

УДК 546.86.87.5

## СИНТЕЗ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ИЗОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{AlGaInAsP}$ НА ПОДЛОЖКАХ ФОСФИДА ИНДИЯ И ИХ СВОЙСТВА

© 2019 г. Д. Л. Алфимова<sup>1</sup>, Л. С. Лунин<sup>1, 2, \*</sup>, М. Л. Лунина<sup>1</sup>, А. Е. Казакова<sup>2</sup>, А. С. Пашенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,  
Россия, 344006 Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
Россия, 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

\*e-mail: lunin\_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2018 г.

После доработки 15.01.2019 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

В рамках модели простых растворов проведен анализ гетерофазных равновесий в гетеросистеме  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  в интервале температур  $813 \leq T \leq 1023$  К. Определены границы существования твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$ , синтезированных на подложках фосфида индия. Исследованы кинетические особенности кристаллизации изопараметрических твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на подложках  $\text{InP}$ . Установлено, что скорость кристаллизации твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на подложках  $\text{InP}$  зависит от температуры синтеза, состава, толщины жидкой фазы и градиента температуры. Обнаружено, что она уменьшается с увеличением концентрации алюминия для всех толщин жидкой зоны за счет уменьшения коэффициента диффузии в жидкой фазе. Получены концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов в гетеросистеме  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ . Найдено, что увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению  $K_{\text{Al}}$  и  $K_{\text{P}}$ . Исследовано влияние условий синтеза на структурные и люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на  $\text{InP}$ .

**Ключевые слова:** твердые растворы  $\text{AlGaInAsP}$ , подложка  $\text{InP}$ , фазовые равновесия, градиент температуры, толщина жидкой зоны, концентрация компонентов, скорость кристаллизации

DOI: 10.1134/S0002337X19060010

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для создания эффективных приборов оптоэлектроники используют гетероструктуры на основе твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [1–4].

Преимущество четырехкомпонентных твердых растворов (ЧТР) перед соответствующими трехкомпонентными состоит в возможности сохранения периода кристаллической решетки  $a$  при изменении ширины запрещенной зоны  $E_g$  [5]. Однако ЧТР имеют существенный недостаток, заключающийся в рассогласовании коэффициентов термического расширения (КТР)  $\alpha$  подложки и кристаллизуемого слоя. Для получения гетероструктуры, согласованной по периоду кристаллической решетки и КТР, необходим переход к пятикомпонентным твердым растворам (ПТР).

Использование ПТР  $\text{AlInGaAsP}$ , выращенных на подложках фосфида индия, позволяет независимо регулировать ширину запрещенной зоны  $E_g$ , период решетки  $a$ , а также КТР  $\alpha$ , что особенно

важно для приборов, основанных на излучательной рекомбинации.

Целью настоящей работы является анализ гетерофазных равновесий в системе  $\text{AlGaInAsP}-\text{InP}$ , термодинамический анализ устойчивости твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$ , синтезированных на подложках  $\text{InP}$ , исследование кинетики кристаллизации изопараметрических твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на  $\text{InP}$  и их свойств.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Синтез твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  из раствора-расплава на подложках фосфида индия требует рассмотрения химических равновесий между жидкой и твердой фазами. Экспериментальные построения фазовых равновесий сопряжены с большими трудностями. Поэтому весьма важны теоретические исследования равновесий между жидкой и твердой фазами в процессе синтеза. Расчет фазовых равновесий для системы

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

$x$	$y_{\max}$		$A$	$B$
	$\delta\alpha = 0.05$	$\delta\alpha = 0.2$		
0	0.46	1.0	0	2.15
0.10	0.37	0.86	0.2241	2.10
0.15	0.32	0.80	0.3337	2.085
0.20	0.27	0.74	0.4433	2.025
0.25	0.23	0.68	0.5529	1.995
0.30	0.18	0.60	0.6615	1.935
0.35	0.13	0.56	0.7607	1.835
0.45	0.06	0.48	0.8549	1.815

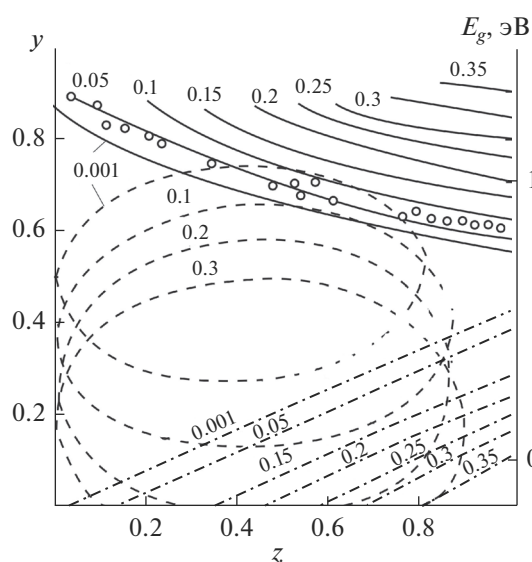
$\text{AlGaInAsP-InP}$  проводили в квазирегулярном приближении модели простых растворов в интервале температур 813–1023 К по уравнениям работы [5].

