

УДК 620.91:662.97

В.С. Антощенко, О.А. Лаврищев, Ю.В. Францев*, Е.В. Антощенко

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Yuriy.Francev@kaznu.kz

Расчет фазовой диаграммы системы Bi-Ga-Al-As

Аннотация. В квазирегулярном приближении рассчитаны изотермы ликвидуса и солидуса в четверной системе Bi-Ga-Al-As в температурном интервале 600-900°C. Найдена температурная зависимость растворимости GaAs в Bi-Ga расплавах. Определены области кристаллизации твердого раствора AlGaAs. Изучено влияние Ga и Al на растворимость GaAs.

Ключевые слова: пленки арсенида галлия, твердый раствор AlGaAs, область кристаллизации, изотерма ликвидуса, изотерма солидуса.

Получение пленок арсенида галлия методом жидкофазной эпитаксии из висмутового растворителя, взамен традиционно используемого галлиевого, привлекает возможностью существенного снижения уровня остаточных примесей [1-3]. Авторы [1] показали возможность снижения концентрации остаточных примесей на 2-3 порядка величины при изовалентном легировании висмутом. В [2,3] из висмутового расплава с добавками иттербия были выращены слои как p-, так и n-типа проводимости, в которых концентрация дырок и электронов составила соответственно $1,5 \times 10^{14} \text{см}^{-3}$ и $1,6 \times 10^{14} \text{см}^{-3}$. Применение висмутового растворителя также улучшает морфологию и кристаллическое совершенство слоев. По данным [4] высота микрорельефа эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из Bi расплава не превышала 30 нм, что в 2-2,5 раза ниже, чем в случае использования галлиевого растворителя. Там же была показана возможность существенного снижения плотности дислокаций до величины менее 500см^{-2} . В работе [5] при выращивании слоев арсенида галлия из Bi расплава также наблюдалось улучшение морфологии и устранение краевого роста, характерного для галлиевого растворителя. Эти свойства висмута как растворителя стимулировали исследования фазовых равновесий в системе Bi-Ga-GaAs [6-9] и Bi-Ga-Al-GaAs [10]. Изучение растворимости

GaAs в Bi-Ga расплавах показало, что для всех изотерм ликвидуса измеренных при 800 и 840°C [8] и при 700, 800 и 850°C [9] характерно наличие минимума при содержании висмута в растворителе около 85% (ат.). Кроме того в [9] обнаружено наличие максимума при концентрации висмута 10% (ат.). Было найдено, что экспериментальные данные не согласуются с расчетом в рамках модели регулярного ассоциированного раствора, что связано, по-видимому, с наличием в растворе не только мономеров Bi, но и димеров Bi_2 , вклад которых не учитывался. Таким образом, вопрос о детальном исследовании фазовой диаграммы Bi-Ga-Al-GaAs до настоящего времени остается открытым. В данной работе приведены результаты исследования искомой фазовой диаграммы, позволяющие определить условия кристаллизации пленок твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Методика расчета

Анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем на основе соединений A^3B^5 в большинстве случаев основан на предложенном Виландом (Veieland) [12] уравнении ликвидуса бинарной системы, связывающем температуру плавления T_{AC} и энтропию плавления ΔS_{AC} соединения AC с мольными долями его компонент в жидкой фазе (X_A и X_C) при температуре T:

$$\Delta S_{AC}(T_{AC}-T) = RT \ln(\gamma_A^{AC} \gamma_C^{AC} / 4\gamma_A \gamma_C X_A X_C) \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, γ_A, γ_C – коэффициенты активности компонент в жидкой фазе, $\gamma_A^{AC}, \gamma_C^{AC}$ – коэффициенты активности компонент в гипотетической переохлажденной жидкости стехиометрического состава.

Илегеймс и Пирсон (Pegems, Pearson) [13] впервые применили этот подход к многокомпонентным системам, а именно, к тройной системе Al-Ga-As. Для этого твердый раствор рассматривался как смесь GaAs и AlAs. В этом случае, пренебрегая вкладом теплоемкости можно записать:

$$\ln \gamma_{AC}(1-X) = \ln 4X_A^L X_C^L + \ln(\gamma_A \gamma_C / \gamma_A^{sl} \gamma_C^{sl}) + \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^F - T) / RT, \quad (2)$$

$$\ln \gamma_{BC} X = \ln 4X_B^L X_C^L + \ln(\gamma_B \gamma_C / \gamma_B^{sl} \gamma_C^{sl}) + \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T) / RT. \quad (3)$$

Для определения коэффициентов активности, характеризующих взаимодействие компонент раствора, полагают, что избыточная свобод-

ная энергия раствора G является симметричной функцией концентраций компонент:

$$G = \Omega X_A X_C \quad (4)$$

где Ω – параметр взаимодействия, который является линейной функцией температуры и не зависит от концентрации компонент. Такие растворы называются простыми или квазирегулярными.

