

In-Ga 合金源汽相外延生长 $In_xGa_{1-x}As$ 体系的热力学分析

徐宝琨 李钟华 宋利珠 赵慕愚

(吉林大学电子科学系、化学系,长春)

1987年12月8日收到

本文采用独立组元法对 In-Ga 合金源汽相外延生长 $In_xGa_{1-x}As$ 体系的平衡状态作了热力学计算和分析,所得结果对认识该体系外延生长的规律性及改进工艺条件有一定参考价值。

主题词: 热力学计算,气相外延,铟镓砷固溶体。

一、前言

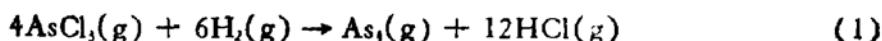
$In_{0.5}Ga_{0.5}As/InP$ 的异质结构具有晶格匹配好,电子迁移率高等优点,是光纤通讯用光接收器件的重要材料,特别是该结构具有二维电子气效应,因此受到国内外的重视。

目前制备 $In_xGa_{1-x}As$ 外延材料的方法主要有 MOCVD、MBE、液相外延和汽相外延等技术。其中 MOCVD 和 MBE 方法虽然发展很快,但设备复杂昂贵,液相外延方法在生长薄层方面还有所不足,因此人们仍然比较重视基于卤化物和氯化物的汽相外延方法的研究工作。氯化物汽相外延生长具有纯度高,生长速率较慢,可以比较容易地控制外延层厚度,既可生长薄层也可生长厚层等优点,但通常要采用双室法生长,组分的控制困难较大。为克服双室法控制组分的困难,已有人研究采用 In-Ga 合金源单室法外延生长 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 结构,并取得良好效果^[1]。在开展卤化物、氯化物的汽相外延的实验研究的同时也有不少热力学理论研究工作报道^[2-4],但对于合金源体系的热力学研究还没见有详细的报道,因为合金相的存在使得对该体系的热力学计算增加了新的复杂性。

本文采用简单有效的独立组元法^[5]对 In-Ga 合金源 $AsCl_3/H_2$ 外延生长体系作了较为详细的热力学计算和分析,所提供的结果对认识合金源外延生长的规律性及改进工艺条件有一定的参考价值。

二、热力学计算基本原理

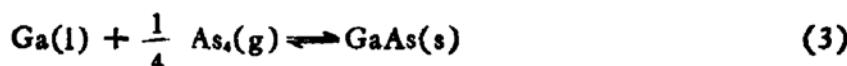
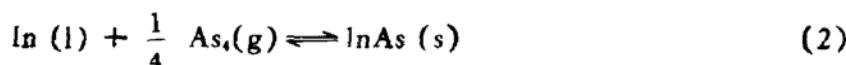
采用 In-Ga 合金源的 $AsCl_3/H_2$ 体系汽相外延生长 $In_xGa_{1-x}As$ 的过程可以分解为几个步骤来处理。首先,考虑到由过量的 H_2 气载带 $AsCl_3$ 进入反应室后在 300℃ 左右按如下反应



将全部转化为 As_4 和 HCl , 因此在下面的计算中我们可以把输入体系的物种视为 As_4 、 HCl 和 H_2 来处理。

1. 合金源表面硬壳中 InAs/GaAs 比例的计算

As_4 溶入液态的 $\text{In}-\text{Ga}$ 合金饱和和在合金表面形成 $\text{InAs}-\text{GaAs}$ 固溶体硬壳的过程可以用如下的反应描述



相应的质量作用关系式为

$$k_2 = \frac{\gamma_{\text{InAs}}^s x_{\text{InAs}}^s}{\gamma_{\text{In}}^l x_{\text{In}}^l P_{\text{As}_4}^{1/4}} \quad (4)$$

$$k_3 = \frac{\gamma_{\text{GaAs}}^s x_{\text{GaAs}}^s}{\gamma_{\text{Ga}}^l x_{\text{Ga}}^l P_{\text{As}_4}^{1/4}} \quad (5)$$

式中 k_2 、 k_3 分别为反应(2)、(3)的平衡常数; γ_{In}^l 、 γ_{Ga}^l 和 x_{In}^l 、 x_{Ga}^l 分别为 $\text{In}-\text{Ga}$ 合金液相中 In 和 Ga 的活度系数和摩尔分数; γ_{InAs}^s 、 γ_{GaAs}^s 和 x_{InAs}^s 、 x_{GaAs}^s 分别为固溶体(硬壳层)中 InAs 和 GaAs 的活度系数和摩尔分数, P_{As_4} 为气相 As_4 的分压, 另有

$$x_{\text{InAs}}^s + x_{\text{GaAs}}^s = 1 \quad (6)$$

由(4)、(5)、(6)式便可以求出一定比例的 $\text{In}-\text{Ga}$ 合金在一定温度下生成 $\text{InAs}-\text{GaAs}$ 固溶体的组成。

