

Der Schwund von Phosphor aus dem System In—InP beim Glühen

R. SRNÁNEK und P. HÁBOVČÍK

*Lehrstuhl für Mikroelektronik der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 19 Bratislava*

Eingegangen am 16. Dezember 1974

Zur Publikation angenommen am 17. Februar 1975

Die Arbeit behandelt den Schwund von Phosphor aus dem System In—InP beim Glühen; der prozentuelle Anteil des Phosphors in den Einwaagen betrug 3,2—8,0 Mol% InP. Der Phosphorverlust wurde in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur (627—730°C), der Glühdauer (10—240 Minuten) und vom Wasserstoffdurchfluß (1,3—7,3 l/Min.) untersucht. Die Möglichkeit die gemessenen Abhängigkeiten bei der Bereitung epitaxialer Schichten von InP aus der flüssigen Phase auszunützen wird analysiert.

The paper deals with the losses of phosphorus from the system In—InP by annealing; the content of phosphorus in the samples corresponded to 3.2—8.0 mole % InP. The phosphorus losses were studied with respect to the annealing temperature (627—730°C), the annealing duration (10—240 minutes) and the flow rate of hydrogen (1.3—7.3 l/min). The applicability of the determined dependences to the preparation of epitaxial layers of InP from the liquid phase is discussed.

Измерялось понижение содержания фосфора в системе In—InP при отжиге доз In—InP с содержанием фосфора 3,2—8,0 мол. % InP. Понижение содержания фосфора изучалось в зависимости от температуры отжига (627—730°C), от времени отжига (10—240 мин.) и от величины тока водорода (1,3—7,3 л/мин). Обсуждается применимость полученных зависимостей при приготовлении эпитаксиальных слоев InP из жидкой фазы.

Bei der thermischen Verarbeitung von InP muß der Umstand beachtet werden, daß das Freiwerden des Phosphors aus der Verbindung InP schon bei Temperaturen um 600°C einsetzt. Dieses Entweichen ist noch größer, wenn das InP im flüssigen Zustand vorliegt, wie z. B. im System In—InP. Hieraus folgen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Phasendiagramms [1—4]. Gleich­weise ist es wichtig, den Phosphorschwund bei der Homogenisierung der Schmelze In—InP zu kennen, bevor wir mit der Bereitung epitaxialer Schichten von InP aus der flüssigen Phase beginnen [5]. Zweck dieser Arbeit war es, die Mengen des entwichenen Phosphors unter verschiedenen technologischen Bedingungen zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Vorrichtung und Vorgänge

Die Schmelze In—InP befand sich in einer Quarzglasprovette, die in ein Graphitgefäß eingesetzt war. Im oberen Teil des Gefäßes waren Öffnungen angebracht, durch die ein Röhrchen aus dem gleichen Material geführt wurde, das als Träger des Graphitgefäßes diente. Im Röhrchen war ein Chromel—Alumel Thermoelement untergebracht, das die Temperatur unmittelbar oberhalb der Schmelze gemessen hat. Die Lage der Schmelze In—InP ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Die Schmelze wurde in einem Ofen eigener Konstruktion geglüht. Dieser bestand im wesentlichen aus einem Quarzrohr, das mit Kanthaldraht umgewunden war. Die Schutzatmosphäre bildete mittels Palladium gereinigter Wasserstoff.

Zu den Experimenten wurde Indium 5 N und polykristallines InP in Form von Plättchen verwendet, das uns das Forschungsinstitut für Kommunikationstechnik von A. S. Popov in Prag lieferte. Bei allen Experimenten war in der Einwaage 8 g Indium. Die Höhe der Indiumschmelze im Reagenzglas betrug 17 mm, der innere Durchmesser des Glases war 11 mm. Das Entweichen des Phosphors aus der Schmelze wurde durch Bestimmung des Gewichtsverlustes des Reagenzglases mit der Einwaage von Indium und InP vor und nach dem Glühen festgestellt.