Коэффициенты активности компонент квазирегулярного раствора для твердой фазы находятся из соотношений:

$$RT \ln \gamma_{AC} = \Omega^S (1-X)^2, \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_{BC} = \Omega^S X^2, \quad (6)$$

где Ω^S – параметр взаимодействия между AC и BC в твердой фазе.

Коэффициенты активности трехкомпонентной жидкой фазы определяются как:

$$RT \ln \gamma_A = \Omega_{AB}^L (X_B^L)^2 + \Omega_{AC}^L (X_C^L)^2 + (\Omega_{AB}^L + \Omega_{AC}^L - \Omega_{BC}^L) X_B^L X_C^L \quad (7)$$

$$RT \ln \gamma_B = \Omega_{AB}^L (X_A^L)^2 + \Omega_{BC}^L (X_C^L)^2 + (\Omega_{BC}^L + \Omega_{AB}^L - \Omega_{AC}^L) X_A^L X_C^L \quad (8)$$

$$RT \ln \gamma_C = \Omega_{AC}^L (X_A^L)^2 + \Omega_{BC}^L (X_B^L)^2 + (\Omega_{AC}^L + \Omega_{BC}^L - \Omega_{AB}^L) X_A^L X_B^L \quad (9)$$

где Ω_{ij}^L – параметр взаимодействия между компонентами i и j в жидкой фазе.

Паниш (Panish) [11] применил уравнения, аналогичные (7-9) для расчета четырехкомпонентной системы Sn-Al-Ga-As, воспользовавшись выражением для коэффициентов актив-

ности n -компонентной жидкой фазы, предложенным Джорданом [14] и считая твердую фазу по-прежнему трехкомпонентной. Коэффициенты активности компонент для четверной жидкой фазы в этом случае определяются следующим образом:

$$RT \ln \gamma_A = \Omega_{AB}^L (X_B^L)^2 + \Omega_{AC}^L (X_C^L)^2 + \Omega_{AD}^L (X_D^L)^2 + (\Omega_{AB}^L + \Omega_{AC}^L - \Omega_{BC}^L) X_B^L X_C^L + \\ + (\Omega_{AB}^L + \Omega_{AD}^L - \Omega_{BD}^L) X_B^L X_D^L + (\Omega_{AC}^L + \Omega_{AD}^L - \Omega_{CD}^L) X_C^L X_D^L, \quad (10)$$

$$RT \ln \gamma_B = \Omega_{AB}^L (X_A^L)^2 + \Omega_{BC}^L (X_C^L)^2 + \Omega_{BD}^L (X_D^L)^2 + (\Omega_{BC}^L + \Omega_{AB}^L - \Omega_{AC}^L) X_A^L X_C^L + \\ + (\Omega_{BC}^L + \Omega_{BD}^L - \Omega_{CD}^L) X_C^L X_D^L + (\Omega_{AB}^L + \Omega_{BD}^L - \Omega_{AD}^L) X_A^L X_D^L, \quad (11)$$

$$RT \ln \gamma_C = \Omega_{AC}^L (X_A^L)^2 + \Omega_{BC}^L (X_B^L)^2 + \Omega_{CD}^L (X_D^L)^2 + (\Omega_{AC}^L + \Omega_{BC}^L - \Omega_{AB}^L) X_A^L X_B^L + \\ + (\Omega_{BC}^L + \Omega_{CD}^L - \Omega_{BD}^L) X_B^L X_D^L + (\Omega_{AC}^L + \Omega_{CD}^L - \Omega_{AD}^L) X_A^L X_D^L, \quad (12)$$

где Ω_{ij}^L – параметр взаимодействия между компонентами i и j в жидкой фазе.

Уравнения (2), (3), (5), (6), (10)–(12) при дополнительном условии баланса масс для твердой и жидкой фаз:

$$X_{AlAs} + X_{GaAs} = 1, \quad (13)$$

$$X_A + X_B + X_C + X_D = 1 \quad (14)$$

полностью определяют фазовую диаграмму четверной системы.