Для расчета ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), периодов кристаллических решеток  $a(x, y, z)$  и условий изопериодического замещения для твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$  на  $\text{InP}$  использовали интерполяционный метод [6, 7]. С

увеличением числа компонентов надежность таких расчетов уменьшается, что делает целесообразным введение в уравнения  $E(x, y, z)$  и  $a(x, y, z)$  поправок, характерных для конкретной системы. Значения, рассчитанные без использования этих параметров, существенно отличались от полученных экспериментальных данных, что, по-видимому, связано с изменением длины связей между атомами кристаллической решетки. С учетом таких поправок ( $\epsilon_{ijk}$ ) были рассчитаны зависимости  $E_g$  от состава [8]. Данные о ширине запрещенной зоны и параметрах нелинейности для бинарных соединений взяты из работы [8].

Ширина запрещенной зоны твердого раствора  $\text{AlInGaAsP}$  всегда больше таковой для подложки  $\text{InP}$ , причем одному и тому же значению соответствует множество изопериодических составов. Для гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$  такие составы приведены в табл. 1. На основе ПТР  $\text{AlInGaAsP}$  имеются гетероструктуры, в которых могут быть согласованы параметры решетки и КТР:  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ . Данные гетероструктуры интересны благодаря хорошей теоретической и экспериментальной изученности аналогичных КТР. Получают  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$  путем введения  $\text{Al}$  в  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{P}_{1-z}\text{As}_z$ . Из рис. 1 видно, что рост в твердом растворе концентрации  $\text{Al}$  ( $x$ ) приводит к смещению изопериодических линий в сторону больших концентраций  $\text{As}$ . Изопериодические линии можно описать уравнением  $z = A + By$ , также необходимо учитывать величину  $y$ , где  $x, y, z$  – атомные доли  $\text{Al}, \text{Ga}, \text{As}$  соответственно. Коэффициенты  $A$  и  $B$  сведены в табл. 1. В табл. 1 представлены интервалы изопериодических составов ( $0-y_{\max}$ ) в ПТР  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ , выращенных на фосфиде индия, с отличием по КТР между слоем и подложкой на 5 и 20%. При небольших  $y$  и  $x$  достигается наилучшее согласование по параметрам решетки эпитаксиального слоя и подложки, а также по КТР. Сплошными линиями на рис. 1 показано, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  ПТР изопараметрического состава монотонно уменьшается при фиксированном  $x$ , однако  $E_g$  возрастает при росте  $x$  и  $z = \text{const}$ . При этом возможно существование множества изопараметрических составов, имеющих одинаковую  $E_g$ . Для всех изопараметрических составов ПТР характерны прямые переходы.

Пунктиром на рис. 1 обозначена область спиноподального распада, которая смещается в сторону уменьшения значений  $y$  с ростом  $x$ , при этом ее размеры увеличиваются. Как показывают расчеты, упругие напряжения на гетерогранице, возникающие при  $\delta\alpha > 0.1\%$ , могут предотвращать распад. В табл. 2 представлены результаты расчетов фазовой диаграммы. Необходимо отметить что любая из величин  $x_{\text{Ga}}, x_{\text{As}}, x_{\text{P}}$  над чертой относится к случаю  $x = 0$ . Аналогичные величины под



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

**Таблица 2.** Фазовое равновесие в гетероструктуре  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/InP$  при  $T = 923$  К