Die Arbeitstemperatur von 730°C bei den Experimenten wurde in 10 Minuten erreicht. Bei 670°C setzte ein merkbares Entweichen des Phosphors ein (grünes Verfärben der Wasserstoffflamme). Zum Anstieg der Temperatur von 670 auf 730°C wurden 3 Minuten benötigt. Der Temperaturabfall nach dem Glühen war durch das spontane Abkühlen des Ofens (53°C/Min.) gegeben.

Bei der Bereitung epitaxialer Schichten von InP aus der flüssigen Phase wird gewöhnlich im Temperaturbereich von 600—650°C gearbeitet. Um die Homogenisierung der Schmelze In—InP zu beschleunigen, wurde diese auf eine Temperatur erhitzt, die

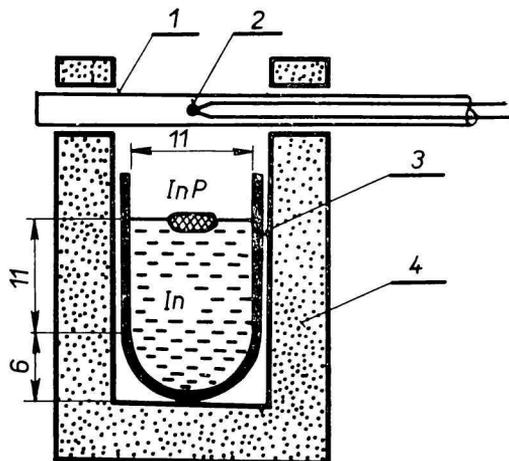


Abb. 1. Schematische Anordnung der Hauptteile der Apparatur.

1. Röhrchen aus Quarzglas; 2. Thermoelement; 3. Quarzglasprovette; 4. Graphitgefäß.

höher ist als die, die zum Einsetzen des epitaxialen Wachstums notwendig ist. Aus diesem Grunde wählten wir für die Experimente die Glüh­temperatur von 730°C. Bei dieser Temperatur wurde der Einfluß der Glühdauer auf den Schwund des Phosphors aus Einwaagen mit verschiedenem prozentuellem Anteil von InP beobachtet.

Ergebnisse

Für diese Arbeit wurden vier Einwaagen mit folgenden prozentuellen Anteilen gemessen:

- I. 3,2 Mol% InP — d. h. 8 g In + 168 mg InP,
- II. 3,6 Mol% InP — d. h. 8 g In + 190 mg InP,
- III. 4,0 Mol% InP — d. h. 8 g In + 212 mg InP,
- IV 8,0 Mol% InP — d. h. 8 g In + 442 mg InP.

Bei konstantem Wasserstoffdurchfluß von 1,3 l/Min. und bei der Temperatur von 730°C wurde eine Abhängigkeit des Phosphorschwundes ΔP aus der ursprünglichen Einwaage im Zusammenhang mit der Glühdauer festgestellt (Abb. 2).

Bei der Einwaage mit 3,6 Mol% InP wurden die folgenden Abhängigkeiten gemessen:

a) Die Abhängigkeit des Phosphorschwundes von der Glüh­temperatur bei konstantem Wasserstoffdurchfluß von 1,3 l/Min. (Abb. 3);

b) Die Abhängigkeit des Phosphorschwundes von dem Wasserstoffdurchfluß bei konstanter Temperatur von 675°C (Abb. 4). In beiden Fällen wurde der Phosphorschwund nach 30 Glüh­minuten gemessen.

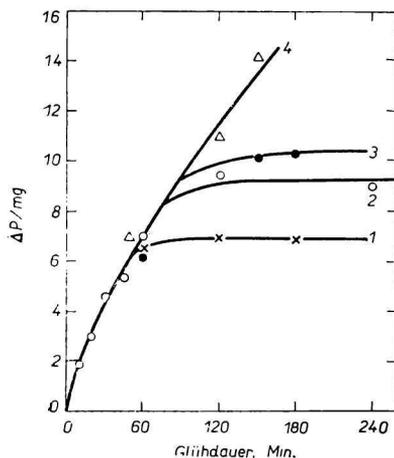


Abb. 2. Einfluß der Glühdauer auf den Phosphorschwund.