Приведенные уравнения были использованы нами для расчета фазовой диаграммы системы Bi-Al-Ga-As. Необходимые для этого термодинамические данные по бинарным соединениям,

взятые из [11] и [15] приведены в таблице. Параметры взаимодействия в жидкой фазе Ω_{Bi-As}^L , Ω_{Bi-Al}^L и Ω_{Bi-Ga}^L были вычислены нами на основе фазовых диаграмм соответствующих двойных систем [16].

Таблица 1 – Термодинамические данные для расчета фазовой диаграммы Bi-Al-Ga-As

$T_{AlAs}^F = 2043 \text{ K}$	$T_{GaAs}^F = 1511 \text{ K}$
$\Delta S_{AlAs}^F = 15,6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)}$	$\Delta S_{GaAs}^F = 16,64 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)}$
$\Omega_{Al-As} = -6390 - 5,5T \text{ кал/моль}$	$\Omega_{Ga-As} = 607 - 4,48T \text{ кал/моль}^*$
	$\Omega_{GaAs-AlAs} = 0$
$\Omega_{Bi-Al} = 2000 + T \text{ кал/моль}^*$	$\Omega_{Ga-Al} = 104 \text{ кал/моль}$
$\Omega_{Bi-As} = 6000 - T \text{ кал/моль}^*$	$\Omega_{Bi-Ga} = 6650 - 6,5T \text{ кал/моль}^*$

* – данные нашей работы

Результаты и обсуждение

На рис.1-3 приведены результаты расчета растворимости арсенида галлия и состава твердого раствора AlGaAs в зависимости от температуры и состава жидкой фазы. Рис.1 показывает изотермы ликвидуса (а) и солидуса (б) системы Bi-Al-GaAs, рассчитанные в области богатой Bi в температурном интервале 600-900°C с шагом 50°C. Выбранный интервал является оптимальным для ЖФЭ слоев арсенида галлия и его твер-

дых растворов с алюминием. Характерен экспоненциальный рост растворимости с температурой. Из рис.1, а следует, что введение алюминия в жидкую фазу в количестве более 10^{-7} - 10^{-5} ат. долей понижает растворимость GaAs. Наклонная область изотерм ликвидуса отвечает составам жидкой фазы, находящимся в равновесии с твердым раствором AlGaAs, как это следует из рис.1,б.

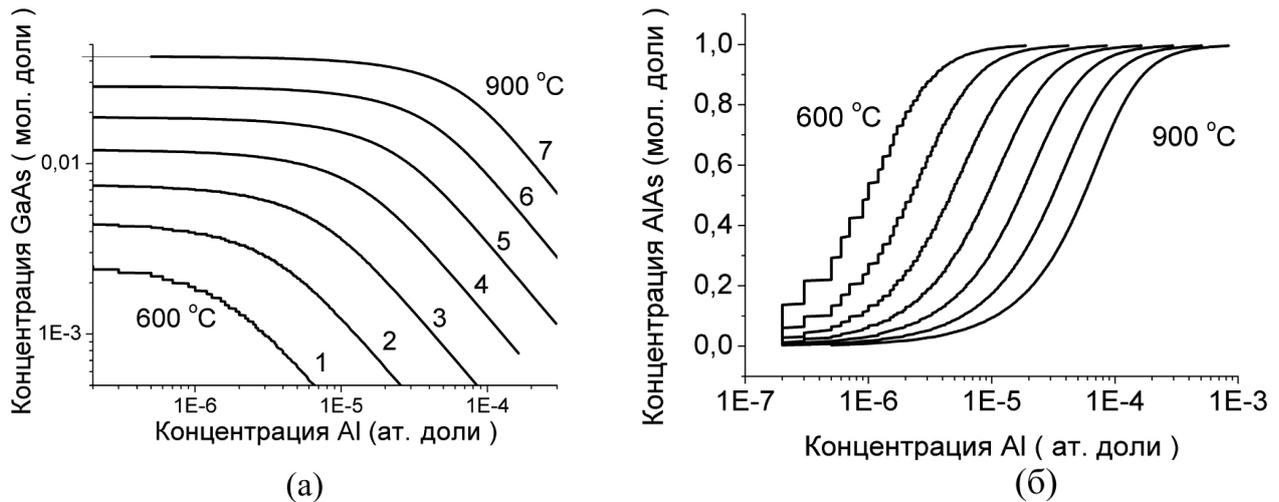


Рисунок 1 – Изотермы ликвидуса (а) и солидуса (б) построенные по разрезу Bi-Al-GaAs в интервале температур от 600°C до 900°C