计算中 k_2 、 k_3 的值可由各物种的基本热力学数据标准焓 H_{298}° 、标准熵 S_{298}° 和热容 C_p 求得, 本次计算中采用的数据选自文献[6]。 $\text{In}-\text{Ga}$ 合金体系的活度系数由超额自由能函数得到^[7],

$$\gamma_{\text{In}} = \exp \{ [(1 - 2x)(1 - x)^2 L_{\text{GaIn}} + 2(1 - x)^2 \times L_{\text{InGa}}]/RT \} \quad (7)$$

$$\gamma_{\text{Ga}} = \exp \{ [2x^2(1 - x)L_{\text{GaIn}} + x^2(2x - 1)L_{\text{InGa}}]/RT \} \quad (8)$$

其中 $x = x_{\text{In}}^l$, L_{GaIn} 和 L_{InGa} 是与温度有关的相互作用参数

$$L_{\text{GaIn}} = 4435 + 2.268T \quad (9)$$

$$L_{\text{InGa}} = 4435 + 0.954T \quad (10)$$

对于 $\text{InAs}-\text{GaAs}$ 固溶体可以采用正规溶液模型处理^[8,9], 其活度系数为:

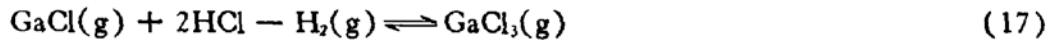
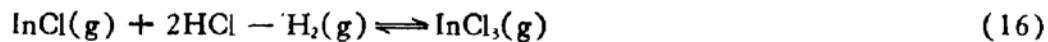
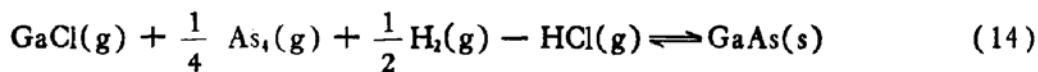
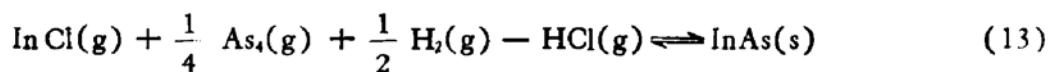
$$\gamma_{\text{InAs}}^s = \exp [Q(1 - x_{\text{InAs}}^s)^2/RT] \quad (11)$$

$$\gamma_{\text{GaAs}}^s = \exp [Q(x_{\text{InAs}}^s)^2/RT] \quad (12)$$

其中 Q 为固相的相互作用系数, 对于 $\text{In}_{x}\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 体系, 取 $Q = 3000 \text{ cal/mol}$ ^[9]。

2. 源区平衡状态的计算

在源区当反应达到平衡时, 体系中存在的主要物种有 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$ 、 $\text{As}_4(\text{g})$ 、 $\text{As}_2(\text{g})$ 、 $\text{InCl}(\text{g})$ 、 $\text{GaCl}(\text{g})$ 、 $\text{InCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{InAs}(\text{s})$ 、 $\text{GaAs}(\text{s})$ 。按独立组元法计算, 可选 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$ 、 $\text{As}_4(\text{g})$ 、 $\text{InCl}(\text{g})$ 、 $\text{GaCl}(\text{g})$ 为独立组元, $\text{InAs}(\text{s})$ 、 $\text{GaAs}(\text{s})$ 、 $\text{As}_2(\text{g})$ 、 $\text{InCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 为导出组元。由独立组元形成导出组元的反应, 即描述该体系的独立反应为:



对应的质量作用方程式为:

$$K_{InAs} = \frac{\gamma_{InAs}^s n_{InAs}^s}{N^s} \cdot \frac{n_{HCl}^g (N^g)^{\frac{1}{2}}}{n_{InCl}^g (n_{As_4}^s)^{\frac{1}{4}} (n_{H_2}^s)^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

$$k_{GaAs} = \frac{\gamma_{GaAs}^s n_{GaAs}^s}{N^s} \cdot \frac{n_{HCl}^g (N^g)^{\frac{1}{2}}}{n_{GaCl}^g (n_{As_4}^s)^{\frac{1}{4}} (n_{H_2}^s)^{\frac{1}{2}}} \quad (19)$$

$$k_{As_2} = \frac{n_{As_2}^s}{(n_{As_4}^s)^{\frac{1}{2}} (N^s)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

$$k_{InCl_3} = \frac{n_{InCl_3}^g n_{H_2}^s N^g}{n_{InCl}^g (n_{HCl}^g)^2} \quad (21)$$

$$k_{GaCl_3} = \frac{n_{GaCl_3}^g n_{H_2}^s N^g}{n_{GaCl}^g (n_{HCl}^g)^2} \quad (22)$$

