

Das Phasengleichgewicht des Systems In—InP

R. SRNÁNEK

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

Eingegangen am 31. Oktober 1974

Zur Publikation angenommen am 11. Februar 1975

Das System In—InP wurde im Temperaturbereich von 611—654°C mittels der Differentialthermoanalyse untersucht. Durch langdauerndes Glühen bei 730°C wurde eine vollkommene Homogenisierung der Schmelze erreicht. Die Zusammensetzung der Einwaagen wurde im Hinblick auf den Phosphorschwund beim Glühen korrigiert.

The system In—InP was measured in the temperature range 611—654°C using the technique of differential thermal analysis. By means of long-lasting annealing at 730°C a complete homogenization of the melt was accomplished. The compositions of the samples were corrected with respect to the loss of phosphorus on ignition.

Система In—InP изучена в области температур 611—654°C при помощи дифференциального термического анализа. Совершенная гомогенизация расплава была достигнута продолжительным прокаливанием при температуре 730°C. Состав навески был скорректирован с учетом улетучивания фосфора при прокаливании.

Bei technologischen Prozessen betreffend InP, insbesondere bei der Epitaxis aus der flüssigen Phase, ist es wichtig das Phasendiagramm des Systems In—InP zu kennen. Mit diesem Problem beschäftigten sich bereits einige Autoren [1—4]. Ihre Ergebnisse sind jedoch stark voneinander abweichend. Bei der Darstellung epitaxialer Schichten von InP aus der flüssigen Phase wird gewöhnlich im Temperaturbereich von 600—650°C gearbeitet. In diesem Bereich erreichen die Unterschiede der einzelnen Autoren — bei konstanter prozentueller Zusammensetzung des Systems — bis zu 130°C. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Messen des Phasendiagramms mittels der Methode der Differentialthermoanalyse (DTA), im Temperaturintervall von 611—654°C, zwecks Überprüfung und Präzisierung der bisherigen Angaben.

Experimentelle Methode und Vorrichtung

Zur Bestimmung der Phasendiagramme gibt es mehrere Methoden, wie z. B. die thermische Analyse (DTA), die Anwendung von Röntgenstrahlen u. a. Für unsere Experimente wurde die Differentialthermoanalyse-Methode unter Kühlung des Systems gewählt.

Der Ofen für unsere Untersuchungen wurde durch Umwinden eines Quarzrohres mit Kanthaldraht angefertigt. Der innere Durchmesser betrug 46 mm, die Wandstärke

2,5 mm. Um den Temperaturverlust zu verringern, befand sich dieses Rohr noch in einem weiteren Quarzrohr, das mit Aluminiumfolie belegt war. Die Länge der konstanten Temperaturzone im Ofen betrug — bei der Temperatur von 700°C und einem Wasserdurchfluß von 1 l/Min. — 4 cm. Die Geschwindigkeit der spontanen Abkühlung des Ofens war 53°C/Min.

Die Schutzatmosphäre bildete mit Palladium gereinigter Wasserstoff (Leybold — Heraeus). Das verwendete Indium war von 99,999%iger Reinheit (DDR — Import); das polykristalline InP hatte die Form von Plättchen (Erzeuger: Forschungsinstitut für Nachrichtentechnik A. S. Popov, Prag).

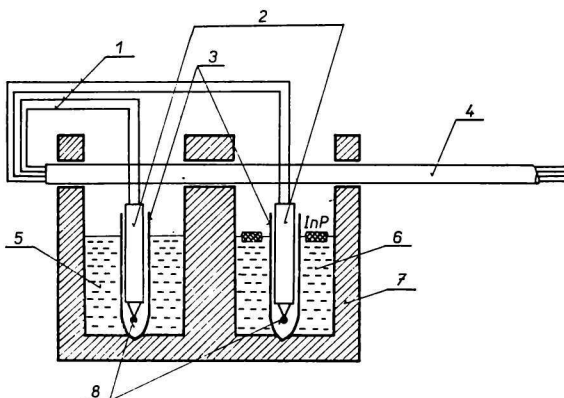


Abb. 1. Schiffchen für die DTA.

1. Thermoelemente; 2. keramische Bikapillare; 3. Quarzrohr; 4. keramische Tetrakapillare;
5. Indiumschmelze; 6. Schmelze In — InP; 7. Graphitschiffchen; 8. Thermoelemente.