Изотермы солидуса на рис. 1, б показывают, что в исследованном температурном интервале любой состав твердого раствора от GaAs до AlAs может быть получен путем добавления в расплав алюминия в количестве от 10^{-7} до 10^{-3} ат. долей. Столь незначительные концентрации Al, необходимые для синтеза слоев AlGaAs, накладывают ограничения на однородность состава в направлении роста. Кроме того, наличие в ростовой атмосфере даже незначительных количеств кислорода и (или) паров воды может привести к заметному изменению состава твердого раствора в результате окисления алюминия на этапе продолжительной гомогенизации жидкой фазы, так что к началу роста состав жидкой фазы может отличаться от первоначального.

На рис.2 показана температурная зависимость растворимости GaAs в Bi построенная по данным рис.1,а для концентрации Al равной 10^{-7} ат. долей соответствующей растворимости в чистом висмуте. Полученная зависимость хорошо согласуется с данными расчета [9] и экспериментальными точками, взятыми из работы [17], что свидетельствует о корректности использования для расчета квазирегулярного приближения. Из данной зависимости было получено выражение для растворимости GaAs в чистом Bi:

$$X_{As} = -2,3 \cdot 10^{-3} + 5,3 \cdot 10^{-5} \exp(7,5 \cdot 10^{-3} T),$$

которое может быть использовано для вычисления концентрации насыщения арсенида галлия при ЖФЭ из Bi расплава.

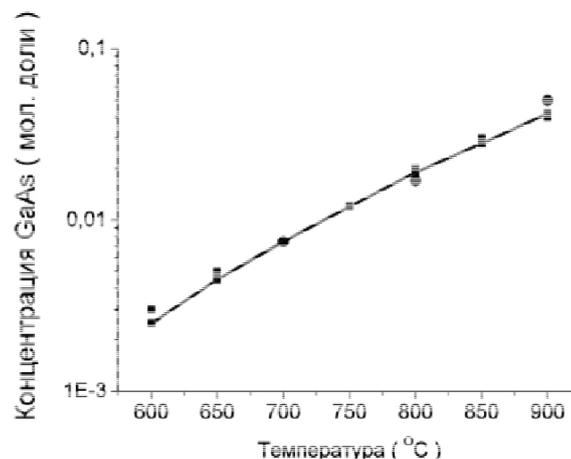


Рисунок 2 – Температурная зависимость растворимости арсенида галлия в висмуте: сплошная линия получена по данным рис. 1 при $X_{Al} = 10^{-7}$ ат. долей, кружки – [17], квадраты – [9].

На рис. 3 приведены рассчитанные изотермы ликвидуса (а) и солидуса (б) в системе Bi-Al-Ga-GaAs для температуры 1000 К при различных концентрациях Ga в жидкой фазе в диапазоне от 0 до 98 ат.%. При малых концентрациях Al наблюдается резкий спад растворимости GaAs уже при незначительном увеличении концентрации Ga в растворе-расплаве. Этот спад идет до концентрации 10% Ga, после чего растворимость монотонно растет, достигая растворимости арсенида галлия в чистом галлии. Характерной особенностью данной четверной системы является наличие точки пересечения изотерм ликвидуса, отвечающих галлиевым изотермам в диапазоне от 0 до 10 ат. % Ga. Слева от этой точки растворимость GaAs падает с ростом концентрации Ga, а справа, наоборот, растет. Соответственно, релаксация границы раздела расплав/подложка при ЖФЭ в рассма-

триваемой четверной системе может протекать различным образом. Это следует учитывать при выращивании эпитаксиальных слоев из Bi-Ga-Al растворителей.

С ростом концентрации Ga интервал кристаллизации твердых растворов смещается в сторону более высоких концентраций алюминия (рис.3, б), что делает процесс выращивания слоев более воспроизводимым. В [10] была сделана попытка выращивания слоев твердого раствора на подложках GaAs из жидкой фазы Bi-Al. Однако результатом была сильная деградация подложки, аналогично тому, как это имело место в системе Sn-Al-Ga-As при содержании Sn более 40 %(ат.) [11]. Условия выращивания удалось стабилизировать путем добавления >0,048 %(ат.) Ga и применением специальной методики насыщения расплава. Определение равновесного состава твердой фазы,