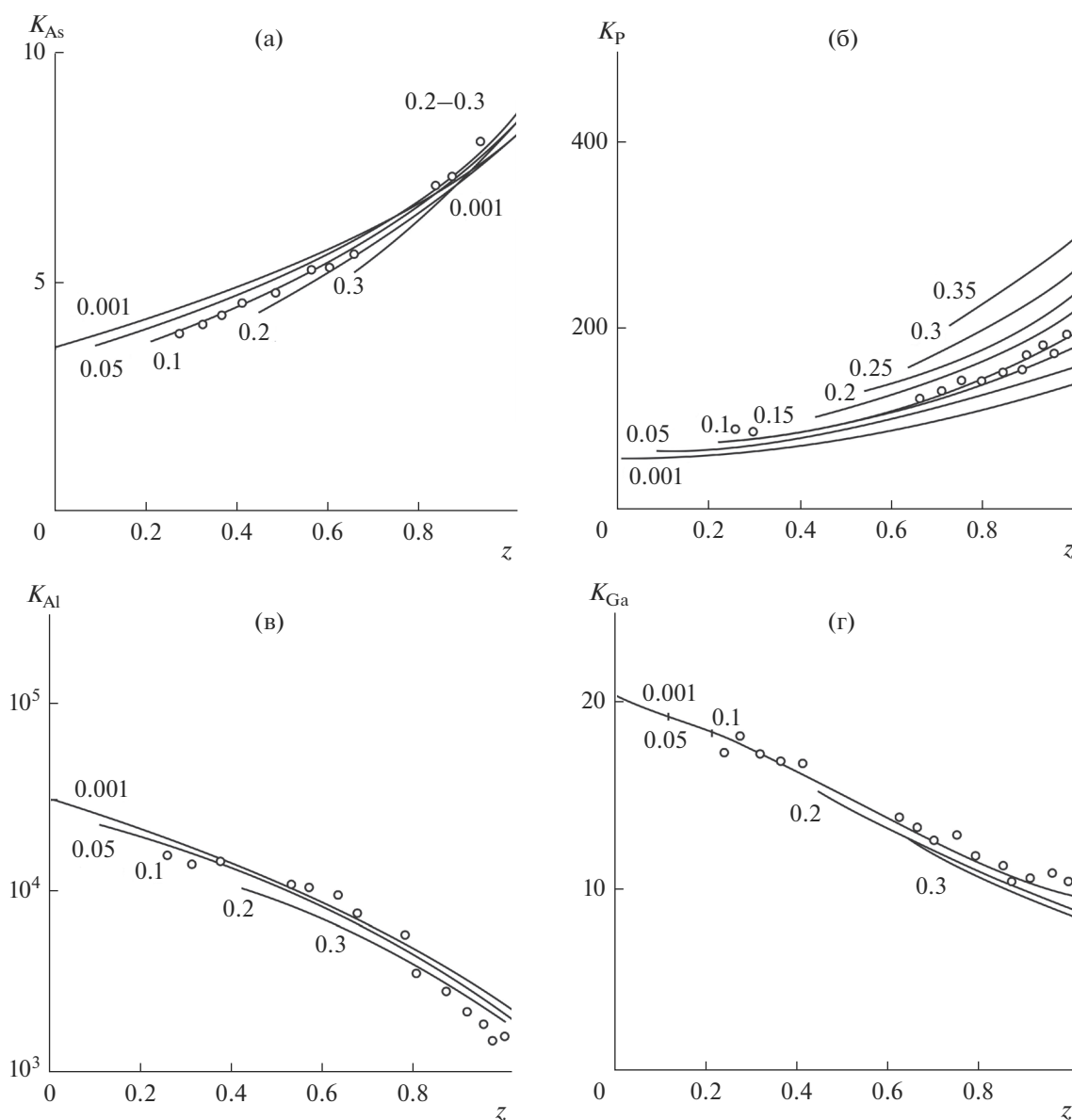
y, ат. доли	z, ат. доли	Эксперимент, ат. доли			Расчет, ат. доли		
		$x_{Ga}$	$x_{As}$	$x_P$	$x_{Ga}$	$x_{As}$	$x_P$
0.06	0.325	<u>0.1</u>	<u>3.0</u>	<u>0.54</u>	<u>0.24</u>	<u>3.75</u>	<u>0.33</u>
		0.11	3.4	0.48	6.18	3.6	0.3
0.10	0.335	<u>0.2</u>	<u>3.0</u>	<u>0.46</u>	<u>0.36</u>	<u>3.45</u>	<u>0.35</u>
		0.22	3.4	0.4	0.3	0.35	0.31
0.16	0.345	<u>0.4</u>	<u>3.0</u>	<u>0.4</u>	<u>0.51</u>	<u>2.6</u>	<u>0.32</u>
		0.4	3.3	0.38	0.44	3.5	0.28
0.185	0.375	<u>0.5</u>	<u>3.0</u>	<u>0.36</u>	<u>0.58</u>	<u>3.84</u>	<u>0.29</u>
		0.52	3.3	0.32	0.56	3.6	0.26
0.235	0.345	<u>0.6</u>	<u>3.0</u>	<u>0.35</u>	<u>0.62</u>	<u>3.73</u>	<u>0.29</u>
		0.6	3.4	0.3	0.62	3.7	0.27
0.065	0.452	<u>0.2</u>	<u>4.0</u>	<u>0.45</u>	<u>0.31</u>	<u>4.2</u>	<u>0.3</u>
		0.18	4.3	0.38	0.28	4.0	0.28
0.11	0.48	<u>0.3</u>	<u>4.0</u>	<u>0.36</u>	<u>0.48</u>	<u>4.4</u>	<u>0.27</u>
		0.32	4.2	0.32	0.56	4.2	0.24
0.14	0.46	<u>0.4</u>	<u>4.0</u>	<u>0.4</u>	<u>0.56</u>	<u>4.33</u>	<u>0.27</u>
		0.4	4.2	0.36	0.49	4.3	0.24
0.17	0.457	<u>0.55</u>	<u>4.0</u>	<u>0.34</u>	<u>4.34</u>	<u>0.63</u>	<u>0.26</u>
		0.55	4.3	0.3	0.6	4.3	0.23
0.12	0.475	<u>0.7</u>	<u>4.0</u>	<u>0.29</u>	<u>0.74</u>	<u>4.51</u>	<u>0.24</u>
		0.72	4.0	0.26	0.7	4.4	0.2
0.24	0.47	<u>0.8</u>	<u>4.0</u>	<u>0.26</u>	<u>0.77</u>	<u>4.51</u>	<u>0.23</u>
		0.83	4.1	0.23	0.78	4.4	0.2
0.135	0.685	<u>0.6</u>	<u>5.0</u>	<u>0.28</u>	<u>0.77</u>	<u>5.53</u>	<u>0.16</u>
		0.62	5.3	0.24	0.75	5.4	0.12
0.185	0.68	<u>0.8</u>	<u>5.0</u>	<u>0.2</u>	<u>0.94</u>	<u>5.49</u>	<u>0.15</u>
		0.81	5.3	0.2	0.9	5.40	0.12
0.275	0.675	<u>1.0</u>	<u>5.0</u>	<u>0.18</u>	<u>1.14</u>	<u>5.49</u>	<u>0.13</u>
		1.0	5.4	0.16	1.12	5.4	0.1
0.33	0.71	<u>1.5</u>	<u>5.0</u>	<u>0.14</u>	<u>1.29</u>	<u>5.66</u>	<u>0.11</u>
		1.52	5.4	0.12	1.3	5.58	0.1
0.375	0.74	<u>1.6</u>	<u>5.0</u>	<u>0.15</u>	<u>1.42</u>	<u>5.79</u>	<u>0.09</u>
		1.63	5.4	0.12	1.4	5.6	0.09