Alle Experimente wurden in einem Schiffchen aus sehr reinem Graphit durchgeführt (Abb. 1). Zur Messung der Temperatur dienten Thermoelemente Fe—Ko, die sich in dünnwandigen Quarzglasröhrchen befanden. Das Schiffchen für die DTA benützten wir auch beim Messen des Einflusses dieser Röhrchen beim Registrieren der Temperatur. Da es nicht möglich ist die Temperatur der Indiumschmelze durch Eintauchen des Thermoelementes direkt in die Schmelze zu messen, verwendeten wir anstatt der Schmelze ein Zylinderchen aus rostfreiem Stahl, in dem zwei Öffnungen angebracht waren: in einer war das Thermoelement direkt an das Metall angedrückt, in der anderen war es in einem Quarzröhrchen untergebracht. Der Spannungsunterschied der Thermoelemente beim spontanen Abkühlen des Ofens wurde verzeichnet.

In den Einwaagen benutzten wir 8 g Indium. Nach Einlegen des Indiums und des InP in das Schiffchen, wurde in Wasserstoffatmosphäre, bei einer Temperatur von 730°C, 60 Minuten lang geglüht. Der Wasserdurchfluß betrug 1,0 l/Min. Das Glühen wurde durch Ausschalten der Ofenheizung beendet und die DTA wurde bei Abkühlung der Schmelze durchgeführt. Nach Bestimmung des Sättigungspunktes wurde die Ofenheizung wieder eingeschaltet und das Glühen der Einwaage bei einer Temperatur von 730°C fortgesetzt. Dann wurde die Heizung wieder ausgeschaltet und die DTA abermals durchgeführt. Dieser Vorgang wurde öfters wiederholt, um die zeitliche Abhängigkeit des Sättigungspunktes zu verfolgen, d. h. die Abhängigkeit des Sättigungspunktes vom Grad der Vermischung des InP im Indium zufolge der Diffusionskräfte. Nach 160 Glühminuten

nahmen wir an, daß eine vollkommene Homogenisierung der Schmelze erreicht war und beendeten den Prozeß. Beim Glühen entweicht Phosphor aus der Schmelze. Die Menge des freigesetzten Phosphors bestimmten wir auf die Weise, daß wir die Schmelze In—InP in ein Quarzreagenzglas legten und unter den gleichen Bedingungen wie bei der DTA (d. h. 730°C, 160 Minuten) glühten. Dann wurde das Reagenzglas gewogen. Der auf diese Art bestimmte Gewichtsunterschied der Schmelze, vor und nach dem Glühen, gibt das Gewicht des freigesetzten Phosphors an. Der Indiumschwund aus der Schmelze ist geringfügig und vernachlässigbar.

Ergebnisse

Mittels der DTA-Methode wurde der Sättigungspunkt von InP im Indium bei drei Einwaagen gemessen. Der InP-Gehalt betrug: 2,64; 2,84; 3,12 Mol% InP. Diese Werte sind bereits mit Rücksicht auf den Phosphorschwund beim Glühen korrigiert. Die ursprünglichen Einwaagen betragen: 3,2; 3,6; 4,0 Mol% InP.

Wir untersuchten die Abhängigkeit des Sättigungspunktes von der Glühdauer bei konstanter Glühtemperatur 730°C (Abb. 2). Die Werte für den Sättigungspunkt nach 160 Glühminuten waren auf den Diagrammen folgend verzeichnet: 613, 630, 656°C.

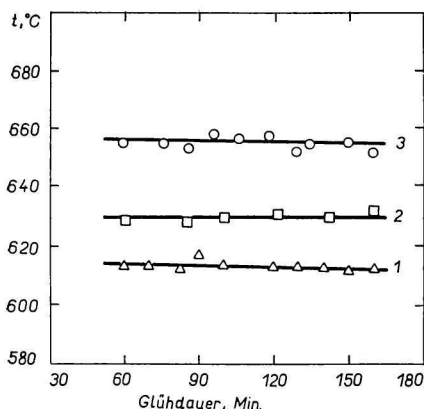


Abb. 2. Abhängigkeit des Sättigungspunktes von InP in Indium von der Glühdauer.

Die Glühtemperatur betrug 730°C.