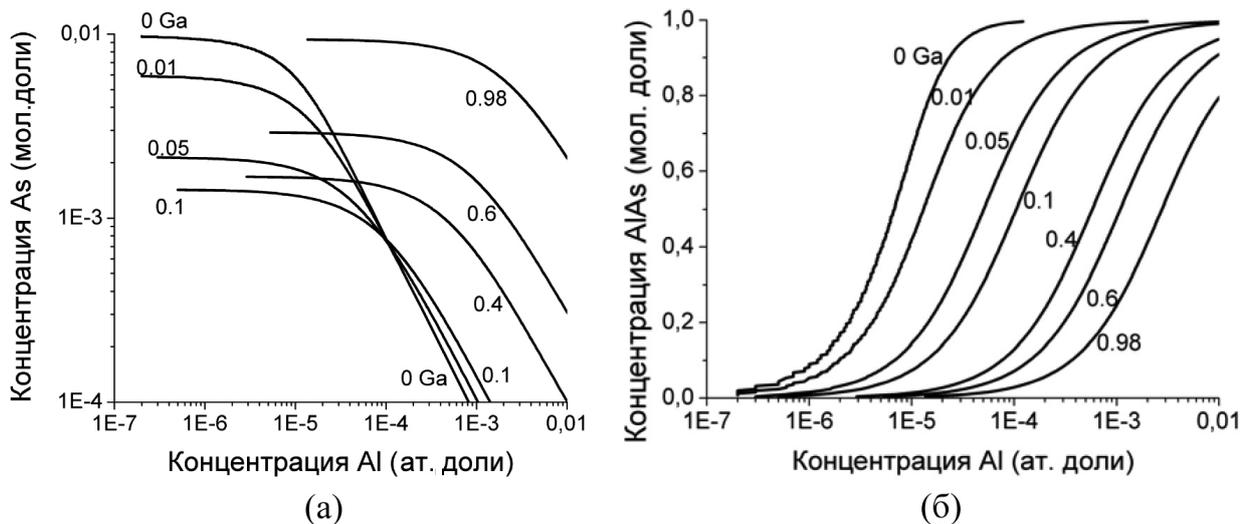


Рисунок 3 – Изотермы ликвидуса (а) и солидуса (б) в системе Bi-Al-Ga-As, рассчитанные для температуры 1000 К при фиксированных концентрациях Ga в жидкой фазе от 0 до 98% (ат.)

выполненное в [10], дает значение 80-100 ат.% AlAs. Для указанной выше концентрации Ga эта величина вполне согласуется с выполненным нами расчетом (рис.3,б).

Заключение

В квазирегулярном приближении рассчитаны изотермы ликвидуса и солидуса в четверной системе Bi-Ga-Al-As в температурном интервале 600-900°C.

С использованием фазовых диаграмм соответствующих бинарных систем получены значения параметров взаимодействия в растворе $\Omega_{\text{Bi-Al}}$, $\Omega_{\text{Bi-As}}$, $\Omega_{\text{Bi-Ga}}$ и $\Omega_{\text{As-Ga}}$.

Получена температурная зависимость растворимости GaAs в Bi-Ga расплавах. Определены области кристаллизации твердых растворов AlGaAs и изучено влияние Ga и Al на растворимость GaAs.

Показано, что ход изотерм ликвидуса для галлиевых изоконцентрат в системе Bi-Ga-Al-GaAs коррелирует с видом кривой растворимости GaAs в расплавах Bi-Ga, характеризующейся наличием минимума при содержании Ga 10-15 ат.%.

