

УДК 621.315.529

**ФАЗОВОЕ СООТВЕТСТВИЕ ПРИ СОЗДАНИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
СТРУКТУР
PbTeSe - PbSnSeTe**

**О.И.ДАВАРАШВИЛИ^а, М.И.ЕНУКАШВИЛИ^а, Н.П.КЕКЕЛИДЗЕ^а,
М.Р.МЕЦХВАРИШВИЛИ^а, В.П.ЗЛОМАНОВ^б, А.П.ШОТОВ^с, В.А.АЛИЕВ^г**

*Тбилисский Государственный Университет
380028, г.Тбилиси, ул.Чавчавадзе, 1^а
Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова^б
Физический Институт им. П.Н.Лебедева РАН
г.Москва, Ленинский пр., 53^с
Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр.Г.Джавида, 33^г*

Впервые приводятся фазовые соотношения при росте изопериодичных слоев $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ на подложках $PbSe_{1-y}Te_y$ ($y < 0,1$). Методом жидкофазовой эпитаксии создана структура PbTeSe-PbSnSeTe. Представленный подход к расчету составов жидкой фазы для эпитаксиального роста изопериодичных составов может быть использован как модельный и в случае других сложных полупроводниковых растворов.

Получение многокомпонентных твердых растворов и создание на их основе изопериодичных и напряженных (с управляемым рассогласованием параметров кристаллических решеток слоев на гетерограницах) структур явилось важным этапом в развитии и совершенствовании приборов оптоэлектроники (лазеров, светодиодов, фотоприемников) [1,2]. Такие материалы перспективно получать молекулярно-лучевой эпитаксией, эпитаксией с применением металлоорганических соединений и атомно-силовой эпитаксией. Для создания дискретных оптоэлектронных приборов, в том числе лазеров, по-прежнему используется жидкофазовая эпитаксия, с помощью которой было проведено большинство модельных экспериментов по гетеропереходам и квантоворазмерным структурам. В процессе получения структур методом жидкофазовой эпитаксии ключевым является знание равновесных составов жидкой и твердой фазы, т.е. составов жидких растворов для получения полупроводников с заданным содержанием компонентов.

В настоящей работе впервые приводятся фазовые соотношения при росте изопериодичных слоев $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ на подложках $PbSe_{1-y}Te_y$ ($y < 0,1$). Ранее многокомпонентные твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ были выращены на подложках PbSe [3,4] и PbSnTe [2].

Высокое совершенство эпитаксиальных структур позволило создать лазеры с оптической накачкой [5] и инжекционного типа [6] с рекордными параметрами по пороговому току - 20 Вт/см^2 , мощности излучения - $1,5 \text{ мВт}$ в моде, скорости перестройки частоты излучения - $10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{мкс}$.

Хотя генерация излучения наблюдалась вплоть до 200К, однако, практическое их применение осуществляется при температуре жидкого азота (77К). Как показал анализ [7], одним из путей решения повышения температуры генерации

является увеличение высоты гетеробарьера. В связи с этим создание структур PbSeTe- PbSnSeTe (твердые растворы PbSeTe более широкозонные, чем PbSe [3]) является этапом для перехода к эмиттерам с содержанием редкоземельных (Eu, Yb) и щелочноземельных (Ca, Ba) элементов, добавление которых существенно увеличивает ширину запрещенной зоны узкозонных полупроводников A^{IV}B^{VI} [7].

Весьма интересным является также возможность получения четверных твердых растворов PbSnSeTe с наименьшей концентрацией собственных дефектов, так как две пары PbSe и PbTe обычно имеют n-тип проводимости за счет избытка атомов металла, а SnSe и SnTe - p-тип проводимости за счет избытка атомов халькогенов. Изопериодичный ряд составов PbSnSeTe с наименьшей концентрацией дефектов, а, следовательно, и с высоким квантовым выходом излучения может быть выращен на подложках PbTeSe [1].

Так как узкозонные полупроводники A^{IV}B^{VI} и их твердые растворы представляют наибольший интерес для лазеров и фотоприемников, важно предварительно интерполяционным анализом установить связь между составом (x, y) и шириной запрещенной зоны и длиной волны излучения (E_g, λ) четверного твердого раствора Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y:

$$a = 6,126 - 0,123x + 0,334y - 0,01xy \quad (1)$$

ширина запрещенной зоны :

$$E_g = 0,17 - 0,95x + 0,044y + 0,407xy \quad (2)$$

В случае роста на подложках PbSe_{0,945}Te_{0,055} с $a = 6.144 \text{ \AA}$

$$y = \frac{0,018 + 0,123x}{0,334 - 0,01x} \quad (3)$$

Подставляя значения y в (2), можно установить зависимость E_g и λ от x.

Обычно составы равновесной жидкой фазы, как известно, устанавливаются при наблюдении температуры растворения кристаллической фазы или при насыщении расплава (в нашем случае свинца и олова) халькогеном (селеном и теллуром), а твердой фазы при определении состава рентгеноспектральным методом или рентгенодифракционным по известной зависимости параметра кристаллической решетки от состава.

Для определения составов жидкой и твердой фаз используем данные по тройным системам PbSnTe [8], PbSnSe [9] и PbSnSeTe, выращенной на подложках PbSe [4].

Длина волны излучения в четверном твердом растворе Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y при x ≤ 0,1 в основном определяется содержанием олова (Sn). При росте на подложках PbSeTe изопериодичных составов надо учесть увеличение вклада теллура (Te) по сравнению с рядом PbSe - PbSnSeTe. Если добавление Sn приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки со скоростью $\frac{da}{dx} = -0,123$ и ширины

запрещенной зоны $\frac{dE_g}{dx} = -10meV$, то с добавлением $\frac{da}{dy} = 0,334$,

$\frac{dE_g}{dy} = 0,47$ мэВ. Это означает, что, если например, на область спектра $\lambda=10,9$ мкм

при росте на подложке PbSe требуется состав с содержанием Sn $x = 0,062$, то в случае подложки $PbSe_{0,445}Te_{0,055}$ содержание Sn должно быть увеличено на

$$\Delta x = \frac{dE_g}{dy} \cdot y \cdot \frac{1}{\frac{dE_g}{dx}} \approx 0,03, \text{ т.е. точнее } x_{SnSe} \approx 0,065.$$

Такая же величина получается при расчете по формулам (2) и (3).

Из диаграммы состояний Pb-Sn-Se [8] определили соответствующий состав жидкой фазы, например, при $T=600^\circ\text{C}$ $Sn^e=0,085$. Ввиду совпадения солидусов в системах Pb-Sn-Te и Pb-Sn-Se при одинаковых температурах эпитаксии содержание компонентов в анионной и катионной подрешетках может быть найдено независимо [10]. Соответствующие определенным значениям y по (3) содержание теллура в жидкой фазе находим из следующих соображений. Растворимость теллура в жидкой фазе в системе Pb-Te при 600°C $Te^e=0,04$. Для однопроцентного ($y = 0,01$) содержания в твердой фазе оно составляет 0,0004, и так как растворимость селена в PbSe при этой же температуре в 5 раз меньше ($Se^e = 0,008$), то коэффициент распределения Te также в 5 раз меньше. Тогда для $y = 0,077$ ($x=0,065$, $\lambda=10,9$ мкм) содержание теллура в жидкой фазе четверного состава Te^e должно быть примерно в 40 раз больше, чем $\sim 0,0004$ т.е. $Te^e = 0,016$. Из диаграммы состояний Pb-Se-Te содержание селена при малых значениях Te^e практически остается неизменным $Se^e \approx 0,008$ [10]. Наконец, $Pb^e=1-(Sn^e+Te^e+Se^e)=1-(0,085+0,01+0,008)=0,891$ для состава с излучением на $\lambda=10,9$ мкм при 77К.

В Таблице 1 представлены составы жидкой фазы для получения активных слоев лазеров $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ в диапазоне спектра 8,5-12,9мкм, а на Рис.1 приведены составы олова и теллура в жидкой фазе в зависимости от содержания олова в твердой фазе.

Таблица 1.

Составы жидкой фазы для получения активных слоев $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$.

	Состав твердой фазы		λ , мкм при 77К	Состав жидкой фазы			
	X	y		Pb ^e	Sn ^e	Te ^e	Se ^e
1	0,035	0,067	8,5	0,944	0,035	0,013	0,008
2	0,042	0,069	9,1	0,933	0,045	0,014	0,008
3	0,057	0,075	10,3	0,907	0,070	0,015	0,008
4	0,065	0,077	10,9	0,891	0,085	0,016	0,008
5	0,085	0,085	12,9	0,865	0,110	0,017	0,008

В соответствии с полученными данными на подложках $PbSe_{0,945}Te_{0,055}$ были выращены эпитаксиальные слои $PbSnSeTe$. Эпитаксия осуществлялась в графитовых кассетах гребенчатого типа. Поверхность подложки, выращенной направленной кристаллизацией из пара, перед эпитаксией в течение 20сек дважды подвергалась подрастворению расплавленным свинцом. Толщина слоев при интервале охлаждения $5-10^\circ\text{C}$ составляла 0,5-2,1мкм. Путем постепенного изменения содержания теллура в слоях достигалось наложение рентгенодифракционного

отражения от подложки и слоя. Концентрация носителей в слоях была в пределах $n \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

