

# СПІНОДАЛЬНИЙ РОЗПАД ПРУЖНО НАПРУЖЕНИХ ФАЗ ТА ЕФЕКТ МОДУЛЯЦІЇ СКЛАДУ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $Ga_cIn_{1-c}P$

П. П. Москвін<sup>1</sup> , С. І. Скуратівський<sup>1</sup> , Г. Б. Засік<sup>1</sup> , Т. Є. Недашківська<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Державний університет “Житомирська політехніка”, м. Житомир,

вул. Чуднівська, 103, Житомир, 10005, Україна,

<sup>2</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка,

вул. Велика Бердичівська, 40, Житомир, 10008, Україна

e-mail: moskvinpavel56@gmail.com, skurserg@gmail.com

(Отримано 11 червня 2019 р.; в остаточному вигляді — 14 грудня 2019 р.; прийнято до друку — 20 грудня 2019 р.; опубліковано онлайн — 11 березня 2020 р.)

У роботі розглянуто застосування моделі Кана–Гілліарда до опису спінодального розпаду твердих розчинів  $Ga_cIn_{1-c}P$ , які осаджуються на підкладку з GaAs. Знайдено умови утворення рівноважних станів системи, які супроводжуються мікроколиваннями складу твердого розчину. Показано, що поява таких коливань зумовлена взаємним переходом надлишкової термодинамічної енергії змішування нестійкої твердої фази в енергію пружних напружень когерентно спряжених шарів матеріалу, що розпадається. Результати розрахунків параметрів коливально-го процесу зіставлено з даними про ефект модуляції складу, який спостерігається експериментально під час отримання пружно напружених гетероструктур  $Ga_cIn_{1-c}P$  — підкладки GaAs. На фазовій діаграмі температура–склад знайдено діапазон термодинамічних параметрів системи, у якому має спостерігатись ефект модуляції складу твердих розчинів системи Ga–In–P.

**Ключові слова:** тверді розчини, напівпровідники  $A^3B^5$ , структура кристалів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.1602>

## ВСТУП

Завдяки сучасним технологічним методам синтезу надтонких (нано) шарів напівпровідникових твердих розчинів зазвичай проводять за досить низьких температур. Саме використання низьких температур зумовлює можливість отримати шари високої хімічної чистоти з високою структурною досконалістю за досить низьких швидкостей фазоутворення. Водночас, вибір низьких робочих температур означає, що термодинамічний стан твердої фази основної сукупності напівпровідникових твердих розчинів класу  $A^3B^5$ , що становляють практичний інтерес для сучасної оптоелектроніки, виявляється близьким до стану спінодального розпаду [1–4]. Така ситуація стимулює спеціальні дослідження процесів фазоутворення в напівпровідникових системах, які протікають у зазначених термодинамічних умовах.

Важливим наслідком перенасиченого стану твердої фази, сформованої в умовах спінодального розпаду, є передбачений теорією ефект модуляції складу твердого розчину [4–7]. Суть цього ефекту полягає у формуванні в ґратці твердого розчину строго періодичних мікроколивань його складу з утворенням своєрідної надструктури. Справді, відмінності в ковалентних радіусах атомів, що заміщаються, під час утворення кристалічної ґратки твердого розчину визначають додатний знак і значну величину ентальпії змішування компонентів твердої фази. Позитивне значення надлишкової енергії змішування компонентів розчину робить тверду фазу нестабільною і є рушійною силою, що стимулює її розпад. Однак перехід до стійкого стану такого перенасиченого розчину здебільшого супроводжується появою нових фаз, період кри-

сталічної ґратки (ПКГ) яких відрізняється від ПКГ-матриці вихідного матеріалу. Формування таких нових виділень за збереження когерентного сполучення періодів ґраток взаємопов'язаних фаз так само передбачає енергетичні витрати на формування нових пружно деформованих станів у вихідній кристалічній ґратці. Якщо внутрішні механічні напруги, зумовлені відмінністю в розмірах атомів, що заміщаються, відповідають за схильність фази до свого розпаду (розшарування), то пружні механічні напруги, які з'являються через відмінності ПКГ фаз, що виділяються, і ПКГ материнського середовища, протидіють такому процесу. Теоретичний аналіз [8–10] показав, що в результаті такої взаємодії весь об'єм твердої фази повинен розпастися з утворенням структури пружно напружених концентраційних доменів. Участь у процесі розпаду пружно напружених когерентних твердих фаз різного складу є необхідною причиною і результатом взаємного коливального процесу переходу надлишкової енергії змішування, зумовленої внутрішніми деформаціями ґратки, в енергії зовнішніх пружних напружень макроскопічних об'ємів фази, що розпадається.

Наявність у плівці, яка осіла, концентраційних доменів є першопричиною спостережуваних мікроколивань або ефекту мікромодуляції складу твердих розчинів, які вирощувалися в термодинамічних умовах, близьких до меж спінодального розпаду. Такі коливання складу матеріалу експериментально спостерігаються в цілій низці напівпровідникових твердих розчинів  $A^3B^5$ , синтезованих за досить низьких температур [5–7]. Зазначимо, що мікроколивання складу твердих розчинів виявляються в епітаксійних шарах, які отримували принципово різними методами як з

газової, так і з рідкої фази. Так методами трансмісійної електронної мікроскопії вдалося виявити періодичні зміни складу епітаксійних шарів як у трикомпонентних твердих розчинах  $Ga_xIn_{1-x}P$ , вироцнених на підкладці з GaAs [5], так і в четвертих системах  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , осаджених на підкладках InP [6, 7]. Установлено, що метастабільні тверді розчини, вироцнені за температур, нижче  $T_c$ , характеризуються зниженою рухливістю носіїв заряду внаслідок їх розсіювання на неоднорідностях складу. Підвищення температури епітаксії в подібних системах усуває спінодальний розклад на поверхні зростання, що позитивно відбивається на електричних властивостях епітаксійних шарів [7, 11]. Природно, що модифікувати властивості твердих розчинів можливо, використовуючи схожі фазові перетворення, яких вони можуть зазнавати як під час синтезу, так і термообробки. Успішне й цілеспрямоване використання цих ефектів передбачає виконання відповідного теоретичного аналізу та експериментальних досліджень.