Литературв

- 1 DBiryulin Yu.F., Chaldyshev V.V., Novikov S.V., Shmartsev Yu.V. Gallium arsenide refining with bismuth//Cryst.prop.and prep., V.32-34, 1991, p.545.
- 2 Рудая Н.С., Болховитянов Ю.Б., Журавлев К.С. и др. Высокочистый p-GaAs, выращенный из раствора GaAs в Bi, легированного иттербием//Письма в ЖТФ, т.16, в.9, с.37-40.
- 3 Rudaya N.S., Bolkhovityanov Yu.B., Zhuravlev K.S. et al. High purity p-GaAs grown from the Bi melt doped by Yb//Cryst.prop.and prep., V.32-34, 1991, p.542-544.
- 4 Марончук И.Е., Шутов С.В., Кулюткина Т.Ф. Выращивание эпитаксиальных слоев арсенида галлия из раствора в расплаве висмута// Неорганические материалы. –Т. 31. №12. 1995. С.1520-1522.
- 5 Panek M., Ratuszek.M., Tlaczala M. Kinetics and edge growth effects of GaAs LPE layers grown in the Ga-As-Bi system// J.of Materials Science, 21, 1986, p.3977-3980.
- 6 Yakusheva N.A. Liquid Phase Epitaxy of GaAs from Bismuth Melt//Cryst.prop.and prep., V.32-34, 1991, p.537-541.
- 7 P.Gladkov, E.Monova, J.Weber J. Liquid phase epitaxy of n-type GaAs from Bi solution// J. Appl. Phys. 74, 8(1993), p.5020 – 5024.
- 8 Saravanan S., Jeganathan K., Baskar K., et al. High Quality GaAs Epitaxial Layers Grown from Ga-As-Bi Solutions by Liquid Phase Epitaxy //Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997)р. 3385-3388.
- 9 Якушева Н.А., Чикичев С.И. Растворимость арсенида галлия в висмут-галлиевых расплавах//Неорганические материалы, т.23, №10, 1987, с.1607-1609.
- 10 Bolkhovityanov Yu.B., Bolkhovityanova R.I., Dolbak A.E., Chikichev S.I. The peculiarities of the Al-Ga-Bi-As system in connection with LPE of $Al_xGa_{1-x}As$ on GaAs substrates// Cryst.prop.and prep., V.32-34, 1991, p.591-593.
- 11 Panish M.B. Phase equilibria in the system Al-Ga-As-Sn and electrical properties of Sn-doped liquid phase epitaxial $Al_xGa_{1-x}As$ //J.Appl.Phys., v44, N6, 1973, p.2667-2675.
- 12 Veieland L.J. Phase equilibria of III-V compounds //Acta Met.,1963.,Vol.11,№ 2., p.137-147.
- 13 Plegems M., Pearson G.L. Derivation of the Ga-Al-As ternary phase diagram with applications to liquid phase epitaxy.– In: Proc. 2-nd Int. Symp. on Gallium Arsenide. Dallas, 1968, Oct. London, Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969, p.3-11.
- 14 Jordan A.S. Activity coefficients for a regular multicomponent solution//J. Electrochem. Soc., 119, 1972, p.123-124.
- 15 Jordan A.S. Calculation of phase equilibria in the Ga-Bi and Ga-P-Bi systems based on a theory of regular associated solutions// Met. Trans. B., v.7, N6, 1976, p.191-202.
- 16 Диаграммы состояния двойных металлических систем.- Справочник в 3-х томах, Том 1 / под ред. акад. РАН Н.П.Лякишева//М., Машиностроение, 1996, 992 с.
- 17 Rubenstein M. Solubility of GaAs in metallic solvents//J. Electrochem. Soc., 1966, v.113, N7, p.752-753.

В.С. Антощенко, О.А. Лавришев, Ю.В. Францев, Е.В. Антощенко

Bi-Ga-Al-As жүйесінің фазалық диаграммасының есебі

600-900°C температура интервалында Bi-Ga-Al-As төрттік жүйесінде ликвидус және солидустың изотермасы квазиреттелген жақындықта есептелді. Сәйкесті бинарлық жүйелердің фазалық диаграммалары пайдаланыла отырып, $\Omega_{\text{Bi-Al}}$, $\Omega_{\text{Bi-As}}$ және $\Omega_{\text{Bi-Ga}}$ сұйық фазасындағы әрекеттесу параметрлері есептелді. Bi-Ga қорытындыларында GaAs балқуының температуралық тәуелділігі табылды. AlGaAs қатты ерітінділерінің катаю аумағы анықталды. Ga және Al GaAs еру қабілетіне әсері қарастырылды.

Түйін сөздер:

V.S. Antochshenko, Yu.V. Francev, O.A. Lavrichshev, E.V. Antochshenko

Calculation of the BI-GA-AL-AS phase diagram

The Bi-Ga-Al-As quaternary phase diagram is calculated on the basis of quasi regular solution method in temperature range of 600-900°C. Using the relevant binary phase diagrams, liquid phase interaction parameters $\Omega_{\text{Bi-Al}}$, $\Omega_{\text{Bi-As}}$ и $\Omega_{\text{Bi-Ga}}$ is calculated. The temperature dependence of solubility of GaAs into Bi-Ga solvents is obtained. Fields of AlGaAs solid solutions crystallization are defined. Effect of Ga and Al on the GaAs dissolution is investigated.

Keywords: