,5} \right)^2 \left(1 - \frac{7 \Delta a_A \Delta a_C}{D \bar{a}} \alpha_C^S \right)^{1/2} \},$$

где

$$\Delta a_A = (a_{AD} - a_{BD} - a_{AC} - a_{BC}) / 2;$$

$$\Delta a_C = (a_{AC} + a_{BC} + a_{AD} + a_{BD}) / 4;$$

$$\bar{a} = (a_{AD} - a_{BD} - a_{AC} - a_{BC}) / 2; D = a_{AC} - a_{BC} - a_{AD} + a_{BD};$$

$$K_0 = (1.51 - 1.80) \cdot 10^5 \text{ Дж/}(\text{моль нм}^{2.5}).$$

Для твердых растворов A^3B^5 , обычно, $D \approx 0$, поэтому для оценки критической температуры можно пользоваться приближенной формулой

$$T_C \approx \frac{8,75 \cdot K_0}{8R(\bar{a})^{4.5}} \{\Delta a_A^2 + \Delta a_C^2\}. \quad (2.39)$$

Из выражений (2.38) и (2.39) отчетливо видно, что в четверной системе, где смешение происходит по обеим подрешеткам, критическая температура распада выше, чем для любого псевдобинарного твердого раствора, входящего в эту систему. Например, расчет по *DLP*-модели дает для системы $GaAs_ySb_{1-y}$ значение $T_c = 856$ К, а для четырехкомпонентных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ расчетное значение критической температуры на 600 К выше [61]. Из девяти четверных систем типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, включающих *Al*, *Ga*, *In*, *P*, *As* и *Sb*, восемь обладают достаточно широкими разрывами растворимости при температурах существенно выше комнатной. Расчетные значения критических температур для твердых растворов этой группы систематизированы в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Значения критической температуры T_c , рассчитанной по *DLP*-модели, для твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ [61]

Система	T_c , К	Система	T_c , К
$Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$	1081	$Al_xIn_{1-x}P_ySb_{1-y}$	2619
$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	1428	$Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{1-y}$	2470
$Al_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$	1019	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	973
$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	1599	$Al_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	2045

В тройных системах $A_xB_yC_{1-x-y}D$ условие $a_0 \approx \bar{a}$ не выполняется, так как критическая точка лежит не в центре, а на стороне треугольника. Вследствие этого при расчете M следует использовать значение a_0 , а не средний период решетки $\bar{a}$ (см. выражение (2.8)).

2.4.

РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ В ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

В области неустойчивости минимуму свободной энергии системы отвечает равновесная смесь двух фаз, которые могут значительно различаться по содержанию компонентов. При истинном равновесии между сосуществующими твердыми фазами α и β выполняются условия:

$$\mu_{AC}^{S\alpha} = \mu_{AC}^{S\beta}; \mu_{AD}^{S\alpha} = \mu_{AD}^{S\beta}; \mu_{BC}^{S\alpha} = \mu_{BC}^{S\beta}; \mu_{BD}^{S\alpha} = \mu_{BD}^{S\beta}. \quad (2.40)$$

Химические потенциалы компонентов являются функциями их активностей, которые в приближении регулярного раствора определяются уравнениями (1.3.14). Линейная комбинация (2.40) с последующей подстановкой (1.3.9), (1.3.14) позволяет получить следующие соотношения между составами равновесных фаз:

$$\begin{aligned} & RT \ln \frac{x_\alpha y_\alpha}{x_\beta y_\beta} + \alpha_1^S \cdot [y_\alpha(1-x_\alpha)^2 - y_\beta(1-x_\beta)^2] + \\ & + \alpha_2^S [(1-y_\alpha)(1-x_\alpha)^2 - (1-y_\beta)(1-x_\beta)^2] + \\ & + \alpha_3 [x_\alpha(1-y_\alpha)^2 - x_\beta(1-y_\beta)^2] + \\ & + \alpha_4^S [(1-x_\alpha)(1-y_\alpha)^2 - (1-x_\beta)(1-y_\beta)^2] - \\ & - \alpha_C [(1-x_\alpha)(1-y_\alpha) - (1-x_\beta)(1-y_\beta)] - \end{aligned} \quad (2.41a)$$

$$\begin{aligned} & - (\alpha_2^S - \alpha_1^S) [x_\alpha(1-x_\alpha)(1-y_\alpha) - x_\beta(1-x_\beta)(1-y_\beta)] - \\ & - (\alpha_4^S - \alpha_3^S) [y_\alpha(1-x_\alpha)(1-y_\alpha) - y_\beta(1-x_\beta)(1-y_\beta)]; \\ & RT \ln \frac{x_\alpha(1-x_\beta)}{x_\beta(1-x_\alpha)} + \alpha_1^S \cdot [y_\alpha(1-2x_\alpha) - y_\beta(1-2x_\beta)] + \\ & + \alpha_2^S [(1-y_\alpha)(1-2x_\alpha) - (1-y_\beta)(1-2x_\beta)] + \end{aligned} \quad (2.41б)$$

$$+ \alpha_C (y_\alpha - y_\beta) - (\alpha_4^S - \alpha_3^S) [y_\alpha(1-y_\alpha) - y_\beta(1-y_\beta)] = 0;$$

$$\begin{aligned} & RT \ln \frac{y_\alpha(1-y_\beta)}{y_\beta(1-y_\alpha)} + \alpha_3^S \cdot [x_\alpha(1-2y_\alpha) - x_\beta(1-2y_\beta)] + \\ & + \alpha_4^S [(1-x_\alpha)(1-2y_\alpha) - (1-x_\beta)(1-2y_\beta)] + \\ & + \alpha_C (x_\alpha - x_\beta) - (\alpha_2^S - \alpha_1^S) [x_\alpha(1-x_\alpha) - x_\beta(1-x_\beta)] = 0. \end{aligned} \quad (2.41в)$$

При фиксированной температуре для каждого задаваемого значения x_a (или y_a) путем совместного решения (2.41а–в) можно найти x_b , y_b и y_a (или x_a).

На рисунках 2.6, 2.7 показаны области нестабильности и несмешиваемости для четверных систем $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, рассчитанные в приближении регулярного раствора. Как видно из диаграмм, спинодали целиком располагаются в пределах соответствующих двухфазных областей. Это указывает на отсутствие противоречий между уравнениями (2.36) и (2.41). Между изотермой солидуса и спинодальной кривой заключена достаточно протяженная метастабильная область, расширяющаяся при понижении температуры. Прямые линии (ноды), связывающие составы сосуществующих равновесных фаз на бинальных изотермах, имеют преимущественную ориентацию вдоль диагоналей GaP – $InAs$ и $GaAs$ – $InSb$.

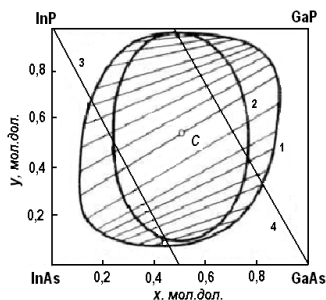


Рис. 2.6 — Изотерма солидуса (1) и спинодальная кривая (2) в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при 900 К, рассчитанные с использованием термодинамических параметров [25];
3 — изопериод InP ;
4 — изопериод $GaAs$;
 $T_c = 1156$ К; $x_c = 0,515$;
 $y_c = 0,55$; $\alpha_1^S = 14\,650$ Дж/моль,
 $\alpha_2^S = 12560$, $\alpha_3^S = \alpha_4^S = 1675$)

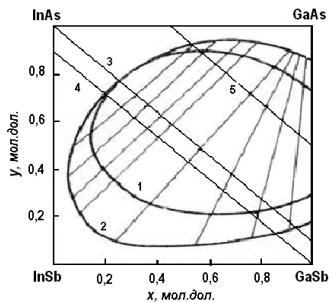


Рис. 2.7 — Изотерма растворимости и спинодальная кривая в системе $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ при $T = 800$ К:
1 — спинодаль; 2 — бинадаль;
3 — изопериод $InAs$;
4 — изопериод $GaSb$;
5 — изопериод InP ;
 $\alpha_3^S = 16\,750$ Дж/моль;
 $\alpha_1^S = 8370$ Дж/моль;
 $\alpha_2^S = 6280$ Дж/моль;
 $\alpha_4^S = 9420$ Дж/моль [1].

Как следует из знака параметра α_C , разделение на фазы, обогащенные самым тугоплавким и самым легкоплавким бинарными компонентами, дает больший выигрыш свободной энергии, чем распад с образованием твердых растворов, обогащенных InP и $GaAs$ или $InAs$ и $GaSb$ (соответственно для систем $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$).

Результаты расчетов показывают, что в область несмешиваемости при типичных температурах эпитаксии попадает широкий диапазон составов твердых растворов, изопериодичных подложкам бинарных соединений. Особенно неблагоприятная ситуация наблюдается вдоль изопериодического разреза $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/InP$: даже незначительная добавка сурьмы (до 0,05 ат. долей) в твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}As$ практически выводит систему из стабильного состояния. Из рисунка 2.6 следует, что наибольшие трудности при получении твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP , должны возникать в диапазоне составов, соответствующих $y = 0,2-0,4$. Однако повышение температуры до 950–1000 К позволяет сместить границы термодинамической неустойчивости за линию изопериодического разреза. В системе $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ при формировании изопериодических гетероструктур методом жидкостной эпитаксии предпочтение следует отдать подложкам $GaSb$ и $InAs$.

Количественная надежность приведенных вычислений ограничена вследствие двух причин. Первая из них связана с приближенностью подхода, основанного на модели строго регулярного раствора, а вторая — с некоторой неопределенностью параметров взаимодействия, используемых при вычислениях. В частности, для расчета областей нестабильности, показанных на рисунке 2.5, были использованы параметры взаимодействия α_i^S из работы [25], которые получены в основном путем обработки экспериментальных данных по квазибинарным разрезам диаграмм состояния соответствующих тройных систем. Однако эти параметры не дают точного описания фазовых равновесий при более низких температурах, т. е. хуже применимы к условиям проведения эпитаксиального процесса. Как уже отмечалось, для достижения большей точности в практике расчетов часто применяют линейную аппроксимацию зависимости энергии взаимобмена от температуры.

Температурная коррекция параметров взаимодействия изменяет результаты расчета границ нестабильности и несмешиваемости

твердых растворов. Влияние этого фактора в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ можно оценить из сопоставления рисунков 2.6 и 2.8.

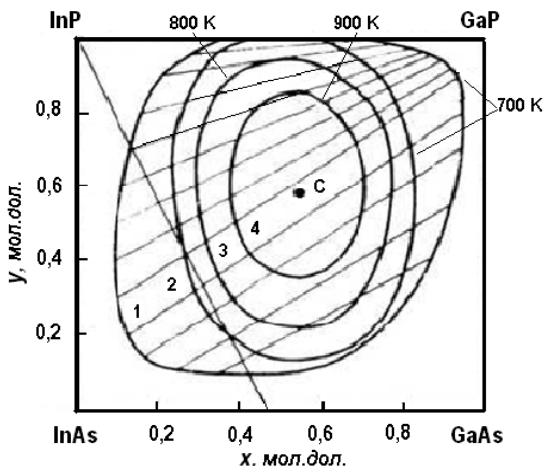


Рис. 2.8 — Положение границ областей неустойчивости в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ [62]: 1 — изотерма солидуса; 2–4 — спинодали, $T_c = 980\text{ K}$, $x_c = 0,55$; $y_c = 0,59$; $\alpha_1^S = 11\,720\text{ Дж/моль}$, $\alpha_2^S = 7955$, $\alpha_3^S = 1675$, $\alpha_4^S = 0$.

Спинодальные кривые, отвечающие новому набору параметров α_i^S , пересекают изопериод InP лишь при $T < 700\text{ K}$. Иными словами, однофазные сплавы ($GaInPAs$), осаждаемые на подложку InP , в типичных условиях жидкостной эпитаксии должны быть стабильны во всем диапазоне составов вблизи изопериодического разреза. При этом расчетная критическая температура распада снижается почти на 200 K . Отсюда можно заключить, что изменение численных значений α_i^S относительно слабо проявляется в описании равновесия между жидкой и твердой фазами, но при определении границ неустойчивости правильный выбор α_i^S имеет первостепенное значение. Достоверность в оценке значений α_i^S могли бы повысить надежные экспериментальные данные о положении границ несмешиваемости твердых растворов, однако подобные эксперименты

весьма трудоемки и требуют учета целого ряда побочных факторов, о которых будет сказано ниже.

При использовании *DLP*-модели уравнения равновесия двух твердых фаз в области несмешиваемости твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ принимают следующий вид [186]:

$$\begin{aligned}
 & 2,5 \cdot K_0 \{ (a_0^\alpha)^{-3,5} (1 - x^\alpha) [\Delta a_A + D(y^\alpha - 0,5)] - \\
 & -(a_0^\beta)^{-3,5} (1 - x^\beta) [\Delta a_A + D(y^\beta - 0,5)] + \\
 & + (a_0^\alpha)^{-3,5} (1 - y^\alpha) [\Delta a_C + D(x^\alpha - 0,5)] - \\
 & -(a_0^\beta)^{-3,5} (1 - y^\beta) [\Delta a_C + D(x^\beta - 0,5)] \} + \\
 & + RT \ln [x^\alpha y^\alpha / (x^\beta y^\beta)] - K_0 [(a_0^\alpha)^{-2,5} - (a_0^\beta)^{-2,5}] \} = 0; \\
 & 2,5 \cdot K_0 \{ (a_0^\alpha)^{-3,5} [\Delta a_A + D(y^\alpha - 0,5)] - \\
 & -(a_0^\beta)^{-3,5} [\Delta a_A + D(y^\beta - 0,5)] + \\
 & + RT \ln \{ x^\alpha (1 - x^\beta) / [x^\beta (1 - x^\alpha)] \} = 0; \\
 & 2,5 \cdot K_0 \{ (a_0^\alpha)^{-3,5} [\Delta a_C + D(x^\alpha - 0,5)] - \\
 & -(a_0^\beta)^{-3,5} [\Delta a_C + D(x^\beta - 0,5)] + \\
 & + RT \ln \{ y^\alpha (1 - y^\beta) / [y^\beta (1 - y^\alpha)] \} = 0,
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

где $a_0 = x y a_{AC} + (1 - x) y a_{BC} + x (1 - y) a_{AD} + (1 - x) (1 - y) a_{BD}$, а остальные обозначения имеют прежний смысл.

На рисунке 2.9 показана изотерма солидуса в двухфазной области для четверной системы $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$, рассчитанная по *DLP*-модели. Поскольку алюминий и галлий мало различаются по ковалентному радиусу, солидус слабо зависит от x , а линии, связывающие составы равновесных фаз, имеют слабый наклон к оси y . Однако различие периодов решеток бинарных компонентов в системе $AlAs_ySb_{1-y}$ несколько больше, чем в системе $GaAs_ySb_{1-y}$. Поэтому разрыв растворимости при $x = 1$ превышает интервал несмешиваемости при $x = 0$. Экспериментальные данные по ширине области несмешиваемости находятся в удовлетворительном согласии с расчетом за исключением того, что экспериментальные ноды на квадрате составов несколько сильнее ориентированы вдоль диагонали $AlAs$ – $GaSb$, чем расчетные линии связи сосуществующих фаз.

Границы областей несмешиваемости часто оценивают путем анализа состава эпитаксиальных слоев, осаждаемых при равномерном охлаждении жидкой фазы в небольшом интервале температур (5–15 К). При таком анализе допускается, что при использовании достаточно низких скоростей охлаждения в ростовой системе составы взаимодействующих фаз в каждый текущий момент времени будут практически соответствовать солидусу и ликвидусу. Иными словами, это означает, что в такой ситуации создаются условия кристаллизации, близкие к равновесным.

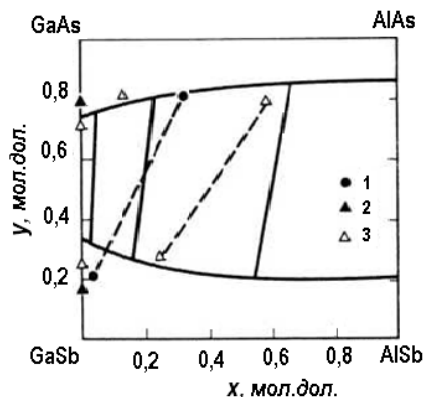


Рис. 2.9 — Бинодальная изотерма ($T = 700^\circ C$) для системы $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$, 1 — экспериментальные данные [63] для $T = 715^\circ C$; 2, 3 — данные [55] с использованием подложек $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ и $GaAs$ соответственно; сплошная кривая — расчет по DLP-модели с параметром $K_0 = 1,8 \cdot 10^5$ Дж/(моль·нм^{2,5}).

На рисунке 2.10 показано распределение состава по толщине эпитаксиального слоя твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$, выращенного на подложке $GaAs_ySb_{1-y}$ при непрерывном охлаждении в интервале температур $725\text{--}710^\circ C$ [63]. Как видно, при начальной температуре эпитаксии кристаллизуется твердый раствор с концентрациями компонентов $x = 0,31$ и $1 - y = 0,19$, что соответствует данным диаграммы состояния системы. При толщине слоя около 3 мкм, соответствующей температуре кристаллизации $715^\circ C$, наблюдаются резкие изменения в концентрациях компонентов. Ниже температуры $715^\circ C$ осаждается слой состава $x = 0,04$, $(1 - y) \approx 0,8$. Наблюдаемые

скачки в изменении состава эпитаксиальных слоев авторы работы [63] принимают за разрыв растворимости в анализируемой системе. Действительно, такая интерпретация скачкообразного изменения состава растущей пленки находит свое расчетное подтверждение данными рисунка 2.9, где в указанном температурном и концентрационном интервалах диаграммы состояния располагаются спинодали и бинодали системы.

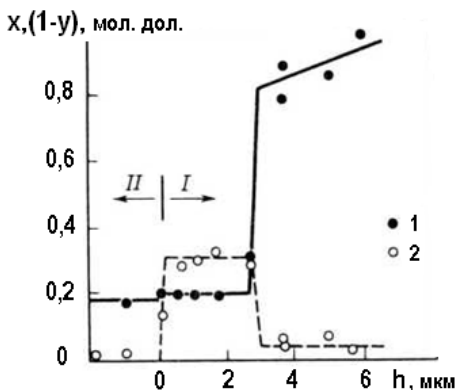


Рис. 2.10 — Распределение состава по толщине эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$, осажденных в процессе непрерывного охлаждения раствора-расплава от 725 до 710°C со скоростью 0,6°C/мин [63]: I — эпитаксиальный слой; II — подложка $GaAs_ySb_{1-y}$; 1, 2 — зависимости x и $1-y$ от h .

Не опровергая такое объяснение причин появления скачков состава по толщине осажденного слоя, все же нельзя игнорировать и более простые причины появления резкого изменения состава твердого раствора. Действительно, интервал охлаждения исходного расплава в процессе роста в [63] достигает 15°C, что вполне достаточно для гомогенного зародышеобразования и спонтанной кристаллизации вещества в объеме расплава.

Наиболее благоприятные условия для спонтанной кристаллизации вещества в объеме жидкой фазы реализуются вблизи фронта кристаллизации, где концентрационные градиенты в жидкой фазе максимальны. Отметим, что скорость охлаждения ростовой системы

в $0,6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, принятая в ростовых экспериментах, все же не представляется достаточно малой. Значительная толщина осажденных слоев подтверждает предположение, что выбранной скорости охлаждения вполне достаточно для получения достаточно высоких скоростей кристаллизации материала, что и обусловило получение довольно толстых слоев. Как будет показано при анализе кинетических эффектов при эпитаксиальной кристаллизации, даже при такой скорости охлаждения диффузионные профили компонентов материала, идущего на кристаллизацию, характеризуются значительными градиентами. Этот эффект становится существенным на последних стадиях эпитаксиального наращивания, когда скорость роста достигает своего максимального значения. Поэтому на этой стадии вполне возможно появление концентрационного переохлаждения жидкой фазы, что сопровождается спонтанной кристаллизацией вещества, разрушением планарности поверхности роста и, естественно, отразится на изменении совокупного состава твердой фазы. Подтверждением такого механизма появления скачков состава материала можно признать и тот факт, что изменение состава твердого раствора происходит уже после осаждения достаточно толстого слоя, т. е. на последней стадии процесса синтеза. Такой механизм появления твердых фаз, сильно различных по составу, как и механизм, связанный со спинодальным распадом, не противоречит и наблюдаемому в экспериментах факту: скачкообразные изменения состава твердого раствора, как правило, сопровождаются резким ухудшением морфологии эпитаксиального слоя, вплоть до образования мелкокристаллического вещества. Описанная ситуация с различными трактовками экспериментальных результатов стимулирует проведение дополнительных исследований процессов роста слоев в условиях метастабильного состояния кристаллизующейся фазы.

При анализе экспериментальных данных следует учитывать, что истинное положение бинодальных границ может быть замаскировано сильным влиянием энергии деформации, обусловленной наличием подложки. Относительный вклад этого энергетического члена в свободную энергию смешения твердого раствора вблизи границ области несмешиваемости становится весьма существенным [64].

В [233] предложена методика расчета областей термодинамической нестабильности, основанная на использовании стандартных функций состояния исходных бинарных систем для определения энергии взаимобмена (α_c) в четверном твердом растворе. Рассмотрена термодинамическая устойчивость ТР *GaInAsSb* в диапазоне температур 500–600°C. Сравнительная оценка выражений для (α_c), полученных с использованием преобразования Виланда и предложенных в [233], показала, что вариация параметра (α_c) приводит к существенному уменьшению области термодинамической неустойчивости твердого раствора, а границы областей нестабильности и несмешиваемости находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными различных авторов.

Модулированные структуры в полупроводниках часто формируются в процессе роста твердого раствора в открытой системе. Для кинетики роста существенно, что коэффициенты объемной диффузии на несколько порядков величины меньше коэффициентов поверхностной диффузии. Поэтому миграция атомов происходит только на поверхности, а в толщине пленки миграция «заморожена». При этом «замороженные» флуктуации состава из всей толщины пленки создают поля упругих напряжений, влияющие на миграцию атомов по поверхности. Поверхностная миграция представляет собой комбинацию диффузии и дрейфа. В [234] было показано, что влияние упругого взаимодействия на кинетическую неустойчивость противоположно его влиянию на термодинамическую неустойчивость. В открытых системах упругое взаимодействие способствует кинетической неустойчивости и повышает критическую температуру. В [235] было показано, что кинетическая неустойчивость в существенной степени определяется конкуренцией анизотропии упругого взаимодействия и анизотропии поверхностной диффузии. В результате конкуренции этих анизотропий волновой вектор наиболее неустойчивой моды флуктуаций состава может иметь любое направление. В то же время большой поток осаждаемых атомов препятствует распаду твердого раствора [236]. Это связано с тем, что поток вещества, встраивающегося в растущий кристалл, обеспечивает перенос атомов из положений на поверхности в положения в объеме, где миграции атомов не происходит.

2.5. КОГЕРЕНТНАЯ СПИНОДАЛЬ И ИНДУЦИРОВАННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Большинство твердых растворов на основе соединений A^3B^5 в нормальных условиях находится в пересыщенном состоянии, т. е. для них критическая температура фазовых превращений выше комнатной температуры. Минимуму свободной энергии в таких системах соответствуют смесь обедненной матрицы, в которой концентрация растворенных компонентов достигает равновесного значения, равного пределу растворимости, и стабильных выделений, представляющих собой скопление избытка растворенных компонентов. Однако на практике признаков разделения фаз при температурах, ниже температуры кристаллизации, как правило, не обнаруживается. Одна из причин подобного поведения пересыщенных твердых растворов связана с очень низкой скоростью твердофазной диффузии в алмазоподобных кристаллах с ковалентными связями, а другая — с влиянием энергии деформации.

Уместно подчеркнуть, что в спинодальном распаде твердых растворов энергия упругих деформаций играет двойную роль. Эту двойственность иногда называют парадоксом упругой энергии [65]. Парадокс заключается в том, что, с одной стороны, упругая энергия является движущей силой спинодального распада твердых растворов, вызывающей отталкивание разноименных атомов в смешиваемых подрешетках, а с другой — она препятствует распаду, если твердый раствор заморожен ниже температурного купола расслоения. Естественно, что речь идет о системах, в которых молярный объем, а значит и период решетки, зависят от состава. Предполагается, что при малых размерах выделений сохраняется когерентность границ зарождающихся фаз, т. е. не нарушается микроскопическая сплошность кристалла.

Двойственность упругой энергии отражает ее разделение на составляющие, обусловленные микро- и макродеформациями. Это составляющие связывают с внутренними и внешними механическими напряжениями и называют гомогенным и гетерогенным деформационным взаимодействием [66]. Лишь внешние напряжения стабилизируют решетку неустойчивого твердого раствора и препятствуют выделению фаз, неизопериодичных матрице. Наоборот, внутренние напряжения, возникающие вследствие деформации межатомных

связей и валентных узлов, стимулируют разложение однофазного твердого раствора. Отсюда, в частности, вытекает эмпирическое правило Юм-Розери, согласно которому образование широкой области гомогенности твердого раствора возможно лишь при условии, что различие размеров атомов составляющих компонентов не превышает 15%. Это условие часто называют правилом размерного фактора.

Уравнения (2.7) и (2.36) определяют границы областей неустойчивости лишь с учетом гомогенной составляющей энергии деформации. Такую спинодаль, отражающую внутреннее межатомное взаимодействие в решетке твердого раствора, принято называть химической спинодалью. Ее альтернативой является когерентная спинодаль, представляющая истинный предел метастабильности пересыщенного твердого раствора.

Если локальный период решетки в области флуктуации состава равен a , а средний период маточного твердого раствора составляет a_0 , то энергия упругих искажений изотропного кристалла в расчете на один моль вещества может быть представлена в виде

$$G^{el} = 2\lambda_G \frac{1+\nu}{1-\nu} \left(\frac{a-a_0}{a_0} \right)^2 V_m, \quad (2.43)$$

где λ_G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона; V_m — мольный объем. Для структуры сфалерита $V_m = N_0 a^3/4$ (N_0 — число Авогадро).

Эта гетерогенная энергия деформации, будучи добавленной к свободной энергии твердого раствора, приводит как к изменению пределов растворимости, так и к изменению пределов метастабильности. Действительно, полагая, что $G_1^S = G^S + G^{el}$, с учетом (2.35) и (2.36), для твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ получим следующее уравнение когерентной спинодали:

$$(\delta_x + 2\sigma \cdot k_x^2)(\delta_y + 2\sigma \cdot k_y^2) - (\beta + 2\sigma \cdot k_x k_y)^2 = 0, \quad (2.44)$$

где G_1^S — свободная энергия одного моля твердого раствора с учетом энергии когерентной деформации; $k_x = \partial a / \partial x$, $k_y = \partial a / \partial y$, $\sigma = 2\lambda_G \frac{1+\nu}{1-\nu} V_m / a_0^2$.

После несложных преобразований выражение (2.44) можно привести к виду

$$1 + 2\sigma \cdot (k_x^2 \delta_y - 2\beta \cdot k_x k_y + k_y^2 \delta_x) / (\delta_x \delta_y - \beta^2) = 0. \quad (2.45)$$

Если принять, что критическая точка лежит в окрестности $x_c = 0,5$ и $y_c = 0,5$, то после подстановки (2.35) в (2.45) для максимальной температуры распада получим

$$T_C = (4R)^{-1} [\alpha_{12}^S + \alpha_{34}^S - \omega + \sqrt{(\Delta\alpha)^2 + \omega^2 - 2\sigma(k_x^2 - k_y^2)\Delta\alpha + \alpha_C^2 + 4\sigma\alpha_C k_x k_y}],$$

где $\omega = \sigma(k_x^2 + k_y^2)$, $\Delta\alpha = \alpha_{12}^S - \alpha_{34}^S$.

Когерентная спинодаль целиком лежит внутри химической спинодали, причем смещение изотерм неустойчивости тем больше, чем сильнее поведение твердого раствора отличается от идеального.

Анизотропная теория упругости указывает на возможность критических явлений, зависящих от кристаллографических направлений, т. е. твердый раствор может быть неустойчивым относительно малых флуктуаций состава вдоль одних направлений в кристалле, но метастабильным вдоль других.

Отметим, что уравнения (2.44), (2.45) верны и для псевдотройных твердых растворов $A_x B_y C_{1-x-y} D$, если принять следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \delta_x &= \frac{\partial^2 G^S}{\partial x^2} = \frac{RT(1-y)}{x(1-x-y)} - 2\alpha_2^S; \\ \delta_y &= \frac{\partial^2 G^S}{\partial y^2} = \frac{RT(1-x)}{y(1-x-y)} - 2\alpha_3^S; \\ \beta &= \frac{\partial^2 G^S}{\partial x \partial y} = \frac{RT}{1-x-y} + \alpha_1^S - \alpha_2^S - \alpha_3^S. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Для псевдобинарных систем уравнение когерентной спинодали в приближении регулярных растворов принимает вид

$$RT / [x(1-x)] - 2(\alpha^S - \sigma \cdot k_x^2) = 0, \quad (2.47)$$

что согласуется с условием устойчивости изотропных бинарных сплавов, полученным ранее Каном [19] несколько иным путем.

Из (2.47) для критической температуры имеем

$$T_S = (\alpha^S - \sigma \cdot k_x^2) / 2R. \quad (2.48)$$

Расчеты показывают, что все трех- и четырехкомпонентные твердые растворы, содержащие Al , Ga , In , P , As и Sb , имеют температуру $T_S < 0$ К, т. е. даже при низкой температуре отсутствуют движущие силы для образования кластеров или спинодального распада.

При использовании *DLP*-модели критерий стабильности, учитывающий когерентную деформацию, получается в виде простого квадратного уравнения относительно температуры:

$$(RT_S)^2 - RT_S(M - \sigma)[x(1-x)\Delta a_A^2 + y(1-y)\Delta a_C^2] + \\ + x(1-x)y(1-y)\left(\frac{Ma_0D}{3,5}\right)[2(M - \sigma)\Delta a_A^2\Delta a_C^2 - \frac{Ma_0D}{3,5}] = 0, \quad (2.49)$$

где $M = 8,75 \cdot K_0 / (\bar{a})^{4,5}$, $\bar{a} = (a_{AC} + a_{BC} + a_{AD} + a_{BD}) / 4$.

Результаты расчета температуры T_S по уравнению (2.49) сведены в таблицу 2.2. Можно заметить, что когерентная деформация стабилизирует все сплавы, у которых критическая температура $T_c < 2000$ К. Лишь «экзотические» твердые растворы, такие как GaP_yN_{1-y} , все еще нестабильны даже при обычных температурах роста кристаллов.

Таблица 2.2 — Расчетные значения критической температуры с учетом (T_S) и без учета (T_c) энергии когерентной деформации [61]

Система	T_c , К	T_S , К	Система	T_c , К	T_S , К
GaP_ySb_{1-y}	1965	*	$Al_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	2045	69
InP_ySb_{1-y}	1306	*	$Al_xIn_{1-x}P_ySb_{1-y}$	2619	*
GaP_yN_{1-y}	8591	1820	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	973	113

Примечание. * Сплавы стабильны при всех температурах и составах.

Стабилизирующее влияние внешних напряжений сказывается не только в гомогенной фазе пересыщенного твердого раствора, но и на поверхности роста при осаждении слоев из жидкой фазы. В этом случае когерентная деформация возникает вследствие несовпадения периодов решеток кристаллизуемого слоя и подложки. В приближении модели регулярного раствора свободная энергия деформационной псевдобинарной твердой фазы AB_xC_{1-x} определяется выражением

$$G^m = \mu_{AB}^{OS}x + \mu_{AC}^{OS}(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \\ + \alpha^S x(1-x) + \sigma(a - a_S)^2, \quad (2.50)$$

где a_S — период решетки подложки; a — период решетки эпитаксиального слоя.

Упругую составляющую свободной энергии удобно представить в виде

$$G^{el} = \sigma \cdot k_x (x - x_S)^2 = \Omega (x - x_S)^2,$$

где x_S — состав твердого раствора, отвечающий изопериодичности с подложкой.

В таблице 2.3 [67] приведено сравнение параметров межатомного и упругого взаимодействия для большинства псевдобинарных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 . Параметр α^S оценивали по DLP -модели с численной константой $K_0 = 1,79 \cdot 10^5$ Дж/(моль·нм^{2,5}). Из сравнения следует, что отношение α^S / Ω является практически константой и очень близко к единице. Поэтому энтальпийная составляющая свободной энергии, представляющая собой кривую с выпуклостью вверх по отношению к координатной оси состава, практически полностью компенсируется упругой составляющей, имеющей противоположную кривизну. Суммарная кривизна зависимости $G^S(x)$ определяется главным образом энтропийным членом.

Таблица 2.3 — Сравнение параметра упругого взаимодействия с энергией взаимообмена регулярного твердого раствора [1]

Система	Ω , Дж/моль	α^S , Дж/моль	Система	Ω , Дж/моль	α^S , Дж/моль
<i>AlPAs</i>	4500	4320	<i>InAsSb</i>	12 000	11 300
<i>AlAsSb</i>	21 490	18 930	<i>GaInP</i>	17 880	17 815
<i>GaPAs</i>	4200	4110	<i>GaInAs</i>	15 360	15 145
<i>GaAsSb</i>	19 275	17 600	<i>GaInSb</i>	10 815	9350
<i>InPAs</i>	2830	2880	<i>AllnP</i>	16 550	16 640

Иными словами, псевдобинарные твердые растворы A^3B^5 в упруго-напряженном состоянии ведут себя подобно идеальным растворам. Таким образом, подложка индуцирует стабильность твердого раствора, неустойчивого в термодинамическом отношении. Благодаря этому становится возможной кристаллизация слоев, состав которых попадает в разрыв растворимости. Рассмотренную ситуацию иллюстрирует рисунок 2.11, где показаны кривые свободной энергии смещения для псевдобинарного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$ при его осаждении на подложку *InP* при различных температурах. При тем-

пературе выше критической гауссова кривизна кривой $G^S(x)$ положительна и поэтому твердый раствор является термодинамически устойчивым. Добавление упругой энергии, которая всегда дает кривую $G^S(x)$ с выпуклостью вниз, принципиально не изменяет общую картину. Если же $T < T_c$, то кривизна зависимости $G^S(x)$ в отсутствие деформации отрицательна и твердый раствор становится термодинамически неустойчивым. Однако упругая деформация изменяет общую кривизну зависимости свободной энергии от состава, благодаря чему твердый раствор становится стабильным при относительно небольших флуктуациях в концентрациях компонентов. Индуцированная стабильность сохраняется до тех пор, пока деформация эпитаксиального слоя носит когерентный характер. Упругий фактор перестает работать при нарушении когерентности слоя и подложки, т. е. при пластической деформации твердого раствора. Предельные отклонения от изопериода зависят от толщины осаждаемого слоя. Экспериментальные данные показывают, что при толщинах слоев вплоть до нескольких микрометров возможна когерентная деформация порядка 10^{-3} .

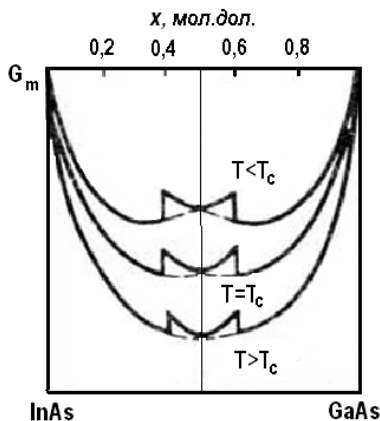


Рис. 2.11 — Зависимость энергии смешения от состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$ при гетероэпитаксии на подложках InP [1].

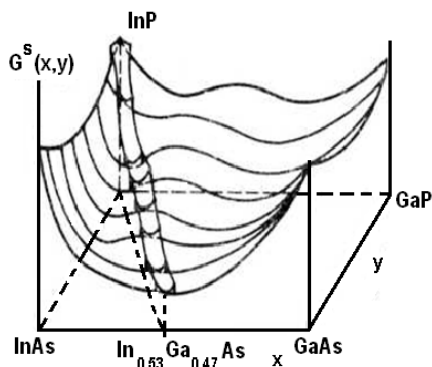


Рис. 2.12 — Влияние упругой деформации на изменение свободной энергии твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при гетероэпитаксии на подложке InP [68].

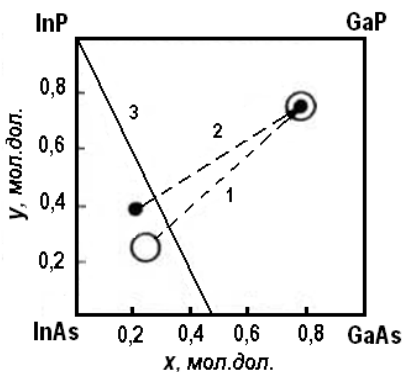


Рис. 2.13 — Схема распада твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при эпитаксии на подложках GaP :

- 1 — экспериментальные данные [68], $T_p = 650^\circ C$, $\Delta T = 10^\circ C$,
 $x_{Ga} = 0,0107$, $x_{As} = 0,048$, $x_P = 0,0017$ ат. доли;
 2 — моделирование на основе DLP -модели [60];
 3 — изопериод InP .

Рассмотренные закономерности в термодинамическом поведении упруго деформированных слоев в полной мере распространяются и на четырехкомпонентные твердые растворы. Реализуя условия

когерентного роста при жидкофазовой эпитаксии, авторам [63] удалось на подложках $GaAs_ySb_{1-y}$ получать однофазные сплавы $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ в области разрыва растворимости компонентов.

Аналогичным образом благодаря псевдоморфизму снимаются ограничения на растворимость компонентов при жидкофазной эпитаксии изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$. Рисунок 2.12 схематично показывает изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от состава твердого раствора с учетом упругой деформации, вносимой подложкой InP . Как видно, на изотермических поверхностях $G^S(x, y)$ даже внутри области неустойчивости появляются участки с положительной гауссовой кривизной. Положение таких «энергетических канавок» на диаграмме составов определяется периодом решетки подложки, используемой для осаждения эпитаксиального слоя. Если, однако, периоды решетки твердого раствора и подложки сильно различаются между собой, то когерентная деформация становится невозможной и стабилизирующее влияние подложки исчезает. Это обстоятельство и позволяет экспериментально исследовать границы несмешиваемости многокомпонентных систем в условиях эпитаксии. Например, на рисунке 2.13 показаны составы эпитаксиальных слоев, осажденных на подложку GaP практически в идентичных условиях из четверного расплава (In, Ga, As, P) . Наблюдаемый скачок в изменении состава слоев можно принять за разрыв растворимости компонентов в этой системе. Замена подложки на InP позволяет из той же жидкой фазы получить однородные слои твердых растворов внутри области несмешиваемости.

Важным следствием пересыщенного состояния твердой фазы, сформированной в условиях спинодального распада, является предсказываемый теорией эффект модуляции состава твердого раствора [17]. Суть этого эффекта заключается в появлении в твердом растворе макропериодических изменений состава, по сути, своеобразной сверхструктуры. В начале настоящего параграфа мы указывали на двойственность упругой деформации при образовании твердого раствора замещения [65]. Очевидно, что различия в ковалентных радиусах замещаемых атомов приводят к возрастанию энергетических затрат (энтальпии смещения) при формировании твердого раствора. Этот факт приводит к неустойчивости получаемой твердой фазы и является движущей силой, стимулирующий ее распад.

Однако переход к устойчивому состоянию такого пересыщенного твердого раствора, как правило, сопровождается появлением

новых фаз с различающимися периодами кристаллических решеток. Естественно, что выделение таких новых фаз, в свою очередь, предполагает энергетические затраты на формирование новых упруго деформированных состояний в кристаллической структуре. Подробное рассмотрение совместного и разнонаправленного действия этих факторов выполнено в [17]. Теоретический анализ показал, что в результате такого взаимодействия весь объем твердой фазы должен трансформироваться с образованием структуры упруго напряженных доменов. Подобное трансформирование твердой фазы с образованием в процессе ее распада упруго напряженных когерентных твердых фаз разного состава является результатом релаксации избыточной энергии смещения, обусловленной внутренними деформациями решетки, в энергию упругих напряжений макроскопических объемов распадающейся фазы. Образующую структуру можно рассматривать как аналог структуры магнитных доменов, формирующихся при спонтанном намагничении в ферромагнетиках. Такая аналогия следует из того, что дифференциальные уравнения, описывающие формирование доменной структуры и структуры с концентрационными доменами, являются математически подобными. Однако физические причины, ответственные за их формирование, различны. Если за явление спонтанного намагничения в ферромагнетиках ответственно магнитное взаимодействие, то причиной появления концентрационных доменов является термодинамически нестабильное состояние твердой фазы с ее тенденцией к спинодальному распаду.

Такие структурные изменения твердой фазы экспериментально наблюдаются в целом ряде слоев полупроводниковых твердых растворов A^3B^5 , синтезированных, как правило, при достаточно низких температурах. Необходимо отметить, что модулированные структуры в твердых растворах обнаруживаются в эпитаксиальных слоях, которые получались различными методами как из газовой, так и из жидкой фазы. Это позволяет сделать принципиально важный вывод об отсутствии прямой взаимосвязи между скоростями подвода вещества к границам роста и параметрами процесса, ответственного за формирование модулированных структур [200].

Теоретический анализ процесса спинодального распада пересыщенной твердой фазы в полях упругих напряжений, создаваемых самой исходной кристаллической фазой [17], позволил получить данные о влиянии величин внутренних механических напряжений

в кристаллической решетке на окончательное состояние системы концентрационных доменов. Однако на настоящем этапе трудно представить, что простой перенос этих результатов на описание явлений эпитаксиальной кристаллизации термодинамически нестабильной фазы окажется успешным. Наиболее явственно это подтверждается тем экспериментальным фактом, что структура твердых растворов, имеющая макропериодические изменения (модуляцию) состава, образуется за достаточно малые времена эпитаксиального процесса (десятки минут нахождения в высокотемпературном состоянии). При этом процесс спинодального распада, рассмотренный в [17], для своей реализации, скорее всего, предполагает проведение длительных (сутки) и высокотемпературных процессов отжига. Такая ситуация является прямым следствием очень малой диффузионной подвижности атомов в твердой фазе полупроводников A^3B^5 и A^2B^6 , что исключает существенную эволюцию сплава к равновесному состоянию за время процесса синтеза. Приведенный факт позволяет утверждать, что за формирование модулированных по составу слоев ответственны явления, которые протекают на самой межфазной границе и только за время роста слоя. Косвенным подтверждением относительно высокой скорости протекания диффузионных процессов на и вблизи поверхности роста можно признать высокие значения коэффициентов твердофазной диффузии в приповерхностных слоях растущего твердого раствора системы $Al-Ga-As$, которые оказываются необходимыми для корректного описания межфазного взаимодействия в указанной системе [165, 166]. Некоторые аспекты кинетики такого взаимодействия в рамках диффузионной модели будут более подробно рассмотрены далее в главе 4.

Перспективным направлением в исследовании кинетики образования нестабильной фазы, следует признать направление, связанное с представлениями о механизме роста слоев Странского — Крастанова [201, 202]. Этот механизм кристаллизации, по своей сути, предполагает формирование псевдоморфных, упруго-напряженных фаз, когда наращивание последующих слоев пленки происходит при одновременном действии зародышевого механизма роста Фольмера — Вебера и послыного механизма роста Франка — Ван-дер-Мерве. При этом тонкий псевдоморфный слой формируется путем послыного зарастания естественно шероховатой поверхности (поверхности, характеризующиеся большими индексами Миллера). После образования такого так называемого смачивающего слоя, по-

крывающего всю ростовую поверхность, процесс роста нового слоя инициируется образованием нового зародыша, что соответствует механизму Фольмера — Вебера. Принципиально важно, что такой механизм фазообразования свойственен процессу кристаллизации пленок в системах со значительными несоответствиями периодов кристаллических решеток сопрягаемых материалов (см. п. 5.5). Действительно, согласно данным рисунков 2.7, 2.8, 2.10, именно на твердые фазы с существенно различающимися периодами кристаллических решеток предполагается распад большинства пересыщенных твердых растворов класса A^3B^5 . Возможно развитие представлений [17] о концентрационных доменах совместно с учетом термодинамических особенностей метастабильных твердофазных равновесий позволит учесть наличие в растущей фазе двух различных по составу, но обладающих одной и той же величиной энергии Гиббса состояний. Такое состояние системы можно интерпретировать как состояние, вырожденное по составу, когда одной и той же величине энергии системы соответствуют два ее различных состояния. Примером такого вырожденного состояния являются данные рисунков 2.7, 2.8, где приведены положения нод, описывающие составы сосуществующих фаз после спинодального распада твердого раствора.

Укажем также, что периодическая вариабельность состава твердых растворов при их кристаллизации в условиях спинодального распада твердой фазы либо в режимах, термодинамически близким к нему, была экспериментально обнаружена в ряде систем. Так, методами просвечивающей электронной микроскопии удалось выявить периодические изменения состава в эпитаксиальных слоях $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ осажденных на подложках InP (100) при температурах ниже 650°C [69–71]. Шаг модуляции в зависимости от состава твердого раствора и температуры эпитаксии изменяется в пределах от 100 до 200 нм, при этом амплитуда колебания периода решетки достигает 0,5%. Модуляция всегда происходила в плоскости эпитаксиального слоя вдоль кристаллографических направлений [001] и [010], т. е. направлений, характеризующихся наименьшей упругой энергией при когерентной деформации эпитаксиального слоя.

Ограничение по спинодальному распаду связано с тем, что фаза гомогенного твердого раствора может быть неустойчива. Существуют два различных механизма неустойчивости: термодинамический и кинетический [234, 237]. Термодинамическая неустойчивость связана с тем, что твердый раствор с неоднородным распределением

состава может иметь меньшую свободную энергию G , чем однородный твердый раствор. В связи с этим твердый раствор неустойчив относительно спонтанного разделения на фазы [237]. При кинетической неустойчивости дальнедействующие упругие напряжения способствуют возникновению и усилению пространственной модуляции состава [234].

Было установлено, что область неустойчивости относительно спинодального распада расширяется с уменьшением температуры. Метастабильные твердые растворы, выращенные при температурах ниже T_c , характеризуются пониженной подвижностью носителей заряда вследствие их рассеяния на неоднородностях состава. Повышение температуры эпитаксии в подобных системах устраняет спинодальный распад в плоскости роста, что благоприятно отражается на электрических свойствах эпитаксиальных слоев [73]. Однако ограничения растворимости компонентов при более низких температурах могут стимулировать образование кластеров во время процессов высокотемпературной обработки гетероструктур или за счет рекомбинации носителей заряда при работе полупроводниковых приборов. Вместе с тем, напряжения, возникающие на гетерогранице в результате кластеризации или модуляции состава, замедляют переползание и скольжение дислокаций. Таким образом, устраняется основная причина быстрой деградации светодиодов и лазеров [72]. Этим определяется более высокая надежность гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ по сравнению с приборами на основе $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Необходимо отметить, что большое влияние на фазовый состав многокомпонентных систем оказывает метод осаждения слоев. С помощью неравновесных методов, таких как молекулярно-пучковая эпитаксия и высокочастотное катодное распыление, в которых эпитаксиальный рост контролируется исключительно кинетическими факторами, могут быть получены твердые растворы с составом, отвечающим области неустойчивости, без явных признаков спинодального распада. В частности, этими методами удается осаждать при низких температурах монокристаллические слои метастабильных сплавов $GaAs_ySb_{1-y}$ и $InSb_yBi_{1-y}$ во всем диапазоне составов [74–76].

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

Глава 3

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СМЕЩЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Систематические исследования процесса срастания минералов, т. е. эпитаксии, были выполнены в 1928 г. Руайе, который и ввел термин «эпитаксия» [77]. Изучая осаждение ионных кристаллов на кристаллических поверхностях разнообразных веществ, он пришел к выводу, что эпитаксия возможна при выполнении определенных условий, основным из которых является близость кристаллических решеток материалов гетеропары в плоскости срастания. Руайе установил, что эпитаксия происходит лишь в случае, когда относительное различие параметров элементарных ячеек срастающихся веществ не превышает 15%.

Финч и Кворелл обосновали понятие о псевдоморфизме при эпитаксии [78], т. е. о существенном изменении параметров решетки осаждаемого вещества для согласования с параметрами решетки подложки. При псевдоморфном росте сохраняется микроскопическая сплошность кристалла на границе раздела. В настоящее время концепция псевдоморфизма нашла полное подтверждение при эпитаксии твердых растворов A^3B^5 , A^2B^6 на изоморфных подложках. По современным экспериментальным данным, за счет упругой деформации слоя обычно компенсируется размерное несоответствие решеток, не превышающее десятых долей процента.

Ван-дер-Мерве [79] ввел понятие дислокаций несоответствия на границе раздела. Он показал, что при малых толщинах эпитаксиального слоя энергетически выгодным оказывается компенсировать несоответствия за счет упругой деформации. При увеличении толщины слоя дислокации несоответствия, компенсируя часть размерного рассогласования решеток, будут снижать суммарную свободную энергию системы. Такой подход является в настоящее время общепринятым и находится в хорошем количественном согласии с большим объемом экспериментальных данных [80–82]. Развивая эти понятия, Франк и Ван-дер-Мерве выдвинули предположение, что когерентный рост является необходимым условием эпитаксии. На основе анализа модели простой цепочки атомов ими была определе-

на максимально возможная величина рассогласования кристаллических решеток, составляющая около 10%, при которой возможен псевдоморфный рост монослойной пленки. В реальных условиях эпитаксии критическое рассогласование решеток находится в тесной взаимосвязи с толщинами осаждаемого слоя и подложки, кристаллографической ориентацией границы раздела, а также зависит от механизма пластической релаксации эпитаксиальной структуры.

3.1. МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ И ПСЕВДОМОРФИЗМ

В общем случае гетероструктуру можно рассматривать как упорядоченную гетерофазную систему. При этом в случае сопряжения фаз с различающимися кристаллическими решетками имеет место взаимная аккомодация их периодов решеток за счет упругих смещений атомов из своих равновесных положений. В случае неупругих смещений происходит разрыв сплошности материала, обусловленный дислокациями несоответствия или вакансиями, концентрирующимися на границах. Границы, существующие в гетероструктуре, условно можно разделить на три основных класса: когерентные (или псевдоморфные), полукogerентные и неkoгерентные.

При когерентном сопряжении не происходит нарушения сплошности материала, т. е. кристаллографические плоскости непрерывным образом переходят из подложки в эпитаксиальный слой. Контур Бюргерса, пересекающий когерентную межфазную границу, всегда оказывается замкнутым. Упругая адаптация кристаллических решеток в плоскости гетерограницы приводит к появлению внешних упругих напряжений, которые принято называть напряжениями несоответствия. При частично когерентном (полукogerентном) сопряжении фаз уменьшается энергия упругих деформаций за счет образования дислокаций несоответствия в плоскости гетерограницы. Реализация когерентного или полукogerентного сопряжения обусловлена энергетической выгодой при конкуренции этих факторов. Таким образом, физическим обоснованием псевдоморфизма является стремление гетерофазной системы к минимуму свободной энергии. Рассмотрим механизм осаждения псевдоморфного слоя, характеризующего когерентной границей раздела.

Периодическое распределение атомов в узлах кристаллической решетки подложки приводит к появлению на ее поверхности регулярного потенциального рельефа. В этой связи естественно ожидать расположения осаждаемых атомов в энергетических минимумах потенциального рельефа. Увеличение концентрации осаждаемых атомов приводит к их взаимодействию друг с другом. Силы связи на границе раздела пленки и подложки деформируют кристаллическую структуру пленки в соответствии с потенциальным рельефом подложки. При этом межатомные расстояния в плоскости границы раздела для пленки и подложки становятся одинаковыми (рис. 3.1).

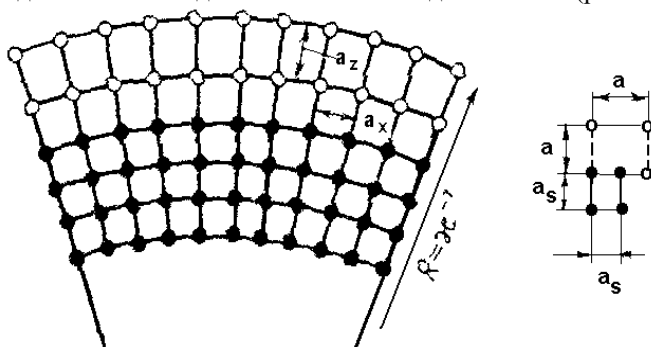


Рис. 3.1 — Тетрагональная дисторсия при псевдоморфной эпитаксии.

Если толщина подложки относительно невелика, то упругая энергия, обусловленная дилатационным несоответствием решеток, может частично уменьшаться за счет упругого изгиба гетероструктуры. В этом случае внутренние напряжения и деформации в подложке становятся знакопеременными. Кривизна гетероструктуры определяется упругими свойствами среды и соотношением толщин t_S подложки и слоя h . При выполнении условия $h \ll t_S$ деформацию слоя полагают однородной, а изгибом структуры и деформацией подложки пренебрегают.

Схема, представленная на рисунке 3.1, позволяет установить основные соотношения между параметрами решеток когерентно-сопряженного слоя и подложки. Если плоскость xu координатной системы совместить с плоскостью гетерограницы, а ось z направить

перпендикулярно ее поверхности, то получим: $a_S(1+\epsilon_{ii}^S) = a(1+\epsilon_{ii})$, где a_S , a — периоды решеток подложки и слоя в равновесном (т. е. недеформированном) состоянии; ϵ_{ii}^S , ϵ_{ii} — диагональные матричные элементы тензора деформации в плоскости гетерограницы ($ii = xx, yy$).

Несоответствие периодов решеток f сопрягаемых материалов определяет скачок деформации на границе раздела:

$$\epsilon_{ii}^S - \epsilon_{ii} = (a_S - a) / a = -f.$$

По нормали к поверхности слоя напряжения отсутствуют, хотя деформация не равна нулю. В изотропном приближении

$$\epsilon_{ZZ} = -[v / (1 - v)](\epsilon_{XX} + \epsilon_{YY}),$$

где v — коэффициент Пуассона.

Особенностью толсто пленочных структур является наличие деформации как в пленке, так и в подложке, причем деформация убывает при удалении от границы раздела как в одну, так и в другую сторону.

Кроме напряжений несоответствия, в гетероструктурах, как правило, возникают термические напряжения. Они обусловлены различиями в температурных коэффициентах линейного расширения материалов гетеропары. Эти различия не устраняются ни в тройных, ни в четверных системах твердых растворов. На рисунке 3.2 показано изменение температурного коэффициента линейного расширения твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ вдоль изопериодического разреза $a(x, y) = a_{InP}$.

Рисунок 3.3 позволяет получить представление о том, как изменяется рассогласование периодов решеток слоя и подложки при охлаждении гетероструктуры после окончания процесса эпитаксии. Для эпитаксиального слоя $Ga_{0,47}In_{0,53}As$, согласованного по периоду решетки с подложкой InP при температуре эпитаксии $T = 650^\circ\text{C}$, дилатационное несоответствие при комнатной температуре $f = -7 \cdot 10^{-4}$. При этом термические напряжения в гетероструктуре равны $7 \cdot 10^7$ и $7 \cdot 10^8$ Па для ориентаций подложки в плоскостях (100) и (111) соответственно. Таким образом, гетеропара, согласованная по периметру решетки в условиях эпитаксии, оказывается упруго-напряженной в условиях эксплуатации.

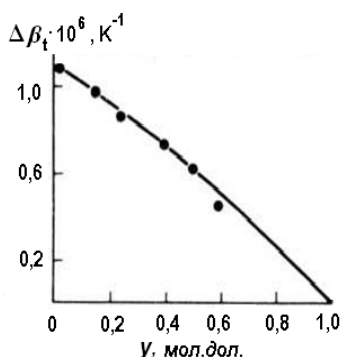


Рис. 3.2 — Зависимость разности температурных коэффициентов линейного расширения от состава твердого раствора в изопериодических гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ [83].

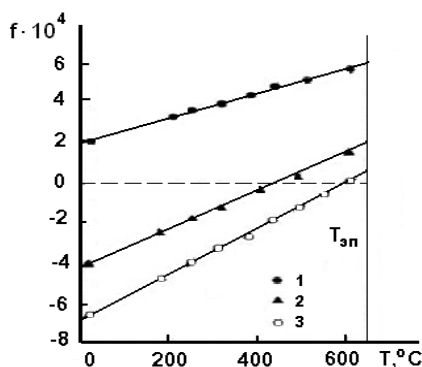


Рис. 3.3 — Температурные зависимости несоответствия периодов решеток в гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ [83]: 1 — $x = 0,23$, $y = 0,5$; 2 — $x = 0,39$, $y = 0,16$; 3 — $x = 0,47$, $y = 0$.

Если не принимать во внимание особенности релаксации деформированной системы, то разделение механических напряжений в гетероструктуре на термические напряжения и напряжения несоответствия в значительной мере условно. В некоторых полупроводни-

ковых структурах термические напряжения играют доминирующую роль и могут вызывать растрескивание эпитаксиальных слоев.

Когерентное состояние упруго-деформированной системы не является равновесным, поскольку ее свободная энергия может быть уменьшена за счет частичной или полной релаксации упругих напряжений. Однако процесс релаксации носит пороговый характер, т. е. возможен лишь при достижении системой определенных критических параметров.

3.2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Согласно линейной теории упругости, свободная энергия единицы объема деформированного кристалла может быть представлена следующим набором квадратичных форм [84]:

$$g^{el} = 1/2 \cdot C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl},$$

где C_{ijkl} — тензор модулей упругости; ϵ_{ij} — симметричный тензор деформаций.

Упругая энергия инвариантна по отношению к координатным осям.

Закон Гука устанавливает линейные соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций, которые в матричной записи имеют вид

$$\sigma_m = \sum_{n=1}^6 C_{mn} \epsilon_n, \quad \epsilon_m = \sum_{n=1}^6 S_{mn} \sigma_n, \quad (3.2.1)$$

где S_{mn} — коэффициенты упругой податливости.

При переходе от тензорной индексации к матричной, недиагональные компоненты тензора деформаций в описании напряжений следует учитывать с множителем два.

В кристаллах кубической системы, благодаря высокой симметрии, лишь три коэффициента C_{mn} независимы один от другого. Если координатные оси x , y , z направлены вдоль ребер элементарной кубической ячейки, то матрица модулей упругости принимает следующий вид:

$$\sigma_m = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}. \quad (3.2.2)$$

Каждый коэффициент упругости служит мерой сопротивления кристалла напряжению, приложенному в направлении m , когда все другие компоненты деформации запрещены.

Для кубических кристаллов плотность упругой энергии определяется выражением [84]

$$g^{el} = 0,5 \cdot C_{11}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + C_{12}(\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_2\epsilon_3) + 2C_{44}(\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2), \quad (3.2.3)$$

где ϵ_4, ϵ_5 и ϵ_6 — деформации сдвига.

Если эпитаксиальный слой осаждается по механизму псевдоморфизма, то при несоответствии периодов решеток сопрягаемых материалов возникает плоско-напряженное состояние, которое характеризуется отсутствием сдвиговых деформаций (рис. 3.4). Для этого случая $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0, \sigma_1 = \sigma_2$, где индексам 1, 2, 3 соответствуют оси x, y, z . В направлении оси z эпитаксиальная структура не нагружена, поэтому $\sigma_3 = 0$.

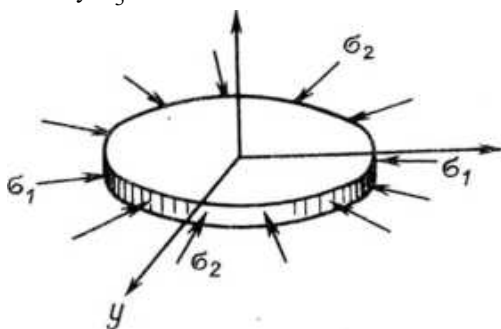


Рис. 3.4 — Схема плоской однородной деформации эпитаксиального слоя.

При ориентации слоя в плоскости (100) имеем:

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = -f; \quad \sigma_3 = C_{12} \epsilon_1 + C_{12} \epsilon_2 + C_{11} \epsilon_3 = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\epsilon_3 = -(2C_{12} / C_{11}) \epsilon_1; \quad (3.2.4)$$

$$g^{el} = (C_{11} + C_{12} - 2C_{12} / C_{11}) \epsilon_1^2 = \lambda_{100} (a - a_S)^2 / a^2, \quad (3.2.5)$$

где λ_{100} — приведенный модуль упругости.

В рассматриваемом случае дилатационное несоответствие решеток вызывает тетрагональную дисторсию, которая отчетливо проявляется при рентгенодифракционных исследованиях эпитаксиальных гетероструктур. Вследствие тетрагональных упругих искажений различными оказываются периоды решеток в направлениях, перпендикулярном ($a_{\perp}$) и параллельном ($a_{\parallel}$) поверхности гетерограницы. Для тонкого когерентного эпитаксиального слоя $a_{\parallel} = a_S$. С учетом этого можно получить следующие соотношения:

$$\epsilon_1 = \Delta a_{\parallel} / a = (a_{\parallel} - a) / a; \quad \epsilon_3 = \Delta a_{\perp} / a = (a_{\perp} - a) / a; \quad (3.2.6)$$

$$\Delta a_{\perp} - \Delta a_{\parallel} = a_{\perp} - a_S,$$

где a — период решетки эпитаксиального слоя в недеформированном состоянии.

На практике с помощью рентгеновских методов непосредственно измеряют рассогласование $f_{\perp} = (a_{\perp} - a_S) / a$. Из выражений (3.2.4) и (3.2.6) следует, что

$$f_{\perp} = \epsilon_3 = -\epsilon_1 = -\epsilon_1 (2C_{12} / C_{11} + 1) = (2C_{12} / C_{11} + 1) f, \quad (3.2.7)$$

где f — относительное несоответствие решеток в недеформированном состоянии.

Учитывая, что между коэффициентами C_{mn} и S_{mn} существует однозначная взаимосвязь, формулу (3.2.7) можно представить в виде $f = f_{\perp} (S_{11} + S_{12}) / (S_{11} - S_{12})$.

В полупроводниках A^3B^5 приблизительно выполняется равенство $2C_{12} = C_{11}$ [85]. Поэтому $f_{\perp} \cong 2f$, т. е. экспериментально измеряемое различие периодов решеток подложки и слоя в направлении нормали к границе раздела, приблизительно в два раза превосходит несоответствие периодов решетки этих материалов в недеформированном состоянии.

Если эпитаксиальный слой ориентирован в плоскости (111) так, что направление роста совпадает с осью z (рис. 3.5), то псевдоморфизм приводит к ромбоэдрическим искажениям кристаллической решетки. Чтобы упростить расчет упругой энергии в этом случае, це-

лесообразно перейти к основной координатной системе, в которой нормальные и сдвиговые напряжения совпадают с направлениями (100). По отношению к направлениям (111) оси x , y , z кристаллографически эквивалентны, т. е. описание напряжений и деформаций не изменяется при замене x на y или z . Расчеты показывают, что модуль Юнга и коэффициент Пуассона для любого направления кубического кристалла, лежащего в плоскости $\{111\}$, являются константами.

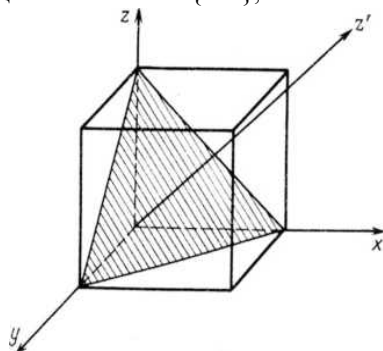


Рис. 3.5 — Ориентация координатных осей относительно плоскости эпитаксиального слоя, осажденного на подложке (111).

Поэтому эпитаксиальные слои, ориентированные в плоскости $\{111\}$, относительно упругих свойств можно рассматривать как изотропные пленки [85]. Отсюда следует, что

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3; \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6; \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3; \epsilon_4 = \epsilon_5 = \epsilon_6. \quad (3.2.8)$$

Правило преобразования компонент тензора напряжений и деформаций при переходе из одной координатной системы в другую имеет вид

$$X'_{ik} = \alpha_{il}\alpha_{km}X_{lm}, \quad (3.2.9)$$

где α_{ij} — направляющие косинусы, т. е. проекции единичного вектора, направленного вдоль i , направление j .

В рассматриваемом преобразовании направляющие косинусы можно выразить матричной записью:

$$\alpha_{ij} \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & -\sqrt{2}/3 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (3.2.10)$$

Учитывая, что $\sigma_3 = 0$, с помощью (3.2.2) и (3.2.8)–(3.2.10) трудно доказать справедливость следующих соотношений:

$$\begin{aligned}\epsilon_4 &= -\epsilon_1 (C_{11} + 2C_{12}) / (4C_{44}); \\ \epsilon'_1 &= -\epsilon_1 - \epsilon_4 = \epsilon_1 (4C_{44} + C_{11} + 2C_{12}) / (4C_{44}) = -f.\end{aligned}\quad (3.2.11)$$

Подстановка (3.2.1) в (3.2.3) с учетом (3.2.8) позволяет связать плотность упругой энергии с несоответствием периодов решеток слоя подложки:

$$g_{(111)}^{el} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} f^2 = \lambda_{111}(a - a_S)^2 / a^2. \quad (3.2.12)$$

Принимая во внимание, что деформация в направлении роста

$$\epsilon'_3 = \epsilon'_3 + 2\epsilon_4 = \frac{4C_{44} - 4C_{12} - C_{11}}{4C_{44} + 2C_{12} + C_{11}} \epsilon'_3,$$

получаем

$$f_{\perp} = \epsilon'_3 - \epsilon'_1 = \frac{3(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} f. \quad (3.2.13)$$

Численные значения модулей упругости для соединений A^3B^5 со структурой сфалерита представлены в таблице 3.1. Упругие константы твердых растворов заданного состава обычно определяют, как и периоды кристаллических решеток, методами линейной интерполяции.

Из таблицы 3.1 следует, что $C_{44} \cong C_{12} \cong 0,5 \cdot C_{11}$. Поэтому для ориентации (111) приблизительно выполняется следующая пропорциональность: $f_{\perp} \cong 1,5 \cdot f$, т. е. относительное различие в межплоскостных расстояниях между подложкой и когерентно сопряженным слоем в направлении роста примерно в полтора раза превышает несоответствие периодов решеток материалов гетеропары в свободном состоянии.

Таблица 3.1 — Модули упругости соединений A^3B^5 [183]

Соединение	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	Соединение	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
<i>AlP</i>	132	63	61,5	<i>GaSb</i>	88,5	40,4	43,3
<i>AlAs</i>	125	53,4	54,2	<i>InP</i>	102,2	57,6	46,0
<i>AlSb</i>	89,4	44,2	41,6	<i>InAs</i>	83,3	45,3	39,6
<i>GaP</i>	141,2	62,6	70,5	<i>InSb</i>	67,2	36,7	30,2
<i>GaAs</i>	118,1	53,2	59,4				

Упругая энергия одного моля деформированного кристалла со структурой сфалерита определяется следующим произведением:

$$G^{el} = g^{el} \cdot V_m = \lambda_{ikl} a (a - a_S)^2 / 4. \quad (3.2.14)$$

Изотропная среда характеризуется двумя модулями упругости, например, модулем Юнга λ_G и коэффициентом Пуассона ν . Для расчета плотности упругой энергии в этом случае используют формулу

$$g^{el} = [2\lambda_G(1+\nu) / (1-\nu)] \epsilon^2, \quad (3.2.15)$$

в которой принимают $\nu = 0,33$, $\lambda_G = C_{44}$, если слой ориентирован в плоскости (111), и $\lambda_G = C_{44}/2$ — для ориентации (100).

Все упругие константы кристаллов зависят от температуры, однако для соединений A^3B^5 эта зависимость выражена слабо, благодаря чему повышается достоверность расчетов упруго-деформированного состояния гетероструктур при температуре эпитаксии. В качестве примера на рисунке 3.6 показана температурная зависимость модулей Юнга и Гука для арсенида галлия. В диапазоне 300–900 К изменение модулей сдвига и упругости не превышает 10%.

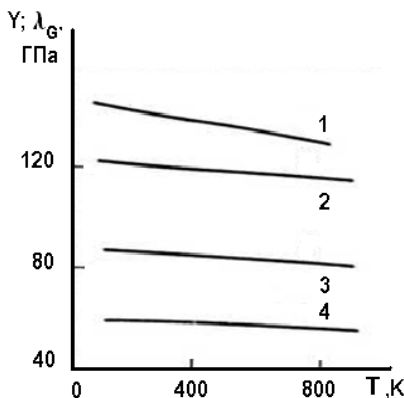


Рис. 3.6 — Температурная зависимость модулей Юнга (Y) и модуля сдвига (λ_G) для различных кристаллографических направлений в арсениде галлия [85]:

1 — $Y_{(111)}$; 2 — $Y_{(110)}$; 3 — $Y_{(100)}$; 4 — $Y_{(100)}$.

3.3. РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ И КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Если толщина эпитаксиального слоя, осаждаемого по механизму псевдоморфизма, превышает некоторое критическое значение, то минимум свободной энергии системы уже не соответствует когерентному состоянию. Таким образом, упруго-деформированная гетероструктура термодинамически неравновесна и стремится уменьшить свою энергию. При отсутствии непроницаемого энергетического барьера происходит релаксация напряжений в гетеросистеме. Конкретные пути релаксации могут быть различны: упругий изгиб, двойникование, пластическая деформация, нарушение сплошности среды [80]. Тот или иной механизм релаксации определяется размерами гетероструктуры, упругими свойствами контактирующих материалов, кристаллографической ориентацией границы раздела, термодинамическими условиями формирования гетероструктуры, наличием концентраторов напряжений, высотой барьеров Пайерлса и др. Из теории Ван-дер-Мерве [86], базирующейся на геометрических представлениях о решетке совпадающих узлов, следует, что устойчивому состоянию гетероструктуры из тонкой пленки и абсолютно жесткой подложки может соответствовать неоднородное распределение деформаций вдоль межфазной границы. При этом максимальные деформации локализуются в относительно узких областях наихудшего совпадения узлов решеток сопрягаемых материалов. Такие области, лежащие в плоскости границы раздела, интерпретируют как дислокации несоответствия и рассматривают их как наиболее распространенный и эффективный тип дефектов, обеспечивающих пластическую деформацию гетероструктур при температуре эпитаксии.

В общем случае при пластической деформации возможно образование как полных, так и частичных дислокаций несоответствия. Однако основным будет тот тип дефектов, для которых критическая толщина имеет наименьшее значение. Экспериментальные данные и теоретический анализ [87] указывают на то, что при относительно малых несоответствиях (менее 0,7%) в полупроводниковых гетероструктурах при любой ориентации подложки энергетически выгод-

ным является образование полных 60-градусных дислокаций несоответствия с вектором Бюргерса $a/2 [110]$.

При ориентации подложки в плоскости $\{111\}$ релаксация напряжений полными дислокациями несоответствия предпочтительна и при больших рассогласованиях решеток (порядка нескольких процентов). На рисунке 3.7 представлена полярная диаграмма критических толщин для различных ориентаций границы раздела при сопряжении кристаллов с гранецентрированными кубическими решетками. Как следует из диаграммы, при одинаковом рассогласовании периодов решетки на гетерогранице критические толщины слоев, ориентированных в плоскости (111), почти на порядок превосходят значения h_c для пленок с ориентацией (100). Согласно общему правилу, экстраплоскости, связанные с дислокациями несоответствия, всегда расположены в материале с меньшим периодом решетки.

