

21. Коваленко В. Ф., Пека Г. П., Шепель Л. Г. Особенности излучательной рекомбинации в варизонных полупроводниках с большим градиентом ширины запрещенной зоны.— ФТП, 1978, т. 12, с. 1851.
22. Коваленко В. Ф., Марончук И. Е., Пека Г. П., Шепель Л. Г. Определение рекомбинационных параметров гетероструктур с переменной шириной запрещенной зоны.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ. процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Ашхабад, 1978, с. 47.
23. Алферов Ж. И. и др. Рекомбинационное излучение в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с переменной шириной запрещенной зоны.— ФТП, 1969, т. 3, с. 541.
24. Дмитриева А. Ф. и др. Фотоэлементы на основе плавных гетероструктур $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x - \text{GaAs}$.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ. процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Ашхабад, 1978, с. 23.
25. Волков А. С. и др. Исследование переноса и рекомбинации электронов в варизонном полупроводнике по его рекомбинационному излучению.— В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. по физике соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Л., 1978, с. 65.
26. Rozgonyi G. A., Petroff P. M., Panish M. B. Elimination of Dislocations in Heteroepitaxial Layers by the Controlled Introduction of Interfacial Misfit Dislocations.— Appl. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 251.

Поступила в редакцию 19 ноября 1979 г.

УДК 621.396.6 : 621.391.63 : 621.382

А. В. АБРАМОВ, Д. АХМЕДОВ, И. ИСМАИЛОВ,
В. А. МИШУРНЫЙ, Д. Н. ТРЕТЬЯКОВ
(Ленинград)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Ga — In — P

К настоящему моменту опубликовано несколько работ, посвященных исследованию диаграммы состояний в системе Ga—In—P [1—3]. Вместе с тем данные из этих публикаций часто противоречивы и неоднозначны. Разброс данных по диаграмме Ga—In—P, приведенных в этих работах, обусловлен технологическими сложностями, характерными для систем твердых растворов, исходные бинарные соединения которых имеют большое рассогласование в параметрах решетки. Кроме того, улет фосфора вносит дополнительные трудности при построении диаграммы [1].

В данной работе приводятся некоторые методические приемы, с помощью которых удастся не только повысить точность при исследовании диаграммы состояний, но и учесть влияние на состав жидкой фазы процессов установления квазиравновесия и улета фосфора. Исследовано изменение состава твердой фазы в зависимости от состава жидкости при кристаллизации твердых растворов в объеме раствора-расплава при отсутствии подложки.

Для повышения точности контроля и управления параметрами технологических процессов жидкостной эпитаксии при выращивании эпитаксиальных структур и исследовании диаграмм состояния распределение температуры по длине кассеты должно быть неизменным. Непосредственное измерение температуры в кассете с помощью термопары не является достаточно корректным [4]. Контроль температурного распределения по длине кассеты в наших экспериментах осуществлялся с помощью измерения растворимости мышьяка в расплаве галлия. Помимо этого, температура определялась по термопаре, расположенной под кассетой. Показания термопары сравнивались со значениями температуры, найденными по растворимости.

Система Ga—As была выбрана нами в качестве контрольной потому, что в исследуемом температурном интервале (700—750°C) улет мышьяка

из жидкой фазы пренебрежимо мал, а растворимость мышьяка в галлии обеспечивает в наших условиях достаточно высокую точность определения температуры ($0,1^\circ\text{C}$) [5] *.

Кассета сдвигового типа, используемая в экспериментах, содержала шесть пар ячеек для расплавов. Разница температуры, измеренной по растворимости, составляла $0,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ для крайних ячеек кассеты.