Glüh­temperatur 730°C, Wasserstoffdurchfluß 1,3 l/Min.

- 1. 3,2 Mol% InP; 2. 3,6 Mol% InP;
- 3. 4,0 Mol% InP; 4. 8,0 Mol% InP.

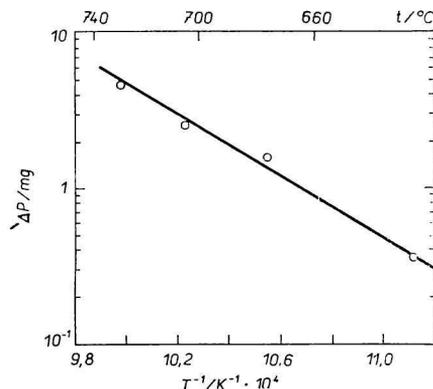
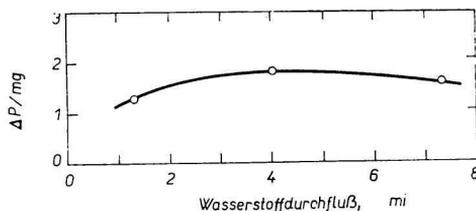


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Phosphorschwundes.

Wasserstoffdurchfluß 1,3 l/Min., Glühdauer 30 Min., 3,6 Mol% InP in der Einwaage.

Nach beendetem Glühen und Auskühlen der Apparatur konnte an der Oberfläche der erstarrten Schmelze beobachtet werden, ob das verwendete InP im Indium ganz oder nur teilweise geschmolzen wurde. So wurde festgestellt, daß bei einer Temperatur von 730°C eine vollkommene Schmelzung von InP in der Einwaage mit 3,6 Mol% InP nach 30 bis 45 Minuten eingetreten ist.

Abb. 4. Abhängigkeit des Phosphorschwundes vom Wasserstoffdurchfluß. Glüh­temperatur 675°C, Glühdauer 30 Min., 3,6 Mol% InP in der Einwaage.



Die Genauigkeit der Experimente wird bedingt durch

a) die Genauigkeit des Wägens der Einwaage vor und nach dem Glühen. Durch wiederholtes Wägen der Einwaage von 10 g (8 g Indium + Quarzglaseprouvette) ermittelten wir den maximalen Wägfehler mit $\pm 0,3$ mg.

b) Bei den Experimenten arbeiteten wir mit InP in Form von Plättchen. Bei Verwendung von InP in Flockenform fanden wir, daß der Phosphorschwund bei der gleichen Menge InP bis um 10% höher ist. Der durch die Einwaage verschieden großer Stücke InP entstandene Fehler wird also weniger als 10% betragen.

Mit Rücksicht auf die viel niedrigere Dissoziationsspannung der Dämpfe von Indium als die bei Phosphor, kann angenommen werden, daß der Verlust von Indium beim Glühen des Systems In—InP aus der Schmelze vernachlässigt werden kann. Dies wurde am Experiment nachgeprüft und gefunden, daß beim Glühen der Indiumschmelze bei einer Temperatur von 730°C während einer Stunde kein Gewichtsverlust beobachtet wurde.

Die absolute Menge des freigewordenen Phosphors beim Glühen wird durch die Anlaufzeit auf die Arbeitstemperatur und den Temperaturabfall nach dem Glühen beeinflußt. Wenn wir unsere Ergebnisse der Messungen des Phosphorschwundes bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 3) sowie die Temperatur-Anlauf- und -Abfallzeiten, wie sie im experimentellen Teil angeführt sind, benützen, können wir berechnen, daß beim Erwärmen 0,2 mg Phosphor und beim Abkühlen 0,1 mg Phosphor aus der Einwaage entweicht. In Wirklichkeit sind diese Werte noch geringer, da die Ergebnisse, dargestellt in Abb. 3, bei den Bedingungen des größten Phosphorschwundes gewonnen wurden. Diese Werte für den Phosphorschwund sind in den Grenzen der Meßfehler und beeinflussen daher die Ergebnisse der Arbeit nicht.

Diskussion

Durch die Wirkung der Diffusionskräfte gelangt der Phosphor beim Glühen in das ganze Volumen der Indiumschmelze, so daß nicht nur die Oberfläche der Schmelze, sondern auch ihre übrigen Flächen zur Quelle des Entweichens des Phosphors werden. Ihr Beitrag zum Entweichen kann vernachlässigt werden, wie aus der

Form der Kurven in Abb. 2 ersichtlich ist. Wäre der Phosphorschwund von der Schmelzoberfläche vergleichbar mit dem Schwund aus den übrigen Flächen, dann würde die Abhängigkeit in Abb. 2 zu Beginn des Glühens die Bedingung erfüllen

$$\frac{\partial^2(\Delta P)}{\partial t^2} > 0$$

wobei t die Glühdauer bezeichnet. Die gemessenen Charakteristikwerte entsprechen jedoch der Bedingung

$$\frac{\partial^2(\Delta P)}{\partial t^2} \leq 0.$$

Dieser Umstand unterstützt unsere Ansicht, wonach die Hauptquelle des Phosphorschwundes beim Glühen die Schmelzoberfläche darstellt.

Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Phosphorschwundes, die durch diese Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\log(\Delta P) = -10^4/T + 10,6.$$

Der Phosphorschwund wurde nach 30 Glühminuten gemessen. In dieser Zeit war InP noch nicht vollständig geschmolzen. Dadurch war eine konstante Quelle zur Deckung des Phosphorschwundes während der ganzen Zeit des Temperaturintervalls gewährleistet.

Aus obigem Grunde wurde beim Bestimmen des Einflusses des Wasserstoffdurchflusses auf den Phosphorschwund (Abb. 4) die Messung auch nach 30 Glühminuten durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffdurchflusses hat nur geringen Einfluß auf den Phosphorschwund; die Unterschiede zwischen den gemessenen Werten bewegen sich in den Grenzen der Meßfehler.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, wie sich der Phosphorschwund in Abhängigkeit von der Glühdauer ändert, wenn sich an der Schmelzoberfläche ein Überfluß an ungeschmolzenem InP befindet. Dies gilt für die Einwaage mit 8,0 Mol% InP. In diesem Fall wächst der Phosphorschwund mit der Zeit. Dieser Umstand muß vornehmlich dann in Betracht gezogen werden, wenn bei der Epitaxie aus der flüssigen Phase mit einem Überschuß an InP gearbeitet wird. Die prozentuelle Zusammensetzung solcher Einwaagen ändert sich schnell.

Abschließend muß gesagt werden, daß die angeführten Messungen für die Schmelze In—InP in der Form gelten, wie auf Abb. 1 gezeigt wird, d. h. in Form eines Zylinders. Eine Verallgemeinerung auf jede andere Form wird erst dann möglich sein, wenn der Koeffizient der Phosphordiffusion in das Indium bekannt sein wird.

Literatur

1. Shafer, M. und Weiser, K., *J. Phys. Chem.* **61**, 1424 (1958).
2. Hall, R. N., *J. Electrochem. Soc.* **110**, 385 (1963).
3. Köster, W. und Ulrich, W., *Z. Metallk.* **49**, 365 (1958).
4. Van den Boomgaard, J. und Schol, K., *Philips Res. Rep.* **12**, 127 (1957).
5. Hess, K., Stath, N. und Benz, K. W., *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1208 (1974).

Übersetzt von T. Guttmanová