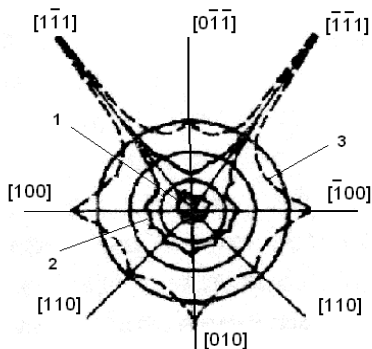


Рис. 3.7 — Полярная диаграмма эпитаксиального слоя минимальной критической толщины [87]:

1 — $\epsilon = 4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $\epsilon = 7 \cdot 10^{-3}$.

Сплошные линии соответствуют образованию частичных ДН, пунктирные — полных ДН; верхняя половина диаграммы — для оси разориентации $[011]$, нижняя — для $[001]$.

Для кривых 1 и 2 расстояние между кольцами соответствует 3 нм, для кривой 3 — 4,5 нм.

Принято считать, что устранение дилатационного несоответствия вдоль каждого направления в гетерогранице происходит независимо одно от другого. Подтверждением этого постулата может служить образование плоской дислокационной сетки в реальных ге-

тероструктурах при достаточно больших рассогласованиях решеток. Геометрический тип сетки определяется расположением плоскостей скольжения кристалла относительно плоскости границы раздела. Например, дилатационное несоответствие на границах раздела типа $\{100\}$ в гранецентрированных кристаллах компенсируется двумя взаимно перпендикулярными системами краевых дислокаций, а при гетероэпитаксии на подложках с ориентацией $\{111\}$ образуется гексагональная сетка дислокаций несоответствия. В равновесии дислокаций несоответствия вдоль выбранного направления в границе раздела расположены на одинаковых расстояниях, обратно пропорциональных величине рассогласования решеток.

Экспериментальные данные позволяют выявить несколько механизмов генерации дислокаций несоответствия [80], среди которых основными в гетероструктурах A^3B^5 являются: а) изгиб на гетерогранице наклонных дислокаций, прорастающих из подложки в пленку; б) зарождение дислокационных полупетель на поверхности растущей пленки и скольжение их к границе раздела (рис. 3.8).

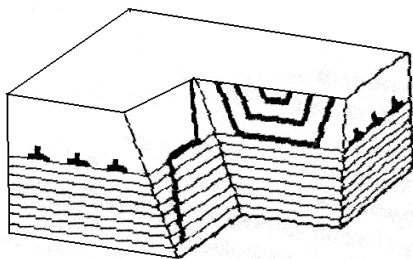


Рис. 3.8 — Схема образования ДН в плоскости гетерограницы путем изгиба наклонных дислокаций и генерации полупетель с поверхности роста [80].

Первый из указанных механизмов пластической деформации эффективен лишь при высокой плотности дислокаций в подложке. В противоположность этому генерация полупетель может происходить при гетероэпитаксии даже на бездислокационных подложках, причем прорастающие в гетерограницу дислокации несоответствия не имеют генетической связи с дефектами подложки.

Плоскостями скольжения обычно являются наиболее плотно упакованные плоскости, расстояние между которыми максимально.

В структуре сфалерита линии полных дислокаций несоответствия располагаются вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, а плоскостями скольжения служат плоскости $\{111\}$. Вектор Бюргерса таких дислокаций при эпитаксии на подложках $\{100\}$ или $\{111\}$ наклонен к границе раздела, поэтому релаксация напряжений происходит лишь за счет его краевой компоненты, лежащей в плоскости гетерограницы.

При трехмерном механизме зарождения пленок сетки дислокаций несоответствия могут возникать под отдельными островками независимым образом. В результате коалесценции островков и формирования сплошного слоя происходит образование неупорядоченной сетки, причем в местах стыковки образуется много сегментов дислокаций несоответствия, прорастающих в эпитаксиальный слой [88].

Степень релаксации упругих напряжений определяется минимумом суммарной энергии остаточной упругой деформации и образования дислокаций. В частично релаксированном состоянии гетероструктуры с полукогерентной межфазной границей часть несоответствия $\bar{f} < f$ аккомодируется дислокациями, и одновременно в эпитаксиальной пленке присутствует однородная упругая деформация $\in \kappa$. Если принять, что дислокации вводятся в границу раздела путем скольжения полупетель с поверхности роста, то для линейной плотности дислокаций несоответствия получим

$$N_D = F/(b \sin \phi \cos \theta), \quad (3.3.1)$$

где $F = f - \in$; ϕ — угол между векторами Бюргерса b и линией дислокации несоответствия; θ — угол между плоскостью скольжения и межфазной границей.

Остаточная упругая деформация уменьшается пропорционально числу дислокаций и проекции краевой компоненты вектора Бюргерса на плоскость границы раздела. Если осаждение слоя происходит на подложку с ориентацией (100), а плоскостями скольжения являются плоскости $\{111\}$, то $\theta = 54,74^\circ$. Для полных дислокаций с вектором Бюргерса $b = a/2 [110]$ в структуре сфалерита $\phi = 60^\circ$. Энергия деформации решетки на единицу длины краевой дислокации определяется выражением [87]

$$g_d = \frac{\lambda_G b^2 (1 - \nu \cdot \cos^2 \phi)}{4\pi(1 - \nu)} \left(\ln \frac{R}{r_0} + 1 \right), \quad (3.3.2)$$

где R — кратчайшее расстояние от оси дислокации до свободной поверхности; r_0 — размер ядра дислокации (параметр обрезания).

В первом приближении $R = h$, $r_0 = b \sin \theta$. Для случая, когда релаксация напряжений сопровождается образованием сетки ортогональных дислокаций несоответствия, энергия деформации за счет этих дислокаций на единицу площади межфазной границы может быть представлена в виде

$$g_D = 2N_D g_d, \quad (3.3.3)$$

где множитель 2 учитывает две скрещенные системы из параллельных дислокаций несоответствия.

После подстановки (3.3.1) и (3.3.2) в (3.3.3) получим

$$g_d = (f - \epsilon_r) \frac{\lambda_G b^2 (1 - \nu \cdot \cos^2 \phi)}{4\pi(1 - \nu) \sin \phi \cos \theta} \left(\ln \frac{h}{b \sin \theta} + 1 \right). \quad (3.3.4)$$

Упругая энергия однородно деформированного эпитаксиального слоя единичной площади толщиной h в изотропном приближении

$$g^{el} = 2\lambda_G [(1 + \nu) / (1 - \nu)] \epsilon_r^2 h. \quad (3.3.5)$$

Полная энергия деформации эпитаксиального слоя в расчете на единицу площади определяется суммой:

$$g_T(\epsilon_r) = g_D + g_h^{el}. \quad (3.3.6)$$

Из условия минимума $g_T(\epsilon_r)$ можно найти равновесное (оптимальное) значение остаточной упругой деформации для гетероструктуры с заданным рассогласованием решеток и толщиной эпитаксиального слоя:

$$\epsilon_r^{eq} = \frac{b(1 - \nu \cdot \cos^2 \phi)}{8\pi \cdot h \cdot (1 - \nu) \sin \phi \cos \theta} \ln \left(\frac{h}{b \sin \theta} + 1 \right). \quad (3.3.7)$$

Наибольшее значение упругой деформации $\epsilon_r^{eq} = f$ реализуется при псевдоморфном росте эпитаксиального слоя. Уравнение (3.3.7) теряет смысл, если толщина слоя меньше критического значения h_c . Отсюда следует, что в предельном случае $\epsilon_r^{eq} = f$ уравнение (3.3.7) связывает критические параметры образования дислокаций несоответствия в гетероструктуре. В частности, для заданного рассогласования решеток сопрягаемых материалов критическая толщина эпитаксиального слоя может быть найдена из выражения

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cdot \cos^2 \phi)}{8\pi \cdot f \cdot (1 - \nu) \sin \phi \cos \theta} \ln \left(\frac{h}{b \sin \theta} + 1 \right). \quad (3.3.8)$$

Трансцендентное уравнение (3.3.8) впервые было получено Мэтьюзом [92, 93].

Оно не содержит модуля сдвига и в этом смысле является универсальным, т. е. применимо для описания любых гетероструктур.

Например, при осаждении слоя с периодом решетки $a = 5,606$ нм на подложку с ориентацией (100) критическая толщина h_c , определяемая (3.3.8), для рассогласования $f = 10^{-3}$ должна составить 168 нм. Следует, однако, отметить, что из-за неопределенности размеров ядра дислокации r_o формулы (3.3.7) и (3.3.8) верны с логарифмической точностью. Поэтому на практике часто пользуются упрощенным выражением $h_c = b/(2f)$, которое дает результаты, отличающиеся от (3.3.8) не более, чем в два раза [89]. Действительно, для рассмотренного примера: $b = a/2$ [110] = 0,43 нм и при $f = 10^{-3}$ получаем $h_c = 215$ нм, что лишь на 30% отличается от результата более точного расчета.

Дислокационная структура может формироваться и в диффузионной зоне, когда имеет место плавное изменение состава вдоль нормали к поверхности подложки. Градиент состава и обусловленный им градиент рассогласования решеток не снижает общего числа дислокаций несоответствия, однако способствует их более равномерному распределению в переходном слое, уменьшает их плотность, влияет на критические параметры гетероструктур. Электронно-микроскопические исследования выявляют многостажный характер сетки дислокаций несоответствия в таких градиентных структурах. На рисунке 3.9 представлена расчетная зависимость критической толщины псевдоморфного слоя от градиента периода решетки для гетероструктур A^3B^5 , в которых отсутствует рассогласование на межфазной границе. Из рисунка 3.9 следует, что если изменения периода решетки не превышают 1% на миллиметр, то критическая толщина когерентно-сопряженного слоя составляет около 10 мкм. При больших рассогласованиях f , когда критическая толщина псевдоморфной пленки, соответствующая появлению первых дислокаций несоответствия, уменьшается до нескольких десятков нанометров, энергетически выгодным может стать образование частичных дислокаций несоответствия [87].

Эти дислокации имеют меньший вектор Бюргерса и, следовательно, менее эффективно устраняют упругие деформации в гетероструктуре. Кроме того, их возникновение сопровождается развитием в объеме эпитаксиального слоя дефекта упаковки с удельной свободной поверхностной энергией γ_D . Поэтому при расчете критической толщины к сумме энергий дислокаций и упругой деформации необходимо добавить энергию дефектов упаковки:

$$g = N_D \gamma_D b / \sin \theta.$$

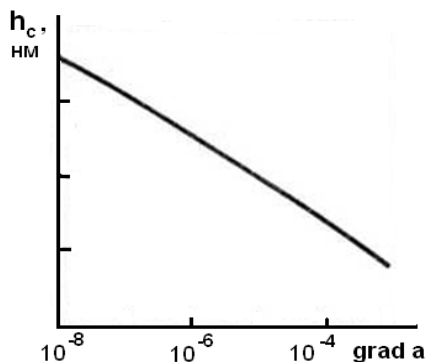


Рис. 3.9 — Зависимость критической толщины псевдоморфного эпитаксиального слоя от градиента периода решетки в направлении роста [90]. Ориентация подложки (100).

При аккомодации несоответствия частичными дислокациями несоответствия деформация слоя с увеличением его толщины приближается не к нулю, а к некоторому постоянному значению, определяемому энергией дефектов упаковки.

В случае, когда подложка имеет небольшую толщину и не является абсолютно жесткой, в ней также происходит упругая деформация ϵ_s , вследствие чего $\epsilon - \epsilon_s = -f$. В таких гетероструктурах упругая энергия также будет возрастать с увеличением толщины пленки. Но поскольку часть несоответствия аккомодируется подложкой, критическая толщина псевдоморфного слоя может оказаться существенно больше по сравнению с гетероструктурами на толстой жесткой подложке. При этом вследствие перераспределения упругих напряжений в гетеросистеме между слоем и подложкой формирование дислокационной структуры существенно зависит от толщины подложки. Уравнение, связывающее критические параметры когерентно сопряженного слоя с учетом влияния подложки, имеет следующий вид [91]:

$$\frac{t_s h_c (h_c^2 - h_c t + t^2)}{(t_s + h_c)^3} = \frac{b(1 - \nu \cdot \cos^2 \phi)}{8\pi \cdot f \cdot (1 + \nu) \sin \phi \cos \theta} \left[\ln \frac{h}{b \sin \theta} + 1 \right], \quad (3.3.9)$$

где t_s — толщина подложки.

При $h \ll t_s$ полученное уравнение переходит в уравнение Мэтьюза (3.3.8).

Рассмотренные модели релаксации упругих напряжений имеют многочисленные экспериментальные подтверждения, хотя в большинстве случаев наблюдается количественное расхождение теории и эксперимента по критическим параметрам псевдоморфных структур. На рисунке 3.10 показаны результаты исследования деформированного состояния полупроводниковых гетероструктур $GaAs/GaAs_xSb_{1-x}$ ($x > 0,95$), сформированных методом жидкостной эпитаксии на подложках $GaAs$ (100) при температуре 750°C . Пренебрежимо малое различие температурных коэффициентов линейного расширения материалов — партнеров в таких гетероструктурах, позволяет считать одинаковыми параметры деформированного состояния при комнатной температуре и при температуре эпитаксии.

На представленной зависимости можно выделить три характерные области: 1) область псевдоморфного роста (т. е. без дислокаций несоответствия); 2) область частичной релаксации упругих напряжений с образованием дислокаций несоответствия; в этой области $a_{\parallel} \approx a_s$, и поэтому зависимость $f_{\perp}(f)$ слабо отклоняется от прямой; 3) область интенсивной пластической деформации.

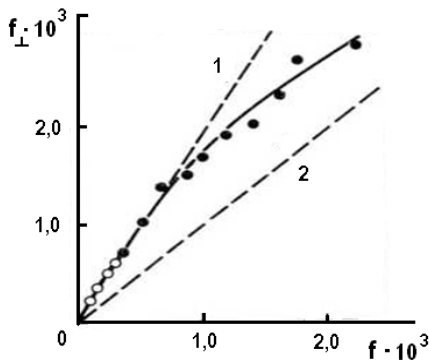


Рис. 3.10 — Закономерности релаксации упругих деформаций в гетероструктурах $GaAs_xSb_{1-x}/GaAs$ с толщиной слоев $h = 2$ мкм [83]:

1 — расчет по формуле (3.2.7); 2 — несоответствие решеток при полной релаксации упругих напряжений;
 светлые кружки — ДН нет; темные кружки — ДН есть.

Как правило, плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях, соответствующих этой области, превышает разрешающую способность методов рентгеновской топографии; дефектность структуры проявляется и в ухудшении морфологии пленок, при этом затрудняется удаление расплава на стадии окончания эпитаксиального процесса.

Существенно отметить, что при несоответствии решеток $f \sim 10^{-3}$ степень пластической деформации эпитаксиальных слоев относительно невелика, т. е. даже в структурах с закритическими толщинами значительная часть несоответствия аккомодируется за счет упругих искажений решетки. Рисунок 3.11 дает представление о соотношении критических параметров псевдоморфных слоев при температуре эпитаксии в гетероструктурах $GaP-Al_xGa_{1-x}P$.

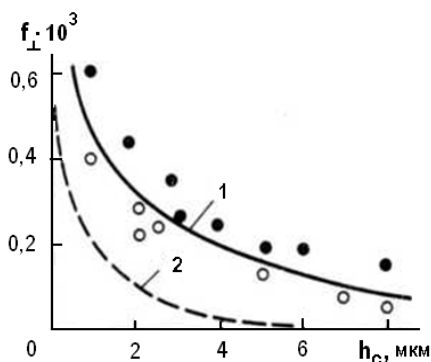


Рис. 3.11 — Зависимости критического несоответствия при температуре эпитаксии (1000°C) от толщины эпитаксиальных слоев в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}P/GaP(100)$ [94]:

1 — эксперимент; 2 — расчет по формуле (3.3.8) для полных 60-градусных ДН; светлые точки — ДН нет, темные точки — ДН есть.

Наблюдаемое превышение экспериментальных критических параметров над расчетными значениями, полученными на основе модели Мэттьюза, является характерным для подавляющего большинства исследованных гетероструктур и отмечается многими авторами [80, 95–98]. Основную причину расхождений связывают с кинетическими эффектами. Дело в том, что в теории рассматривается

лишь конечный результат релаксации напряжений, т. е. считается, что релаксация является существенно равновесной, а в действительности возникновение дислокаций в структуре и их движение — термоактивируемые процессы, и поэтому носят статистический характер. Релаксация напряжений в основном протекает во время выращивания эпитаксиальных слоев и для реализации релаксированного состояния скорость движения дислокаций должна существенно превышать скорость роста слоев.

В полупроводниковых гетероструктурах это условие часто не выполняется, поэтому распределение дислокаций не является равновесным, т. е. происходит «замораживание» упруго-напряженного состояния. Для каждой гетеропары существует минимальная температура, ниже которой сетка дислокаций несоответствия вообще не возникает. Замораживание релаксации характерно для структур с малым рассогласованием решеток. Замедление пластической деформации в основном происходит из-за высоких барьеров Пайерлса, затрудняющих движение дислокаций.

Другим важным фактором может быть низкая плотность источников дислокаций. Как показывает анализ [80, 99], гомогенное зарождение дислокационных петель на поверхности роста флуктуационным путем возможно лишь при высоких температурах и сильных деформациях структуры. В условиях эпитаксии более вероятным является механизм гетерогенного зарождения полупетель дислокаций на участках с высокими локальными напряжениями. Концентраторами напряжений могут быть края пленки, поверхностные ступени, царапины, включения и другие морфологические дефекты.

Термические напряжения, обусловленные различием температурных коэффициентов расширения материалов гетеропары, как правило, не релаксируют, поскольку критические напряжения для любого механизма образования дислокаций несоответствия с понижением температуры растут экспоненциально, а термические напряжения — практически линейно [100]. При некоторой температуре пределы текучести превосходят предел прочности материала. Поэтому отсутствие релаксации путем пластической деформации может привести к разрушению гетероструктуры. Обычно разрушение проявляется в образовании трещин, причем растрескиванию в большей степени подвержены растянутые эпитаксиальные слои.

На рисунке 3.12 показано изменение упругих напряжений при термообработке гетероструктур $GaSb/AlGaSb$ [101]. Поскольку раз-

личие периодов решеток у этих материалов с понижением температуры возрастает, то и остаточные напряжения σ_r в гетероструктуре при этом увеличиваются. Параллельный ход кривых $\sigma_{\Delta a}$ и σ_r показывает, что релаксация напряжений происходит лишь непосредственно вблизи температуры эпитаксии. В процессе охлаждения гетероструктуры не происходит заметной пластической деформации, хотя уровень остаточных упругих напряжений достаточно велик.

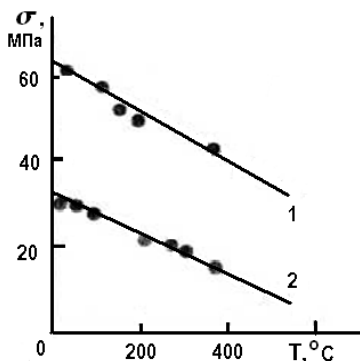


Рис. 3.12 — Температурные зависимости напряжений несоответствия $\sigma_{\Delta a}$ (1) и остаточных упругих напряжений σ_r (2) в гетероструктуре $GaSb/Al_{0,25}Ca_{0,75}Sb$ [101].

В градиентных эпитаксиальных слоях с малым несоответствием периодов решеток на границе раздела при относительно небольших толщинах подложек под действием напряжений происходит изгиб гетероструктур. Переход в релаксированное состояние таких структур сопровождается образованием дислокаций несоответствия либо в слое, либо в подложке, в зависимости от соотношения их толщин, различия в пластических свойствах и несоответствия периодов решеток на границе раздела. Поэтому различают критическую толщину образования дислокаций несоответствия в пленке (h_c) и в подложке (h_c^*). Уравнение, связывающее критические параметры когерентного сопряжения для подложки, полностью совпадают с (3.3.9). На рисунке 3.13 представлены результаты расчета h_c и h_c^* для гетероструктур $InP_{xAs_y}Sb_{1-x-y}/InAs$, в которых эпитаксиальные слои характеризуются плавным возрастанием периода решетки в направлении роста с постоянным градиентом $grad a = 5 \cdot 10^{-8}$.

Расчеты показывают, что при малом несоответствии решеток на гетерогранице и незначительной толщине подложки $h_c > h_c^*$, т. е. пластическая релаксация начинается с деформации подложки. Формирование сетки дислокаций в подложке снимает большую часть напряжений в эпитаксиальном слое, благодаря чему уменьшается вероятность дефектообразования в осаждаемом слое на последующих стадиях эпитаксии. Таким образом, в градиентных структурах при малых толщинах подложек существует область значений Δa_r , которая соответствует осаждению эпитаксиального слоя любой толщины без дислокаций несоответствия (см. штриховку на рис. 3.13).

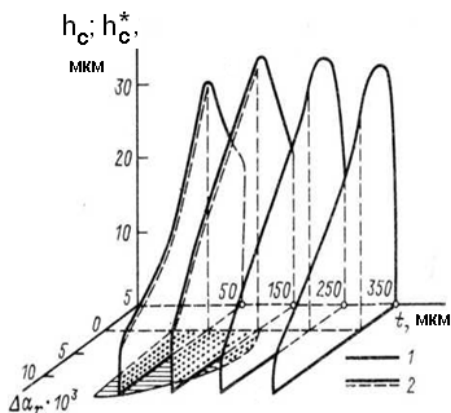


Рис. 3.13 — Зависимость критической толщины псевдоморфного градиентного эпитаксиального слоя $InP_{xAs_ySb_{1-x-y}}$, осаждаемого на подложке $InAs$, от толщины подложки (t) и несоответствия периодов решеток на границе раздела $[102]$: 1 — соответствует h_c ; 2 — соответствует h_c^* . Заштрихована область значений Δa_r и t , при которых пластическая деформация развивается в подложке.

Пластическая деформация градиентной гетероструктуры уменьшает ее кривизну, причем радиус кривизны R и градиент периода решетки связаны с плотностью дислокаций несоответствия соотношением [103]

$$N_D \cong \frac{1}{a} \left(\frac{grad a}{a} - \frac{1}{R} \right).$$

Плотность дислокаций в подложке при пластическом изгибе возрастает с увеличением отношения h/t_s .

Рассмотренные закономерности упругой деформации и пластической релаксации гетероструктур могут играть существенную роль не только в процессе осаждения эпитаксиального слоя, но и при формировании переходных слоев на стадии гетерофазного взаимодействия раствора-расплава с неравновесной подложкой.

3.4.

КОГЕРЕНТНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Наличие когерентной границы в гетероструктуре при несоответствии периодов решеток материалов гетеропары приводит к возникновению в системе полей упругих напряжений, которые смещают все виды фазовых равновесий и существенно влияют на температуру фазовых превращений и характер кристаллизации, особенно на начальных стадиях жидкостной эпитаксии [104, 105]. Поскольку деформационная энергия всегда вносит положительный вклад в избыточную энергию смещения, в равновесии с упруго-напряженным твердым раствором может находиться лишь пересыщенная жидкая фаза [105]. Пересыщение может быть достигнуто либо частичным растворением контактирующей твердой фазы, либо охлаждением системы на некоторую величину ΔT_k перед началом контакта. В дальнейшем смещение точки ликвидуса ΔT_k раствора-расплава, инициированное упругими напряжениями в эпитаксиальном (или переходном) слое, будем называть контактным переохлаждением [104].

Если при переохлаждении на ΔT_k относительно температуры ликвидуса в жидкой фазе центры новой фазы не образуются, то пересыщенное состояние будет сохраняться до тех пор, пока сопряжение эпитаксиального слоя с подложкой остается когерентным. Равновесие, которое устанавливается между пересыщенной жидкой и напряженной твердой фазами, является метастабильным и его можно описать когерентной диаграммой состояния [106]. Такая диаграмма не является равновесной, ибо свободная энергия системы может быть понижена за счет релаксации упругих напряжений. В этом случае эволюция гетерофазной системы в процессе эпитаксиального осаждения происходит в виде взаимосвязанного развития двух подсистем: зарождающихся и растущих областей новой фазы, а

также возникающих и перемещающихся дефектов решетки. Конкуренция между этими двумя процессами определяет начальный этап гетероэпитаксии [107, 108].

Как уже отмечалось, даже присутствие сетки дислокаций несоответствия не приводит к полной релаксации упругих деформаций. При плотности дислокаций несоответствия порядка 10^5 см^{-2} упругая энергия деформированного слоя, еще пригодного для приборных реализаций, уменьшается не более чем на 10–15%. Поэтому термодинамическая модель гетероэпитаксии непременно должна учитывать упругую составляющую избыточной энергии смещения твердых растворов. Следует добавить, что упругая энергия является одной из важных причин различных ориентационных эффектов при эпитаксии твердых растворов.

Ниже в рамках модели простых растворов выводятся уравнения когерентной диаграммы состояния, позволяющие рассчитывать составы сосуществующих фаз в условиях воздействия внешних упругих напряжений.

Если эпитаксиальный слой упруго деформирован, к избыточной энергии смещения необходимо добавить деформационный вклад [63]:

$$G^M = G^{ex} + G^{el}. \quad (3.4.1)$$

Для четверных твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ избыточная энергия одного моля ненапряженной твердой фазы может быть представлена в виде

$$G^{ex} = \frac{1}{n^2} [\alpha_{12}^S n_1 n_2 + \alpha_{34}^S n_3 n_4 + \alpha_C (n_{14} n_{23} - n_{13} n_{24})], \quad (3.4.2)$$

где α_{ij}^S — параметры взаимодействия, определенные в п. 1.2; n_i — число молей элементарных компонентов; n_{ij} — число молей бинарных компонентов; $n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n_{13} + n_{14} + n_{23} + n_{24}$ — число молей твердого раствора.

Относительная деформация эпитаксиального слоя в плоскости подложки определяется уравнением

$$\epsilon_S = -(a - a_S) / a = -\frac{1}{a} \left[\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S) \right], \quad (3.4.3)$$

где x_S , y_S и x , y — состав подложки и эпитаксиального слоя соответственно; a — период решетки твердого раствора в свободном (ненапряженном) состоянии.

Учитывая, что в плоскости слоя действуют только нормальные напряжения, упругую энергию одного моля твердого раствора в соответствии с (3.2.14) можно определить выражением

$$G^{el} = -A_{ikl} \left[\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S) \right]^2, \quad (3.4.4)$$

где $A_{ikl} = \lambda_{ikl} N_0 a / 4$ и зависит от кристаллографической ориентации эпитаксиального слоя.

Упругая деформация вызывает лишь изменение активностей компонентов в твердой фазе, тогда как функции, описывающие состояние жидкости, остаются неизменными.

Коэффициенты активности бинарных компонентов γ_{ij} в упруго-деформированной среде связаны с парциальной избыточной свободной энергией уравнением

$$RT \ln \gamma_{ij} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} (G^{ex} n + G^{el} n). \quad (3.4.5)$$

Дифференцируя (3.4.2) и (3.4.4) в соответствии с (3.4.5), а результат, подставляя в (1.3.10), получим искомые уравнения когерентного равновесия. Линейная комбинация (1.3.10) позволяет преобразовать их к следующему виду [109]:

$$\begin{aligned} \ln x + y \ln y + (1-y) \ln(1-y) &= y Q_{13} + (1-y) Q_{14} - \\ &- \frac{(1-x)^2}{RT} [y \alpha_{AC-BC}^S + (1-y) \alpha_{AD-BD}] - \frac{y(1-y)^2}{RT} \alpha_{AC-AD}^S + \\ &+ \frac{A}{RT} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial x} x + \frac{\partial a}{\partial y} y \right)^2 - \left(\frac{\partial a}{\partial x} x_S + \frac{\partial a}{\partial y} y_S \right)^2 \right] - \frac{2A}{RT} \left[\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S) \right] \left(\frac{\partial a}{\partial y} y + \frac{\partial a}{\partial x} x \right); \\ \ln(1-x) + y \ln y + (1-y) \ln(1-y) &= y Q_{23} + (1-y) Q_{24} - \\ &- \frac{x^2}{RT} [y \alpha_{AC-BC}^S + (1-y) \alpha_{AD-BD}] - \frac{y(1-y)}{RT} \alpha_{BC-BD}^S + \\ &+ \frac{A}{RT} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial x} x + \frac{\partial a}{\partial y} y \right)^2 - \left(\frac{\partial a}{\partial x} x_S + \frac{\partial a}{\partial y} y_S \right)^2 \right] - \\ &- \frac{2A}{RT} \left[\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S) \right] \frac{\partial a}{\partial y} y; \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

$$\begin{aligned}
& \ln y + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) = xQ_{13} + (1-x)Q_{23} - \\
& - \frac{(1-x)x}{RT} \alpha_{AC-BC}^S - \frac{(1-y)^2}{RT} [x\alpha_{AC-AD}^S + (1-x)\alpha_{BC-BD}] + \\
& + \frac{A}{RT} [(\frac{\partial a}{\partial x} x + \frac{\partial a}{\partial y} y)^2 - (\frac{\partial a}{\partial x} x_S + \frac{\partial a}{\partial y} y_S)^2] - \frac{2A}{RT} [\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \\
& + \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S)] (\frac{\partial a}{\partial x} x + \frac{\partial a}{\partial y} y); \\
& \ln(1-y) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) = xQ_{14} + (1-x)Q_{24} - \\
& - \frac{(1-x)x}{RT} \alpha_{AD-BD}^S - \frac{y^2}{RT} [x\alpha_{AC-AD}^S + (1-x)\alpha_{BC-BD}] + \\
& + \frac{A}{RT} [(\frac{\partial a}{\partial x} x + \frac{\partial a}{\partial y} y)^2 - (\frac{\partial a}{\partial x} x_S + \frac{\partial a}{\partial y} y_S)^2] - \frac{2A}{RT} [\frac{\partial a}{\partial x} (x - x_S) + \\
& + \frac{\partial a}{\partial y} (y - y_S)] \frac{\partial a}{\partial x} x,
\end{aligned}$$

где Q_{ij} определяется выражением (1.3.3).

Для квазибинарных твердых растворов ($y = 1$) уравнения существенно упрощаются и принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
& RT \ln x + \alpha^S (1-x)^2 + A_{ikl} (da/dx)^2 [(1-x_S)^2 - (1-x)^2] = Q_{AC} RT; \\
& RT \ln(1-x) + \alpha^S x^2 + A_{ikl} (da/dx)^2 [x_S^2 - x^2] = Q_{BC} RT. \quad (3.4.7)
\end{aligned}$$

Если $x < x_S$, то упругая деформация кристаллической решетки твердого раствора $A_x B_{1-x} C$ приводит к уменьшению коэффициента активности, а следовательно, и химического потенциала компонента AB , и увеличению коэффициента активности компонента AC . Поэтому равенство химических потенциалов компонентов раствора-расплава и деформированной твердой фазы может иметь место лишь при меньшей концентрации x_A^I и повышенной (против равновесной) концентрации x_B^I .

Задавая состав расплава и параметры подложки, по уравнениям (3.4.6) или (3.4.7) можно рассчитать температуру ликвидуса и состав кристаллизующейся твердой фазы, когерентной с подложкой. Однако можно решить и обратную задачу: зная параметры подложки и температуру процесса, определить состав жидкой фазы, которая будет находиться в метастабильном равновесии с псевдоморфным твердым раствором.

Чтобы упростить запись уравнений когерентной диаграммы, введем следующие обозначения:

$$RT \ln \gamma_{ij}^{S,el} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} (G^{el} n). \quad (3.4.8)$$

С учетом этого

$$\ln \gamma_{ij}^S = \ln \gamma_{ij}^{S,ex} + \ln \gamma_{ij}^{S,el}, \quad (3.4.9)$$

где $\gamma_{ij}^{S,ex}$ твердых растворов $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ определяются уравнениями (1.3.17).

Представляя упругую энергию в виде

$$G^{el} = \sigma(a - a_S)^2 \quad (3.4.10)$$

и принимая во внимание, что $x_{ij} = n_{ij} / n$, получим

$$RT \ln \gamma_{ij}^{S,el} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} [\sigma(a - a_S)^2 n] = \sigma(a - a_S)^2 + 2n\sigma(a - a_S) \frac{\partial a}{\partial n_{ij}}. \quad (3.4.11)$$

Здесь предполагается, что множитель σ , включающий в себя упругие константы (см. (3.2.5) и (3.2.12)), практически не зависит от состава твердого раствора. Учет этой зависимости дает небольшую поправку к уравнению (3.4.11).

Дифференцирование интерполяционного выражения дает

$$\frac{\partial a}{\partial n_{ij}} = (a_{ij} - a) / n. \quad (3.4.12)$$

Подстановка (3.4.12) в (3.4.11) приводит к следующему окончательному результату [63]:

$$RT \ln \gamma_{ij}^{S,el} = \sigma(a - a_S)(2a_{ij} - a - a_S), \quad (3.4.13)$$

где a_{ij} — период решетки соответствующего бинарного соединения; a — период решетки твердого раствора в свободном (недеформированном) состоянии.

В когерентной фазе $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ коэффициенты активности бинарных компонентов также должны удовлетворять условию равновесия твердофазной реакции обменного типа (1.3.11). Исходя из (1.3.13) и (3.4.9), можно прийти к выводу о том, что

$$\gamma_{13}^{S,el} \gamma_{24}^{S,el} / (\gamma_{14}^{S,el} \gamma_{23}^{S,el}) = 1. \quad (3.4.14)$$

Подстановка (3.4.13) в (3.4.14) дает новое условие эквивалентного взаимообмена:

$$a_{13} + a_{24} = a_{14} + a_{23}, \quad (3.4.15)$$

которое выполняется лишь приблизительно, поскольку ковалентные радиусы элементов несколько изменяются при переходе от одного соединения к другому. Однако эта неточность обычно не играет определяющей роли, так как термодинамические параметры системы известны с еще меньшей определенностью.

Анализ уравнения (3.4.13) показывает, что если $a > a_S$, то деформация кристаллической решетки приводит к увеличению коэффициента активности $\gamma_{ij}^{S,el} > 1$ тех бинарных компонентов, для которых выполняется неравенство $a_{ij} > \bar{a} = (a + a_S)/2$; соответственно должна уменьшаться когерентная растворимость этих компонентов в твердом растворе. И, наоборот, бинарные компоненты, для которых $a_{ij} < (a + a_S)/2$, в когерентной фазе будут иметь меньший коэффициент активности и меньший химический потенциал по сравнению с равновесной фазой того же состава. Отсюда следует, что упругая деформация решетки в процессе кристаллизации должна вызывать такое смещение равновесного состава твердого раствора, чтобы приблизить его период к периоду подложки.

Для твердых растворов типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$ избыточная энергия ненапряженной твердой фазы определяется выражением (см. п. 2.6)

$$G_n^{ex} = nG^{ex} = (1/n) \{n_{14}n_{24}\alpha_{12}^S + n_{14}n_{34}\alpha_{13}^S + n_{24}n_{34}\alpha_{23}^S\}, \quad (3.4.16)$$

где $n_{14} + n_{24} + n_{34} = n$, $x = n_{14}/n$, $y = n_{24}/n$.

Выполняя действия, предписываемые формулой (3.4.4) с учетом зависимости (1.1.4), нетрудно доказать, что выражение (3.4.14) для «упругой» составляющей коэффициента активности справедливо и в данном случае. Принимая во внимание этот факт, с помощью (1.3.20) можно получить следующие уравнения когерентной диаграммы состояния:

$$\begin{aligned} RTQ_{14} &= RT \ln x + \alpha_{12}^S y^2 + \alpha_{13}^S (1-x-y)^2 + \\ &+ y(1-x-y)(\alpha_{12}^S + \alpha_{13}^S - \alpha_{23}^S) + \sigma(a - a_S)(2a_{14} - a - a_S); \\ RTQ_{24} &= RT \ln y + \alpha_{12}^S x^2 + \alpha_{23}^S (1-x-y)^2 + \\ &+ x(1-x-y)(\alpha_{12}^S + \alpha_{23}^S - \alpha_{13}^S) + \sigma(a - a_S)(2a_{24} - a - a_S); \\ RTQ_{34} &= RT \ln(1-x-y) + \alpha_{13}^S x^2 + \alpha_{23}^S y^2 + \\ &+ xy(\alpha_{12}^S + \alpha_{23}^S - \alpha_{13}^S) + \sigma(a - a_S)(2a_{34} - a - a_S). \end{aligned} \quad (3.4.17)$$

В аналогичной форме могут быть представлены и уравнения когерентного равновесия (3.4.6) и (3.4.7) для псевдобинарных и четверных систем типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$.

Влияние упругих деформаций кристаллической решетки на смещение фазовых равновесий при гетероэпитаксии слоев $Ga_xIn_{1-x}As$ иллюстрирует рисунок 3.14, где приведены результаты термодинамического анализа, выполненного авторами [110]. Как видно, «когерентный» солидус намного лучше соответствует экспериментальным данным, нежели изотерма, рассчитанная по уравнениям равновесной фазовой диаграммы. По отношению к подложке InP изопериодичным является твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}As$ с $x \approx 0,47$. Отсюда следует, что упругая энергия «прижимает» солидус к изопериодическому составу. Анизотропный характер поведения гетерогенной системы обусловлен анизотропией упругих свойств твердого раствора.

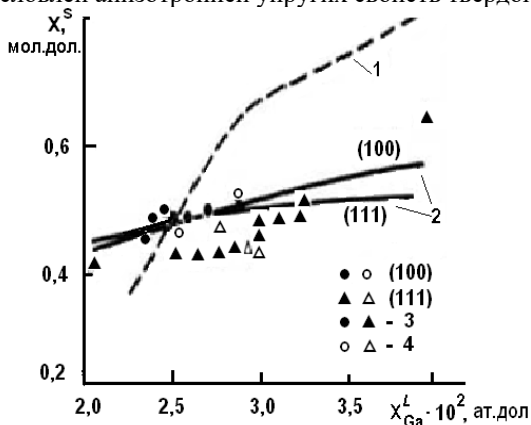


Рис. 3.14 — Изотермы солидуса при 650°C для тройной системы $Ga-In-As$ [110]: 1 — расчет по уравнениям равновесной фазовой диаграммы; 2 — расчет по уравнениям когерентной диаграммы; 3, 4 — экспериментальные данные [111] и [43, 112] соответственно.

Концентрации компонентов в жидкой фазе x^L_i и состав x_0 однозначно связаны между собой уравнениями гетерогенного равновесия (1.3.7). Поэтому при построении и анализе когерентных диаграмм состояния удобно выражать состав жидкой фазы через состав равновесного с ней твердого раствора. Пример подобного представления когерентного равновесия дан на рисунке 3.15.

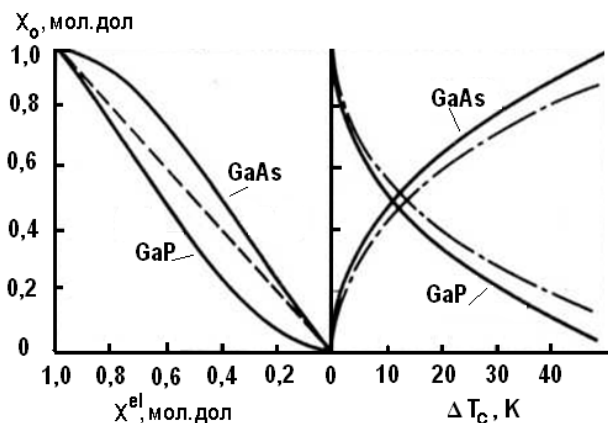


Рис. 3.15 — Равновесное переохлаждение, инициируемое упругими напряжениями, и состав когерентной твердой фазы, образующейся при контакте *Ga-As-P* расплава с подложками *GaP* (111) или *GaAs* (111) при $T = 1173$ K; штрих-пунктир — расчет по формуле (3.4.17) [1].

Полученные кривые являются результатом следующей последовательности расчетов. При заданной температуре $T_0 = 1173$ K для выбранного значения x_0 по уравнению (1.3.7) вычисляются равновесные концентрации компонентов в жидкой фазе (x_{Ga}^l , x_P^l , x_{As}^l), а затем с помощью уравнений (3.4.1) решается обратная задача, т. е. для уже известного состава жидкой фазы находят состав твердого раствора, когерентно сопряженного с заданной подложкой (*GaAs* или *GaP*) и температуру метастабильного равновесия T_1 . Разность температур $\Delta T_K = T_0 - T_1$ характеризует переохлаждение жидкой фазы, которое необходимо для предотвращения массопереноса через межфазную границу.

Следует отметить, что переохлаждения в десятки градусов и более не могут быть реализованы на практике по причине неизбежной спонтанной кристаллизации в объеме жидкой фазы. Тем не менее знание этого параметра весьма полезно для определения характера релаксации межфазной границы и расчета состава насыщенного раствора после релаксации упругих напряжений в подложке (см. гл. 5). Как следует из рисунка 3.15, при псевдоморфном росте

слоев GaP_xAs_{1-x} на подложке $GaAs$ твердая фаза должна обогащаться мышьяком, а при осаждении на подложке GaP — фосфором (по отношению к равновесному составу, характеризуемому пунктирной прямой).

В четверных системах графическое представление когерентных фазовых равновесий оказывается гораздо более сложным, поскольку состав твердого раствора определяется двумя параметрами (x и y). На рисунке 3.16 показаны изотермы солидуса при когерентном сопряжении твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ с подложкой InP (100).

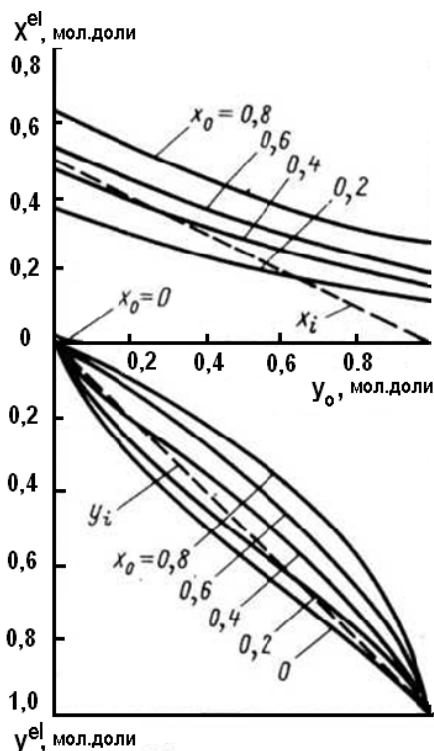


Рис. 3.16 — Изотермы солидуса при когерентном равновесии четырехкомпонентной жидкой фазы ($GaInPAs$) с гетероструктурой $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ (100), $T_0 = 923$ K [1].

Состав исходной жидкой фазы задается через координаты x_0 и y_0 равновесного с ней твердого раствора. Кривая $x_0 = 0$ относится к тройной системе $InP_{y_0}As_{1-y_0}/InP$. Пунктирные линии соответствуют составам твердых растворов, изопериодичных InP . Из анализа когерентной диаграммы состояния можно сделать следующие выводы. Если исходная жидкая фаза обогащена галлием по отношению к равновесному составу твердого раствора, изопериодичного подложке. То есть $x_0 > x$, то в равновесии с раствором-расплавом может находиться лишь когерентная фаза, обедненная по содержанию галлия и фосфора относительно равновесного их содержанию в недеформированном эпитаксиальном слое. Иными словами, в этом случае всегда $x^{el} < x_0$ и $y^{el} < y_0$, благодаря чему период решетки псевдоморфного слоя приближается к периоду подложки. Вместе с тем, если $x_0 < x$, то $x^{el} > x_0$ и $y^{el} > y_0$, что опять способствует сближению периодов решеток подложки InP и когерентно сопряженного с ней твердого раствора.

Рисунок 3.17 характеризует влияние состава жидкой фазы $(GaInPAs)'$, выраженной через x_0 и y_0 , на степень переохлаждения системы, требуемый для достижения метастабильного равновесия раствора-расплава с твердым раствором $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, когерентно сопряженным с подложкой на основе одного из четырех бинарных соединений. Как видно на рисунка 3.17б, ε , при использовании подложек InP и $GaAs$ переохлаждение растет по мере удаления равновесного состава от линии изопериодического замещения. Однако вблизи изопериода лежит довольно протяженная область составов, где пересыщение, инициируемое упругими напряжениями, относительно мало (несколько градусов). Этот вывод подтверждается экспериментальными наблюдениями, свидетельствующими об устойчивости границы раздела между подложками InP или $GaAs$ и расплавами, состав которых попадает в рассматриваемую область. Несколько иначе ведет себя четверной расплав в случае контакта с подложками $InAs$ и GaP . В этих гетерогенных системах контактное пересыщение быстро возрастает по мере удаления состава твердого раствора от состава подложки. В реальных условиях это пересыщение обычно формируется за счет частичного подрастворения подложки. Контактное взаимодействие расплава с подложкой GaP после достижения когерентной растворимости приводит к установлению стабильной межфазной границы. В отличие от этого растворение подложки $InAs$ сопровождается ее сильной эрозией, что не поз-

воляет использовать такую подложку в качестве материала — источника для формирования насыщенной жидкой фазы при получении гетероструктур *CaInPAs/InP* или *GaInPAs/GaAs*. Причины различной релаксации межфазной границы на предварительных стадиях жидкофазовой гетероэпитаксии подробно рассмотрены в главе 5.

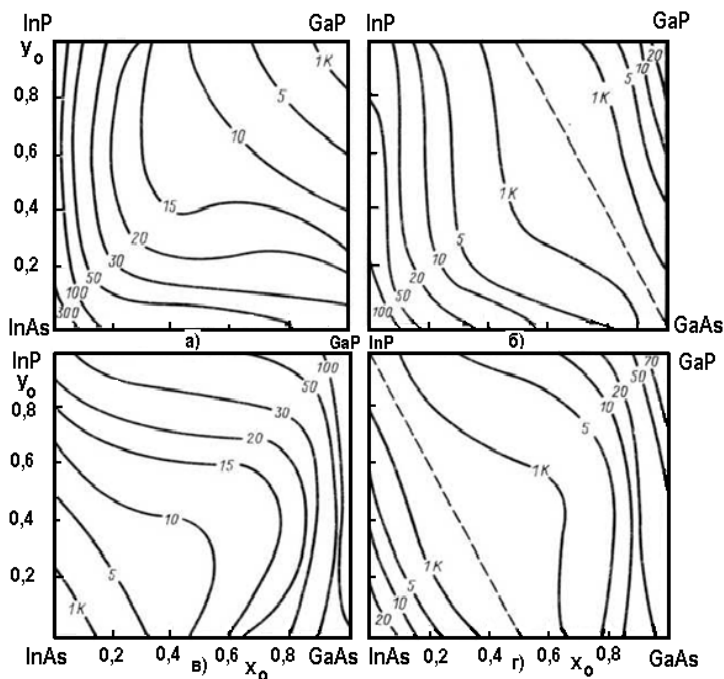


Рис. 3.17 — Контактное переохлаждение, инициируемое упругими напряжениями, необходимое для достижения равновесного состояния жидкой фазы *Ga-In-P-As* с различными подложками. Состав исходной жидкой фазы выражен через состав твердого раствора x и y в соответствии с равновесной диаграммой состояния при температуре T_0 : а — 1023 для *GaP* [100]; б — 973 К для *GaAs* [100]; в — 923 К для *InAs* [100]; г — 923 К для *InP* [100].

3.5.

ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРИОДА РЕШЕТКИ

Упругие деформации, возникающие при псевдоморфном росте эпитаксиального слоя на неизопериодической подложке, вызывают смещение фазовых равновесий и способствуют кристаллизации твердого раствора, период решетки которого приближается к периоду подложки. Иными словами, упругая энергия является тем индикатором состояния гетерогенной системы, с помощью которого она минимизирует несоответствие кристаллических решеток слоя и подложки [113]. Стабилизирующее влияние подложки удобно оценивать отношением

$$q = (a_0 - a_s)/(a_1 - a_s), \quad (3.5.1)$$

где a_0 — период решетки твердого раствора, кристаллизующего в условиях термодинамического равновесия; a_1 — период решетки эпитаксиального слоя в свободном состоянии, т. е. после снятия упругих деформаций.

Параметр q , зависящий от состава твердого раствора и температуры кристаллизации, получил название фактора стабилизации периода решетки [115]. Принципиально состав упруго-деформированного слоя может быть определен по уравнениям когерентной диаграммы состояния. Однако такой расчет достаточно трудоемок и требует специального математического и программного обеспечения для решения системы трансцендентных уравнений. Между тем эффект стабилизации можно выразить сравнительно простыми аналитическими формулами, позволяющими выявить ряд особенностей в термодинамическом поведении гетерогенных систем.

Рассмотрим процессы на межфазной границе в четверной системе. В состоянии равновесия изменение свободной энергии системы при переходе компонентов из жидкой фазы в твердую равно нулю:

$$\Delta G_0^S = G^S(x_0, y_0, T_0) - \sum_{i=1}^4 n_{0i} \mu_i^l(T_0) = 0, \quad (3.5.2)$$

где n_{0i} — число молей i -го элемента на один моль твердого раствора; μ_i^l — химический потенциал i -го компонента в жидкой фазе при температуре равновесия T_0 .

Примем во внимание, что при фазовом равновесии выполняются условия:

$$(\partial \Delta G_0^S / \partial x)_{x=x_0} = 0; (\partial \Delta G_0^S / \partial y)_{x=x_0} = 0. \quad (3.5.3)$$

$$y=y_0 \quad y=y_0$$

Если эпитаксиальный слой упруго напряжен, то в равновесии с ним, как уже отмечалось, может находиться лишь пересыщенная жидкая фаза. С учетом упругого вклада в свободную энергию твердого раствора уравнения метастабильного равновесия можно представить в виде

$$\Delta G_1^S = G^S(x_1, y_1, T_1) + G^{el} - \sum_{i=1}^4 n_i \mu_i^l(T_1) = 0, \quad (3.5.4)$$

при этом

$$(\partial \Delta G_1^S / \partial x)_{x=x_1} = 0; (\partial \Delta G_1^S / \partial y)_{x=x_1} = 0. \quad (3.5.5)$$

$$y=y_1 \quad y=y_1$$

Вычитая (3.5.2) из (3.5.4) и полагая, что оба случая равновесия фаз отвечают жидкости одного и того же состава, получим

$$g(x_1, y_1, T_1) = G_1^S - G_0^S - \sum_{i=1}^4 [\mu_i^l(T_1) n_i - \mu_i^l(T_0) n_{0i}] = -G^{el}. \quad (3.5.6)$$

Для дальнейшего анализа функцию $g(x_1, y_1, T_1)$ удобно разложить в ряд Тейлора по степеням Δx , Δy и ΔT . Учитывая (3.5.2) и (3.5.3), разложение Δx , Δy начинаем с квадратичного члена, а для поправки на температурное изменение g достаточно ограничиться линейным приближением:

$$g(x_1, y_1, T_1) \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, T_0)}{\partial x^2} (x_1 - x_0)^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, T_0)}{\partial y^2} (y_1 - y_0)^2 +$$

$$+ \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, T_0)}{\partial y \partial x} (y_1 - y_0)(x_1 - x_0) +$$

$$+ \frac{\partial g(x_0, y_0, T_0)}{\partial T} (T_1 - T_0). \quad (3.5.7)$$

Для твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ свободная энергия одного моля при отсутствии упругих деформаций определяется выражением [35]

$$\begin{aligned}
G_0^S = & x_0 y_0 \mu_{13}^O + (1 - x_0) y_0 \mu_{23}^O + x_0 (1 - y_0) \mu_{14}^O + \\
& + (1 - x_0) (1 - y_0) \mu_{24}^O + RT \sum_{i=1}^4 n_{0i} \ln n_{0i} + \alpha_{12}^S x_0 (1 - x_0) + \\
& + \alpha_{34}^S y_0 (1 - y_0),
\end{aligned} \quad (3.5.8)$$

где μ_{ij}^O — химические потенциалы чистых бинарных соединений, являющихся компонентами данного твердого раствора.

Учитывая, что

$$\mu_{ij}^O = \mu_i^{Ol} + \mu_j^{Ol} + RT \ln(\gamma_i^{Sl} \gamma_j^{Sl} / 4) - \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T), \quad (3.5.9)$$

$$\mu_i^O = \mu_i^{Ol} + RT \ln(\gamma_i^l x_i^l) \quad (3.5.10)$$

и пренебрегая температурной зависимостью коэффициентов активности компонентов (вследствие малости ΔT), в результате дифференцирования $g(x, y, T)$ можно получить

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \left[\frac{RT_0}{x_0(1-x_0)} - 2\alpha_{12}^S \right] (x_1 - x_0)^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{RT_0}{y_0(1-y_0)} - \right. \\
& - 2\alpha_{34}^S \left. \right] (y_1 - y_0)^2 + [(1 - 2x_0)(\alpha_1^S - \alpha_2^S) + \\
& + (1 - 2y_0)(\alpha_3^S - \alpha_4^S) + \alpha_C^S] (x_1 - x_0)(y_1 - y_0) - \\
& - \frac{\Delta T}{T_0} \left[\sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 n_{0i} n_{0j} H_{ij}^F - \alpha_{12}^S x_0 (1 - x_0) - \right. \\
& \left. - \alpha_{34}^S y_0 (1 - y_0) \right] = -G^{el},
\end{aligned} \quad (3.5.11)$$

где $\Delta T = T_0 - T_l$ — равновесное переохлаждение, инициируемое напряжениями, а α_C^S определяется формулой (1.3.18):

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \delta_x (x_1 - x_0)^2 + \frac{1}{2} \delta_y (y_1 - y_0)^2 + [(1 - 2x_0)(\alpha_1^S - \alpha_2^S) + \\
& + \beta (x_1 - x_0)(y_1 - y_0) - \frac{\Delta T}{T_0} H_{\varepsilon\phi}] = -\sigma(a - a_S)^2,
\end{aligned} \quad (3.5.12)$$

$$\text{где } H_{\varepsilon\phi} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 n_{0i} n_{0j} H_{ij}^F - \alpha_{12}^S x_0 (1 - x_0) - \alpha_{34}^S y_0 (1 - y_0).$$

Поскольку псевдоморфный рост возможен лишь при небольших различиях периодов решеток сопрягаемых материалов, смещение температуры фазовых превращений ΔT не может превышать нескольких градусов. Поэтому с достаточной для практики точностью

состав напряженного эпитаксиального слоя можно рассчитать в приближении $T_0/T_1 \approx 1$. Дифференцируя (3.5.12) с учетом (3.5.5) и отбрасывая поправки высшего порядка, получим:

$$\delta_x(x_1 - x_0) + \beta(y_1 - y_0) = -2\sigma(a - a_S)k_x, \quad (3.5.13)$$

$$\delta_y(y_1 - y_0) + \beta(x_1 - x_0) = -2\sigma(a - a_S)k_y, \quad (3.5.14)$$

где $k_x = \partial a / \partial x$; $k_y = \partial a / \partial y$.

Путем несложных преобразований уравнения (3.5.13), (3.5.14) можно привести к виду:

$$\begin{aligned} x_1 - x_0 &= 2\sigma \frac{\beta k_y - \delta_y k_x}{\delta_x \delta_y - \beta^2} (a_1 - a_S); \\ y_1 - y_0 &= 2\sigma \frac{\beta k_x - \delta_x k_y}{\delta_x \delta_y - \beta^2} (a_1 - a_S). \end{aligned} \quad (3.5.15)$$

Изменение периода решетки от состава можно представить соотношением

$$a_1 - a_S = k_x(x_1 - x_0) + k_y(y_1 - y_0). \quad (3.5.16)$$

Подстановка (3.5.15) в (3.5.16) приводит к следующему результату:

$$q = 1 + 2\sigma \frac{k_x^2 \delta_y - 2\beta k_y k_x + k_y^2 \delta_x}{\delta_x \delta_y - \beta^2}. \quad (3.5.17)$$

Если (3.5.15) подставить в (3.5.12), то после очевидных упрощений можно получить лаконичную формулу для расчета равновесного пересыщения, инициируемого упругими напряжениями:

$$\Delta T = (T_0/H_{\text{эф}})\sigma(a_1 - a_S)^2 q = (T_0/H_{\text{эф}})\sigma(a_0 - a_S)^2/q. \quad (3.5.18)$$

Аналогичная формула была приведена в [104] при термодинамическом анализе тройных систем. На рисунке 3.15 приведено сравнение значений ΔT , рассчитанных по выражению (3.5.18) и уравнениям когерентной диаграммы состояния. При рассогласованиях решеток $f > 1\%$ приближение $T_0/T_1 = 1$ становится достаточно грубым и расчет по приближенной аналитической формуле дает заметную ошибку.

Из (3.5.17) следует, что эффект стабилизации периода решетки наиболее сильно выражен в твердых растворах, близких к границе спинодального распада, когда $(\delta_x \delta_y - \beta^2) \rightarrow 0$. Сопоставляя выражения (3.5.17) и (2.45), приходим к выводу, что уравнение когерентной спинодали может быть представлено в лаконичной форме $q = 0$. Подобный результат является вполне закономерным, поскольку устойчивость твердого раствора к спинодальному распаду, как и податли-

вость его кристаллической решетки к внешним возмущениям, определяются одним и тем же критерием — соотношением упругого и химического вкладов в приращение свободной энергии твердой фазы при изменении состава. В области несмешиваемости компонентов, когда $(\delta_x \delta_y - \beta^2) < 0$ и термодинамическая устойчивость твердого раствора обеспечивается лишь благодаря когерентной деформации, создаваемой подложкой, фактор стабилизации принимает отрицательное значение, изменяясь от $-\infty$ до нуля при переходе от химической спинодали к когерентной.

В случае идеальных растворов $\alpha_{12}^S = \alpha_{34}^S = \alpha_C^S = 0$, и выражение (3.5.17) принимает вид

$$q = 1 + 2\sigma[k_y^2 y_0(1 - y_0) + k_x^2 x_0(1 - x_0)] / RT. \quad (3.5.19)$$

Отсюда отчетливо видно, что в четверных системах эффект стабилизации должен проявляться сильнее, чем в их тройных аналогах. Для идеальных растворов фактор стабилизации периода решетки максимален при $x_0 = 0,5$ и $y_0 = 0,5$.

При переходе к тройным твердым растворам $A_x B_{1-x} C$ следует положить $k_y = 0$ и $\beta = 0$. Принимая во внимание закон Вегарда, получим

$$q = \frac{a_0 - a_S}{a_1 - a_S} = \frac{x_0 - x_S}{x_1 - x_S} + 2\sigma \frac{k_x^2}{\delta_x}, \quad (3.5.20)$$

т. е. в тройных (псевдобинарных) системах стабилизация периода решетки сопровождается одновременной стабилизацией состава твердого раствора. Математическое описание этого эффекта и его экспериментальное подтверждение впервые были даны в работах [114, 115].

На рисунке 3.18 в сопоставлении с экспериментальными данными [114] представлен фрагмент расчетной кривой солидуса, относящийся к условиям псевдоморфного роста эпитаксиальных слоев твердых растворов $Ga_x In_{1-x} P$ на подложках $GaAs$. При температуре эпитаксии $T = 800^\circ C$ период решетки $GaAs$ совпадает с периодом твердого раствора при $x = 0,51$. Изменения состава жидкой фазы, выраженной через x_0 , приводит к незначительным изменениям состава эпитаксиального слоя относительно $x = 0,51$, если в гетеро-структуре не происходит заметной релаксации упругих напряжений. Аналогичные закономерности отражены и на рисунке 3.14 для системы $Ga_x In_{1-x} As / InP$.

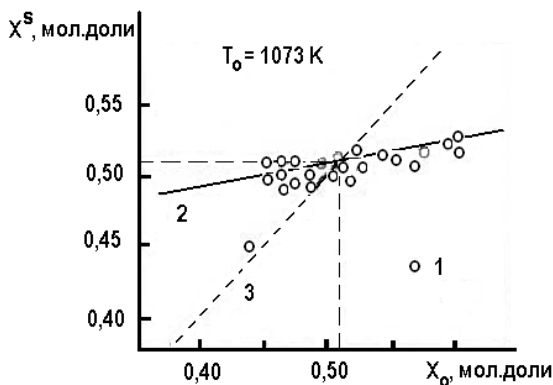


Рис. 3.18 — Эффект стабилизации состава эпитаксиальных слоев в гетерогенной системе $Ga_xIn_{1-x}P — GaAs$ при $T_0 = 1073$ K: 1 — экспериментальные данные [114]; 2 — расчет по уравнению (3.5.18); 3 — соответствует равновесной диаграмме состояний.

Состав тройного твердого раствора, кристаллизующегося по механизму псевдоморфизма, можно определить по выражению

$$x_1 = x_s - (x_s - x_0)/q, \quad (3.5.21)$$

где x_s — состав твердого раствора, изопериодичного подложке.

Термодинамическая природа эффекта стабилизации состава твердого раствора может быть пояснена с помощью рисунка 3.19a. Из графического рассмотрения следует, что кристаллизация равновесного твердого раствора состава x_0 должна вызывать значительные упругие напряжения в эпитаксиальном слое. В то же время при смещении состава от x_0 в сторону подложки уменьшается упругая энергия, но возрастает химический вклад в суммарное изменение свободной энергии. Энергетически выгодному состоянию системы соответствует состав x_1 . Чем сильнее отклонения от идеальности в поведении твердого раствора, тем меньше параметр δ_x , тем больше размах ветвей параболы «химической податливости» системы, тем ближе состав эпитаксиального слоя к составу подложки. Стабилизирующая роль подложки усиливается с понижением температуры кристаллизации, поскольку неидеальный твердый раствор при охлаждении системы приближается к области термодинамической неустойчивости.

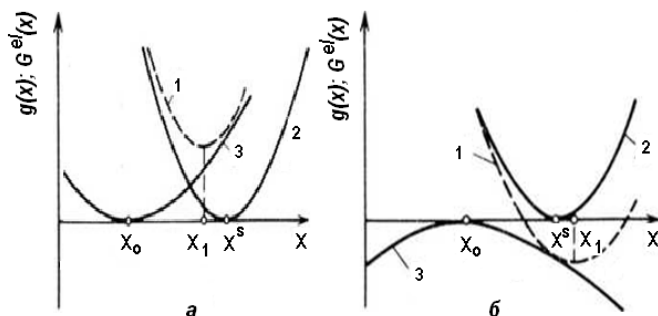


Рис. 3.19 — Изменение химической и упругой составляющих свободной энергии Гиббса гетерогенной системы при псевдоморфном осаждении эпитаксиального слоя квазибинарного твердого раствора на неизопериодической подложке: *a* — равновесный состав x_0 находится в области термодинамической устойчивости твердого раствора; *б* — равновесный состав лежит в области несмешиваемости; 1 — G_1^S ; 2 — G_0^S ; 3 — $g(x)$.

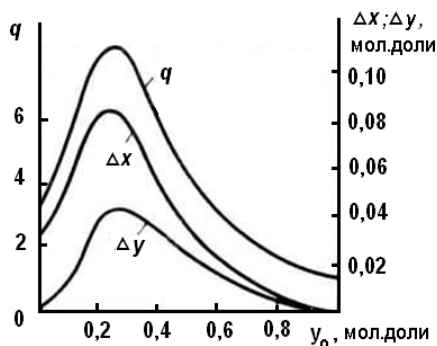


Рис. 3.20 — Зависимости фактора стабилизации периода кристаллической решетки и изменения концентраций компонентов за счет упругой деформации эпитаксиального слоя от мольной доли фосфора в твердых растворах $Ga_x In_{1-x} P_y As_{1-y}$, изопериодичных с InP ($T_p = 640^\circ\text{C}$; значения x и y соответствуют $\Delta a/a = 0,1\%$) [1].

В области несмешиваемости изменяется кривизна зависимости свободной энергии от состава твердого раствора. Поэтому состав x_1 , соответствующий когерентному солидусу, лежит за пределами интервала x_0 – x_S (рис. 3.19б) вследствие чего

$$(x_0 - x_S)/(x_1 - x_S) = (a_0 - a_S)/(a_1 - a_S) < 0,$$

т. е. благодаря упругой энергии состав и период решетки твердого раствора приближается к составу x_S , изопериодичному подложке, однако смещение состава происходит с другой стороны координатной оси относительно точки x_S .

Если зависимость $G_0^S(x)$ компенсируется упругой составляющей, имеющей противоположную кривизну, то $q = 0$ и уравнения (3.5.18) и (3.5.21) не имеют решения. Именно по этой причине когерентная спинодаль может быть выражена через фактор стабилизации.

В отличие от рассмотренного случая, стабилизация периода решетки в четверных твердых растворах не означает стабилизацию их состава, поскольку один и тот же период может реализоваться при различных сочетаниях x и y . Это положение впервые было доказано в [113]. На рисунке 3.20 представлены результаты расчета фактора стабилизации для твердых растворов $Ga_x In_{1-x} P_y As_{1-y}$ в окрестности составов, изопериодичных InP , используемого в качестве подложки. Расчет выполнен для типичной температуры жидкофазовой эпитаксии $T = 640^\circ\text{C}$ с использованием термодинамических параметров [41]. Среди твердых растворов изопериодического ряда твердая фаза с $y_0 = 0,2$ – $0,3$ характеризуется наименьшей термодинамической устойчивостью и, как следствие этого, наиболее высоким параметром стабилизации. Формулы (3.5.15) позволяют рассчитать изменение состава псевдоморфного эпитаксиального слоя по отношению к составу равновесной ненапряженной твердой фазы для любых заданных значений $\Delta a_1 = a_1 - a_S$, которые могут быть определены экспериментально. В рассматриваемом примере количественная оценка смещения состава кристаллизующегося слоя под влиянием упругих деформаций была выполнена в предположении постоянства $\Delta a_1/a_1 = 0,1\%$ для твердых растворов всего изопериодического ряда.

Все три кривые, изображенные на рисунке 3.20, хорошо коррелируют между собой и выявляют одну и ту же закономерность: чем сильнее отклонение от идеальности, тем «податливее» гетерогенная система к смещению фазовых равновесий. Для твердых растворов, отвечающих $y_0 = 0,2$ – $0,4$, смещение состава равновесной фазы, ини-

цируемое упругими напряжениями, может быть существенным даже при незначительном рассогласовании периодов решеток сопрягаемых материалов. Из рисунка 3.20 также следует, что в тройном твердом растворе $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ ($y = 0$), где отклонения от идеальности также довольно велики, эффект стабилизации выражен менее резко в сравнении с четверной системой. Как и следовало ожидать, стабилизирующее влияние подложки ослабляется по мере приближения равновесного состава твердой фазы к InP . Из физического смысла фактора стабилизации ясно, что в бинарной системе $q = 1$.

На рисунке 3.21 представлена пространственная диаграмма распределения параметра стабилизации по всему полю квадрата составов четверной системы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ (100), рассчитанная на температуру эпитаксии 650°C с использованием термодинамических параметров [41]. Из этой диаграммы отчетливо видно, насколько сильнее эффект стабилизации проявляется в четверных твердых растворах, нежели в тройных системах, характеризуемых сторонами квадрата составов. Еще раз подчеркнем, что различная «термодинамическая чувствительность» этих систем к упругой деформации твердой фазы обусловлена, прежде всего, их неодинаковой термодинамической устойчивостью. Критическая точка в твердых растворах типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ находится приблизительно в центре диаграммы составов. Окрестностям этой точки соответствует и максимальный фактор стабилизации.

Чтобы экспериментально выявить эффект стабилизации периода, надо принять во внимание характер искажений кристаллической решетки при псевдоморфном росте. Измеряемое на практике рассогласование решеток по направлению нормали к поверхности роста $f_\perp$ включает в себя две составляющие, одна из которых обусловлена различием химического состава слоя и подложки, а другая связана с когерентной деформацией гетероструктуры (см. п. 3.2). В то же время в выражение (3.5.1), которое является определением фактора стабилизации, входит период решетки a_1 ненапряженного твердого раствора, но образованного в условиях псевдоморфного роста. Поэтому для корректного сопоставления экспериментальных и расчетных данных измеряемые значения $f_\perp$ следует пересчитать на $f = \Delta a_1/a_1$. Пример такой обработки результатов для гетерогенной системы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ представлен на рисунке 3.22.

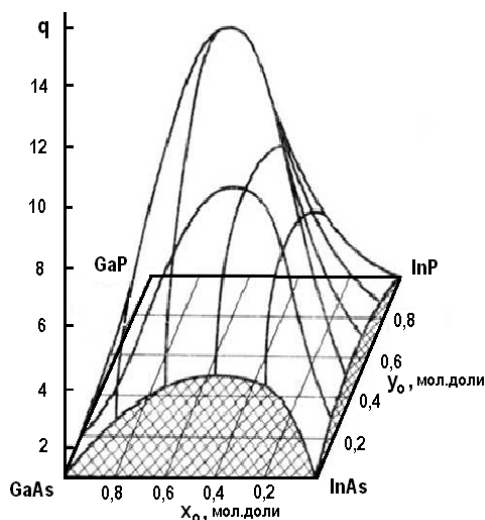


Рис. 3.21 — Фактор стабилизации периода решетки системы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ (100) при $T_0 = 923$ К [1].

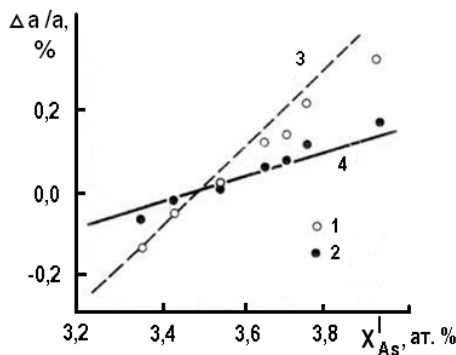


Рис. 3.22 — Влияние состава исходной жидкой фазы на рассогласование периодов решеток эпитаксиального слоя $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и подложки InP (100). $T_{эп} = 640^\circ\text{C}$, $x^I_{Ga} = 0,004$; $x^I_P = 0,00363$ ат. доли: 1 — данные [42]; 2 — расчет по формуле (3.2.7); 3 — расчет по методике [116]; 4 — расчет по формуле (3.5.15).

Изменение периода решетки равновесного твердого раствора (Δa_0) рассчитывалось с учетом кинетической поправки на пересыщение и различия в температурных коэффициентах линейного расширения сопрягаемых фаз по методике, изложенной в главе 4. Указанным на рисунке 3.22 концентрациям компонентов в жидкой фазе соответствует изопериодический с подложкой *InP* твердый раствор состава $y_0 \approx 0,6$. Для выбранного случая $q = 3,0$. Экспериментальные точки относятся к эпитаксиальным слоям, осажденным на подложках *InP* с ориентацией (100) методом ступенчатого охлаждения при температуре 640°C и $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ [42]. Для описания плосконапряженного состояния твердого раствора использовались выражения (3.2.5) и (3.2.7). Как видно из рисунка 3.22, экспериментальные данные [42], преобразованные согласно соотношению (3.2.7), хорошо совпадают с расчетной зависимостью, полученной по формулам (3.5.1) и (3.5.17).

Эффект стабилизации периода решетки является универсальным эффектом, который в той или иной степени присущ любым твердым растворам при гетероэпитаксии на неизопериодических подложках. Необходимое условие его проявления — когерентность границы раздела эпитаксиального слоя и подложки. Однако стабилизацию не следует воспринимать слишком «прямолинейно», т. е. как полное отсутствие реакции гетерогенной системы на изменение условий кристаллизации.

В данном случае речь идет о более плавном изменении дилатационного несоответствия в гетероструктуре при изменении состава кристаллизационной среды по сравнению с изменениями, предсказываемыми равновесной фазовой диаграммой. Для углубления этих представлений рассмотрим рисунок 3.23, на котором приведены результаты моделирования жидкофазовой эпитаксии твердых растворов $\text{GaP}_{x\text{As}_{1-x}}$ на подложках $\text{GaP}_{0,5\text{As}_{0,5}}$ с ориентацией (100).

Для моделирования специально выбрана система с низким фактором стабилизации ($q = 1,3$). На первый взгляд кажется, что в рассматриваемом случае стабилизирующее влияние подложки отсутствует, так как период решетки эпитаксиального слоя существенно изменяется при изменении содержания компонентов в жидкой фазе. Более того, в условиях псевдоморфного роста дилатационное несоответствие $f_\perp$ сильнее зависит от состава раствора-расплава, чем при равновесной кристаллизации. Однако в действительности сравнивать величины $f_\perp$ и f_0 не имеет смысла, поскольку псевдоморфный

слой сильно деформирован. Если же исключить из $f_{\perp}$ деформационную составляющую, то все недоразумения исчезают; при любом составе жидкой фазы $f < f_0$, т. е. стабилизирующее действие подложки, хотя и незначительное, имеет место и в этой ситуации. Низкое значение q в данном случае связано с незначительными отклонениями от идеальности в системе твердых растворов GaP_xAs_{1-x} .

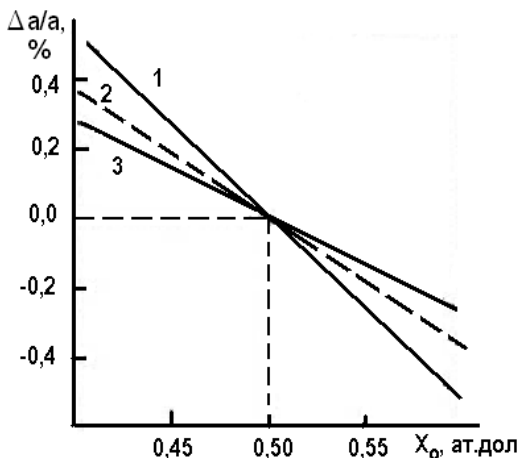


Рис. 3.23 — Изменение дилатационного несоответствия решеток эпитаксиального слоя GaP_xAs_{1-x} и подложки $GaP_{0,5}As_{0,5}$ (100) в зависимости от состава жидкой фазы, выраженной через x_0^S ($T = 1073$ К); $\alpha^S = 1,675$ кДж/моль): 1 — $f_{\perp} = (a_{\perp} - a_S)/a_{\perp}$; 2 — $f_0 = (a_0 - a_S)/a_0$; 3 — $f = (a_1 - a_S)/a_1$ [1].

Термодинамический анализ показывает, что уравнения (3.5.12)–(3.5.18), полученные для твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, в полной мере справедливы и для псевдотройных систем типа $A_xB_yC_{1-x-y}D$, если под δ_x , δ_y и β понимать параметры, определяемые выражением (2.46), а эффективную энтальпию рассчитывать по формуле

$$H_{эф} = \sum n_{io} H_{i4}^F - \alpha_{23}^S x_0 y_0 - \alpha_{24}^S x_0 (1 - x_0 - y_0) - \alpha_{34}^S y_0 (1 - x_0 - y_0).$$

На рисунке 3.24 в качестве примера представлены результаты расчета фактора стабилизации для твердых растворов $In_xP_yAs_{1-x-y}Sb$,

состав которых соответствует изопериоду арсенида индия. Значение q резко возрастает по мере приближения к границе несмешиваемости. Аккомодация несоответствия периодов решетки сопровождается практически одинаковым, но противоположным по знаку изменением содержания фосфора и сурьмы в когерентном слое, тогда как концентрация мышьяка в твердой фазе остается почти неизменной. Как видно из графика, вблизи границы термодинамической неустойчивости смещение состава за счет упругих деформаций может быть весьма значительным и превышать 10% (мол.), что неизбежно должно сказаться на физических свойствах получаемого материала.

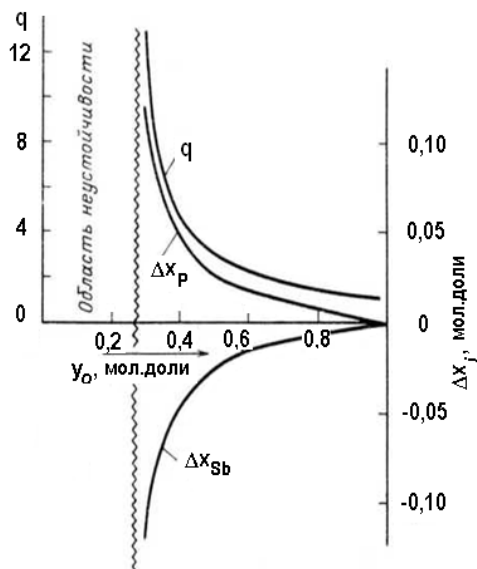


Рис. 3.24 — Зависимость фактора стабилизации и изменения концентрации компонентов вследствие когерентной деформации от мольной доли мышьяка в твердых растворах $In_xP_yAs_{1-x-y}Sb$ изопериодичных $InAs$. $T_{эн} = 600^\circ\text{C}$, значения Δx_P и Δx_{Sb} соответствуют рассогласованию $\Delta a_1/a_1 = 0,1\%$
 $(\Delta x_{Sb}^S = 1 - \Delta x - \Delta y)$ [1].

Для типичных случаев гетероэпитаксии рассогласование периодов решеток подложки и слоя обычно лежит в пределах 10^{-4} – 10^{-3} . Такому рассогласованию соответствует критическая толщина псев-

доморфного слоя $h_{кр} = 0,2-3$ мкм. Отсюда можно заключить, что при осаждении достаточно толстых эпитаксиальных слоев ($h > h_{кр}$) может иметь место достаточно резкое изменение состава, вызванное релаксацией упругих напряжений.

В заключение этой главы отметим, что при рассогласованиях решеток $f \leq 0,1\%$ сдвиг равновесной температуры фазовых превращений обычно не превышает 0,2 К. Столь малые переохлаждения, требуемые для поддержания когерентного равновесия, как правило, не оказывают существенного влияния на кинетику кристаллизации эпитаксиальных слоев. Однако рассматриваемый эффект может играть решающую роль на стадии формирования насыщенной жидкой фазы при ее взаимодействии с подложкой бинарного соединения, когда рассогласование периодов решеток подложки и твердого раствора, равновесного формируемой жидкой фазе, достигает 1% и более.

Глава 4

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

4.1. ДИФФУЗИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ

Исходной базой при построении диффузионной кинетической модели служит предположение о том, что скорость роста или растворения кристалла в жидкой фазе ограничивается диффузионными потоками вещества, направленными к межфазной границе или от нее. Для расчета концентрационных полей в объеме жидкой фазы необходимо решать диффузионное уравнение:

$$D^l \frac{\partial^2 x^l}{\partial z^2} + V \frac{\partial x^l}{\partial z} = \frac{\partial x^l}{\partial t}, \quad (4.1)$$

где D^l — собственный коэффициент диффузии; $V(t)$ — скорость перемещения межфазной границы; z — координата, направленная по нормали к межфазной границе в объем жидкой фазы.

Начало координат совмещено с движущейся границей раздела. Положительному значению скорости соответствует рост твердой фазы, отрицательному — ее растворение.

При известном распределении компонентов можно рассчитать скорость перемещения межфазной границы. Она определяется из закона сохранения массы компонентов в предположении, что на границе раздела нет накопления и исчезновения вещества. Математически взаимосвязь между скоростью движения межфазной границы и параметрами массопереноса запишется в виде [119]

$$(c_S / c_l) V (x_0^S - x_0^l) = D^l \partial x^l(0, t) / \partial z, \quad (4.2)$$

где x_0^S , x_0^l — концентрация компонента на межфазной границе со стороны твердой и жидкой фазы; $c_S / c_l = 2\rho^S M^l / (M^S \rho^l)$ — отношение

мольных плотностей фаз; M^S , M^l , ρ^S , ρ^l — молярные массы и плотности твердой и жидкой фаз.

При расчетах мольной плотности жидкой фазы обычно предполагается, что из-за малой концентрации растворенных компонентов изменение плотности и молекулярной массы расплава незначительно. Множитель «2» является пересчетным коэффициентом от атомных долей компонентов в твердой фазе к мольным долям. При выводе одномерного уравнения баланса массы следует учитывать, что перемещение межфазной границы $dz^S = Vdt$ приведет к изменению объема жидкой фазы на $dz^l \neq dz^S$, что является следствием различия мольных плотностей взаимодействующих фаз.

Толщину выросшего или стравленного слоя за время t рассчитывают по очевидному соотношению:

$$h = \int_0^t V dt. \quad (4.3)$$

В настоящее время считается доказанным, что массоперенос в эпитаксиальных методах происходит значительно медленнее по сравнению с процессом установления теплового равновесия. Поэтому с высокой степенью точности можно считать, что в любой текущий момент времени в каждой точке системы температура одинакова и, следовательно, уравнения теплового баланса можно исключить из рассмотрения.

Слои постоянного состава, как правило, выращивают, поддерживая температуру в ростовой системе постоянной. При этом для инициализации роста новой фазы или растворения подложки при формировании насыщенного исходного расплава методом источник — подложка, исходная жидкая фаза переохлаждается или перегревается на некоторую величину ΔT . Такая ситуация предполагает, что в начальный момент контакта подложки и неравновесной с ней жидкой фазой происходит очень быстрое формирование резких диффузионных профилей компонентов по высоте расплава. Математически это означает существование разрыва первого рода для искомых распределений вещества по столбу жидкости в момент времени $t = 0$. Такая математическая трудность приводит к необходимости дополнительного рассмотрения математического обеспечения задачи по описанию взаимодействия многокомпонентных фаз в начальный период контакта. Важность и актуальность такого подхода в решении задачи массопереноса для изотермических условий

является необходимой, так как именно на этой стадии процесса осаждаются слои постоянного состава [127]. Поэтому можно утверждать, что разработка эффективного математического аппарата, позволяющего получать количественную информацию о процессах массопереноса в интервале времени $t < 0,1 \tau = 0,1 \frac{L^2}{D_I}$, где τ — время диффузионной релаксации в жидкой фазе; L — толщина столба жидкой фазы является важной теоретической и практической задачей.

Поставленную задачу можно решить, если на начальной стадии процесса жидкую фазу рассматривать как полубесконечную среду по отношению к концентрациям компонентов на межфазной границе. Такое представление позволяет использовать в дальнейшем анализе аналитическое решение диффузионных уравнений и свести краевую задачу к системе трансцендентных алгебраических уравнений. Последнее послужит основой для разработки эффективных алгоритмов расчета кинетики эпитаксии многокомпонентных твердых растворов.

Диффузионный массоперенос при эпитаксии твердых растворов описывается системой дифференциальных уравнений типа (4.1), примененных к каждому компоненту твердого раствора. Аналогичная ситуация имеет место и по отношению к уравнениям сохранения вещества на движущейся межфазной границе (4.2).

Отсутствие термодинамического равновесия между контактирующими фазами при гетероэпитаксии вызывает диффузионный массоперенос не только в расплаве, но и в объеме подложки. Поэтому в уравнениях сохранения вещества в общем случае необходимо учитывать диффузионный отвод компонента от межфазной границы в объем твердой фазы. С учетом высказанных соображений формулы (4.1)–(4.3) можно применять и для расчета кинетики эпитаксии твердых растворов.

Применение дифференциальных уравнений вида (4.1) к каждому элементу твердого раствора предполагает, что массоперенос компонентов происходит независимо. Иными словами, наличие градиента компонента i никак не сказывается на скорости массопереноса компонента j . Математически это означает, что все компоненты феноменологической матрицы коэффициентов диффузии, кроме диагональных, равны нулю. Единственным и, по-видимому, самым весомым аргументом в пользу такого допущения следует считать

невысокую растворимость основных компонентов в металлическом растворителе при типичных режимах ЖФЭ. Иными словами, раствор, из которого производят эпитаксиальное наращивание, является сильно разбавленным.

Пренебрежение недиагональными элементами матрицы коэффициентов диффузии поднимает еще одну важную проблему в описании диффузии в многокомпонентных системах. Из самых общих соображений следует, что различия в концентрациях растворенных компонентов, дополненные различиями их коэффициентов диффузии, должны приводить к формированию неодинаковых диффузионных потоков каждого элемента. Следовательно, применение в расчетах собственных коэффициентов диффузии, найденных из анализа процессов массопереноса в бинарных системах, заведомо не обеспечит выполнение условий нормировки атомных долей компонентов в каждой точке расплава в любой момент времени. Иными словами, коэффициенты диффузии для бинарных систем должны быть скорректированы с учетом особенностей массопереноса в многокомпонентных средах в соответствии с поправками Маннинга [128, 160]. Однако принимая во внимание невысокую достоверность численных экспериментальных данных по значениям коэффициентов диффузии, по крайней мере для тех температурных интервалов, где проводятся эпитаксиальные процессы, указанным эффектом, по-видимому, можно пренебречь и использовать в анализе параметры, найденные при описании ЖФЭ бинарных систем. Тогда следует признать, что концентрация вещества-растворителя в каждой точке расплава всегда равна такой, при которой выполняется условие нормировки атомных долей диффундирующих компонентов.

Из сказанного вытекает еще один важный вывод: число дифференциальных уравнений, подлежащих решению при моделировании кинетики ЖФЭ, оказывается на единицу меньше числа компонентов твердого раствора, т. е. в системе из i компонентов только $(i - 1)$ потоков являются независимыми. Таким образом, для описания процесса изотермической эпитаксии твердых растворов необходимо решать систему уравнений (4.1) с граничными условиями (4.2), примененными к каждому компоненту растворенного вещества.

Аналитическое решение рассматриваемой краевой задачи в приближении полубесконечных сред получают автомодельным ме-

тодом. Для этого проводят замену переменных в (4.1) путем следующих преобразований:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{z}{2\sqrt{D^*t}}; \quad \frac{\partial x^l}{\partial z} = \frac{\partial x^l}{\partial \eta} \frac{1}{2\sqrt{D^*t}}; \\ \frac{\partial^2 x^l}{\partial z^2} &= \frac{1}{2D^*t} \frac{\partial^2 x^l}{\partial \eta^2}; \quad \frac{\partial x^l}{\partial t} = \frac{\eta}{2t} \frac{\partial x^l}{\partial \eta}.\end{aligned}\tag{4.4}$$

В выражениях (4.4) в качестве D^* может использоваться коэффициент диффузии любого из компонентов. Однако из соображений удобства анализа обычно выбирают тот коэффициент диффузии, значение которого больше.

С помощью (4.4) уравнения (4.1) легко преобразуются к виду:

$$\begin{aligned}\Delta_i(x_i^l)'' + 2(\lambda + \eta)(x_i^l)' &= 0; \\ \Delta_i^S(x_i^S)'' + 2(\lambda c^l / c^S + \eta)(x_i^S)' &= 0,\end{aligned}\tag{4.5}$$

где $\Delta_i = D_i / D^*$, $\Delta_{Si} = D_i^S / D^*$ — отношения коэффициентов диффузии компонентов; D_i^S — коэффициенты диффузии компонентов в твердой фазе; $\lambda = (c^S / c^l)(t / D^*)^{1/2} \cdot V(t)$ — безразмерный кинетический параметр. Последнее из приведенных уравнений относится к диффузионному массопереносу в твердой фазе.

В работе [119] показано, что до тех пор, пока жидкую фазу можно считать полубесконечной средой, параметр λ , как и концентрации компонентов на межфазной границе, остается постоянным. Отметим, что твердая фаза практически во всех случаях эпитаксии является полубесконечной, т. е. толщина диффузионного слоя при любой продолжительности процесса существенно меньше толщины подложки.

Граничными условиями для уравнений (4.5) являются очевидные выражения для концентраций компонентов, вытекающие из принятых приближений:

$$\begin{aligned}x_i^l(z=0, t) &= x_i^l(\eta=0) = x_{0i}^l; \\ x_i^l(z=\infty, t) &= x_i^l(\eta=\infty) = x_{\infty i}^l; \\ x_i^S(z=0, t) &= x_i^l(\eta=0) = x_{0i}^S = \text{const}; \\ x_i^S(z=-\infty, t) &= x_i^S(\eta=-\infty) = x_{\infty i}^S = \text{const},\end{aligned}\tag{4.6}$$

где $x_{\infty i}^l$ и $x_{\infty i}^S$ — концентрации компонентов в объеме каждой фазы, т. е. вдали от межфазной границы; они же характеризуют начальный состав расплава и подложки.

Решением дифференциальных уравнений (4.5) будут следующие выражения, записанные через еще неизвестные концентрации компонентов на межфазной границе:

$$x_i^l(\eta) = x_{\infty i}^l + \frac{x_{0i}^l - x_{\infty i}^l}{\operatorname{erfc}(\lambda / \Delta_i^{1/2})} \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda + \eta}{\Delta_i^{1/2}}\right), \quad \eta > 0; \quad (4.7)$$

$$x_i^S(\eta) = x_{\infty i}^S + \frac{x_{0i}^S - x_{\infty i}^S}{\operatorname{erfc}(-\lambda c^l / c^S \Delta_{Si}^{1/2})} \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda c^l / c^S - \eta}{\Delta_{Si}^{1/2}}\right), \quad \eta < 0.$$

Уравнения для определения поверхностных концентраций в обеих фазах могут быть получены дифференцированием выражений (4.7) с последующей подстановкой полученных результатов при $z = 0 (\eta = 0)$ в граничные условия (4.2). После алгебраических преобразований уравнение, связывающие поверхностные концентрации с кинетическим параметром λ , принимают вид

$$x_{0i}^S - x_{0i}^l = \frac{x_{\infty i}^l - x_{0i}^l}{u(\lambda / \Delta_i^{1/2})} - \frac{x_{0i}^S - x_{\infty i}^S}{u(\lambda c^l / c^S \Delta_{Si}^{1/2})}, \quad (4.8)$$

где под функцией $u(\phi)$ обозначена следующая процедура: $u(\phi) = \sqrt{\pi} \cdot \phi \cdot \exp(\phi^2) \cdot \operatorname{erfc}\phi$.

Толщина эпитаксиального слоя, осадившегося или растворившегося за интервал времени t , в соответствии с формулой (4.3), определяется как

$$h = \int_0^t V(t) dt = 2\lambda(c^l / c^S)(D^* t)^{1/2}. \quad (4.9)$$

Уравнения (4.8) совместно с условиями гетерофазного равновесия на межфазной границе образуют невариантную систему относительно x_{0i}^S , x_{0i}^l и λ , которая полностью характеризует в выбранном приближении кинетику ЖФЭ на начальной стадии процесса.

Необходимо отметить, что нет никаких принципиальных ограничений на уравнения, связывающие концентрации компонентов на межфазной границе. Они могут подчиняться уравнениям как равновесной, так и когерентной диаграммы состояния для соответствующей системы. Действительно, применимость выражений (4.8), (4.9)

ограничена лишь требованием постоянства состава твердого раствора на межфазной границе и временным интервалом, в котором жидкая фаза может рассматриваться как полубесконечная среда. Согласно теоретическим оценкам [119], временным критерием применимости такого приближения является соотношение $t < 0, 2 \cdot \tau$, где, как и ранее, τ — характеристическое время диффузионной релаксации жидкой фазы.

4.2.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ РАВНОМЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

В практике эпитаксиального наращивания слоев широко используется метод равномерного охлаждения. В этом методе кристаллизация осуществляется путем приведения насыщенного раствора-расплава в контакт с подложкой с последующим понижением температуры в гетерогенной системе. Важным достоинством метода равномерного охлаждения является возможность более эффективного управления толщиной растущего слоя по сравнению с изотермическими методами кристаллизации. Однако применение метода равномерного охлаждения при эпитаксии многокомпонентных твердых растворов требует тщательного подбора режимов эпитаксии, так как при непрерывном изменении температуры системы осуществлять прецизионное управление составом, а соответственно, периодом кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны материала становится достаточно сложно.

Для описания кинетики кристаллизации твердого раствора необходимо решать дифференциальные уравнения (4.1)–(4.3) со следующими начальными и граничным условиями на второй межфазной границе:

$$T = T_{\text{нас}} - R_c \cdot t; \quad x_i^I(z, 0) = \text{const}; \quad \partial x_i^I(L, t) / \partial z = 0,$$

где R_c — скорость охлаждения; L — высота расплава; $x_i^I(z, 0)$ соответствует кривой ликвидуса при температуре $T_{\text{нас}}$.

Решить такого рода краевую задачу в общем виде аналитически невозможно. Однако для трехкомпонентной системы в приближении полубесконечной среды такое решение было найдено в [129] методом теории возмущений. Предполагалось, что изменение состава

твердого раствора, в основном, обусловлено изменением характера фазовых равновесий по мере уменьшения температуры в системе. Авторы [129] использовали подход, подобный описанному ранее для случая изотермической эпитаксии, а возмущение, вносимое изменением температуры, учитывали разложением в степенной ряд кинетического параметра λ по времени. Такой подход позволил получить рекуррентные решения для коэффициентов разложения в поставленной краевой задаче, что открывало возможность полностью описать процесс эпитаксии методом равномерного охлаждения. Тем не менее применение найденных формул в практических расчетах затруднительно из-за их громоздкости. Поэтому использование такого рода полуаналитических выражений без привлечения современных средств численного анализа представляется нереальным.

Задача существенно упрощается, если осуществить линеаризацию диаграммы состояния. Такого рода приближенное решение было найдено в работах [30, 127], как для изотермической кристаллизации, так и для случая осаждения материала методом равномерного охлаждения. В основе подхода лежит представление функциональных зависимостей изменения состава материала и температуры ликвидуса через соответствующие частные производные:

$$\Delta T = \sum_i \frac{\partial T}{\partial x_i^l} \Delta x_i^l; \quad \Delta x_k^S = \sum_i \frac{\partial x_k^S}{\partial x_i^l} \Delta x_i^l,$$

где $\partial T / \partial x_i^l$ — частная производная от равновесной температуры по концентрации i -го компонента в жидкой фазе; $\partial x_k^S / \partial x_i^l$ — частные производные от содержания k -го компонента в твердом растворе по концентрации компонента i в жидкой фазе. Последние величины часто трактуют как обобщенные дифференциальные коэффициенты распределения [30, 127].

Решение диффузионной задачи приводит к следующим выражениям для расчета толщины осажденного слоя и его состава:

$$h = KR_c t^{3/2}; \quad K = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_i \left[\frac{\partial T}{\partial x_i^l} \frac{x_i^S(0,t) - x_i^l(0,t)}{\sqrt{D_i^l}} c^S / c^l \right]^{-1};$$

$$\frac{\Delta x_k^S}{\Delta T} = \sum_i \left[\frac{\partial x_k^S}{\partial x_i^l} \frac{x_i^S(0,t) - x_i^l(0,t)}{\sqrt{D_i^l}} \right] / \sum_i \frac{\partial T}{\partial x_i^l} \frac{x_i^S(0,t) - x_i^l(0,t)}{\sqrt{D_i^l}}.$$

Приведенные соотношения оказываются полезными при выявлении общих тенденций в кинетике кристаллизации многокомпонентного твердого раствора.

4.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЛНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Применение диффузионного приближения к описанию процессов массопереноса вещества в жидкой фазе наталкивается на определенные трудности, обусловленные в первую очередь отсутствием достоверной информации о коэффициентах диффузии компонентов при типичных температурах эпитаксиального процесса. К этому следует добавить и то, что во многих случаях перенос вещества осуществляется конвективным механизмом, и состав расплава выравнивается достаточно быстро. Типичным примером полного перемешивания жидкой фазы является ситуация, когда подложка, находящаяся под расплавом, растворяется в недосыщенной жидкой фазе. Оценки показывают, что в условиях растворения подложек число Рэлея значительно превосходит критическое значение [117, 124]. Иначе говоря, вероятность возникновения конвекции в таком режиме оказывается очень высокой.

Необходимо учитывать и то обстоятельство, что при эпитаксии из достаточно концентрированных растворов-расплавов приближение собственных коэффициентов диффузии для описания кинетики массопереноса оказывается необоснованным. Примером подобных систем являются твердые растворы антимоидного ряда ($InAs_ySb_{1-y}$; $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$; $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ и др.), при осаждении которых равновесные концентрации растворяемых компонентов в жидкой фазе могут достигать десятков процентов. Применительно к рассмотренным случаям эффективной может оказаться модель полного перемешивания, для построения которой не требуется представлений о коэффициентах диффузии.

Полезную информацию можно получить, сопоставляя результаты расчетов кинетики кристаллизации, полученные в приближении диффузионного массопереноса, и модели полного перемешивания. Варьирование при расчетах скорости доставки основных компонентов твердого раствора к фронту кристаллизации в широких

пределах позволяет выявить основные факторы, определяющие характер физико-химического поведения системы,

Пусть из пересыщенной жидкой фазы состава $x_{\infty i}^l$ в изотермических условиях кристаллизуется n^S молей твердого раствора состава x_{0i}^S , в результате чего раствор-расплав после полного снятия пересыщения принимает состав x_{0i}^l . Тогда уравнение материального баланса принимает следующий вид:

$$n^l x_{\infty i}^l - (n^l - n^S) x_{0i}^l = n^S x_{0i}^l, \quad (4.10)$$

где n^l — общее число молей компонентов в исходной жидкой фазе.

Левая часть уравнения (4.10) характеризует мольное количество компонента i , которое ушло из жидкой фазы, а правая часть определяет число молей этого же компонента, которое пошло на образование твердого раствора. Обозначим через N_G долю вновь образуемой твердой фазы:

$$N_G = n^S / n^l = \sum_i n_i^S / \sum_i n_i^l.$$

После несложных преобразований уравнение (4.10) может быть представлено в следующей форме:

$$x_{\infty i}^l = x_{0i}^l + N_G (x_{0i}^S - x_{0i}^l). \quad (4.11)$$

Аналогичным образом рассмотрим процесс растворения. Пусть однородная твердая фаза состава x_{0i}^S (подложка) находится в контакте с ненасыщенным раствором-расплавом состава $x_{\infty i}^l$. Установление равновесной концентрации компонентов x_{0i}^S в расплаве происходит за счет частичного растворения подложки. В результате n_i^S молей твердого раствора (или бинарного соединения) переходит в жидкую фазу. Из условия сохранения компонентов следует

$$(n^l + n^S) x_{0i}^l - n^l x_{\infty i}^l = n^S x_{0i}^l,$$

где n^l , как и раньше, выражает число молей в начальной жидкой фазе.

Вводя обозначение $N_S = -n^S/n^l$, получим

$$x_{\infty i}^l = x_{0i}^l + N_S (x_{0i}^S - x_{0i}^l), \quad (4.11a)$$

что эквивалентно (4.11) с тем лишь отличием, что N_S отрицательно. Фактически уравнения (4.11) являются отражением известного в термодинамике фазовых равновесий правила рычага [131], записанного через атомные доли компонентов. Важно подчеркнуть, что концентрации компонентов, которые устанавливаются в обеих фазах в результате взаимодействия, связаны между собой уравнениями когерентной или равновесной диаграммы состояния в зависимости от характера сопряжения эпитаксиального слоя с подложкой.

Наиболее часто осаждение эпитаксиальных слоев производят из слабо пересыщенного раствора-расплава, формируемого путем растворения подложки-источника при более высокой температуре, чем температура эпитаксии. В этом случае концентрации компонентов $x_{\infty i}^I$ также подчиняются уравнениям химического или когерентного равновесия, только это равновесие следует уже рассматривать при температуре насыщения. Таким образом, системы уравнений (4.11) совместно с уравнениями диаграмм состояния позволяют полностью описать поведение гетерогенной многокомпонентной системы, т. е. определить составы взаимодействующих фаз и смещение межфазной границы. Одним из наиболее полных в математическом отношении обобщений представлений о быстрой кинетике массопереноса в объемах взаимодействующих фаз, или, что то же самое, уравнений модели полного перемешивания, для описания кристаллизации в многокомпонентных системах получено в [203].

К сожалению, в рамках модели полного перемещения невозможно получить информацию о неоднородности в распределении состава твердого раствора по толщине эпитаксиального слоя, которая при изотермической кристаллизации обусловлена истощением расплава по основным компонентам. Однако теоретические оценки [132], выполненные по модели диффузионно-ограниченного роста, показывают незначительный уход состава из-за этого эффекта даже при больших ($t > 1$ ч) временах процесса. Вместе с тем, модель полного перемешивания позволяет достаточно просто оценивать максимально возможную толщину слоя по известному значению N_G , тогда как получить подобные данные в диффузионном приближении затруднительно из-за необходимости численного интегрирования дифференциальных уравнений массопереноса.

Отмеченные недостатки каждой из моделей можно устранить, если установить формулы перехода от диффузионного приближения полубесконечной жидкой фазы к модели полного перемешивания

кристаллизационной среды ограниченного объема. Это нетрудно сделать, если в кинетических уравнениях (4.8) положить $\Delta i = 1$, т. е. коэффициенты диффузии всех компонентов в жидкой фазе принять одинаковыми. В качестве обоснования такого допущения можно отметить слабую зависимость состава кристаллизующей фазы от соотношения коэффициентов диффузии Δi , а также их сравнительно незначительные различия в температурном диапазоне эпитаксии. Например, при температуре 650°C коэффициенты диффузии фосфора, мышьяка и галлия в индии равны $5,6 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно. К этому следует добавить, что разброс экспериментальных значений D_i^l , определяемый различными авторами, превышает соотношение между ними.

Пренебрегая диффузией в твердой фазе, формулы (4.6) при $\Delta_i^l = 1$ можно переписать в форме

$$x_{\infty i}^l = x_{0i}^l + u(\lambda)(x_{\infty i}^l - x_{0i}^l). \quad (4.12)$$

Сравнивая (4.12) и (4.11), получаем следующее интегральное уравнение взаимосвязи двух моделей:

$$N_G = u(\phi) = \sqrt{\pi} \cdot \lambda \cdot \exp(\lambda^2) \cdot \operatorname{erfc} \lambda.$$

Правая часть этого равенства практически без потери точности в описании процесса может быть упрощена. Действительно, реальные режимы эпитаксии характеризуются значением λ на уровне 10^{-2} . Поэтому уравнение сводится к простой линейной зависимости вида

$$N_G = \sqrt{\pi} \cdot \lambda. \quad (4.13)$$

Таким образом, решая уравнения модели полного перемешивания относительно концентраций компонентов совместно с формулами (4.9), (4.13), удастся полностью описать кинетику осаждения твердых растворов соединений A^3B^5 .

Модель полного перемешивания не следует отождествлять с равновесной кристаллизацией, поскольку последняя предполагает практическое отсутствие пересыщения жидкой фазы. Степень достоверности различных способов описания изотермической эпитаксии может быть оценена из рисунка 4.3.1, где приведены данные о коэффициентах распределения фосфора при осаждении твердых

растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$. Для расчета равновесных и эффективных коэффициентов распределения были использованы следующие соотношения:

$$k_{ef,i} = x_{0i}^S / x_{\infty i}^l; k_{0,i} = x_{0i}^S / x_{0i}^l.$$

Из рисунка 4.3.1 следует, что игнорирование кинетических эффектов при определении состава осаждаемых слоев твердых растворов может привести к существенной ошибке, т. е. модель равновесной кристаллизации применять к реальным условиям эпитаксии следует с большой осторожностью.

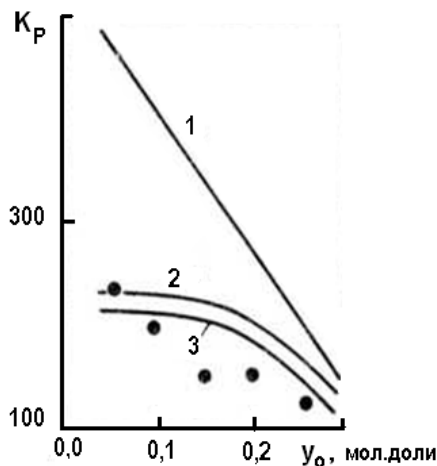


Рис. 4.3.1 — Зависимость коэффициента распределения фосфора от состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ вдоль изопериода InP : $T_{эп} = 645^\circ\text{C}$, $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, подложка — InP (100); 1 — равновесный коэффициент распределения; 2 — эффективный коэффициент распределения, рассчитанный по модели полного перемешивания; 3 — эффективный коэффициент распределения, определенный по модели диффузионно-ограниченного роста; точки — экспериментальные данные [133].

4.4.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

4.4.1.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ МЕТОДОМ СТУПЕНЧАТОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

В этом методе, получившем наиболее широкое распространение для создания изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ [41, 43], контактирование подложки с расплавом осуществляется в изотермическом режиме после некоторого предварительного охлаждения раствора-расплава относительно температуры ликвидуса. На начальной стадии эпитаксии применимы приведенные выше уравнения баланса масс, записанные в приближении полубесконечных сред. Входными данными для расчетов служат исходные составы контактирующих фаз, т. е. подложки и расплава, и температура осаждения. В результате решения системы уравнений находят концентрации компонентов на межфазной границе x_{0i}^S , x_{0i}^L , и кинетический параметр λ . Если время межфазного взаимодействия $t \leq 0,2 \tau$, то по выражению (4.9) можно рассчитать толщину осаждаемого слоя.

Важнейшим критерием качества гетероструктуры является расогласование периодов решеток на границе раздела подложка — слой. При известном составе твердого раствора и заданной ориентации подложки несоответствие периодов решеток материалов гетеропары определяют по формулам, отнесенным к температуре эпитаксии. Для сопоставления с экспериментом найденное значение f (или $f_{\perp}$) необходимо пересчитать на комнатную температуру с учетом различия в температурных коэффициентах линейного расширения материалов контактной пары [141]. В зависимости от характера сопряжения эпитаксиального слоя с подложкой расчет следует проводить в приближении химического или когерентного равновесия. Достоверность оценки степени релаксации упругих напряжений на гетерогранице во многом определяет адекватность выбранной модели реальным условиям осаждения эпитаксиальных слоев.

По данным работ [126, 143], температурные зависимости коэффициентов диффузии мышьяка и фосфора в расплаве индия могут быть аппроксимированы следующими выражениями, $\text{см}^2/\text{с}$:

$$D_{As}^I = 1,4 \cdot 10^{-3} \exp(-3990 / T); D_P^I = 3,7 \cdot 10^{-3} \exp(-3838 / T).$$

Сведения по коэффициенту диффузии галлия в жидком индии для исследуемого интервала температур (600–700°C) в литературе отсутствуют. Поэтому этот параметр рассматривался нами как подгоночный. Его значение находили из условия наилучшего соответствия экспериментальных [144] и расчетных данных по рассогласованию периодов кристаллической решетки твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и подложки InP в зависимости от состава исходной жидкой фазы. Найденное указанным способом значение коэффициента диффузии галлия при 640°C составило $4 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Результаты обработки данных [144] с выбранными параметрами диффузии приведены на рисунке 4.4.1. В дальнейшем анализе процессов кристаллизации в системе значение коэффициента диффузии галлия в температурном интервале 600–700°C предполагалось неизменным.

Отношение мольных плотностей c^s/c^l при эпитаксии твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP , приближенно можно оценить по формуле

$$c^s / c^l = 2\rho_{InP}^s A_{In} / (M_{InP} \rho_{In}^l), \quad (4.14)$$

где ρ_{InP}^s , M_{InP} — плотность и молярная масса InP ; ρ_{In}^l , A_{In} — плотность жидкого индия в температурном интервале эпитаксии и атомная масса индия.

Применимость выражения (4.14) основывается на допущении, что плотность расплава незначительно отличается от плотности жидкого индия при растворении в нем небольших количеств галлия, фосфора и мышьяка.

Для повышения точности расчетов целесообразно учесть изменение плотности металлического растворителя с температурой. Эпитаксия твердых растворов соединений A^3B^5 обычно производится из раствора основных компонентов в индии или галлии. Из соображений общности анализа приведем температурное изменение плотности не только жидкого индия, но и галлия [145], г/см³:

$$\begin{aligned} \rho_{In}^l &= 7,036 - 4,3 \cdot 10^{-4}(T - 428); \\ \rho_{Ga}^l &= 5,6346 - 5,127 \cdot 10^{-4}(T - 1020). \end{aligned}$$

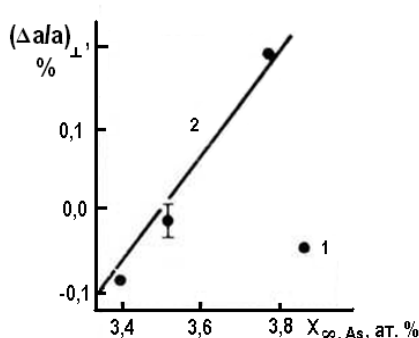


Рис. 4.4.1 — Зависимость несоответствия периодов решеток между слоем и подложкой в гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ (100) от содержания мышьяка в жидкой фазе $T_{\text{эп}} = 640^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$; $x_{\infty Ga}^I = 0,4$ ат.%; $x_{\infty P}^I = 0,36$ ат.%; точки — экспериментальные данные [144], прямая — расчет по уравнениям (4.13) для $D_{Ga}^I = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Применительно к условиям эпитаксии гетероструктур $GaInPAs/InP$ ($T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$) расчет по выражению (4.14) дает $C^s/C^l \approx 1,10$. Для сравнения отметим, что при моделировании гетероэпитаксии $(GaInPAs)/GaAs$, осуществляемой при более высокой температуре ($T_p > 800^\circ\text{C}$), отношение мольных плотностей твердой и жидкой фаз следует принимать около 1,05.

Диффузионные процессы в твердой фазе при гетероэпитаксии ограничены тонким поверхностным слоем вблизи границы раздела. Экспериментально показано [146], что при таких условиях скорость твердофазной диффузии зависит не только от температуры и свойств материала, но также и от направления и скорости смещения межфазной границы.

В настоящее время отсутствуют надежные данные по коэффициентам диффузии галлия и мышьяка в InP при температурах эпитаксии. По этой причине в работе [116] их значения принимались равными коэффициенту диффузии алюминия в $GaAs$, который составляет, согласно оценкам [146], около $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Результаты анализа показывают, что при коэффициентах твердофазной диффузии менее $10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ диффузионный отвод вещества в глубь подложки практически не влияет на параметры растущего слоя. Однако такая

скорость миграции атомов еще достаточно велика, чтобы вызвать диффузионное размытие гетероструктуры и смещение p - n перехода относительно металлургической границы раздела.

На рисунке 4.4.2 приведены расчетные данные по концентрационным профилям в твердой фазе, а также изменения ширины запрещенной зоны и периода кристаллической решетки в области гетероперехода, сформированного при 640°C . Переходный слой в твердой фазе между осаждаемой пленкой и подложкой InP характеризуется резкими концентрационными градиентами. При принятых значениях коэффициентов диффузии «размытие» переходной области за 25 с эпитаксиального процесса составляет около 8 нм или около 40 нм за 10 мин. Это находится в неплохом соответствии с экспериментальными данными [144]. Однако невысокая точность таких измерений, проведенных методом оже-спектроскопии, не позволяет провести более надежную оценку этих параметров. Очевидно, что для создания более резкого гетероперехода необходимо уменьшать время эпитаксиального наращивания.

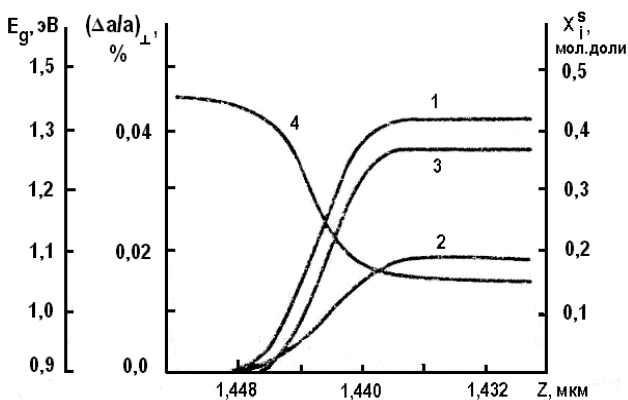


Рис. 4.4.2 — Изменение состава, ширины запрещенной зоны и несоответствия периодов кристаллических решеток в окрестности гетероперехода эпитаксиальной структуры $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{y-1}\text{As}_{1-y}/\text{InP}$; $T_{\text{ЭП}} = 640^\circ\text{C}$, $x_{\infty\text{Ga}}^I = 0,4$ ат.%, $x_{\infty\text{P}}^I = 0,36$ ат.%, $x_{\infty\text{As}}^I = 3,53$ ат.%,

$$t = 25 \text{ с: } 1 - x_{\text{Ga}}^S; 2 - x_{\text{As}}^S; 3 - \Delta a/a; 4 - E_g [1].$$

В свою очередь, минимальная длительность процесса ограничена необходимостью осаждения слоя требуемой толщины. В определенных пределах этим фактором можно управлять путем регулирования исходного переохлаждения жидкой фазы.

На рисунке 4.4.3 представлены концентрационные профили компонентов в жидкой фазе для двух моментов времени: 25 с и 2 мин от начала кристаллизации. Быстро уменьшающиеся во времени диффузионные потоки вещества к подложке обуславливают уменьшение скорости роста. Незначительные концентрационные градиенты в расплаве свидетельствуют о близости состояния системы к термодинамическому равновесию. При выполнении этих условий расчеты составов осаждаемых слоев в приближении равновесной кристаллизации приводят к результатам, которые не очень сильно отличаются от описания процесса с помощью кинетических моделей. Однако такая ситуация реализуется далеко не на всем протяжении изопериодического разреза.

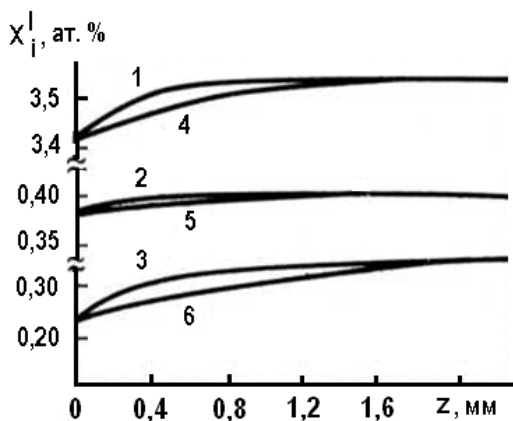


Рис. 4.4.3 — Концентрационные профили в жидкой фазе, рассчитанные для различных моментов времени:

1, 4 — x_{As} ; 2, 5 — x_{Ga} ; 3, 6 — x_P ; 1–3 — $t = 25$ с; 4–6 — $t = 2$ мин;
 $x_{\infty, Ga} = 0,4$ ат.%, $x_{\infty, P} = 0,36$ ат.%; $x_{\infty, As} = 3,53$ ат.%; $T_{\text{эп}} = 640^{\circ}\text{C}$;
 $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ [1].

Эффективность разработанной кинетической модели кристаллизации твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ отчетливо подтверждается данными рисунков 4.4.1 и 4.4.4, где проведено сравнение расчетных и экспериментальных результатов [42, 144] по рассогласованию периодов кристаллических решеток в зависимости от ряда технологических факторов. Как видно из рисунков, в целом наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных как по характеру зависимостей, так и в количественном отношении. Следовательно, можно утверждать, что модель диффузионного массопереноса может использоваться для анализа процесса эпитаксии многокомпонентной системы. Тем не менее следует отметить, что эта модель дает хорошие результаты лишь для кристаллографической ориентации подложки (100). При получении изопериодических гетероструктур на подложках с ориентацией (111) необходимо учитывать кинетические эффекты на поверхности раздела фаз, т. е. требуется некоторая корректировка состава исходного раствора-расплава. Ориентационная зависимость состава твердого раствора, скорости роста и растворения слоев усиливается при понижении температуры эпитаксии.

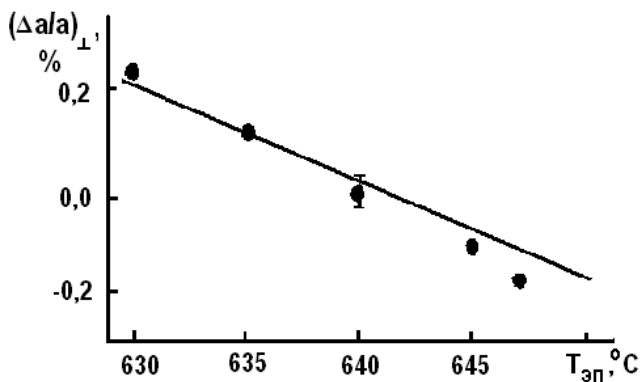


Рис. 4.4.4 — Зависимость несоответствия периодов решеток от температуры осаждения при $T = 650^\circ\text{C}$, $x_{\infty, Ga}^I = 0,4$ ат.%;

$$x_{\infty, P}^I = 0,36 \text{ ат.}\%, \quad x_{\infty, As}^I = 3,53 \text{ ат.}\%;$$

точки — экспериментальные данные [42].

Принципиальным результатом, вытекающим из кинетической модели кристаллизации, является возможность получения требуемого состава материала из раствора с различным начальным содержанием компонентов при обеспечении различной скорости роста. Сказанное иллюстрируется рисунком 4.4.5, где совместно с экспериментальными данными показаны расчетные изменения состава жидкой фазы, обеспечивающие получение изопериодических структур, от параметра скорости роста. Эти выводы не противоречат фазовой диаграмме, устанавливающей однозначную связь между составами равновесных фаз, а отражают лишь влияние скорости роста на изменение коэффициентов распределения макрокомпонентов, которые при протекании процесса трансформируются из равновесных в эффективные.

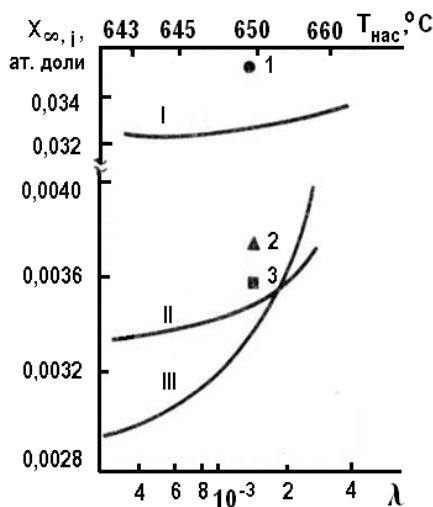


Рис. 4.4.5 — Зависимость состава исходной жидкой фазы, требуемой для формирования изопериодических гетероструктур $Ga_{0,18}In_{0,82}P_{0,61}As_{0,39}/InP$ от кинетического фактора λ и начального переохлаждения раствора-расплава: I — $x_{\infty, As}^l$; II — $x_{\infty, Ga}^l$; III — $x_{\infty, P}^l$; $T_{\text{эп}} = 640^\circ\text{C}$; 1–3 — данные [42] по содержанию галлия, фосфора и мышьяка в жидкой фазе соответственно.

Скорость роста $V(t)$ и параметр λ находятся в прямой зависимости от переохлаждения системы. На практике жидкая фаза при эпитаксии твердых растворов $Ga_{x-1}In_{1-x}P_{y-1}As_{1-y}$ обычно формируется растворением исходных навесок $GaAs$, $InAs$, InP в жидком индии, причем содержание фосфора фиксируется по насыщению тройного раствора $Ga-In-As$ после изотермического растворения подложки InP . При использовании такой методики ЖФЭ изопериодические слои можно получать при строго определенном переохлаждении системы и фиксированной массе навесок. Поэтому полезно определить взаимосвязь между составом исходной жидкой фазы и переохлаждением системы, которое обеспечивает получение изопериодических структур. Для этого искомые концентрации компонентов $x_{\infty,i}^I$ необходимо выразить с помощью уравнений (4.8) через известные граничные концентрации $x_{0,i}^I$ и кинетический параметр λ . Без существенных погрешностей в расчетах диффузионным отводом вещества в объем твердой фазы можно пренебречь. Далее по уравнениям гетерогенного равновесия (1.32) и выбранной температуре насыщения $T_{нас}$ обычным порядком следует определить состав равновесной жидкой фазы $x_{\infty,i}^I$ и параметр λ . Такая взаимосвязь между температурой насыщения исходного раствора и параметром λ показана на верхней шкале рисунка 4.4.5. Рассмотренный подход к решению уравнений массопереноса является примером термодинамического поиска условий кристаллизации материала заданного состава.

По своей физической сущности отмеченная закономерность является распространением известного в теории кристаллизации приближения Бартона — Прима — Сликтера [148] на процессы осаждения твердых растворов методом ЖФЭ. Однако в этой теории предполагалась постоянная скорость движения межфазной границы, а при эпитаксии твердого раствора методом ступенчатого охлаждения скорость роста слоя убывает обратно пропорционально квадратному корню от времени. В такой ситуации проявляются иные количественные взаимосвязи между составами контактирующих фаз, однако и в случае эпитаксии равновесные коэффициенты распределения трансформируются в эффективные.

Как и приближение диффузионно-ограниченного роста, модель полного перемешивания также не исключает возможности выращивания твердых растворов одного и того же состава из жидкой фазы,

содержащей различные концентрации основных компонентов. Сказанное иллюстрируется рисунком 4.4.6, где приведены расчетные соотношения между компонентами расплава в зависимости от доли осажденного вещества и от переохлаждения системы. Данные рисунков 4.4.5 и 4.4.6 относятся к условиям получения гетероструктуры $Ga_{0,18}In_{0,82}P_{0,61}As_{0,39}/InP$. Наблюдаемая зависимость коэффициентов распределения компонентов твердого раствора от скорости роста или доли осажденного материала является следствием отсутствия термодинамического равновесия в системе, а не частным выводом выбранной модели массопереноса. Отметим, что модель полного перемешивания с не меньшей точностью описывает экспериментальные данные рисунков 4.4.1 и 4.4.3 при аналогичных входных расчетных параметрах.

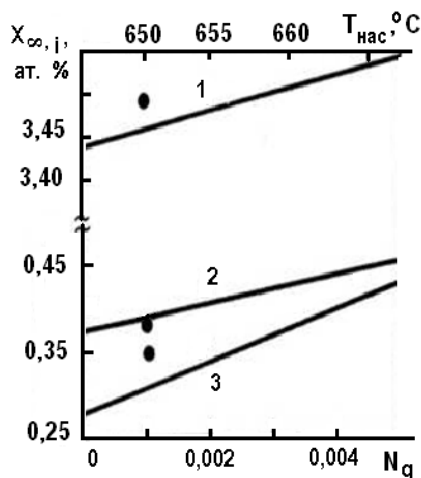


Рис. 4.4.6 — Зависимость состава исходной жидкой фазы, требуемой для формирования изопериодических гетероструктур $Ga_{0,18}In_{0,82}P_{0,61}As_{0,39}/InP$ (100), от начального переохлаждения системы и относительной доли кристаллизующего вещества N_g [147]

($T_{эн} = 640^\circ\text{C}$): 1 — $x_{\infty, As}^I$; 2 — $x_{\infty, Ga}^I$; 3 — $x_{\infty, P}^I$;

точки — экспериментальные данные [42].

Для выявления характерных кинетических взаимосвязей между составами фаз проведено моделирование двух режимов ступенчатого охлаждения во всем диапазоне составов твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ вдоль изопериодического с InP разреза диаграммы состояния. На рисунке 4.4.7 показаны зависимости концентраций компонентов в исходной жидкой фазе от мольной доли фосфора в материале.

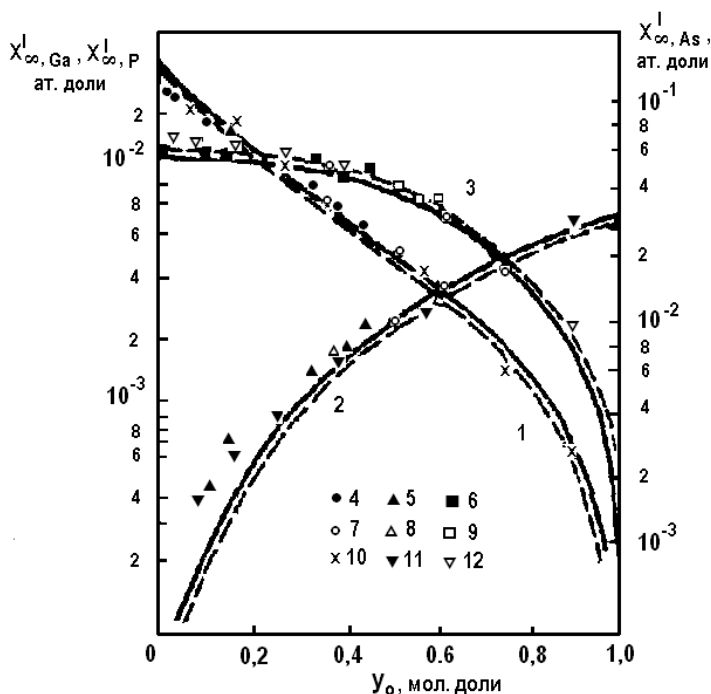


Рис. 4.4.7 — Зависимости концентраций компонентов в исходной жидкой фазе от доли фосфора в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP : 1 — $x^l_{\infty Ga}$; 2 — $x^l_{\infty P}$; 3 — $x^l_{\infty As}$;

сплошные линии — $T_{нас} = 650^\circ C, T_{эп} = 640^\circ C$; пунктирные линии — $T_{нас} = 647^\circ C, T_{эп} = 642^\circ C$; 4–6 — данные [43] по галлию, фосфору и мышьяку соответственно; 7–9 — данные [149]; 10–12 — данные [133]. Ориентация подложки (100).

Очевидно, что содержание других компонентов в твердой фазе определяется из условия совпадения периодов кристаллической решетки слоя и подложки. На рисунке 4.4.7 приведены наиболее надежные экспериментальные данные работ [43, 133, 149]. В целом наблюдается хорошее совпадение расчетов с экспериментальными результатами за исключением данных по фосфору для области составов с $y_0 < 0,2$. Однако именно для этих точек возможна наибольшая экспериментальная ошибка вследствие очень малой растворимости фосфора в жидкой фазе ($\approx 0,1\text{--}0,2$ мг на 1 г растворителя).

Приведенные на рисунке 4.4.7 кривые являются фактически кинетической поправкой на пересыщение к условиям гетерогенного равновесия при кристаллизации из переохлажденного раствора. Очевидно, что может быть рассчитан целый набор подобных кинетических кривых для различных переохлаждений жидкой фазы. Иными словами, для каждого состава y_0 существует своя кинетическая зависимость $x_{\infty,i}^l(\lambda)$ или $x_{\infty,i}^l(T_{\text{нас}})$ подобная кривым, приведенным на рисунках 4.4.5 или 4.4.6. Однако по мере движения вдоль изопериодического разреза диаграммы состояния вид зависимостей будет существенно различаться между собой.

Необходимо отметить, что представленные на рисунке 4.4.7 зависимости существенно смещены от соответствующих изотерм фазового равновесия. Правда, различия в составах жидкой фазы между $x_{\infty,i}^l$ и $x_{0,i}^l$ не очень велики. Однако даже эти незначительные изменения приводят к сильным смещениям состава на поверхности солидуса.

Наглядной иллюстрацией этого вывода служат зависимости, представленные на рисунке 4.4.8, где сравниваются составы солидуса при температуре насыщения раствора (x_{∞}, y_{∞}) и температуре роста (x_0, y_0).

Как следует из рисунка 4.4.8, для твердых растворов с $y < 0,5$ состав эпитаксиальных слоев, а значит, и период решетки, очень чувствителен к степени переохлаждения жидкой фазы. Соответственно для получения изопериодичных структур требуется высокая точность фиксирования состава исходного раствора и поддержания постоянного температурного режима при ЖФЭ. Из-за большой «чувствительности» периода решетки твердого раствора к составу

жидкой фазы при $y \leq 0,5$ становится вероятным проявление еще одного механизма, уводящего систему из состояния термодинамического равновесия.

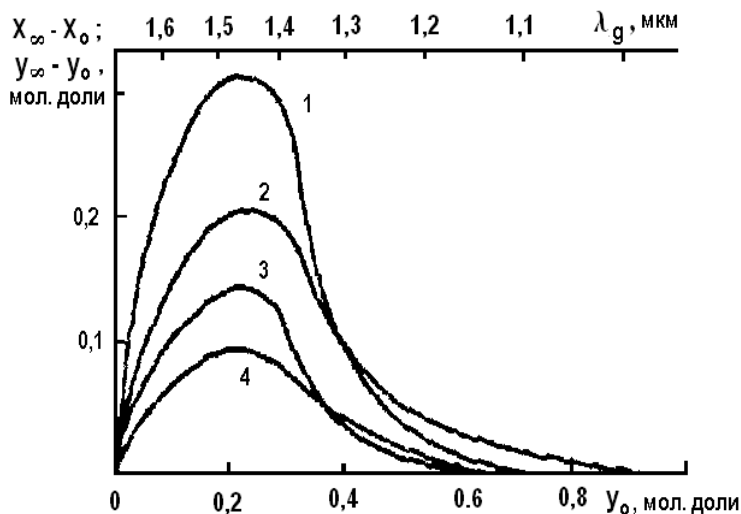


Рис. 4.4.8 — Зависимости разности концентраций компонентов в твердой фазе при температуре насыщения и температуре роста от доли фосфора в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP , и длины волны излучения активного слоя гетероструктуры: 1, 3 — $x_\infty - x_0$; 2, 4 — $y_\infty - y_0$;

1, 2 относятся к режиму $T_{\text{нас}} = 650^\circ\text{C}$, $T_{\text{эп}} = 640^\circ\text{C}$;
3, 4 — $T_{\text{нас}} = 647^\circ\text{C}$, $T_{\text{эп}} = 642^\circ\text{C}$ [1].

Результат расчета показывает, что несоответствие периодов решеток твердого раствора, равновесного исходной жидкой фазе при температуре насыщения, и растворяющейся подложки-источника может достигать единиц процентов. Возникающие при этом механические напряжения в пограничном слое могут привести систему раствор — растворяющаяся подложка к новому состоянию, отличающемуся от состояния, определяемого фазовой диаграммой. Этими факторами объясняются технологические трудности в получении изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$, у которых состав твердого раствора лежит в диапазоне $y = 0,1-0,4$. Зависимости,

представленные на рисунке 4.4.8, позволяют сделать и другой важный вывод: надо проявлять большую осторожность при сопоставлении экспериментальных результатов по эпитаксии четырехкомпонентных твердых растворов с расчетными данными по фазовому равновесию. И тем более не рекомендуется использовать подобные экспериментальные результаты без поправки на пересыщение раствора для построения диаграмм состояния и анализа фазовых равновесий.

Рассмотренная математическая модель позволяет предсказывать состав жидкой фазы для получения изопериодических структур при изменении температуры роста и степени переохлаждения раствора. На рисунке 4.4.9 приведены требуемые при этом соотношения между компонентами для нескольких режимов эпитаксии.

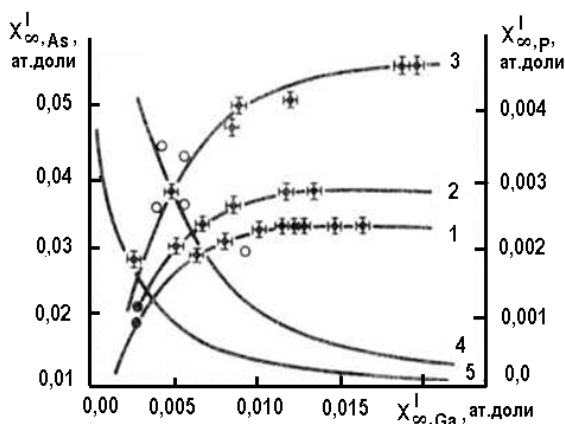


Рис. 4.4.9 — Состав исходной жидкой фазы для получения изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ при различных температурах роста:

1–3 — $x_{\infty, As}^l$ для $T_{эп} = 590, 602, 640^\circ\text{C}$ соответственно;

4, 5 — $x_{\infty, P}^l$ для $T_{эп} = 640$ и 590°C ; темные точки — данные [151]
по $x_{\infty, As}^l$, светлые точки — данные [42] по $x_{\infty, P}^l$.

Наблюдается очень хорошее совпадение расчета с экспериментальными данными по содержанию мышьяка и несколько худшее соответствие по содержанию фосфора. Анализ результатов расчета

показывает, что при переохлаждении насыщенной жидкой фазы на 10°C относительные пересыщения θ_i по мышьяку и галлию, определенные нами как $\theta_i = (x_{\infty i}^l - x_{0i}^l) / x_{0i}^l$, составляют от 1,5 до 6% в зависимости от состава. Поэтому представленные на рисунке 4.4.9 кривые $x_{\infty As}^l = f(x_{\infty Ga}^l)$ практически совпадают с изотермами ликвидуса, отнесенными к соответствующим температурам роста.

В то же время для фосфора выявляются иные закономерности. Среди четырех компонентов фосфор характеризуется максимальным коэффициентом распределения и минимальным равновесным содержанием в жидкой фазе. Необходимый поток атомов фосфора к фронту кристаллизации может возникнуть лишь при достаточно большом относительном пересыщении θ_P . Сильная «чувствительность» температуры ликвидуса к изменениям $x_{\infty P}^l$ отмечалась и в работе [42]. При переохлаждении раствора на 10°C относительное пересыщение по фосфору достигает 50–100%, возрастая с понижением температуры роста и при смещении состава твердого раствора в сторону тройной системы *Ga–In–As*. Поэтому зависимость $x_{\infty P}^l = f(x_{\infty Ga}^l)$ сильно смещается от изотермы ликвидуса при температуре роста и является кинетической характеристикой процесса получения материала. Возможной причиной расхождения расчетной кривой с экспериментальными данными может быть некоторая неточность в определении коэффициента диффузии фосфора. Мнения различных авторов на этот счет весьма противоречивы [143, 152]. В настоящей работе принималось максимальное значение D_P^l из опубликованных в литературе [143]. При меньших значениях D_P^l [152] можно добиться лучшего согласования расчета с экспериментом в области малых концентраций фосфора в жидкой фазе.

На рисунке 4.4.10 показаны расчетные зависимости толщины эпитаксиальных слоев, осаждаемых за 1 мин, от состава твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ изопериодичных *InP*, для двух различных температурных режимов. Там же систематизированы экспериментальные данные [151, 153, 154], относящиеся к эпитаксии на подложках с ориентацией (100). Как следует из расчета, в широком диапазоне составов от $y_0 = 0,2$ до $y_0 = 1,0$ скорость роста остается практически постоянной. Наблюдается слабо выраженный минимум

в области $y_0 = 0,2$. Существенное возрастание скорости роста и толщины осаждаемых слоев при стремлении состава твердой фазы к тройному раствору $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ ($y_0 = 0$) объясняется увеличением растворимости мышьяка и галлия в растворе.

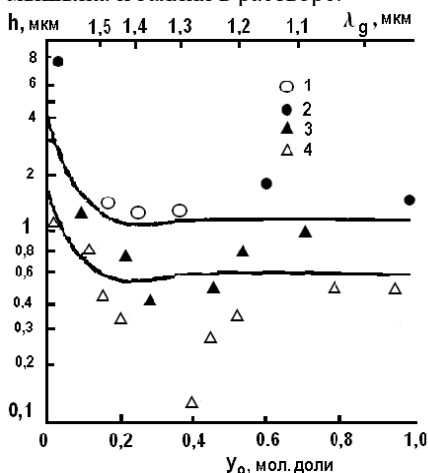


Рис. 4.4.10 — Расчетные зависимости толщины эпитаксиальных слоев, осаждаемых за 1 мин, от состава твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP , при температурах роста ($T_{эп}$) 640 (1) и 590°C (2) и переохлаждении раствора $\Delta T = 10^\circ\text{C}$: 1 — данные [154] для $T_{эп} = 640^\circ\text{C}$; 2 — данные [153] для 640°C ; 3 — данные [151] для 640°C ; 4 — данные [151] для $T_{эп} = 590^\circ\text{C}$.

Если принять во внимание достаточно большой разброс экспериментальных точек, а также некоторую неопределенность в термодинамических параметрах, описывающих фазовые равновесия в системе, то совпадение расчета с экспериментом по зависимости $h(y_0)$ можно признать удовлетворительным. Наихудшее соответствие наблюдается для составов $y_0 = 0,15\text{--}0,4$, что соответствует длине волны рекомбинационного излучения твердых растворов $\lambda_g = 1,3\text{--}1,55$ мкм.

Как отмечалось в п. 2.4, именно в этом интервале концентраций компонентов твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ наиболее близки к границе спинодального распада. Отпечаток термодинамической неустойчивости системы проявляется в сильной чувствительности со-

става и периода решетки осаждаемого твердого раствора к любым внешним возмущениям, включая флуктуации температуры роста и деформационное воздействие со стороны подложки. Роль этих факторов в процессе эпитаксии наглядно отражает рисунок 4.4.10. Кривые $\partial(\Delta a/a)_{\perp}/\partial T_p$ были рассчитаны следующим образом. Сначала для твердого раствора изопериодического ряда по уравнениям (4.8) или (4.11) определяли состав жидкой фазы, обеспечивающий получение дилатационно согласованной гетероструктуры в выбранном режиме эпитаксии ($T_{\text{эп}} = 645^{\circ}\text{C}$; $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$). Затем температуру гетерогенной системы уменьшали на 1 К и, сохраняя остальные условия неизменными, решали обратную задачу, т. е. находили солидус системы и рассогласование периодов решеток на гетерогранице по известному составу жидкой фазы $x_{\infty j}^I$.

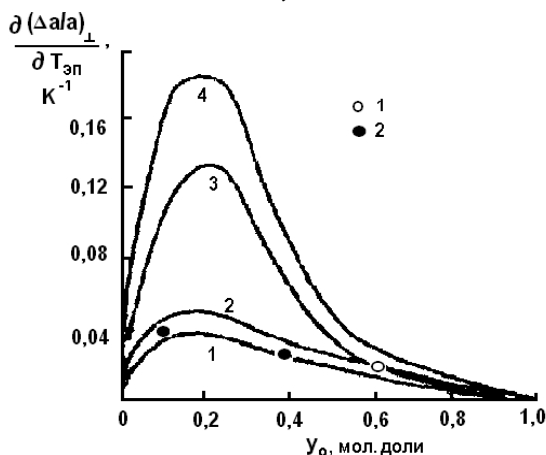


Рис. 4.4.11 — Зависимость $\partial(\Delta a/a)_{\perp}/\partial T_p$ от содержания фосфора в твердых растворах $\text{Ga}_{x_1}\text{In}_{1-x_1}\text{P}_{y_2}\text{As}_{1-y_2}$ изопериодичных InP :
 1, 2 — расчет по уравнениям когерентной диаграммы в приближении регулярного (1) и квазирегулярного (2) твердого раствора;
 3, 4 — расчет в приближении термодинамического равновесия на межфазной границе по модели диффузионно-ограниченного роста (3) и полного перемешивания жидкой фазы (4);
 I — данные [155]; II — данные [142].

Из рисунка 4.4.11 следует, что модель когерентного сопряжения фаз в области гетероперехода намного лучше согласуется с экспериментальными данными. Фактические результаты анализа являются еще одной иллюстрацией эффекта стабилизации периода решетки в многокомпонентной системе, что подробно рассматривалось в п. 3.5.

Чтобы оценить влияние термодинамических параметров на точность описания пути кристаллизации сложной гетерогенной системы, расчеты были выполнены в приближении регулярного и квазирегулярного твердого раствора с использованием термодинамических параметров [25, 41] (см. гл. 1). Из рисунка 4.4.11 видно, что температурная коррекция параметров взаимодействия в твердой фазе слабо влияет на конечный результат. Такую особенность в термодинамическом описании гетероэпитаксии можно объяснить тем, что в рассматриваемых условиях упругий вклад в изменение свободной энергии деформированной твердой фазы существенно превышает ее химическую составляющую.

Отметим, что модели полного перемешивания и диффузионно-ограниченного роста из полубесконечного расплава дают несколько различные результаты по составу кристаллизующихся слоев, если игнорировать влияние подложки, т. е. предполагать термодинамическое равновесие на межфазной границе. Однако учет упругих напряжений в гетероструктуре в значительной мере нивелирует влияние кинетической модели на результаты анализа. Отсюда можно сделать вывод, что характер фазовых равновесий на границе раздела в определении режима эпитаксии твердого раствора играет главенствующую роль.

Одним из путей повышения структурного совершенства и химической чистоты эпитаксиальных слоев является снижение температуры роста. При этом за счет снижения растворимости исходных компонентов в индии и уменьшения коэффициентов диффузии должна уменьшаться и скорость роста. Экспериментальные данные по влиянию температуры роста на толщину эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ крайне ограничены и противоречивы. В этой связи полезную информацию можно получить из кинетического расчета, выполненного по изложенной выше схеме. Расчетные зависимости толщины слоев от температуры роста при фиксированном переохлаждении жидкой фазы ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) для трех различных составов твердых растворов показаны на рисунке 4.4.12.

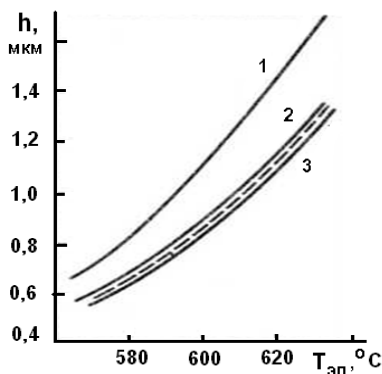


Рис. 4.4.12 — Расчетные зависимости толщины эпитаксиальных слоев, осаждаемых за 1 мин, от температуры роста при фиксированном переохлаждении жидкой фазы $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ для изопериодических гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{y-1}\text{As}_{1-y}/\text{InP}$ [150]:

1 — $y_0 = 0,1$; 2 — $y_0 = 0,6$; 3 — $y_0 = 0,25$.

Пунктирная линия соответствует фосфиду индия.

Как видно из рисунка 4.4.12, при увеличении температуры роста с 600 до 650°C для всех составов скорость роста возрастает приблизительно в два раза. Если изменение температуры роста не превышает 20°C , то зависимости $h(T_{\text{эп}})$ и $V(T_{\text{эп}})$ с достаточной для практических целей точностью можно считать линейными. Следует отметить, что для изопериодических твердых растворов с y_0 , изменяющимся от 0,2 до 1,0, не только скорость роста, но и характер ее температурной зависимости оказываются практически одинаковыми. Это означает, что для расчета толщины слоев в конкретном температурно-временном режиме можно пользоваться упрощенной формулой, описывающей массоперенос в бинарной системе, т. е. в системе $\text{In}-\text{P}$ [152]:

$$h = 2 \left(\frac{D_P^l}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c^l}{c^s} \frac{dx_P^l}{dT} \frac{\Delta T}{x_P^s} t^{1/2},$$

где dx_P^l / dT — изменение растворимости фосфора при изменении температуры на dT .

Необходимо подчеркнуть, что формула (4.15) базируется на предположении о линейном соотношении между пересыщением и переохлаждением жидкой фазы. Строго говоря, это допущение справедливо только для малых перепадов температур. Однако точный количественный анализ границ его применимости ранее не проводился. Между тем в многокомпонентных системах со сложной формой ликвидуса можно ожидать появления существенных аномалий. Во всяком случае, при отсутствии детальной экспериментальной проверки теоретическое обоснование линейного приближения представляется необходимым, тем более, что относительное пересыщение по фосфору может достигать 100% и больше.