Исследование изотермы ликвидус в системе Ga—In—P осуществлялось путем определения потери веса подложек GaP или InP, растворимых в расплаве галлия с индием при температуре 750°C . В первых опытах для контроля температуры и температурного профиля в крайних ячейках кассеты определялась растворимость мышьяка в галлии, причем при неизменных показаниях термомпары от опыта к опыту значения температуры и температурного профиля в кассете, найденные по растворимости, также не изменялись при концентрации фосфора в расплаве галлия с индием не больше 1,2 ат.%. В том случае когда концентрация фосфора превышала это значение, в последних по направлению движения водорода ячейках кассеты наблюдался разброс в скорости растворения мышьяка в галлии, превышающий погрешности измерения. Кроме того, качество поверхности подложек GaAs, расположенных в этих ячейках, резко ухудшалось и полностью удалить расплав с поверхности подложки после растворения не всегда удавалось. Эти явления обусловлены разрушением подложек GaAs в контакте с жидкими фазами, содержащими галлий и мышьяк с добавками фосфора, подпитывающего жидкости через газовую фазу. Поэтому в дальнейшем контроль температуры осуществлялся только по показаниям термомпары. Температурный режим, применяемый при исследовании изотермы ликвидус, представлен на рис. 1, где $\tau_{\text{см}}$ — момент смачивания подложки расплавом, а $\tau_{\text{уд}}$ — момент удаления расплава с подложки. Время выдержки подложек в контакте с жидкими фазами, необходимое для насыщения, выбиралось на основании данных по исследованию кинетики растворения GaP и InP и составляло 20 мин.

Изменение состава жидкой фазы, связанное с улетом фосфора и особенностями установления квазиравновесия, определялось по потере веса подложек GaP или InP, выдерживаемых в контакте с насыщенными растворами фосфора в расплаве галлия с индием также в течение 20 мин. В этих опытах жидкая фаза насыщалась фосфором из первой подложки, используемой для нахождения состава, а затем передвигалась на вторую подложку. Потеря веса этой подложки, находящейся в контакте с насыщенной жидкой фазой при постоянной температуре, позволяла оценить изменение состава жидкой фазы из-за неравновесности системы и улета фосфора. Общий вид изотермы ликвидус с учетом (а) и без учета (б) поправок на изменение состава представлен на рис. 2. Отметим, что при уменьшении концентрации Ga в жидкой фазе потери веса подложек GaP, используемых для оценки изменения состава жидкой фазы, возрастали, и с концентрации ~ 2 ат.% наблюдался значительный разброс в положении точек на изотерме ликвидус. При использовании в данной области составов подложек InP разброс в положении этих точек также существенно не изменялся. Подложки GaP и InP сильно разрушались в насыщенном растворе-расплаве, причем это разрушение наблюдалось даже при охлаждении со скоростью до $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, качество поверхности подложек ухудшалось, уменьшалась вероятность удаления расплава с поверхности. Увеличение потерь веса подложек, находившихся в контакте с насыщенной жидкой фазой, содержащей

* Использование для контроля температуры системы Ga—P менее удобно вследствие малой растворимости фосфора в галлии при этих температурах. Точность контроля температуры с использованием системы In—P также существенно меньше из-за значительного улета фосфора как из жидкой фазы, так и из подложки.

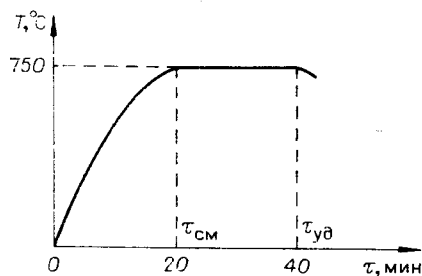


Рис. 1.

малые концентрации Ga, связано не только с увеличением улета фосфора из-за увеличения его концентрации, но и, по-видимому, с увеличением степени неравновесности системы. Разделить влияние улета фосфора и процессов установления квазиравновесия на состав жидкой фазы можно при оценке улета фосфора в системе In—P. В экспериментах, проведенных по вышеописанной методике, улет фосфора при его концентрации в жидкой фазе ~ 2,5 ат. % составлял 0,05 ат. %. Поскольку жидкая фаза в наших условиях рассматривается в приближении разбавленных растворов, давление фосфора над расплавом является линейной функцией от его концентрации в жидкой фазе. Следовательно, во всем интервале составов влияние процессов установления квазиравновесия и улета фосфора может быть разделено. По нашим оценкам влияние улета фосфора на изменение состава жидкой фазы сказывается слабее процессов установления квазиравновесия.