чертой соответствуют  $x = 0.1$ . Теоретические расчеты согласуются с данными эксперимента. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов распределения  $K$ .

Для получения экспериментальных значений  $K$  для компонентов твердого раствора синтезировали гетероструктуры  $AlInGaAsP/InP$  при фиксированной температуре и различных значениях концентраций компонентов в жидкой фазе  $C_j^o$ . Затем экспериментально определяли с помощью микроанализатора Camebax концентрацию соот-

ветствующего компонента в начальном слое твердого раствора (гетерограницы)  $C_0$  и вычисляли  $K$  из соотношения  $K = C_0/C_j^o$ . Таким образом проводилась проверка расчетных и экспериментальных коэффициентов распределения (рис. 2). Видно, что имеется удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными величинами коэффициентов распределения.

Как видно из рис. 2в, 2г, уменьшение  $z$  приводит к росту  $K_{Al}$  и  $K_{Ga}$ . Тем не менее  $K_{Al}$  при всех со-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов в гетероструктуре  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ ; точки – экспериментальные данные.

ставах больше 1000 в случае, когда  $K_{\text{Ga}} = 10\text{--}20$ . При этом уменьшение  $x$  приводит к увеличению  $K_{\text{Al}}$ . С увеличением  $x$  и  $z$  возрастает  $K_{\text{P}}$ , достигая  $\sim 200$ . Выращивание без подпитки, сильно сегрегирующими компонентами, ПТР  $\text{AlInGaAsP}$  на подложках фосфида индия может быть затруднительным из-за больших значений  $K_{\text{P}}$  и  $K_{\text{Al}}$ . К уменьшению  $K_{\text{P}}$  и  $K_{\text{Al}}$  приводит увеличение температуры процесса зонной перекристаллизации в поле градиента температур (ЗПГТ), однако при повышении температуры процесса необходимо учитывать летучесть P из подложечного материала фосфида индия. Соответственно, оптималь-

ным является выращивание ПТР с подпиткой и при низких температурах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на подложках  $\text{InP}$  осуществляли методом ЗПГТ [9]. К методическим особенностям процесса синтеза твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  относятся: состояние раствора-расплава в момент его контакта с подложкой; толщина слоя раствора-расплава, контактирующего с подложкой; кристаллографическая ориентация и качество подготовки поверхности подложки. Для синтеза твердых рас-

**Таблица 3.** Компоненты шихты для выращивания ЧТР и ПТР, содержащих в различных вариациях Al, Ga, In, As, P

Компоненты шихты	Химическая обработка компонентов шихты перед процессом эпитаксии
In 0000	HCl : H <sub>2</sub> O (1 : 1) или HCl : H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O (1 : 1 : 0.2)
Ga 0000	Без обработки
InP (источник фосфора)	NNO <sub>3</sub> : HCl (3 : 1)
InAs (источник мышьяка)	HCl : H <sub>2</sub> O (1 : 1) или HF : HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O (1 : 3 : 2)
GaAs (источник галлия)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O (3 : 1 : 1)

творов AlGaInAsP использовались компоненты, приведенные в табл. 3, там же указаны основные операции химической обработки компонентов шихты.

Для синтеза твердых растворов AlGaInAsP формировали раствор-расплав из жидкой фазы индия путем насыщения компонентами следующих монокристаллических пластин:

– GaAs (источник галлия), монокристаллический, ориентированный по плоскостям (100) и (111), как нелегированный, так и легированный оловом до концентрации  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;

– InAs (источник мышьяка), монокристаллический (100), как нелегированный, так и легированный серой до концентрации  $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;

– InP (источник фосфора), монокристаллический (100) и (111)  $n = 5 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$  и  $s n = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

В зависимости от соотношения существующей концентрации с равновесной при данной температуре растворы-расплавы могут быть ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. В зависимости от состояния раствора-расплава, т.е. от состояния исходного насыщения, можно выделить несколько способов синтеза твердых растворов AlGaInAsP на InP:

– ступенчатое охлаждение предусматривает перед приведением в контакт подложки и раствора-расплава охлаждение расплава ниже температуры насыщения на величину  $\Delta T$  и выдержку системы после контакта при постоянной температуре до завершения процесса;

– равновесное охлаждение, когда подложка приводится в контакт с раствором-расплавом при температуре насыщения и затем система охлаждается с постоянной скоростью ( $R = dT/d\tau$ ) до окончания процесса;

– охлаждение пересыщенных расплавов, когда перед приведением подложки в контакт с раствором-расплавом температура понижается от равновесной на величину  $\Delta T$ , после чего система охлаждается с постоянной скоростью ( $R = dT/d\tau$ ).

В применении к твердым растворам AlGaInAsP на InP, по крайней мере в диапазоне составов  $x = 0.1-0.3$ ,  $y = 0.1-0.2$ ,  $z = 0.5-0.8$ , переохлаждение раствора-расплава в определенных пределах не приводит к изменению состава кристаллизую-

мого твердого раствора. Отсутствие равновесия в растворе-расплаве должно приводить при их изотермическом контакте к растворению подложки InP. С учетом этих обстоятельств процесс синтеза твердых растворов AlGaInAsP необходимо проводить из переохлажденных относительно температуры ликвидуса расплавов [5].

Для синтеза твердых растворов AlGaInAsP на подложках InP использовалась методика формирования жидкой фазы методом насыщения компонентами из подложки-источника. В качестве подложки-источника применяли пластины InP и пластины из поликристаллов определенного состава. Использование для формирования жидкой фазы подложки InP в интересующем диапазоне составов приводит фактически к одному и тому же составу сформированного раствора-расплава независимо от содержания фосфора в исходной шихте (при неизменном содержании остальных компонентов). Отличие сказывается лишь на скорости растворения подложки и на составе переходного слоя. С точки зрения принятого впоследствии технологического цикла последние факторы не имеют практического значения. Если вместо подложки-источника из InP взять подложку-источник из ЧТР, например GaInPAs, или поликристалла, то сформированная жидкая фаза будет отличаться по содержанию галлия и фосфора.

В то же время содержание галлия в рабочем расплаве зависит от концентрации фосфора в исходной шихте [5]. Появляется дополнительная возможность довольно просто управлять составом жидкой фазы по содержанию галлия за счет различной начальной загрузки фосфорсодержащих компонентов. Это может быть использовано для прецизионной подгонки периодов решеток подложки и синтезированного твердого раствора, что позволяет получать изопараметрические гетероструктуры AlGaInAsP/InP.

К исходным материалам для проведения эпитаксии из жидкой фазы относится также материал подложки. Мы использовали подложки фосфида индия. Экспериментальные данные показывают, что основные характеристики гетероструктур, полученных методом ЗПГТ, существенно зависят от кристаллографической ориентации и от качества подготовки поверхности [5]. Подготовка пластин

предполагает обеспечение планарной зеркальной поверхности с шероховатостью менее 10 нм. При этом поверхность подложки должна быть ориентирована и точно соответствовать заданной кристаллографической плоскости, причем пределы разориентации должны составлять не более 20°. Традиционные операции механической шлифовки и полировки исходных пластин с последующими операциями обезжиривания, химической, плазмохимической обработки для удаления нарушенного (аморфизированного) слоя предваряют эпитаксию слоя, полученного методом ЗПГТ.

Перед загрузкой для эпитаксиального наращивания пластины кипятились в толуоле, ацетоне, а затем в полирующем травителе  $\text{HCl} : \text{HNO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6 : 6$  при температуре 343 К в течение 90 с или травителе  $\text{Br}_2 : \text{CH}_3\text{COOH}$  (2% Br) химико-динамически в течение 30 мин. При использовании в качестве подложек монокристаллов разлагающихся соединений, в данном случае InP, образование дефектов на их поверхности может происходить и в процессе гомогенизации расплава, предшествующем контакту подложки с расплавом. В результате испарения летучего компонента на поверхности подложки образуются ямки, ограненные, как правило, плотноупакованными кристаллографическими плоскостями, присутствие которых отрицательно влияет на условия роста слоев, приводя к локальным изменениям состава (вследствие ориентационной зависимости эффективных коэффициентов распределения компонентов), образованию дополнительных структурных дефектов, ухудшению морфологии поверхности. Следует отметить, что для подложек фосфида индия в ряде случаев возможно улучшение качества поверхности после химической обработки в результате травления подложки расплавом индия или ненасыщенным по фосфору (мышьяку) расплавом индий-фосфор (индий-мышьяк) (на стадии, предшествующей выращиванию эпитаксиальных слоев).

В случае проведения ЗПГТ используется подпитывающая твердая фаза. В качестве подпитки использовались пластины InP, GaP, GaAs при выращивании тонких слоев (<10 мкм). Для получения толстых слоев твердых растворов AlGaInAsP (>10 мкм), необходимых, например, для полупроводниковых детекторов излучения, применялись предварительно синтезированные поликристаллы InAlIPAs, содержащие компоненты с большим коэффициентом распределения (Al, P). Методика синтеза поликристалла описана ранее [8].

Толщина жидкой зоны ( $l$ ) изменялась от 10 до 200 мкм. Сэндвичи InP-In—поликристалл AlGaInAsP помещали в камеру, которую откачивали до  $10^{-3}$  Па, а затем наполняли водородом до 0.5 Па, процесс ЗПГТ проводили в потоке водорода. Гетероструктуры AlGaInAsP/InP выращива-

ли при температурах  $813 \leq T \leq 1023$  К и градиентах температуры  $10 \leq G \leq 30$  К/см. Выбор температурного режима осуществляется путем исследования температур ликвидуса для каждого отдельного состава с помощью установки визуально-термического анализа *in situ* по методике [7].

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Съемка кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилась на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Составы полученных твердых растворов определяли методом масс-спектро스코пии вторичных нейтральных частиц [10].

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводили в спектральном диапазоне от 500 до 2500 нм при температуре 300 К. В качестве источника возбуждающего оптического излучения использовался инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8.5 мВт, фотодетектором служил германиевый фотодиод ФПУ ФДГ с рабочим спектральным диапазоном длин волн от 0.5 до 2 мкм. Возбуждение ФЛ осуществлялось со стороны эпитаксиальных слоев.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Знание зависимости скорости роста твердых растворов от толщины твердой фазы  $v(l)$  позволяет выбрать оптимальные условия проведения процесса ЗПГТ. Зависимость  $v(l)$  позволяет судить о механизме кристаллизации (или растворения), коэффициенте диффузии в расплаве и скорости испарения летучего компонента из зоны. При этом необходимо исследовать зависимость  $v(l)$  в достаточно широком диапазоне толщин жидких зон, чтобы проявились все три режима (кинетический, диффузионный и смешанный), присущие синтезу твердых растворов на подложках InP методом ЗПГТ [9].

Скорость роста эпитаксиальных слоев в процессе ЗПГТ зависит от температуры, ее градиента, состава и толщины жидкой зоны. Экспериментальные зависимости  $v(l)$  и  $v(T)$  определялись по методике, [8] и приведены на рис. 3.

Следует отметить, что эксперименты проводились таким образом, что испарение летучих компонентов при необходимости существенно ослаблялось графитовым кольцом, охватывающим жидкую зону между источником и подложкой. При наличии герметизирующего кольца скорость потерь ростового вещества на испарение убывала более чем на порядок. Дополнительная жидкофазная герметизация оксидом бора практически

полностью устраняла влияние испарения на скорость роста.

Наибольшее влияние на скорость роста  $v$  при ЗПГТ оказывает изменение температуры процесса (рис. 3, кривые 4, 5). Теоретический диапазон рабочих температур при ЗПГТ ограничен, с одной стороны, температурой плавления материала жидкой зоны ( $T_{пл}$ ), с другой – температурой плавления кристалла ( $T_{пл}^{кр}$ ) либо началом интенсивного испарения компонентов зоны. На практике диапазон рабочих температур уже. Возле нижней границы жидкая фаза почти неподвижна. Причины этого эффекта еще недостаточно изучены. Для снижения границы движения жидкой зоны проводят гомогенизацию расплава высокотемпературным отжигом. Несмотря на это, процесс ЗПГТ необходимо проводить при более высоких температурах из-за плохой воспроизводимости скорости движения зоны при температурах, близких к  $T_{пл}$ . Минимальная температура процесса ЗПГТ возрастает при увеличении температурного градиента и толщины жидкой зоны, что, по-видимому, связано с пороговым переохлаждением. Верхняя граница температуры ЗПГТ  $T_{пл}^{кр}$  характеризуется высокими неконтролируемыми скоростями роста, негативным влиянием испарения компонентов, опасностью расплавления кристалла. Оптимальные параметры температуры уточняются опытным путем отдельно для каждой многокомпонентной системы.

В случае подложек фосфида индия при температурах менее 800 К растворимость InP составляет менее 1 ат. доли. Исходя из этого температура ЗПГТ должна быть больше 800 К. Подъем температуры выше 970 К также нецелесообразен, поскольку приводит к термическому травлению подложки. Температурно-временной режим процесса ЗПГТ пятикомпонентных структур на подложках InP определяется в основном двумя обстоятельствами: смачивание должно происходить из переохлажденного относительно температуры ликвидуса расплава, необходимо предотвратить термическое травление подложки. Термическая обработка фосфида индия при температуре 770 К в течение 60 мин приводит к образованию на поверхности подложки мелких капель индия. При температуре выше 920 К происходит слияние капель в более крупные. При эпитаксии ПТР на таких подложках происходит формирование непланарной границы раздела слой/подложка и образование дефектов в эпитаксиальном слое, что делает данные гетероструктуры непригодными для приборов оптоэлектроники. В связи с этим смачивание подложек фосфида индия приводят при температурах ниже 770 К.

Другим путем, позволяющим избежать подрастворение подложек фосфида индия, является

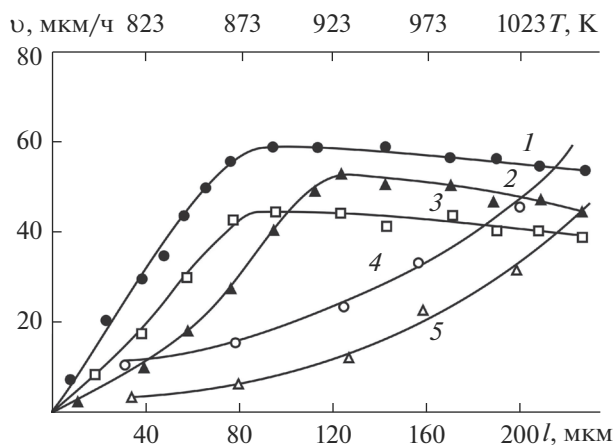


Рис. 3. Зависимости скорости роста  $v$  от толщины зоны  $l$ : 1 – GaInAs, 2 – GaInAsP, 3 – AlGaInAsP и от температуры  $T$  AlGaInAsP: 4 –  $G = 20$ , 5 –  $G = 10$  K/cm.

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

Результаты анализа твердых растворов AlGaInAsP показали наличие всех компонентов (рис. 4). Исследование структурного совершенства (рис. 5) показало, что на совершенство тонкоплочных гетероструктур AlGaInAsP/InP в

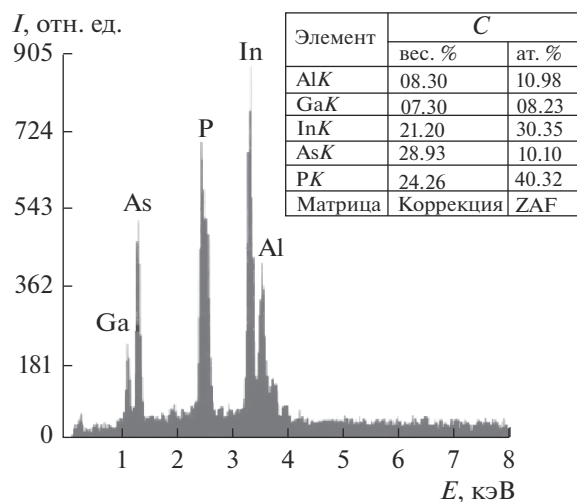


Рис. 4. Состав твердого раствора AlGaInAsP, синтезированного на подложках фосфида индия.



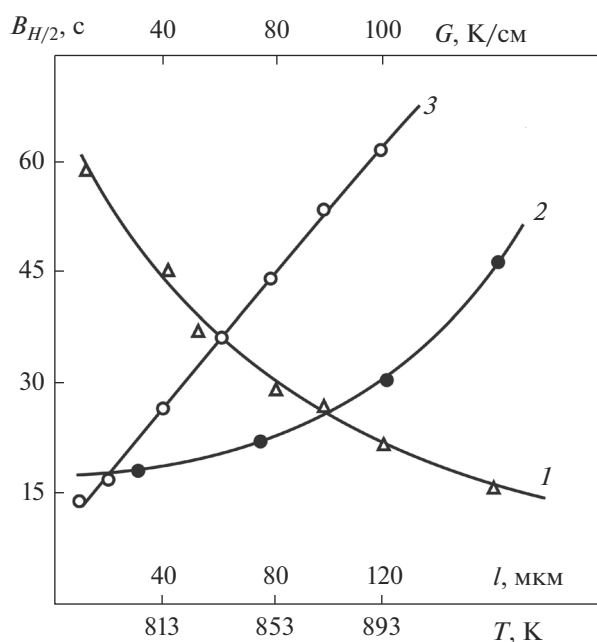


Рис. 5. Зависимости  $V_{H/2}$  от толщины жидкой зоны  $l$  (1), температуры кристаллизации  $T$  (2) и ее градиента  $G$  (3) для гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}$ .

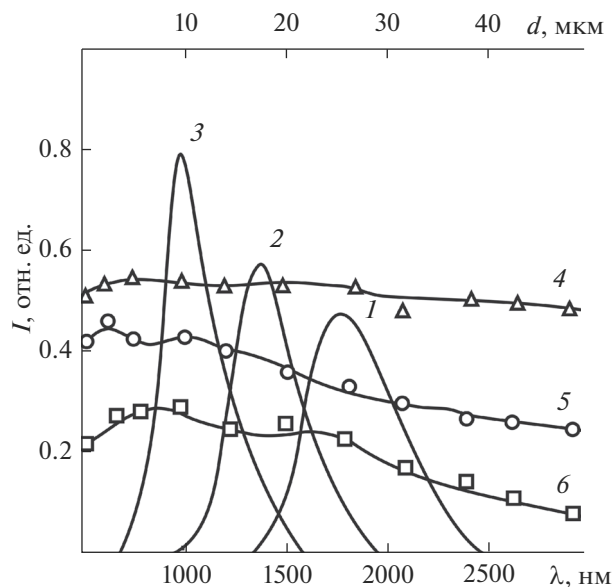


Рис. 6. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев и зависимости интенсивности ФЛ от их толщины: 1, 4 – GaInAs/InP, 2, 5 – GaInAsP/InP, 3, 6 – AlGaInAsP/InP.

процессе ЗПГТ влияют толщина зоны ( $l$ ), температура ( $T$ ) и ее градиент ( $G$ ). Зависимости ширины полосы излучения на половине высоты пиков  $V_{H/2}$  от толщины зоны  $l$  (рис. 5, кривая 1) показали, что для тонких зон ( $l < 60 \mu\text{m}$ ) наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных пленок AlGaInAsP, особенно это проявляется для нанослоев ( $< 30 \text{ nm}$ ). Это связано с тем, что

в тонких зонах не происходит полного растворения микрочастиц при перекристаллизации источника, в результате в эпитаксиальных пленках наблюдаются нановключения, нарушаются планарность гетерограницы и однородность состава. Для  $l > 60 \mu\text{m}$  по мере увеличения толщины зоны улучшается качество пленок, выражаемое в уменьшении  $V_{H/2}$ . Однако дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температуры. При этом возникает различие скоростей растворения и кристаллизации и как следствие отклонение состава от стехиометрического [11]. Этим и объясняется ухудшение качества гетероструктур AlGaInAsP/InP.

Результаты измерений полуширины  $V_{H/2}$  КДО для изопараметрических гетероструктур AlGaInAsP/InP, выращенных при различных температурах и градиентах температуры, показали (рис. 5, кривые 2 и 3), что совершенство гетероструктур ухудшается при их увеличении и достигает значительных величин при  $V_{H/2} \geq 60''$ . Это обусловлено нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появляются микровключения на гетерогранице AlGaInAsP/InP.

Спектры ФЛ однородных по составу твердых растворов GaInAs, GaInAsP и AlGaInAsP, выращенных на подложках InP, полученные при 300 K, приведены на рис. 6, спектры ФЛ имеют один пик. Люминесценция при 300 K в основном обусловлена излучением, связанным с краем зоны. Исследования показали, что переход к ПТР приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе расчетов гетерофазных равновесий в пятикомпонентных системах, основанных на парной аппроксимации квазихимического приближения регулярных растворов, были определены области термодинамической устойчивости твердых растворов AlInGaAsP на InP, а также интервалы составов и температуры для выращивания изопериодических гетероструктур AlGaInAsP/InP. Исследования кинетики роста твердых растворов AlGaInAsP на подложках InP показали, что скорость роста зависит от толщины зоны, состава, температуры и ее градиента. Обнаружено, что скорость роста твердых растворов AlGaInAsP на подложках InP уменьшается с ростом концентрации алюминия для всех толщин жидкой зоны за счет уменьшения коэффициента диффузии в жидкой фазе.

Получены и объяснены зависимости кристаллического совершенства твердых растворов



AlGaInAsP от технологических параметров ЗПГТ: толщины и состава жидкой зоны, температуры и ее градиента.

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

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН на 2019 год (№ государственной регистрации проекта 01201354240), а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01206 А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song H.Z., Hadi M., Zheng Y., Shen B., Zhang L., Ren Z., Gao R., Wang Z.M. InGaAsP/InP Nanocavity for Single-Photon Source at 1.55- $\mu$ m Telecommunication Band // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. № 1. P. 128.
2. Shamakhov V.V., Nikolaev D.N., Lyutetskiy A.V., Bakhvalov K.V., Rastegaeva M.G., Slipchenko S.O., Pikhin N.A., Tarasov I.S. Laser-Diode bars Based on AlGaAsP/GaAs Heterostructures Emitting at a Wavelength of 850 nm // *Semiconductors.* 2014. V. 48. № 3. P. 373–376.
3. Schättiger F., Bauer D., Demsar J., Kleinbauer J., Sutter D.H., Puustinen J., Guina M. Characterization of InGaAs and InGaAsN Semiconductor Saturable Absorber Mirrors for High-Power Mode-Locked Thin-Disk Lasers // *Appl. Phys. B: Lasers Optics.* 2012. V. 106. № 3. P. 605–612.
4. Levin R.V., Marichev A.E., Shvarts M.Z., Marukhina E.P., Khvostikov V.P., Pushnyi B.V., Mizerov M.N., Andreev V.M. Photovoltaic Converters of Concentrated Sunlight, Based on InGaAsP(1.0 eV)/InP Heterostructures // *Semiconductors.* 2015. V. 49. № 5. P. 700–703.
5. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$ . Ростов н/Д.: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
6. Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L. Growth and Properties of  $Ga_yIn_{1-y}P_zAs_{1-x-z}Bi_x$  Solid Solutions on GaP Substrates // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 2. P. 113–119.
7. Kuznetsov V.V., Kognovitskaya E.A., Lunina M.L., Rubtsov E.R. Bismuth in Quaternary and Quinary Solid Solutions Based on  $A_3B_5$  Compounds // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 85. № 12. P. 2062–2067.
8. Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L., Kazakova A.E., Pashchenko A.S., Chebotarev S.N. Synthesis and Properties of  $In_xAl_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$  Heterostructures // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1217–1227.
9. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
10. Blagin A.V., Valyukhov D.P., Lunin L.S., Pigulev R.V., Khabibulin I.M. Mass Spectrometric Study of GaInPAsSb/GaSb Heterostructures // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 8. P. 793–795.
11. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Пащенко А.С., Чеботарев С.Н. Выращивание с свойства изопериодных твердых растворов GaInPSbAs на подложках арсенида индия // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 9. С. 1695–1700.