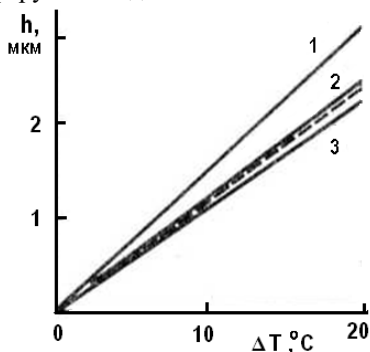


Рис. 4.4.13 — Расчетные зависимости толщины эпитаксиальных слоев, осаждаемых за 1 мин, от переохлаждения жидкой фазы для изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ [150] при $T_p = 640^\circ\text{C}$: 1 — $y_0 = 0,1$; 2 — $y_0 = 0,6$; 3 — $y_0 = 0,25$.

Пунктирная линия соответствует фосфиду индия.

Учитывая изложенное, в рамках модели диффузионного переноса в полубесконечной жидкой фазе был выполнен расчет зависимостей $h(\Delta T)$ для изотермической эпитаксии ($T_{\text{эп}} = 640^\circ\text{C}$) твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ состав которых соответствует различным точкам изопериодического разреза. Результаты расчета показаны на рисунке 4.4.13, из которого следует, что прямая пропорциональная зависимость между толщиной осаждаемого слоя и шагом охлаждения выполняется достаточно точно, по крайней мере до значений $\Delta T = 20$ К. Расчет для более высокой степени переохлаждения раствора не представляет практического интереса, так как при сильном

переохлаждении неизбежно начнется спонтанная кристаллизация в объеме жидкой фазы. Для этих условий приближение полубесконечной жидкой фазы оказывается неприменимым.

Таким образом, линейная аппроксимация фазовых диаграмм для описания процессов массопереноса при получении эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ методом ступенчатого охлаждения вполне оправдана и может быть использована во всем диапазоне составов твердых растворов, изопериодичных с фосфидом индия.

4.4.2.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ и $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$

Отличительной особенностью твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ и $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ является возможность получения эпитаксиальных слоев как из жидкой фазы, обогащенной металлическими компонентами, так и из расплавов, растворителем в которых является сурьма [198, 199]. При этом экспериментально наблюдаемый факт об уменьшении подрастворения и эрозии подложки на начальной стадии процесса эпитаксии по мере увеличения доли сурьмы в расплаве инициировал изучение технологического процесса синтеза слоев из расплавов, обогащенных сурьмой [204].

Основной особенностью диаграмм состояния указанных систем следует признать значительное различие в величинах равновесных концентраций компонентов исходного раствора в разных областях фазового пространства, которые должны обеспечивать осаждение слоя заданного состава. Так, для наиболее благоприятных температурных интервалов проведения процесса осаждения, согласно рисункам 1.5.1 и 1.5.2, различие в растворимостях сурьмы, галлия и индия по отношению к мышьяку достигает 3–4 порядков. При этом формировать равновесную гомогенную жидкую фазу совсем непросто, особенно если температура ликвидуса достоверно не определена и готовить ее приходится методом растворения дополнительной подложки — источника. Такая ситуация с различными растворимостями компонентов не только усложняет сам технологический процесс синтеза слоев, но и приводит к трудностям в описании процессов массопереноса при применении модели диффузионно-ограниченной кристаллизации к такой системе. Действительно, высокое содержание как металлов, так и сурьмы в исходной жидкой фазе

(на уровне десятков ат.%) не позволяет указать компонент растворителя, или, что то же самое, маточную среду для описания процессов диффузии вещества в жидкой фазе. Поэтому при рассмотрении кинетических процессов в таких системах целесообразно не использовать парциальные коэффициенты диффузии компонентов, а переходить к представлениям о взаимодиффузии вещества в интерпретации Даркена [120, 131]. Однако даже использование одинаковых диффузионных коэффициентов для всех компонентов, участвующих в массопереносе, не позволит в процессе решения дифференциальных уравнений диффузии обеспечить выполнение условия нормировки для всех компонентов раствора по всем сечениям столба жидкости во время диффузии. Такое утверждение следует из первого закона Фика, согласно которому потоки вещества определяются не только величинами диффузионных коэффициентов, но и, в первую очередь, зависят от градиентов концентраций диффундирующего вещества. Последние находятся в сильной зависимости от содержания компонентов в расплаве и, естественно, являются различными для каждого компонента. Упростить ситуацию в таком случае возможно, если для описания процессов массопереноса применять модель полного перемешивания жидкой фазы. Для оценки кинетических параметров в системах $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ и получения количественных данных о процессе в работах [198, 199, 204, 205] использовали модель полного перемешивания, когда концентрации компонентов на межфазной границе описывались в общем случае когерентной диаграммой состояния соответствующей системы. Поэтому доказательства применимости для моделирования ростовых процессов в системе проводили в соответствии с уравнениями (4.11). При этом концентрации компонентов на фронте кристаллизации соответствовали уравнениям (3.4.6).

Реализации процесса роста слоев в системе предшествовали прецизионные измерения температуры ликвидуса в системах. Именно такого рода данные необходимы для обеспечения температурных условий подавления возможного подрастворения подложки и инициализации процесса роста планарного слоя твердого раствора. Эти экспериментальные результаты, полученные методом прямого визуального наблюдения за состоянием расплава [204], совместно с данными расчетов представлены на рисунке 4.4.14. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по ликвидусу системы позволяет утверждать о применимости модели простых растворов с тем-

пературной коррекцией ее параметров для описания фазовых равновесий и в обогащенной металлоидными компонентами части ее диаграммы состояния.

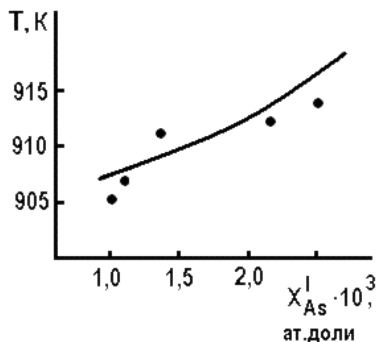


Рис. 4.4.14 — Зависимость температуры ликвидуса жидкой фазы ($Ga-In-As-Sb$), которая обеспечивает кристаллизацию твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ близкого по периоду кристаллической решетки к подложке $GaSb$, от содержания мышьяка в исходном расплаве. $x^I_{Ga} = 0,1667$, $x^I_{Sb} = 0,628$ ат. дол.

Расчетные и экспериментальные данные [204].

Результаты применения выбранного кинетического подхода в описании процесса прецизионного управления периодом кристаллической решетки и достижения необходимого согласования этих параметров в гетероструктуре при осаждении слоев $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ на подложке $GaSb$ приведены на рисунке 4.4.15 [198]. Из рисунка 4.4.15 следует, что выбранная модель кристаллизации вполне удовлетворительно описывает данные о составе и периоде кристаллической решетки твердых растворов, которые осаждаются из расплавов, обогащенных как металлическими, так и металлоидными компонентами системы. Такое соответствие достигается только в случае использования допущения о когерентном сопряжении кристаллической решетки осаждаемого слоя с решеткой подложки. Игнорирование упругой компоненты избыточной энергии твердой фазы приводит к существенному отличию расчетных и экспериментальных результатов по указанному параметру структуры. Расчетные данные, выполненные для сравнения в различных предположе-

ниях об условии сопряжения твердых фаз, также приведены на рисунке 4.4.15.

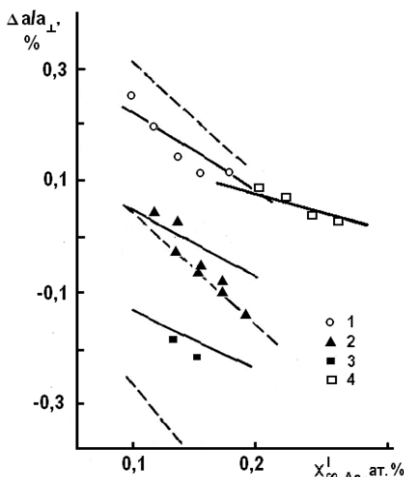


Рис. 4.4.15 — Зависимости несоответствия периодов кристаллических решеток между слоем твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ и подложкой $GaSb(100)$ от содержания мышьяка в исходной жидкой фазе [198]. $T_p = 872$ К, $x_{\infty, Ga}^I = 30$ ат. % (1–3),

$x_{\infty, Sb}^I = 31$ ат. % (1), $x_{\infty, Sb}^I = 30,5$ ат. % (2), $x_{\infty, Sb}^I = 30$ ат. % (3),

$x_{\infty, Ga}^I = 15$ ат. %, $x_{\infty, Sb}^I = 41$ ат. % (4). Штриховые и сплошные

линии — расчеты в приближении термодинамического равновесия на границе роста и в приближении когерентного сопряжения слоя и подложки.

Сравнение кристаллографического совершенства слоев, осажденных из металлических расплавов и расплавов, обогащенных металлоидными компонентами, наиболее просто выполнять путем сопоставления полуширин кривых рентгеновского отражения от поверхностей синтезированных гетероструктур [204]. Такого рода данные для высококачественных слоев, имеющих приблизительно одинаковые толщины и рассогласование периодов кристаллических решеток, представлены на рисунке 4.4.16 [204]. Из рисунка 4.4.16 следует, что для обоих сравниваемых случаев полуширины рентгенов-

ских кривых имеют достаточно малую величину. Это свидетельствует об их высоком кристаллографическом совершенстве. В то же время слои, осажденные из расплава, обогащенного сурьмой, характеризовались, в целом, меньшей полушириной рентгеновских пиков. Это позволяет утверждать, что осаждение слоев из жидкой фазы, обогащенной металлоидным компонентом, может оказаться предпочтительными, с точки зрения получения материала с повышенными кристаллографическими характеристиками.

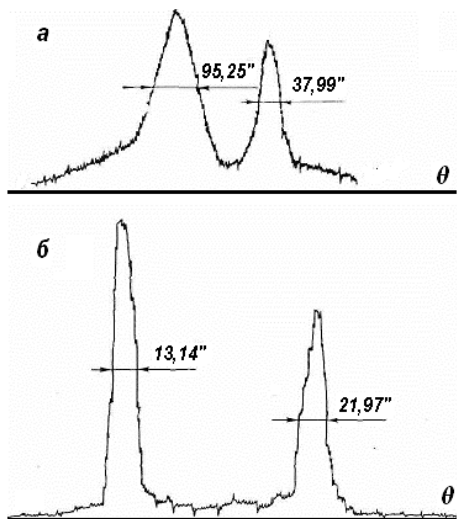


Рис. 4.4.16 — Кривые дифракционного отражения, полученные от гетероструктур $Ga_{0,9}In_{0,1}As_{0,08}Sb_{0,92}/GaSb$ (100) с $\Delta a_{\perp} = 6,3 \cdot 10^{-3}$ А, полученных из расплавов, обогащенного галлием и индием (a — $x_{Sb}^I = 0,126$ ат. дол.) и обогащенного сурьмой (b — $x_{Sb}^I = 0,628$ ат. дол.) [1].

На рисунке 4.4.17 представлены результаты расчетов толщины слоя твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, осаждаемого на подложку $GaSb$ (100) за 1 мин процесса. Для получения такого рода данных была использована найденная в главе 4 взаимосвязь между моделью полного перемешивания и моделью диффузионно-ограниченной

кристаллизацией взаимосвязь, которая отражена в формуле (4.13). Там же для подтверждения адекватности описываемой зависимости даны экспериментальные результаты по толщине выращенных слоев. Соответствие расчетных и экспериментальных результатов подтверждает найденную тенденцию резкого падения скорости роста слоев в зависимости от состава осаждаемого твердого раствора по мере смещения его состава к середине изопериодического разреза. Единственной причиной такого изменения скорости роста слоя при фиксированном переохлаждении раствора-расплава является существенное выполаживание поверхности ликвидуса, или, что то же самое, уменьшение величины парциальных производных вида $\partial T / \partial x_i^I$.

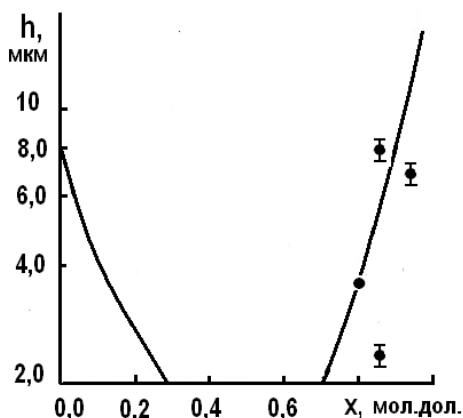


Рис. 4.4.17 — Толщина эпитаксиального слоя твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, осаждаемого на подложку $GaSb$ (100) за 1 мин процесса при температуре роста 873 К и переохлаждении системы 10 К [198].

Действительно, именно эти параметры диаграммы состояния несут в себе информацию о термодинамических особенностях системы, отражают ее собственные свойства и задают кинетику массопереноса. Именно они в конечном итоге задают возможные величины концентрационных градиентов и, следовательно, потоков вещества к фронту роста и определяют скорость осаждения слоев.

Косвенным экспериментальным подтверждением такого утверждения следует признать чрезвычайно пологие ликвидусы в

квазибинарных сечениях диаграммы состояния (малые величины $\partial T / \partial x_i^I$), например в трехкомпонентной системе *Ga–In–Sb* [25]. Взаимосвязанной характеристикой диаграммы состояния, которая непосредственно связана с поведением свободной энергии Гиббса системы являются и располагающиеся рядом границы метастабильного и неустойчивого состояния твердого раствора (границы областей спинодального распада).

Именно для этих областей диаграммы состояния характерно резкое возрастание чувствительности состава твердого раствора к любым вариациям параметров процесса фазообразования. Подобная ситуация наблюдалась и обсуждалась в п. 4.4.1 применительно к процессу кристаллизации твердого раствора *Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}*, с составом, предназначенным для изготовления приборов для работы на длине волны 1,3–1,55 мкм.

Твердые растворы *InP_xAs_ySb_{1-x-y}* образованы бинарными компонентами с существенно различающимися термодинамическими свойствами. Это различие нашло свое отражение в сложных формах поверхностей их диаграммы состояния и наличии обширных областей несовместимости. Подобная ситуация обусловила технологические трудности в проведении систематических исследований процессов кристаллизации слоев по всему полю диаграммы составов в широком интервале температур. На практике эти трудности, в первую очередь, проявляются в значительных различиях в растворимостях основных компонентов в исходном расплаве, который должен обеспечивать осаждение структур, согласованных по периоду кристаллической решетки с *InAs*.

Теоретические и экспериментальные исследования по взаимодействию жидкой фазы указанной системы с подложкой *InAs* выполнены в [205]. Основные результаты представлены на рисунках 4.4.18 и 4.4.19. На рисунке 4.4.18 показаны результаты формирования насыщенной жидкой фазы методом подложка — источник, когда исходный расплав создают за счет растворения подложки *InAs* в четверной жидкой фазе. С теоретических позиций такое взаимодействие может быть описано только с учетом наличия в переходном слое, образующемся в подложке *InAs*, упругих деформаций. Это означает, что при применении модели полного перемешивания к такой антимонидной системе концентрации компонентов на межфазной границе должны подчиняться когерентной диаграмме состояния. Действительно, обеспечить строгое выполнение условия изо-

периодичности слоев в таких сложных системах априори практически невозможно.

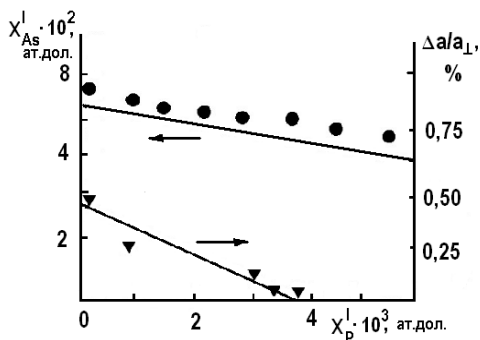


Рис. 4.4.18 — Растворимость подложки *InAs* в жидкой фазе *In–P–As–Sb* при $T = 983$ К и зависимости несоответствия периодов кристаллических решеток в гетероструктуре *InP_xAs_ySb_{1-x-y}/InAs* от содержания фосфора в исходном расплаве [205].

Существование в системе различия в периодах кристаллических решеток переходного слоя и подложки обусловило появление в таком способе формирования жидкой фазы контактного переохлаждения, инициированного упругой энергией. Контактное переохлаждение определяли методом визуального наблюдения при измерении температуры ликвидуса жидкой фазы, сформированной растворением исходных навесок и жидкой фазы, которая образовалась после растворения подложки-источника. Эти данные для рассматриваемого диапазона составов исходной жидкой фазы приведены на рисунке 4.4.19. Обращает на себя внимание незначительная величина контактного переохлаждения жидкой фазы, которая возникает в системе, даже когда рассогласование периодов решеток в системе достигает единиц процентов. Такое сильное подавление контактного переохлаждения связано с чрезвычайно сильным эффектом стабилизации периода решетки слоя, когда термодинамическое состояние системы близко к границам спинодального распада. Наблюдаемый эффект теоретически обсуждался в п. 3.4, а данные рисунков 4.4.18 и 4.4.19, где сопоставляются и данные расчетов и экспериментов по контактному переохлаждению и когерентным растворимостям ком-

понентов в жидкой фазе, следует рассматривать как их экспериментальное подтверждение.

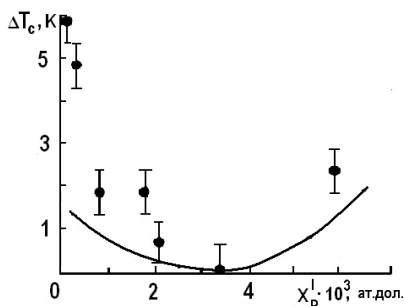


Рис. 4.4.19 — Зависимость контактного переохлаждения расплава в системе $In-P-As-Sb$ при его формировании методом растворения источника-подложки $InAs$ от содержания фосфора в жидкой фазе.

Температура взаимодействия фаз 983 К, содержание сурьмы в исходной жидкой фазе $x_{Sb}^l = 0,37$ ат. дол. [205].

Результаты по составам слоев твердого раствора $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$, осажденных из жидкой фазы, сформированной указанным способом, приведены на рисунке 4.4.20, а соответствующее этим составам различие в периодах кристаллических решеток полученных структур систематизированы на рисунке 4.4.18. В целом, синтезированные структуры имели большие различия в периодах кристаллических решеток, которые для ряда образцов достигали единиц процентов. Выполненный цикл экспериментов по исследованию влияния состава жидкой фазы на параметры выращенных слоев показывает чрезвычайно высокую чувствительность этого параметра слоев даже к малым изменениям содержания фосфора в исходной жидкой фазе. Сильную взаимосвязь между указанными параметрами отражают и данные по зависимостям составов осажденных слоев от содержания фосфора в расплаве, которые представлены на рисунке 4.4.20.

Результаты расчетов рисунков 4.4.15, 4.4.17 и 4.4.20 получены с учетом влияния на состав слоев процессов массопереноса в жидкой фазе. Это означает, что для достижения соответствия расчетов эксперименту потребовалось применять кинетические представления о полном перемешивании расплава. При таком сильном различии в растворимостях компонентов в исходном растворе (почти три

порядка) и достаточно высокой скорости кристаллизации игнорирование кинетических эффектов, сопровождающееся трансформацией равновесных коэффициентов в свои эффективные аналоги (например, рис. 4.4.1), следует признать недопустимым [205].

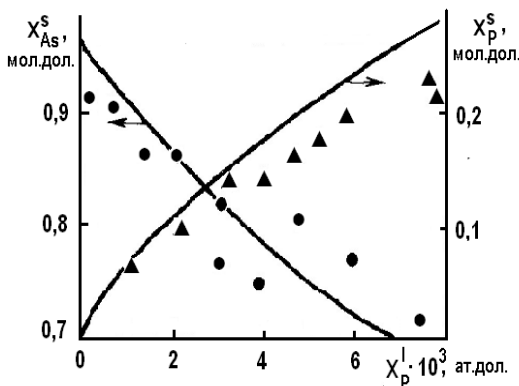


Рис. 4.4.20 — Зависимость состава твердого раствора $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ от содержания фосфора в исходной жидкой фазе при кристаллизации слоев на подложке $InAs$. Температура роста 983 К, начальное переохлаждение расплава 0,5 К, содержание сурьмы в исходной жидкой фазе $x_{Sb}^l = 0,37$ ат. дол. [205].

4.4.3.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$

Отличительной особенностью твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ является то, что исходные его образующие смешиваемые компоненты очень слабо различаются по величине периодов кристаллических решеток (табл. 4.1). Это означает, что при формировании гетероструктур на подложках из исходных компонентов твердого раствора возникающие в системе механические напряжения будут относительно невелики, т. е. смещение фазовых равновесий из-за появления в системе упругих напряжений при гетероэпитаксии, в целом, будет невелико. В этой связи можно ожидать, что величины механических напряжений в системе может оказаться недостаточно для их интенсивной релаксации в соответствии с возможными механизмами. Поэтому упруго напряженное состояние тонких слоев твердого

раствора будет сохраняться на протяжении всего кристаллизационного процесса.

Таблица 4.1 — Упругие постоянные и периоды кристаллических решеток соединений A^2B^6 [206, 207]

Соединение	T , К	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	ПКР, Å ⁰
$CdTe$	298	53,8	37,4	20,18	6,480
	77	56,2	39,4	20,61	
$ZnTe$	800	65,5	38,0	27,67	
	298	72,2	40,9	30,80	6,08
$HgTe$	300	53,6	33,6	22,30	6,460
	77	58,7	40,5	21,10	

В отличие от предыдущего случая, твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ характеризуются существенным различием в периодах кристаллических решеток (ПКР) исходных смешиваемых бинарных компонентов, т. е. $ZnTe$ и $CdTe$ (табл. 4.1). Так, относительное различие ПКР исходных соединений (a_{ZnTe} и a_{CdTe}) составляет величину: $\Delta a/\bar{a} = 2 \cdot (a_{CdTe} - a_{ZnTe}) / (a_{CdTe} + a_{ZnTe}) \sim 6,4\%$. Для сравнения отметим, что аналогичный параметр для наиболее исследованного твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0,2$) при его осаждении на подложку из исходного бинарного соединения, составляет величину $\Delta a/\bar{a} \sim 0,3\%$ [206].

Достаточно сильная зависимость ПКР твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ от состава, которая и используется на практике для компенсации незначительного несоответствия ПКР в системе $Cd_xHg_{1-x}Te$ – $CdTe$ и формирования буферного слоя, неизбежно приводит к появлению в растущем слое механических напряжений. На рисунке 4.4.21 показана топограмма слоя твердого раствора $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, осажденного на подложке теллурида кадмия. Измеренное рентгенодифракционными методами (метод Бонда) несоответствие ПКР между слоем и подложкой в такой ситуации составляло величину $\Delta a/a_{CdTe} = 0,55\%$. На рисунке 4.4.21 отчетливо видны системы пересекающихся 60° -дислокационных сеток, ориентированных в плоскости (110), которые обусловлены появлением в пленке значительных механических напряжений, связанных с достаточно большим несоответствием ПКР в структуре. Высокую дефектность слоя подтверждают и сравнительные данные по измерению полуши-

рины кривой качания (отражение (333) Cu K α -излучения) со стороны слоя и со стороны подложки в выращенной гетероструктуре. Анализ полученных данных показал, что полуширина кривой качания подложки находилась в пределах 50–70" (угловых секунд), тогда как полуширина кривой качания эпитаксиального слоя $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$ существенно возрастала и достигала значений порядка 200".

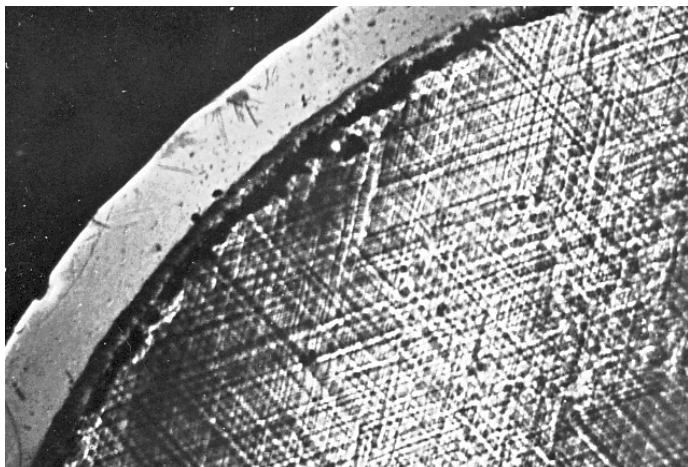


Рис. 4.4.21 — Топограмма пленки твердого раствора $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$, осажденного на подложке $CdTe$ с кристаллографической ориентацией (111)В.

В то же время анализ энергетических затрат, идущих на образование дислокаций несоответствия, даже в значительных концентрациях, показывает, что на этот процесс уходит только около 10% упругой энергии, сосредоточенной в структуре из-за несоответствия ПКР (см. гл. 3). Последнее означает, что даже в такой ситуации слой осаждается в упруго напряженном состоянии, когда кристаллическая решетка слоя непрерывным образом (когерентно) сопрягается с кристаллической решеткой массивной подложки.

Обобщение данных по кинетике кристаллизации слоев в системах A^2B^6 с незначительной зависимостью ПКР от состава с данными о росте пленок в системе, где роль механических напряжений в растущем слое велика, позволяет сделать выводы о возможности ис-

пользования как равновесного, так и когерентного приближения при расчетах концентраций компонентов на границе раздела фаз.

Наиболее полное кинетическое описание процесса взаимодействия фаз при формировании гетероструктур в рамках представлений о диффузионно-ограниченной кристаллизации твердых растворов A^2B^6 , как и ранее для систем A^3B^5 , можно получить с использованием математического аппарата, представленного в п. 4.1.

Как показано в п. 1.4, фазовые равновесия в системах A^2B^6 вполне удовлетворительно описываются моделью ассоциированных растворов с набором комплексов в жидкой фазе. Таким образом, для описания кинетики кристаллизации упруго-напряженного слоев твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$ необходимо совместное решение уравнений (4.8) и выражений для когерентной диаграммы состояния (3.4.17) при $y = 0$, записанных в соответствии с моделью полиассоциированных растворов. При описании кристаллизации материала, когда на растущей поверхности реализуются условия традиционных фазовых равновесий, концентрации компонентов на поверхности роста связывались выражениями фазовых равновесий (см. п. 1.4).

Упругие константы, необходимые для расчета параметров A_{klm} как и ПКР для текущего состава рассматриваемых твердых растворов, рассчитывали методом линейной интерполяции, используя в качестве входной информации данные о соответствующих свойствах исходных бинарных соединений. Необходимые для расчетов указанных параметров данные о свойствах кристаллической решетки соединений A^2B^6 представлены в таблице 4.1.

Упругие постоянные соединений являются функциями температуры. Поэтому величины этих параметров в таблице 4.1 представлены для двух температур. В расчетах упругой компоненты энергии смещения для твердых растворов и при отсутствии прямых экспериментальных данных об этих параметрах при температурах фазообразования в системе их величины были скорректированы в сторону уменьшения на 10% относительно соответствующих величин при комнатной температуре. Температурные зависимости констант диссоциации комплексов в расплаве, а также другие термодинамические параметры систем $Cd-Hg-Te$ и $Zn-Cd-Te$, необходимые для расчетов фазовых равновесий, представлены в главе 1.

Сведения по собственным коэффициентам диффузии ртути и кадмия в жидком теллуре для интервала температур, типичного для

проведения эпитаксиального процесса в системах (500–600°C), в литературе отсутствуют. Поэтому эти параметры рассматривали как подгоночные. Их значения находили из условия наилучшего соответствия экспериментальных [206, 207] и расчетных данных по толщинам и составам осажденных твердых растворов в зависимости от условий осаждения. Найденное указанным способом значение коэффициентов диффузии ртути, кадмия и цинка при 500°C составило $D_{Hg} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_{Cd} = D_{Zn} = 2,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Именно такие значения рассматриваемых кинетических параметров позволили вполне удовлетворительное описать совокупность указанных экспериментов. В дальнейшем анализе процессов кристаллизации из теллуровых растворов значения коэффициентов диффузии в интервале 500–600°C предполагалось неизменным.

Обращает на себя внимание, что описание эпитаксиального процесса в системах A^2B^6 корректно тогда, когда величины собственных коэффициентов диффузии ртути, кадмия и цинка в жидком теллуре галлия приблизительно соответствуют величинам собственных диффузионных коэффициентов фосфора, галлия и мышьяка в жидком индии. Напомним (см. выше), что коэффициенты диффузии компонентов в жидком индии оценивались по данным о кристаллизации слоев в системе $Ga-In-P-As$, которая проводится при температуре на уровне 650°C, тогда как кристаллизация слоев в из теллурового раствора осуществляется приблизительно на 100°C ниже. Выбор указанных температурных интервалов кристаллизации слоев этих различных твердых растворов основывается на данных о растворимостях компонентов в соответствующих растворителях, или, что то же самое, по данным диаграммы состояния системы.

На рисунке 4.4.22 выполнено сравнение расчетных и экспериментальных данных по зависимости толщины осажденных слоев твердых растворов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ от времени роста. Представление зависимости в координатных осях «толщина слоя — квадратный корень из времени роста» позволяет убедиться в адекватности как диффузионной модели для описания кинетики кристаллизации слоев в системе, так и приближения полубесконечной жидкой фазы, так как в указанных координатах рассматриваемая функция отображается прямой.

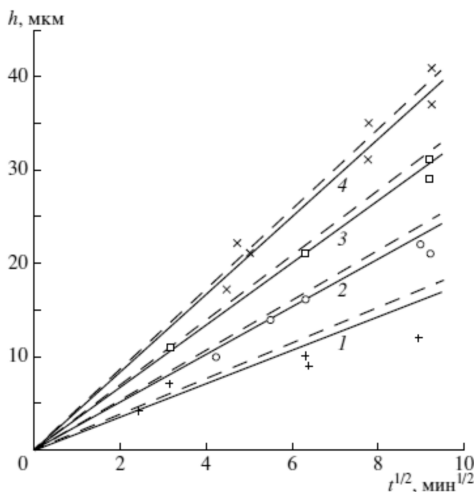


Рис. 4.4.22 — Зависимости толщины осажденного слоя от квадратного корня из времени изотермической кристаллизации твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0,2$ без учета (пунктирные линии) и с их учетом (сплошные линии). Температура роста: 1 — 501; 2 — 503; 3 — 505; 4 — 507°C [207].
Температура ликвидуса исходной жидкой фазы 513°C.

Как следует из расчетов (рис. 4.4.22), учет механических напряжений в растущей пленке отражается на уменьшении скорости роста и толщине кристаллизующей пленки. Действительно, появление контактного переохлаждения исходного расплава инициированного механическими напряжениями понижает общее переохлаждение расплава, что неизбежно приводит к уменьшению скорости роста слоев. В то же время расчетная величина контактного переохлаждения в системе, где зависимости ПКР от состава твердого раствора достаточно слаба, не превышает десятых долей градусов. Поэтому уменьшение скорости роста слоев и уменьшение их толщины оказывается незначительным.

Иная ситуация складывается при изотермической кристаллизации твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ на подложках из исходных бинарных соединений. Существенное изменение ПКР этих твердых растворов с их составом нашло свое отражение в значительной вели-

чине контактного переохлаждения, появлением которого в этой ситуации пренебрегать не всегда корректно.

На рисунке 4.4.23 приведены данные по контактному переохлаждению в системе $Zn-Cd-Te$, которое обеспечит состояние фазового равновесия между упруго напряженной пленкой, когерентно сопряженной с подложкой исходного бинарного соединения, и собственным расплавом, когда температура фазового равновесия составляет $580^{\circ}C$. На рисунке 4.4.23, как и ранее для систем A^3B^5 , состав жидкой фазы выражен через состав соответствующей равновесной твердой фазы x_{ZnTe}^S . Состав твердого раствора и состав равновесной с ним жидкой фазы при заданной температуре однозначно связан уравнениями фазовых равновесий.

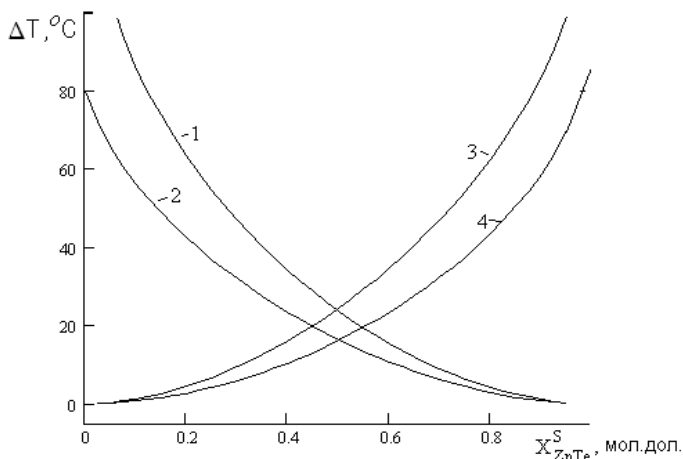


Рис. 4.4.23 — Зависимость контактного переохлаждения, обеспечивающего термодинамическое равновесие между расплавом системы $Zn-Cd-Te$ и эпитаксиальным слоем состава x^S , когерентно сопряженным с подложками $ZnTe$ (1, 2) и $CdTe$ (3, 4) [206]. Данные (1, 3) соответствуют кристаллографической ориентации растущего слоя (111), данные (2, 4) — ориентация (100). Температура фазового равновесия $580^{\circ}C$.

Согласно данным рисунка 4.4.23, контактное переохлаждение, инициированное механическими напряжениями в системе слой-подложка, для практически важных составов твердого раствора,

близких к составу подложек, оказывается в целом незначительным и не превышающим единиц градусов. В то же время, по мере обогащения состава материала компонентом, не содержащимся в подложке и, следовательно, с увеличением рассогласования ПКР сопрягаемых слоев, контактное переохлаждение может достигать значительных величин, что может изменить картину протекания кристаллизационного процесса. Для случая осаждения слоя твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ с $x \geq 0.5$ мол. дол. на подложку из $CdTe$ необходимо исходным переохлаждением подавить контактное, которое, в свою очередь, достигает десятков градусов.

В то же время величина контактного переохлаждения для особо важного в практическом применении интервала составов $x \leq 0,2$ мол. дол. оказывается все же не столь значительной и не превышает единиц градусов. Это означает, что результаты расчетов кинетики роста твердых растворов в указанном интервале составов с учетом упругой компоненты избыточной энергии смещения и в приближении истинного равновесия для концентраций компонентов на границе раздела фаз должны быть достаточно близкими. Такой результат расчета контактного переохлаждения в этом интервале составов следует рассматривать как доказательство применимости приближение термодинамического равновесия при постановке граничных условий соответствующей диффузионной задачи.

На рисунке 4.4.24 представлены результаты расчетов состава растущего упруго напряженного слоя x_{ZnTe}^e на подложках исходных двухкомпонентных соединений в зависимости от состава твердого раствора, который должен был бы кристаллизоваться в равновесных условиях. По своей сути, данные рисунка 4.4.24 представляют собой когерентный солидус системы при указанной температуре, когда осаждается слой, когерентно сопряженный с кристаллической решеткой выбранной подложки. Из рисунка 4.4.24 видно смещение состава осаждаемого напряженного слоя к составам подложек за счет наличия в системе упругой деформации. Указанное смещение состава представляет собой результат эффекта стабилизации состава твердого раствора, ранее рассмотренного для полупроводниковых твердых растворов A^3B^5 (гл. 3).

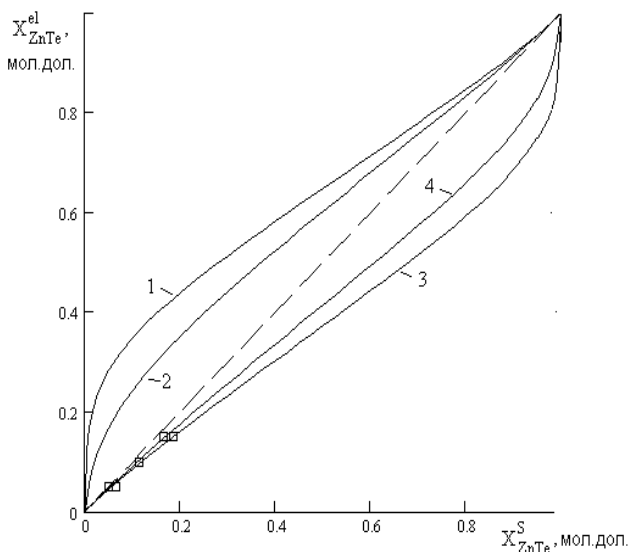


Рис. 4.4.24 — Изменение состава упруго напряженного растущего слоя (эффект стабилизации состава) x^{el} по отношению к составу, определяемому равновесной диаграммой состояния x^S , в системах расплав $Zn-Cd-Te$ — слой на подложке $ZnTe$ (1, 2) с ориентацией (111) и (100) и расплав-слой на подложке $CdTe$ (3, 4). Равновесная температура контакта $580^\circ C$ [206].

Расчеты показывают, что указанное смещение состава в рассматриваемой системе твердых растворов не очень значительно. Это является следствием достаточно высокой термодинамической стабильности твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$. Действительно, для использованного в анализе параметра твердофазного взаимодействия $\alpha_{ZnTe-CdTe}^S$ при температурах, типичных для процесса роста, его величина оказывается отрицательной. Это означает высокую термодинамическую стабильность твердой фазы, что обеспечивает относительно слабую чувствительность состава твердой фазы к внешним возмущениям. Под внешними возмущениями в данном случае следует понимать возникающие в системе упругие напряжения при когерентном сопряжении кристаллических решеток слоя и подложки.

В такой ситуации на наличие упругих напряжений в растущей пленке система реагирует в основном появлением значительного контактного переохлаждения (см., например, рис. 3.15).

Отметим, что влияние механических напряжений, как и ранее при кристаллизации твердых растворов A^3B^5 , оказывается существенно анизотропным и эффект смещения фазовых равновесий более рельефно проявляется при осаждении слоя с кристаллографической ориентацией (111), нежели (100).

На рисунке 4.4.25 представлены расчетные данные по ликвидусу системы $Zn-Cd-Te$ для ряда температур и данные по составу жидкой фазы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия с подложкой-источником из $CdTe$ (111) (когерентный ликвидус системы). Указанные расчеты выполнены для одних и тех же условий фазовых равновесий, но одни из них получены по уравнениям фазовых равновесий, а вторые соответствуют уравнениям когерентной диаграммы состояния.

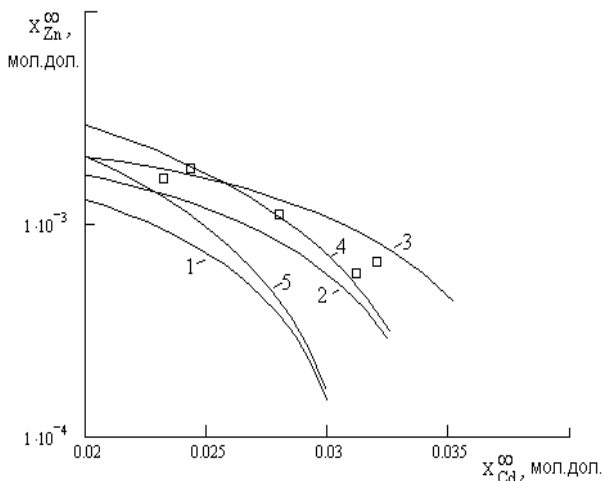


Рис. 4.4.25 — Растворимость подложки $CdTe$ (111) в расплаве $Zn-Cd-Te$ при различных температурах [206]: 1–3 — расчетный ликвидус системы для температур 550, 555, 560°C соответственно; 4, 5 — расчетная растворимость подложки $CdTe$ (111) в расплаве $Zn-Cd-Te$ (когерентный ликвидус системы расплав $(Zn-Cd-Te)$ — подложка $CdTe$ (111)) при температуре 555 и 550°C.

Представление результатов расчетов для различных приближений в описании состояния границы раздела необходимо для иллюстрации наблюдаемого изменения состава контактирующих фаз даже в ситуации, когда контактное переохлаждение системы не превышает единиц градусов. Из рисунка 4.4.25 следует, что, хотя расчетная температура когерентного ликвидуса в точности не соответствует температуре проведения эпитаксиального процесса, все же наклоны когерентных ликвидусов в большей степени соответствуют экспериментальным данным, по сравнению с наклоном графика для равновесного ликвидуса.

Положения когерентных ликвидусов на рисунке 4.4.25 связаны с присутствием в системе упругой энергии, и приняло во внимание появление в системе контактного переохлаждения расплава. Последнее отразилось на их взаимном смещении друг относительно друга. Как и следует ожидать, различия между положениями полученных линий ликвидуса уменьшаются по мере уменьшения содержания цинка в расплаве, т. е. по мере приближения состава осаждаемого слоя к составу подложки, или, иными словами, с уменьшением упругой энергии в ростовой системе и уменьшением контактного переохлаждения.

На рисунке 4.4.26 представлены результаты расчетов состава твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$, осаждаемых при переохлаждении расплава $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, полученные как с учетом упругих напряжений в растущем слое, так и без, а также данные по равновесному и когерентному солидусу системы при $T = 550^\circ\text{C}$. Естественно, что в первом случае при решении кинетической диффузионной задачи (4.8) полагалось, что концентрации компонентов на границе раздела фаз $x_{S,i}^0$, x_i^0 подчиняются уравнениям когерентной диаграммы состояния, а во втором — уравнениям химических равновесий, без учета упругой компоненты энергии твердой фазы. Из рисунка 4.4.26 следует, что расчетные результаты по составу растущего слоя лучше описываются моделью, которая учитывает наличие в системе упругих напряжений. Это особенно отчетливо видно в случае твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ состава $x \leq 0,15$ мол. дол. Именно в этом диапазоне составов материала различия в ПКР слоя и подложки становятся существенными, и влияние упругой компоненты избыточной энергии смещения на параметры фазовых равновесий становится значительным. Последнее отражается в отчетливом проявлении эффекта стабилизации состава, который обсуждался выше и иллю-

стрировался данными рисунка 4.4.26 (линия 3). Поэтому наблюдаемое соответствие расчетов эксперименту следует рассматривать как весомое доказательство влияния упругих напряжений в гетероструктуре на кристаллизационный процесс.

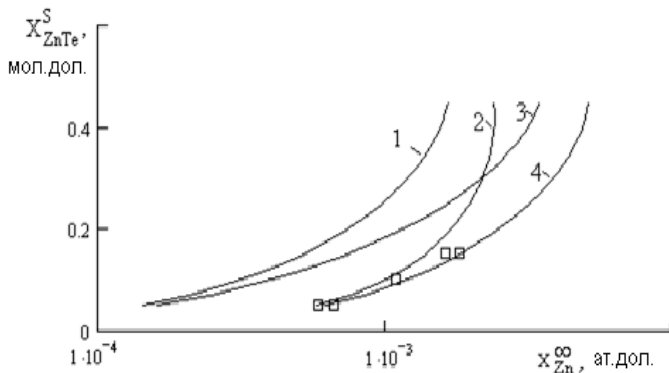


Рис. 4.4.26 — Зависимость состава твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ от содержания цинка в исходной жидкой фазе x_{Zn}^{∞} [206]:

1, 3 — истинный расчетный солидус системы и солидус, полученный с учетом упругих напряжений в растущей пленке (когерентный солидус) при температуре 550°C; 2, 4 — содержание цинка в исходной жидкой фазе, обеспечивающее кристаллизацию твердого раствора при температуре 550°C и переохлаждении системы $\Delta T = 10^\circ\text{C}$; 2 — приближение термодинамического равновесия на границах раздела растущий слой — расплав и растворяющаяся подложка — расплав при формировании насыщенной жидкой фазы растворением подложки-источника при температуре 560°C; 4 — приближение когерентного равновесия на границах раздела фаз как при росте слоя, так и растворении подложки-источника для указанных выше температурных режимов.

Укажем также, что игнорирование кинетической поправки на пересыщение жидкой фазы (рис. 4.4.25, линии 1, 5; рис. 4.4.26, линии 1, 3) не позволяет описать экспериментальные данные [206] ни в случае применения когерентной диаграммы состояния для описания составов фаз на границе раздела, ни в случае использования приближения термодинамического равновесия в системе. Этот результат следует также рассматривать как необходимость учета кинетиче-

ской поправки при сопоставлении данных по эпитаксии твердых растворов в технологических условиях, когда реализуется относительно высокая скорость роста слоя, а коэффициенты распределения компонентов сильно отличаются от единицы.

Укажем, что при температуре экспериментов, выполненных в работе [206], равновесный коэффициент распределения цинка находится на уровне 200–250, а соответствующий параметр для кадмия составляет величину 3–4 в зависимости от состава предполагаемого к осаждению слоя твердого раствора.

На рисунке 4.4.27 представлены данные по зависимости толщины слоя твердого раствора различного состава, осажденного за 5 мин, при различных начальных переохлаждениях расплава. Для выявления влияния упругих деформаций на скорость роста слоев расчеты выполнены как в приближении термодинамического равновесия на межфазной границе, так и с учетом наличия упругих напряжений в растущем слое. При выполнении расчетов в приближении термодинамического равновесия на границах раздела полагалось, что состав жидкой фазы на границе роста соответствует ликвидусу системы при температуре роста T_g , тогда как состав исходной жидкой фазы соответствует ликвидусу системы при температуре $T_g + \Delta T$. Состав исходной жидкой фазы при моделировании роста с учетом напряжений в системе соответствовал когерентному ликвидусу, когда рассматривалось равновесие между насыщающей подложкой $CdTe$ кристаллографической ориентацией (111) и жидкой фазой при той же температуре $T_g + \Delta T$. Концентрации компонентов на межфазной границе при кинетическом моделировании роста слоя при температуре T_g в этом случае также подчинялись когерентной диаграмме состояния (4). Из рисунка 4.4.27 следует, что толщина осажденных слоев для твердых растворов разных составов по своей вариабельности в большей степени соответствует расчетам, выполненным с учетом упругих напряжений в системе (рис. 4.4.27, линия 1).

При этом расчеты, выполненные без учета упругих напряжений в системе, предполагают более резкое уменьшение скорости кристаллизации при попытках кристаллизовать слои с большим содержанием цинка в твердой фазе.

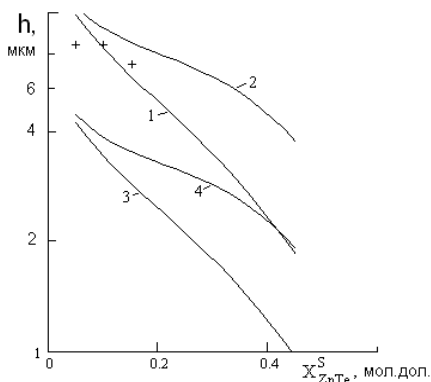


Рис. 4.4.27 — Зависимость толщины слоев для разных составов твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$, осаждаемых на подложку $CdTe$ за 5 мин роста, при температуре 550°C и разных переохлаждениях расплава ΔT , 1, 2 — $\Delta T = 10^\circ\text{C}$; 3, 4 — $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ [206].

1, 3 — приближение термодинамического равновесия на границах раздела фаз; 2, 4 — приближение когерентного сопряжения фаз (с учетом упругих напряжений в системе).

В целом, более высокая скорость роста упруго напряженных слоев, выращиваемых из жидкой фазы, сформированной растворением подложки-источника, объясняется общим возрастанием растворимости компонентов при наличии в системе упругой энергии. Иными словами, при выходе состава расплава на когерентный ликвидус, который перегрет относительно ликвидуса на величину контактного переохлаждения, предполагается обеспечение более концентрированного раствора. Известно, что более концентрированная жидкая фаза обеспечивает увеличение потоков вещества к фронту роста, что предполагает возрастание скорости кристаллизации материала. Последнее нашло свое отражение в увеличении расчетной толщины осаждаемого слоя, по сравнению с ситуацией, когда на границах раздела предполагается наличие термодинамического равновесия.

Таким образом, результаты исследований фрагментов когерентной диаграммы состояния систем $Cd-Hg-Te$, $Zn-Cd-Te$ — подложки из исходных двухкомпонентных соединений и кинетики изо-

термического роста упруго напряженных слоев показывают, что прецизионное описание эпитаксиального процесса должно осуществляться с учетом присутствия упругой энергии в ростовой системе. При этом выбор температурно-временных режимов кристаллизации слоев в указанной системе должен осуществляться с учетом как кинетических представлений о процессе роста, так и с учетом смещения фазовых равновесий из-за присутствия упругих напряжений в растущем слое.

4.4.4.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ МЕТОДОМ РАВНОМЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Метод равномерного охлаждения по сути своей может обеспечить получение эпитаксиальных слоев твердых растворов лишь с неравномерным распределением состава по толщине. Изменение температуры на фронте кристаллизации непременно влечет за собой смещение фазовых равновесий. При этом по мере охлаждения, как правило, изменяется не только состав, но и период решетки кристаллизующего твердого раствора, что приводит к появлению упругих напряжений в гетероструктуре. Отсюда следует, что для правильного описания закономерностей эпитаксии необходимо использовать представления о когерентном равновесии на межфазной границе, даже в том случае, если начальное рассогласование периодов решеток материалов гетеропары равно нулю.

На рисунке 4.4.28 приведены расчетные и экспериментальные данные по изменению рассогласования периодов решеток подложки и слоя, выращенного со скоростью охлаждения 1,2 К/мин. Как и при эпитаксии твердого раствора методом ступенчатого охлаждения, зависимость периода кристаллической решетки, рассчитанная с учетом механических напряжений на межфазной границе, является более пологой функцией координаты по сравнению с аналогичными данными, найденными в приближении термодинамического равновесия на границе раздела.

Уменьшение крутизны анализируемой зависимости отражает эффект стабилизации периода кристаллической решетки для случая кристаллизации материала методом равномерного охлаждения. Практически полное совпадение экспериментальных данных с результатами расчетов, выполненных в приближении псевдоморфного

роста, свидетельствует об адекватности модели массопереноса и реального процесса кристаллизации.

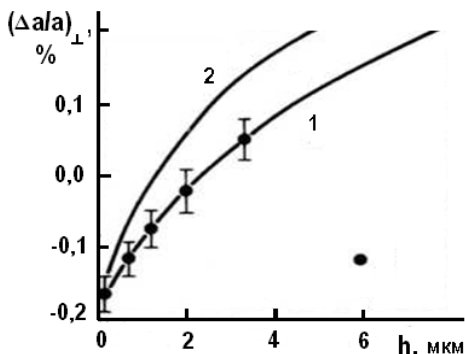


Рис. 4.4.28 — Изменение несоответствия периодов решеток по толщине эпитаксиального слоя в гетероструктуре $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ ($y_0 = 0,61$), $x_{Ga}^{нач} = 0,39$ ат.%, $x_P^{нач} = 0,3$ ат.%,

$x_{As}^{нач} = 3,56$ ат.%, $T_{нач} = 650^\circ C$, $V_{охл} = 1,2$ К/мин:

- 1 — расчет в приближении когерентного сопряжения фаз;
2 — расчет в приближении термодинамического равновесия на границе раздела; 3 — данные [42].

Естественным ограничением применимости метода равномерного охлаждения при получении двойных гетероструктур типа $InP/Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ является существенное возрастание рассогласования периодов решеток контактной пары по мере увеличения толщины осаждаемого слоя. Наиболее критичными в этом смысле оказываются твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ с составом, соответствующим $y_0 = 0,1-0,4$. Из рисунка 4.4.28 следует, что при скорости охлаждения расплава порядка 1 К/мин дилатационное несоответствие решеток в направлении роста может возрасти до 0,25% за время эпитаксии около 15 мин.

Важно отметить, что столь значительное несоответствие формируется даже при сильном стабилизирующем влиянии подложки ($q \approx 8$). Поэтому упругие искажения решетки должны приводить к сильному изменению состава твердого раствора (см. рис. 4.4.29a). В свою очередь, неоднородность состава вызывает неоднородность физических свойств в направлении роста. К тому же следует при-

нять во внимание, что при рассогласованиях периодов $f \sim 0,1\%$ критические толщины эпитаксиальных слоев не превышают 1–2 мкм даже при градиентном распределении состава. Релаксация упругих напряжений приводит не только к повышенной дефектности гетероструктуры, но вызывает еще большую неоднородность в распределении компонентов по толщине эпитаксиального слоя (сравните рис. 4.4.29а и б). Поэтому попытки получить толстые эпитаксиальные слои в этом диапазоне составов методом равномерного осаждения представляются неоправданными.

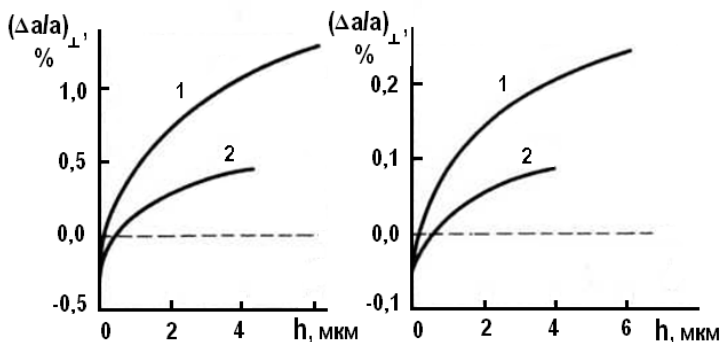


Рис. 4.4.29 — Изменение рассогласования периодов решеток по толщине эпитаксиального слоя в гетероструктуре $Ga_{x_0}In_{1-x_0}P_{y_0}As_{1-y_0}/InP$ ($y_0 = 0,2$) при $T_{нач} = 650^\circ\text{C}$; $x_{Ga}^{нач} = 1,72$ ат.%, $x_P^{нач} = 0,36$ ат.%, $x_{As}^{нач} = 5,93$ ат.%; а — расчет в приближении термодинамического равновесия на границе раздела; б — расчет в приближении когерентного сопряжения фаз; 7 — $R_c = 1$ К/мин; 2 — $R_c = 0,1$ К/мин [1].

Ситуация несколько улучшается при снижении скорости охлаждения до 0,1 К/мин, когда при одинаковой толщине слоя рассогласование уменьшается более чем в два раза. Однако и в этом случае распределение компонентов в эпитаксиальном слое не соответствует равновесной кристаллизации. Расчет концентрационных профилей по высоте расплава ($L = 0,5$ см) показывает, что даже спустя 15 мин с момента начала охлаждения жидкая фаза остается существенно неоднородной. Например, для галлия и мышьяка относительный перепад концентраций составляет 0,4%, а для фосфора, несмотря на

максимальный коэффициент диффузии в данном наборе компонентов, относительное пересыщение на внешней границе достигает $\theta_P = [x_P^I(L) - x_P^I(0)] / x_P^I(0) = 7\%$. Ясно, что перепад концентрации компонента по высоте расплава находится в тесной связи с его коэффициентом распределения между твердой и жидкой фазами.

Изложенные соображения позволяют заключить, что и в методе равномерного охлаждения кинетические эффекты могут играть существенную роль. Именно по этой причине применение модели равновесной кристаллизации для оценки толщины слоев и распределения состава при эпитаксии твердых растворов редко дает положительные результаты. Количественные критерии ее применимости во многом определяются характером фазовых равновесий в системе.

Как правило, эпитаксиальные слои осаждают из расплава достаточно большого объема за сравнительно короткие отрезки времени. Для анализа процесса эпитаксии, проводимой в таких условиях, может быть использовано приближение полубесконечной жидкой фазы.

На рисунке 4.4.30 совместно с экспериментальными данными [42] представлена зависимость толщины осажденного слоя твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ от времени роста при различных скоростях охлаждения. При выбранной высоте столба раствора 0,46 см во временном интервале, не превышающем 15 мин, выполняется зависимость $h \approx t^{3/2}$, которая характерна для случая роста из полубесконечной жидкой фазы (см. п. 4.2). Действительно, анализ концентрационных профилей, формирующихся по истечении 15 мин роста, показывает, что изменение состава жидкой фазы при $z = L$ даже для максимальных из рассчитанных скоростей охлаждения не превышает 4% от начальной концентрации $x_{i\infty}^{нач}$. Столь малая убыль содержания компонентов не может вызвать заметного отклонения рассматриваемой зависимости от закона, справедливого при диффузионном ограничении массопереноса из полубесконечной среды.

Для расчета скорости роста и толщины осаждаемого слоя на различных стадиях процесса и при различных скоростях охлаждения удобной характеристикой служит кинетический параметр K , рассмотренный в п. 4.2.

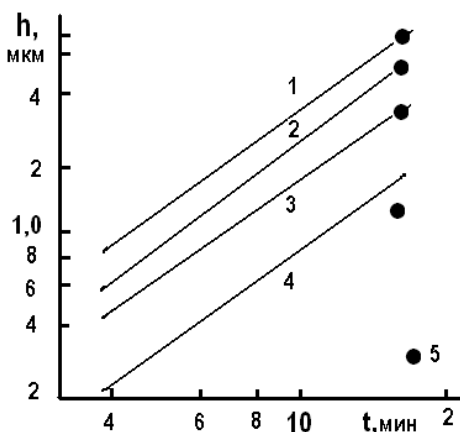


Рис. 4.4.30 — Расчетные зависимости толщины слоя твердого раствора в изопериодических гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ ($y_0 \approx 0,6$) от времени эпитаксии при $T_{нач} = 650^\circ\text{C}$; $x_{Ga}^{нач} = 0,39$ ат.%;

$x_P^{нач} = 0,30$ ат.%; $x_{As}^{нач} = 3,56$ ат.%; 1 — $R_C = 1,2$ К/мин; 2 — $0,9$ К/мин; 3 — $0,6$ К/мин; 4 — $0,3$ К/мин; 5 — данные [42].

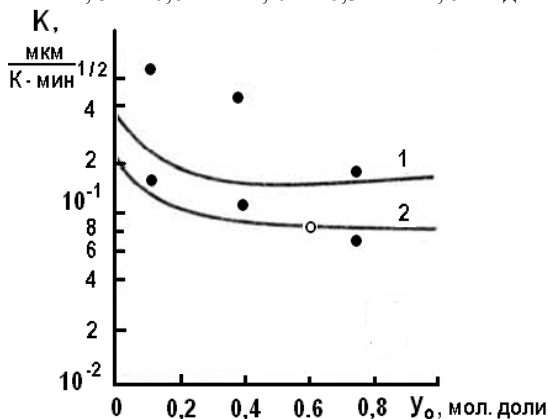


Рис. 4.4.31 — Кинетические характеристики процесса эпитаксии изопериодических гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$ в зависимости от состава твердого раствора: 1 — $T_{нач} = 700^\circ\text{C}$; 2 — 650°C ; 3, 4 — экспериментальные данные [42] и [156] соответственно.

В отличие от скорости роста параметр K не зависит от темпа охлаждения и времени процесса, а определяется характером фазовых равновесий и коэффициентами диффузии компонентов. Значение этого параметра можно найти численным решением краевой задачи, сформированной в п. 4.2, по зависимостям $h(t)$ для $t < 0,2$ т.

На рисунке 4.4.31 приведены зависимости параметра K от состава твердого раствора для двух начальных температур эпитаксии в сопоставлении с экспериментальными данными. Целесообразно сравнить эти результаты с результатами, представленными на рисунке 4.4.10. Отметим одинаковый характер зависимостей $h(y_0)$ и $K(y_0)$, что не является случайным, ибо из кривых $h(y_0)$ после несложного пересчета можно получить зависимости $K(y_0)$. Совпадение численных значений K , определенных различными методами, свидетельствует об универсальности модели диффузионно-ограниченного роста.

Влияние температуры сказывается не только на скорости осаждения, но и характере распределения компонентов по толщине эпитаксиального слоя. С возрастанием рабочих температур уменьшаются коэффициенты распределения основных компонентов, падает крутизна поверхности ликвидуса, что создает предпосылки для более равномерного распределения состава при той же скорости охлаждения.

4.4.5.

ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ A^2B^6

Для эффективной работы фоторегистрирующей структуры толщина поглощающего, активного слоя полупроводникового твердого раствора должна быть на уровне нескольких микрометров. Осаждение таких, достаточно толстых слоев осуществляют, когда исходную, уже переохлажденную на величину ΔT , жидкую фазу приводят в контакт с подложкой и всю эпитаксиальную систему продолжают охлаждать с постоянной скоростью. Такой температурно-временной режим кристаллизации материала носит название метода «суперохлаждения» исходного расплава. Этот метод осаждения оказывается предпочтительным, когда температура ликвидуса исходной жидкой фазы известна лишь приблизительно или найдена ее величина вызывает сомнения. Погрешность в определении темпера-

туры ликвидуса, да и вся совокупность сложных процессов на начальной стадии эпитаксии, когда осуществляется контакт неравновесных по составу фаз, может вызывать подрастворение положки или предыдущего слоя в гетероструктуре. Такая ситуация неизбежно отразится на непланарности формируемых границ раздела и скажется в последствии на резкости гетероперехода.

Заведомо обеспечить условия устойчивого роста и подавить такого рода эффекты возможно, если кристаллизацию проводить из исходно переохлажденной жидкой фазы при непрерывном последующем понижении температуры системы.

Изменение температуры кристаллизации твердого раствора неизбежно вызовет сегрегационные изменения состава растущих слоев твердого раствора. Последнее найдет свое отражение в изменении периоде кристаллической решетки выращиваемого слоя и вызовет затруднения при осаждении последующих слоев во всей гетерокомпозиции. Поэтому вопросу управления составом слоев, осажденных в неизотермических условиях, следует уделить должное внимание.

Количественное описание процесса роста слоев в неизотермических условиях предполагает решение диффузионной задачи (4.1)–(4.3) в общем виде численными методами. Изменение температуры системы учитывается при таком решении в изменении температуры равновесия в уравнениях фазовых равновесий (1.3.7)–(1.3.10) или (3.4.17) на каждом итерационном шаге процесса интегрирования. В качестве выходной информации при таком способе решения краевой диффузионной задачи служат состав, скорость роста и толщина твердой фазы. Именно такой метод термодинамического описания процесса кристаллизации твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ был применен в работах [207, 208]. Принципиальным фрагментом такого моделирования является допущение о существовании когерентного сопряжения растущей пленки с подложкой, даже когда ее состав непрерывно изменяется. Последнее означает, что в качестве граничных условий диффузионной задачи использовались уравнения когерентной диаграммы состояния (3.4.17).

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов по толщине слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных методом суперохлаждения при различных начальных переохлаждениях и скоростях понижения температуры на подложке представлен на рисунке 4.4.32 [207]. Наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетов

эксперименту даже при таком сложном законе изменения температуры в ростовой системе.

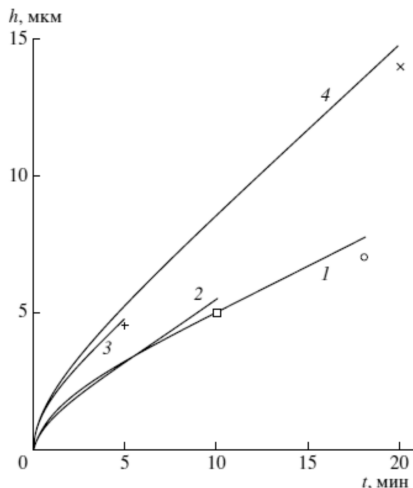


Рис. 4.4.32 — Зависимость толщины слоев твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0,8$ от времени роста. Температура ликвидуса расплава 462°C ; начальная температура роста 455 (1), 456 (2), 452 (3), 450 (4); $\Delta T = 7$ (1), 8 (2), 10 (3) и 12 (4) К; $V_{охл} = 0,25$ (1), $0,54$ (2), $0,56$ (3), $0,53$ (4) К/мин. Данные [207].

Полученные результаты доказывают сделать и не менее важный вывод о том, что применения модели диффузионно-ограниченного роста к описанию процесса кристаллизации твердого раствора оказывается достаточно эффективным, когда в качестве ее основы используются предположения о возможности описать фазовые равновесия в системах A^2B^6 представлениями модели полиассоциированных растворов.

На рисунке 4.4.33 совместно с экспериментальными данными представлены результаты расчетов толщины осажденного слоя твердого раствора, осажденного равномерным охлаждением переохлажденным на величину ΔT расплава. Результаты представлены в зависимости от величины интервала охлаждения системы за весь кристаллизационный процесс [207]. При этом координатная ось интервала охлаждения может быть легко преобразована в координату

времени эпитаксиальной кристаллизации с использованием данных о скорости понижения температуры в системе ($t = \Delta T / V_{\text{охл}}$).

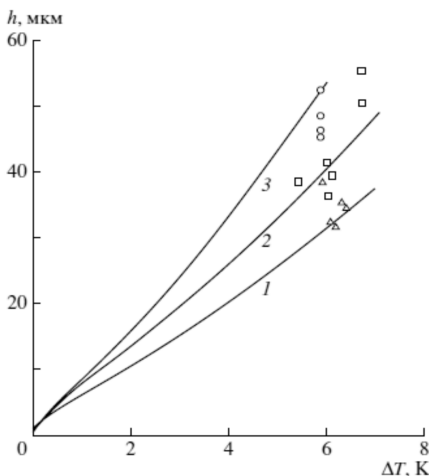


Рис. 4.4.33 — Зависимость толщины слоя твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от общего понижения температуры системы (интервала охлаждения) при различных скоростях охлаждения: 1 — 0,25, 2 — 0,13, 3 — 0,05 К/мин. Начальная температура роста 552°C . Температура ликвидуса 554°C . Состав осаждаемого твердого раствора $x_{\text{CdTe}}^S = 0,23$ мол. дол. [207].

Теоретический анализ показывает, что согласно диффузионным представлениям при малых временах роста толщина выращенного слоя увеличивается пропорционально квадратному корню из времени роста. По мере увеличения времени процесса преобладающий вклад в толщину выращенного слоя начинает вносить вторая компонента представленной зависимости. Последнее означает, что при значительных временах процесса роста толщина слоя оказывается пропорциональной времени в степени $3/2$. Именно такая тенденция в поведении рассматриваемых зависимостей и наблюдается на рисунках 4.4.32 и 4.4.33. Действительно при интервале охлаждения менее 1 К зависимости, полученные численными методами, близки к пропорциональной квадратному корню из времени, тогда как с возрастанием времени процесса они спрямляются и переходят в зависи-

мость, пропорциональную времени в степени 3/2. Принимая во внимание достаточно значительный разброс экспериментальных данных [207], соответствие расчетов эксперименту можно признать удовлетворительным.

Данные рисунков 4.4.32 и 4.4.33 следует рассматривать как весомое доказательство наличия диффузионных ограничений на процесс роста слоя. Действительно, если бы такого ограничения не существовало, то за фиксированный интервал охлаждения при любой скорости охлаждения кристаллизовалось бы одно и то же количество вещества. Иными словами, наличие зависимости толщины осажденного слоя от скорости охлаждения подтверждает существование диффузионных ограничений на скорость массопереноса в ростовой системе.

На рисунке 4.4.34 представлено распределение состава слоя по его толщине для твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенного при начальном переохлаждении 3 К и скорости охлаждения 0.25 К/мин. Обращает на себя внимание, что при выбранных условиях роста сегрегационные изменения состава слоя все же незначительны. Наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту [209] по изменению состава по толщине слоя.

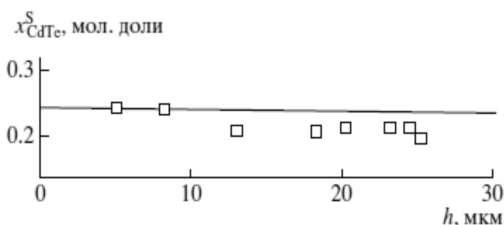


Рис. 4.4.34 — Распределение состава твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ по толщине слоя, выращенного при начальной температуре роста 552°C, температура ликвидуса исходного раствора 555°C, скорость охлаждения 0.25 К/мин [209].

Соответствие результатов численного моделирования теоретическим закономерностям, которые получены путем линеаризации поверхностей ликвидуса и солидуса соответствующих диаграмм состояния (см. п. 4.2, 4.4), позволяют утверждать, что для типичных интервалов кристаллизационных процессов (10–15 К) замена слож-

ных поверхностей диаграммы состояния систем плоскостями вполне обоснованно и для описания кристаллизации твердых растворов A^2B^6 . Следовательно, для систем твердых растворов A^2B^6 , как и A^3B^5 , может быть применена линейная модель диффузионной кристаллизации. В то же время следует отметить, что количественное применение модели диффузионно-ограниченного роста с линеаризованными ликвидусами и солидусами диаграммы состояния неизбежно приведет к математическим трудностям в расчетах самих характерных констант модели (например, парциальных наклонов ликвидуса $\partial x_i^S / \partial T, \partial x_i^L / \partial T$). В этом отношении применение численных методов анализа, записанных для всей совокупности граничных условий, лишено подобных недостатков.

Достигнутое удовлетворительное соответствие расчетов кинетики роста твердых растворов в условиях изменяющейся температуры в системе эксперимента подтверждает применимость модели диффузионно-ограниченной кристаллизации для описания роста слоев твердых растворов системы A^2B^6 .

Необходимо указать, что учет в численном анализе упругих напряжений, возникающих в системе при кристаллизации твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ переменного состава на подложке $CdTe$, в целом, приводит к уменьшению в среднем на 10% скорости осаждения материала. При этом смещение состава упруго-напряженного слоя относительно предсказываемого равновесной диаграммой состояния оказывается незначительно и не превышает единиц относительных процентов.

4.4.6.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РОСТ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ ИЗ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

При изотермической эпитаксии постоянный состав твердого раствора по толщине слоя может быть получен лишь при временах осаждения, существенно меньших времени диффузионной релаксации в жидкой фазе. Если это условие не выполняется, то по мере кристаллизации изменяется соотношение между диффузионными потоками растворенных компонентов к межфазной границе, что сопровождается сегрегационным изменением состава и периода решетки твердого раствора. Чем больше различия в коэффициентах диффузии компонентов, тем сильнее роль этого фактора.

При небольшой высоте расплава влияние внешней границы на характер массопереноса может проявиться при весьма коротких временах выращивания, типичных для реальных режимов эпитаксии. Например, в случае капиллярной эпитаксии, используемой для формирования сверхтонких слоев [157], толщина жидкой прослойки на подложке $L \approx 100$ мкм. При коэффициенте диффузии $D^l \approx 10^{-4}$ см²/с время диффузионной релаксации составляет всего лишь 1 с. В подобных условиях кинетика процесса не может быть описана моделью диффузионно-ограниченной кристаллизации из полубесконечной жидкой фазы. Требуется количественная оценка влияния геометрических ограничений маточного раствора на состав и скорость роста твердой фазы.