Параметры решеток исходных бинарных соединений в системе GaP—InP различаются почти на $0,418 \cdot 10^{-10}$ м. Такое большое различие не позволяет выращивать эпитаксиальные слои твердых растворов в широком интервале изменения составов [6]. Поэтому процессы кристаллизации в этой системе исследовать обычными методами (см. работу [7]) не удается.

Пятидесятипроцентные твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P$ совпадают по параметру решетки с арсенидом галлия. Поэтому вблизи $x \approx 0,50$ в качестве подложек для выращивания эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ использовался GaAs (100). Система Ga—In—P (жидкое состояние) — GaAs (твердое) неравновесна. Установление квазиравновесия в ней сопровождается сильным разрушением подложки. Для подавления процессов разрушения GaAs, препятствующих выращиванию качественных эпитаксиальных структур, обычно прибегают к смачиванию подложки в режиме охлаждения. Перегревы жидких фаз по отношению к температуре, при которой осуществляется смачивание, составляют 5—10 °С. При этом в наших экспериментах на поверхности жидких фаз часто наблюдались остатки полностью не растворившихся InP и GaP, используемых для формирования раствора-расплава необходимого состава, и воспроизводимость получения качественных эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ была низкой. Качество слоев оценивалось по измерениям интенсивности и полуширины краевых полос в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) при 77 и 300 К. Минимальные значения полуширины ($\Delta A \sim 15$ мэВ 77 К) и максимальная интенсивность излучения получены на твердых растворах с энергией излучения $h\nu_{изл} = 1,905$ эВ (300 К) [6].

Поскольку состав жидкой фазы из-за неполного растворения материала источника точно неизвестен, определить зависимость изменения сос-

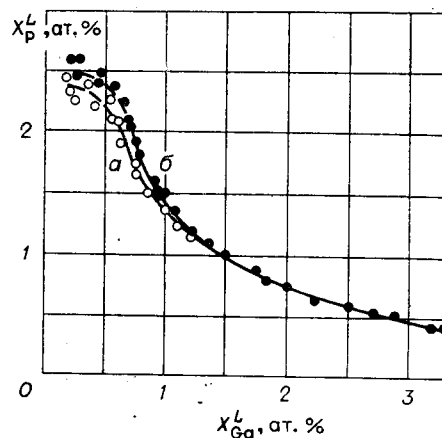


Рис. 2.

тава твердой фазы от состава раствора-расплава при таких технологических режимах невозможно. Для полного растворения материала источника применялся технологический режим с перегревом растворов-расплавов на 50°C относительно температуры смачивания подложки (700°C). Воспроизводимость получения эпитаксиальных слоев с $h\nu_{\text{изл}} = 1,905$ эВ в этом случае была существенно выше, и на поверхности жидких фаз отсутствовали остатки материала источника. Однако в таких технологических режимах температура начала кристаллизации в объеме жидкой фазы не совпадает с температурой смачивания подложки из-за растворения избыточного источника и последующей его кристаллизации в объеме при охлаждении. Состав жидкой фазы, при которой температуры начала кристаллизации и смачивания подложки совпадают, был найден путем одновременного уменьшения концентраций фосфора и галлия в расплаве. Эта точка соответствует $X_{\text{Ga}}^L = 0,63$ ат. % и $X_{\text{P}}^L = 1,08$ ат. %. Меньшие концентрации фосфора и галлия приводят к подрастворению подложки GaAs, что указывает на то, что расплав к моменту смачивания ненасыщен. Увеличивая концентрации галлия и фосфора в жидкой фазе, можно смещать момент начала кристаллизации в объеме в сторону больших температур, а варьируя их соотношение, удается вырастить на подложке GaAs твердые растворы с энергией излучения $1,905$ эВ. Таким образом, вследствие кристаллизации в объеме состав жидкой фазы к моменту смачивания подложки соответствует $X_{\text{Ga}}^L = 0,63$ ат. % и $X_{\text{P}}^L = 1,08$ ат. %. На рис. 3 приведена кривая 1 изменения состава жидкой фазы, из которой к моменту смачивания на подложке GaAs кристаллизуется твердый раствор с $h\nu_{\text{изл}} = 1,905$ эВ. Дифференцируя эту кривую и используя уравнение баланса масс

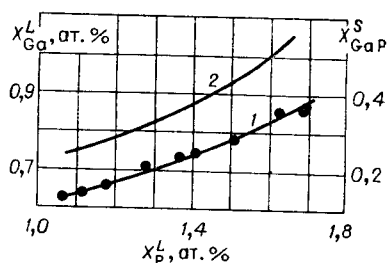


Рис. 3.

$$2 \left[\frac{dX_{\text{Ga}}^L}{dX_{\text{P}}^L} (0,5 - X_{\text{P}}^L) + X_{\text{Ga}}^L \right] = X_{\text{GaP}}^S,$$

можно оценить состав твердого раствора, кристаллизующегося в объеме. Состав твердой фазы, кристаллизующейся в объеме раствора-расплава, в зависимости от состава жидкой фазы приведен на рис. 3 (кривая 2). Из рисунка видно, что в момент смачивания подложки в объеме жидкой фазы кристаллизуется твердый раствор с концентрацией фосфида галлия 24% моль, а на подложке GaAs — эпитаксиальный слой с энергией излучения $\sim 1,905$ эВ, т. е. близкий к 50%-ной концентрации GaP. Этот эффект обусловлен влиянием подложки GaAs (100) на состав кристаллизующегося слоя [6, 8].

Влияние улета фосфора на состав эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ оценивалось при выращивании твердых растворов из жидкой фазы с $X_{\text{P}}^L = 1,08$ ат. % и $X_{\text{Ga}}^L = 0,63$ ат. % с перегревом на 5 и 50°C . Установлено, что влияние улета фосфора на состав твердых растворов, кристаллизующихся на подложке, незначительно, поскольку положения максимумов краевых полос в спектрах ФЛ таких образцов совпадали и соответствовали $1,905$ эВ.

Таким образом, использованные методики позволяют исследовать диаграммы состояния в системах с большим рассогласованием параметров решетки исходных бинарных соединений, содержащих летучий компонент, и оценивать состав твердых растворов, кристаллизующихся в объеме жидкой фазы при отсутствии подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panish M. B. The Ga — GaAs — GaP System: Phase Chemistry and Solution Growth of the $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$.— J. Phys. Chem. Solids, 1969, vol. 30, N 5.
2. Panish M. B., Hegems M. Phase Equilibria in Ternary III — V Systems.— Progress in Solid State Chem., 1972, vol. 7, p. 39.
3. Alferov Zh. et al. Electron-Beam Microprobe Analysis of Epitaxial $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ Solid Solutions.— Kristall und Technik, 1973, Bd 8, N 9.
4. Абрамов А. В., Мишурный В. А., Третьяков Д. Н. Способ измерения температуры в кассете при жидкостной эпитаксии.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ. процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Т. 2. Ашхабад, 1978, с. 143.
5. Абрамов А. В., Мишурный В. А., Никитин В. Г., Третьяков Д. Н. Способ определения температуры. (Автор. свид-во. № 574632.) — БИ, 1977, № 36.
6. Абрамов А. В. и др. Люминесцентные свойства и некоторые особенности выращивания из растворов-расплавов твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.— Письма в ЖТФ, 1976, т. 2, № 5.
7. Alferov Zh. I. et al. Heterojunction on the Base of A^3B^5 Semiconducting Compounds and of Their Solid Solutions.— In: Int. Conf. Phys. and Chem. of Semicond. Heterojunc. Vol. 1. Budapest, 1971, p. 93.
8. Stringfellow G. B. The Importance of Lattice Mismatch in the Growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ Epitaxial Crystals.— J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, p. 3455.

Поступила в редакцию 20 февраля 1980 г.