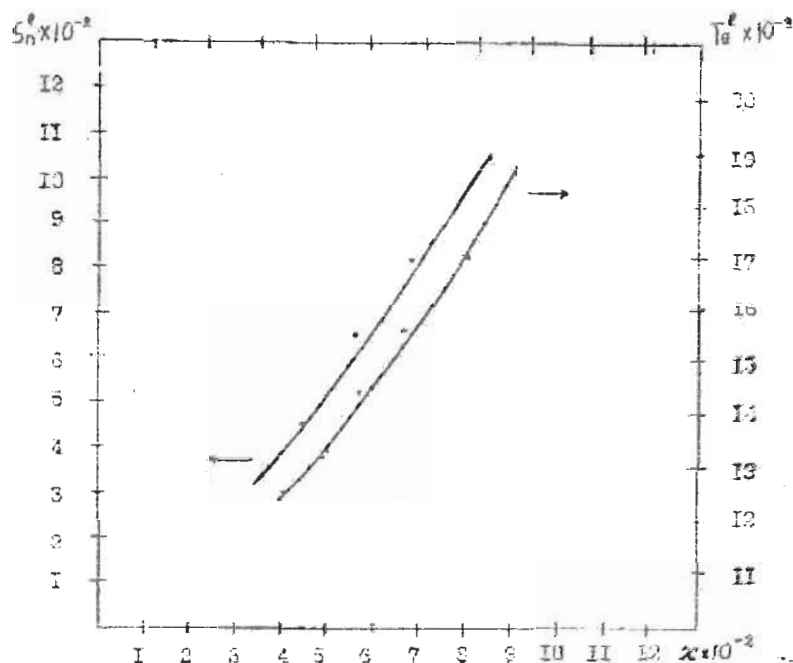


Рис. 1

Зависимость содержания олова и теллура в жидкой фазе от содержания олова в твердой фазе.

Таким образом, методом жидкофазовой эпитаксии создана структура PbSeTe - PbSnSeTe. Представленный подход к расчету составов жидкой фазы для эпитаксиального роста изопериодичных составов может быть использован как модельный и в случае других сложных полупроводниковых растворов.

1. О.И. Даварашвили, Л.М. Долгилов, П.Г. Елисеев и др., *Квантовая электроника*, 4 (1977) 904.
2. Y. Horikoshi, M. Kawashima, H. Saito, *Japan Journal of Applied Physics*, 21 (1982) 77.
3. А.П. Шотов, О.И. Даварашвили, А.В. Бабушкин, *Письма в ЖТФ*, 5 (1979) 1488.
4. О.И. Даварашвили, В.П. Зломанов, И.В. Криалашвили и др., *ДАН СССР*, 272 (1983) 1371.
5. Д.М. Гуреев, О.И. Даварашвили, И.И. Засавицкий и др., *Квантовая электроника*, 5 (1978) 2630.
6. О.И. Даварашвили, Н.В. Лемехов, А.И. Надеждинский и др., *Квантовая электроника*, 18 (1991) 1710.
7. Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили, А.П. Шотов, *Квантовая электроника*, 20 (1993) 345.

8. А.П.Шотов, О.И.Даварашвили, *Известия АН СССР, Неорган. материалы*, **13** (1977) 610.
9. Л.П.Бычкова, Г.Г.Гегиадзе, О.И. Даварашвили и др., *ДАН СССР*, **259** (1981) 82.
10. Г.Г.Гегиадзе, О.И.Даварашвили, И.В. Криалашвили и др., *Сообщ.АН СССР*, **89** (1979) 65.

PbSeTe - PbSnSeTe EPİTAKSİAL STRUKTURLARI YARADILMASININ FAZA UYGUNLUĞU

**О.І.ДАВАРАШВИЛІ, М.І.ЕНУКАШВИЛІ, Н.П. КЕКЕЛІДЗЕ, М.Р. МЕТСХВАРИШВИЛІ,
V.P.ZLOMANOV, A.P.ŞOTOV, V.Ə.ƏLİYEV**

Məqələdə ilk dəfə olaraq $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ ($y < 0,1$) əsası üzərində izoperiodik layların yetişdirilməsi zamanı faza uyğunluğu tədqiq olunmuşdur. Maye fazadan epitaksiya üsulu ilə PbSeTe -PbSnSeTe quruluşu yaradılmışdır. İzoperiodik tərkibli layların maye fazadan epitaksial üsulla hesablanması qaydası başqa mürəkkəb tərkibli yarımkəçiricilər üçün də model kimi istifadə oluna bilər.

**PHASE EQUILIBRIUM FOR THE LIQUID-PHASED EPITAXIAL STRUCTURE OF THE
PbSeTe - PbSnSeTe**

**O.I.DAVARASHVILI, M.I.ENUKASHVILI, N.P.KEKELIDZE, M.R.METCKHVARISHVILI,
V.P.ZLOMANOV, A.P.SHOTOV, V.A.ALIYEV**

In this paper the equilibrium compounds calculation of the liquid phases for the liquid-phased epitaxy of the $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ quadruple layers are carried out.

Isoperiodic structure of the PbSeTe -PbSnSeTe for the infrared optoelectronic equipments in the 8-13 μ m spectral range are created.