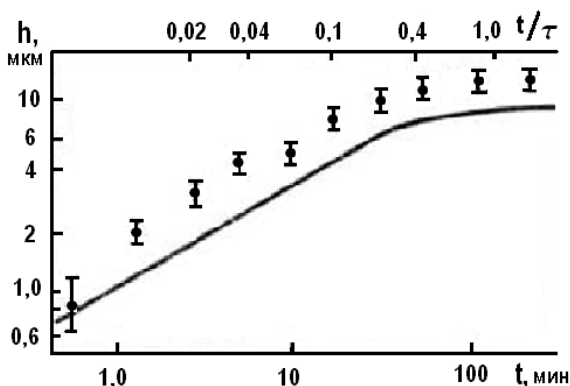


Рис. 4.4.35 — Зависимость толщины эпитаксиальных слоев твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}PyAs_{1-y}$ от времени осаждения;

$T_{\text{эп}} = 640^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $L = 0,46$ см, $x_{Ga}^{нач} = 0,348$ ат.%;

$x_P^{нач} = 0,337$ ат.%; $x_{As}^{нач} = 3,255$ ат.%,

точки — экспериментальные данные [153].

Расчет распределения компонентов в жидкой фазе может быть выполнен численным методом по схеме, изложенной в п. 4.4, в пренебрежении диффузионным отводом вещества в глубь подложки и смещением межфазной границы. На рисунке 4.4.35 представлена расчетная зависимость толщины эпитаксиального слоя от времени роста для твердого раствора $Ga_{0,18}In_{0,82}P_{0,6}As_{0,4}$. С точностью до по-

стоянного множителя 0,7 расчетная зависимость повторяет экспериментальную кривую из работы [153].

Для времени $t < 0,2\tau$ толщина слоя $h \approx t^{1/2}$, т. е. справедлива модель полубесконечной жидкой фазы. При длительных процессах наблюдается приблизительно экспоненциальное затухание диффузионных потоков и быстрое уменьшение скорости роста. Толщина эпитаксиальных слоев практически не изменяется после $t > \tau$. Расчет показывает, что при выбранных условиях кристаллизации увеличение времени роста слоя от 90 до 240 мин дает приращение толщины эпитаксиального слоя лишь на 0,35 мкм.

Некоторые расхождения расчета с экспериментом по толщине слоев объясняются небольшим различием в составе исходной жидкой фазы, обеспечивающей изопериодический рост. Сказанное в первую очередь относится к концентрации фосфора. Согласно [42], увеличение содержания фосфора в растворе с 0,33 до 0,38 ат.% вызывает очень незначительное изменение периода решетки слоя, но в два раза увеличивает скорость роста. Это хорошо согласуется с результатами выполненного кинетического анализа.

Поскольку растворенные компоненты обладают неодинаковыми коэффициентами диффузии, то влияние внешней границы должно проявляться не только в торможении скорости роста, но и в изменении состава слоев. Однако для режима эпитаксии, представленного на рисунке 4.4.35, эти изменения оказались очень незначительными. Как следует из рисунка 4.4.36, смещение периодов решетки, вызванное непропорциональным изменением диффузионных потоков растворенных компонентов, не превышает 0,01%. Столь малое рассогласование не может вызывать дополнительных кинетических ограничений на поверхности роста. Поэтому наращивание слоя должно продолжаться до полного снятия пересыщения раствора. Согласно расчету, избыточная концентрация даже наиболее медленно диффундирующего компонента (мышьяка) в жидкой фазе через 4 ч эпитаксии составляет ничтожно малую величину — порядка 10^{-3} ат. долей, т. е. температура ликвидуса системы становится равной температуре роста.

Как уже отмечалось, в ряду твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных InP , наибольшей чувствительностью к параметрам технологического процесса обладают составы с $y_0 = 0,1-0,4$.

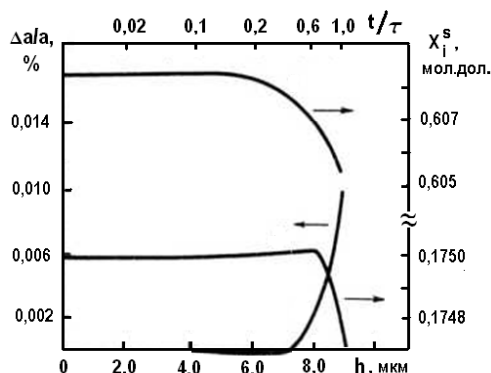


Рис. 4.4.36 — Изменение периода решетки и состава твердого раствора по толщине эпитаксиального слоя в гетероструктуре

$InP/Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при изотермической эпитаксии [132];

$T_{эн} = 640^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $x_{Ga}^{нач} = 0,35$ ат.%, $x_P^{нач} = 0,34$ ат.%,

$x_{As}^{нач} = 3,25$ ат.%; $L = 0,46$ см: 1 — y_0 ; 2 — x_0 ; 3 — $\Delta a/a_0$.

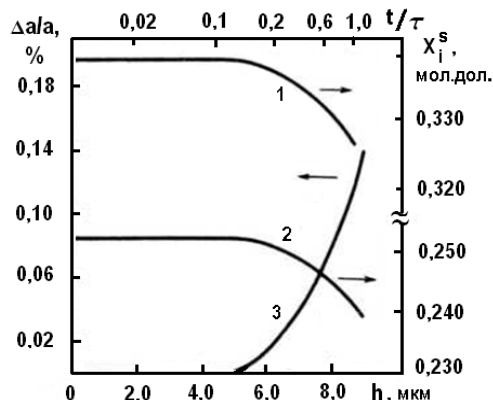


Рис. 4.4.37 — Изменение параметров гетероструктуры

$InP/Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, в направлении роста при изотермической эпитаксии твердых растворов из ограниченного объема жидкой фазы [132]: $T_{эн} = 640^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $L = 0,46$ см; $x_{Ga}^{нач} = 1,25$ ат.%,

$x_P^{нач} = 0,08$ ат.%, $x_{As}^{нач} = 5,4$ ат.%; 1 — y_0 ; 2 — x_0 ; 3 — $\Delta a/a_0$.

Исходя из этого, можно ожидать, что кинетические эффекты, обусловленные влиянием внешней границы расплава, в указанном диапазоне составов должны проявляться более рельефно. Расчеты подтверждают это предположение.

Как видно из рисунка 4.4.37, при выращивании эпитаксиальных слоев с начальным составом $y_0 = 0,25$ ($\lambda_g = 1,4$ мкм) в условиях, аналогичных рассмотренным выше, изменения периода кристаллической решетки могут превышать 0,1%, т. е. на порядок больше в сравнении с предыдущим случаем. Такое рассогласование, безусловно, может отразиться и на кинетике роста и на морфологии поверхности эпитаксиальных слоев. Моменту резкого изменения периода кристаллической решетки структуры соответствует время $t \approx 0,3\tau$. На практике обычно реализуются большие длительности процесса. Поэтому рассмотренные эффекты могут играть существенную роль, особенно для твердых растворов, обладающих низкой термодинамической устойчивостью.

Необходимо отметить, что предельная толщина слоя, соответствующая полному снятию пересыщения жидкой фазы при заданном шаге охлаждения, практически не зависит от начального состава твердого раствора в диапазоне $y_0 = 0,2-1,0$, если не учитывать ограничений роста за счет поверхностной кинетики, которые могут инициироваться сильными градиентами состава.

Данные рисунков 4.4.36, 4.4.37 получены в приближении термодинамического равновесия на межфазной границе. Эти результаты нетрудно скорректировать на эффект стабилизации состава, используя значения фактора стабилизации периода кристаллической решетки, приведенного в главе 3.

4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Кинетическая модель, описывающая процесс эпитаксии, может быть использована для определения парциальных коэффициентов диффузии компонентов в жидкой фазе. Поиск кинетических параметров модели по данным о ходе эпитаксиального процесса по своей сущности представляет собой решение обратной задачи по отноше-

нию к краевой задаче диффузии при анализе характера кристаллизации эпитаксиальных слоев. Наличие программного обеспечения для моделирования технологических процессов по заданным данным об условиях их проведения позволяет путем прямого перебора подобрать величины искомых параметров, которые обеспечат наилучшее соответствие имеющимся экспериментальным данным. В настоящем разделе такой подход будет применен к поиску коэффициентов диффузии компонентов в ряде систем A^3B^5 .

Наиболее просто коэффициенты диффузии можно определить путем обработки данных о кинетике растворения подложек или роста эпитаксиальных слоев в бинарных системах A^3-B^5 . При этом использование металла как основного компонента раствора предопределяет, что процессы массопереноса вещества ограничиваются диффузией в жидкой фазе металлоидного компонента системы. Такой подход при описании кинетических процессов роста или растворения в рассматриваемых системах позволил найти температурные зависимости коэффициентов диффузии фосфора, мышьяка в индиевом и галлиевом растворах-расплавах [210, 211]. Найденные таким способом различными авторами коэффициенты диффузии неплохо коррелируют между собой, а также с данными, найденными по иным методикам.

Более сложная ситуация складывается в отношении данных о диффузионных коэффициентах металлических элементов в расплавах металлов. Сведения такого рода практически отсутствуют, по крайней мере, для тех температурных интервалов, в которых осуществляют эпитаксиальное осаждение твердых растворов соединений A^3B^5 . Сказанное, в частности, относится к коэффициенту диффузии галлия в жидком индии. Математические представления о кинетике взаимодействия фаз из полубесконечных сред, представленные в главе 4, позволяют получать величины искомых диффузионных коэффициентов. Реализация указанного способа нахождения коэффициента диффузии галлия, была выполнена в [211], на основе изучения кинетики растворения подложки фосфида галлия в тройной жидкой фазе $Ga-In-P$. Процесс растворения бинарного соединения в трехкомпонентной жидкой фазе описывается выражениями (4.8) и (4.9). Важной стадией процесса является формирование переходного слоя на поверхности подложки, который образуется за счет быстрого межфазного взаимодействия, благодаря чему устанавливается гетерогенное равновесие на границе раздела. В рассматриваемой

тройной системе разрез $GaP-In$ относится к псевдобинарному. Это означает, что кристаллизация из индиевого раствора с эквивалентным содержанием галлия и фосфора сопровождается выделением GaP с незначительными добавками индия. Близость составов переходного слоя и подложки позволяет исключить неопределенность, связанную с выбором термодинамического приближения для описания взаимосвязей между концентрациями компонентов на межфазной границе x_{0i}^I, x_{0Ga}^S . В ситуации, когда состав переходного слоя близок к составу подложки, не следует ожидать большого различия в расчетных значениях этих параметров, полученных при использовании равновесного или когерентного фазового равновесия в системе. Это является следствием незначительного влияния упругой деформации в переходном слое на смещение гетерогенных равновесий в системе. Очевидно, что растворение подложки из GaP в жидкой фазе с добавлением галлия еще более приблизит солидус системы к GaP и дополнительно уменьшит величину указанной упругой компоненты.

Принципиальным вопросом в реализации диффузионного режима растворения служат специально принятые меры по предотвращению возникновения свободной конвекции в выполняемых экспериментах. Так, для исключения свободной конвекции, вызываемой инверсным распределением плотности в жидкой фазе, растворимую подложку в экспериментах [211] располагали в верхней части растворной ячейки. В свою очередь, высота столба жидкости выбиралась достаточно большой (не менее 1 см), чтобы при любой выбранной длительности процесса растворения выполнялось приближение полубесконечной среды.

На рисунке 4.5.1 представлены экспериментальные результаты по кинетике растворения фосфида галлия при различных температурах в жидкой фазе, обогащенной индием. Глубина травления приведена в зависимости от квадратного корня из времени процесса. Такая форма представления результатов облегчает математическую обработку, так как на начальных стадиях растворения $h \approx \sqrt{t}$, причем коэффициент пропорциональности непосредственно связан с диффузионными параметрами массопереноса (4.9). Группирование экспериментальных данных о кинетике растворения в системе вдоль прямых линий в выбранной системе координат следует рассматривать как весомое доказательство реализации в экспериментах [210, 211] именно диффузионного режима растворения твердой фазы.

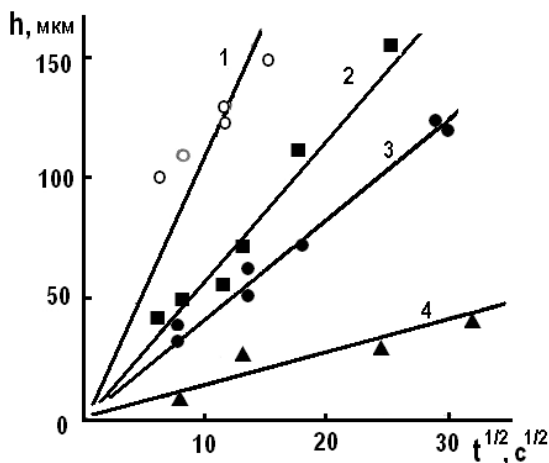


Рис. 4.5.1 — Зависимость толщины растворенного слоя от времени взаимодействия подложки GaP с индиевым раствором разного состава при различных температурах [211].

1, 2 — $T = 900^\circ\text{C}$, $x_{Ga}^\infty = 0$ и $x_{Ga}^\infty = 0,07$ ат. дол.; 3 — $T = 800^\circ\text{C}$; $x_{Ga}^\infty = 0$; 4 — $T = 700^\circ\text{C}$, $x_{Ga}^\infty = 0$.

Экспериментальные данные рисунка 4.4.38 позволяют независимо рассчитать коэффициенты диффузии галлия и фосфора. Для этого уравнения (4.8) и (4.9) решаются относительно $D_P(T)$ и $D_{Ga}(T)$, добиваясь одновременного удовлетворительного описания растворения GaP в жидкой фазе с различным начальным составом. Значения коэффициентов диффузии, найденные таким образом для интервала температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$, приведены на рисунке 4.4.39.

На рисунке 4.5.2 представлен и результат расчета коэффициента диффузии галлия, который найден на основе данных о скорости кристаллизации твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ на подложке InP в п. 4.4.1. Однако использование данных о кристаллизации твердых растворов в четверных системах все же должно отразиться в более низкой достоверности найденных кинетических параметров системы из-за применения в обработке более сложных моделей с большим количеством иных термодинамических параметров. Естественно, усложнение модельных представлений, особенно при описании фа-

зовых равновесий, вносит свою неопределенность в искомые кинетические характеристики процесса.

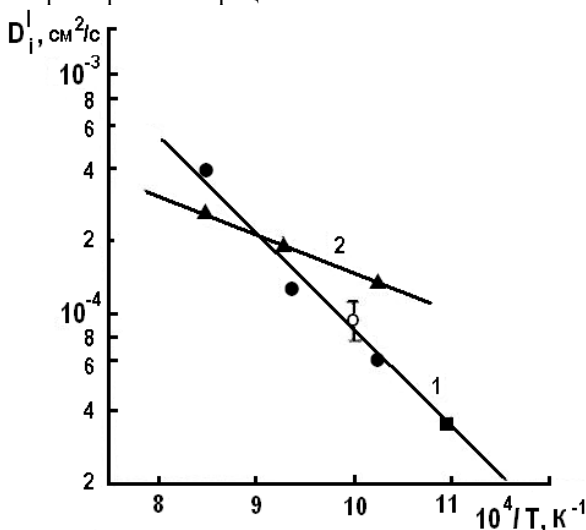


Рис. 4.5.2 — Температурные зависимости коэффициентов диффузии галлия и фосфора в индиевом растворе [211]:
1 — данные по D_{Ga} ; 2 — данные по D_P .

Однако следует отметить, что величина диффузионного коэффициента галлия, найденная по данным об эпитаксиальном процессе в четырехкомпонентной системе, неплохо ложится на температурную зависимость обсуждаемого параметра, которая была найдена на базе экспериментальных данных, полученных в специально созданных условиях эпитаксии. Обработка экспериментальных результатов методом наименьших квадратов приводит к следующим температурным зависимостям коэффициентов диффузии:

$$D_{Ga} = 0,83 \cdot \exp(-9137/T); \quad D_P = 7,23 \cdot 10^{-3} \exp(-3819/T).$$

Рассмотренная методика определения коэффициентов диффузии металлических компонентов в жидкой фазе является достаточно универсальной, и ее можно использовать для анализа диффузионной кинетики при эпитаксии в других многокомпонентных системах. В частности, аналогичная обработка данных по кинетике

взаимодействия фаз в гетерогенных системах $GaAs-(Al-Ga-As)^L$ и $GaP-(Al-Ga-P)^L$ позволяет найти коэффициент диффузии алюминия в галлиевом расплаве. При температуре 800°C оценка указанного параметра удовлетворительно описывает экспериментальные данные по кинетике взаимодействию фаз как в системе $Al-Ga-As$, так и в системе $Al-Ga-P$, и составляет $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Глава 5

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

При термодинамическом описании межфазных границ, как правило, исходят из предположения о том, что сами по себе объемы фаз, расположенные по обе стороны от границы, находятся в равновесии. Однако это предположение часто не выполняется и особенно на начальных стадиях межфазного взаимодействия. Равновесие отсутствует, если хотя бы для одного из компонентов контактирующих фаз имеет место неравенство химических потенциалов. Распространенный случай образования неравновесной межфазной границы — изотермическое контактирование бинарной подложки с многокомпонентной жидкой фазой.

Переход гетерогенной системы к равновесному состоянию сопровождается сложными физико-химическими процессами на границе раздела, приводящими к изменению состава жидкой и твердой фаз. Раскрытие сущности этих процессов и условий их проявления является важной предпосылкой получения эпитаксиальных слоев с заданными свойствами. Конкретный механизм релаксации системы к равновесному состоянию зависит от характера гетерогенных равновесий, температуры среды и состава взаимодействующих фаз, от ориентации подложки и упругих деформаций в области межфазной границы. На длительность инкубационного периода существенное влияние могут оказывать кинетика присоединения частиц и скорость массопереноса в объеме каждой фазы.

Термодинамические и кинетические модели, рассмотренные в предыдущих главах и параграфах, позволяют не только предсказать реакцию гетерогенной системы на контактное возмущение, но и определить составы обеих фаз, формирующихся по завершении переходного процесса.

5.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ

Различие компонентного состава подложки и насыщенной многокомпонентной жидкой фазы вызывает массоперенос атомов через межфазную границу. Потоки вещества вблизи межфазной границы определяются начальными составами контактирующих фаз, концентрациями компонентов на межфазной границе и кинетическими коэффициентами системы. Если ограничиться диффузионным приближением для описания взаимодействия, то концентрации компонентов на границе раздела оказываются связанными условиями фазового равновесия. Поэтому даже при насыщении расплава на поверхности растворяющейся подложки существует вполне определенная концентрация каждого элемента многокомпонентной системы. Это, в свою очередь, вызовет массоперенос вещества и в объемах контактирующих фаз, даже если до взаимодействия градиенты концентрации компонентов в каждой из сред отсутствовали.

Низкие скорости массопереноса вещества в объеме твердой фазы ответственны за формирование очень тонкого слоя твердого раствора переменного состава на поверхности подложки. Назовем этот слой переходным. Малая протяженность переходного слоя соответствует незначительной интенсивности массопереноса на этой стадии процесса. Однако даже малые количества вещества, перешедшие из расплава в подложку и обратно, смещают положение фигуративной точки на поверхности диаграммы состояния. Изменение концентрации компонентов на границе раздела может как стимулировать массообмен, так и затормозить его. Возрастание скорости массопереноса вещества должно привести к интенсивному растворению подложки, уменьшение же ее приведет к стабилизации поверхности раздела. В последнем случае система будет эволюционировать к равновесному состоянию только за счет медленных диффузионных процессов в твердой фазе [120].

Принципиально иная ситуация складывается в том случае, если в результате контакта образуется механически напряженный переходный слой. Малые толщины переходных слоев способствуют накоплению в них упругой энергии без образования дислокаций несоответствия. Тогда термодинамическое равновесие на границе раздела должно рассматриваться в рамках когерентной диаграммы состояния. Как уже отмечалось, наличие упругой энергии в пере-

ходном слое вызовет избыточное подрастворение подложки с переходом жидкой фазы в метастабильное пересыщенное состояние, определяемое когерентной диаграммой [106, 109].

Далее процесс взаимодействия в зависимости от термодинамических свойств системы может протекать по-разному. Если избыточное подрастворение подложки невелико и соответствующее ей контактное переохлаждение не превышает 5–10 К, то жидкая фаза может оставаться в метастабильном состоянии, и перемещение межфазной границы будет обусловлено только диффузионными процессами в твердой фазе. На практике это означает стабильное положение границы раздела, а состав жидкой фазы оказывается несколько пересыщенным по отношению к равновесному ликвидусу.

При больших рассогласованиях периодов решеток формируемого твердого раствора и подложки должно наблюдаться значительное растворение последней [104]. В этом случае равновесное контактное пересыщение, инициируемое упругими напряжениями, соответствует переохлаждению жидкой фазы в десятки градусов, что превышает порог спонтанного зародышеобразования новой фазы. На практике столь высокие пересыщения не реализуются, поскольку в условиях трехмерного зародышеобразования нарушается когерентность границы раздела, что способствует дальнейшему разрастанию центров новой фазы и последующей коалесценции островков. Таким образом, на некотором этапе взаимодействия процесс растворения останавливается и начинается формирование сплошного защитного разделительного слоя, который полностью изолирует подложку от неравновесной жидкой фазы [104, 107].

По мере кристаллизации защитного слоя снимается пересыщение раствора-расплава, а на межфазной границе устанавливаются условия, близкие к термодинамическому равновесию.

Характер релаксационных процессов во многом зависит от того, растянут или сжат переходный слой. Оказывается, что при сжатии упругонапряженное состояние твердой фазы сохраняется в значительно более широком интервале исходных параметров системы [104]. Это объясняется повышенной механической прочностью кристаллов при деформации на сжатие в сравнении с пределом прочности на растяжение.

Рассмотрим основные закономерности в формировании переходного слоя. Переходный слой является очень тонким (порядка десятков нанометров), и распределение компонентов вдоль него мож-

но найти лишь с применением прецизионных методов измерения (Оже-спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов и др.). На рисунках 5.1.1–5.1.4 приведено распределение компонентов по толщине переходных слоев, образующихся в гетерогенных системах $(AlGaPAs)^I/GaP$ и $(GaInP)^I/GaAs$ при различных начальных условиях и длительностях изотермического контакта.

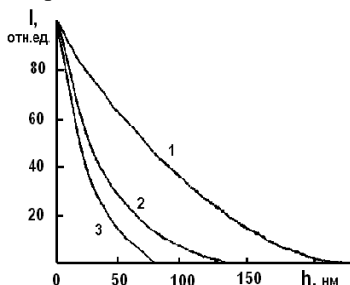


Рис. 5.1.1 — Распределение алюминия по толщине переходных слоев в гетерогенной системе $(AlGaPAs)^I/GaP$ (111), сформированных при $T = 1173$ К и продолжительности изотермического контакта: 60 (1), 15 (2) и 7 (3) с. Состав исходной жидкой фазы соответствует составу равновесного твердого раствора [1].

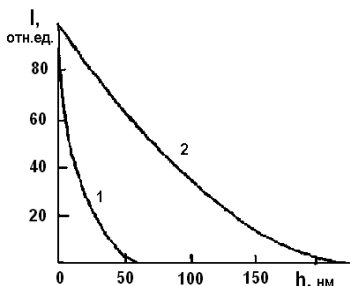


Рис. 5.1.2 — Распределение алюминия по толщине переходных слоев, образующихся при изотермическом контактировании подложки GaP (111) с насыщенной жидкой фазой $(AlGaPAs)^I$ различного состава ($T = 1173$ К, $t = 15$ с):

1, 2 — жидкая фаза, равновесная твердому раствору $Al_{0,4}Ga_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$ и $Al_{0,4}Ga_{0,6}P_{0,2}As_{0,8}$ соответственно [1].

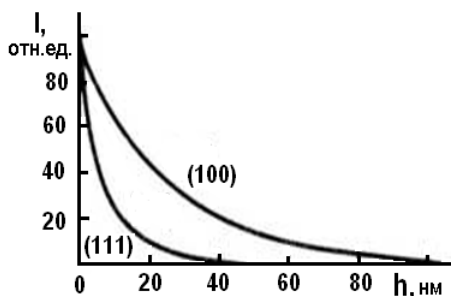


Рис. 5.1.3 — Распределение индия по толщине переходных слоев, образующихся при изотермическом взаимодействии насыщенной жидкой фазы $Ga-In-P$ (равновесной твердому раствору $Ga_{0,51}In_{0,49}P$) с подложками $GaAs$ различной кристаллографической ориентации ($T = 1073$ К, $t = 1$ мин) [1].

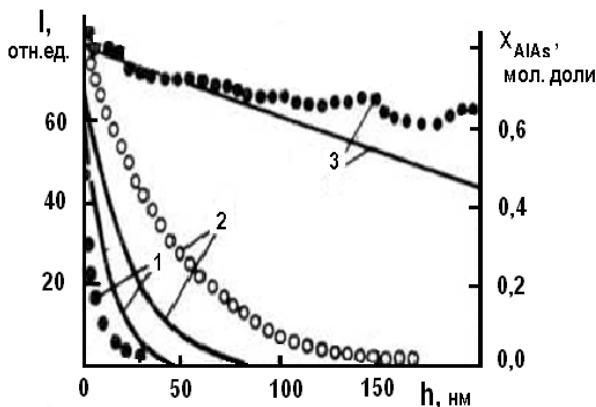


Рис. 5.1.4 — Распределение алюминия в переходном слое ($T = 835^\circ\text{C}$) при изотермическом контакте подложки $GaAs$ с насыщенной жидкой фазой $Al-Ga-As$ в течение 4,5 (1), 180 (2) и 720 (3) с [146]. Сплошные линии — расчет по модели диффузионно-ограниченного массопереноса при $D_{Al}^S = 5 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Экспериментальные точки получены методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Исходная жидкая фаза равновесна твердому раствору $Al_{0,35}Ga_{0,65}As$.

Эксперименты показывают, что концентрационный профиль в твердой фазе формируется достаточно быстро. Высокая скорость массообмена на начальной стадии процесса связана с большими концентрационными градиентами вблизи межфазной границы. Это находит математическое подтверждение в уравнениях (4.8), где в окрестности $t = 0$ все кинетические функции стремятся к бесконечности. Отсюда следует, что на начальном этапе взаимодействия отсутствуют диффузионные ограничения на процесс массообмена и лимитирующим кинетическим фактором становится скорость протекания поверхностных реакций. В то же время при ЖФЭ соединений A^3B^5 и твердых растворов на их основе реакции на межфазной границе протекают также достаточно быстро.

Зависимость параметров переходного слоя от состава контактирующих фаз иллюстрируется рисунком 5.1.2. Как следует из приведенных данных, при одном и том же времени экспозиции проникновение алюминия в подложку *GaP* оказывается более глубоким при контактировании с жидкой фазой с большим содержанием мышьяка. Для одинаковых условий эксперимента обогащение исходного расплава мышьяком приводит к увеличению его содержания в переходном слое, и, следовательно, сильнее деформирует кристаллическую решетку подложки. Последний фактор может сказаться на скорости массопереноса компонентов в переходном слое. В то же время изменение состава расплава неизбежно сказывается на поверхностных концентрациях компонентов и, следовательно, на диффузионных потоках в объемах фаз. Это может служить альтернативным объяснением наблюдаемой зависимости толщины переходного слоя от содержания мышьяка в расплаве. Отдать предпочтение той или иной причине отмеченной особенности поведения системы затруднительно, так как в Оже-измерениях не фиксировалось абсолютное значение концентрации компонентов на границе раздела.

На скорость массопереноса компонентов через межфазную границу влияет и кристаллографическая ориентация подложки. Согласно экспериментальным данным, толщина переходного слоя оказывается большей, если взаимодействие осуществляется с подложкой ориентации (100), чем с подложкой ориентации (111). Возможно, это обусловлено различием коэффициентов диффузии для разных кристаллографических направлений в кристалле. Однако этот факт может быть объяснен различием в скоростях протекания поверхностных реакций для разных кристаллографических ориентаций

подложки. В свою очередь, последний фактор может изменить поверхностную концентрацию компонента и повлиять на эффективность массопереноса. Из практики эпитаксиального наращивания твердых растворов соединений A^3B^5 известно, что слои материала на подложке с ориентацией (100) осаждаются с большей скоростью по сравнению с ориентацией (111) [162]. Иными словами, кинетические ограничения на поверхности роста могут сказаться на условиях формирования концентрационного профиля в твердой фазе.

В цикле работ [146, 163] формирование переходного слоя рассмотрено в рамках диффузионной модели массопереноса в твердой и жидкой фазах. При этом соответствие расчетов с экспериментальными данными в системе $GaAs-(AlGaAs)^I$ достигалось при коэффициенте диффузии алюминия в переходном слое на уровне $\sim 10^{-12}$ см²/с (см. рис. 5.1.4). Такая высокая скорость внедрения алюминия выглядит аномальной, даже несмотря на высокую температуру эпитаксиального процесса. Для сравнения отметим, что при типичных температурах осаждения слои имеют низкую концентрацию собственных дефектов и коэффициент самодиффузии компонентов соединений A^3B^5 находится на уровне 10^{-15} – 10^{-17} см²/с. Полученный результат авторы [146] объясняют на основе представлений о внешней диффузии [120]. Предполагается, что термодинамическое состояние поверхности твердой фазы, находящейся в контакте с расплавом, существенно отличается от состояния, характерного для объема. При этом поверхность подложки должна быть более дефектной и, следовательно, диффузионный перенос атомов по прыжковому механизму будет происходить с меньшими энергетическими затратами и с большей скоростью.

Процесс формирования переходного слоя может быть описан и без привлечения представлений о диффузионном массопереносе в объеме подложки. В этом случае предполагается [164], что переходный слой образуется за счет процессов, протекающих в жидкой фазе вблизи границы раздела. Так, при контакте $GaAs$ с насыщенной жидкой фазой $Al-Ga-As$ в начальный момент из-за концентрационной неравновесности системы происходит подрастворение подложки. Диффузия алюминия из объема расплава в обогащенный мышьяком приповерхностный слой жидкой фазы должна вызывать кристаллизацию твердого раствора. Следовательно, распределения компонентов, изображенные на рисунках 5.1.1–5.1.4, отражают закристаллизовавшиеся диффузионные профили вещества в жидкой фазе.

Предположение об эпитаксиальной природе образования переходного слоя снимает главное противоречие диффузионной модели, где коэффициент твердофазной диффузии должен быть очень большим. В то же время и эпитаксиальная модель не лишена недостатков. В частности, такой механизм не объясняет экспериментально обнаруженный переходный слой, образующийся при непрерывном повышении температуры в системе $GaAs-(AlGaAs)^t$ [165].

Электронно-микроскопические исследования переходного слоя проведены авторами [108, 166]. При изотермическом контакте $GaAs$ с расплавами как в системе $Al-Ga-As-Sb$, так и в системе $Al-Ga-As$, обнаружен островковый характер зарождения новой твердой фазы. Иными словами, на подложке после взаимодействия наблюдается ступенчато-слоевой рельеф с планарной неоднородностью состава по поверхности. Учитывая невысокую локальность методов Оже-спектроскопии и масс-спектрометрии при анализе состава по площади образцов, можно предположить, что концентрационные профили на рисунках 5.1.1–5.1.4 являются результатом измерения интегрального распределения компонентов. Иными словами, сложный микрорельеф поверхности и неоднородность распределения компонентов в плоскости границы раздела создают в этом случае ложное представление о неоднородности распределения состава по глубине гетероструктуры.

Таким образом, на настоящем этапе трудно построить достоверную модель образования переходного слоя и, прежде всего, из-за ограниченности и неполноты экспериментальных данных. Однако его присутствие на поверхности подложки следует считать доказанным, и необходимо учитывать ту важную роль, которую он играет в процессе релаксации положения межфазной границы.

5.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

В однокомпонентной гетерогенной системе направление смещения межфазной границы однозначно определяется разностью химических потенциалов взаимодействующих фаз. Специфика многокомпонентной системы состоит в том, что для одних компонентов в контактирующих фазах $\Delta\mu_i > 0$, а для других эта разность отрицательна. Поэтому результирующий эффект в поведении системы

предсказать достаточно сложно. Для решения задачи можно использовать термодинамическую модель, основанную на элементах теории возмущений [163, 167]. Различие химических потенциалов стимулирует обмен атомами через межфазную границу и образование переходного слоя вблизи поверхности подложки. И хотя это взаимодействие происходит непрерывным образом, его удобно представить в виде последовательности двух виртуальных процессов. Для начала рассмотрим случай, когда упругие напряжения в переходном слое пренебрежимо малы и не оказывают влияние на характер фазовых равновесий в системе.

Пусть в изотермическом контакте находятся однородная твердая фаза состава $x_{\infty i}^S$ и раствор-расплав с начальной концентрацией компонентов $x_{\infty i}^L$, что соответствует ликвидусу системы. Первый виртуальный процесс состоит в подрастворении подложки и переносе некоторого относительного молярного количества N_S твердого вещества в жидкую фазу (рис. 5.2.1). В результате такого массопереноса происходит формирование пересыщенной смеси x_{0i}^L , которая, будучи термодинамически неустойчивой, релаксирует с выделением на подложке твердого раствора состава x_{0i}^S .

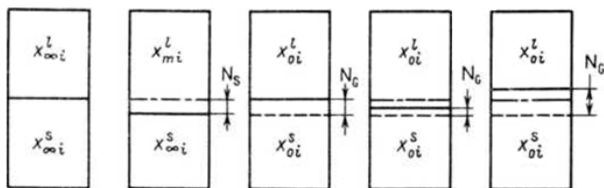


Рис. 5.2.1 — Диаграмма гетерогенного взаимодействия при неравновесном контакте насыщенной жидкой и твердой фаз для различных случаев устойчивости межфазной границы.

Фигуративная точка, характеризующая содержание компонентов в расплаве по окончании кристаллизации, возвращается на поверхность ликвидуса, однако ее положение отличается от начального и характеризуется координатами x_{0i}^L . При этом относительное молярное количество образующейся твердой фазы равно N_G . Рассмотренный цикл гетерогенного взаимодействия математически можно выразить с помощью уравнений баланса масс, которые по своей

сущности и форме записи полностью повторяют кинетические уравнения модели полного перемешивания (4.11).

Незначительное количество растворяемой твердой фазы следует рассматривать как внешнее возмущение, накладываемое на положение межфазной границы, а долю осадившегося твердого раствора — как соответствующую реакцию системы. О термодинамической устойчивости подложки судят по соотношению между возмущающим воздействием N_S ответной реакцией N_G гетерогенной системы. Поскольку численные значения этих параметров малы, то более удобным критерием является отношение $\eta = (N_G - N_S)/N_S$.

Положительному значению η соответствует устойчивое состояние подложки в расплаве, отрицательному — ее растворение, а равенство $\eta = 0$ указывает на термодинамическое равновесие в системе. Рассмотренный термодинамический цикл схематически представлен на рисунке 5.2.1. Для расчета критерия устойчивости η необходимо задать температуру контакта, составы исходных взаимодействующих фаз ($x_{\infty i}^l, x_{\infty i}^S$) и фактор возмущения N_S . На стадии растворения подложки перераспределение компонентов между взаимодействующими фазами подчиняется следующим уравнениям массового баланса:

$$x_{mi}^l = x_{oi}^l + N_S(x_{\infty i}^S - x_{oi}^l). \quad (5.1)$$

Равновесный распад пересыщенной жидкой фазы, сопровождающийся выделением твердого раствора состава x_{0i}^S , может быть представлен в виде

$$x_{mi}^l = x_{oi}^l + N_G(x_{0i}^S - x_{oi}^l). \quad (5.2)$$

Приравнявая (5.1) и (5.2), приходим к следующему обобщенному уравнению массопереноса:

$$x_{oi}^S - x_{0i}^l = N_S(x_{\infty i}^S - x_{oi}^l) - N_G(x_{\infty i}^S - x_{0i}^l). \quad (5.3)$$

Полученное выражение после несложных преобразований можно привести к виду

$$x_{0i}^S - x_{0i}^l = \frac{1 - N_S}{N_G - N_S}(x_{\infty i}^l - x_{0i}^l) + \frac{N_S}{N_G - N_S}(x_{\infty i}^S - x_{0i}^l). \quad (5.4)$$

Путем совместного решения (5.4) и уравнений гетерогенного равновесия определяют установившиеся концентрации компонентов

в обеих фазах (x_{0i}^S, x_{0i}^L), N_G и вычисляют параметр η . Анализ показывает, что результаты расчета η не зависят от выбора фактора возмущения, если значения N_S не превышают 10^{-4} .

Рассмотрим основные тенденции, проявляющиеся при формировании насыщенной жидкой фазы, обеспечивающей кристаллизацию изопериодичных структур [168].

На рисунке 5.2.2 приведены зависимости параметра η от состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, осаждаемого как на подложке InP , так и на подложке $GaAs$.

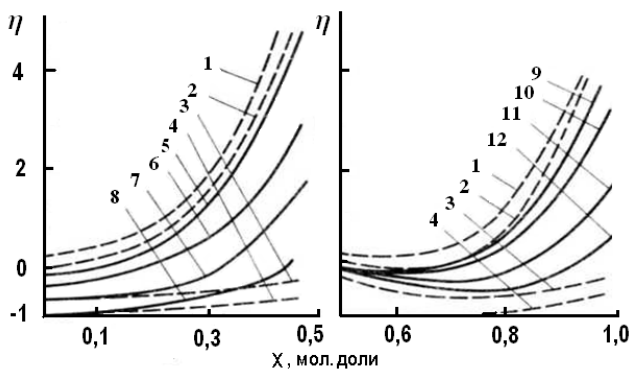


Рис. 5.2.2 — Расчетные значения параметра устойчивости межфазной границы для различных случаев взаимодействия подложек бинарных соединений A^3B^5 и твердых растворов

$Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, изопериодичных с InP (а) или $GaAs$ (б), с насыщенной жидкой фазой (Ga, In, P, As) при температурах 923 К (а) и 1073 К (б) соответственно. Состав исходной фазы выражен через состав равновесного с ней твердого раствора, изопериодичного с InP и $GaAs$:

1 — GaP ; 2 — InP ; 3 — $GaAs$; 4 — $InAs$; 5 — $x = 0,008$;
6 — $x = 0,2$; 7 — $x = 0,32$; 8 — $x = 0,44$; 9 — $x = 0,6$; 10 — $x = 0,70$;
11 — $x = 0,80$; 12 — $x = 0,90$ мол. долей [1].

Согласно расчетам, при осаждении слоев на InP следует ожидать устойчивого состояния подложки и процесс кристаллизации может быть осуществлен при небольших переохлаждениях исходной жидкой фазы. Иная ситуация имеет место при выращивании

фосфида индия на четверном твердом растворе. Как показывает анализ, в этом случае твердый раствор должен быть нестабилен во всем интервале концентраций ($\eta < 0$), причем тенденция к растворению усиливается по мере смещения состава материала к граничной тройной системе $Ga-In-As$. Это обуславливает необходимость создания значительного переохлаждения жидкой фазы или же предварительного осаждения буферных слоев твердого раствора с составами, близкими к фосфиду индия. Результаты анализа хорошо коррелируют с имеющимися экспериментальными данными [169, 170] и объясняют трудности получения второго гетероперехода в двойных гетероструктурах с содержанием фосфида в активных слоях менее 0,6 мол. долей.

Процесс взаимодействия четырехкомпонентной жидкой фазы с подложкой $GaAs$ характеризуется противоположными тенденциями. Расчеты показывают (см. рис. 5.2.2), что арсенид галлия нестабилен при контактировании с раствором-расплавом, обеспечивающим осаждение слоев любого состава изопериодического разреза, и для подавления растворения необходимо значительное переохлаждение системы. Обнаруженные закономерности в поведении твердой фазы подтверждаются рядом экспериментальных данных [169, 170].

Согласно теоретическим оценкам, подобным же образом должны вести себя подложки $GaSb$ и $InAs$ при получении изопериодичных гетеропереходов с активными слоями из твердых растворов антимонидного ряда.

Картина межфазного взаимодействия существенно усложняется, если твердый раствор, равновесный насыщенной жидкой фазе, неизопериодичен подложке. Упругие напряжения в переходном слое смещают температуру ликвидуса, вследствие чего исходная жидкая фаза, состав которой отвечает поверхности ликвидуса, оказывается ненасыщенной относительно когерентной растворимости. Для учета упругих напряжений в кристаллизуемой фазе необходимо использовать уравнения когерентной диаграммы состояния. При этом термодинамический анализ устойчивости подложки по изложенной выше схеме будет иметь смысл лишь в том случае, если концентрации компонентов в исходном растворе-расплаве $x_{\infty i}^l$ соответствуют когерентной растворимости.

Основной недостаток рассмотренной феноменологической модели состоит в том, что она не учитывает кинетики перехода системы из одного состояния в другое. И хотя на практике критерий (5.1)

выполняется достаточно точно, т. е. правильно указывает направление процессов в гетерогенных системах, тем не менее остается неясным, почему одни подложки катастрофически разрушаются даже при контакте с пересыщенной жидкой фазой, а другие ведут себя устойчиво и при отсутствии пересыщения. Действительно, даже при $\eta < 0$ параметру N_G соответствует толщина кристаллизуемого слоя $h = N_G \cdot L$, где N_G — высота расплава. Задавая типичные значения $N_G = 10^{-5}$, $L = 0,5$ см, получим $h \approx 50$ нм. Это достаточно толстый слой, способный полностью изолировать подложку от массообмена с жидкой средой. Отмеченное противоречие можно устранить, если предположить, что развитие неустойчивости связано с нарушением планарности границы раздела в ходе межфазного взаимодействия. По-видимому, процессы растворения и кристаллизации твердой фазы происходят одновременно, но локализуются в различных участках подложки. Экспериментальные данные, представленные в п. 5.7, дают основание для такого предположения.

Если же игнорировать образование сложного микрорельефа на границе раздела при взаимодействии неравновесных фаз, то следует признать, что единственной причиной непрерывного смещения межфазной границы в сторону подложки может быть опережающая твердофазная диффузия компонентов через разделительный слой равновесного твердого раствора (см. уравнение (4.8)). Однако коэффициенты диффузии компонентов, при которых удастся согласовать экспериментальные и расчетные данные по скорости смещения границы раздела, оказываются в этом случае необычайно велики ($D_i^S \gg 10^{-12}$ см²/с). Более того, их численное значение существенно зависит от скорости смещения межфазной границы [119], чему трудно дать удовлетворительное физическое объяснение.

5.3.

РЕЛАКСАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ С ФОРМИРОВАНИЕМ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

При неравновесном контакте раствора-расплава с подложкой за счет процессов адсорбции и растворения в пограничной области образуются твердый и жидкий растворы, составы которых соответствуют условию фазового равновесия. Скорость начального этапа

гетерогенного взаимодействия ограничивается кинетическими явлениями на поверхности раздела. Однако длительность этого этапа, как правило, весьма незначительна, поскольку межфазный массообмен сглаживает градиенты концентраций компонентов вблизи границы раздела и затормаживает массоперенос внутри каждой фазы. Поэтому вблизи межфазной границы быстро достигаются квазистатические условия, когда скорость взаимодействия лимитируется диффузией или конвекцией в объеме жидкой фазы.

Если периоды решеток подложки и твердого раствора, равновесного жидкой фазе, не совпадают, то в переходном слое возникают упругие напряжения, которые увеличивают свободную энергию твердой фазы и смещают фазовые равновесия. В этом случае пограничные концентрации взаимодействующих фаз связаны между собой уравнениями когерентной диаграммы состояния, причем в метастабильном равновесии с упруго деформированной твердой фазой может находиться лишь пересыщенный раствор-расплав. Толщина переходного слоя на разных стадиях взаимодействия составляет от десятков до сотен нанометров. Поэтому можно ожидать сохранения когерентности гетерограницы подложка — слой даже при большом дилатационном несоответствии решеток. Отсюда следует, что пересыщение метастабильной жидкой фазы, определяемое условиями когерентной растворимости, может быть весьма существенным.

Для экспериментального подтверждения изложенных соображений исследовали растворимость подложек GaP в расплавах $(GaPAs)^I$ и $(GaInP)^I$ при достаточно широком изменении концентрации исходных компонентов. Время изотермического насыщения варьировали в пределах от 30 до 45 мин при высоте столба расплава порядка 4–6 мм. Состав конечной жидкой фазы определяли по изменению массы подложки до и после контактирования с расплавом. Методические особенности эксперимента подробно изложены в работах [107, 173]. Принципиальным моментом являлась необходимость полного удаления расплава с подложки по окончании экспонирования, что достигалось тщательной подгонкой деталей графитовых кассет пенального типа и высокой очисткой водорода. При обработке экспериментальных данных необходимо учитывать возможности испарения летучих компонентов из жидкой фазы (прежде всего, фосфора). Однако оценки показывают, что в рассматриваемых случаях этот фактор не играл существенной роли. В выбранных температурных режимах при обычных для эпитаксии потоках водо-

рода (несколько литров в час) изменение состава жидкой фазы за счет испарения компонентов за время 1–2 ч не превышало 1% по отношению к начальной загрузке. В ряде случаев для ускорения массопереноса и наступления стабильного состояния гетерогенной системы производили механическое перемешивание расплава с помощью графитовой лопастной мешалки.

Результаты экспериментов систематизированы на рисунках 5.3.1 и 5.3.2.

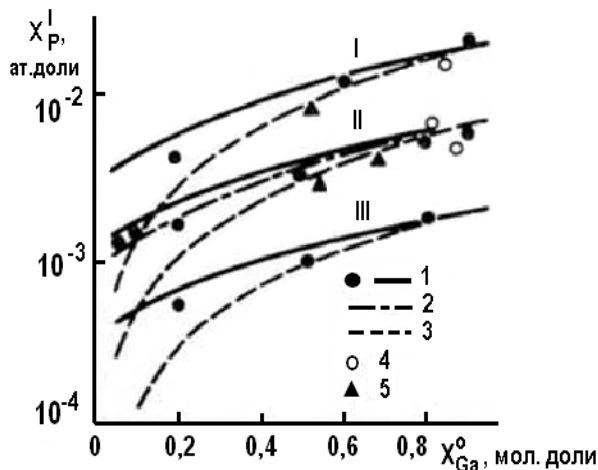


Рис. 5.3.1 — Растворимость подложек GaP в жидкой фазе $Ga-As$ при 1273 (I), 1173 (II) и 1073 (III) К. Состав исходной жидкой фазы выражен через состав твердого раствора, равновесного насыщенной жидкой фазе $Ga-P-As$:

- I — расчет и экспериментальные данные [106] по когерентной растворимости GaP (ориентации подложки (111)В);
- 2 — расчет когерентной растворимости GaP при кристаллографической ориентации подложки в плоскости (100);
- 3 — расчет равновесной диаграммы состояния системы $Ga-P-As$; 4, 5 — экспериментальные данные по равновесной диаграмме состояния [25] и [171] соответственно.

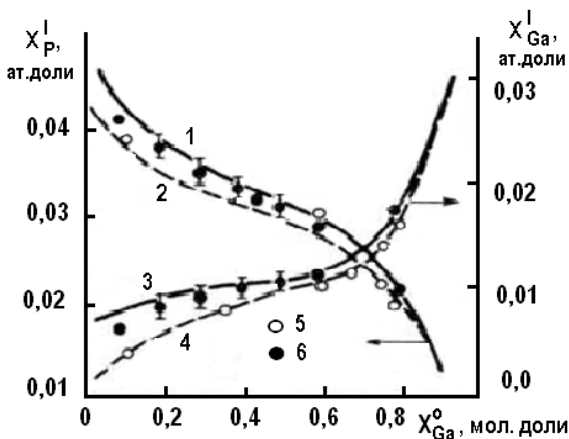


Рис. 5.3.2 — Растворимость подложек GaP (111)A в жидкой фазе $In-P$ с различным исходным содержанием фосфора при 1073 К.

Состав насыщенной жидкой фазы $Ga-In-P$ выражен через состав равновесного с ней твердого раствора:

- 1, 3 — расчет по уравнениям когерентной диаграммы состояния;
- 2, 4 — расчет по уравнениям равновесной диаграммы состояния;
- 5, 6 — экспериментальные данные [172] по равновесной и когерентной растворимости соответственно.

Там же для сравнения приведены наиболее достоверные данные по ликвидусам рассматриваемых систем. Как и ранее, для удобства анализа состав исходной жидкой фазы выражен с помощью уравнений (1.3.10) и (4.11) через состав x_0 равновесного твердого раствора. Подобное представление является правомерным, поскольку в ходе эксперимента число молей $GaAs$ в системе $(GaPAs)^I$ и InP в расплаве $(GaInP)^I$ остается неизменным. Характеристика расплава с помощью равновесного твердого раствора позволяет анализировать изменение составов контактирующих фаз в двухмерной координатной системе и не обращаться к многомерным отображениям диаграмм состояния, в которых картину взаимодействия фаз изобразить весьма трудно.

Как видно из рисунков 5.3.1 и 5.3.2, экспериментальные точки по растворимости не укладываются на равновесную кривую ликвидуса, причем наблюдаемое различие не может быть объяснено по-

грешностью в термодинамическом описании гетерогенной системы, поскольку проявляются определенные закономерности в положении экспериментальных точек при изменении состава исходного расплава. На рисунке 5.3.1 показано несоответствие периодов решеток равновесного твердого раствора и подложки. Можно заметить усиление смещения фазовых равновесий по мере возрастания $\Delta a/a_2$, т. е. по мере увеличения упругих деформаций на межфазной границе. Аналогичная ситуация имеет место и в системе $(GaInP)_x/GaP$.

Всю совокупность экспериментальных данных можно удовлетворительно описать с помощью модели полного перемешивания жидкой фазы и уравнений когерентной диаграммы состояния. Необходимо подчеркнуть, что если состав исходного расплава соответствовал $x_0 < 0,5$, то релаксация системы к равновесному состоянию обычно заканчивалась появлением новой фазы, о чем подробно рассказано ниже. В этих случаях для определения истинного количества растворившегося GaP закристаллизовавшуюся фазу удаляли методами селективного химического травления [174]. Подобная процедура не вносит значительной погрешности в определение когерентной растворимости вследствие сильного различия в составе и химических свойствах подложки и образующегося слоя твердого раствора.

Решающим аргументом в пользу модели когерентной релаксации гетерогенной системы является регистрация пересыщения раствора-расплава, сформировавшегося за счет взаимодействия с неравновесной подложкой. Достоверность результатов при проведении подобных исследований зависит от целого ряда методических особенностей эксперимента. Важнейшее значение придается фиксации насыщенного состояния жидкой фазы. Это можно сделать различными способами. Например, насыщенный раствор-расплав получается после осаждения равновесной ему твердой фазы в изотермическом режиме. Однако состав жидкой фазы, сформированной таким способом, известен недостаточно точно вследствие частичного выделения растворенного вещества в кристаллизируемую фазу.

Более надежные и воспроизводимые результаты можно получить в том случае, если для регистрации насыщения использовать метод прямого визуального наблюдения [175]. С этой целью исходные навески подвергают длительному гомогенизирующему отжигу вплоть до полного растворения всех компонентов, после чего быстрым охлаждением добиваются образования зародышей новой фазы

на поверхности расплава. Далее осуществляют медленное нагревание системы вплоть до полного растворения образовавшихся зародышей. Температуру, при которой исчезают последние кристаллиты, принимают за температуру ликвидуса. На точность ее определения влияют такие факторы, как наличие неконтролируемых примесей в расплаве, скорость нагревания системы, погрешность в градуировке термопар и т. п. Однако измерения контактного пересыщения относятся к одному и тому же раствору-расплаву до и после его взаимодействия с подложкой. Если эти измерения проводятся в одном цикле, то упомянутые погрешности вследствие их компенсации оказываются незначительными.

На рисунке 5.3.3 показано изменение температуры ликвидуса жидкой фазы ($GaInP$)^l после ее взаимодействия с подложкой из фосфида галлия.

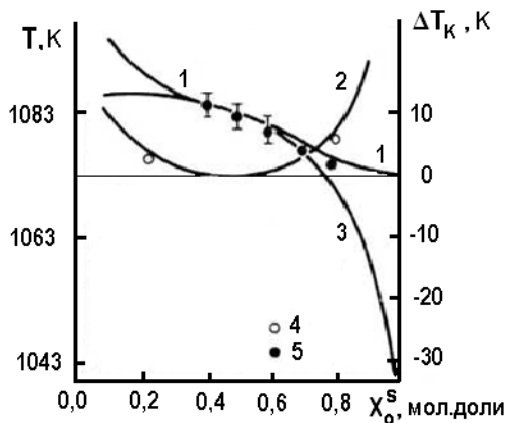


Рис. 5.3.3 — Смещение температуры ликвидуса после контактирования насыщенного раствора-расплава $Ga-In-P$ с подложками бинарных соединений. Состав исходной жидкой фазы выражен через равновесный с ней твердый раствор:
 1 — подложка GaP (111)A; 2 — подложка $GaAs$ (111)A;
 3 — эффективное пересыщение жидкой фазы $Ga-In-P$ по отношению к подложке $GaAs$ (111) после предварительного изотермического контактирования исходного расплава с подложкой GaP (111) при $T = 1073$ К;
 4, 5 — экспериментальные данные [173].

Расчетные значения контактного пересыщения (кривая 1), характеризующего переохлаждением ΔT_k , определяли решением уравнений равновесной и когерентной диаграмм состояния, принимая за исходные данные концентрации компонентов в жидкой фазе до и после контакта с подложкой соответственно.

Результаты модельного расчета, основанного на представлениях о когерентной растворимости, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными по изотермическому пересыщению жидкой фазы. Таким образом, экспериментально и теоретически показано, что релаксация гетерогенной системы, возмущаемой неравновесным контактом жидкой и твердой фаз, может происходить путем частичного подрастворения подложки и формирования устойчивого пересыщения. Однако рассмотренный механизм релаксации реализуется лишь в тех системах, в которых межфазная граница удовлетворяет критерию термодинамической устойчивости, определяемого соотношением (5.1) [172, 173].

Важно отметить, что рассмотренный эффект межфазного взаимодействия является анизотропным, т. е. состав раствора-расплава, отвечающий состоянию метастабильного равновесия, зависит от ориентации подложки, используемой для формирования насыщенной жидкой фазы. Количественная оценка влияния анизотропии на смещение изотерм ликвидуса дана на рисунке 5.3.1 (кривая 2). При одном и том же рассогласовании периодов решеток переходного слоя и подложки упругая энергия когерентно сопряженной фазы будет более высокой в случае ориентации гетерограницы в плоскости (111), чем в плоскости (100). Это непосредственно вытекает из выражений из п. 3.2 для упругой энергии анизотропной среды. Увеличение вклада упругой энергии в общий энергетический баланс системы обуславливает более высокое пересыщение жидкой фазы в состоянии метастабильного равновесия.

Рассмотренная модель когерентной растворимости позволяет понять ориентационные эффекты и в многокомпонентных системах, в частности, зависимость растворимости фосфора в жидкой фазе *Ga-In-As* от ориентации подложки *InP*, из которой осуществляют насыщение раствора-расплава [176].

Упругие напряжения на межфазной границе влияют не только на увеличение растворимости материала подложки, но и на смещение изотерм солидуса. На рисунке 5.3.4 показана расчетная зависимость состава упруго-деформированного слоя твердого раствора

$Ga_xIn_{1-x}P$, когерентно сопряженного с подложкой GaP , от состава жидкой фазы, косвенно характеризуемого параметром x_0 .

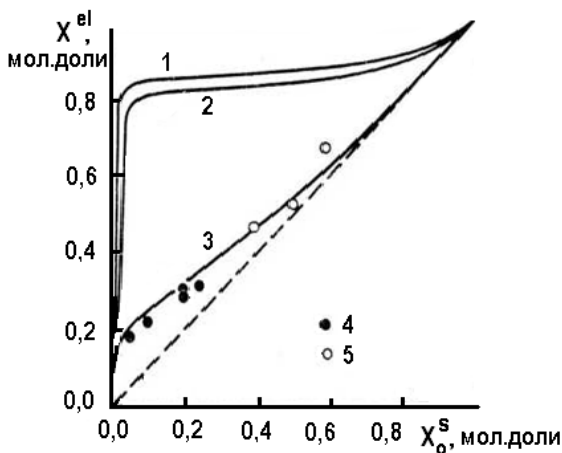


Рис. 5.3.4 — Кривые когерентного солидуса (1, 2) и состав релаксированного слоя (см. п. 5.4) для гетерогенной системы $(Ga-In-P)/GaP$ при температуре контакта $T = 1073$ К.

Состав исходной жидкой фазы выражен через равновесный твердый раствор:

1, 3, 4 — взаимодействие с подложкой GaP (111)А;

2, 5 — взаимодействие с подложкой GaP (100);

4, 5 — экспериментальные данные [172] по составу защитного слоя.

Обращает на себя внимание пологий ход когерентного солидуса в диапазоне составов $x_0 = 0,05-0,85$. По своей физической сущности этот факт отражает эффект стабилизации периода решетки при кристаллизации твердого раствора на подложке GaP . Отсюда следует важный в технологическом отношении вывод о трудностях получения когерентных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$, с мольным содержанием галлия $x^{el} < 0,8$ из-за сильной зависимости состава твердого раствора от концентрации компонентов в жидкой фазе. К этому следует добавить и большое несоответствие периодов решеток сопрягаемых материалов. О невозможности осаждения эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ с $x < 0,6$ на подложках GaP сообщается в работах [45, 188].

Аналогичные особенности имеют место и в системе $InAs_xSb_{1-x}/InAs$, которая также характеризуется весьма пологим когерентным солидусом. Поэтому на подложке $InAs$ трудно осадить слои твердого раствора с составом $x < 0,8$.

Результаты расчетов когерентной растворимости напоминают известный в термодинамике принцип Ле Шателье. Согласно этому принципу, любое внешнее воздействие, выводящее систему из термодинамического равновесия, вызывает в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия. В рассматриваемом случае внешним возмущением следует считать неравновесный контакт, а смещение состава когерентной фазы в сторону подложки уменьшает упругие деформации в переходном слое и снижает контактное пересыщение. Роль этого фактора особенно существенна в четверных системах, где имеется больше степеней свободы для трансформации поверхности солидуса.

5.4. РЕЛАКСАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ НОВОЙ ФАЗЫ

Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что в целом ряде случаев изотермическое взаимодействие насыщенного (или даже ненасыщенного) раствора-расплава с неравновесной подложкой заканчивается образованием на поверхности последней центров новой фазы или достаточно толстого защитного слоя твердого раствора, который надежно изолирует подложку от дальнейшего взаимодействия с жидкой средой [104, 107]. Подобный механизм релаксации межфазной границы жидкость — твердое характерен для тех гетерогенных систем, в которых различие в периодах решеток подложки и твердого раствора, равновесного жидкой фазе, достаточно велико (единицы процентов). Для изучения кинетических особенностей фазовой релаксации и выявления основных факторов, определяющих этот процесс, авторы выбрали систему $(Al, Ga, P, As)^L/GaP$, обладающую устойчивой границей раздела и позволяющую в широких пределах варьировать начальные условия эксперимента. К тому же ее термодинамические и структурные параметры известны достаточно хорошо.

В обсуждаемых опытах насыщенную жидкую фазу (Al , Ga , P , As)^L формировали при 900°C путем растворения подложки-источника из GaP с кристаллографической ориентацией (111)В в исходном растворе-расплаве (Al , Ga , As)^L, состав которого по количеству алюминия и мышьяка соответствовал теоретическим данным, полученным при решении уравнений гетерогенного равновесия четырехкомпонентной системы (см. гл. 1) для задаваемых значений x_0 и y_0 .

Иными словами, недостающий для насыщения фосфор вводился в исходный расплав только за счет растворения вспомогательной подложки. После изотермической выдержки в течение 20 мин насыщенную жидкую фазу (Al , Ga , P , As)^L совмещали со второй (рабочей) GaP подложкой той же ориентации. Отметим, что в условиях эксперимента время, необходимое для насыщения раствора-расплава, расположенного над подложкой, благодаря конвективному массопереносу оказывалось достаточно малым и обычно не превышало 5 мин (при высоте столба жидкой фазы около 4 мм).

Во всех экспериментах с жидкой фазой, которая равновесна твердому раствору с параметрами $x_0 = 0,2$ и $y_0 < 0,5$, после 15 мин изотермического взаимодействия на рабочих подложках обнаруживали достаточно толстый защитный слой твердого раствора. Его толщина возрастала по мере увеличения рассогласования периодов решеток подложки и твердого раствора, равновесного начальной жидкой фазе (т. е. с увеличением содержания мышьяка в исходном растворе-расплаве). Осаждения новой фазы не наблюдали, если расчетное несоответствие решеток $\Delta a_0/a_0$ было менее 1%.

Удаление выросшего слоя в селективном травителе позволило выявить первоначальное смещение границы раздела в глубь подложки. Глубина этого смещения также возрастала с увеличением расчетного рассогласования периодов решеток материалов контактной пары. На вспомогательной подложке, из которой проводили насыщение фосфором, также шло образование защитного слоя, причем по морфологии и структурному совершенству он не уступал слоям, осажденным на рабочих подложках.

На рисунке 5.4.1 представлены экспериментальные данные по кинетике межфазного взаимодействия. Во всех рассматриваемых случаях при временах контакта менее 5 с имело место только избыточное по отношению к ликвидусу подрастворение подложки, т. е. начальный этап релаксации всегда был связан с формированием пересыщения жидкой фазы. Большая часть экспериментов проводи-

лась с жидкой фазой, равновесной твердому раствору $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$. В этих случаях при временах экспозиции свыше 5 с на подложке наблюдали появление зародышей новой фазы в виде островков правильной геометрической формы, упорядоченно расположенных один относительно другого (рис. 5.4.2). Количество зародышей и их размеры быстро увеличивались по мере развития процесса релаксации. После 15 с контакта поверхность подложки более чем наполовину покрывалась зародышами новой фазы. Далее происходила коалесценция островков и образование сплошного защитного слоя. Его толщина быстро возрастала в последующие 1–2 мин и практически не изменялась при увеличении времени контактирования. Глубина растворения несколько возрастала с увеличением содержания алюминия в исходной жидкой фазе.

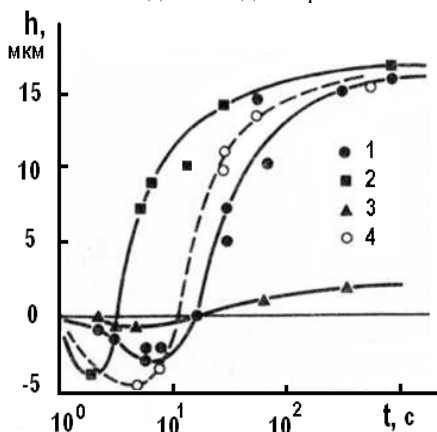


Рис. 5.4.1 — Кинетика гетерогенного взаимодействия в системе $(Al, Ga, P, As)/GaP$ при 1173 К: 1, 2 — жидкая фаза равновесна твердому раствору $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$; 3 — $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,5}As_{0,5}$; 4 — $Al_{0,4}Ga_{0,6}P_{0,2}As_{0,8}$; 1, 3, 4 — взаимодействие с подложкой GaP (111); 2 — с подложкой GaP (100) [1].

Вместе с тем длительность обеих стадий релаксации заметно сокращалась, если использовали подложки GaP с кристаллографической ориентацией (100) [107].

Рентгенографические исследования показали, что период решетки образующейся твердой фазы не остается постоянным на разных стадиях процесса релаксации и существенно зависит от исход-

ного дилатационного несоответствия материалов формируемой гетероструктуры. С увеличением времени контакта наблюдалось повышение степени гомогенности нарастающего слоя, причем состав его приближался к расчетному исходному составу равновесной твердой фазы.

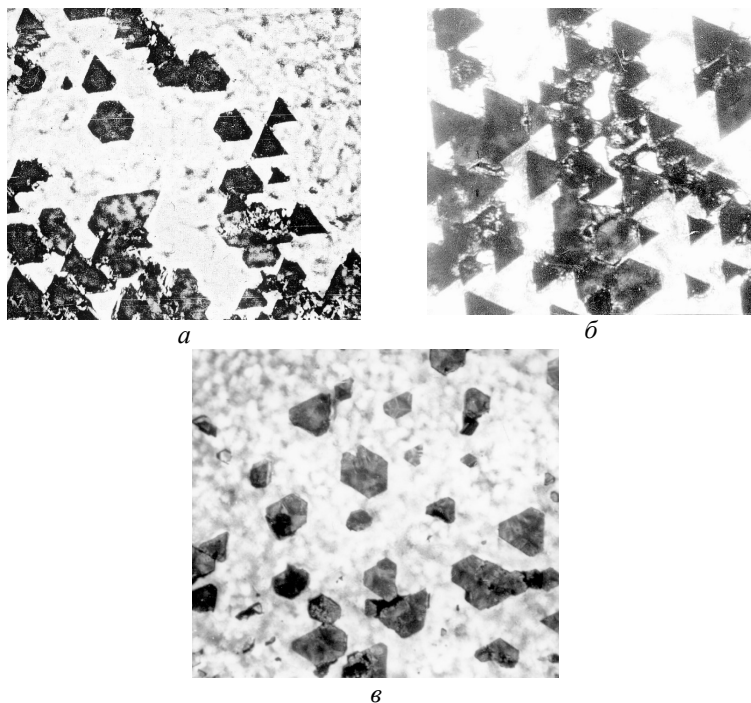


Рис. 5.4.2 — Микроструктуры, иллюстрирующие образование центров новой фазы при изотермическом взаимодействии подложек GaP (111) с жидкой фазой $Al-Ga-P-As$ при $T = 1173$ К: $a, б$ — жидкая фаза равновесна твердому раствору $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$ после контактирования с подложкой в течение 7 и 30 с соответственно; $в$ — жидкая фаза равновесна твердому раствору $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,5}As_{0,5}$ после контакта в течение 15 мин [1].

На рисунке 5.4.3 представлены фрагменты дифрактограмм защитного слоя, образовавшегося после 15 с и 15 мин контакта рабочей подложки из GaP с жидкой фазой, равновесной твердому раствору расчетного состава $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$. Дополнительные исследования показали, что форма кривой 2 на рисунке 5.4.3, а следовательно, и состав защитного слоя практически стабилизируются после 60 с контакта.

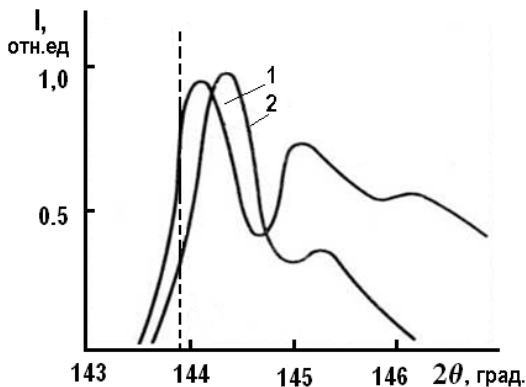


Рис. 5.4.3 — Рентгенодифрактограмма защитного слоя на рабочей подложке GaP (111): 1 — $\tau = 15$ с; 2 — $\tau = 15$ мин; пунктирная линия — угол дифракции, отвечающий равновесному твердому раствору [1].

Иной вид имеют дифрактограммы зарождающейся твердой фазы в том случае, когда на подложке не образуется сплошного защитного слоя даже при длительном взаимодействии (например, контактирование насыщенной жидкой фазы, соответствующей твердому раствору $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,5}As_{0,5}$, с подложкой GaP). В этих условиях вследствие малого дилатационного рассогласования решеток переходного слоя и подложки пересыщение раствора-расплава не достигает критической величины по всему объему. Наличие структурных неоднородностей и дислокаций в подложке приводит к локальным флуктуациям контактного пересыщения на границе раздела фаз. Следствием этого являются вариации состава и периодов решетки центров новой фазы (рис. 5.4.4), образующихся по всей площади рабочей подложки. Существенно отметить, что расстояние между каждой парой рефлексов на дифрактограммах, представленных на

рисунке 5.4.4 для двух различных участков поверхности подложки, соответствует различию в периодах решеток когерентной и равновесной фаз.

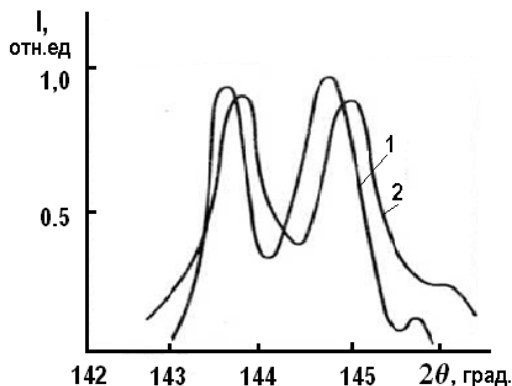


Рис. 5.4.4 — Рентгенодифрактограмма защитного слоя на рабочей подложке GaP (111) при отсутствии сплошного защитного слоя (кривые 1 и 2 соответствуют различным областям подложки) [1].

При исследовании характера релаксации межфазной границы расплава, равновесного твердой фазе $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$ с подложкой из GaP обнаружили, что толщина защитного слоя зависит не только от времени контакта, но и от положения подложки относительно расплава. Если подложка находилась над расплавом, толщина защитного слоя оказывалась в 3–5 раз меньше, чем в случае расположения подложки под расплавом, когда в процессе ее подрастворения возникал интенсивный массоперенос за счет гравитационной конвекции, что способствовало созданию пересыщения по всему объему жидкой фазы. В отличие от этого при кратковременном подрастворении подложки, находящейся в верхней части расплава, пересыщение формируется, видимо, лишь вблизи границы раздела фаз. При таких условиях взаимодействием лимитирующим фактором становится диффузионный отвод вещества вглубь раствора-расплава. Таким образом, при нижнем положении подложки в образовании защитного слоя принимает участие весь объем расплава, а при верхнем — лишь часть его, ограниченная диффузионной зоной.

Эксперименты показывают, что при последовательном совмещении подложек GaP с одной и той же жидкой фазой в изотермическом режиме на каждой из них образуется защитный слой примерно одинаковой толщины и монотонным уменьшением периода решетки при переходе от первой подложки к последующим. Релаксация положения межфазной границы, сопровождающаяся образованием защитного слоя на первой подложке, приводит гетерогенную систему к равновесному состоянию. Однако состав релаксированной жидкой фазы уже отличается от состава исходной фазы за счет обогащения ее компонентами подложки и обеднения элементами, которые уходят в защитный слой. При совмещении жидкой фазы со следующей подложкой процесс формирования защитного слоя повторяется, но из жидкой фазы другого состава и т. д. Результаты одного из экспериментов, выполненного при $T = 1173$ К с жидкой фазой, равновесной с $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 — Экспериментальные данные (при $T = 1173$ К с жидкой фазой, равновесной с $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{0,2}As_{0,8}$) [177]

Номер подложки	1	2	3	4
$a_{\text{эксп}}$	0,56048	0,56004	0,55995	0,55951
$a_{\text{расч}}$	0,56029	0,55987	0,55977	0,55932

Расчетные значения периода решетки осаждаемых слоев, найденные с помощью модели полного перемешивания жидкой фазы, отлично согласуются с экспериментальными данными [177].

Существенное влияние на характер взаимодействия оказывает температура. С понижением температуры время образования защитного слоя существенно возрастает, и в предельном случае зародыши новой фазы вообще не возникают, т. е. гетерогенная система релаксирует лишь путем замедленного подрастворения подложки и перехода раствора-расплава в пересыщенное метастабильное состояние.

