

И. М. ШУРЫГИН, А. Л. МАРБАХ, В. М. ДЕНИСОВ, В. В. ИВАНОВ

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ GaP И GaAs
ПОД СЛОЕМ ФЛЮСА**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 8 XII 1971)

Синтез и выращивание монокристаллов арсенида и фосфида галлия из расплавов стехиометрического состава осложняется испарением мышьяка и фосфора с поверхности, покрытой слоем флюса. Этот процесс, как и взаимное растворение соприкасающихся фаз, в значительной мере определяет электрофизические свойства готовых монокристаллов, но изучен недостаточно (^{1, 2}). В частности, не известны ни роль, ни влияние состава и физико-химических свойств флюса, а также давления P инертного газа над ним на защитные действия покрытия против термического разложения при значениях P , превышающих упругости диссоциации GaP (35 атм.) и GaAs (1 атм.) (^{1, 2}).

Нами исследовалась кинетика разложения фосфида и арсенида галлия под слоем B_2O_3 с добавками Na_2O , SiO_2 и GeO_2 при различных давлениях

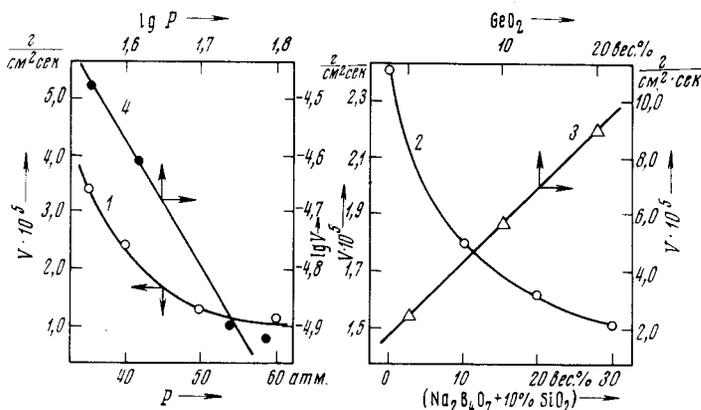


Рис. 1. Зависимость скорости разложения V фосфида галлия под слоем оксида бора от внешнего давления инертного газа (1), от концентрации добавок при $P = 41$ атм ($Na_2B_4O_7 + 10\% SiO_2$) (2), и GeO_2 (3) и $lg V$ от $lg P$ (4) $t = 1500^\circ C$

аргона. Процесс испарения легколетучего компонента соединения — образование и рост газового пузырька, его отрыв от расплавленного полупроводникового соединения, всплывание во флюсе наблюдали визуально и фотографировали через оптически прозрачную плоскую стенку кварцевой ампулы. Скорость разложения V , $г/см^2 \cdot сек$ GaAs и GaP определяли по количеству и размерам удаляющихся с межфазной границы пузырьков или по изменению веса образцов. Оба соединения были полупроводниковой чистоты; фосфид получен кристаллизацией из раствора — расплава. Борный ангидрид применялся марки о.ч., остальные компоненты флюса — х.ч.

На рис. 1 показана зависимость V от P для фосфида галлия под слоем B_2O_3 , а также влияние добавок $Na_2O \cdot SiO_2$ и GeO_2 к оксиду бора на кинетику разложения GaP. При увеличении внешнего давления инертного

газа над флюсом скорость испарения уменьшается. Так, в случае разложения GaP под слоем V_2O_5 увеличение давления от 35 до 60 атм. приводит к замедлению скорости более чем в 3 раза. Добавки к V_2O_5 30 вес. % ($Na_2B_4O_7 + 10\% SiO_2$) вызывают снижение V в полтора раза (рис. 1, 2). Напротив, частичная (20%) замена V_2O_5 на GeO_2 приводит к ускорению разложения фосфида (S) и ухудшению защитных свойств флюса.

Температурная зависимость V при испарении фосфора и мышьяка из под оксидов хорошо описывается уравнением типа Аррениуса

$$V = V_0 \exp \{-E / RT\}, \quad (1)$$

в котором величина кажущейся энергии активации E достигает значений 100—140 ккал/моль, что значительно превышает энергии активации вязкого течения оксида бора и указывает на кинетический режим взаимодействия. Последний подтверждается также и зависимостью V от величины поверхностного натяжения расплавленных флюсов $\sigma_{фл}$. Так, по нашим измерениям (³), при изменении $\sigma_{фл}$ от 40 до 160 эрг/см² величина V для арсенида галлия уменьшается в 13 раз.

Фосфор и мышьяк, образующиеся вследствие термической диссоциации, могут либо растворяться в оксидной фазе, либо, если скорость их растворения относительно мала, образовывать новую газовую фазу. В последнем случае зародыши пузырьков могут увеличиваться за счет испарения в них летучего компонента или вследствие их слияния. Растущий на межфазной границе пузырек находится под внешним давлением, превышающим равновесное давление фосфора над его фосфидом. Поэтому непосредственное испарение летучего компонента из расплава в пузырек невозможно. Более того, в стационарных условиях фосфор или мышьяк должен растворяться в арсениде или фосфиде, а пузырек уменьшаться в размерах тем сильнее, чем выше давление P (внешнее). Поэтому образующиеся зародыши пузырьков сливаются друг с другом, при этом давление в последовательно возрастающих по размерам пузырьках не отличается от внешнего давления инертного газа, так как небольшим статическим давлением флюса можно пренебречь.

Тогда можно принять, что макроскорость испарения фосфора при разложении фосфида пропорциональна интенсивности образования зародышей I

$$V = kI. \quad (2)$$

Значение I , как известно, определяется работой образования зародыша критических размеров A (⁴)

$$I = I_0 \exp \{A / RT\}. \quad (3)$$

При этом величина A состоит из двух слагаемых, одно из которых определяется объемными свойствами газовой фазы, а другое — поверхностными характеристиками соприкасающихся фаз ($A_{пов}$) и не зависит от внешнего давления

$$A = RT \ln P_e / P + A_{пов}. \quad (4)$$

Здесь P_e — равновесное давление диссоциации, а величина $A_{пов}$ может быть выражена через фактор смачиваемости $\Phi(\theta)$ (⁴). $A = \Phi(\theta) \sigma S = = \frac{1}{4} \sigma_{фл} S (2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta)$, где S — размер поверхности новой фазы.

Подстановкой уравнения (4) в (3) и (2) для фиксированного давления P можно получить зависимость V от поверхностных свойств межфазной границы

$$\lg V = a - b \sigma_{фл}, \quad (5)$$

а для каждого состава флюса зависимость V от давления может быть представлена уравнением

$$\lg V = a_1 + b_1 \lg P_e / P = a_2 - b_1 \lg P, \quad (6)$$

в котором $a_1 = \lg kI_0 - A_{\text{пов}}$.

На рис. 1, 4 показана экспериментальная зависимость $\lg V$ от $\lg P$ для случая разложения фосфида галлия при температуре 1500° . Она с достаточной степенью точности описывается уравнением (6), причем коэффициенты a_2 и b_1 при разложении GaP под слоем V_2O_5 соответственно равны 0,04 и $-2,69$. Для арсенида галлия под слоем V_2O_5 , $BaCl_2$, $V_2O_5 + 3\% LiF$ при 1280° коэффициенты a_1 и b_1 соответственно равны $-5,19$ и $1,87$; $-5,87$ и $0,95$; $-4,34$ и $2,39$.

Зависимость скорости испарения мышьяка из GaAs от поверхностного натяжения флюса состава $V_2O_5 - Na_2O$ при 1280° хорошо описывается уравнением (5), в котором $a = 24,5$ и $b = 1,17 \cdot 10^{-2}$.

Значения V медленно убывают во времени. Это изменение скорости разложения фосфида и арсенида галлия связано как с изменением стехиометрии соединения, так и главным образом с изменением состава флюса, обусловленным процессами растворения в нем фосфора и мышьяка. При этом заметно изменяется величина $\sigma_{\text{фл}}$ и фактор смачиваемости $\Phi(\theta)$.

Количественный анализ всех процессов затруднен, однако значения V хорошо описываются эмпирическими уравнениями вида

$$1/V = c + kt, \quad (7)$$

где c и k — постоянные.

Интересно отметить, что при добавках GeO_2 к V_2O_5 скорость испарения продуктов диссоциации уменьшается, в то же время убыль веса фосфида галлия возрастает (рис. 1, 3). При этом основным фактором, определяющим кинетику, становится процесс растворения во флюсе, его защитные свойства ухудшаются, а состав сильно меняется в течение опыта.

Резюмируя изложенное выше, следует отметить, что испарение мышьяка и фосфора в процессе разложения арсенида и фосфида галлия под слоем расплавленного флюса лимитируется процессами образования и роста пузырьков. Эти процессы зависят от внешнего давления инертного газа и могут управляться изменением состава флюса. При соответствующем подборе флюса с большим значением σ давление, прекращающее или сильно замедляющее газовыделение, может быть значительно снижено.

Красноярский институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступило
1 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Дж. Маллин, Б. Строган, У. Бриккел, в кн. Технология полупроводниковых соединений, 1967, стр. 117. ² S. I. Bass, P. E. Oliver, F. E. Birbeck, J. Cryst. Growth, 2, 169 (1968). ³ А. Л. Марбах, П. М. Шурыгин, Сборн. Вакуумные процессы в цветной металлургии, Алма-Ата, 1971, стр. 218. ⁴ Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, 1966.