### I. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ

Теорію спінодального розпаду розвинуто в роботах Кана і Гілліарда [9, 10]. Адаптацію цих уявлень до опису спінодальних фазових перетворень у напівпровідниках класу  $A^3B^5$  в цій роботі буде виконано саме з використанням зазначених уявлень.

Рівняння, що описує виникнення неоднорідного розподілу складу по об'єму матеріалу, що знаходиться поблизу межі спінодального розпаду, отримують, використовуючи принципи варіаційного числення. Застосування закону збереження речовини під час спінодального розпаду дозволило в [9, 10] отримати диференціальне рівняння для динаміки вмісту компоненти в елементарному об'ємі простору. На цьому етапі досліджень вважаємо за доцільне проаналізувати стаціонарні розв'язки отриманого в роботах [9, 10] рівняння з урахуванням умов синтезу напівпровідникових твердих розчинів класів  $A^3B^5$ . Вибір саме таких систем твердих розчинів зумовлений важливістю їх практичного застосування як активних середовищ напівпровідникових оптоелектронних приладів. До того ж для цих напівпровідникових систем уперше були отримані дані про експериментальне спостереження ефекту модуляції складу епітаксійних шарів, синтезованих за низьких температур [5–7].

Для отримання стаціонарного розв'язку диференціального рівняння [9, 10], що описує розподіл складу матеріалу за товщиною півки, достатньо прийняти  $\partial c/\partial t = 0$ . Тоді після тривіальних перетворень для формул з [9, 10] можна отримати

$$\frac{\partial \Delta f_0}{\partial c} - \beta \nabla^2 c = \text{const},$$

де  $\Delta f_0 = f(c) - f(\bar{c})$  — зміна вільної енергії Гіббса системи через появу варіацій поточного складу  $c$  — твердого розчину;  $\bar{c}$  — усереднений склад матриці

твердого розчину;  $\nabla$  — оператор набла;  $\beta$  — коефіцієнт розкладу в степеневий ряд вільної енергії Гіббса неоднорідного за складом твердого розчину [9].

Якщо врахувати

$$\frac{\partial \Delta f_0}{\partial c} = \frac{\partial f}{\partial c},$$

то останнє рівняння повністю збігається з рівнянням для опису складу твердого розчину після спінодального розпаду, яке використано в основній роботі [8] з цього питання.

Звісно ж, необхідно зазначити, що константа, яка з'явилася після інтегрування рівняння Кана–Гілліарда [9, 10] для стаціонарного стану, у [8] інтерпретується як хімічний потенціал твердої фази. Тому останню форму диференціального рівняння для одновимірного випадку можна переписати в наступному такому вигляді:

$$\beta \frac{d^2 c}{dz^2} = \frac{\partial f}{\partial c} - \mu, \quad (1)$$

де  $\mu$  — хімічний потенціал.

Рівняння (1) збігається з рівнянням, яке використано в роботі [8]. У цій праці воно застосовано до опису розподілу вмісту компонентів (ефекту модуляції складу) у твердих розчинах оптоелектронного призначення, які синтезують у термодинамічних умовах, близьких до межі спінодального розпаду. Зокрема, однією із задач досліджень є застосування рівняння (1) до опису спінодального розпаду перенасичених напівпровідникових твердих розчинів класу  $A^3B^5$ , його розв'язання та аналіз отриманих результатів.

### II. ТЕРМОДИНАМІКА СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕННЯ ЗІ СТРУКТУРОЮ СФАЛЕРИТУ

Адаптація рівняння до опису розподілу складу в напівпровідникових твердих розчинах заміщення передбачає запис аналітичної форми для вільної енергії твердої фази. Для моделювання термодинамічного стану ненапруженої твердої фази твердих розчинів класу  $A^3B^5$  доцільно застосувати теорію простих розчинів у строго регулярному або квазірегулярному її наближенні. Уявлення успішно себе проявили під час опису фазових  $p - T - X$  діаграм стану в зазначених системах [1, 4, 12]. Тоді, спираючись на роботи [1, 4], для надлишкової мольної енергії  $G^{\text{ex}}$  твердого стану в зазначеному наближенні можна записати:

$$G^{\text{ex}} = \alpha^S c(1 - c) + RT(c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)),$$

де  $\alpha^S$  — параметр твердофазної взаємодії в моделі регулярних розчинів для потрійної твердої фази;  $c$  — молярна частка компонента  $A$  у твердому розчині  $A_cB_{1-c}C$ .

Перша компонента наведеного рівняння — це надлишкова ентальпія змішування компонентів у відповідній підґратці твердого розчину, тоді як друга

відповідає класичному способу розрахунку конфігураційної ентропії змішування компонентів в одній із підґраток (металевої або металоїдної) структури сфалериту.

Наслідком спінодального розпаду є поява в материнській ґратці включень нової фази, ПКГ яких відрізняється від періоду ґратки вихідної матриці матеріалу. Пружну енергію когерентно пов'язаних фаз, яка при цьому виникає, необхідно врахувати у виразі для загального енергетичного балансу системи. Для розрахунку цієї компоненти енергії твердої фази доцільно скористатися виразами з роботи [4], де вони отримані для різної кристалографічної орієнтації когерентно зв'язаних шарів. Оскільки в роботі буде здійснено моделювання ефекту модуляції складу у твердих розчинах  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , які осаджують на підкладці  $\text{GaAs}$  (111), то далі наводиться тільки вираз для розрахунку питомої енергії саме для зазначеної кристалографічної орієнтації:

$$g_{(111)}^{\text{el}} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \epsilon^2 \equiv \lambda_{111} \left( \frac{a - a_S}{a_S} \right)^2,$$

де  $a$ ,  $a_S$  — поточний та середній ПКГ шарів (період ґратки початкової матриці твердого розчину);  $\lambda_{111}$  — комбінація модулів пружності [4],  $\epsilon$  — відносна деформація.

Для узгодження обчислень енергії, виконаних відповідно до методів термодинаміки фазової рівноваги, з розрахунками пружної енергії системи необхідно здійснити перерахунок питомої пружної енергії в мольну. Цей взаємозв'язок для одного моля деформованого кристала зі структурою сфалериту визначається таким виразом [4]:

$$G^{\text{el}} = g_{(111)}^{\text{el}} V_m = \frac{1}{4} \lambda_{111} a (a - a_S)^2,$$

де  $V_m = N_A a^3 / 4$  — мольний об'єм твердої фази для структури сфалериту,  $N_A$  — число Авогадро.