Система $(Al, Ga, P, As)^I/GaP$ не является исключением относительно рассмотренного механизма релаксации неравновесной границы раздела жидкое — твердое. Аналогичные закономерности проявляются в гетерогенных системах $(In, As, P)^I/InP$, $(Ga, As, Sb)^I/GaAs$, $(Ga, In, As)^I/GaAs$, $(Ga, In, P)^I/GaP$ и др. [108]. На рисунке 5.6.1 показано изменение состава зародышей новой фазы, образующихся при релаксации системы $(Ga, In, P)^I/GaP$, в зависимости от состава жид-

кой фазы, выраженной через равновесный твердый раствор. Чем беднее исходный расплав по содержанию галлия, тем большую роль играют упругие напряжения на межфазной границе и значительнее начальное подрастворение подложки. Поэтому с уменьшением концентрации галлия в расплаве сильнее проявляются различия в составах релаксированной фазы и равновесного твердого раствора.

Следует отметить, что если твердый раствор, образующийся на границе раздела жидкой и твердой фаз, обладает пониженной термодинамической устойчивостью, т. е. сильно отклоняется от идеальности, то в этом случае вследствие сильного эффекта стабилизации периода решетки не достигается высокого пересыщения раствора-расплава. В условиях слабого пересыщения затрудняется формирование сплошного защитного слоя на заключительном этапе релаксации, который протекает путем выделения отдельных островков. В этом, в частности, проявляется существенное различие в характере релаксации гетерогенных систем $(Ga, In, P)/GaP$ и $(Ga, As, P)/GaP$.

5.5.

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ

Как уже отмечалось, при неравновесном контакте между жидкой и твердой фазами на поверхности подложки образуется сравнительно тонкий переходный слой твердого раствора. Фактически приповерхностная область подложки представляет собой гетероструктуру, деформированное состояние которой обычно и определяет характер релаксации гетерогенной системы в метастабильное или стабильное состояние.

Толщина переходного слоя существенно зависит от времени контактирования фаз и скорости смещения межфазной границы. Растворение подложки, стимулированное упругими напряжениями в переходном слое, замедляется по мере формирования пересыщения раствора-расплава и выравнивания химических потенциалов компонентов по обе стороны от границы раздела. При этом возрастает роль адсорбции и увеличивается средняя толщина переходного слоя. Результаты исследования когерентной растворимости дают основания полагать, что на начальном этапе взаимодействия переходный

слой формируется по механизму псевдоморфизма, т. е. в нем возникают упругие напряжения.

Как только толщина переходного слоя достигнет критического значения, в пограничной области создаются условия для развития пластической деформации, которая в конечном итоге должна привести к частичной или полной релаксации упругих напряжений на межфазной границе. Ограниченная скорость пластического течения, т. е. зарождения и перемещения дислокаций, может быть причиной повышенных напряжений в тонких поверхностных пленках. Непрерывное растворение и обновление пограничного слоя является помехой пластической деформации упруго-напряженной твердой фазы.

Сетки дислокаций несоответствия не образуются при пониженной температуре контакта. В этом случае релаксация межфазной границы даже при значительном рассогласовании решеток материалов гетеропары заканчивается формированием устойчивого пересыщения жидкой фазы, т. е. гетерогенная система переходит в метастабильное состояние. Если же температура достаточно велика, чтобы активировать процесс размножения дислокаций на гетерогранице, то в переходном слое с закритической толщиной возможен срыв когерентности, который сопровождается некоторым уменьшением избыточной энергии твердой фазы. Равновесное значение остаточной упругой деформации в слое уменьшается с ростом его толщины.

Пластическая деформация также требует определенных энергетических затрат, определяемых формулой (3.3.5). Тем не менее в достаточно толстых слоях полная релаксация упругих напряжений может понизить упругую энергию твердой фазы в несколько раз. Например, для рассогласования решеток $f = 10^{-2}$ при толщине слоя $h = 100$ нм расчет по формулам (3.3.5) и (3.3.6) дает отношение $g^{\text{el}}(f)/g_D(f) \sim 5,6$, т. е. энергетический выигрыш за счет перехода гетероструктуры в некогерентное состояние оказывается значительным. При этом часть упругой энергии превращается в энергию дислокаций, а другая ее доля идет на работу, совершаемую кристаллической решеткой при расширении или сжатии объема твердой фазы после снятия упругих напряжений.

Изменение состояния твердой фазы при нарушении когерентности гетерограницы иллюстрируется рисунком 5.5.1. Как следует из выражений из п. 3.3, упругая энергия G^{el} квадратично возрастает с увеличением деформации в переходном слое, а энергия дислокаций,

наоборот, уменьшается. В расчете на 1 моль эта энергия определяется соотношением

$$G_G(\epsilon_r) = \frac{g_D V_0}{h} = (f - \epsilon_r) \frac{\lambda_G b V_0 (1 - \cos^2 \phi)}{2\pi(1 - \nu)h \cdot \sin \phi \cdot \cos \theta} \cdot \left(\ln \frac{h}{b \cdot \sin \theta} + 1 \right), \quad (5.5)$$

т. е. крутизна зависимости падает с увеличением толщины пленки. При небольших толщинах слоев минимуму суммарной энергии деформации $G_T = G^{el} + G_D$ соответствует состояние с относительно высокой остаточной упругой деформацией ϵ_r . Поэтому энергоемкость твердой фазы изменяется незначительно по сравнению с энергией когерентного слоя. Если же толщина слоя $h \ll h_c$, то пластическая деформация может привести гетероструктуру к состоянию, в котором остаточная упругая деформация практически равна нулю. В этом случае вклад энергии дислокаций в суммарную избыточную энергию G^{ex} твердой фазы становится незначительным.

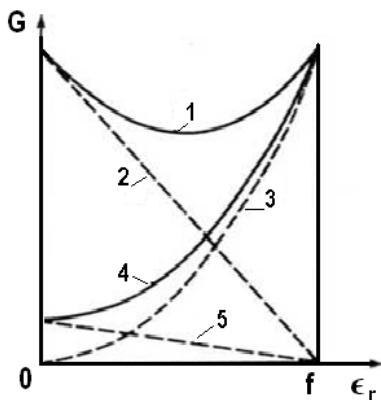


Рис. 5.5.1 — Зависимость энергетического состояния пластически деформированных слоев различной толщины от остаточной упругой деформации в гетероструктуре ($h_2 \gg h_1$):
1 — $G_T(h_1)$; 2 — $G_D(h_1)$; 3 — G^{el} ; 4 — $G_T(h_2)$; 5 — $G_D(h_2)$ [1].

Уменьшение свободной энергии твердого раствора приводит, в свою очередь, к созданию эффективного пересыщения в пограничной области жидкой фазы по отношению к некогерентной границе раздела. Благодаря этому останавливается процесс растворения и начинается кристаллизация твердого раствора. По мере увеличения толщины кристаллизующегося слоя завершаются процессы пластиче-

ской деформации на гетерогранице с подложкой, исчезают упругие напряжения, еще более ослабляется вклад дислокаций в энергетику на межфазной границе. Таким образом, в результате релаксации упругих напряжений гетерогенная система переходит в состояние, близкое к состоянию термодинамического равновесия.

Оценка критической толщины когерентного переходного слоя по уравнению (3.3.8) для рассогласования периодов решеток $f = 0,01$ дает значения h_c порядка 10–20 нм, что существенно меньше экспериментально наблюдаемых толщин переходного слоя. Поэтому предположение о возможности пластической релаксации поверхностного слоя гетероструктуры является вполне обоснованным.

Если пересыщение раствора-расплава достаточно велико, то образование центров новой фазы может происходить путем выделения на поверхности трехмерных зародышей. В этом случае дислокации несоответствия могут вводиться под отдельный островок при условии, что его размеры превысят некоторые критические значения [178]. Выделение зародышей новой фазы вызывает перераспределение концентрации компонентов в расплаве вдоль границы раздела. Вокруг каждого центра образуется диффузионная область в жидкой фазе с пониженным пересыщением. При таком механизме релаксации дальнейшее развитие островков должно происходить за счет снятия пересыщения раствора-расплава и одновременного растворения тех участков структуры, где не произошло нарушения когерентности переходного слоя. Экспериментальные доказательства реальности рассмотренных процессов приведены в работе [108]. Растворение подложки прекращается, как только центры новой фазы смыкаются, образуя сплошной защитный слой. Конечный эффект релаксации и в этом случае оказывается неизменным — на границе раздела «жидкость — твердое» устанавливается термодинамическое равновесие.

Теоретический анализ релаксации напряжений в пленке со структурой сфалерита для различных систем скольжения дислокаций показывает, что пластическая деформация наиболее затруднена при ориентации слоя в плоскости $\{111\}$. Поэтому здесь можно ожидать более замедленную пластическую деформацию и наибольшую продолжительность релаксации межфазной границы, т. е. наибольшую задержку по времени от начала контакта подложка — расплав до окончания растворения подложки и смены направления движения межфазной границы. Это и подтверждается экспериментальными

исследованиями, результаты которых показаны на рисунке 5.4.1. К этому следует добавить, что процессы массопереноса на поверхностях $\{111\}$ характеризуются более замедленной кинетикой, чем на поверхностях $\{100\}$.

При математическом описании релаксации гетерогенной системы со сменой направления движения межфазной границы целесообразно разбить весь процесс на два этапа в соответствии с моделью виртуальных переходов, показанной на рисунке 5.2.1. На первом этапе рассматривается только растворение подложки и формирование пересыщения жидкой фазы. При этом составы контактирующих фаз связаны уравнениями когерентной диаграммы состояния, определяющими смещение точки ликвидуса за счет упругих деформаций переходного слоя. Массоперенос компонентов через межфазную границу проще всего можно учесть с помощью модели полного перемешивания. В результате совместного решения уравнений когерентного равновесия и баланса масс на границе раздела можно найти состав пересыщенной жидкой фазы и глубину растворения подложки $\Delta t = N_s L$, где L — высота расплава. Отметим, что в данном случае N_s является реально определяемой величиной, а не задается произвольно в виде фактора возмущения, как это делалось при анализе термодинамической устойчивости подложек (см. п. 5.2).

На втором этапе моделируется изотермическая кристаллизация слоев из пересыщенной жидкой фазы, т. е. по найденным концентрациям компонентов в растворе-расплаве, сформировавшемся после первого этапа релаксации, вычисляются состав осаждаемого слоя и относительное молярное количество кристаллизующей фазы N_G . Поскольку кристаллизация инициируется релаксацией упругих напряжений в гетероструктуре, для определения состава слоев следует использовать уравнения равновесной диаграммы состояния. С помощью соотношения $h = N_G L$ можно определить конечную толщину защитного слоя.

На рисунке 5.5.2 приведены результаты анализа гетерогенного взаимодействия жидкой фазы $(Al, Ga, P, As)^I$, характеризуемой составом $(1 - y_0)$ равновесного с ней твердого раствора $Al_x Ga_{1-x} P_y As_{1-y}$ с подложкой GaP (III). Если учесть относительную простоту использованной модели релаксации, то совпадение расчетных и экспериментальных данных можно признать вполне удовлетворительным.

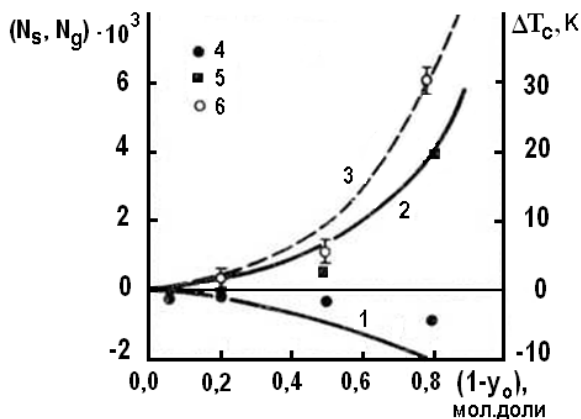


Рис. 5.5.2 — Закономерности релаксации межфазной границы в гетерогенной системе $(Al, Ga, P, As)/GaP$ (111) при 1173 К. Состав исходной жидкой фазы выражен через состав равновесного твердого раствора $Al_{0,2}Ga_{0,8}P_{y_1}As_{1-y_1}$: 1, 4 — растворение подложки; 2, 5 — осаждение слоя твердого раствора; 3, 6 — контактное пересыщение раствора-расплава; 4–6 — экспериментальные данные [107].

По известной глубине подрастворения подложки с помощью уравнений гетерогенного равновесия можно определить контактное пересыщение, которым ранее условились характеризовать равновесным переохлаждением жидкой фазы ΔT_K , т. е. переохлаждением, необходимым для установления метастабильного равновесия с напряженным твердым раствором. Для приближенной оценки ΔT_K можно использовать линейную аппроксимацию фазовой диаграммы:

$$\Delta T_K = N_S \Sigma \frac{\partial T}{\partial x_i^l} (x_{\infty i}^S - x_{O,i}^l),$$

где $\frac{\partial T}{\partial x_i^l}$ — производная от температуры ликвидуса по соответствующему компоненту (парциальная крутизна кривой ликвидуса); $x_{\infty i}^S$, $x_{O,i}^l$ — составы подложки и исходной жидкой фазы соответственно.

Как видно из рисунка 5.5.2, по мере увеличения содержания мышьяка в исходной жидкой фазе контактное пересыщение растет, и при взаимодействии подложки с расплавом, равновесным твердому раствору $Al_xGa_{1-x}P_{0,2}As_{0,8}$, расчетные значения ΔT_K оказываются столь большими, что превышают переохлаждения, необходимые для гомогенного зарождения кристаллизации. По-видимому, столь высокие пересыщения жидкой фазы не реализуются на практике, и образование защитного слоя начинается из раствора-расплава, состав которого не достиг когерентной растворимости. Этим объясняется некоторое расхождение экспериментальных и расчетных результатов по N_S и N_G , однако совпадение данных по составу релаксационных слоев оказывается очень хорошим, как это отмечалось в предыдущем параграфе.

Кроме вышеприведенных рассуждений, объяснения полученным результатам могут быть даны путем привлечения механизма роста пленок по Странскому — Крастанову [201], который представляет собой комбинацию послойного механизма роста Франка-Ван-дер-Мерве и островкового механизма Фольмера — Вебера. Отметим, что механизм Странского — Крастонова реализуется в гетероэпитаксиальных структурах при сильном рассогласовании параметров кристаллических решеток сопрягаемых фаз, что и соответствует нашему случаю, описанному в п. 5.5. Механизм Странского — Крастонова объясняет спонтанное образование трехмерных островков (рис. 5.4.2) нанометровых размеров на поверхности образовавшегося переходного слоя (рис. 5.1.1–5.1.3), когерентного подложке, который называют смачивающим слоем (у нас это переходной слой). Рост трехмерных островков приводит к снятию упругих напряжений в переходном когерентном слое из-за рассогласования решеток слоя и подложки. Трехмерные островки на поверхности смачивающего (переходного) слоя есть результат термодинамической релаксации когерентной упруго-напряженной пленки. Эта термодинамическая релаксация определяется в том числе и толщиной этой пленки, в которой по мере ее роста возрастает и упругая энергия в ней запасенная. При этом толщину так называемого смачивающего слоя, соответствующую началу формирования трехмерных островков называют первой критической толщиной. Вторая критическая толщина соответствует началу появления дислокаций несоответствия, которые обеспечивают релаксацию упругих напряжений. Можно сказать, что спонтанное образование трехмерных

островков в сильно рассогласованных структурах является начальной стадией гетероэпитаксиального роста, которая предшествует образованию дислокаций несоответствия.

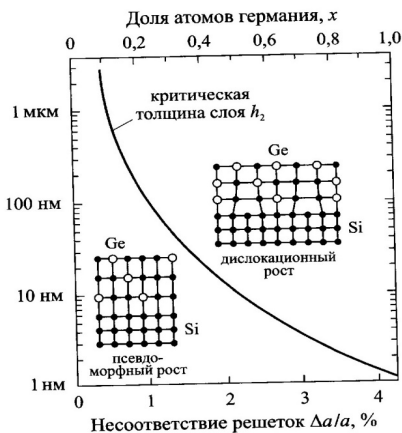


Рис. 5.5.3 — Зависимость второй критической толщины h_2 смачивающего слоя от несоответствия решеток $\Delta a/a$ для пленки Ge_xSi_{1-x} на подложке Si (100) [232].

Рисунок 5.5.3 иллюстрирует две стадии роста — когерентный — ниже кривой, и равновесный (релаксированный, дислокационный) — выше кривой для пленок Ge_xSi_{1-x} на подложке Si (100) методом МЛЭ [232]. Граница между указанными стадиями задается второй критической толщиной, которая определяется долей x атомов германия в растущей пленке Ge_xSi_{1-x} . Видно, что эта вторая критическая величина меняется на несколько порядков при изменении несоответствия решеток от долей % до максимального значения ($\Delta a/a = 4,2\%$ при $x = 1$) ($a_{Ge} = 5,66 \text{ \AA}$, $a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$). В [202] выявлен различный механизм зарождения и роста островков на подложках различной кристаллографической ориентации (100) и (111). На подложках (100) зарождение островков сопровождается уменьшением толщины смачивающего (переходного) слоя. А на поверхности (111) островки зарождаются и растут на смачивающем слое постоянной толщины. Можно предположить, что различие на порядок критических толщин переходных слоев (см. п. 3.3), ориентированных в плоскостях (100) и (111), приводит к тому, что в первом случае за-

рождение островков происходит из атомов самого смачивающего слоя, а во втором случае — из атомов адсорбированных на поверхности этого слоя. Движущей силой формирования объемных островков в первом случае является объемная упругая релаксация, которая ответственна за снижение упругой энергии в результате формирования объемных островков, по сравнению с упругой энергией когерентно-напряженного смачивающего (переходного) слоя. Такая ситуация возможна в случае, если выигрыш в свободной энергии за счет упругой релаксации механических напряжений в островках превышает энергетический вклад за счет увеличения площади их поверхности.

Термодинамическая модель процесса может быть представлена в виде системы, состоящей из подложки, смачивающего (переходного) слоя и ансамбля упруго-напряженных островков. Энергетический баланс включает, помимо объемной энергии островков, поверхностную энергию смачивающего слоя и упругую энергию, запасенную как в трехмерных островках, так и в смачивающем слое. Уравнение изобарного потенциала в этом случае при зародышеобразовании принимает вид

$$G = G_v + G^{el} + G_s.$$

Смачивающий слой выступает здесь как метастабильная конденсированная фаза, островки — новая фаза. Мерой метастабильности является толщина смачивающего слоя: чем она больше, тем энергетически более выгодно образование трехмерных островков. Процесс появления островков определяется конкуренцией между энергетически выгодными и невыгодными вкладами в свободную энергию системы: либо образуется устойчивый ансамбль когерентных трехмерных островков, либо стабильным оказывается смачивающий (переходной) слой.

5.6.

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При взаимодействии бинарной подложки с многокомпонентной жидкой фазой в определенном температурно-концентрационном диапазоне образуется пересыщенный раствор-расплав. Такое состояние гетерогенной системы может быть использовано для осаждения

слоев заданного состава в изотермических условиях. Осуществление подобного режима кристаллизации связано с управлением упругими деформациями в переходном слое так, чтобы на подложке, используемой в качестве затравки при кристаллизации, снималась хотя бы часть контактного пересыщения, формируемого при контакте жидкой фазы с подложкой-источником, из которой проводят насыщение. Последовательная смена подложек, взаимодействующих с расплавом, позволяет вывести жидкую фазу из метастабильного состояния.

Рассмотрим реализацию этого метода на примере получения твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$. Характерная особенность гетерогенной системы $(Ga, In, P)/GaP$ (111) заключается в том, что пересыщенное состояние раствора-расплава, обусловленное упругой деформацией переходного слоя на подложке, сохраняется метастабильным в достаточно широком интервале изменения концентраций исходных компонентов. Например, при $T = 1073$ К в метастабильном равновесии с подложкой GaP (111) может находиться жидкая фаза, равновесная твердому раствору $Ga_xIn_{1-x}P$, состав которого удовлетворяет условию $0,35 < x_0 < 1$.

Другим достоинством рассматриваемой системы является наличие области составов, в пределах которых период решетки твердого раствора близок к периоду решетки $GaAs$. Степень изотермического пересыщения и состав кристаллизующегося слоя являются функциями концентрации фосфора в исходной жидкой фазе, поскольку от этой концентрации зависит доля растворяющегося GaP , а значит и конечный состав расплава, а также упругие напряжения в переходном слое. Если состав жидкой фазы не соответствует твердому раствору, изопериодичному подложке-кристаллизатору, то в переходном слое на этой подложке также возникают упругие деформации, снижающие эффективное пересыщение раствора-расплава.

Термодинамический анализ гетерогенного взаимодействия $GaAs$ (111) с жидкой фазой (Ga, In, P) предварительно сформированной на подложке GaP (111), показал, что истинное пересыщение раствора-расплава по отношению к когерентно растущему слою может превышать 10 К (см. рис. 5.3.3). Такое значение ΔT_K указывает на то, что в гетерогенной системе устанавливается режим, близкий к типичным условиям кристаллизации методом ступенчатого охлаждения.

Как следует из рисунка 5.3.3, пересыщение жидкой фазы, равновесной твердым растворам с $x_0 = 0,4-0,6$, находится в пределах 7–11 К. Именно такая жидкая фаза и требуется для псевдоморфного роста слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ приблизительно изопериодичных $GaAs$.

Отрицательные значения ΔT_K характеризуют ненасыщенное состояние раствора-расплава по отношению к межфазной границе. В этом случае смещение эффективной температуры ликвидуса, обусловленное упругими деформациями в гетероструктуре $GaAs/Ga_xIn_{1-x}P$, превышает начальное контактное пересыщение, стимулированное деформационными искажениями на гетерогранице $GaP/Ga_xIn_{1-x}P$. Если жидкая фаза имеет состав, которому соответствует $x_0 < 0,35$, то при контакте с подложкой GaP (111) происходит образование центров новой твердой фазы и снятие пересыщения раствора-расплава [173] (см. рис. 5.3.4).

По своей физической сущности рассматриваемый метод изотермической эпитаксии является своеобразным аналогом метода ступенчатого охлаждения. Однако формирование пересыщения происходит путем изотермической релаксации гетерогенной системы в метастабильное состояние, которое, в свою очередь, релаксирует к равновесному при контактировании с подложкой, изопериодичной кристаллизуемому твердому раствору. Поэтому такой способ осаждения слоев можно назвать релаксационной эпитаксией.

Одновременное управление пересыщением и составом жидкой фазы путем изменения исходной концентрации фосфора уменьшает число термодинамических степеней свободы гетерогенной системы, что позволяет рассматривать релаксационную эпитаксию как простой и удобный способ жидкостной гетероэпитаксии твердых растворов. Однако для получения гетероструктур с заданными свойствами требуется тщательный предварительный расчет начальной загрузки. При этом для описания растворения подложки и формирования пересыщения раствора-расплава целесообразно использовать приближение полного перемешивания жидкой фазы, а при расчете скорости кристаллизации, толщины и состава осаждаемых слоев наиболее надежные результаты дает кинетическая модель диффузионно ограниченного роста. Естественно, что на обеих стадиях процесса составы взаимодействующих фаз должны удовлетворять уравнениям когерентной диаграммы состояния.

На рисунке 5.6.1 сопоставлены результаты расчетов с экспериментальными данными по составу эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$.

Как и следовало ожидать, экспериментальные точки хорошо согласуются с кривой когерентного солидуса и сильно отличаются от составов, определяемых равновесной диафрагмой состояния. Этот факт является отражением ярко выраженного эффекта стабилизации состава в рассматриваемой системе, причиной которого следует считать значительные отклонения от идеальности в термодинамическом поведении твердых растворов.

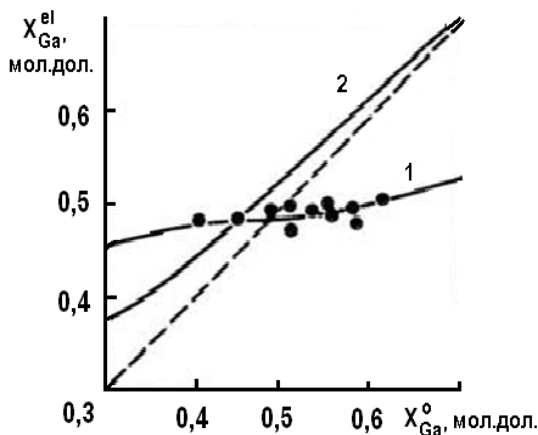


Рис. 5.6.1 — Зависимость состава эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$, осаждаемых на подложке $GaAs$ (111) при 1073 К, от состава исходной жидкой фазы (до ее контактирования с подложкой GaP).

Состав раствора-расплава выражен через равновесный твердый раствор: 1 — расчет в приближении когерентного сопряжения фаз; 2 — расчет в приближении термодинамического равновесия на поверхности роста (т. е. при отсутствии упругих напряжений); точки — экспериментальные данные [173].

Более точные сведения по режимам релаксационной эпитаксии систематизированы в таблице 5.2 [1].

Принципиальным моментом при реализации этого метода является выбор кристаллографической ориентации подложек, поскольку эффекты релаксации межфазной границы проявляют сильную анизотропию. Например, при контактировании расплава $(Ga, In, P)^l$ с подложкой GaP (100) образование центров новой фазы

происходит уже в том случае, если содержание фосфора в исходной жидкой фазе соответствует $x_0 < 0,6$. Поэтому возможности управления начальным пересыщением раствора-расплава и составом осаждаемых слоев существенно ограничиваются.

Таблица 5.2 — Экспериментальные и расчетные данные по релаксационной эпитаксии гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$ (111)А при $T = 1073$ К

Состав исходной жидкой фазы, ат. дол.		Равновесный твердый раствор x_0 , мол. дол.		Состав расплава после контакта с подложкой GaP (111)А, ат. дол.		Состав эпитаксиального слоя x , мол. дол.	
$x_{P,исх}^I$	$x_{In,исх}^I$		x_{Ga}^I	x_P^I	x_{In}^I	расчет	эксперимент
0,024	0,976	0,40	0,0088	0,0310	0,9602	0,496	0,504
0,022	0,978	0,45	0,0093	0,0300	0,9607	0,503	0,502
0,021	0,979	0,50	0,0098	0,0292	0,9610	0,511	0,506
0,020	0,980	0,55	0,0104	0,0283	0,9613	0,520	0,518
0,0177	0,9823	0,60	0,0111	0,0275	0,9614	0,530	0,525

На рисунке 5.6.2 приведены зависимости толщины эпитаксиального слоя твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$ осаждаемого на подложке $GaAs$ (111) за время $\tau = 3$ мин, от состава жидкой фазы, выраженного через равновесный твердый раствор x_0 . Уменьшение скорости роста с возрастанием содержания галлия в жидкой фазе объясняется уменьшением формируемого контактного пересыщения вследствие снижения упругих напряжений в гетероструктуре $Ga_xIn_{1-x}P/GaP$ на первой стадии изотермического процесса. Систематическое отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой обусловлено влиянием кинетических ограничений на поверхности роста. Как уже отмечалось, поверхностная кинетика играет заметную роль при кристаллизации слоев на плоскость граней {111}, однако влияние этого фактора не учитывается моделью диффузионно-ограниченного роста, предполагающей существование термодинамического или когерентного (т. е. метастабильного) равновесия на межфазной границе.

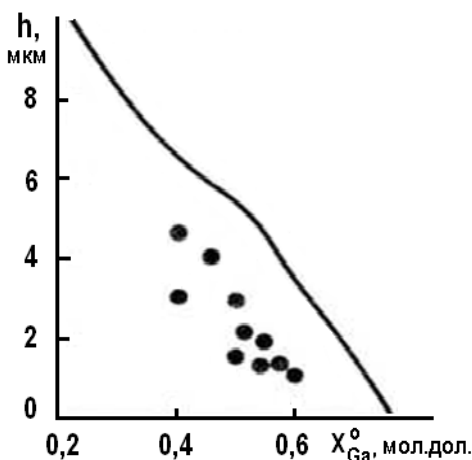


Рис. 5.6.2 — Зависимость толщины эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$, осаждаемых на подложке $GaAs$ (111) методом релаксационной эпитаксии при 1073 К, от состава исходной жидкой фазы, выраженного через равновесный твердый раствор ($t = 3$ мин); кривая — расчет в приближении диффузионно-ограниченного роста и когерентного сопряжения фаз; точки — экспериментальные данные [173].

На основе рассмотренных моделей гетерогенного взаимодействия сравним эффективность релаксационной эпитаксии и метода ступенчатого охлаждения при получении гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$. Напомним, что в методе ступенчатого охлаждения жидкая фаза формируется растворением тщательно взвешенных навесок исходных компонентов при температуре, которая заведомо выше точки ликвидуса. За критерий эффективности целесообразно выбрать чувствительность параметров гетероструктур к флуктуациям температуры роста и возможным ошибкам в дозировке компонентов. Такие сведения полезны при выборе технологического метода, обеспечивающего наивысшую воспроизводимость результатов в условиях массового производства.

Расчет производной $\partial(\Delta a/a)/\partial T_p$ показывает, что изменение периода решетки твердого раствора за счет флуктуаций температуры роста для обоих вариантов эпитаксии примерно одинаково. Однако

метод ступенчатого охлаждения очень чувствителен к задаваемой величине ΔT и для воспроизведения режимов эпитаксии необходимо либо каждый раз измерять температуру ликвидуса, либо обеспечить точное воспроизведение абсолютной температуры в реакторе, что требует строгой метрологической поверки термопар. В то же время при релаксационной эпитаксии конечный результат не очень критичен к абсолютной температуре, так как неточности в ее измерении практически не влияют на величину формируемого пересыщения. Гораздо важнее обеспечить постоянство температуры на всех стадиях процесса, что не представляет принципиальных технических сложностей.

Чтобы оценить последствия от ошибок в дозировке компонентов, в ходе расчета полагали, что неопределенность в фиксировании состава начальной жидкой фазы для обоих методов равна 5% по отношению к атомным долям компонентов. Процедура вычислений принципиально не отличалась от оценки температурного фактора $\partial(\Delta a/a)/\partial T_p$, но при этом предполагали изотермические условия эпитаксии. При изменении состава жидкой фазы в пределах принятой ошибки смещение периода решетки твердого раствора составляет 0,07% для метода ступенчатого охлаждения и всего 0,01% при изотермической релаксационной эпитаксии. Таким образом, имеются основания полагать, что метод релаксационной эпитаксии, если он может быть реализован для получения требуемых гетероструктур, обеспечивает более высокую воспроизводимость свойств осаждаемых слоев, чем традиционные способы жидкостной эпитаксии.

Рассмотренный механизм изотермической эпитаксии принципиально может проявляться не только при использовании подложек с различающимися периодами решеток, но и в том случае, когда обе подложки (источник и кристаллизатор) имеют одинаковый химический состав, но различные кристаллографические ориентации. Однако в последнем варианте эффективное пересыщение раствора-расплава оказывается сравнительно низким, к тому же возникают проблемы с получением изопериодических гетероструктур [179].

Аппаратурной разновидностью релаксационной эпитаксии является метод переноса в малом зазоре, ограниченном двумя подложками с различными периодами решеток [104]. Различие в когерентных растворимостях материалов подложек в начальной жидкой фазе приводит к формированию концентрационных градиентов по высоте расплава, что, в свою очередь, вызывает направленный массопере-

нос и кристаллизацию вещества на подложке, период решетки которой ближе к периоду решетки твердого раствора, равновесного насыщенного жидкой фазы. Подобный вариант эпитаксии является полной аналогией метода температурного градиента, хотя процесс протекает в изотермических условиях. Здесь также происходит непрерывный перенос вещества через жидкую фазу, благодаря чему появляется возможность осаждения достаточно толстых слоев. При правильном выборе состава начальной жидкой фазы этим методом удастся формировать гетероструктуры на основе твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$, GaP_xAs_{1-x} , $GaAs_xSb_{1-x}$ [108].

В заключение отметим, что релаксационная изотермическая эпитаксия может быть реализована и в отношении четверных систем, однако для этого требуется провести специальные исследования по определению областей составов жидкой фазы, в пределах которых сохраняется метастабильное состояние и не происходит выделения на подложке-источнике центров новой фазы.

5.7. ЭРОЗИЯ БИНАРНЫХ ПОДЛОЖЕК В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Специфическим поведением в гетерогенной системе отличаются подложки тех бинарных соединений, которые не удовлетворяют критерию термодинамической устойчивости, сформулированному в виде отношения (5.1). В этом случае начальный этап взаимодействия с насыщенной жидкой фазой также протекает путем растворения подложки, однако это растворение носит весьма избирательный характер и проявляется в виде быстрого прорастания жидких нитевидных каналов от поверхности вглубь подложки. Подобная реакция межфазной границы на неравновесный контакт характерна для гетерогенных систем $GaAs/(Ga, P, As)^l$, $InP/(Ga, In, P)^l$, $InAs(Ga, In, As)^l$, $InSb/(Ga, In, Sb)^l$, $GaSb/(Al, Ga, Sb)^l$ и др.

Исследования показывают, что глубина эрозии подложки существенно зависит от температуры, состава исходного расплава и времени контактирования. Максимальная скорость релаксации наблюдается на ранних стадиях процесса, резко снижаясь с увеличением длительности экспонирования. Например, при взаимодействии подложки $InP(111)$ с жидкой фазой (Ga, In, P) , равновесной твердому раствору с $x_0 = 0,4$, средняя скорость проникновения расплава в

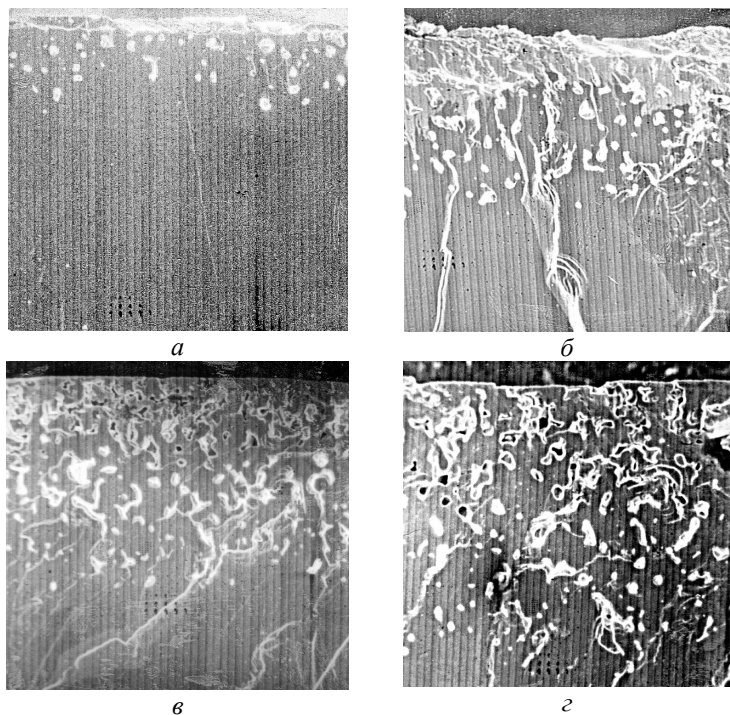
твердую фазу при $T = 1073$ К в первые 10 с контакта составляет свыше 10 мкм/с, а через 30 мин контактирования она понижается до 0,1 мкм/с, что является типичной скоростью смещения межфазной границы в условиях диффузионно-ограниченного массопереноса.

По мере развития процесса эрозии возрастает глубина прорастающих капилляров, увеличивается их количество, постепенно расширяется диаметр и происходит коалесценция вблизи поверхности с образованием достаточно крупных макрокаверн. Скорость разъедания резко возрастает с увеличением температуры контакта и при обогащении расплава компонентом, не входящим в состав подложки. Важно отметить, что такое изменение состава насыщенной жидкой фазы сопровождается увеличением начального рассогласования периодов решеток подложки и твердого раствора, равновесного этой жидкой фазе. Отмеченная закономерность позволяет предположить, что существенную роль в развитии неустойчивости могут играть упругие деформации на межфазной границе. Весомым аргументом в пользу такого предположения служит и тот факт, что скорость деградации подложки $GaSb$ в жидкой фазе (Al , Ga , Sb) намного ниже, чем в других упомянутых случаях [180]. Близость ковалентных радиусов алюминия и галлия практически исключает упругие напряжения в переходном слое $Al_xGa_{1-x}Sb$, поэтому единственной причиной растворения может служить различие химических потенциалов компонентов в контактирующих фазах.

На рисунке 5.7.1 показаны поперечные сечения сколов подложки InP после ее длительного контакта с расплавом (Ga , In , P) различного состава. Видно, что при значительном различии составов подложки и твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$, равновесного исходной жидкой фазе, глубина поврежденной зоны достигает сотен микрометров.

Для понимания природы протекающих процессов важную информацию дают измерения температуры ликвидуса на различных этапах гетерогенного взаимодействия. Результаты таких измерений, выполненных для системы $InP/(Ga, In, P)$ при температуре контактирования 1073 К, показаны на рисунке 5.7.2. Как и следовало ожидать, растворение подложки приводит к формированию заметного пересыщения раствора-расплава. Однако это пересыщение оказывается неустойчивым и по истечении некоторого времени спадает до нуля, т. е. гетерогенная система приходит к равновесному состоянию. Единственной причиной снятия пересыщения в изотермиче-

ском режиме может быть процесс кристаллизации. Действительно, исследования показывают, что релаксация сопровождается локальным зародышеобразованием новой фазы на поверхности подложки. Дальнейшее разрастание и коалесценция этих зародышей приводит к образованию сплошного слоя твердого раствора, который изолирует капилляры в подложке от контакта с материнской фазой.



«——» 100 мкм для всех рисунков

Рис. 5.7.1 — Влияние состава начальной жидкой фазы $(Ga-In-P)^I$, выраженной через равновесный твердый раствор, на скорость проникновения включений расплава в подложку InP (111) после 15 мин взаимодействия:

$a - x = 0,1$; $б - 0,2$; $в - 0,4$; $з - 0,5$ мол. дол. [1].

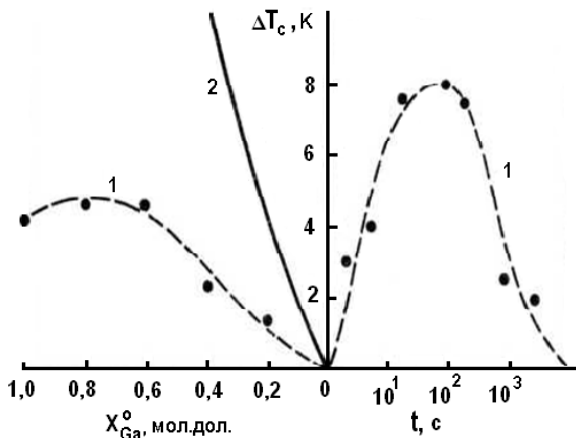


Рис. 5.7.2 — Зависимость контактного пересыщения в гетерогенной системе $(Ga-In-P)/InP$ (111) от состава начальной жидкой фазы и времени изотермического взаимодействия ($x_0 = 0,4$; продолжительность контакта 15 мин); температура контакта 1073 К:
 1 — данные [172]; 2 — расчетное контактное переохлаждение.

На основе изложенных фактов можно представить следующую картину межфазного взаимодействия. При контактировании подложки с неравновесной жидкой фазой из-за неравенства химических потенциалов компонентов происходит встречный массоперенос с образованием тонкого переходного слоя. Упругие напряжения в переходном слое, обусловленные несоответствием периодов решеток на гетерогранице, стимулируют растворение подложки. Зародышами растворения могут быть места выхода ростовых дислокаций на поверхность, где аккумулируется энергия деформаций.

Контактное пересыщение может быть рассчитано совместным решением уравнений когерентной диаграммы состояния и баланса масс. Его изменение, выраженное через ΔT_K , в зависимости от состава жидкой фазы показано на рисунке 5.7.2. Реально наблюдаемые значения ΔT_K , соответствующие максимуму на кинетической кривой, несколько меньше расчетных. По-видимому, за относительно

короткие отрезки времени, исчисляемые десятками секунд, во всем объеме расплава не успевает установиться концентрация компонентов, определяемая когерентной растворимостью.

Расчеты показывают, что относительное молярное количество InP , необходимое для перехода в метастабильное состояние жидкой фазы $(Ga, In, P)^I$, отвечающей $x_0 = 0,5$, на порядок превышает молярное количество GaP , требуемое для достижения когерентной растворимости при взаимодействии с той же жидкой фазой. Поэтому в начальный момент взаимодействия вблизи границы раздела $InP/(Ga, In, P)^I$ следует ожидать больших концентрационных градиентов и, как следствие этого, больших скоростей локального растворения. Поскольку дефекты являются наиболее вероятным источником ступеней растворения, то в разных участках межфазной поверхности должны различаться концентрации компонентов растворяемого вещества. Эти флуктуации состава жидкой фазы в диффузионной зоне, прилегающей к межфазной границе, и обуславливают селективное растворение преимущественно дефектных мест.

Формирование пересыщения вблизи плоских ненарушенных участков поверхности подложки затрудняет растворение этих областей и способствует увеличению толщины переходного слоя. Частичная релаксация упругих напряжений в переходном слое приводит к созданию эффективного пересыщения относительно самой межфазной границы. В результате происходит осаждение на поверхности подложки трехмерных зародышей твердого раствора, соответственно изменяется направление диффузионных потоков. Процессы проникновения жидкой фазы в глубину подложки и разрастания образовавшихся центров твердого раствора протекают одновременно. Отметим, что кристаллизация принципиально может происходить и на стенках капилляра. Движущей силой такой кристаллизации могут являться различия в когерентной растворимости участков подложки с различной кристаллографической ориентацией. При подобном механизме кристаллизации следует ожидать образования когерентной твердой фазы.

Исследования поперечного скола деградированных подложек показывают, что действительно происходит некоторое зарастание капилляров, и позади включений растворителя, глубоко проникших в матрицу, остаются шлейфы-дорожки из перекристаллизованной фазы и узких полых каналов. Трудно ответить на вопрос, происходит ли эта кристаллизация на стадии изотермического контакта или

же обусловлена быстрым снятием пересыщения остатков раствора-расплава при охлаждении структуры после завершения процесса.

Рентгенографические исследования показывают, что с увеличением времени контакта усиливается фазовая неоднородность деградированной подложки. Некоторые результаты этих исследований для двух гетерогенных систем показаны на рисунке 5.7.3. Можно заметить, что степень размытия рефлексов существенно меньше в том случае, когда равновесный твердый раствор, характеризующий жидкую фазу, незначительно отличается по составу от подложки. Положение рефлексов указывает на выделение когерентной твердой фазы [181].

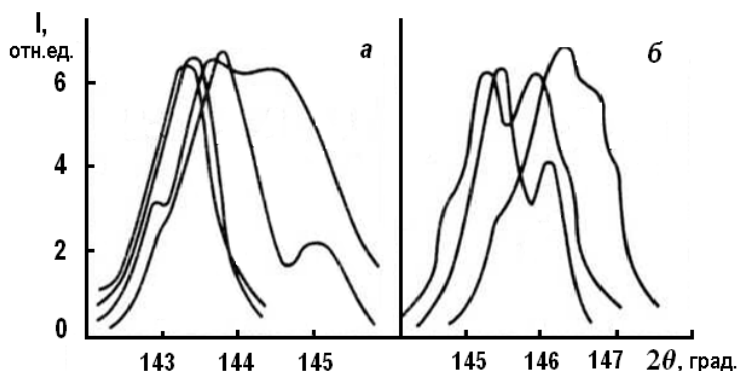


Рис. 5.7.3 — Рентгенограммы от поверхностных областей подложек, подверженных эрозии в процессе изотермического взаимодействия при 1073 К в гетерогенных системах $GaAs(III)/(Ga, P, As)^I$ (а) и $InP(111)/(Ga, In, P)^I$ (б): 1–4 — жидкая фаза равновесна твердому раствору $GaP_y, As_{1-y}, y_0 = 0,2; \tau = 30$ с; 2 — $y_0 = 0,2; \tau = 20$ мин; 3 — $y_0 = 0,5; \tau = 30$ с; 4 — $y_a = 0,5; \tau = 20$ мин; 5, 7 — жидкая фаза равновесна твердому раствору $Ga_xIn_{1-x}P, x_0 = 0,2; \tau = 15$ мин; 6 — $x_0 = 0,4; \tau = 1$ мин; 7 — $x_0 = 0,4; \tau = 15$ мин [1].

Постепенное возрастание и смыкание островков релаксированной твердой фазы приводят к постепенному затуханию массообмена между жидкой и твердой фазами. Однако на этом процесс эрозии подложки не заканчивается. Дальнейшая миграция изолированных включений маточного раствора может происходить по механизму

«твердое — жидкое — твердое», когда имеет место непрерывное растворение на одной межфазной границе и кристаллизация — на другой. Движущей силой такого процесса является различие между когерентной и равновесной растворимостями, благодаря чему устанавливается градиент концентрации компонентов в жидкой фазе в пределах замкнутого включения. В гетерогенной системе $(Ga, In, P)/InP$ миграция включений будет продолжаться до тех пор, пока концентрация галлия в них не приблизится к нулю.

Экспериментальные данные указывают на то, что начальное переохлаждение раствора-расплава существенно замедляет или полностью устраняет процесс деградации бинарной подложки [182]. Например, подложка $InSb$ остается устойчивой, если контактирующий с ней раствор-расплав $(Ga, In, Sb)^l$ переохлаждать на 10 К относительно точки ликвидуса.

Наконец, отметим, что эрозия подложки в неравновесном растворе-расплаве затрудняет, но не исключает возможность осаждения эпитаксиальных слоев с удовлетворительной морфологией. Так, в работе [182] сообщается о получении слоев твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ ($x=0,1-0,3$) на подложках $InAs$ (111) *B* при температурах 550–650°C методом равномерного охлаждения с небольшим начальным пересыщением расплава. Слои обладали плоскими поверхностями и не имели явных макродефектов структуры. Гомогенность кристаллизуемого твердого раствора возрастала по мере удаления от поверхности подложки. Вместе с тем, подложка $InAs$ во всех случаях имела явные следы эрозии с глубоким проникновением в исходную матрицу включений металла-растворителя.

Глава 6

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A^3B^5

Разработка волоконно-оптических линий связи третьего поколения на основе флюоридных волокон с минимальной дисперсией и минимальными оптическими потерями предполагает создание оптоэлектронных приборов для эффективного функционирования в диапазоне длин волн 2–5 мкм [212]. Кроме того, на этот спектральный диапазон попадает целый набор линий поглощения газов, которые широко распространены как в природе, так и в промышленном производстве. Такая ситуация предполагает разработку и создание полупроводниковых активных структур для приборов экспресс мониторинга окружающей среды, систем лазерной спектроскопии и локации, систем медицинского назначения для функционирования в указанном диапазоне длин волн.

Перспективными материалами для элементной базы оптоэлектронных приборов, предназначенных для работы в диапазоне длин волн 2–5 мкм, являются узкозонные полупроводниковые твердые растворы на основе соединений A^3B^5 . Акцент в такого рода исследованиях, в первую очередь, смещается на изучение технологии синтеза четырехкомпонентных твердых растворов *GaInAsSb* и *InPAsSb* и, естественно, их приборных реализаций [204, 205].

Однако для создания эффективных приборов указанного назначения применимы пятикомпонентные твердые растворы (ПТР) того же класса полупроводниковых соединений. Несомненным достоинством пятикомпонентных твердых растворов является возможность независимого управления тремя фундаментальными параметрами материала. Действительно, добавление еще одного компонента в твердый раствор позволяет одновременно изменять его ширину запрещенной зоны, период кристаллической решетки и ее температурный коэффициент линейного расширения. Именно такой набор независимых переменных создает условия для формирования гетероперехода со свойствами идеального контакта как при температуре роста эпитаксиальной пленки, так и рабочей температуре всей приборной структуры. К материалам, позволяющим решать сформули-

рованную выше задачу, в первую очередь, следует отнести гетерокомпозиции на основе ПТР $GaInPAsSb$, осаждаемых на подложки из $GaSb$ или $InAs$. В свою очередь, пятикомпонентные композиции с участием алюминия, такие как $AlGaInPAs$, могут эффективно работать в широком интервале длин волн. При этом отсутствие термических напряжений в гетероструктуре обеспечивается за счет равенства температурных коэффициентов линейного расширения ее образующих слоев [212].

Необходимо отметить, что проблема создания гетероструктуры со свойствами идеального контакта, когда условие изопериодичности выполняется при любой температуре, не решается простым добавлением в твердый раствор пятого компонента. Оказывается [212], что в пятикомпонентных твердых растворах обеспечить соответствие для всех слоев структуры температурных коэффициентов линейного расширения возможно только, изменяя их составы вдоль особой линии. Такая линия называется изоэкспанда. Для нахождения ее положения необходимо воспользоваться интерполяционными соотношениями для периодов кристаллических решеток твердого раствора и его температурных коэффициентов линейного расширения от состава материала (см. гл. 1). Решение такого рода уравнений относительно возможных составов материала и поиск положения изоэкспанд для всех возможных ПТР и бинарных подложек из полупроводниковых соединений A^3B^5 выполнено в [212]. Выполненные расчеты показали, что из всех проанализированных ПТР при их осаждении на бинарную подложку только в семи из них существуют изоэкспанды. Это следующие гетерокомпозиции: $GaInPAsSb/InAs$; $AlInPAsSb/InP$; $AlGaPAsSb/InP$; $AlGaPAsSb/InAs$; $AlGaInAsSb/InAs$; $AlGaInPsb/InAs$; $AlGaInPSb/InP$. Положение изоэкспанд для некоторых из указанных систем будет показано на рисунке 6.3.1 при обсуждении областей устойчивого существования ПТР на основе соединений A^3B^5 .

Введение в твердый раствор пятого компонента и, как следствие, повышение числа степеней термодинамической свободы эпитаксиальной системы, неизбежно отразится на сложности проведения процесса синтеза материала с заданными параметрами. Управление таким многофакторным процессом фазообразования, когда диаграмма состояния системы, как основа для выбора условий синтеза, представляет собой многомерные поверхности в мультиразмерном концентрационном многограннике для исходных компонен-

тов материала, формирует чрезвычайно сложную термодинамическую задачу.

Подтверждением существенного усложнения термодинамической ситуации при выборе условий для эпитаксиальной кристаллизации многокомпонентных фаз служат следующие и достаточны простые соображения геометрической термодинамики [213]. Действительно, условие нормировки атомных долей всех компонентов исходной маточной жидкой фазы предполагает, что суммарная доля компонентов материала равна единице (см. п. 1.2). При этом равенство суммарного количества атомных долей компонентов единице выполняется независимо от числа компонентов, составляющих твердый раствор. Очевидно, что в двух-, трех- и даже в четырехкомпонентной системе можно на ее диаграмме состояния выделить температурные области, в которых растворимости основных компонентов материала будут вполне приемлемы для формирования такой исходной жидкой фазы. Действительно, принимая во внимание даже малые растворимости компонентов материала, которые повышают температуры ликвидуса жидкой фазы, их абсолютные величины, соответствующие, как правило, тысячным ат. долям, все же могут быть реализованы на практике.

Ситуация существенно усложняется, когда число компонентов в исходной фазе возрастает. Действительно, по мере увеличения числа компонентов концентрационная доля, выделяемая на каждый компонент, будет уменьшаться. Последнее неизбежно приведет к тому, что для каких-то компонентов жидкой фазы растворимость окажется чрезвычайно малой, даже при относительно высоких планируемых температурах процесса. В этом отношении виден предел возможного увеличения в количестве компонентов твердого раствора, для которого возможна разработка технологии кристаллизации их жидкой фазы.

Необходимо также указать, что введение в раствор дополнительных компонентов, по сути, по тем же причинам приводит и к сужению области первичной кристаллизации требуемой фазы из-за увеличения количества эвтектик в системе [213]. На практике это означает, что даже небольшая неточность в выборе состава исходного раствора для заданной температуры может переместить фигуративную точку из области первичной кристаллизации в области за точками эвтектик. Последнее, по своей сути, приведет к срыву процесса кристаллизации твердой фазы заданного состава.

В то же время имеющийся опыт термодинамического и компьютерного моделирования как фазовых равновесий, так и кинетических процессов в трехкомпонентных и четырехкомпонентных системах (см. гл. 1–3), может служить надежной основой для выполнения предварительных термодинамических оценок условий проведения ростового процесса в пятикомпонентных системах.

В настоящей главе обсуждаются результаты применения ранее описанного термодинамического подхода к анализу процесса фазообразования в наиболее важных с практической точки зрения пятикомпонентных системах A^3B^5 .

6.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ A^3B^5

Примененный в главах 1–2 для описания фазовых равновесий в тройных и четверных системах полупроводников класса A^3B^5 подход, основанный на теории простых растворов, может быть применен и для описания T - x равновесий в пятерных системах [212, 214]. Однако особенности выполнения подобных термодинамических преобразований следует рассмотреть более тщательно. Это связано с ограничениями, которые накладываются на расчеты активностей бинарных псевдокомпонентов пятикомпонентной твердой фазы и условие заполнения атомами узлов решетки сфалерита (условие стехиометрии). Применительно к четырехкомпонентной твердой фазе эта задача рассмотрена в п. 1.3. По своей сути для получения искоемых выражений для активностей бинарных псевдокомпонентов необходимо следовать той же последовательности термодинамических построений, что и ранее, в п. 1.3.

Согласно [35] и в соответствии с приближением регулярных растворов, пятикомпонентный твердый раствор с замещением элементов в каждой из подрешеток структуры сфалерита $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ следует рассматривать состоящим из шести бинарных компонентов. Естественно, что для каждого из них необходимо записывать уравнение фазового равновесия в формуле (1.3.10). Это означает, что уравнения фазового равновесия для каждого бинарного компонента

пятерной системы будет выглядеть так же, как и для четверных систем. Естественным отличием будет иной подход для расчета самой активности бинарного псевдокомпонента в решетке сфалерита, которая сформирована пятью компонентами, и которые смешиваются с каждой из подрешеток. Изменения коснутся и расчетов коэффициентов активности компонентов в пятикомпонентной жидкой фазе по обобщенной формуле (1.3.19), в которой индексы суммирования должны принимать значения от одного до пяти.

На решении задачи получения аналитического выражения для активностей бинарных псевдокомпонентов a_{ij}^S в пятикомпонентной твердой фазе остановимся подробнее. Это связано с необходимостью учета возможностей протекания трех твердофазных реакций взаимобмена при формировании кристаллической решетки сфалерита. Применительно к такой ситуации и, обобщая выражения (1.3.11) на рассматриваемый случай, можно записать три следующих ограничения на химические потенциалы бинарных псевдокомпонентов в твердой фазе μ_{ij} :

$$\begin{aligned}\mu_{AC} + \mu_{BE} - \mu_{BC} - \mu_{AE} &= 0; \\ \mu_{AD} + \mu_{BE} - \mu_{BD} - \mu_{AE} &= 0; \\ \mu_{AC} + \mu_{BD} - \mu_{BC} - \mu_{AD} &= 0.\end{aligned}\tag{6.1.1}$$

При этом из представленных выражений (6.1.1) только два являются линейно независимыми. Последнее утверждение отражает возможность представления ПТР как состоящего из трех четверных подсистем: $ABCE$, $ABDE$ и $ABCD$. Далее [214, 35] для каждой из указанных четверных подсистем по формулам (1.3.15) можно ввести свою энергию парных взаимодействий между ближайшими тетраэдрически координированными атомами α_{ci} :

$$\begin{aligned}\alpha_{c1} &= \mu_{AC}^0 + \mu_{BE}^0 - \mu_{BC}^0 - \mu_{AE}^0 = \Delta S_{AE}^F (T_{AE}^F - T) + \\ &+ \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T) - \Delta S_{BE}^F (T_{BE}^F - T) - \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^F - T) - \\ &- \frac{1}{2}(\alpha_{AE}^l + \alpha_{BC}^l - \alpha_{AC}^l - \alpha_{BE}^l); \\ \alpha_{c2} &= \mu_{AD}^0 + \mu_{BE}^0 - \mu_{BD}^0 - \mu_{AE}^0 = \Delta S_{AE}^F (T_{AE}^F - T) + \\ &+ \Delta S_{BD}^F (T_{BD}^F - T) - \Delta S_{BE}^F (T_{BE}^F - T) - \Delta S_{AD}^F (T_{AD}^F - T) - \\ &- \frac{1}{2}(\alpha_{AE}^l + \alpha_{BD}^l - \alpha_{BE}^l - \alpha_{AD}^l);\end{aligned}\tag{6.1.2}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{c3} = & \mu_{AC}^0 + \mu_{BD}^0 - \mu_{BC}^0 - \mu_{AD}^0 = \Delta S_{AD}^F (T_{AD}^F - T) + \\ & + \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T) - \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^F - T) - \Delta S_{BD}^F (T_{BD}^F - T) - \\ & - \frac{1}{2}(\alpha_{AD}^l + \alpha_{BC}^l - \alpha_{AC}^l - \alpha_{BD}^l), \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

где, как и ранее, для четырехкомпонентных систем, μ_{ij}^0 , T_{ij}^F , ΔS_{ij}^F — химический потенциал, температура и энтропия плавления бинарного соединения ij ; α_{ij}^l — параметр межатомного взаимодействия в жидкой фазе.

Наличие выражений для энергий парного взаимодействия в исходных четверных системах позволяет получить окончательные формулы для расчета активностей бинарных псевдокомпонентов. Для этого необходимо воспользоваться обобщенной взаимосвязью между активностью компонента в твердой фазе с ее мольной энергией смешения G_{cm}^S :

$$RT \ln a_{ij}^s = \frac{\partial G_{cm}^S}{\partial n_{ij}}, \quad (6.1.3)$$

где n_{ij} — число молей ij -го бинарного псевдокомпонента.

Взаимосвязь энергии смешения с мольными долями компонентов в пятикомпонентной твердой фазе со структурой сфалерита в соответствии с [215] записывается следующим образом:

$$G_{cm} = RT \sum_{i=1}^5 n_i \ln \left(\frac{n_i}{n} \right) + \sum_{p=1, p < k}^5 \alpha_{pk}^s \frac{n_p n_k}{n} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^5 \alpha_{ij}^s n_{ij}, \quad (6.1.4)$$

где n_i — число молей i -го компонента.

При этом общее количество вещества в фазе связано с числом молей его компонентов очевидными соотношениями, вытекающими из условий сохранения вещества:

$$n = n_1 + n_2 = n_3 + n_4 + n_5 = n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{23} + n_{24} + n_{25}. \quad (6.1.5)$$

В кристаллической решетке сфалерита энергия взаимообмена между атомами металлических компонентов зависит от состава металлоидной подрешетки и наоборот. Учесть этот эффект целесообразно таким же образом, как это и выполнялось для четырехкомпонентных твердых растворов в п. 1.3, т. е. рассматривая искомые параметры как линейные функции от состава материала:

$$\begin{aligned}
\alpha_{AB}^s &= \alpha_{AC-BC}^s y + \alpha_{AD-BD}^s z + \alpha_{AE-BE}^s (1 - y - z); \\
\alpha_{CD}^s &= \alpha_{AC-AD}^s x + \alpha_{BC-BD}^s (1 - x); \\
\alpha_{CE}^s &= \alpha_{AC-AE}^s x + \alpha_{BC-BE}^s (1 - x); \\
\alpha_{DE}^s &= \alpha_{AD-AE}^s x + \alpha_{BD-BE}^s (1 - x).
\end{aligned} \tag{6.1.6}$$

Таким образом, выражение (6.1.4) с учетом обозначений (6.1.5), (6.1.6) примет следующий вид:

$$\begin{aligned}
G_{cm} &= RT \sum_{i=1}^5 n_i \ln\left(\frac{n_i}{n}\right) + (\alpha_1 n_3 + \alpha_2 n_4 + \alpha_3 n_5) \frac{n_1 n_2}{n^2} + \\
&+ (\alpha_4 n_1 + \alpha_5 n_2) \frac{n_3 n_4}{n^2} + (\alpha_6 n_1 + \alpha_7 n_2) \frac{n_3 n_5}{n^2} + \\
&+ (\alpha_8 n_1 + \alpha_9 n_2) \frac{n_4 n_5}{n^2} + \alpha_{c1} \left(\frac{n_2 n_5}{n} - n_{25} \right) - \alpha_{c3} \left(\frac{n_1 n_4}{n} - n_{14} \right).
\end{aligned} \tag{6.1.7}$$

В последнем выражении принята следующая цифровая индексация параметров межатомного взаимодействия в твердой фазе:

$$\begin{aligned}
AC - BC &\Rightarrow 1; \quad AC - AD \Rightarrow 4; \quad BC - BE \Rightarrow 7; \\
AD - BD &\Rightarrow 2; \quad BC - BD \Rightarrow 5; \quad AD - AE \Rightarrow 8; \\
AE - BE &\Rightarrow 3; \quad AC - AE \Rightarrow 6; \quad BD - BE \Rightarrow 9.
\end{aligned}$$

Как и ранее для четверных твердых растворов в п. 1.3, напомним, что запись уравнения (6.1.7) через число молей компонентов показывает, что энергия смешения, как и состав твердого раствора, задаваемый мольными индексами x , y , z , неоднозначно выражается через концентрации бинарных компонентов. Это является следствием реакций твердофазного обмена, когда состав конечного ПТР может быть представлен бесконечным числом комбинаций как бинарных соединений, так и тройных и четверных твердых растворов. Однако активности бинарных компонентов вычисляются однозначно, так как молярная энергия Гиббса ПТР не зависит от того, какие концентрации n_{ij} выбирать в качестве независимых. Этот эффект уже отмечался при обсуждении поведения активностей в четверном твердом растворе.

Результаты дифференцирования выражения (6.1.7) по n_{ij} с учетом соотношений (6.1.5) и (6.1.6), а также обозначений

$$\begin{aligned}
\alpha_{21} &= \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_{32} = \alpha_3 - \alpha_2 \alpha_{76} = \alpha_7 - \alpha_6; \\
\alpha_{31} &= \alpha_3 - \alpha_1 \alpha_{54} = \alpha_5 - \alpha_4 \alpha_{98} = \alpha_9 - \alpha_8
\end{aligned}$$

позволяют получить следующие выражения для активностей бинарных псевдокомпонентов твердой фазы:

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{13}^s &= RT \ln xy + \alpha_{12}(1-x)^2 + \alpha_{34}z(1-y) + \\
&+ \alpha_{35}(1-y)(1-y-z) - \alpha_{45}z(1-y-z) + \\
&+ \{[-\alpha_{c1} - \alpha_{31}x - \alpha_{76}y - \alpha_{98}z](1-y-z) + \\
&+ [-\alpha_{c3} - \alpha_{21}x - \alpha_{54}y]z\}(1-x); \\
RT \ln a_{14}^s &= RT \ln xz + \alpha_{12}(1-x)^2 + \alpha_{34}y(1-z) - \\
&- \alpha_{35}y(1-y-z) + \alpha_{45}(1-z)(1-y-z) + \\
&+ \{[-\alpha_{c2} - \alpha_{32}x - \alpha_{76}y - \alpha_{98}z](1-y-z) + \\
&+ [\alpha_{c3} + \alpha_{21}x - \alpha_{54}z]y\}(1-x); \\
RT \ln a_{15}^s &= RT \ln x(1-y-z) + \alpha_{12}(1-x)^2 - \alpha_{34}yz + \\
&+ \alpha_{35}y(y+z) + \alpha_{45}z(y+z) + \{[\alpha_{c2} + \alpha_{32}x - \alpha_{54}y - \\
&- \alpha_{98}(1-y-z)]z + [\alpha_{c1} + \alpha_{31}x - \alpha_{76}(1-y-z)]y\}(1-x); \\
RT \ln a_{23}^s &= RT \ln(1-x)y + \alpha_{12}x^2 + \alpha_{34}z(1-y) + \\
&+ \alpha_{35}(1-y)(1-y-z) - \alpha_{45}z(1-y-z) + \\
&+ \{[\alpha_{c1} - \alpha_{31}(1-x) + \alpha_{76}y + \alpha_{98}z](1-y-z) + \\
&+ [\alpha_{c3} - \alpha_{21}(1-x) + \alpha_{54}y]z\}x; \\
RT \ln a_{24}^s &= RT \ln(1-x)z + \alpha_{12}x^2 + \alpha_{34}y(1-z) - \\
&- \alpha_{35}y(1-y-z) + \alpha_{45}(1-z)(1-y-z) + \\
&+ \{[\alpha_{c2} - \alpha_{32}(1-x) + \alpha_{76}y + \alpha_{98}z](1-y-z) + \\
&+ [-\alpha_{c3} + \alpha_{21}(1-x) + \alpha_{54}z]y\}x; \\
RT \ln a_{25}^s &= RT \ln(1-x)(1-y-z) + \alpha_{12}x^2 - \alpha_{34}yz + \\
&+ \alpha_{35}y(y+z) + \alpha_{45}z(y+z) + \\
&+ \{[-\alpha_{c2} + \alpha_{32}(1-x) + \alpha_{54}y + \alpha_{98}(1-y-z)]z + \\
&+ [-\alpha_{c1} + \alpha_{31}(1-x) + \alpha_{76}(1-y-z)]y\}x.
\end{aligned} \tag{6.1.8}$$

Принципиальным фактом, который следует из представленных выражений для расчета активностей бинарных псевдокомпонентов (6.1.8), является то, что из шести уравнений фазового равновесия лишь четыре являются линейно независимыми. Это утверждение непосредственно вытекает из уравнений энергетического взаимооб-

мена (6.1.1), когда активности удовлетворяют следующим соотношениям [215]:

$$RT \ln \frac{a_{14}^s a_{23}^s}{a_{13}^s a_{24}^s} = \alpha_{c1};$$

$$RT \ln \frac{a_{24}^s a_{15}^s}{a_{14}^s a_{25}^s} = \alpha_{c2}.$$

На практике расчетов последнее означает возможность использования для расчетов любого из наборов четырех выражений для активностей компонентов. Таким образом, описание T - x равновесий в пятикомпонентных системах класса A^3B^5 предполагает совместное решение пяти уравнений вида (1.3.10), когда активности бинарных псевдокомпонентов твердой фазы рассчитываются в соответствии с (6.1.8), а состояние жидкого раствора моделируется формулами (1.3.19) с учетом условия нормировки для атомных долей всех компонентов жидкой фазы.

Полученная система из пяти трансцендентных уравнений может быть решена относительно пяти любых переменных системы, естественно, только численными методами. В зависимости от поставленных задач по моделированию фазовых равновесий в системах такого рода, как правило, в качестве входных, т. е. задаваемых, переменных выбирается состав твердого раствора, который планируется к осаждению и температура роста. Тогда результатами расчетов будут составы компонентов в исходной жидкой фазе. Не менее информативным оказывается программное обеспечение, которое позволяет рассчитывать температуру фазового равновесия и состав равновесной твердой фазы по заданному составу исходной жидкой фазы. Естественно, что могут оказаться полезными и иные наборы входных и выходных данных для получения термодинамической информации о различных сечениях диаграммы состояния, в принципе, любой многокомпонентной системы.

Результаты обобщения основных положений теории регулярных растворов на пятикомпонентные системы далее применяются для исследования процессов взаимодействия фаз и фазовых равновесий в наиболее важных с практической точки зрения системах ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$, $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$. Характерной особенностью приведенных твердых растворов является то, что для одних материалов замещение компонентов осуществля-

ется в металлической подрешетке структуры сфалерита, а в другом — в металлоидной.

6.2. ФРАГМЕНТЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A^3B^5

Наиболее часто на практике данные о фазовых равновесиях и условиях формирования исходной насыщенной многокомпонентной жидкой фазы получают путем исследования процесса растворения подложки из бинарного соединения в недосыщенном расплаве. При таком способе изучения фазовых равновесий за ликвидус системы принимают состав жидкой фазы, который достигается системой после окончания изотермического растворения подложки. Такой способ формирования насыщенной жидкой фазой представляется наиболее простым и естественным, однако растворение подложек, как в трех-, так и в четырехкомпонентной жидкой фазе, сопровождается сложными релаксационными процессами, которые обсуждались в главе 5. Это говорит о том, что при экспериментальном определении положения точек диаграмм состояния указанным методом для пятикомпонентных систем проявляются те же трудности, что уже обсуждались применительно к тройным и четверным системам. Именно подложка является причиной появления в системе значительного контактного переохлаждения, инициированного механическими напряжениями переходных слоев. Существенное влияние на конечные составы взаимодействующих фаз оказывают и кинетические эффекты, обусловленные замедленностью массопереноса компонентов в жидкой фазе, явлениями спонтанной кристаллизации вещества в объеме расплава и т. д. Сложные процессы релаксации межфазной границы при взаимодействии упруго напряженного переходного слоя в подложке с многокомпонентной жидкой фазой ставят под сомнение интерпретацию получаемых данных методом растворения подложки-источника как данных о ликвидусе многокомпонентной системы (см. гл. 5).

Введение в твердый раствор еще одного, пятого компонента не только не упрощает интерпретацию экспериментальных данных по взаимодействию фаз в системе, но создает дополнительные трудности, связанные с наличием, как правило, существенного различия в растворимостях основных компонентов при благоприятных темпе-

ратурах эпитаксиального процесса. Следует указать и на непростую ситуацию, связанную с применением традиционного графического отображения диаграммы состояния, обусловленной ее многомерностью.

Сложности интерпретации указанных данных могут быть преодолены, если для получения достоверных экспериментальных результатов о положении ликвидуса и солидуса системы из межфазного взаимодействия исключить подложку. Именно такие данные и должны служить исходной точкой при выборе условий проведения кристаллизации в любой многокомпонентной системе.

Традиционным методом получения данных о температуре ликвидуса любых систем и не использующим в своей реализации подложки, является дифференциальный термический анализ [216, 217]. Однако применительно к изучению фазовых превращений в полупроводниковых системах, по крайней мере для типичного температурного интервала проведения эпитаксиального процесса, он оказывается малоэффективным. Основная причина состоит в том, что массы вещества, кристаллизующиеся в эпитаксиальных методах (массы пленок), оказываются очень малыми. Это вытекает самого эпитаксиального метода роста слоев, когда используется разбавленный раствор основных компонентов материала. Тепловой эффект при кристаллизации малого количества вещества оказывается достаточно малым, и чтобы его зафиксировать, необходимо использование прецизионной аппаратуры и тщательных методов проведения эксперимента. Поэтому использование в качестве индикатора фазового перехода малой по величине теплоты кристаллизации является затруднительным, по крайней мере с технической позиции.

В этом отношении оказываются достаточно эффективными специальные методы исследования фазовых равновесий в системах. К таким методам следует отнести метод визуального наблюдения за состоянием расплава при высоких температурах [217]. Метод визуального наблюдения заключается в регистрации температуры для момента исчезновения кристаллов твердого раствора в жидкой фазе при медленном нагревании системы. В этом методе исследований за расплавом наблюдают непосредственно *in situ*. Это повышает точность эксперимента, упрощает его техническую составляющую, так как не требует применения аппаратуры дифференциального термического анализа.

Сравнительный анализ способов определения температуры ликвидуса в условиях эпитаксиального процесса осаждения слоев полупроводников A^3B^5 показал [216], что наиболее достоверные данные можно получить именно методом прямого визуального наблюдения. В поддержку такого утверждения служит тот факт, что эксперименты по определению температур ликвидуса в рассматриваемом методе осуществляются на технологических установках для эпитаксиального наращивания, т. е. в условиях максимально близких к условиям получения самого твердого раствора.

Метод визуального наблюдения за расплавом и определения температуры ликвидуса доказал свою эффективность при получении искомой термодинамической информации в тройных, четверных и пятикомпонентных полупроводниковых системах [217]. Результаты, полученные с использованием указанной методики будут, представлены в следующих разделах.

6.2.1.

СИСТЕМА $Ga-In-P-As-Sb$

Пятикомпонентная система $Ga-In-P-As-Sb$ образует важные для практических применений ряды изопериодичных твердых растворов с подложками $GaSb$ и $InAs$.

Исследование особенностей фазовых взаимодействий при эпитаксии твердых растворов для этих изопериодичных разрезов диаграммы состояния системы проводилось в [218, 219]. Так, эпитаксиальные слои твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$, изопериодичных подложке $GaSb$, с составами, изменяющимися в интервалах $0,03 < x < 0,05$, $0,03 < y < 0,1$, $0,74 < z < 0,83$ осаждали в температурном диапазоне $T = 838-873$ К при типичной для роста из жидкой фазы величине переохлаждения 8–17 К [218]. Формирование изопериодичных $InAs$ гетероструктур на основе ПТР $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ с составами изменяющимися в области $0,91 < x < 0,92$, $0,01 < y < 0,05$, $0,15 < z < 0,16$ и $0,07 < x < 0,1$, $0,07 < y < 0,13$, $0,77 < z < 0,81$ происходило в диапазоне температур $T = 920-925$ К и величине переохлаждения исходной жидкой фазы 5–7 К [219].

В таблицах 6.2.1 и 6.2.2 систематизированы указанные экспериментальные данные для ПТР $Ga_xIn_{1-x}As_yP_zSb_{1-y-z}$, изопериодичных $InAs$ и $GaSb$ соответственно. Использование табличной формы представления информации о составах взаимодействующих фаз видится

единственным способом, позволяющим выполнить сравнения расчетов с экспериментами даже для изопериодичных сечений диаграммы состояния пятикомпонентной системы. Представленных в таблицах 6.2.1 и 6.2.2 данных об условиях проведения процесса кристаллизации оказывается достаточным для осуществления его термодинамического моделирования на основе представлений о фазовых равновесиях в системе. Укажем, что при термодинамическом моделировании ситуации, когда состав исходной жидкой фазы априори известен, именно состав жидкой фазы служит входной информацией для расчетов, тогда как выходной информацией были составы равновесной твердой фазы. Именно таким способом задания входных и выходных данных решались уравнения фазовых равновесий в пятикомпонентной системе (см. п. 6.1).

При использовании указанной методики расчетов сопоставление расчетных и экспериментальных результатов целесообразно выполнять путем сравнения данных по составу осаждаемой твердой фазы. Из правых частей таблиц 6.2.1 и 6.2.2 следует, что экспериментально определенные составы ПТР находятся в вполне удовлетворительном соответствии с результатами расчетов по равновесной термодинамической модели. Наблюдаемые различия, в первую очередь, могут быть связаны с игнорированием кинетических эффектов, связанных с замедленностью диффузионного массопереноса вещества в жидкой фазе.

Таблица 6.2.1 — Сопоставление экспериментальных данных по ЖФЭ твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$ изопериодного $InAs$ с данными о фазовых равновесиях в системе

T, K	Состав жидкой фазы, ат. доли				Состав осажденного слоя, мол. доли (1 — расчет, 2 — эксперимент)			
	$x_{Ga}^l \cdot 10$	$x_P^l \cdot 10^3$	$x_{As}^l \cdot 10^2$	$x_{Sb}^l \cdot 10$		x	y	z
925	0,0303	1,63	3,24	3,77	1	0,060	0,120	0,768
					2	0,08	0,08	0,81
					2	0,072	0,09	0,78
920	2,925	0,0862	0,24151	4,11	1	0,907	0,011	0,165
					2	0,92	0,012	0,165
					2	0,91	0,011	0,160

Таблица 6.2.2 — Сопоставление экспериментальных данных по ЖФЭ твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$, изопериодного $GaSb$ с данными о фазовых равновесиях в системе

T, К	Состав жидкой фазы, ат. доли				Состав осажденного слоя, мол. доли (1 — расчет, 2 — эксперимент)			
	$x_{Ga}^l \cdot 10$	$x_P^l \cdot 10^3$	$x_{As}^l \cdot 10^2$	$x_{Sb}^l \cdot 10$		x	y	z
875	5,09	4,39	3,16	6,72	1	0,028	0,032	0,826
					2	0,03	0,035	0,82
872	5,12	6,61	2,94	6,74	1	0,031	0,054	0,810
					2	0,051	0,055	0,805
854	4,10	8,63	2,09	6,77	1	0,027	0,096	0,754
					2	0,050	0,100	0,740

В п. 4.3, где подобного рода эффекты подробно рассмотрены применительно к кристаллизации четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$, показана трансформация равновесных коэффициентов распределения основных компонентов в свои кинетические аналоги. При этом указывалось, что различия между равновесными и эффективными коэффициентами распределения становятся наиболее существенными, когда скорости роста слоев велики и осаждаются достаточно толстые слои материала, а растворимости компонентов в исходной жидкой фазе при этом различаются существенно. Именно такая ситуация наблюдалась в экспериментах [218, 219], когда осаждали слои толщиной несколько микрон за минуты процесса из жидкой фазы, содержание основных компонентов в которой различались как минимум на порядок (табл. 6.2.1, 6.2.2). Высказанные соображения позволяют утверждать, что наблюдаемое соответствие расчетов эксперименту является вполне приемлемым для выбранного равновесного термодинамического приближения.

На рисунке 6.2.1 и в таблицах 6.2.1, 6.2.2 представлены расчетные и экспериментальные данные о температуре ликвидуса системы $Ga-In-P-As-Sb$ в интервале параметров, обеспечивающем кристаллизацию материала с составами указанными выше. Необходимо обратить внимание, что представленные данные относятся к условиям получения ПТР из жидкой фазы, обогащенной сурьмой. Использование сурьмы в качестве растворителя означает, что кристаллизационный процесс проводится в металлоидном углу диаграммы состоя-

ния системы. Такой выбор состава исходной жидкой фазы позволял надеяться на получение материала с пониженной концентрацией вакансий в металлоидной подрешетке структуры сфалерита. Именно указанные вакансии или комплексы собственных дефектов с их участием ответственны за образование глубоких уровней в запрещенной зоне. Последние являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации, и их высокая концентрация существенно снижает оптическую эффективность работы оптоэлектронного прибора.

Высокоточные экспериментальные данные на рисунке 6.2.1 и в таблице 6.2.3 получены методом визуального наблюдения за состоянием поверхности расплава.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений температуры ликвидуса в системе показывает, что их различие не превышает в среднем 3–7°C. Такую достоверность в теоретическом описании температуры ликвидуса в такой сложной многокомпонентной системе можно признать вполне приемлемой.

Таблица 6.2.3 — Расчетные и экспериментальные данные по температуре ликвидуса в обогащенной сурьмой части диаграммы состояния системы *Ga-In-P-As-Sb* [218, 219]

№	Состав исходной жидкой фазы, ат. дол.					Температура ликвидуса, °C		
	$X_{Ga}^l \cdot 10^4$	$X_{In}^l \cdot 10$	$X_{As}^l \cdot 10^2$	$X_{Sb}^l \cdot 10$	$X_P^l \cdot 10^4$	$T_{расч}^l$	$T_{эксп}^l$	$T_{роста}$
1	5,093726	2,95305	3,1671	6,71734	2,717702	613,9	613,5	595,2
2	5,093071	2,95302	3,1662	6,71698	3,205084	614,0	613,5	595,4
3	5,092274	2,95354	3,1646	6,71543	4,388884	614,2	613,5	598,3
4	5,092156	2,95351	3,164	6,71552	4,388782	614,2	613,5	601,8
5	5,092364	2,95342	3,1646	6,71555	4,388962	614,4	613,5	598,8
6	5,11639	2,94552	2,9384	6,74379	6,614503	615,4	612	595,4
7	5,174642	2,94823	2,5423	6,78051	6,68146	608,5	595,5	578,6
8	5,014667	3,00308	2,0983	6,76831	8,755372	603	591	576,6
9	4,096336	2,99803	2,0936	6,77579	8,630951	587,4	584,9	575,6
10	5,008137	2,99847	2,0974	6,76969	12,03263		598,9	
11	4,98186	2,99982	2,0943	6,77216	8,130122		597,2	
12	5,002812	2,99982	2,0943	6,67615	19,2472		604,4	

Точность расчетов ликвидуса системы может быть повышена некоторой корректировкой параметров модели простого раствора, т. е. вариацией параметров взаимодействия между компонентами в каждой из фаз [218, 219]. Естественно, что это привело к повышению точности термодинамического прогноза при описании как ликвидуса, так и солидуса системы. Именно использование откорректированных параметров взаимодействия позволило добиться хорошего соответствия расчетов экспериментальным данным по температуре ликвидуса системы на рисунке 6.2.1. При этом следует указать, что скорректированные величины параметров взаимодействия все же незначительно отклоняются от своих начальных значений, т. е. от тех, которые рекомендованы к использованию в таблицах 1.2.1, 1.3.1.

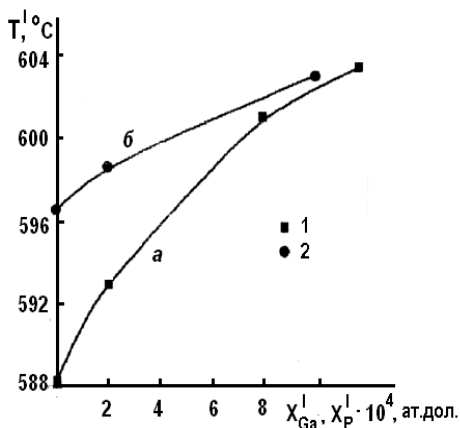


Рис. 6.2.1 — Зависимость температуры ликвидуса от состава раствора-расплава $Ga-In-P-As-Sb$: X_P^I (a) и X_{Ga}^I (b), 1, 2 — экспериментальные данные работы [220] для (a) и (b) соответственно, $X_{In}^I = 0,295$ ат. дол., $X_{As}^I = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ат. дол. Сплошные линии — расчет по модели регулярных растворов.

6.2.2. СИСТЕМА $Al-Ga-In-As-Sb$

Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $Al-Ga-In-As-Sb$ показывает, что твердый раствор $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$ возможно получить на подложке $GaSb$ как из исходной жидкой фазы, обогащенной индием или галлием, так и из раствора-расплава,

обогащенного сурьмой. Однако известно [204], что использование в качестве растворителя металлических компонентов стимулирует интенсивное подрастворение подложки *GaSb* многокомпонентной жидкой фазой на начальной стадии роста, даже если состав исходной жидкой фазы приводится в контакт при температуре несколько ниже ликвидуса системы. Такой эффект препятствует формированию планарной гетерограницы между осаждаемой пленкой и подложкой, резко ухудшает воспроизводимость всего эпитаксиального процесса из-за проявления эффектов релаксации межфазной границы на начальной стадии процесса роста (глава 5), затрудняет получение многослойных и субмикронных слоев.

Естественным способом подавления действия этих эффектов и уменьшения деградации подложки является создание значительного начального переохлаждения жидкой фазы. Альтернативным методом к такому подходу, согласно [204], как раз и является использование для кристаллизационного процесса области фазового пространства диаграммы состояния, обогащенной сурьмой. Использование таких условий роста позволяет снизить концентрацию вакансий в металлоидной подрешетке структуры сфалерита, которые, как уже отмечалось, оказывают заметное влияние на люминесцентные и электрофизические свойства конечного материала.

Именно такой способ выращивания ПТР на подложках *GaSb* ориентации (100) был реализован в работе [221]. К особенностям методики следует отнести использование повышенной, по отношению к расчетной температуре ликвидуса, температуры гомогенизации исходного расплава. Это делалось для ускорения растворения арсенида индия и обеспечения получения гомогенного расплава, основу которого составляет достаточно вязкий сурьмянистый растворитель. Температуры ликвидуса для использованных составов жидкой фазы уточнялись методом визуального наблюдения [217]. Кристаллизация осуществлялась при температуре около 904 К в течении 5–20 с. Толщина полученных слоев изменялась от 0,5 до 3 мкм. Оценочное переохлаждение исходного расплава находилось на уровне 3–7 К. Как показал эксперимент, именно при таких величинах переохлаждения удастся избежать эрозии подложки на начальной стадии роста. Результаты выполненного синтеза представлены в таблице 6.2.4, где систематизированы данные о составах твердых растворов, а также составы растворов-расплавов, из которых они были получены. Там же представлены и результаты термо-

динамического моделирования процесса в рамках представлений о фазовых равновесиях в системе.

Из таблицы 6.2.4 видно вполне удовлетворительное соответствие расчетов экспериментальным данным. Если принять во внимание относительную простоту выбранной равновесной термодинамической модели для описания процесса эпитаксии, то полученное соответствие можно признать удовлетворительным. Привлечение анализу более сложных представлений о процессе эпитаксиальной кристаллизации, связанных с учетом кинетических явлений массопереноса компонентов в объеме жидкой фазы, а также эффекта смещения фазовых равновесий за счет неполной релаксации механических напряжений в растущем слое, позволит добиться более высокой достоверности в описании поведения системы.

Таблица 6.2.4 — Сопоставление экспериментальных данных по ЖФЭ твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}/GaSb$ с расчетом по уравнениям фазовой диаграммы

Состав жидкой фазы, ат.дол. 1 строка — эксперимент; 2, 3 строки — расчеты: 2 — параметры из таблицы 1.2.1, 3 — скорректированные [222]				Состав осажденного слоя, мол. дол.		
$x_{Al}^l \times 10^3$	$x_{Ga}^l \times 10$	$x_{In}^l \times 10^2$	$x_{As}^l \times 10^4$	x	y	z
1	2	3	4	5	6	7
7,707	1,028	3,69	1,73	0,413	0,573	0,029
1,261	0,755	7,22	0,99			
7,666	1,012	3,66	1,78			
7,820	1,043	2,30	1,75	0,405	0,586	0,033
1,241	0,812	5,21	1,18			
7,701	1,052	2,44	2,02			
7,920	1,056	1,30	1,77	0,408	0,588	0,027
1,313	0,868	2,60	1,02			
8,217	1,074	1,11	1,66			
7,560	1,007	5,62	2,54	0,412	0,564	0,061
1,123	0,717	11,34	1,73			
6,549	0,976	6,21	3,40			

1	2	3	4	5	6	7
7,550	1,022	5,60	2,73			
1,125	0,731	10,59	1,69	0,406	0,572	0,056
6,610	0,992	5,73	3,22			
7,560	1,007	5,62	2,78			
1,144	0,710	11,26	1,63	0,416	0,560	0,058
6,678	0,969	6,18	3,24			
7,550	1,007	5,62	3,05			
1,173	0,707	10,81	1,50	0,420	0,557	0,053
6,891	0,965	5,90	2,97			

В работе [214] анализ фазовых равновесий в системе $Al-Ga-In-As-Sb$ выполняли для описания процесса фазообразования при получении гетероструктур $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$ при $T = 773$ К.

Показано, что некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть снято путем корректировки параметров взаимодействия сурьмы с каждым из компонентов расплава в рамках выбранной модели расчета диаграммы состояния.

Таким образом, полученные результаты сопоставления расчетов ликвидуса и солидуса диаграмм состояния пятикомпонентных систем и экспериментальных данных по осаждению слоев твердых растворов из собственной жидкой фазы позволяют утверждать о применимости равновесного термодинамического приближения для описания процессов фазообразования, протекающих при получении слоев этого класса полупроводников.

6.2.3.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ЭФФЕКТ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ В ЧЕТВЕРНЫХ И ПЯТЕРНЫХ СИСТЕМАХ A^3B^3

Разработанный термодинамический подход для расчета многомерной диаграммы состояния является вполне термодинамически обоснованным и подтвержденным хорошим соответствием имеющимся экспериментальным результатам по фазовым равновесиям в бинарных, тройных и четверных системах. Такая ситуация позволяет расчетным путем проанализировать основные тенденции в поведе-

нии поверхностей ликвидуса и солидуса таких многомерных диаграмм состояния.

Особый интерес для моделирования вызывают срединные составы твердых растворов, когда конфигурационная энтропия фаз находится вблизи своего максимума, а соответствующая свободная энергия растворов близка к своему глобальному минимуму. Строгое теоретическое обоснование высказанного положения об особом термодинамическом состоянии растворов таких составов дано в работах [15, 28]. Доказывается, что термодинамические функции системы проходят через экстремум, когда состав жидкой фазы соответствует стехиометрическому. Применительно к четверным и пятикомпонентным полупроводникам класса A^3B^5 такое условие выполняется, когда суммарные концентрации металлических и металлоидных компонентов в ней одинаковы и, следовательно, равны 0,5 ат.дол. Последнее означает, что жидкая фаза состоит из одинакового суммарного количества металлических и металлоидных атомов и поэтому такой состав расплава может быть выражен набором «молекул» вида A^3-B^5 . Такое состояние расплава в [222, 223] было названо условием «молекулярности» расплава.

Необходимо отметить, что особое состояние твердой фазы для срединных составов растворов можно уже обнаружить и в четырехкомпонентных системах. В качестве примера целесообразно указать, на результат расчета спинодалей и бинодалей в системе $Ga-In-P-As$, где обнаруживаются замкнутые, изолированные области составов материала, в которых твердая фаза является термодинамически нестабильной (рис. 2.6, 2.8), даже когда исходные тройные твердые растворы являются стабильными системами. Естественно, что условия для спинодального распада твердого раствора обеспечиваются при температурах ниже критической температуры расслоения, но вполне возможно предположить, что и при относительно высоких температурах проявятся специфические особенности такой единой диаграммы состояния. Действительно, если твердая фаза представляет собой термодинамически нестабильную систему, то такое ее состояние должно отразиться и в аномальном ходе ликвидуса и солидуса при высоких температурах, т. е. в области квазибинарных разрезов диаграммы состояния, где задается температура плавления материала.

Расчеты фазовых равновесий с указанной целью в системах $InGaAsSbP$ и $GaInPAsSb$ выполнены в работах [203, 223, 224]. Коли-

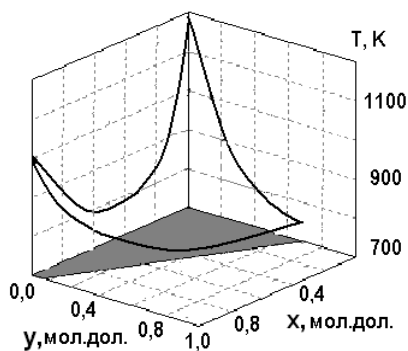
чественной оценкой искомого эффекта целесообразно выбрать положения солидуса для квазибинарного сечения диаграммы состояния системы, или, что то же самое, температуру плавления твердого раствора заданного состава. Именно квазибинарные сечения диаграммы образуют самую высокотемпературную границу между сосуществующими твердой и жидкой фазами.

Для расчета диаграммы состояния по этим сечениям к уравнениям фазовых равновесий в пятикомпонентных системах (1.3.10), (1.3.19), (6.1.8) необходимо добавить уравнение, задающее квазибинарное сечение диаграммы, или, что то же самое, условие «молекулярности» расплава [223]. Применительно к анализу квазибинарных сечений диаграммы состояния системы, в которой в процессе смешения участвуют два металлических компонента и три металлоида, искомое уравнение принимает вид

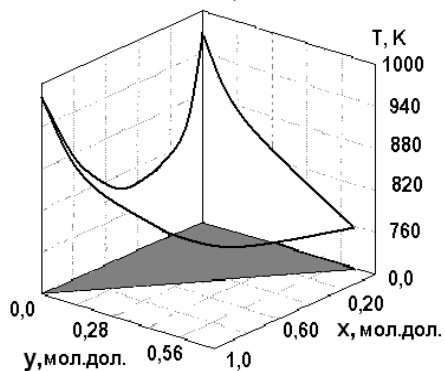
$$x_A' + x_B' = x_C' + x_D' + x_E' = 0,5. \quad (6.2.1)$$

Последнее выражение совместно с формулами для расчета фазовых равновесий в пятикомпонентной системе (1.3.10), (1.3.19), (6.1.8) образует инвариантную систему из четырех уравнений фазовых равновесий, уравнения нормировки концентраций компонентов в жидкой фазе и условия стехиометричности жидкой фазы (6.2.1). Для получения данных о положении ликвидуса и солидуса система указанных уравнений решается относительно шести переменных: состава жидкой фазы и температуры системы. Основные результаты расчетов поверхностей солидуса квазибинарных сечений диаграмм состояния пятикомпонентных систем *GalnPAsSb*, *AlGalnAsSb* и *AlGalnPAs* при их изопериодическом замещении с различными подложками представлены на рисунках 6.2.2–6.2.4.

Данные рисунков 6.2.2–6.2.4 показывают, что для всех приведенных систем ПТР в рассматриваемых концентрационных областях фазовые равновесия достигаются при температурах существенно ниже, чем температуры плавления исходных бинарных компонентов, образующих твердый раствор. Это означает существование в системах областей составов твердых растворов, для которых наблюдается «провал» в температуре плавления материала. Такое априори не предсказуемое, «аномальное» поведение температуры плавления четверных и ПТР в зависимости от их состава, накладывает значительные ограничения на температурный диапазон возможного проведения процесса синтеза многокомпонентного материала.



а)



б)

Рис. 6.2.2 — Поверхность солидуса квазибинарного разреза (температура плавления) для ПТР $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$, изопериодичных с:
а — подложкой — $InAs$; б — $GaSb$ [231].

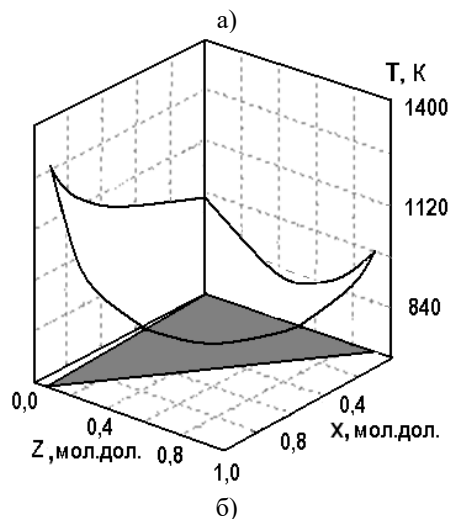
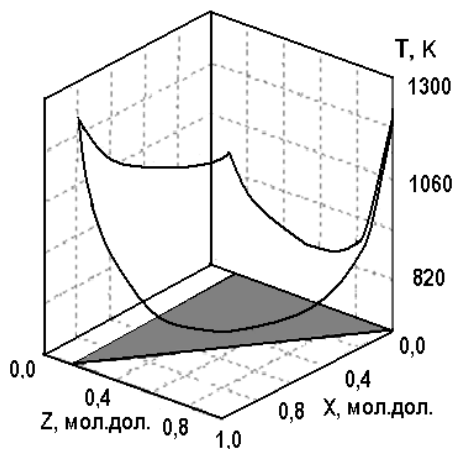
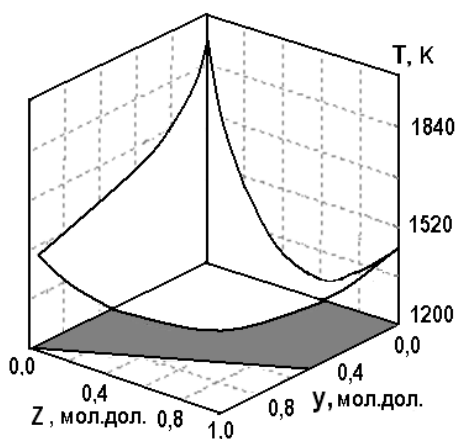
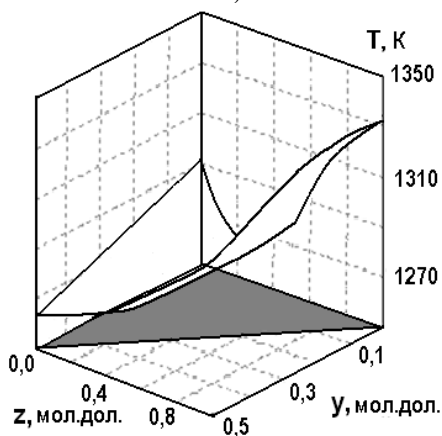


Рис. 6.2.3 — Поверхность солидуса квазибинарного разреза (температура плавления) для ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$, изопериодичных с подложками:
 а — $InAs$; б — $GaSb$ [231].



а)



б)

Рис. 6.2.4 — Поверхность солидуса квазибинарного разреза (температура плавления) для ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$, изопериодичного подложкам:
а — InP ; б — $GaSb$ [231].

Действительно, существенное отклонение зависимости температуры плавления твердого раствора от зависимостей, прогнозируемых путем наиболее часто используемой на практике линейной интерполяции (формула (1.1.2)) температур плавления исходных компонентов, может привести к ошибочному выбору температурного режима проведения как процесса формирования насыщенной жидкой фазы, так и процесса роста слоя. Необходимо также отметить, что такая специфика хода поверхностей ликвидуса и солидуса в системах чрезвычайно просто объясняет, например, эффект катастрофического растворения подложек в многокомпонентной жидкой фазе при формировании насыщенного расплава методом растворения источника подложки. В этом отношении наблюдаемое уменьшение температуры плавления твердых растворов, а по сути, специфическая форма поверхностей диаграммы состояния системы будет проявляться вне зависимости от того появляются ли в системе механические напряжения и, соответственно, контактное переохлаждение или нет. Последнее означает, что эффект катастрофического растворения подложки будет проявляться и в случае проведения эпитаксиального процесса в системах с изопериодичным сопряжением слоя с подложкой.

Обобщение результатов расчетов, представленных на рисунках 6.2.2–6.2.4, позволяет сделать вывод о величине «провала» в температурах фазовых переходов (так называемого «плавления») для рассматриваемых систем твердых растворов. Величина «провала» существенно больше для тех твердых растворов, у которых велика разница в температурах плавления исходных бинарных компонентов. Особенно явственно рассмотренный эффект проявляется для четверных и пятерных твердых растворов с участием сурьмы (рис. 6.2.2, 6.2.3), тогда как добавление в твердый раствор алюминия не так существенно отражается на понижении температуры плавления материала (рис. 6.2.4б). Такая реакция системы вполне понятна, так как именно антимонидные бинарные компоненты твердого раствора (*GaSb* и *InSb*, табл. 1.3.1) обладают наиболее низкими температурами плавления среди полупроводниковых соединений A^3B^5 и именно их введение в систему увеличивает абсолютную разницу температур плавления между исходными компонентами. Укажем также, что именно включение в твердый раствор антимонидов, как компонентов смешения, приводит, как правило, к появлению достаточно обширных областей несмешиваемости в твердой фазе (см. гл. 2).

Иногда эффект понижения температуры существования равновесного состояния между твердой и жидкой фазой в системах с числом компонентов больше трех называют эффектом ограничения по плавкости [203, 222, 223]. Если принять во внимание, что для систем с существенным ограничением по плавкости типичны высокие критические температуры спинодального распада и, следовательно, существование достаточно протяженных областей абсолютной неустойчивости твердофазного состояния, то интервал температур, в котором возможна реализация эффективных технологических процессов, может оказаться достаточно узким.

Очевидно, что такое сужение температурного интервала возможного проведения эпитаксиального процесса наиболее существенно в системах, содержащих сурьму в качестве компонента твердого раствора, тогда как добавление алюминия к галлию и индию при формировании ПТР незначительно ограничит температурный диапазон для выбора условий проведения синтеза слоев (рис. 6.2.4б).

Следует указать, что подобного рода эффекты поведения характеристических линий равновесия могут появляться и на p – T диаграммах состояния многокомпонентных систем, например класса A^2B^6 с несколькими компонентами, имеющими высокие парциальные давления. Естественно, что подобного рода эффекты должны быть учтены при проведении процессов синтеза многокомпонентных твердых растворов из газовой фазы.

6.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A^3B^5

Для целого ряда тройных и четырехкомпонентных изоморфных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 существуют достаточно протяженные области неустойчивости. Эти особенности диаграмм состояния должны учитываться при выборе и обосновании условий получения материалов. Добавление пятого компонента в твердый раствор приводит не только к усложнению процесса синтеза из-за увеличения в системе числа термодинамических степеней свободы, но и, как показано выше, может приводить к появлению особых областей на диаграмме состояния, где характер фазовых равновесий оказывается достаточно сложным. В такой ситуации ход

фазовых границ не может быть спрогнозирован и представлен традиционными методами линейной интерполяции. Именно в этих областях на многомерной диаграмме состояния многокомпонентной системы обнаруживаются области с термодинамически аномальным поведения системы. Выбор и обоснование условий синтеза материала в таких условиях становится затруднительным.

К ограничениям подобного рода следует отнести и возможное наличие в системе условий, где теряется термодинамическая устойчивость твердого раствора. В этом отношении особый интерес вызывает вопрос о том, как происходит распространение областей несмешиваемости, имеющих в исходных тройных и четверных системах, на области диаграммы составов пятикомпонентного материала. Не менее важным является и вопрос о возможности появления новых замкнутых областей неустойчивости твердой фазы, наподобие тех, которые наблюдаются в четверных системах, например, в системе *GaInPAs* (см. рис. 2.6). Еще раз подчеркнем, что, несмотря на то, что наличие в растущей пленке механических напряжений, обусловленных несоответствием периодов кристаллических решеток сопрягаемых слоев, как правило, снимает термодинамические ограничения на возможность получения слоев в таких режимах, проведения синтеза в таких условиях или близким к ним предполагает реализацию прецизионных методов управления эпитаксией из-за возрастания чувствительности состава слоев к любым вариациям параметров роста (см. гл. 4). Это приводит к тому, что успешное проведение эпитаксиального процесса становится сложной термодинамической и технической задачей. Поэтому анализ распространений диапазонов несмешиваемости на области составов пятикомпонентного твердого раствора оказывается весьма актуальной задачей при обосновании условий синтеза.

Поиск положений спинодалей в пятикомпонентных системах проводится на основе основополагающего критерия, данного Пригожиным и Дэфеем в [15]. Этот подход уже использовался для вывода уравнений расчета положения спинодалей распада для четверных твердых растворов A^3B^5 с замещением компонентов в металлической и металлоидной подрешетках структуры сфалерита (см. п. 2.2). Именно применение выражения (2.10) с учетом соотношений взаимности для химических потенциалов, уравнения Гиббса — Дюгема и стехиометрических ограничений (6.1.5) для пятикомпонентного твердого раствора, кристаллизующегося в структуру сфалерита, поз-

воляет получить следующие условия термодинамической стабильности раствора [15, 212, 225]:

$$\begin{aligned} \mu_{11} > 0; \mu_{33} > 0; \mu_{44} > 0; \\ \mu_{11}\mu_{33} - \mu_{13}^2 \geq 0; \mu_{11}\mu_{44} - \mu_{14}^2 \geq 0; \mu_{33}\mu_{44} - \mu_{34}^2 \geq 0; \\ \text{Det}\{\mu_{ij}\}_{i,j=1,3,4} \geq 0. \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

Последнее из неравенств записано в обобщенной форме через соответствующий определитель матрицы химических потенциалов.

Необходимо отметить, что представленные выражения оказываются по форме подобными выражениям для определения границ области абсолютной стабильности в четырехкомпонентной системе (см. гл. 2). Как и для четырехкомпонентной системы, простыми алгебраическими преобразованиями можно показать, что наиболее жесткие ограничения на положение границ области неустойчивости накладываются последним из выражений (6.3.1). Физически это означает, что положение границы устойчивости, определяемые серией простых неравенств из (6.3.1), должны обязательно проходить внутри концентрационного пространства, подчиняющегося последнему из условий (6.3.1). Поэтому для определения положения спинодальных изотерм достаточно раскрыть выражение для определителя в (6.3.1) и после его преобразований, с учетом высказанных выше требований к компонентам матрицы химических потенциалов, получить следующее выражение:

$$\mu_{11}\mu_{33}\mu_{44} + 2\mu_{31}\mu_{41}\mu_{34} - \mu_{11}\mu_{34}^2 - \mu_{33}\mu_{41}^2 - \mu_{44}\mu_{31}^2 = 0. \quad (6.3.2)$$

Уравнение подобное по форме ранее было получено в главе 2 для описания спинодалей в четверных жидких фазах. Это позволяет утверждать, что по отношению к спинодальному распаду ПТР типа $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ ведут себя подобно четверным системам. Следовательно, можно утверждать, что все особенности в поведении четверных систем по отношению к спинодальному распаду могут быть распространены и на ПТР. Отмеченная особенность термодинамических свойств ПТР является следствием сохранения общей стехиометрии в кристаллической решетке (см. выражение (4.11)). Поэтому из пяти элементарных компонентов твердого раствора лишь три концентрации являются независимыми, как в четверной системе. Последнее утверждение находит свое простое подтверждение, если учесть, что состав ПТР твердого однозначно задается тремя индексами состава: x , y и z .

Для дальнейшего количественного анализа необходимо связать все члены уравнения (6.3.2) с мольной энергией Гиббса (в расчете на моль бинарного соединения). Это возможно сделать в соответствии с (2.24), обобщая это выражение на пятикомпонентные растворы:

$$G(x, y, z) = x\mu_1 + (1 - x)\mu_2 + y\mu_3 + z\mu_4 + (1 - y - z)\mu_5. \quad (6.3.3)$$

Далее, выполняя операцию частного дифференцирования, а по сути, повторяя цепочку операций (2.25)–(2.28) по замене переменных при частном дифференцировании, получаем новое эквивалентное уравнение спинодали для ПТР кристаллизующихся в структуре сфалерита [212]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} \right)^2 \right] + \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \right] + \\ & + \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \right] = 0. \end{aligned} \quad (6.3.4)$$

Применение последнего выражения для расчетов возможно, если выполнить его дальнейшую конкретизацию в соответствии с теорией регулярных растворов, как это и ранее выполнялось для четверных систем в п. 2.3. Итак, обобщая на пятикомпонентные системы формулы п. 2.3, в соответствии с приближением регулярного раствора свободная энергия одного моля однородной твердой фазы типа $A_x B_{1-x} C_y D_z E_{1-y-z}$ определится выражением [214]

$$\begin{aligned} G = & xu\mu_{AC} + (1 - x)u\mu_{BC} + xz\mu_{AD} + (1 - x)z\mu_{BD} + \\ & + x(1 - y - z)\mu_{AE} + (1 - x)(1 - y - z)\mu_{BE} + RT[x\ln(x) + \\ & + (1 - x)\ln(1 - x) + y\ln(y) + z\ln(z) + (1 - y - z)\ln(1 - y - z)] + \\ & + \alpha_{AB}x(1 - x) + \alpha_{CD}yz + \alpha_{CEy}(1 - y - z) + \alpha_{DEz}(1 - y - z), \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

где μ_{ij} — химические потенциалы чистых бинарных компонентов, α_{kl} — параметры межатомного взаимодействия в твердой фазе, учитывающие отклонения от идеального раствора.

Естественно, что при выполнении операции дифференцирования должны быть учтены ограничения на химические потенциалы бинарных компонентов вида (6.1.1), которые отражают протекание реакций взаимнообмена между этими компонентами в кристаллической решетке сфалерита.

Как уже отмечалось, энергия взаимодействия между компонентами металлической подрешетки зависит от состава металлоидной

подрешетки, и наоборот (2.19). С учетом этого обстоятельства выражения для частных производных, входящих в уравнение спинодали, принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} &= \frac{RT}{x(1-x)} - 2\alpha_{AB}^s = \delta_1; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = \frac{RT(1-z)}{y(1-y-z)} - 2\alpha_{CE}^s = \delta_2; \\
\frac{\partial^2 G}{\partial z^2} &= \frac{RT(1-y)}{z(1-y-z)} - 2\alpha_{DE}^s = \delta_3; \\
\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} &= \alpha_{C1} + (1-2x)(\alpha_{AC-BD}^s - \alpha_{AE-BE}^s) + \\
&+ z(\alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{BC-BD}^s) + (1-2y-z)(\alpha_{AC-AE}^s - \alpha_{BC-BE}^s) - \quad (6.3.6) \\
&- z(\alpha_{AD-AE}^s - \alpha_{BD-BE}^s) = \beta_1; \\
\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} &= \frac{RT}{(1-y-z)} + \alpha_{CD}^s - \alpha_{CE}^s - \alpha_{DE}^s = \beta_3; \\
\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} &= \alpha_{C2} + (1-2x)(\alpha_{AD-BD}^s - \alpha_{AE-BE}^s) + y(\alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{BC-BD}^s) + \\
&+ (1-2z-y)(\alpha_{AD-AE}^s - \alpha_{BD-BE}^s) - y(\alpha_{AC-AE}^s - \alpha_{BC-BE}^s) = \beta_2,
\end{aligned}$$

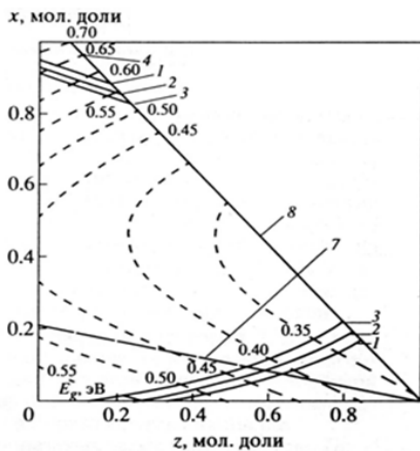
где α_{C1} и α_{C2} — комбинации энергий парных взаимодействий между ближайшими тетраэдрически координированными атомами, расположенными в разных подрешетках и характеризующие избыточную энергию смещения в соответствующих четверных твердых растворах. Укажем, что параметр α_C был ранее введен в п. 1.3 для описания соответствующего взаимодействия в четверных твердых растворах с замещением компонентов в обеих подрешетках структуры сфалерита.

С учетом обозначений, введенных в (6.3.6), уравнение спинодали для ПТР (6.3.4) запишется в следующем виде:

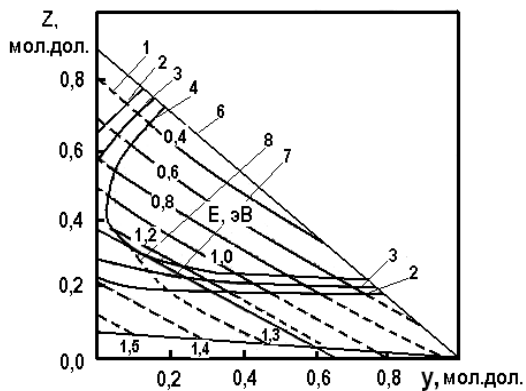
$$\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \beta_3\delta_1) + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \beta_2\delta_2) = 0. \quad (6.3.7)$$

Последнее выражение использовалось для расчетов спинодальных изотерм в наиболее важных в практическом отношении ПТР [212, 227]. Необходимые для расчета параметры взаимодействия между компонентами растворов приведены в таблицах 1.2–1.3.

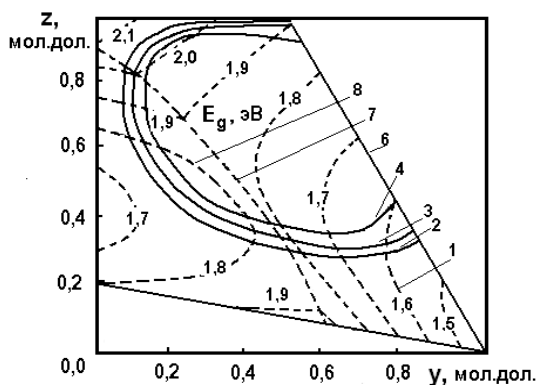
На рисунке 6.3.1 показаны результаты расчета положения областей неустойчивости ПТР $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ при его изопериодическом замещении с соответствующими подложками.



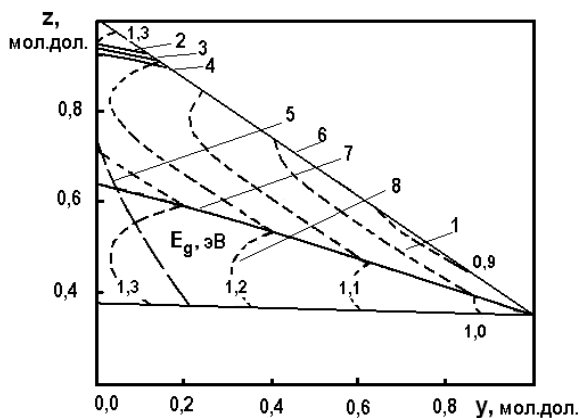
а)



б)



в)



г)

Рис. 6.3.1 — Спинодальные изотермы при 773 (2), 873 (3) и 973 (4) К; линии постоянной ширины запрещенной зоны для твердых растворов с прямой (1) и непрямой (2) структурой зон и их границы (7); 5 — изоекспанда; 6 — изопериодические сечения [212, 226]. Гетерокомпозиции: а — $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$ — подложка $InAs$; б — $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$ — $GaSb$; в — $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ — $GaAs$; г — $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$ — InP .

Линии постоянной ширины запрещенной зоны, которые проведены на этом же рисунке совместно со спинодальными изотермами, дают возможность не только оценивать перспективы проведения технологического процесса кристаллизации материала, но и прогнозировать спектральный диапазон функционирования гетероструктуры, предполагаемой к осаждению. Данные по ширине запрещенной зоны твердых растворов получены интерполяцией соответствующих зависимостей для исходных тройных и четверных твердых растворов по методике, описанной в главе 1 и обобщенной на пятикомпонентные системы в [226]. Указанные диапазоны изменения составов пятикомпонентного твердого раствора представляют интерес при создании эффективных приборных гетероструктур на их основе.

Данные рисунка 6.3.1 показывают, что для твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$ во всех случаях его изопериодического замещения с наиболее распространенными подложками, большая часть концентрационного поля диаграммы составов попадает в область термодинамической неустойчивости материала. Это соответствует тому, что спинодали несмешиваемости располагаются вблизи и (или) пересекают плоскости изопериодического замещения при наиболее благоприятных температурных условиях проведения кристаллизационного процесса в системе.

Понижение температуры синтеза усугубляет ситуацию, так как приводит к заметному расширению области составов, попадающих в область абсолютно нестабильного состояния формирующейся твердой фазы. Такой ход спинодалей отражается и на существенном ограничении спектрального диапазона возможной эффективной работы структуры. Этот вывод следует из анализа взаимного расположения линий постоянной ширины запрещенной зоны материала и соответствующих спинодалей, которые также приведены на рисунке 6.3.1.

Очевидно, что указанные трудности могут быть преодолены путем повышения температуры синтеза слоев. Однако возможности существенного повышения температуры эпитаксии также ограничены как сравнительной легкоплавкостью используемых подложек, так и возможностью проявления эффекта понижения температуры плавления, который свойственен многокомпонентным твердым растворам (п. 6.2.3).

Существование столь обширных областей нестабильности совместно с ограничением по температуре плавления значительно

сужает диапазон составов твердых растворов, представляющих практический интерес для осуществления успешного их синтеза в условиях близким к равновесным. Если принять во внимание хотя бы часть перечисленных термодинамических проблем, которые возникают при освоении технологий получения ПТР, то можно утверждать, что эмпирический подход при поиске условий синтеза материала с таким большим числом степеней термодинамической свободы практически исчерпал себя. Поэтому успешную реализацию эпитаксиального процесса получения таких твердых растворов целесообразно связать с проведением предварительного термодинамического анализа свойств подобных кристаллизационных систем.

На рисунке 6.3.2 показано пространственное расположение области термодинамической неустойчивости в объеме концентрационной призмы составов для твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$. По своей сути такого рода данные являются обобщением результатов расчетов положений синопалей в трехкомпонентных и четверных системах, которые даны в главе 2, на весь возможный объем концентрационного пространства.

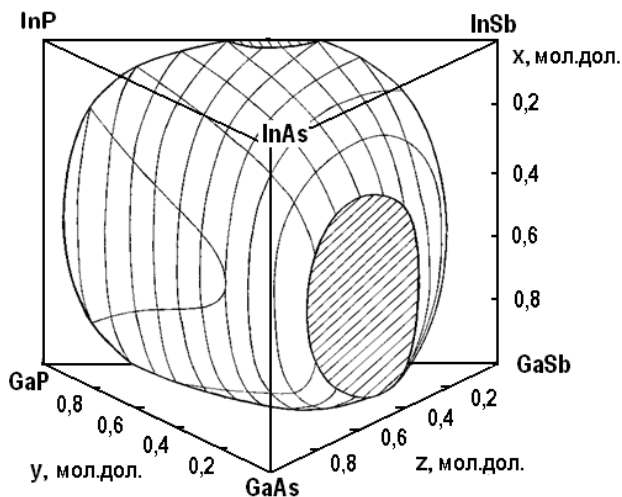


Рис. 6.3.2 — Положение спинодальной изотермы $T = 1273$ К в пространстве концентрационной призмы составов ПТР $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ [231].

Анализ пространственного расположения спинодальных изотерм в объеме концентрационной призмы рассматриваемого ПТР показал, что при типичных температурах эпитаксии в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ существуют протяженные области термодинамической неустойчивости. При этом добавление пятого компонента приводит, как правило, к расширению области неустойчивости по сравнению с областями неустойчивого состояния в исходных четверных подсистемах. Из рисунка 6.3.1 видно практически полное заполнение объема призмы спинодальной поверхностью даже при выбранной достаточно высокой температуре.

Принципиально важной является и следующая особенность полученного результата. В пятикомпонентных системах не образуется изолированных, т. е. оторванных от граней концентрационной призмы, областей термодинамической неустойчивости. Иными словами спинодали от одной граничной четырехкомпонентной системы через объем концентрационной призмы переходят к другой границе непрерывным, плавным образом.

Что касается изменения положений спинодалей с температурой, то расчеты показывают, что по мере повышения температуры, с ее приближением к критической, спинодальная поверхность «стягивается» к одной из граней концентрационной призмы. При этом сдвиг происходит к грани, которая соответствует одной из четверных систем, в которой замещение атомов обязательно происходит в обеих подрешетках. Поэтому критическая температура ПТР равна наибольшей из критических температур образующих его четверных систем типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Такой результат не является неожиданным, так как он является непосредственным следствием того, что ПТР энергетически ведет себя подобно четверным системам, в которых замещение компонентов происходит в обеих подрешетках кристаллической структуры сфалерита. Это отмечалось в п. 6.1 при выводе формул для расчета активностей бинарных псевдокомпонентов ПТР.

Не менее важным и естественным выводом, вытекающим из указанной ранее возможности энергетического описания пятикомпонентной твердой фазы, следует признать неделимость области термодинамической неустойчивости у ПТР. Замечено, что область нестабильного состояния твердой фазы не разделяется на отдельные изолированные участки даже в ситуации, когда термодинамические свойства исходных смешиваемых четверных систем очень близки.

Отмеченные закономерности в поведении спинодальных изотерм, которые обнаружены для рассмотренных ПТР, являются достаточно общими. Они находят свое подтверждение в расчетах областей термодинамической устойчивости в родственных системах *AlGaInAsSb*, *AlGaInPSb*, *AlGaInPAs* [212, 226].

6.3.1. БИНОДАЛИ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Полную картину фазовых равновесий в низкотемпературной части диаграммы состояния пятикомпонентных систем, как и ранее для тройных и четверных систем, можно получить, если имеющиеся данные дополнить расчетами положений границ областей метастабильного равновесия. Известно, что для этих областей температур и концентраций компонентов свободная энергия смеси фаз имеет более низкое значение, чем свободная энергия однородного твердого раствора. Поэтому важно обладать данными, которые позволяют по крайней мере прогнозировать направление эволюции составов твердой фазы как при проведении процесса синтеза слоев, так и в процессах высокотемпературной обработки материала при изготовлении приборной структуры.

Для оценки положения границы между стабильной и метастабильной областями составов твердых растворов, т. е. бинадальной поверхности, как и ранее в главе 2, необходимо удовлетворить условиям равенства химических потенциалов для каждого из бинарных компонентов пятикомпонентной системы. Если обозначить сосуществующие фазы через α и β , то в состоянии термодинамического равновесия между ними для химических потенциалов должны быть выполнены следующие равенства:

$$\begin{aligned}\mu^{\text{S}\alpha}_{\text{AC}} &= \mu^{\text{S}\beta}_{\text{AC}}; \mu^{\text{S}\alpha}_{\text{AD}} = \mu^{\text{S}\beta}_{\text{AD}}; \mu^{\text{S}\alpha}_{\text{AE}} = \mu^{\text{S}\beta}_{\text{AE}}; \\ \mu^{\text{S}\alpha}_{\text{BC}} &= \mu^{\text{S}\beta}_{\text{BC}}; \mu^{\text{S}\alpha}_{\text{BD}} = \mu^{\text{S}\beta}_{\text{BD}}; \mu^{\text{S}\alpha}_{\text{BE}} = \mu^{\text{S}\beta}_{\text{BE}}.\end{aligned}$$

Если воспользоваться взаимосвязью между химическими потенциалами бинарных компонентов и их коэффициентами активности и концентрациями в соответствии с выражением (1.3.12), то нетрудно прийти к следующим соотношениям между составами равновесных фаз и температурой [227]:

$$\begin{aligned}
& RT \ln \frac{x_\alpha y_\alpha}{x_\beta y_\beta} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \alpha_{34\alpha} z_\alpha (1 - y_\alpha) - \\
& - \alpha_{34\beta} z_\beta (1 - y_\beta) + \alpha_{35\alpha} (1 - y_\alpha) (1 - y_\alpha - z_\alpha) - \\
& - \alpha_{35\beta} (1 - y_\beta) (1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{45\alpha} z_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\
& + \alpha_{45\beta} z_\beta (1 - y_\beta - z_\beta) + \\
& + \left\{ \left[-\alpha_{C1} - \alpha_{31\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& + \left[-\alpha_{C3} - \alpha_{21\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} y_\alpha \right] z_\alpha \left. \right\} (1 - x_\alpha) - \\
& - \left\{ \left[-\alpha_{C1} - \alpha_{31\beta} x_\beta - \alpha_{76\beta} y_\beta - \alpha_{98\beta} z_\beta \right] (1 - y_\beta - z_\beta) + \right. \\
& + \left. \left[-\alpha_{C3} - \alpha_{21\beta} x_\beta - \alpha_{54\beta} y_\beta \right] z_\beta \right\} (1 - x_\beta) = 0; \\
& RT \ln \frac{x_\alpha z_\alpha}{x_\beta z_\beta} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \alpha_{34\alpha} y_\alpha (1 - z_\alpha) - \\
& - \alpha_{34\beta} y_\beta (1 - z_\beta) + \alpha_{45\alpha} (1 - z_\alpha) (1 - y_\alpha - z_\alpha) - \\
& - \alpha_{45\beta} (1 - z_\beta) (1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{35\alpha} y_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\
& + \alpha_{35\beta} y_\beta (1 - y_\beta - z_\beta) + \\
& + \left\{ \left[-\alpha_{C2} - \alpha_{32\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& + \left[\alpha_{C3} + \alpha_{21\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} z_\alpha \right] y_\alpha \left. \right\} (1 - x_\alpha) - \\
& - \left\{ \left[-\alpha_{C2} - \alpha_{32\beta} x_\beta - \alpha_{76\beta} y_\beta - \alpha_{98\beta} z_\beta \right] (1 - y_\beta - z_\beta) + \right. \\
& + \left. \left[\alpha_{C3} + \alpha_{21\beta} x_\beta - \alpha_{54\beta} z_\beta \right] y_\beta \right\} (1 - x_\beta) = 0; \\
& RT \ln \frac{x_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha)}{x_\beta (1 - y_\beta - z_\beta)} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \\
& + \alpha_{35\alpha} y_\alpha (y_\alpha + z_\alpha) - \alpha_{35\beta} y_\beta (y_\beta + z_\beta) + \alpha_{45\alpha} z_\alpha (y_\alpha + z_\alpha) - \\
& - \alpha_{45\beta} z_\beta (y_\beta + z_\beta) - \alpha_{34\alpha} y_\alpha z_\alpha + \alpha_{34\beta} y_\beta z_\beta + \\
& + \left\{ \left[\alpha_{C2} - \alpha_{32\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& + \left. \left[\alpha_{C1} - \alpha_{31\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} (1 - y_\alpha - z_\alpha) \right] y_\alpha \right\} (1 - x_\alpha) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\left\{ \left[\alpha_{C_2} - \alpha_{32\beta}x_\beta - \alpha_{54\beta}y_\beta - \alpha_{98\beta}z_\beta \right] (1 - y_\beta - z_\beta) + \right. \\
& \left. + \left[\alpha_{C_1} - \alpha_{31\beta}x_\beta - \alpha_{76\beta}(1 - y_\beta - z_\beta) \right] y_\beta \right\} (1 - x_\beta) = 0; \\
& RT \ln \frac{(1 - x_\alpha)y_\alpha}{(1 - x_\beta)y_\beta} + \alpha_{12\alpha}x_\alpha^2 - \alpha_{12\beta}x_\beta^2 + \alpha_{34\alpha}z_\alpha(1 - y_\alpha) - \\
& -\alpha_{34\beta}z_\beta(1 - y_\beta) + \alpha_{35\alpha}(1 - y_\alpha)(1 - y_\alpha - z_\alpha) - \\
& -\alpha_{35\beta}(1 - y_\beta)(1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{45\alpha}z_\alpha(1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\
& + \alpha_{45\beta}z_\beta(1 - y_\beta - z_\beta) + \\
& + \left\{ \left[\alpha_{C_1} - \alpha_{31\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{76\alpha}y_\alpha + \alpha_{98\alpha}z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& \left. + \left[\alpha_{C_3} - \alpha_{21\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{54\alpha}y_\alpha \right] z_\alpha \right\} x_\alpha - \\
& -\left\{ \left[\alpha_{C_1} - \alpha_{31\beta}(1 - x_\beta) + \alpha_{76\beta}y_\beta + \alpha_{98\beta}z_\beta \right] (1 - y_\beta - z_\beta) + \right. \\
& \left. + \left[\alpha_{C_3} - \alpha_{21\beta}(1 - x_\beta) + \alpha_{54\beta}y_\beta \right] z_\beta \right\} x_\beta = 0; \\
& RT \ln \frac{(1 - x_\alpha)z_\alpha}{(1 - x_\beta)z_\beta} + \alpha_{12\alpha}x_\alpha^2 - \alpha_{12\beta}x_\beta^2 + \alpha_{34\alpha}y_\alpha(1 - z_\alpha) - \\
& -\alpha_{34\beta}y_\beta(1 - z_\beta) + \alpha_{45\alpha}(1 - z_\alpha)(1 - y_\alpha - z_\alpha) - \\
& -\alpha_{45\beta}(1 - z_\beta)(1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{35\alpha}y_\alpha(1 - y_\alpha - z_\alpha) + \alpha_{35\beta}y_\beta(1 - y_\beta - z_\beta) + \\
& + \left\{ \left[\alpha_{C_2} - \alpha_{32\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{76\alpha}y_\alpha + \alpha_{98\alpha}z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& \left. + \left[-\alpha_{C_3} + \alpha_{21\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{54\alpha}z_\alpha \right] y_\alpha \right\} x_\alpha - \\
& -\left\{ \left[\alpha_{C_2} - \alpha_{32\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{76\alpha}y_\alpha + \alpha_{98\alpha}z_\alpha \right] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \right. \\
& \left. + \left[-\alpha_{C_3} + \alpha_{21\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{54\alpha}z_\alpha \right] y_\alpha \right\} x_\alpha = 0; \\
& RT \ln \frac{(1 - x_\alpha)(1 - y_\alpha - z_\alpha)}{(1 - x_\beta)(1 - y_\beta - z_\beta)} + \alpha_{12\alpha}x_\alpha^2 - \alpha_{12\beta}x_\beta^2 + \alpha_{35\alpha}y_\alpha(y_\alpha + z_\alpha) - \\
& -\alpha_{35\beta}y_\beta(y_\beta + z_\beta) + \alpha_{45\alpha}z_\alpha(y_\alpha + z_\alpha) - \alpha_{45\beta}z_\beta(y_\beta + z_\beta) - \alpha_{34\alpha}y_\alpha z_\alpha + \\
& + \alpha_{34\beta}y_\beta z_\beta + \left\{ \left[-\alpha_{C_2} + \alpha_{32\alpha}(1 - x_\alpha) + \alpha_{54\alpha}y_\alpha + \alpha_{98\alpha}(1 - y_\alpha - z_\alpha) \right] z_\alpha + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[-\alpha_{C_1} + \alpha_{31\alpha} (1 - x_\alpha) + \alpha_{76\alpha} (1 - y_\alpha - z_\alpha) \right] y_\alpha \} x_\alpha - \\
& - \left\{ \left[-\alpha_{C_2} + \alpha_{32\beta} (1 - x_\beta) + \alpha_{54\beta} y_\beta + \alpha_{98\beta} (1 - y_\beta - z_\beta) \right] z_\beta + \right. \\
& \left. + \left[-\alpha_{C_1} + \alpha_{31\beta} (1 - x_\beta) + \alpha_{76\beta} (1 - y_\beta - z_\beta) \right] y_\beta \right\} x_\beta = 0,
\end{aligned}$$

где $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, y_\beta, z_\beta$ — составы сосуществующих фаз α и β .

Обозначение термодинамических параметров системы соответствует п. 6.1, где они использовались при анализе фазовых равновесий расплав — кристалл в соответствующих системах.

Отмечаем, что, как и ранее при анализе фазовых равновесий «жидкость — твердое», из-за протекания твердофазных реакций взаимобмена и существования взаимосвязи химических потенциалов бинарных компонентов в твердой фазе (6.1.1), из шести представленных уравнений бинодальных изотерм лишь четыре являются линейно-независимыми. Это означает, что представленные уравнения могут быть разрешены, если при выбранной температуре задать любые два параметра состава фазы α , например y_α и z_α . В этом случае выходными параметрами системы из четырех уравнений будут значения переменных $x_\alpha, x_\beta, y_\beta$ и z_β . Именно таким образом рассчитывались положения бинодальных поверхностей на диаграммах состояния ПТР, которые представлены в настоящем параграфе.

Особый интерес в выполняемых расчетах представляют данные о составах сосуществующих фаз, т. е. о составах фаз, на которые должна распадаться пересыщенная пятикомпонентная твердая фаза. Поэтому данные о пространственном расположении нод равновесия, описывающих составы сосуществующих фаз, являются наиболее информативными в этого типа расчетах. Эти данные также являются выходной информацией расчетов и, естественно, они представлены в результатах расчетов.

Расчетные положения бинодальных поверхностей и соответствующих нод распада для систем $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$, $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ приведены на рисунках 6.3.3, 6.3.4. Для иллюстрации результатов расчетов для каждой из систем выбрана довольно высокая температура равновесия, так как при более низких температурах бинодальные поверхности оказываются сильно прижатыми к граням концентрационной призмы. Поэтому графически изобразить форму такой сложной поверхности становится очень трудно.

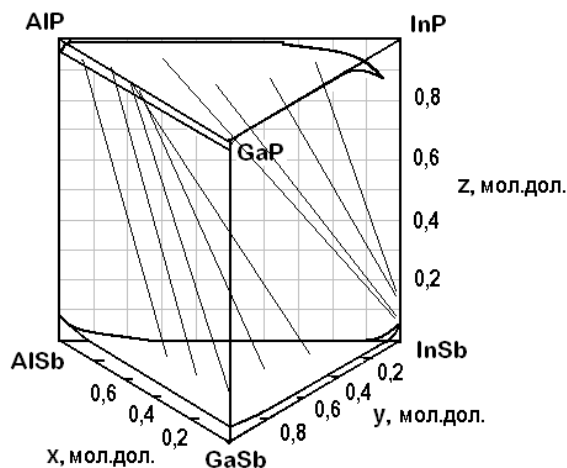


Рис. 6.3.3 — Изотермическая бинодальная поверхность для твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$ при $T = 1173$ К. Прямые линии — ноды, связывающие составы сосуществующих фаз [231].

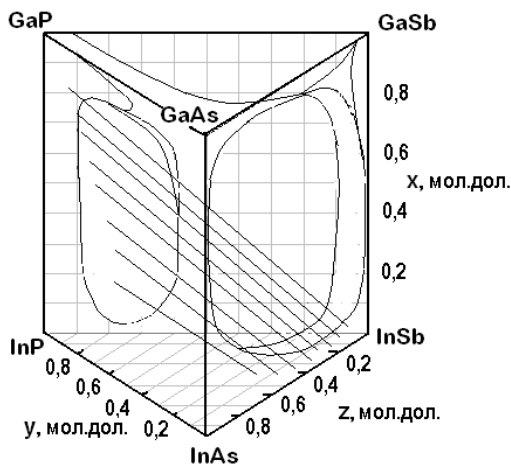


Рис. 6.3.4 — Изотермическая бинодальная поверхность для твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ при $T = 1173$ К. Прямые линии — ноды, связывающие составы сосуществующих фаз [231].

В то же время опыт расчетов показывает, что с понижением температуры формы изотерм практически остаются подобными, а изменения касаются лишь их количественных значений. Это позволяет рассматривать ход более высокотемпературных изотерм, полагая, что при понижении температуры высказанные соображения останутся в силе.

Анализ результатов рисунков 6.3.3, 6.3.4 и дополненные данные [227, 231] для других ПТР позволяют сформулировать следующие утверждения о поведении материала в этой части диаграммы состояния. Согласно расчетам можно утверждать, что все тенденции в расположении границ стабильного и метастабильного равновесия, которые были отмечены в главе 2 применительно к трехкомпонентным и четырехкомпонентным системам, оказываются применимы и к описанию состояния пятикомпонентной твердой фазы.

Как и для систем с меньшим числом компонентов, метастабильная область, заключенная между изотермой солидуса и спинодальной поверхностью, является достаточно протяженной, и ее размеры, естественно, увеличиваются при понижении температуры.

Для всех проанализированных систем ни при каких условиях в ПТР не обнаружено образование новых, изолированных, т. е. оторванных от граней, метастабильных областей, так же, как и не происходило деление уже имеющихся. Укажем, что в связи с обнаруженным эффектом понижения температуры плавления ПТР (п. 6.2.3) возможность появления таких эффектов не могла быть исключена. Особое опасение вызывали сечения диаграмм, в которых критические температуры распада твердых растворов оказывались близкими. Даже для такой ситуации аномалий в поведении пятикомпонентной системы не обнаруживалось. Это означает, что по мере повышения температуры, т. е. при ее приближении к критической, бинальная поверхность, также, как ранее спинодальная, «стягивалась» к одной из граней концентрационной призмы.

Представляется не менее важным и следующее обобщение, которое относится к составам сосуществующих фаз в пятикомпонентных системах. Выполненные расчеты показывают, что, как и ранее в четверных системах, концентрационные ноды, связывающие составы сосуществующих фаз, преимущественно ориентируются в направлении между наиболее тугоплавкими и легкоплавкими компонентами системы. Этот эффект иллюстрируется на рисунках 6.3.3 и 6.3.4 пространственным расположением положением сплошных

прямых линий — нод системы. Обобщение данных о положении нод в различных системах показывает, что в концентрационной призме они имеют преимущественную ориентацию в направлении от самого тугоплавкого компонента к легкоплавкому. Так, из рисунков 6.3.3 и 6.3.4 видно, что в системе $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$ ноды имеют тенденцию располагаться в направлении от $InSb$ ($T^n = 798$ K) к $AlGaInP$ или от AlP ($T^n = 2803$ K) к $AlGaInSb$, а в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ ноды направлены от GaP ($T^n = 1743$ K) к $InSb$ ($T^n = 798$ K).

Подобные тенденции в поведении распадающейся четверной твердой фазы отмечалась ранее в главе 2, где было количественными оценками показано, что причиной распада четверной твердой фазы именно на такие составы является достижение наибольшего энергетического выигрыша системы при ее эволюции к равновесному состоянию. Подобный результат получается и при анализе величин и знаков параметров α_{C_i} , которые описывают эффекты смешения между четверными компонентами пятикомпонентной твердой фазы. Действительно, и в ПТР разделение на фазы, обогащенные самым легкоплавким и самым тугоплавким бинарными компонентами, дает наибольший выигрыш свободной энергии [227] (п. 2.3). Это является термодинамической причиной наблюдаемой ориентации нод в объеме концентрационной призмы.

Данные о положении нод завершает объем термодинамической информации о равновесном низкотемпературном состоянии пятикомпонентной системы, который может быть получен из анализа метастабильного состояния твердой фазы.

6.4.

КОГЕРЕНТНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРИОДА РЕШЕТКИ

Влияние механических напряжений на процесс фазообразования при получении трех- и четырехкомпонентных твердых растворов обсуждался в главе 3. Естественно, что подобного рода эффекты свойственны и должны проявляться при проведении эпитаксиального процесса в пятикомпонентных системах. Если учесть, что добавление еще одного компонента в твердый раствор увеличивает число термодинамических степеней свободы системы, то появляется и глубоко научный вопрос о возможной реакции системы. Суть вопроса

может быть сформулирована следующим образом: будет ли система реагировать на внешние возмущения, которыми являются поля упругих напряжений, в основном, появлением контактного переохлаждения жидкой фазы или же предпочтение будет отдано сильному изменению состава слоев, когда последний является когерентно сопряженным с подложкой. Иными словами, сказанное сводится к вопросу о выборе генерального направления реакции системы, когда ее вариативность, связанная с увеличением числа степеней свободы, позволяет компенсировать внешнее возмущение изменением как температуры квазиравновесия, так и изменением состава формирующейся твердой фазы.

В полном объеме решить вопрос о влиянии механических напряжений на термодинамику фазового взаимодействия в пятикомпонентных системах возможно, если получить и впоследствии проанализировать уравнения когерентной диаграммы состояния для материалов такого класса. Задача по обобщению результатов главы 3 на пятикомпонентные системы будет решена в настоящем параграфе. В ее основу положены так же данные работ [228–230].

Естественной основой при выводе уравнения фазовых равновесий между упругонапряженным слоем твердого раствора и многокомпонентной жидкой фазой являются теоретические положения главы 3. В этом отношении представленный далее вывод уравнений когерентной диаграммы состояния для пятикомпонентных систем повторяет цепочку рассуждения из указанной главы. Особенности, вносимые в расчеты энергии Гиббса для этого случая, будут оговорены более подробно.

Основным положением при выводе уравнений равновесия является очевидное утверждение, что упругая деформация вызывает только изменение активностей компонентов в твердой фазе, а функции, описывающие состояние жидкой фазы остаются неизменными. В такой ситуации выражения энергии смешения в ПТР, так же, как и соответствующая величина для четырехкомпонентного твердого раствора, может быть представлена суммой энергии смешения ненапряженной твердой фазы и энергии упругой деформации в соответствии с формулой (3.2.5).

Как и в предыдущих случаях, упругая энергия твердого раствора со структурой сфалерита в расчете на один моль вещества рассчитывается по выражению (3.2.14). Принципиальным отличием при использовании указанного выражения является только то, что вхо-

дящие в него величины приведенных модулей упругости и периода кристаллической решетки должны рассчитываться по интерполяционным формулам для ПТР.

Взаимосвязь между относительной деформацией эпитаксиального слоя в плоскости подложки, необходимая для распространения формулы (3.2.14) на пятикомпонентную твердую фазу, определяется уравнением

$$\varepsilon_S = -\frac{a - a_S}{a} = -\frac{1}{a} \left[\frac{\partial a}{\partial x}(x - x_S) + \frac{\partial a}{\partial y}(y - y_S) + \frac{\partial a}{\partial z}(z - z_S) \right], \quad (6.4.1)$$

где x_S, y_S, z_S и x, y, z — состав подложки и эпитаксиального слоя соответственно; a и a_S — период решетки твердого раствора и подложки в свободном (ненапряженном) состоянии.

Для упрощения записи дальнейших уравнений целесообразно несколько преобразовать выражения (3.2.9). После выполнения дифференцирования можно получить

$$RT \ln \gamma_{ij}^S = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} (G^{ex} n + G^{el} n) = RT \ln \gamma_{ij}^{S,ex} + RT \ln \gamma_{ij}^{S,el}, \quad (6.4.2)$$

$$RT \ln \gamma_{ij}^{S,el} = \frac{\partial (G^{el} n)}{\partial n_{ij}}.$$

где $\gamma_{ij}^{S,ex}$ — коэффициенты активности бинарных псевдокомпонентов пятикомпонентного твердого раствора в ненапряженной твердой фазе.

Для твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y-z}$ выражения для их расчета непосредственно следуют из системы (1.3.7) с учетом очевидных взаимосвязей между активностями и коэффициентами активностей.

Представляя упругую энергию в виде (3.2.4) и принимая во внимание, что $x_{ij} = n_{ij}/n$, получим

$$RT \ln \gamma_{ij}^{S,el} = \frac{\partial [\sigma(a - a_S)^2 n]}{\partial n_{ij}} = \sigma(a - a_S)^2 + 2n\sigma(a - a_S) \frac{\partial a}{\partial n_{ij}}. \quad (6.4.3)$$

При вышеуказанном преобразовании использовано предположение, что упругие константы, входящие в множитель σ , практически не зависят от состава твердого раствора.

Для нахождения $\partial a / \partial n_{ij}$ необходимо продифференцировать интерполяционное выражение закона Вегарда для расчета периода кристаллической решетки ПТР. Выполнение этой математической

операции позволяет получить следующие выражения для частных производных:

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{13}} = a_{13} - a + (1-x)[-a_{1235}(1-y) + a_{1245}z];$$

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{14}} = a_{14} - a + (1-x)[a_{1235}y - a_{1245}(1-z)];$$

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{15}} = a_{15} - a + (1-x)[a_{1235}y + a_{1245}z];$$

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{23}} = a_{23} - a + x[a_{1235}(1-y) - a_{1245}z];$$

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{24}} = a_{24} - a + x[-a_{1235}y + a_{1245}(1-z)];$$

$$n \frac{\partial a}{\partial n_{25}} = a_{25} - a + x[-a_{1235}y - a_{1245}z],$$

где $a_{1235} = a_{13} + a_{25} - a_{15} - a_{23}$; $a_{1245} = a_{14} + a_{25} - a_{15} - a_{24}$.

Подстановка частных производных в (6.4.3) позволяет получить следующие выражения для компонентов коэффициентов активности, связанных с упруго-напряженным состоянием пятикомпонентной твердой фазы:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_3^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{AC} - a - a_s + 2(1-x)[-a_{1235}(1-y) + \\ &+ a_{1245}z]\}; \\ RT \ln \gamma_4^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{AD} - a - a_s + 2(1-x)[a_{1235}y - \\ &- a_{1245}(1-z)]\}; \\ RT \ln \gamma_5^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{AE} - a - a_s + 2(1-x)[a_{1235}y + \\ &+ a_{1245}z]\}; \\ RT \ln \gamma_3^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{BC} - a - a_s + 2x[a_{1235}(1-y) - \\ &- a_{1245}z]\}; \\ RT \ln \gamma_4^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{BD} - a - a_s + 2x[-a_{1235}y + \\ &+ a_{1245}(1-z)]\}; \\ RT \ln \gamma_5^{S,el} &= \alpha(a - a_s)\{2a_{BE} - a - a_s + 2x[-a_{1235}y - a_{1245}z]\}. \end{aligned} \quad (6.4.4)$$

Необходимо отметить, что если в представленных выражениях пренебречь достаточно малыми слагаемыми, содержащими коэффициенты a_{1235} , a_{1245} , то получаемое упрощенное выражение трансформируется в известное выражение для соответствующей компоненты коэффициента в четырехкомпонентной твердой фазе (3.4.7). Появление дополнительных компонентов в выражениях для коэффициентов активности, как и ранее, связывается с неточным выполнением условия эквивалентного взаимобмена (3.4.9). Такое упрощение часто используется как для четверных (п. 3.3), так и для пятикомпонентных систем [228, 229]. Однако следует помнить, что его исполь-

зование не всегда корректно и может приводить к существенным ошибкам в расчетах фазовых равновесий, особенно в областях изопериодического замещения.

Подстановка выражений для всех рассмотренных компонентов коэффициента активности и, как и ранее, учитывая $a_{ij}^s = x_i^s x_j^s \mathcal{M}_j^s$, в обобщенное уравнение фазовых равновесий (1.3.10) приходим к уравнениям когерентной фазовой диаграммы (КФД) пятерных систем [228, 229]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T) + RT \ln \frac{4x_i^l x_j^l y_i^l y_j^l}{y_i^{sl} y_j^{sl}} = RT \ln x_i^s x_j^s + \\ + RT \ln \gamma_{ij}^{s,ex} + RT \ln \gamma_{ij}^{s,el}. \end{aligned} \quad (6.4.5)$$

Таким образом, для расчета условий фазовых равновесий между упруго напряженным твердым раствором и жидкой фазой необходимо решать уравнения (6.4.5), когда активности псевдокомпонентов в недеформированной твердой фазе рассчитываются по формулам (6.1.8) и (6.4.4). Методика расчета состояния многокомпонентной жидкой фазы остается такой же, как и в других, и ранее использованная при моделировании состояния тройных и четырехкомпонентных расплавов.

Перечисленные уравнения полностью описывают рассматриваемую термодинамическую проблему. Однако представляется полезным представить еще один полный, «раскрытый» вид уравнений когерентной диаграммы состояния. Он является линейной комбинацией из указанных уравнений, но он достаточно часто используется в практике расчетов [228, 229]:

$$\begin{aligned} RT[yQ_{13} + zQ_{14} + (1-y-z)Q_{15} - \ln x - y \ln y - z \ln z - \\ - (1-y-z) \ln(1-y-z)] = \alpha_{12}(1-x)^2 + \alpha_{34}yz + \\ + \alpha_{35}y(1-y-z) + \alpha_{45}z(1-y-z) - [\alpha_{54}yz + \\ + \alpha_{76}y(1-y-z) + \alpha_{98}z(1-y-z)](1-x) + \\ + \sigma(a-a_s)[2(ya_{AC} + za_{AD} + (1-y-z)a_{AE}) - a - a_s]; \\ RT[yQ_{23} + zQ_{24} + (1-y-z)Q_{25} - \ln(1-x) - y \ln y - \\ - z \ln z - (1-y-z) \ln(1-y-z)] = \alpha_{12}x^2 + \alpha_{34}yz + \\ + \alpha_{35}y(1-y-z) + \alpha_{45}z(1-y-z) + \\ + [\alpha_{54}yz + \alpha_{76}y(1-y-z) + \alpha_{98}z(1-y-z)]x + \\ + \sigma(a-a_s)[2(ya_{BC} + za_{BD} + (1-y-z)a_{BE}) - a - a_s]; \end{aligned} \quad (6.4.6)$$

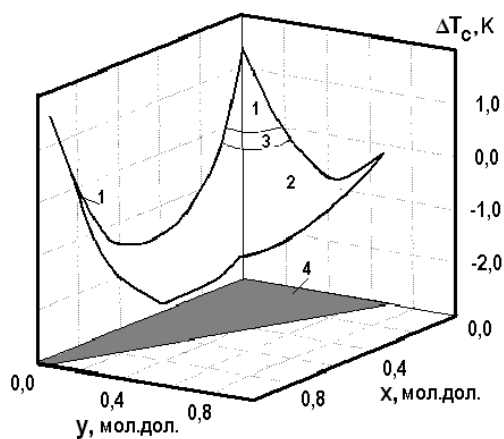
$$\begin{aligned}
& RT(xQ_{13} + (1-x)Q_{23} - \ln y - x \ln x - (1-x) \ln(1-x) = \\
& = \alpha_{12}x(1-x) + \alpha_{34}z(1-y) + \alpha_{35}(1-y)(1-y-z) - \\
& - \alpha_{45}z(1-y-z) - [\alpha_{21}z + \alpha_{31}(1-y-z)]x(1-x) + \\
& + \sigma(a-a_s)[2(xa_{AC} + (1-x)a_{BC}) - a - a_s]; \\
& RT(xQ_{14} + (1-x)Q_{24} - \ln z - x \ln x - (1-x) \ln(1-x) = \\
& = \alpha_{12}x(1-x) + \alpha_{34}y(1-z) - \alpha_{35}y(1-y-z) + \\
& + \alpha_{45}(1-z)(1-y-z) + [\alpha_{21}y - \alpha_{32}(1-y-z)]x(1-x) + \\
& + \sigma(a-a_s)[2(xa_{AD} + (1-x)a_{BD}) - a - a_s]; \\
& RT(xQ_{15} + (1-x)Q_{25} - \ln(1-y-z) - x \ln x - \\
& - (1-x) \ln(1-x) = \alpha_{12}x(1-x) - \\
& - \alpha_{34}yz + \alpha_{35}y(y+z) + \alpha_{45}z(y+z) + \\
& + [\alpha_{31}y + \alpha_{32}z]x(1-x) + \sigma(a-a_s)[2(xa_{AE} + (1-x)a_{BE}) - \\
& - a - a_s].
\end{aligned}$$

Представленные уравнения когерентной фазовой диаграммы (КФД) позволяют рассчитать составы взаимодействующих жидкой и упруго-напряженной твердой фаз в пятикомпонентной системе, а также температуру, при которой достигается квазиравновесное состояние между взаимодействующими фазами.

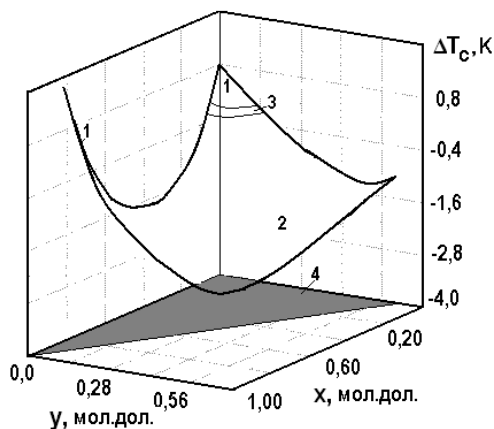
Расчет КФД целесообразно проводить в окрестности составов твердых растворов, соответствующих условию изопериодического замещения с различными подложками. Такой выбор диапазона составов для моделирования обусловлен как практической важностью указанных составов для создания приборных структур, так и тем, что возникающие механические напряжения относительно невелики и вероятность их полной релаксации не очень высока. Поэтому анализ КФД выполняется, когда одним из входных данных для расчетов служит относительное рассогласование f периодов кристаллических решеток и выбранной подложки. Способ получения данных о фазовых равновесиях, когда состав твердой фазы задается несоответствием периодов решеток в гетероструктуре, в принципе, эквивалентен методу расчета диаграммы состояния, когда исходные данные задаются составом твердого раствора, а результатом работы вычислительной программы оказываются данные о составе жидкой фазы и температуре квазиравновесия. Отличие такого способа задания состава твердой фазы заключается только в его предварительном расчете путем разрешения уравнения закона Вегарда для периода кристаллической решетки ПТР.

В главе 3 показано, что наиболее наглядно смещение фазовых равновесий за счет наличия в ростовой системе механических напряжений при эпитаксии твердых растворов описывать путем расчета величины контактного переохлаждения ΔT_k и фактора стабилизации q . Методика численного расчета этих параметров для пятикомпонентных систем повторяет методику анализа КФД для тройных и четырехкомпонентных систем (п. 3.4). Это означает, что на первом этапе анализа по заданной температуре и составу твердого раствора на основе уравнений равновесной диаграммы состояния (1.3.10) и (6.1.8) выполняется расчет состава жидкой фазы. Далее, найденный состав расплава играет роль входных данных для уравнений КФД (6.4.6). Результатами расчетов этой диаграммы состояния, когда принята во внимание упругая компонента свободной энергии твердой фазы, является состав напряженной твердой фазы и новая температура равновесия. Естественно, что эти данные позволяют рассчитать величину контактного переохлаждения системы как разницу между исходной равновесной температурой и температурой квазиравновесия, получаемой из расчетов КФД. Исходные данные по составу твердого раствора и результаты расчета состава напряженного слоя твердого раствора позволяют найти его период кристаллической решетки по закону Вегарда и, далее, по формуле (3.5.20) рассчитать фактор стабилизации q . Укажем, что именно фактор стабилизации периода кристаллической решетки для многокомпонентных твердых растворов наиболее наглядно и комплексно демонстрирует смещение состава материала из-за наличия в системе упругих напряжений.

Расчетные контактные переохлаждения и факторы стабилизации для пятикомпонентных систем $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-y-z}$, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-y-z}$ при их изопериодическом сопряжении с различными подложками для ряда температур и различных величинах расогласования f представлены на рисунках 6.4.1–6.4.5. Термодинамические параметры систем, образующих указанные твердые растворы, которые необходимы для выполнения расчетов, за исключением особо оговоренных случаев, приведены в соответствующих таблицах главы 1. Из представленных на рисунках 6.4.1–6.4.2 данных о контактном переохлаждении и факторе стабилизации видно их достаточно сложное изменение с составами твердых растворов для всех рассмотренных пятикомпонентных систем.



а)



б)

Рис. 6.4.1 — Контактное переохлаждение при осаждении ПТР $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$ на подложки $InAs$ (а) и $GaSb$ (б) при $T = 773$ К и $f = -1\%$. 1 — положительные значения; 2 — отрицательные; 3 — область практического отсутствия контактного переохлаждения вблизи спинодали распада; 4 — проекция изопериодического сечения. Кристаллографическая ориентация растущего слоя (100) [231].

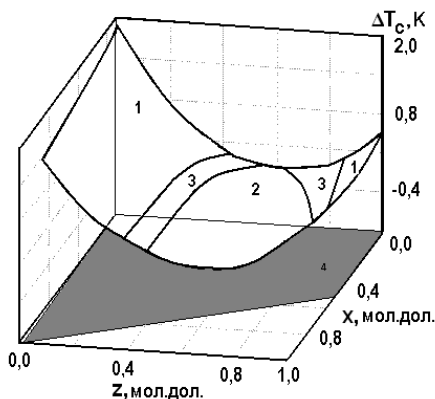


Рис. 6.4.2 — Контактное переохлаждение при осаждении ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ на подложку $GaAs$ при $T = 1073$ К, $f = -1\%$.
 1 — положительные значения; 2 — отрицательные;
 3 — область практического отсутствия контактного переохлаждения вблизи спинодали распада; 4 — проекция изопериодического сечения. Кристаллографическая ориентация растущего слоя (100) [231].

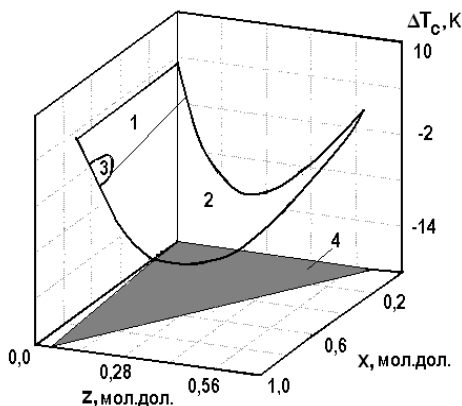


Рис. 6.4.3 — Контактное переохлаждение при осаждении ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$ на подложку $GaSb$ при $T = 773$ К и $f = -2\%$.
 Обозначения областей то же, что и на рисунке 6.4.2 [231].

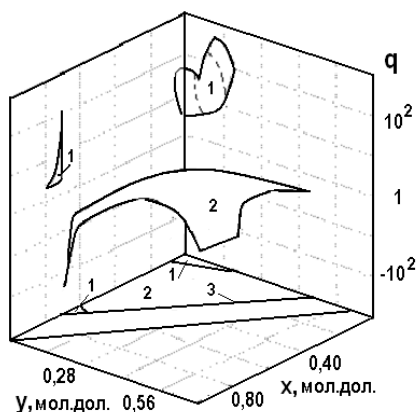


Рис. 6.4.4 — Фактор стабилизации при осаждении ПТР $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ на подложку $InAs$ при $T = 773$ К: 1, 2 — области составов, где фактор стабилизации имеет положительные и отрицательные значения соответственно; 3 — изолиния, соответствующая $f = -1\%$. Кристаллографическая ориентация слоя (111) [231].

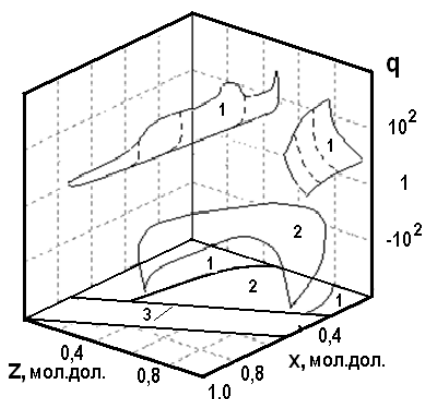


Рис. 6.4.5 — Фактор стабилизации при осаждении ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ на подложку $GaAs$ при $T = 1073$ К и $f = -1\%$. Индексы, обозначающие области составов, соответствуют рисунку 6.4.4 [231].

При этом основной особенностью представленных данных следует признать наличие достаточно обширных областей составов материала, где указанные параметры имеют как положительные, так и отрицательные значения. Причем замечено, что граница, разделяющая эти области, совпадает с положением спинодалей распада твердой фазы этих систем. Такая ситуация не является неожиданной, и проявление таких особых свойств системы ранее предсказывалось в п. 3.5, где подобного рода эффекты рассмотрены для более твердых растворов с меньшим числом компонентов. Причина изменения знаков у рассматриваемых параметров связана с конкурентным взаимодействием вкладов упругой и химической компонент свободной энергии в условиях, когда состояние системы соответствует переходу твердой фазы в температурно-концентрационную область своего абсолютно нестабильного состояния. Эффекты, приводящие к изменению знака фактора стабилизации периода кристаллической решетки, когда осуществляется рост когерентно сопряженного слоя в условиях термодинамически нестабильного состояния твердой фазы, обсуждались в п. 3.5 и иллюстрируется рисунком 3.19. Как следует из рисунка 3.19, изменение знака фактора стабилизации обусловлено тем, что система при значительной величине второй производной от свободной энергии по составу твердого раствора реагирует на наличие в системе упругих напряжений осаждением слоя с периодом решетки, находящимся вне интервала между периодами подложки и слоя, определяемым равновесной диаграммой состояния.

На практике рассматриваемый эффект проявляется при анализе экспериментальных данных по зависимостям периодов кристаллической решетки кристаллизующего твердого раствора от состава исходной жидкой фазы. Такого рода зависимости обычно получают, когда пытаются достичь точного соответствия между периодом решетки слоя и подложкой при формировании изопериодических гетероструктур. Примеры таких зависимостей для различных систем твердых растворов могут быть найдены на рисунках 3.22, 3.23. Согласно полученным выше теоретическим соображениям для такого рода данных должна наблюдаться явная тенденция в увеличении крутизны наклона обсуждаемых зависимостей по мере приближения условий кристаллизации слоя к границам спинодального распада материала. Указанная тенденция наиболее явно наблюдается экспериментально для совокупности зависимостей несоответствия периодов кристаллических решеток от состава исходной жидкой фа-

зы, получаемых при поиске условий точного соответствия периодов решеток слоя и подложки, например, для твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ с составами, изменяющимися вдоль изопериодичного с InP ряда (п. 3.3, 3.4). Эксперименты показывают, что по мере изменения состава твердого раствора вдоль изопериодического сечения и его приближения к составу, соответствующему спинодали несмешиваемости ($y_0 \approx 0,2$ и $0,4$ мол. дол., $T = 650^\circ\text{C}$, рис. 2.6, 2.8), рассматриваемые зависимости становятся все более резкими.

Обращают на себя внимание рассчитанные величины контактных переохлаждений и фактора стабилизации в ПТР. Для всех ПТР контактное переохлаждение жидкой фазы, которая представлена на рисунках 6.4.1–6.4.3, оказывается относительно малой величиной, а факторы стабилизации при этом достигают очень значительных величин (рис. 6.4.4, 6.4.5). Наблюдаемая ситуация свидетельствует о том, что система реагирует на появление упругих напряжений существенным изменением, в первую очередь состава растущего слоя, тогда как температура равновесия остается практически неизменной. Представляется полезным сравнить, как изменяются рассматриваемые величины с увеличением числа компонентов в твердом растворе, или, что то же самое, по мере возрастания термодинамических степеней свободы в системе. Это возможно сделать, выполняя последовательное сравнение типичных величин контактного переохлаждения и фактора стабилизации для трехкомпонентных, четырехкомпонентных и пятикомпонентных твердых растворов, которые даны, например, на рисунках 3.14–3.17, 3.21, 6.4.4, 6.4.5. Анализ полученных данных свидетельствует о явно проявляющейся тенденции, в которой, по мере увеличения степеней термодинамической свободы, или, что то же самое, числа компонентов в твердом растворе, величина контактного переохлаждения падает, а значение фактора стабилизации значительно возрастает. Это означает, что ростовой системе энергетически выгоднее реагировать на внешнее воздействие путем изменения состава взаимодействующих фаз, нежели изменять температуру равновесия.

Не менее важным выводом из выполненного сравнения следует и утверждение о том, что эффект стабилизации проявляется все сильнее по мере увеличения числа компонентов в материале. Сказанное также позволяет утверждать, что с ростом числа компонентов в твердом растворе и по мере роста фактора стабилизации, форма

когерентной диаграммы состояния все сильнее и сильнее отличается от своего равновесного аналога.

Для того чтобы более отчетливо проанализировать особенности в поведении контактного переохлаждения и фактора стабилизации, представляется полезным подробнее теоретически рассмотреть влияние упругих напряжений на процесс фазообразования в пятикомпонентных системах A^3B^5 . Для достижения указанной цели необходимо обобщить теоретическое рассмотрение вопроса о влиянии упругой энергии на состояние системы в окрестности точки термодинамического квазиравновесия, как это делалось ранее для тройных и четверных систем в п. 3.4–3.5.

Приведем последовательность таких обобщающих математических выкладок, которые позволят получить полезные аналитические выражения для теоретического анализа явления. Базовыми выражениями для решения задачи являются формулы (3.5.1)–(3.5.5), которые полностью применимы и для пятикомпонентных систем. Единственным отличием следует признать то, что во всех выражениях термодинамические функции записываются для пятикомпонентных фаз и, следовательно, индекс суммирования в них должен пробегать значения от одного до пяти. Различия в математическом обеспечении задачи начинают проявляться после введения в анализ функции $g(x, y, z, T)$, которая аналогична по своему физическому смыслу (3.5.6).

Итак, согласно последовательности рассуждений п. 3.5, разложение функции

$$g(x_1, y_1, z_1, T_1) = \Delta G^S(x_1, y_1, z_1, T_1) - \Delta G_1^S(x_0, y_0, z_0, T_0)$$

в ряд Тейлора в окрестности фигуративной точки x_0, y_0, z_0 и T_0 по степеням отклонений $(x_1 - x_0)$, $(y_1 - y_0)$, $(z_1 - z_0)$, и $(T_1 - T_0)$, начиная с квадратичного члена для состава и ограничиваясь линейным приближением для температурной зависимости, дает:

$$\begin{aligned} g(x_1, y_1, z_1, T_1) \approx & \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial x^2} (x_1 - x_0)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial y^2} (y_1 - y_0)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial z^2} (z_1 - z_0)^2 + \\ & + \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial x \partial y} (x_1 - x_0)(y_1 - y_0) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial x \partial z} (x_1 - x_0)(z_1 - z_0) + \\
& + \frac{\partial^2 g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial y \partial z} (y_1 - y_0)(z_1 - z_0) + \\
& + \frac{\partial g(x_0, y_0, z_0, T_0)}{\partial T} (T_1 - T_0).
\end{aligned}$$

Естественно, что представленное выражение отличается от ранее полученного (3.5.7) только появлением в нем еще компонентов в степенном разложении для функции трех переменных от состава материала. Это связано с тем что, в отличие от четверных систем, состав ПТР полностью описывается тремя параметрами x, y, z .

Если в последнее выражение подставить формулу (6.3.5) для расчета свободной энергии одного моля ПТР, записанной для недеформированной твердой фазы в соответствии с приближением регулярного раствора (п. 6.1), а далее воспользоваться выражениями для химических потенциалов компонентов материала в виде (3.5.9), (3.5.10), то после дифференцирования можно получить

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \delta_1 (x_1 - x_0)^2 + \frac{1}{2} \delta_2 (y_1 - y_0)^2 + \frac{1}{2} \delta_3 (z_1 - z_0)^2 + \beta_1 (x_1 - x_0)(y_1 - y_0) + \\
& + \beta_2 (x_1 - x_0)(z_1 - z_0) + \beta_3 (y_1 - y_0)(z_1 - z_0) - \frac{\Delta T}{T_0} \left[\sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^5 n_{0i} n_{0j} H_{ij}^F - \right. \\
& \left. - \alpha_{AB} x(1-x) - \alpha_{CD} yz - \alpha_{CE} y(1-y-z) - \alpha_{DE} z(1-y-z) \right] = -G^{el}.
\end{aligned}$$

Обозначения переменных соответствуют ранее введенным при осуществлении подобных операций при выводе выражений п. 3.5 и раскрыты в формулах (6.3.2)–(6.3.6).

Далее, если под H_{ϕ} обозначить

$$\begin{aligned}
H_{\phi} = & \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^5 n_{0i} n_{0j} H_{ij}^F - \alpha_{AB} x(1-x) - \\
& - \alpha_{CD} yz - \alpha_{CE} y(1-y-z) - \alpha_{DE} z(1-y-z)
\end{aligned}$$

эффективную энтальпию плавления и воспользоваться выражением (3.4.10) для упругой энергии, то последнее выражение можно представить в виде

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2}\delta_1(x_1 - x_0)^2 + \frac{1}{2}\delta_2(y_1 - y_0)^2 + \frac{1}{2}\delta_3(z_1 - z_0)^2 + \\
& + \beta_1(x_1 - x_0)(y_1 - y_0) + \beta_2(x_1 - x_0)(z_1 - z_0) + \\
& + \beta_3(y_1 - y_0)(z_1 - z_0) - \frac{\Delta T}{T_0} H_{\varphi\phi} = -\sigma(a_1 - a_s).
\end{aligned} \tag{6.4.7}$$

Положения экстремума представленной функции определяется по классической процедуре, согласно которой экстремум достигается, когда равны нулю частные производные по составу материала. Учитывая условия (3.5.3) и (3.5.5) и полагая $T_0 / T_1 \approx 1$ (так как на практике ΔT не превышает нескольких градусов), после дифференцирования выражение (6.4.7) по составу можно прийти к следующей системе уравнений:

$$\delta_1(x_1 - x_0) + \beta_1(y_1 - y_0) + \beta_2(z_1 - z_0) = -2\sigma(a_1 - a_s)k_x;$$

$$\delta_2(y_1 - y_0) + \beta_1(x_1 - x_0) + \beta_3(z_1 - z_0) = -2\sigma(a_1 - a_s)k_y;$$

$$\delta_3(z_1 - z_0) + \beta_2(x_1 - x_0) + \beta_3(y_1 - y_0) = -2\sigma(a_1 - a_s)k_z;$$

где $k_x = \partial a / \partial x$; $k_y = \partial a / \partial y$; $k_z = \partial a / \partial z$.

Последние формулы путем алгебраических преобразований трудно привести к виду:

$$\begin{aligned}
& x_1 - x_0 = \\
& = 2\sigma(a_1 - a_s) \frac{k_x(\beta_3^2 - \delta_2\delta_3) + k_y(\delta_3\beta_1 - \beta_2\beta_3) + k_z(\delta_2\beta_2 - \beta_1\beta_3)}{\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3) + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2)}; \\
& y_1 - y_0 = \\
& = 2\sigma(a_1 - a_s) \frac{k_x(\delta_3\beta_1 - \beta_2\beta_3) + k_y(\beta_2^2 - \delta_1\delta_3) + k_z(\delta_1\beta_3 - \beta_1\beta_2)}{\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3) + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2)}; \tag{6.4.8} \\
& z_1 - z_0 = \\
& = 2\sigma(a_1 - a_s) \frac{k_x(\delta_2\beta_2 - \beta_1\beta_3) + k_y(\delta_1\beta_3 - \beta_1\beta_2) + k_z(\beta_1^2 - \delta_1\delta_3)}{\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3) + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2)}.
\end{aligned}$$

Если воспользоваться интерполяционными зависимостями периода решетки от состава ПРТ, то можно получить следующее соотношение:

$$a_1 - a_0 = k_x(x_1 - x_s) + k_y(y_1 - y_s) + k_z(z_1 - z_s). \tag{6.4.9}$$

Подстановка (6.4.8) и (6.4.9) в формулу (3.5.1) для фактора стабилизации периода кристаллической решетки q позволяет получить искомое выражение:

$$\begin{aligned}
q = & 1 + 2\sigma[k_x^2(\delta_2\delta_3 - \beta_3^2) + k_y^2(\delta_1\delta_3 - \beta_2^2) + k_z^2(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \\
& + 2k_xk_y(\beta_2\beta_3 - \delta_3\beta_1) + 2k_xk_z(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2) + \\
& + 2k_yk_z(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3)] / [\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3) + \\
& + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2)].
\end{aligned} \tag{6.4.10}$$

Подстановка выражений (6.4.8) в (6.4.7) позволяет получить простую формулу и для оценки величины контактного переохлаждения:

$$\Delta T = \left(T_0 / H_{эф} \right) \sigma (a_0 - a_s)^2 / q. \tag{6.4.11}$$

Как и ожидалось, формулы (6.4.10), (6.4.11) по своей структуре соответствуют выражениям для фактора стабилизации и контактного переохлаждения в трехкомпонентных и четверных системах (гл. 3). Отличие заключается только в том, что последние выражения являются более общими и учитывают большое количество компонентов, описывающие состояние пятикомпонентного материала.

Выражения (6.4.10), (6.4.11) в работах [229, 230] были применены для расчетов параметров квазиравновесного состояния между жидкой фазой и упруго напряженным слоем ПТР, когерентно сопряженного с различными подложками из бинарных соединений. Сравнение результатов применения упрощенных выражений и данных численного анализа для расчетов рассматриваемых параметров показало их практически полное совпадение при условии, когда величина несоответствия периодов кристаллических решеток в гетеропаре не превышала 1%. Это означает, что при указанных условиях большинство данных, представленных на рисунках данного параграфа, могут быть получены и с использованием упрощенных выражений (6.4.10), (6.4.11).

Нетривиальный результат вытекает из анализа величины контактного переохлаждения в условиях, когда взаимодействия фаз осуществляется в температурно-концентрационной области диаграммы состояния, где твердая фаза находится в абсолютно нестабильном состоянии. Ранее было показано, что именно в этих условиях фактор стабилизации оказывается отрицательным. Непосредственная подстановка отрицательного значения фактора стабилизации в формулу (6.4.11) приводит к тому, что ΔT также становится

отрицательным. Такой результат следует интерпретировать следующим образом. Оказывается, что когда твердая фаза находится в неустойчивом состоянии, совместное действие химической энергии и энергии упругих деформаций может реализовать условия, когда термодинамически квазиравновесное состояние с участием напряженного слоя будет достигаться в контакте с недосыщенной, по отношению к истинному химическому ликвидусу, жидкой фазой.

Представляется также необходимым указать, что в ПТР, так же как и в более простых системах (см. гл. 3), стабилизация периода решетки не означает стабилизации состава твердого раствора. Подтверждение этому дает анализ изменения состава упруго-напряженного твердого раствора относительно равновесного, который был проведен для ПТР $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$, $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}/GaSb$ в работах [227–229].

6.4.1. ИНДУЦИРОВАННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОГЕРЕНТНАЯ СПИНОДАЛЬ ДЛЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Увеличение количества компонентов твердого раствора до пяти, приводящее к возрастанию как степеней свободы во всей термодинамической системе, так и конфигурационной энтропии самих взаимодействующих фаз, может привести к существенной трансформации термодинамических свойств системы, что неизбежно должно отразиться на устойчивости фаз в процессе кристаллизации слоев.

Обобщенные условия термодинамической устойчивости пятикомпонентных систем, когда в ПТР образуются включения новой фазы, когерентно связанные с кристаллической решеткой матрицы материала, и будут характеризовать устойчивость закристаллизовавшихся фаз. Последнее, по своей сути, означает необходимость повторения термодинамических рассуждений п. 3.5 для анализа состояния пятикомпонентных твердых фаз полупроводников A^3B^5 с последующим расчетом положения критической температуры распада и соответствующих когерентных спинодальных поверхностей [225].

Данные о положении когерентной спинодали в системе можно получить, если в общем энергетическом балансе процесса фазообразования принять во внимание энергию гетерогенной деформации, появляющейся при выделении неизопериодных микровключений внутри неустойчивой матрицы. Если локальный период решетки в области флуктуации состава равен a , а средний период маточного твердого раствора составляет a_0 , то энергия упругих искажений изотропного кристалла в расчете на один моль вещества может быть рассчитана в соответствии с выражением (3.4.10). В такой ситуации общую свободную энергию твердой фазы рассчитывают как сумму соответствующих ее составляющих, т. е. по выражению (3.4.1). Так как критерий устойчивости системы предполагает использование данных о вторых частных производных от энергии системы по составу материала (6.3.4), (6.3.6), (6.3.7), то дополнительные компоненты этих производных, связанные с упругой деформацией слоя, можно выразить как

$$\frac{\partial G^{el}}{\partial x} = 2\sigma k_x [k_x(x - x_0) + k_y(y - y_0) + k_z(z - z_0)];$$

$$\frac{\partial G^{el}}{\partial y} = 2\sigma k_y [k_x(x - x_0) + k_y(y - y_0) + k_z(z - z_0)];$$

$$\frac{\partial G^{el}}{\partial z} = 2\sigma k_z [k_x(x - x_0) + k_y(y - y_0) + k_z(z - z_0)];$$

$$\frac{\partial^2 G^{el}}{\partial x^2} = 2\sigma k_x^2; \quad \frac{\partial^2 G^{el}}{\partial x \partial y} = 2\sigma k_x k_y; \quad \frac{\partial^2 G^{el}}{\partial x \partial z} = 2\sigma k_x k_z;$$

$$\frac{\partial^2 G^{el}}{\partial y^2} = 2\sigma k_y^2; \quad \frac{\partial^2 G^{el}}{\partial z^2} = 2\sigma k_z^2; \quad \frac{\partial^2 G^{el}}{\partial y \partial z} = 2\sigma k_y k_z.$$

Если воспользоваться общим критерием устойчивости системы в виде (6.3.4), (6.3.6), (6.3.7) с учетом соответствующих производных от упругой энергии и, принимая во внимание свойство аддитивности для энергии, то уравнение когерентной спинодали можно записать

$$\begin{aligned} & (\delta_3 + 2\sigma k_z^2)[(\delta_1 + 2\sigma k_x^2)(\delta_2 + 2\sigma k_y^2) - (\beta_1 + 2\sigma k_x k_y)^2] + \\ & + (\beta_3 + 2\sigma k_y k_z) \times [(\beta_1 + 2\sigma k_x k_y)(\beta_2 + 2\sigma k_x k_z) - \\ & - (\beta_3 + 2\sigma k_y k_z)(\delta_1 + 2\sigma k_x^2)] + (\beta_2 + 2\sigma k_x k_z) \times \\ & \times [(\beta_1 + 2\sigma k_x k_y)(\beta_3 + 2\sigma k_y k_z) - (\beta_2 + 2\sigma k_x k_z)(\delta_2 + 2\sigma k_y^2)] = 0. \end{aligned}$$

Последнее выражение после несложных преобразований можно представить следующим образом

$$\begin{aligned}
& 1 + 2\sigma[k_x^2(\delta_2\delta_3 - \beta_3^2) + k_y^2(\delta_1\delta_3 - \beta_2^2) + k_z^2(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \\
& + 2k_xk_y(\beta_2\beta_3 - \delta_3\beta_1) + 2k_xk_z(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2) + \\
& + 2k_yk_z(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3)] / [\delta_3(\delta_1\delta_2 - \beta_1^2) + \\
& + \beta_3(\beta_1\beta_2 - \delta_1\beta_3) + \beta_2(\beta_1\beta_3 - \delta_2\beta_2)] = 0.
\end{aligned}
\tag{6.4.12}$$

Представленное выражение служит базовым для расчета когерентных спинодалей для ПТР. Эти же уравнения позволяют рассчитать критические температуры распада и составы ПТР ей соответствующие. Необходимые для расчетов термодинамические параметры систем и упругие свойства твердых растворов заимствованы из таблиц глав 1 и 3. Результаты расчетов критических температур и соответствующих им составов для спинодального распада ПТР, а также ряда граничных четырехкомпонентных систем с учетом энергии когерентной деформации, представлены в таблицах 6.4.1, 6.4.2.

Таблица 6.4.1 — Критические температуры спинодального распада ПТР, рассчитанные с учетом энергии когерентной деформации [231]

ПТР	T_S , К	Состав твердого раствора, соответствующий критической точки			Граничный твердый раствор, обладающий наибольшей неустойчивостью
		X	Y	Z	
$Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$	290	0,49	0	0,27	$Ga_xIn_{1-x}As_zSb_{1-z}$
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$	0,4	0,52	0,48	0,92	$Al_xGa_{1-x}P_zAs_{1-z}$
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$	656	0,50	0,50	0,26	$Al_xGa_{1-x}P_zSb_{1-z}$
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$	774	0,49	0,51	0,38	$Al_xGa_{1-x}As_zSb_{1-z}$
$Al_xGa_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$	774	0,49	0	0,38	$Al_xGa_{1-x}As_zSb_{1-z}$
$Al_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$	устойчив				

Таблица 6.4.2 — Сопоставление критических температур спинодального распада четверных твердых растворов, рассчитанных с учетом и без учета энергии когерентной деформации [231]

Твердый раствор	T_S , К	T_c , К
$Al_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$	0,4	105
$Al_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$	устойчив	1462

Твердый раствор	T_S , К	T_c , К
$Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$	устойчив	1159
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	774	1501
$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	устойчив	2100
$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	290	1617
$Al_xGa_{1-x}P_ySb_{1-y}$	656	2348
$Al_xIn_{1-x}P_ySb_{1-y}$	устойчив	4018
$Ga_xIn_{1-x}P_ySb_{1-y}$	183	3371

Как и ожидалось, введение в общий энергетический баланс твердой фазы упругой энергии приводит к значительному понижению критических температур для всех твердых растворов и, следовательно, стабилизации состояния материала. Иными словами, результаты расчетов подтверждают высказанное ранее положение о стабилизирующей роли матрицы кристаллической решетки твердого раствора, которая на свою деформацию в процессе распада твердой фазы требует значительных энергетических затрат.

Анализ результатов расчетов положений критической температуры ПТР в пространстве составов материала показывает, что введение в рассмотрение энергии когерентной деформации приводит к смещению критической точки от центра соответствующих координатных плоскостей, т. е. от точки 0,5 мол. дол. каждого компонента. Такой эффект обусловлен различием периодов кристаллических решеток в граничных тройных и, следовательно, четырехкомпонентных системах. Действительно, замещение атомов компонентов пятой группы из таблицы Менделеева приводит к более сильной вариации периода решетки твердого раствора по сравнению с ситуацией, когда замещение осуществляется в металлической подрешетке структуры сфалерита. Большой диапазон различия в ковалентных радиусах элементов V группы стимулирует возрастание упругой составляющей энергии смешения и смещает положение критической температуры в сторону от центрального состава на концентрационных квадратах. Этот вывод находит количественное подтверждение данными таблицы 6.4.1, где видно смещение положения критической температуры от центра концентрационного квадрата.

Анализ пространственного расположения когерентных спинодальных поверхностей в ПТР показал, что их поведение в основном повторяет поведение химических спинодалей. Это означает, что вы-

воды, сделанные относительно областей стабильности фаз и высказанные ранее применительно к химическим спиновальным поверхностям в п. 6.3, могут быть перенесены и на когерентные спинодали. К наиболее важным свойствам когерентных спинодалей следует отнести их естественное свойство располагаться внутри химических спинодалей и, следовательно, иметь существенно меньшую концентрационную протяженность и критические температуры распада. Как и для химических спинодалей, образование изолированных областей когерентной неустойчивости в ПТР не обнаруживается [227].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов, В. В. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов / В. В. Кузнецов, П. П. Москвин, В. С. Сорокин. — М. : Металлургия, 1991. — 175 с.
2. Горюнова, Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. — М. : Сов. Радио, 1988. — 266 с.
3. Мень, А. Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. — Л. : Химия, 1973. — С. 223.
4. Долгинов, Л. М., Елисеев, П. Г., Исмаилов, И. // Итоги науки и техники ВИНТИ / Сер. Радиотехника. — М., 1980. — Т. 21. — С. 3–115.
5. Stringfellow, G. B. // J. of Electronic Materials. — 1981. — V. 10. — № 5. — P. 919–936.
6. Кейси, Х. Лазеры на гетероструктурах: пер. с англ // Х. Кейси, М. Паниш. — М. : Мир, 1981. — Т. 2. — 364 с.
7. Батура, В. П., Вигдорович, В. Н., Селин, А. А. // Зарубежная электронная техника. — 1980. — Т. 12. — С. 3–52.
8. Adachi, S. // J. of Appl. Phys. — 1982. — V. 53. — № 12. — P. 8775.
9. Захаров, А. М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. — М. : Металлургия, 1985. — 129 с.
10. Crystal and Sol. St. Phys. V. 17. Semiconductors. Phys. of Group IV Elements and III–V Compounds // ed. O. Madelung. — Springer — Verlag, 1982.
11. Guggenheim, E. A. Thermodynamics, North-Holland. — 3th ed. — Amsterdam, 1957. — P. 250.
12. Уфимцев, В. Б. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии // В. Б. Уфимцев, Р. Х. Акчурин. — М. : Металлургия, 1983. — 222 с.
13. Свелин, Р. А. Термодинамика твердого состояния. — М. : Металлургия, 1968. — 314 с.
14. Гильдебрандт, Г. Растворимость неэлектролитов. — М. : Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1938. — 168 с.
15. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. — 2-е изд. — М. : БИНОМ, 2010. — 533 с.

16. *Кристиан, Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах : пер. с англ. / под ред. А. Л. Ройтбурда. — М. : Мир, 1978. — 806 с.
17. *Хачатурян, А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М. : Наука, 1974. — 383 с.
18. *Кузнецов, В. В., Сорокин, В. С.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1980. — Т. 16. — № 12. — С. 2085–2039.
19. *Stringfellow, G. B.* // J. of Crystal Growth. — 1974. — V. 27. — P. 21.
20. *Van Vechten, J. A.* // Phys. Rev. I. — 1969. — V. 182. — P. 891 ; II. — V. 187. — P. 1007 ; 1979. — V. 7. — P. 1479.
21. *Урусов, В. С.* Теория изоморфной смесимости. — М. : Наука, 1977.
22. *Martin, R. M.* // Phys. Rev. B. — 1970. — V. 1. — № 10. — P. 4005–4011.
23. *Копылов, А. А., Парфенова, И. И.* // ФТТ. — 1988. — Т. 30. — № 2. — С. 441–446.
24. *Mikkelsen, J. C., Boyce, J. B.* // Phys. Rev. B. — 1983. — V. 28. — № 12. — P. 7130–7140.
25. *Паниш, М. Б.* Материалы для оптоэлектроники : сб. статей / М. Б. Паниш, М. Илегемс. — М. : Мир, 1976. — С. 39–92.
26. *Копылов, А. А., Кузнецов, В. В., Парфенова, И. И., Сорокин, В. С.* Тез. докл. Всесоюзн. конф. по квантовой химии твердого тела. Лиелупе, 8–11 окт. 1985 г. — Лиелупе, 1985.
27. *Vieland, L. J.* // Acta Met. — 1963. — V. 11. — P. 1377.
28. *Глазов, В. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. — М. : Металлургия, 1981. — 336 с.
29. *Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С.* Тез. докл. III Всесоюзн. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». — Москва, май 1986. — М. : МИЭТ, 1986. — Т. 2. — С. 277–278.
30. *De Cremoux, B.* // IEEE J. Quantum. Electronics. — 1981. — V. 17. — № 2. — P. 123–127.
31. *Perea, E. H., Fonstad, C. G.* // J. Electrochem. Soc. — 1980. — V. 127. — № 2. — P. 313–320.
32. *De Winter, J. C., Pollack, M. A., Srivastava, A. K., Zyskind, J. L.* // J. Electronic Mater. — 1985. — V. 14. — № 6. — P. 729.
33. *Kuphal F. Hi.* // Crystal Growth. — 1984. — V. 67. — № 3. — P. 441–457.

34. Gratton, M. F., Wooley, Y. C. // J. Electrochem. Soc. — 1978. — V. 125. — № 4. — P. 657.
35. Jordan, A. S., Ilegems, M. // J. Phys. Chem. Sol. — 1975. — V. 36. — № 4. — P. 329–342.
36. Селин, А. А., Ханин, В. А. // ЖФХ. — 1979. — Т. 53. — № 11. — С. 2734–2740.
37. Jordan, A. S. // Electrochem. Soc. — 1972. — V. 119. — № 1. — P. 123.
38. Уфимцев, В. Б. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов / В. Б. Уфимцев, А. А. Лобанов. — М. : Металлургия, 1981. — 215 с.
39. Shapiro, S. // J. Phys. Chem. Sol. — 1980. — V. 41. — № 3. — P. 297–290.
40. Ilegems, M., Pearson, G. L. // Annu. Rev. Mat. Sci. — 1975. — V. 5. — P. 345.
41. Гореленок, А. Т., Мдивани, В. Н., Москвин, П. П. // ЖФХ. — 1982. — Т. 56. — № 10. — С. 2416–2421.
42. Geng, M., Cook, L. W., Tashima, M. M., Stillman, G. E. // J. Electron Materials. — 1980. — V. 9. — № 2. — P. 241–280.
43. Hsieh, J. J. // IEEE J. of Quantum Electronics. — 1981. — V. QE. — 17. — № 2. — P. 118–122.
44. Романенко, В. Н. Управление составом полупроводниковых слоев. — М. : Металлургия, 1978. — 192 с.
45. Mariette, H., Tieri-Mieq, V., Etchiberri, A. [et al.] // J. Crystal Growth. — 1981. — V. 53. — № 2. — P. 413–417.
46. Кузнецов, В. В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1977. — Т. 13. — № 5. — С. 780–784.
47. Кузнецов, В. В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1978. — Т. 14. — № 7. — С. 1212–1216.
48. Кузнецов, В. В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1978. — Т. 14. — № 3. — С. 389–391.
49. Rapak, M., Ratuszek, M., Tlaczala, M. // Crystal Growth. — 1986. — V. 74. — P. 568–574.
50. Teramoto, I., Kazumura, M., Yamanaka, H. // Jap. J. Appl. Phys. — 1979. — V. 18. — № 8. — P. 1509–1516.
51. Петков, М. Д., Сорокин, В. С., Шамрай, В. В. // Изв. ЛЭТИ : сб. науч. тр. / Ленингр. электротехн. ин-т им. В. И. Ульянова (Ленина). — Л., 1977. — Вып. 211. — С. 22–28.

52. *Mani, H., Joullie, A., Karouta, F.* // J. Appl. Phys. — 1986. — V. 59. — № 8. — P. 2728–2734.
53. *Gratton, M. F., Goodchild, R. G., Juravel, L. Y.* // J. Electronic Materials. — 1979. — V. 8. — № 1. — P. 25–29.
54. *Takenada, N., Inoue, M., Shirafuji, Inuishi, J.* // J. Phys. D. — 1978. — V. 11. — P. 191.
55. *Pesseto, J. R., Stringfellow, G. B.* // J. Crystal Growth. — 1983. — V. 62. — № 1. — P. 1–6.
56. *Meijering, J. L.* // Philips research reports. — 1950. — V. 5. — № 5. — P. 333–356.
57. *Onabe, K.* // Jap. J. Appl. Phys. — 1983. — V. 22. — № 2. — P. 287–291 ; J. Phys. Chem. Solids. — 1982. — V. 43. — № 11. — P. 1071–1086.
58. *Stringfellow, G. B.* // J. Appl. Phys. — 1983. — V. 54. — № 1. — P. 404–409.
59. *Fukui, T., Horikoshi, Y.* // Jap. J. Appl. Phys. — 1980. — V. 19. — № 1. — P. L53–L56.
60. *Stringfellow, G. B.* // J. Crystal Growth. — 1983. — V. 65. — № 1–3. — P. 454–462.
61. *Stringfellow, G. B.* // J. Electronic Materials. — 1982. — V. 11. — № 5. — P. 903–918.
62. *Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1985. — Т. 21. — № 12. — С. 2006–2010.
63. *Nachory, R. E., Pollack, M. A., Beere, E. D.* [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 1978. — V. 125. — № 7. — P. 1053–1058.
64. *Cahn, J. W.* // Asta Metallurgica. — 1961. — V. 9. — P. 795–801.
65. *Наумов, И. И.* // ФММ. — 1985. — Т. 60. — Вып. 6. — С. 1139–1145.
66. *Роитбур, А. Л.* // УФН. — 1974. — Т. 113. — Вып. 1. — С. 69–103.
67. *De Cremoux, B.* // J. Physique. — 1982. — V. 43. — P. C5–19–C5–27.
68. *Ouillec, M., Daquêt, C., Benchimol, J., L., Launois, H.* // Appl. Phys. Lett. — 1982. — V. 40. — № 4. — P. 325–326.
69. *Henoc, P., Izrael, A., Ouillec, M., Launois, A. V.* // Appl. Phys. Lett. — 1982. — V. 40. — № 11. — P. 963–965.

70. *Ouillec, M., Launois, H., Joncour, M. C.* // J. Vac. Sei. Technol. — 1983. — V. V1 (2). — P. 238–242.

71. *Glas, F., Treacy, M. M. J., Quillec, M., Launois, H.* // J. de Phusque Colloque c5, Suppl. 1982. — V. 43. — № 12. — P. C5–C11.

72. *Mahajan, S., Dutt, B. V., Temkin, H.* [et al.] // J. Crystal Growth. — 1984. — V. 68. — № 2. — P. 589–595.

73. *Quillec, M., Benchimol, J. L., Slemphes, S., Launois, H.* // Appl. Phys. Lett. — 1983. — V. 42. — № 10. — P. 886–887.

74. *Waho, J., Ogawa, S., Maruyama, S.* // Jap. J. Appl. Phys. — 1977. — V. 16. — № 10. — P. 1875–1876.

75. *Norejka, A. J., Gregg, J.* // J. Vac. Sei. Technol. — 1983. — V. 2. — P. 1 ; ser. A. — P. 558–561.

76. *Farrow, R. F.* // J. Vac. Sei Technol. — 1983. — V. B1. — № 2. — P. 222–229.

77. *Royer, M. L.* // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. — 1928. — V. 51. — P. 7–155.

78. *Finch, A. J., Quarreli, A. C.* // Proc. Phys. Soc. — L. — 1934. — V. 48. — P. 148.

79. *Frank, F. C., Van Der Merve, J. A.* // Ptoc. Roy. Soc. Edinburgh, A. — 1949. — V. 198. — № 1052. — P. 205–225.

80. *Тхорик, Ю. А.* Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах / Ю. А. Тхорик, Л. С. Хазан. — Киев : Наукова думка, 1983. — 304 с.

81. *Woltersdorf, I.* // Thin solid films. — 1981. — V. 85. — № 3–4. — P. 241–261.

82. *Мильвидский, М. Г.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. — М. : Металлургия, 1984. — 256 с.

83. *Уманский, В. Е.* Исследование деформированного состояния полупроводниковых гетероструктур на основе соединений A^3B^5 с помощью электронного зонда : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Л., 1983.

84. *Ландау, Л. Д.* Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1987. — 246 с.

85. *Концевой, Ю. А.* Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю. А. Концевой, Ю. М. Литвинов, Э. А. Фаттахов. — М. : Радио и связь, 1982. — 240 с.

86. Ван-дер-Мерве, Дж. Х. Монокристаллические пленки : сб. статей. — М. : Мир, 1966. — С. 172–201.

87. Гутаковский, А. К., Пчеляков, О. П., Стенин, С. И. // Кристаллография. — 1980. — Т. 25. — № 4. — С. 806–814.

88. Стенин, С. И. // Рост кристаллов : сб. статей. — 1983. — Т. 14. — С. 52–62.

89. Ольсен, Г. Х., Эттенберг, М. // Рост кристаллов : сб. статей. — М. : Мир, 1981. — Вып. 2. — С. 9–76.

90. Ball, C. A., Laird, C. // *Thinsolidfilms*. — 1977. — V. 41. — № 9. — P. 307–314.

91. Прохоров, И. А., Захаров, Б. Г., Кунакина, О. Н., Акимов, Г. Г. // Поверхность. — 1983. — Т. 5. — С. 23–31.

92. Matthews, J. W., Mader, S., Light, T. B. *Hi.* // *Appl. Phys.* — 1970. — V. 41. — № 9. — P. 3800–3804.

93. Matthews, J. W. // *Vac. Sci. and Technol.* — 1975. — V. 12. — № 1. — P. 126–123.

94. Бессолов, В. Н., Конников, М. Г., Уманский, В. Е., Яковлев, О. П. // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. — Одесса, 1982. — С. 114–117.

95. Nakajima, K., Yamazaki, S., Komiga, S., Akita, K. // *Appl. Phys.* — 1981. — V. 52. — № 7. — P. 4575–4582.

96. Nakajima, K., Komiga, S., Akita, K. [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 1980. — V. 127. — № 7. — P. 1568–1572.

97. Rozgonyi, G. A., Petroff, P. M., Panish, M. B. // *J. Crystal. Growth.* — 1974. — V. 27. — № 1/2. — P. 106–117.

98. Maczander, A. T., Chu, S. N. G. // *Proceeding of the second symposium on the thin films and interfaces.* — Boston, USA, 1983. — P. 491–496.

99. Тхорик, Ю. А. Проблемы физики поверхности полупроводников / под ред. О. В. Снитко. — Киев : Наукова думка, 1981. — С. 262–286.

100. Мильвидский, М. Г., Освенский, В. Б. // Кристаллография. — 1977. — Т. 22. — № 2. — С. 431–444.

101. Вдовин, В. И., Долгинов, Л. М., Мильвидский, М. Г. [и др.] // Кристаллография. — 1980. — Т. 25. — № 5. — С. 1037–1044.

102. Матвеев, Б. А. Деформация в неизопериодических гетероструктурах на основе полупроводниковых твердых растворов $Ahl\bar{g}V$: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1986.

103. Матвеев, Б. А., Петров, В. И., Стусь, Н. М. [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1986. — № 7. — С. 41–44.

104. Болховитянов, Ю. Б. Контактные явления на границе раздела фаз перед жидкофазной гетероэпитаксией соединений A^3B^5 / Препринт 2–82. — Новосибирск, 1982. — 51 с.

105. Дорфман, В. Ф., Петруцина, С. А., Шупегин, М. Л. // ДАН СССР. — 1979. — Т. 246. — № 5. — С. 1159–1162.

106. Кузнецов, В. В., Садовски, В., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1985. — Т. 59. — № 2. — С. 322–328.

107. Кузнецов, В. В., Садовски, В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1984. — Т. 20. — № 2. — С. 195–200.

108. Болховитянов, Ю. Б. Начальные стадии формирования новой фазы при жидкофазной эпитаксии соединений A^1B^5 / Ю. Б. Болховитянов, В. И. Юдаев. — Новосибирск: Ин-т физики полупроводников, 1986. — 114 с.

109. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1986. — Т. 60. — № 6. — С. 1376–1381.

110. Bhattacharya, P. K., Srinivasa, S. // J. Appl. Phys. — 1983. — V. 54. — № 9. — P. 5090–5095.

111. Nakajama, K., Tanahachi, T., Akita, K. [et al.] // J. Appl. Phys. — 1979. — V. 50. — P. 4975–4981.

112. Pearsall, T. P., Quilley, M., Pollack, M. A. // Appl. Phys. Lett. — 1979. — V. 35. — № 4. — P. 342–344.

113. Сорокин, В. С. // Кристаллография. — 1986. — Т. 31. — Вып. 5. — С. 844–850.

114. Stringfellow, G. B. // J. Appl. Phys. — 1972. — V. 43. — № 8. — P. 3456–3460.

115. Воронков, В. В., Долгинов, Л. М., Лапишин, А. Н., Мильвидский, М. Г. // Кристаллография. — 1977. — Т. 22. — Вып. 2. — С. 375–378.

116. Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1983. — Т. 57. — Вып. 7. — С. 1684–1689.

117. Small, M. B., Crossley, I. S. // J. Crystal Growth. — 1974. — V. 27. — P. 35–48.

118. Joullie, A. // J. Crystal Growth. — 1977. — V. 38. — № 1. — P. 45–54.

119. Small, M. B., Ghez, R. // J. Appl. Phys. — 1979. — V. 50. — № 8. — P. 5322–5330.

120. Гуров, К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических сплавах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. — М. : Наука, 1981. — 352 с.

121. Leung, S. Y., Schumaker, N. E. // J. Crystal Growth. — 1982. — V. 60. — № 2. — P. 421–423.

122. Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // Изв. вузов. Сер. Физика. — 1987. — Т. 30. — № 4. — С. 19–25.

123. Прудников, А. П. Интегралы и ряды / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. — М. : Наука, 1983. — С. 653.

124. Tiller, W. A., Kang, C. // J. Cryst. Growth. — 1968. — V. 2. — № 6. — P. 345–355.

125. Лайнер, В. Д., Раков, В. В., Мильвидский, М. Г. // Заводская лаборатория. — 1969. — Т. 1. — № 4. — С. 457.

126. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Садовски, В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1983. — Т. 19. — № 4. — С. 541–545.

127. De Cremoux, B. // Proc. 7th Int. Symp. St. Louis — Bristol, London, 1978.

128. Маннинг, Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах : пер. с англ. — М. : Мир, 1971.

129. Ghez, R., Small, M. B. // J. Appl. Phys. — 1982. — V. 53. — № 7. — P. 4907–4918.

130. Wilcox, W. R. // J. Crystal Growth. — 1983. — V. 65. — № 1–3. — P. 133–142.

131. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. — М. : Металлургия, 1968.

132. Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1983. — Т. 57. — № 12. — С. 2953–2956.

133. Gorelenok, A. T., Mdivani, V. N., Moskvina, P. P. [et al.] // J. Crystal Growth. — 1982. — V. 60. — № 2. — P. 355.

134. Kuznetsov, V. V., Moskvina, P. P., Sorokin, V. S. // J. Crystal Growth. — 1984. — V. 66. — № 3. — P. 562–575.

135. Крессел, Г. Физика тонких пленок : сб. статей / Г. Крессел, Г. Нельсон. — М. : Мир, 1977. — Т. VII. — С. 132–283.

136. Коган, Л. М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 208 с.

137. Пшеничный, Б. Н. Численные методы в экстремальных задачах / Б. Н. Пшеничный, Ю. М. Данилин. — М. : Наука, 1975.

138. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Г. Корн. — М. : Наука, 1977. — С. 710–711.

139. Kuznetsov, V. V., Moskvina, P. P., Sorokin, V. S. // Crystal Res. & Technol. — 1985. — V. 20. — № 4. — P. 439–446.

140. Гореленок, А. Т., Дзигасов, А. Г., Москвин, П. П. [и др.] // ФТП. — 1981. — Т. 15. — № 12. — С. 2410–2413.

141. Берг, Н. А., Гореленок, А. Т., Конников, С. Г. [и др.] // ЖТФ. — 1981. — Т. 51. — № 5. — С. 1018–1020.

142. Крапухин, В. В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. — М. : Металлургия, 1982. — 352 с.

143. Srna'nek, R., Habov'cik, P. // J. Crystal Growth. — 1979. — V. 46. — № 1. — P. 55–59.

144. Feng, M., Cook, L. W., Tashima, M. H. [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1979. — V. 34. — № 2. — P. 697.

145. Арсентьев, П. П. Металлургические расплавы и их свойства / П. П. Арсентьев, Л. А. Колецов. — М. : Металлургия, 1976. — 456 с.

146. Small, M. B., Ghez, R., Reuter, W., Potemsky, R. M. // J. Appl. Phys. — 1981. — V. 52. — № 2. — P. 814–817.

147. Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1987. — Т. 61. — № 2. — С. 398–403.

148. Burton, J. A., Prim, R. C. // J. of Chemical Physics. — 1953. — V. 21. — № 11. — P. 1987–1991.

149. Feng, M., Windhorn, T. H., Tashima, M. M., Stillman, G. E. // Appl. Phys. Lett. — V. 32. — № 11. — P. 758–761.

150. Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1984. — Т. 53. — № 2. — С. 422–427.

151. Takahei, K., Nagai, H. // Jap. J. Appl. Phys. — 1981. — V. 20. — № 4. — P. L313–L316.

152. Hseth, J. J. // Gallium Arsenide and Relat. Comp. — 1976. — P. 74–80.

153. Cook, L. W., Tashima, M. M., Stillman, G. E. // J. Electron. Mater. — 1981. — V. 10. — P. 119–140.

154. Gorelenok, A. T., Kuznetsov, V. V., Moskvina, P. P., Sorokin, V. S. // Crystal Growth. — 1987. — V. 80. — P. 298.

155. Гореленок, А. Т., Москвин, П. П., Сорокин, В. С., Усиков, А. С. // Тез докл. III Всесоюз. конф. по физическим процессам

в полупроводниковых гетероструктурах. — Одесса, 1982. — Т. 3. — С. 4–6.

156. Васильев, М. Г., Вигдорович, В. Н., Селин, А. А., Шелкин, А. Д. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. — Одесса, 1982. — Т. 3. — С. 90–92.

157. Айтиева, Г. Т., Бессолов, В. Н., Денисова, А. Т. [и др.] // ЖТФ. — 1986. — Т. 56. — Вып. 5. — С. 910–913.

158. Suqiura, T., Tanaka, A., Sukegawa, T. // J. Crystal. Growth. — 1979. — V. 46. — № 3. — P. 595–600.

159. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1985. — Т. 21. — № 6. — С. 892–896.

160. Manning, J. // Acta Metallurg. — 1967. — V. 14. — P. 217.

161. Skelton, J. R., Knigh, J. R. // Sol. State Electronics. — 1985. — V. 28. — № 11. — P. 166–1170.

162. Kume, M. // Jap. J. Appl. Phys. — 1982. — V. 21. — № 7. — P. L424–L426.

163. Small, M. B., Ghez, R. // J. Appl. Phys. — 1980. — V. 51. — № 3. — P. 1589.

164. Kordos, P., Powell, R. A., Spicer, W. E. [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1979. — V. 34. — № 6. — P. 366.

165. Small, M. B., Ghez, R., Potemski, R. M., Woodal, J. M. // App. Phys. Lett. — 1979. — V. 35. — № 3. — P. 209–210.

166. Болховитинов, Ю. Б., Болховитинова, Р. И., Ваулин, Ю. Д., Ольшевский, Б. З. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по росту кристаллов. — Т. III, VI. — Цахкадзор, 1985.

167. Селин, А. А., Вигдорович, В. Н., Ханин, В. А. // ДАН СССР. — 1983. — Т. 271. — № 5. — С. 1174–1178.

168. Селин, А. А., Вигдорович, В. Н., Батура, В. М. // ЖФХ. — 1982. — Т. 56. — № 6. — С. 1360–1365.

169. Nakajima, K., Jamazaki, S., Akita, K. // J. Crystal. Growth. — 1983. — V. 61. — № 3. — P. 535–545.

170. Yamazaki, S., Nakajima, K., Kishi, J. // Science and Technol. Journal. — 1984. — V. 20. — № 3. — P. 329–383.

171. Ozamura, K., Inoue, J. // J. Electrochemical Society. — 1972. — V. 119. — № 1. — P. 103–108.

172. Kuznetsov, V. V., Moskvina, P. P., Sorokin, V. S. // J. Crystal Growth. — 1988. — V. 88. — P. 241–262.

173. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Ольховик, Я., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1986. — Т. 22. — № 11. — С. 1773–1778.

174. Abrahams, M. S., Buiocchi, C. J., Weisbery, L. R., Blanc, J. // J. Mater. Sci. — 1969. — V. 4. — № 2. — P. 223.

175. Кузнецов, В. В., Ольховик, Я., Сорокин, В. С. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1986. — Вып. 4. — Т. 215. — С. 59–61.

176. Nakajima, K., Akita, K. // J. Electrochem. Soc. — 1982. — V. 129. — № 11. — P. 2603–2609.

177. Кузнецов, В. В., Садовски, В., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1984. — Т. 29. — № 11. — С. 1741–1745.

178. Палатник, Л. С. Материаловедение в микроэлектронике / Л. С. Палатник, В. К. Сорокин. — М.: Энергия, 1978. — 279 с.

179. Пат. 4498937 США. МКИ H01 21/208. Метод жидкофазной эпитаксии.

180. Баранов, А. Н., Валацка, К., Лидейкис, Т. П., Яковлев, Ю. П. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1981. — Т. 17. — № 3. — С. 402.

181. Кузнецов, В. В., Ольховик, Я., Пасынков, В. В., Садовски, В. // Изв. ЛЭТИ: сб. науч. тр. / Ленингр. электротехн. ин-т им. В. И. Ульянова (Ленина). — Л., 1986. — Вып. 365. — С. 19–24.

182. Astles, M. G., Dosse, O. D., MacLean, A. J., Wright, P. J. // J. Crystal Growth. — 1981. — V. 54. — № 3. — P. 485–492.

183. Стрельченко, С. С., Лебедев, В. В. Соединения A^3B^5 . — М.: Металлургия, 1983. — 144 с.

184. Справочник по электротехническим материалам / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. — Т. 3. — Л.: Энергоатомиздат, 1988. — 726 с.

185. Казаков, А. И. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А. И. Казаков, В. А. Мокрицкий, В. Н. Романенко, Л. Хигова. — М.: Металлургия. — 136 с.

186. Stringfellow, C. B. // J. Crystal Growth. — 1982. — V. 58. — № 1. — P. 194–202.

187. Буренков, Ю. А., Бурдуков, Ю. М., Давыдов, С. Ю., Никаноров, С. П. // ФТТ. — 1973. — Т. 15. — № 6. — С. 2183–2186.

188. Alferov, Zh. I., Konnikov, S. G., Mishurnyj, V. A. [et al.] // Kristall und Technik. — 1973. — V. 8. — № 9. — S. 1029.

189. Москвин, П. П., Рашковецкий, Л. В. // ЖФХ. — 2006. — Т. 80. — № 9. — С. 1562.
190. Москвин, П. П. // ЖФХ. — 2010. — Т. 84. — № 7. — С. 1106.
191. Москвин, П. П. // ЖФХ. — 2010. — Т. 84. — № 9. — С. 1832.
192. Moskvina, P. P., Olchowik, J. M. // J. Crystal Growth. — 2012. — V. 361. — P. 98.
193. Moskvina, P. P., Olchowik, J. M., Olchowik, G. // J. Crystal Growth. — 2013. — V. 363. — P. 195.
194. Brebrick, R. F. // J. Crystal Growth. — 1988. — V. 86. — P. 39.
195. Tung, T., Golonka, L., Brebrick, R. F. // J. Electrochem. Soc. — 1981. — V. 128. — P. 2014.
196. Sharma, R. C., Chang, Y. A. // J. Crystal Growth. — 1988. — V. 88. — P. 193.
197. Москвин, П. П., Саенко, И. В., Кузнецов, В. В. // ЖФХ. — 1988. — Т. 62. — № 12. — С. 1106.
198. Баранов, А. Н., Кузнецов, В. В., Рубцов [и др.] // ЖФХ. — 1991. — Т. 65. — № 12. — С. 3228.
199. Баранов, А. Н., Кузнецов, В. В., Яковлев, Ю. П. [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1991. — Т. 27. — № 4. — С. 684.
200. Максимов, С. К., Бондаренко, Л. А., Кузнецов, В. В., Петров, А. С. // ФТП. — 1982. — Т. 24. — В. 2. — С. 628.
201. Пчеляков, О. П., Болховитянов, Ю. Б., Дзуреченский, А. В. [и др.] // ФТП. — 2000. — Т. 34. — В. 11. — С. 1281.
202. Кукушкин, С. А., Осипов, А. В., Schmitt, F., Hess, P. // ФТП. — 2002. — Т. 36. — В. 10. — С. 1178.
203. Charykov, N. A., Sherstnev, V. V., Krier, A. // J. Crystal Growth. — 2002. — V. 234. — P. 762.
204. Васильев, В. И., Кузнецов, В. В., Мишурный, В. А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1990. — Т. 26. — № 1. — С. 23.
205. Кузнецов, В. В., Стусь, Н. М., Талалакин, Г. Н., Рубцов, Э. Р. // Кристаллография. — 1992. — Т. 37. — В. 4. — С. 998.
206. Москвин, П. П., Рашковецкий, Л. В., Сизов, Ф. Ф., Мошников, В. А. // ФТП. — 2011. — Т. 45. — № 7. — С. 865.

207. Москвин, П. П., Рашковецкий, Л. В., Ходаковский, В. В. // ЖФХ. — 2009. — Т. 83. — № 1. — С. 27.
208. Москвин, П. П., Ходаковский, В. В. // ЖФХ. — 2007. — Т. 81. — № 11. — С. 2057.
209. Moskvina, P. P., Khodakovskiy, V., Olchovik, J. M. [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. — 2008. — V. 354. — P. 4407.
210. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1983. — Т. 19. — № 4. — С. 541.
211. Кузнецов, В. В., Москвин, П. П., Сорокин, В. С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1985. — Т. 21. — № 6. — С. 892.
212. Кузнецов, В. В., Рубцов, Э. Р., Сорокин, В. С. // ЖФХ. — 1997. — Т. 71. — № 3. — С. 415.
213. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев : Наукова думка, 1970. — 566 с.
214. Рубцов, Э. Р., Кузнецов, В. В., Лебедев, О. А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1998. — Т. 34. — В. 5. — С. 525.
215. Селин, А. А., Ханин, В. А. // ЖФХ. — 1979. — Т. 53. — № 11. — С. 2734.
216. Батура, В. П., Вигдорович, В. Н. [и др.] // Заводская лаборатория. — 1981. — Т. 47. — № 7.
217. Кузнецов, В. В., Ольховик, Я., Сорокин, В. С. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1986. — Вып. 4 (215). — С. 59.
218. Васильев, В. И., Гагис, Г. С., Когновицкая, Е. А. [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — № 3. — С. 81.
219. Айдаралиев, М., Зотова, Н. В., Карандашев, С. А. [и др.] // ФТП. — 2002. — Т. 36. — Вып. 8. — С. 1010.
220. Когновицкая, Е. А. Получение и свойства гетероструктур на основе многокомпонентных антимоноидов A^3B^5 с низкой термодинамической устойчивостью : автореф. дис. ... канд. ф.-м. н. — СПб., 2005.
221. Кузнецов, В. В., Рубцов, Э. Р. // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. — 1998. — № 2. — С. 48.
222. Литвак, А. М., Чарыков, Н. А. // ЖФХ. — 1992. — Т. 66. — № 4. — С. 923–929.
223. Чарыков, Н. А., Литвак, А. М., Михайлова, М. П. [и др.] // ФТП. — 1997. — Т. 31. — № 4. — С. 410.
224. Кузнецов, В. В., Рубцов, Э. Р., Лебедев, О. А. Ограничение по плавкости в пятерных твердых растворах // Тез. докл. 5-й Между-

нар. конф. «Термодинамика и полупроводниковое материаловедение». — М., 1997.

225. *Сорокин, В. С., Рубцов, Э. П.* Неорганические материалы. — 1993. — Т. 29. — 1. — С. 28–32.

226. *Кузнецов, В. В., Рубцов, Э. П., Парфенова, И. И.* // Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия. — 1997. — № 3. — С. 57.

227. *Кузнецов, В. В., Лунин, Л. С., Ратушный, В. И.* Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений A^3B^5 . — Ростов н/Д : Изд. СКНЦ ВШ. — 2003.

228. *Рубцов, Э. П., Кузнецов, В. В., Ратушный, В. И., Когновицкая, Е. А.* // ЖФХ. — 2003. — Т. 77. — № 2. — С. 250.

229. *Рубцов, Э. П., Кузнецов, В. В., Ратушный, В. И., Когновицкая, Е. А.* // Кристаллография. — 2004. — Т. 49. — № 2. — С. 249.

230. *Kuznetsov, V. V., Rubtsov, E. R., Kognovitskaya, E. A.* // Crystallography Reports. — 2005. — Т. 50. — № SUPPL. 1. — S 16–21.

231. *Kuznetsov, V. V., Kognovitskaya, E. A., Rubtsov, E. R.* // J. of Non-Crystalline Solids. — 2008. — Т. 354. — № 35–39. — С. 4375.

232. *Барыбин, А. А., Томилин, В. И., Шаповалов, В. И.* Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники. — М. : Физматгиз, 2011. — 784 с.

233. *Sorokin, V. S., Sorokin, S. V., Semenov, A. N.* [at al.] // J. of Crystal Growth 216. — 2000. — P. 97–103.

234. *Мальшикин, В. Г., Щукин, В. А.* // ФТП. — 1993. — Т. 27. — Вып. 11–12. — С. 1932–1942.

235. *Ipatova, I. P., Malyshkin, V. G., Maradudin, A. A.* [at al.] // In : Proc. 23rd Int. Symp. on Compound Semiconductors, September 23–27, 1996. St. Petersburg. Amer. Inst. Phys. Conf. Ser. — N. Y., USA. — V. 155, № 3. — P. 323–326 ; Phys. Rev. B. — 1998. — V. 57, № 20. — P. 12968–12993.

236. *Guyot, J. E., Voorhees, P. W.* // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — N. 16. — P. 11710–11724.

237. *Alperovich, V. L., Bolkhovityanov, Yu. B., Chikichev, S. I.* [at al.] // Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices: v. 9-ISSN 1023-6619, ed. by M. O. Manasreh. — University of New Mexico, Albuquerque, USA, 2000. — P. 652–723.

238. *Du Plessis, J., van Wyk, G. N.* // J. Phys. Chem. Solids. — V. 49. — № 12. — 1988. — P. 1441–1458.

239. *Русанов, А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л. : Химия, 1967.

240. *Tmar, M., Gabriel, A., Chatillon, C., Ansara, I.* // J. Crystal Growth. — V. 68. — 1984. — P. 557–580.
241. *Tmar, M., Gabriel, A., Chatillon, C., Ansara, I.* // J. Crystal Growth. — V. 69. — 1984. — P. 421–441.
242. *Oscherin, B. N.* // Phys. Stat. Sol (a). — 1976. — V. 34. — K181–K186.
243. *Аухотов, О. Г., Здравомыслов, М. В.* // Поверхность. — № 11. — 1996. — С. 15–19.
244. *Konig, W., Keck, J.* // Less. Common Metals. — V. 90. — 1983. — P. 299–303.

*Владимир Владимирович КУЗНЕЦОВ,
Павел Петрович МОСКВИН*

**МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПРИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

Монография

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *А. В. Финкельштейн*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 16.08.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 19,74. Тираж 100 экз.

Заказ № 544-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.