1. 2,64 Mol% InP; 2. 2,84 Mol% InP;
3. 3,12 Mol% InP.

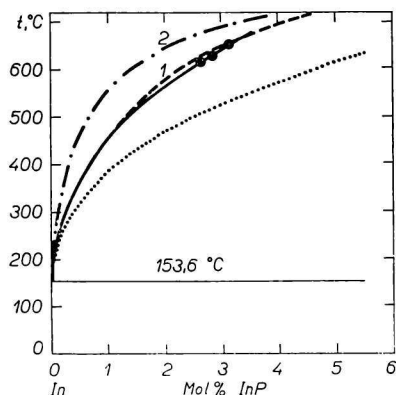


Abb. 3. Das Phasendiagramm des Systems In—InP.

1. nach [1]; 2. nach [2]; 3. nach [3];
● unsere Messungen.

Durch Messungen stellten wir fest, daß die Quarzröhrchen, in denen sich die Thermoelemente befinden, beim Kühlen der Schmelze eine Temperaturdifferenz von 2°C (bei 630°C) bis 4°C (bei 730°C) bewirken, d. h. die gemessene Temperatur ist um diese Differenz höher, als dies tatsächlich ist. Deshalb müssen die gemessenen Werte des Sättigungspunktes um 2°C verringert werden. Die tatsächlichen Werte sind daher: 611, 628, 654°C. Eine Gegenüberstellung unserer Ergebnisse und der uns bekannten Ergebnisse verschiedener Autoren ist aus Abb. 3 ersichtlich.

Diskussion

Die Ergebnisse, die wir erreichten, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten nach Arbeit [1]. Zum Unterschied von [1] verwendeten wir beim Glühen ein offenes System, bei dem der freigesetzte Phosphor aus dem Ofen entwich. Zufolge des Phosphorschwundes änderte sich dauernd die Zusammensetzung der Einwaage. Die Menge des entwichenen Phosphors stellt 18–22% des Gesamtphosphorgehaltes in der Einwaage dar.

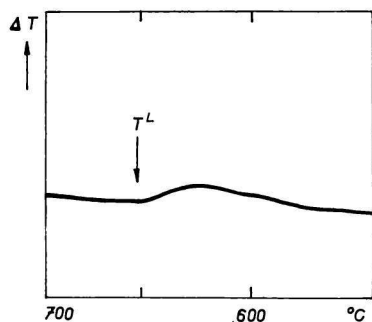


Abb. 4. Die DTA-Kurve beim Köhlen des Systems.
 T^L bezeichnet den Sättigungspunkt.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, ändert sich der Sättigungspunkt mit der Zeit nur wenig. Dies unterstützt unsere Annahme, daß schon nach 1 Stunde Glühen die Schmelze gut homogenisiert ist. Aus der homogenen Schmelze entweicht nur sehr wenig Phosphor [2], d. h. der Sättigungspunkt wird sich nur geringfügig ändern.

Die Bestimmung des Meßfehlers wird von einigen Faktoren beeinflusst:

a) Bei den Experimenten arbeiteten wir mit kleinen Mengen InP; aus diesem Grunde sind die Knicke auf den DTA-Kurven nicht ausgeprägt (Abb. 4). Aus den DTA-Kurven konnte der Sättigungspunkt (T^L) mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$ bestimmt werden.

b) Die Menge des entwichenen Phosphors ist von der Form des verwendeten InP abhängig. Bei Wiederholung der Experimente unter Verwendung der gleichen InP-Menge in Form von Plättchen, fanden wir Differenzen von $\pm 5\%$ in den gemessenen Werten für den Phosphorschwund. Eine weitere Fehlerquelle ist das Wägen der Einwaagen vor und nach dem Glühen. Dieser Fehler beträgt $\pm 0,3$ mg. Wenn wir unsere Werte aus dem Phasendiagramm nehmen, bei dem eine Änderung von 0,01 Mol% InP einer Änderung von $0,9^\circ\text{C}$ entspricht, ergibt die Summe dieser beiden Fehler $\pm 5^\circ\text{C}$.

Der Gesamtfehler unserer Messungen beträgt daher $\pm 8^\circ\text{C}$.

Literatur

1. Shafer, M. und Weiser, K., *J. Phys. Chem.* **61**, 1424 (1957).
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).

Übersetzt von T. Guttmanová