Спільний розгляд енергії змішування компонентів і енергії пружно напружених виділень нової фази дозволяє прийти до такої, адаптованої до напівпровідників зі структурою сфалериту, форми стаціонарного рівняння для концентраційних полів:

$$\beta \frac{d^2 c}{dz^2} = \alpha^S c(1-c) + RT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] + \frac{1}{4} \lambda_{111} N_A a (a - a_S)^2 - \mu \equiv F(c), \quad (2)$$

де  $z$  — координата в напрямку зростання шару,  $R$  — газова стала.

Завдання є повністю сформульованим з урахуванням очевидного співвідношення для середньої концентрації компонента в твердому розчині:

$$\bar{c} = \frac{1}{L} \int_0^L c(z) dz, \quad (3)$$

де  $L$  — період коливань складу.

Останнє з наведених рівнянь є наслідком умови збереження маси під час перерозподілу компонентів після розпаду перенасиченої твердої фази.

Остаточна постановка задачі про обчислення розподілу складу твердого розчину по товщині шару, що осідає, передбачає вибір початкових умов розпаду. Саме вибір початкового вмісту компонента у твердому розчині дозволить задати концентраційний інтервал, у якому здійснюватиметься пошук розв'язку крайової задачі. Класичними граничними умовами для такого типу завдань є умови, що визначають величину початкової концентрації компонента і величину її похідної в точці  $z = 0$ . Що стосується величини похідної, то вона за своєю суттю задає положення точки, для якої задається величина початкової концентрації компонента. Якщо покласти, що величина похідної дорівнює нулеві, то це означатиме, що на межі задається максимально можливе відхилення складу твердого розчину від його середнього значення. Враховуючи сказане, остаточно початкові умови можна записати в такій формі:

$$c(z=0) = c_0 = \text{const}, \quad dc(z=0)/dz = 0. \quad (4)$$

Отже, диференціальне рівняння (2) з початковими умовами (4) і умовою збереження речовини (3) формують інтегро-диференціальну задачу, яка повністю характеризує розподіл складу напівпровідникових твердих розчинів заміщення класу  $A^3B^5$ , що синтезуються в термодинамічних умовах, близьких до межі спінодального розпаду матеріалу.

Наведені рівняння для обчислення перерозподілу компонентів за відповідною підґраткою твердого розчину є системою інтегро-диференціальних нелінійних рівнянь їхня нелінійність пов'язана з використанням у правій частині рівняння досить складної комбінації лінійних виразів, які описують взаємозв'язки між складом матеріалу і його термодинамічними і пружними властивостями. При цьому необхідно зазначити, що всі термодинамічні параметри та параметри пружного стану матриці твердого розчину виявляються пов'язаними з усередненим складом матеріалу. Через складність такої постановки задачі розв'язання системи рівнянь здійснюється з використанням числових методів.

### III. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ $\text{Ga-In-P}$

Результат розрахунків розподілу компонентів твердого розчину після його спінодального розпаду визначається надлишковою енергією змішування компонентів у твердій фазі та пружними параметрами твердого розчину, тобто пружними сталими. Необхідні для моделювання пружні сталі, а також дані про ПКГ для напівпровідникових з'єднань, що утворюють потрібні тверді розчини  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , подано в табл. 1.

Пружні властивості твердого розчину, як і період його кристалічної ґратки, для кожного поточного

Компоненти	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	ПКГ, нм
GaP	141.2	62.6	70.5	0.54509
InP	102.2	57.6	46.0	0.58688

Таблиця 1. Модулі пружності сполук  $A^3B^5$  в ГПа при  $T = 298$  К [4].

складу моделювалися з використанням лінійних апроксимацій, записаних для кожного з параметрів матеріалу за виразом  $\Pi(S_1, S_2) = S_1c + S_2(1 - c)$ .

Аналогічні формули використано для розрахунків усіх поточних значень пружних констант і періоду кристалічної ґратки матеріалу. Це означає, що під властивістю  $S$  потрібно розуміти всі пружні константи  $C_{ij}$  і ПКГ-матриці твердого розчину. Важливим фрагментом під час розв'язання задачі є врахування температурних залежностей всіх параметрів, які необхідні для реалізації моделі. Водночас наявні дані про їхні температурні зміни показують, що варіації зазначених величин під час переходу від типових температур синтезу до кімнатної не перевищують одиниць відсотка [1, 4]. Тому, беручи до уваги наявну неточність як в експериментальному визначенні величин самих параметрів, так і їхніх температурних коефіцієнтів, у роботі все ж було прийнято рішення знехтувати зміною розглянутих величин з температурою і використовувати в аналізі їхнього значення, віднесені до кімнатної температури.

Принципово важливим є вибір величини параметра твердофазної взаємодії між основними компонентами твердого розчину  $Ga_cIn_{1-c}P$ . Справді, цей параметр, що характеризує надлишкову енергію змішування компонентів у твердому розчині, є визначальним не тільки під час опису розподілу складу в рівнянні (2), але його величина тісно пов'язана з критичною температурою спінодального розпаду та положенням усіх меж абсолютно нестабільних і метастабільних областей на фазовій діаграмі склад-температура. При цьому положення зазначених меж і задають інтервали термодинамічних параметрів, де застосування проведеного аналізу є обґрунтованим і його результати виявляються найбільш інформативними.

Зазвичай, під час застосування моделі простих розчинів у різних наближеннях указаний параметр і його температурну залежність знаходять через обробки даних про фазову рівновагу в системах. Незважаючи на обмеженість експериментальних даних з діаграм стану систем  $A^3B^5$  в низькотемпературному інтервалі, усе ж величини параметрів твердофазної взаємодії, про які повідомляють у літературі, не суперечать фізичному змісту і для систем класів  $A^3B^5$  непогано корелюють один з одним [4]. Вагомим підтвердженням сказаного є непогана відповідність експериментальних результатів із числовими даними з фазової рівноваги, які базуються на основі моделі простих розчинів. Така ситуація є обґрунтованим використанням даних роботи [4] під час моделювання спінодального розпаду розглянутих твердих розчинів. Наведені

міркування дозволяють прийняти в розрахунках таку величину параметра  $\alpha^S = 15200$  Дж/моль. Відповідна прийнятому параметру взаємодії величина критичної температури розпаду становила 913 К. У розрахунках використано відомий з теорії простих розчинів взаємозв'язок між параметром взаємодії і критичною температурою [1, 4, 12]:  $T_c = \alpha^S/2R$ . Результати розрахунків величини критичної температури чітко підтверджують тезу, що для твердих розчинів  $Ga_cIn_{1-c}P$  термодинамічні умови вирощування шарів виявляються дуже близькими до меж нестійких станів твердої фази матеріалу.

#### IV. МАТЕМАТИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЗАДАЧІ

Рівняння, що описує розподіл складу твердої фази, термодинамічний стан якої знаходиться поблизу межі спінодального розпаду, з математичного погляду є собою нелінійне диференціальне рівняння другого порядку. При цьому нелінійний характер рівняння зумовлений складними взаємозв'язками між термодинамічними і пружними властивостями кристалічної ґратки твердого розчину від його ж складу. Водночас для встановлення специфічних ділянок вхідних параметрів розглянутого рівняння, у яких повинні спостерігатися періодичні розв'язки задачі, можна скористатися класичними методами аналізу рівнянь другого порядку зі сталими коефіцієнтами.

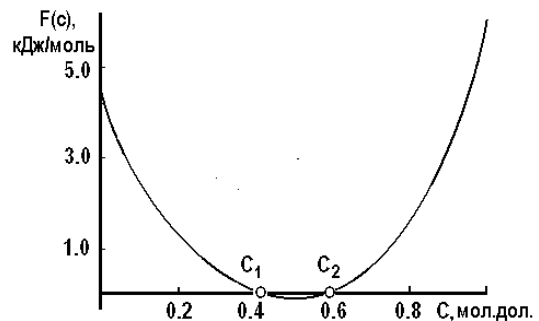


Рис. 1. Залежність повної енергії системи відповідно до виразу (2) за температури 850 К від умісту галію у твердому розчині  $Ga_cIn_{1-c}P$ , когерентно сполученому з підкладкою GaAs (100).  $\mu = -1000$  Дж / моль.

Добре відомо, що рівняння зазначеного типу матимуть періодичні розв'язки, якщо друга похідна за основною змінною (ліва частина канонічного типу рівняння) від'ємна. Причому зі зростанням відхилення системи від свого рівноважного стану, тобто від точки, коли сумарна величина енергії твердої фази дорівнює нулеві, у системі повинна формуватися надлишкова компонента енергії, здатна здійснювати роботу з повернення системи до положення термодинамічної рівноваги. З огляду на ці фізичні й математичні міркування, проаналізуємо поведінку лівої частини виразу (2), щоб знайти нулі цього виразу і

з'ясувати його поведінку в околі цих точок. Так, на рис. 1 показано типовий вигляд функції повної енергії  $F(c)$  пружно деформованої твердої фази, термодинамічний стан якої близький до межі спінодального розпаду, відповідно до виразу (2) за температури 850 K і  $\mu = -1000$  Дж/моль від умісту галію в твердому розчині  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , когерентно сполученого з підкладкою GaAs (100). За своїм фізичним змістом графік функції на рис. 1 являє собою графік інтеграла руху рівняння (1) — аналога повної енергії нелінійного осцилятора [9]. Підтвердженням того, що термодинамічний стан твердої фази  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  близький до межі спінодального розпаду є дані рис. 2, де показано залежність надлишкової енергії змішування твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  за температури 850 K. У зоні складів між мінімумами енергії розташовуються зони метастабільної і абсолютно нестабільних фаз. Існування на графіку чітко виражених мінімумів є вагомим підтвердженням наявності в системі ділянок нестабільних станів [1, 4, 12].

Порівняння величин надлишкової енергії змішування й повної енергії системи, яка включає і пружну компоненту енергії, пов'язану з деформацією півки, когерентно поєднаної з підкладкою GaAs (111), показує, що основний внесок в енергетичний баланс системи формуються саме енергією пружної деформації тонкої півки.

Проаналізуємо докладніше також фізичні причини, відповідальні за виникнення коливань складу твердого розчину. Зокрема, згідно з цією моделлю за повернення системи під час коливань до свого рівноважного стану відповідальна пружна енергія, що виникає за когерентного поєднання періодів ґратки шарів і масивної підкладки.

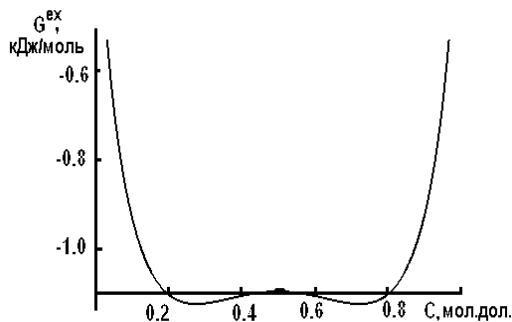


Рис. 2. Розрахункова залежність надлишкової енергії змішування твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  за температури 850 K. В зоні складів між мінімумами енергій розташовуються зони метастабільної й абсолютно нестабільних фаз.

У разі порушення когерентного сполучення твердих фаз, наприклад, через перевищення півкою своїх можливих критичних параметрів і формування дислокаційних сіток, зникне причина коливань. Це означає, що застосування записаних рівнянь має бути обмежене досить малим інтервалом зміни енергії системи в околі точок рівноваги. Водночас з експериментів з дослідження ефекту модуляції складу твер-

дих розчинів відомо, що форма коливань складу істотно відрізняється від гармонічної і досить близька до прямокутної. Поява таких типів коливань можлива тільки в ситуації, коли проявляються суттєві нелінійні компоненти у вихідному рівнянні. Це може бути в ситуації, коли амплітуди коливань будуть досить великими й чітко проявиться залежність пружних і термодинамічних властивостей твердої фази від її складу.

Для того щоб задовольнити такі умови й вибрати інтервали вхідних параметрів системи з метою пошуку коливального режиму в системі, проведемо аналіз фазового портрета диференціального рівняння (2). Вираз для побудови такої залежності отримано за аналогією з роботою [8], і для розглянутого рівняння величина шуканої похідної може бути розрахована за формулою:

$$\beta \left( \frac{dc}{dz} \right)^2 = 2 \int F(c) dc + E. \quad (5)$$

В останньому виразі стала  $E$  є величиною повної мольної енергії системи.

Відповідно до отриманого виразу за фіксованих сталих  $\beta$  та  $E$  можна отримати кількісну інформацію про поведінку шуканої похідної. Водночас у задачі про пошук інтервалу параметрів системи, де будуть спостерігатися періодичні розв'язки запропонованого диференціального рівняння, достатньо якісно відстежити ці залежності. Тому й конкретні величини зазначених констант на цьому етапі аналізу не несуть інформаційної цінності. У такій ситуації для спрощення розрахунків за доцільне покласти  $\beta = 1$ , а характер залежності похідної оцінити за графіком її безрозмірного аналога. Природно, що за незалежну змінну в аналізі вибрано склад твердого розчину. Такий вибір координатних осей також відповідає і вимогам побудови фазового портрета розглянутого диференціального рівняння.

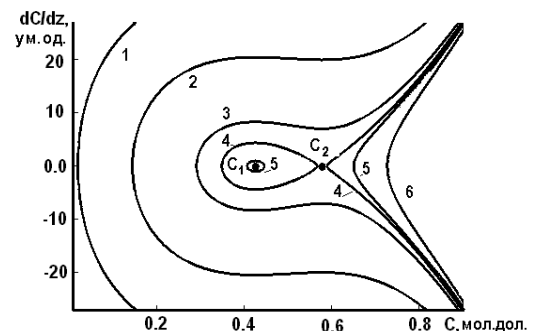


Рис. 3. Фазовий портрет рівняння (2). Точки  $C_1$  та  $C_2$  відповідають стаціонарним точкам системи. Крива 1 відповідає  $E = 334.90$  кДж; 2 —  $E = 334.20$  кДж; 3 —  $E = 333.85$  кДж; 4 —  $E = 333.80$  кДж; 5 —  $E = 333.78$  кДж; 6 —  $E = 333.70$  кДж.

Типова залежність похідної  $dc/dz$  від концентрації  $c$  (фазовий портрет) для всього інтервалу поча-

ткових складів твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  і температури 850 К показано на рис. 3. Під час побудови фазового портрета динамічної системи (1) приймали орієнтацію стабілізуючої підкладки (100) і параметр  $\mu = -1000$  Дж/моль. Точками  $C_1$  та  $C_2$  позначено стаціонарні значення концентрації, що задовольняють умову  $F(C_{1,2}) = 0$ . Природно, що параметром, який формує набір ліній рівня (ізоенергетичні лінії), є величина повної енергії системи  $E$ . Зокрема, на рис. 3 зображено фазовий портрет із траєкторіями, що відповідають різним значенням  $E$ .

Із теорії лінійних рівнянь другого порядку відомо, що періодичному розв'язку відповідають замкнуті фазові траєкторії. З рис. 1,3 видно, що такі фазові траєкторії можна спостерігати, якщо сама функція повної енергії системи  $F(c) = 0$  перетне вісь абсцис і коли еволюція системи відбувається не дуже далеко від цих стаціонарних точок. В іншому разі фазові траєкторії не замкнуті й еволюція системи неперіодична. Необхідно відразу вказати, що єдиним параметром моделі, який задає положення точок фазової траєкторії, є параметр  $\mu$ . Саме він відповідає за розташування функції повної енергії щодо осі абсцис і задає величину амплітуди коливального процесу. При цьому параметр початкової концентрації задає склад твердого розчину, для якого моделюється процес розпаду. Неважко помітити, що для гармонічних коливань складу по прошарку півки різниця між  $c_{\text{поч}}$  і усередненим умістом компонента  $\bar{c}$  є амплітудою коливань.

Близькість або рівність нулеві повної енергії з фізичних позицій означає, що в системі реалізуються сприятливіші умови повного переходу надлишкової енергії змішування, яка ініціює розпад фази, в енергію пружних деформацій нової фази, що виділяється. При цьому повна рівність зазначених енергій означає появу ефекту своєрідного резонансу. Необхідно звернути увагу на досить високу щільність розташування ліній сталої повної енергії системи в околі точки спостереження екстремуму (лінії 1–6 і відповідні величини енергій на рис. 3). Справді, зміна повної енергії системи на величину менше 1 % може відвести систему від шуканого режиму утворення коливань. Очевидно, що дослідження поведінки розв'язків системи рівнянь (2)–(3) в зазначених умовах становить особливий інтерес. Це було виконано в роботі через пошук розв'язків задачі, коли початкове значення вхідних параметрів системи  $c_{\text{поч}}$  і  $\mu$  забезпечувало перебування системи в безпосередній близькості до зазначених точок.

Результати аналітичного аналізу показують, що коли термодинамічний стан системи розташовується в околі точки  $C_1$ , то задача має лише тривіальний розв'язок  $c(z) = \text{const}$ . Розроблена обчислювальна програма для такої ситуації підтвердила наявність надзвичайно малих гармонічних коливань (похибка чисельного методу розв'язання) щодо сталої величини, яка, природно, відповідає  $c_{\text{поч}}$ . Такий результат дозволив надалі не здійснювати пошуку розв'язку задачі в околі цього кореня рівняння  $F(c) = 0$  і перейти до аналізу поведінки розв'язків системи, коли її

термодинамічний стан близький до точки  $C_2$ . З фізичних позицій відсутність розв'язків в зоні складів  $0 < c_{\text{поч}} < 0.5$  дозволяє стверджувати, що під час синтезу пружно напружених шарів твердих розчинів  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  на підкладці GaAs зі збагаченим металевим компонентом рідкої фази ефект модуляції складу повинен бути відсутнім.

На фазовому портреті точка  $C_2$  займає положення між двома гілками, одна з яких описує коливальний процес навколо точки  $C_1$ , тоді як друга відображає появу згасаючих процесів у системі (ізолінії розірвані). Ретельний аналіз з використанням дрібнішого масштабу фазового портрета показує існування навколо точки  $C_2$  замкнутих траєкторій, розташованих дуже близько до дуже різкого резонансного максимуму для амплітуд коливань складу. Саме в цьому інтервалі початкових значень вихідного рівняння реалізуються всі зазначені вище умови для прояву ефекту модуляції складу твердого розчину зі складним характером коливань. Справді, аналіз розміщення точки  $C_2$  за температури 850 К на термодинамічній діаграмі стану температура-склад фаз [2–4] показує, що система перебуває в безпосередній близькості до спінодалі розпаду і потрапляє в зону метастабільного стану, що наявний між лініями спінодалі й відповідної бінодалі. Зазначимо, що поблизу межі нестабільних станів ми раніше спостерігали появу зон з аномально високою чутливістю складів четвертих і потрійних твердих розчинів системи  $A^3B^5$  до малих змін параметрів проведення процесу росту [13]. Подібну ситуацію спостерігаємо і в цьому випадку. За вибору початкової концентрації трохи лівіше від точки  $C_2$  розв'язок крайової задачі показує різке зростання амплітуди коливань у розподілі складу по товщині півки. Це дозволяє сподіватися, що в коливаннях з такими параметрами проявляться нелінійні властивості диференціального рівняння (2).

Наведені вище міркування дозволили побудувати такий алгоритм розв'язання поставленої інтегродиференціальної задачі (3)–(4). Розв'язання задачі починалося з розрахунку термодинамічних і пружних властивостей твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  для заданого середнього складу матеріалу. Потім для попередньої оцінки можливих значень початкового складу й параметра в “ручному” режимі аналізували розташування графіка повної енергії системи щодо осі абсцис із пошуком нулів функції. На рис. 1 і 3 положення таких точок, які забезпечують умову рівноваги в системі, позначено як  $C_1$  і  $C_2$ . Згідно з попереднім аналізом цікавий з фізичних міркувань набір вхідних даних для розрахунків слід вибирати трохи лівіше за графіком точки  $C_2$ . Це забезпечувало пошук розв'язання крайової задачі в необхідному концентраційному інтервалі. Обрана величина  $c_{\text{поч}}$  дозволяла розпочати розв'язання диференціального рівняння. Основу чисельного методу інтегрування рівняння становив стандартний метод Рунге–Кутта. Далі отримана залежність  $c(z)$  надходила в блок свого середнього значення, розраховуваного інтегруванням знайденої залежності за періодом коливання відповідно до фор-

мули (3). Якщо отримане середнє не збігалось з раніше заданим, то в наступному циклі розв'язку задачі вносили корекцію у величину  $c_{\text{поч}}$ . Поправку і розрахунок нового, поточного значення  $c_{\text{поч}}$  виконано методом половинного ділення. Результатом роботи такого обчислювального циклу є величина усередненої концентрації  $\bar{c}$ , яка була самоузгоджена як під час розв'язку диференціального рівняння, так і розрахунків термодинамічних і пружних властивостей матеріалу. Розроблений алгоритм ліг в основу розробленого програмного забезпечення моделювання спінодального розпаду (модуляції складу) потрійних твердих розчинів  $A^3B^5$ .

Набір тестувальних і робочих розрахункових програм був реалізований на основі пакета стандартних програм "Mathematica". Такий підхід до розробки програмного забезпечення дозволив використовувати в роботі перевірені стандартні процедури для розв'язання диференціальних і трансцендентних рівнянь. Це істотно скоротило загальні часові витрати на розробку математичного і програмного забезпечення розв'язання задачі.

Висока ефективність розробленого алгоритму підтверджується високою швидкістю його збіжності і, відповідно, малими часовими затратами на виконання поставленого завдання. Типовий машинний час, необхідний для пошуку розв'язків вихідної інтегродиференціальної задачі, становив кілька хвилин.

## V. МОДЕЛЮВАННЯ ЕФЕКТУ МОДУЛЯЦІЇ СКЛАДУ ПІД ЧАС СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$

Перевірка вірогідності розроблених термодинамічних уявлень про спінодальний розпад у напівпровідникових твердих розчинах здійснювалася з урахуванням умов формування гетероструктури твердий розчин  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  — підкладка GaAs (111). Для цієї системи твердих розчинів є інформація про виявлення ефекту модуляції складу матеріалу. А також повідомлено деякі дані про параметри коливального процесу під час синтезу структури методом рідинної гетероепітаксії [5].

На першому етапі моделювання здійснено пошук параметрів моделі, які забезпечували б найкращу відповідність розрахунків наявним експериментам. Як уже зазначалося, підгінними параметрами моделі є параметр  $\beta$  розкладу в степеневий ряд вільної енергії неоднорідного за складом твердого розчину і  $\mu$ ,  $c_{\text{поч}}$ . При цьому стала  $\beta$  задає тільки період коливань складу твердого розчину. Водночас параметр  $\mu$ , який з фізичних позицій інтерпретується як хімічний потенціал системи під час спінодального розпаду, є сталою інтегрування і задає величину амплітуди коливального процесу. Природно, що вибір величини цих параметрів здійснювався відповідно до зазначеного їхнього фізичного змісту.

Зокрема, для оцінки величини параметра використано дані про період коливань складу в шарах твер-

дого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , що осідає на підкладку з GaAs (100) з власної рідкої фази [5]. Плівки зазначеного твердого розчину осаджувалися в режимі неперервного охолодження ростової системи з переохолодженої рідкої фази (метод суперохолодження [4, 13]). Початкова температура процесу відповідно до [5] становила  $750^\circ\text{C}$ , і охолодження тривало аж до температури  $685^\circ\text{C}$ . При цьому величина початкового переохолодження вихідної рідкої фази перебувала на рівні  $20^\circ\text{C}$ . Точно вказати величину вихідного переохолодження неможливо через відсутність вірогідних і прецизійних даних про температуру ліквідусу системи для обраного складу рідкої фази. У межах розробленої моделі нескладно врахувати зміни температури протікання спінодального розпаду в рамках використаного в роботі чисельного методу інтегрування диференціальних рівнянь. Водночас наявна неповнота даних про параметри проведення синтезу шарів, а також відносно невисоку точність вимірів, виконаних у [5], дозволяє в оцінних обчисленнях прийняти, що процес росту йде за сталої температури. Величину цієї температури процесу на цьому рівні аналізу доцільно вибрати як середню за інтервалом охолодження і покласти її в розрахунках  $993\text{ K}$ . Оскільки шар матеріалу вирощено на підкладці з GaAs (111), то під час розрахунків енергії пружної деформації тонкої плівки, когерентно поєднаної з підкладкою, період ґратки матриці кристалу дорівнює періоду ґратки GaAs. Саме стосовно цього періоду кристалічної ґратки розраховано величину пружної деформації шару, що осідає, і його енергію деформації.

Дані про пружні властивості твердого розчину розраховували за даними табл. 1, а величину параметра взаємодії для розрахунку енергії змішування, прийняту в розрахунках, вказано вище.

Отже, типова картина розподілу складу в гетероструктурі по шару твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  (111), синтезованого на підкладці GaAs за  $T = 993\text{ K}$  із середнім складом  $\bar{c} = 0.5152$  мол. част., в залежності від параметра  $y = \beta^2 z$  зображена на рис. 4 (експериментальні дані взято з [5]). На рисунку видно періодичну структуру розподілу складу твердого розчину в напрямку зростання шару. При цьому концентраційні профілі компонентів істотно відрізняються від форми, відповідної гармонійним коливанням. Це стало безпосереднім наслідком складної залежності параметрів диференціального рівняння для розподілу концентрацій від складу матеріалу.

Розрахунковий результат рис. 4 чітко ілюструє утворення концентраційних доменів під час формування твердої фази в термодинамічних умовах, близьких до меж спінодального розпаду. Зазначимо, що знайдені для  $T = 993\text{ K}$  величини  $\mu = -1910\text{ Дж/моль}$  і  $c_{\text{поч}} = 0.52305$  мол. част. розташовуються по осі абсцис фазового портрета рівняння трохи лівіше від точки  $C_2$ , тобто лежать на кривій, що описує резонанс між енергією, яка викликає розпад твердого розчину, і пружною енергією, створюваною включеннями нової кінцевої фази. Це означає, що знайдений розв'язок перебуває в безпосередній близь-

кості до резонансного стану, для якого характерне є значне зростання амплітуди коливань і, як наслідок цього, прояв нелінійних властивостей системи.

Важливо ще раз наголосити, що шуканий розв'язок за початковим складом  $c_{\text{поч}}$  в розглянутій задачі перебуває на гілці різкого резонансного максимуму. Тому навіть мала його варіація спричиняє значну зміну розрахункової форми коливань складу. Це привело до необхідності вказати величину шуканого параметра з досить високою точністю. Електронно-мікроскопічні дослідження мікроколивань складу твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  з використанням методики "похилих меж" [14] були виконані в [5]. На жаль, через відсутність даних про параметри виконання похилого шліфа і високу якість його зображення отримати на основі цього зображення достовірні дані про форму коливального процесу і знайти термодинамічні властивості системи надзвичайно важко. Справді, фотографічне зображення з [5] дозволяє аналізувати тільки прямокутні профілі розподілу контрасту і не дає жодної інформації про форму коливань. Водночас, явно спостережувана періодичність зміни складу дозволила оцінити період такого процесу. Згідно з оцінкою самих авторів роботи [5], ця величина перебуває на рівні 200 нм. Саме це значення періоду коливань використано, щоб розрахувати параметр  $\beta$  і знайти взаємозв'язок між математичним параметром канонічної форми диференціального рівняння та реальним розподілом складу твердого розчину. Згідно з оцінками цієї роботи і відповідно до формули, записаної для експериментально знайденого періоду та періоду теоретичної функції, неважко отримати:  $\beta \approx 1.4 \cdot 10^5$  Дж·нм<sup>2</sup>/моль.

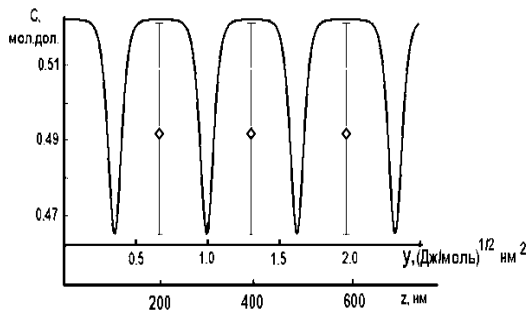


Рис. 4. Розподіл складу за шаром твердого розчину  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  (111), синтезованого за  $T = 993$  К і середнім складом  $\bar{c} = 0.5152$  мол. част. на підкладці GaAs. Оцінні експериментальні результати щодо амплітуди коливань складу взято з роботи [5].

Незважаючи на можливу залежність цього параметра від температури та інших параметрів як самого матеріалу, так і умов його отримання, все ж знайдена величина може виявитися корисною як орієнтир в оцінці значення цього вкрай важливого параметра моделі. Перерахунок масштабу координатної осі від теоретичного параметра "y" до реальних лінійних розмірів за шаром "z" дано на нижній шкалі осі абсцис.

На рис. 4 також наведено дані з амплітуди коливань складу, які спостерігалися експериментально в роботі [5]. З рис.4 випливає, що належним вибором параметра  $\mu$  можна домогтися цілком задовільної відповідності розрахунків експерименту. Водночас зазначено, що таку відповідність спостерігаємо в разі, коли мінімум повної енергії системи розташовується трохи нижче від осі абсцис на графіку залежності енергії від складу твердої фази (рис. 1). При цьому концентраційний інтервал між точками  $C_1$  і  $C_2$  задає амплітуду коливального процесу. Зазначимо, що забезпечити таке розташування графіка повної енергії щодо положення рівноваги системи може тільки особливе взаємовідношення між величинами енергії змішування, пружною енергією і хімічним потенціалом системи. Справді, якщо максимум повної енергії розташується так, що точки  $C_1$  і  $C_2$  будуть істотно рознесені стосовно один одного, то амплітуда коливань виявиться дуже істотною. Значна зміна складу в такому процесі викличе появу великих невідповідностей у періодах кристалічної ґратки когерентно сполучених матеріалів. У такому випадку параметри системи можуть перевищити свої критичні значення з утворенням дислокаційних сіток і зриву когерентного стану фаз. Останнє неминуче призведе до зриву коливального процесу, і в такому разі ця модель непридатна. Останнє міркування дозволяє зробити таке припущення. Оскільки для реалізації ефекту модуляції складу твердого розчину має відбутися збіг багатьох факторів, то розглянутий ефект повинен проявлятися далеко не в усіх випадках, коли ростова система перебуває в стані близькому до межі спінодального розпаду. Тому ефект модуляції складу потрібно визнати ефектом, який повинен проявлятися досить рідко за практичної реалізації процесу отримання трикомпонентних твердих розчинів.

Підтвердженням цього міркування є те, що коливальний режим релаксації системи, яка перебуває поблизу межі спінодального розпаду, не може реалізуватися, коли матеріал осідає в ділянці фазової діаграми, збагаченої металевим компонентом. Справді, результати виконаного моделювання показують, що резонанс енергій у системі з інтенсивними коливаннями складу твердого розчину реалізується тоді, коли її термодинамічний стан близький до стаціонарного, позначеного точкою  $C_2$  на рис. 3. Водночас, ця характеристична точка розташовується в металоїдному куті фазової діаграми. Останнє означає, що саме в цій частині діаграми стану повинні створюватися кращі умови для реалізації коливального режиму еволюції системи до свого рівноважного стану. З огляду на це показовою є обрана в роботі для моделювання система  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , для якої властива відносно висока критична температура розпаду, а склад шару, що задовольняє умову ізоперіодичного заміщення з підкладкою GaAs, розташований дуже близько за складом ( $c = 0.51$  мол. част.) до вершини купола спінодального розпаду ( $c = 0.5$  мол. част.). Такий збіг термодинамічних і пружних властивостей системи  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ , спільно з імовірністю технологічної реалізації проце-



су синтезу матеріалу в цих умовах, мабуть, і відкрив можливість виявити ефект модуляції складу в матеріалах цього класу.

Необхідно вказати, що подібна термодинамічна ситуація складається і в системі  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{As}$  під час ізоперіодичного осадження на підкладку InP. Підтвердженням висловлених міркувань можна вважати неодноразові повідомлення про спостереження модуляції складу четвертих твердих розчинів системи  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}_b\text{As}_{1-b}$  зі складами, близькими до грани-

чної потрібної системи  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{As}$  під час осадження на підкладку з InP [6, 7]. Щодо прояву ефекту модуляції складу гетерокомпозиції  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  — підкладка GaAs і  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{As}$  — підкладка InP є системами аналогами.

Поява періодичних змін складу з періодом на рівні десятків нанометрів має бути враховано під час формування надтонких або наноструктур на основі твердих розчинів  $A^3B^5$ , коли товщини осаджених шарів стають порівнянними з періодом модуляції.

- 
- [1] J. Novák, S. Hasenöhrl, I. Vávra, M. Kučera, Appl. Surf. Sci. **252**, 4178 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.026>.
- [2] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. Appl. Phys. **101**, 064907 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2712159>.
- [3] N. A. Bert *et al.*, Semiconductors **33**, 510 (1999) [Fiz. Tekhn. Polupr. **33**, 544 (1999)]; <https://doi.org/10.1134/1.1187719>.
- [4] В. В. Кузнецов, П. П. Москвин, *Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов* (Лань, Санкт-Петербург, 2019).
- [5] С. К. Максимов, Л. А. Бондаренко, В. В. Кузнецов, А. С. Петров, Физ. тверд. тела **24**, 628 (1982).
- [6] P. Henoc, A. Izrael, M. Quilic, A. V. Launois, Appl. Phys. Lett. **40**, 963 (1982); <https://doi.org/10.1063/1.92968>.
- [7] M. Quilic, H. Launois, M. C. Joncour, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 238 (1983); <https://doi.org/10.1116/1.582493>.
- [8] А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Наука, Москва, 1974).
- [9] J. W. Cahn, Acta Metallurgica **9**, 81 (1961); [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1).
- [10] J. W. Cahn, J. E. Hillard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958); <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
- [11] C. E. Pastore, D. Araújo, M. Gutiérrez, J. Miguel-Sánchez, E. Rodriguez-Messmer, Appl. Surf. Sci. **256**, 5681 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.019>.
- [12] И. Пригожин, Р. Дэфей, *Химическая термодинамика* (Наука, Новосибирск, 1966).
- [13] V. V. Kuznetsov, P. P. Moskvin, V. S. Sorokin, J. Cryst. Growth **88**, 241 (1988); [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90282-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90282-5).
- [14] С. К. Максимов, в кн.: *Тезисы симпозиума "Применение новых электронно-спектроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии"* (Ин-т кристаллографии РАН, Москва, 1980), с. 122.

## SPINODAL DECOMPOSITION OF ELASTICALLY STRESSED PHASES AND COMPOSITION MODULATION EFFECT IN $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$ SOLID SOLUTIONS

P. P. Moskvin<sup>1</sup>, S. I. Skurativskiy<sup>1</sup>, H. B. Zasik<sup>1</sup>, T. Ye. Nedashkivska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zhytomyr Polytechnic State University, Zhytomyr, 103, Chudnivska St., Zhytomyr, 10005, Ukraine,

<sup>2</sup>Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, 40, Velyka Berdychivska St., Zhytomyr, 10008, Ukraine  
e-mail: moskvinpavel56@gmail.com, skurserg@gmail.com

The Cahn and Hilliard model concept is adapted for describing the spinodal decomposition of  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  solid solutions grown on a GaAs substrate. The elastic strain energy of a thin layer of a solid solution is calculated on the assumption that it is coherently conjugated with a massive GaAs substrate. The excess energy of mixing of the components in the solid phase is modeled in the framework of the simple solutions theory. The resulting differential equation describing the variations of the semiconductor solid solution composition under various conditions of its synthesis is solved by numerical and qualitative analysis methods. In particular, the thermodynamic conditions for the appearance of the oscillation regime during the relaxation of the supersaturated metastable state of the solid phase are found by analyzing the phase portrait of the obtained differential equation. It is shown that the appearance of such oscillations, i.e. of the composition modulation effect in the solid solution, is caused by the mutual transition of the excess thermodynamic energy of mixing of the unstable solid phase into the energy of elastic stresses of coherently conjugated layers after decompositions. The concentration profiles of the components in the obtained oscillatory process differ significantly from the harmonic ones. This is explained by the strong correlation between the parameters of the differential equation and the material composition. Moreover, the derived

solutions are revealed in a vicinity of the resonance state, which is characterized by a significant increase in the oscillation amplitudes and, as a consequence, the manifestation of system's nonlinearity. The results obtained concern the formation of concentration domains during the spinodal decomposition of a semiconductor solid phase. The results for the calculations of the oscillating process parameters are compared with the data on the composition modulation effect, which is experimentally observed in the growth of elastically strained  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  – GaAs heterostructures. The range of thermodynamic parameters of the growth system where the composition modulation effect in the of  $\text{Ga}_c\text{In}_{1-c}\text{P}$  solid solutions has to be observed is specified on the system's temperature-composition phase diagram.