其中 k_i 为形成各导出组元 i 的独立反应的平衡常数, n_i 为物种 i 的平衡摩尔数, N^g 和 N^s 为气相和固相(硬壳层)的总摩尔数, γ_{InAs}^s 和 γ_{GaAs}^s 为活度系数。对于该体系可写出如下的质量守恒关系式:

$$B_H = 2n_{H_2}^s + n_{HCl}^g \quad (23)$$

$$B_{Cl} = n_{HCl}^g + n_{InCl}^g + n_{GaCl}^g + 3n_{InCl_3}^g + 3n_{GaCl_3}^g \quad (24)$$

$$B_{As} = 4n_{As_4}^s + 2n_{As_2}^s + n_{InAs}^s + n_{GaAs}^s \quad (25)$$

$$B_{In} = n_{InCl}^g + n_{InCl_3}^g + n_{InAs}^s \quad (26)$$

$$B_{Ga} = n_{GaCl}^g + n_{GaCl_3}^g + n_{GaAs}^s \quad (27)$$

其中 B_H 、 B_{Cl} 、 B_{As} 、 B_{In} 、 B_{Ga} 为各元素的丰度, 它由初始输入体系的物种量确定。另外, 气相和固溶体相的总摩尔数分别为:

$$N^g = n_{H_2}^s + n_{HCl}^g + n_{As_4}^s + n_{As_2}^s + n_{GaCl}^g + n_{InCl}^g + n_{GaCl_3}^g + n_{InCl_3}^g \quad (28)$$

$$N^s = n_{InAs}^s + n_{GaAs}^s \quad (29)$$

求解(18)–(29)式的线性/非线性方程组可以得到平衡状态下气、固相各物种的摩尔数及摩尔分数。从而得到在一定温度、压力和初始浓度条件下的有关源区的全部平衡信息。由于我们研究的是常压开管系统, 因此本次计算中的压力取一个大气压。按独立组元法计算, 上述的(18)–(29)式的12个方程实际上可以简化为5个独立的方程求解^[3]。

3. 沉积区平衡状态的计算

在沉积区当反应达到平衡状态时, 体系中的主要物种与源区是一样的。按独立组元法计算, 仍选 $H_2(g)$ 、 $HCl(g)$ 、 $As_4(g)$ 、 $InCl(g)$ 、 $GaCl(g)$ 为独立组元, $InAs(s)$ 、

GaAs(s) 、 $\text{As}_2(\text{g})$ 、 $\text{InCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 为导出组元。因此具体计算方法及要求解的方程组同源区的计算是完全相同的。所不同的是,各元素的丰度 B_{H} 、 B_{Cl} 、 B_{As} 、 B_{In} 、 B_{Ga} 将由源区输入到沉积区的各物种的初始浓度确定。在沉积区的固溶体相即为沉积生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层。

在源区及沉积区的计算中各独立反应的平衡常数数值选自文献[10],见表 1。

表 1 反应平衡常数与温度关系式

反 应 方 程 式	$\log_{10}K$
$\text{InCl} + \frac{1}{4}\text{As}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{InAs} + \text{HCl}$	$-5.84 + 5.63 \times 10^3/T$
$\text{GaCl} + \frac{1}{4}\text{As}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{GaAs} + \text{HCl}$	$-4.75 + 5.50 \times 10^3/T$
$\frac{1}{2}\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{As}_2$	$3.76 - 6.67 \times 10^3/T$
$\text{InCl} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{InCl}_3 + \text{H}_2$	$-3.42 + 4.84 \times 10^3/T$
$\text{GaCl} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{GaCl}_3 + \text{H}_2$	$-6.68 + 8.61 \times 10^3/T$

三、计算结果和讨论

1. 硬壳层的组成

图 1 为计算得到的 InAs-GaAs 固溶体硬壳的组成(用 InAs 的摩尔分数 X_{InAs} 表示)与 In-Ga 合金源中 In 的比例(用 In 的摩尔分数 X_{In} 表示)间的关系曲线。由曲线看出,硬壳中 InAs 的成分随合金源中 In 的比例的增大而增加,因此实验中应准确称量 In 、 Ga 金属的重量,以保证硬壳中 InAs 的比例的准确。从曲线看出 $X_{\text{InAs}} < X_{\text{In}}$, 表明合金中 In 以 InAs 形式析出较 Ga 以 GaAs 形式析出更困难一些,因此在配制的合金中 In 的比例应高一些,通常 X_{In} 在 90% 以上。

图 2 是硬壳组成 X_{InAs} 与源区温度 T_s 的关系曲线。由图可见,随着源温的升高,硬壳中 InAs 组分有所减少。因此实验中,在吸砷及外延生长过程中应严格控制源区温度的准确和稳定,否则将影响硬壳中 InAs 的相对量,导致最终结果产生偏离。

2. 气相组成与温度的关系

图 3、图 4 分别给出源区气相组成(用各物种的气相摩尔分数 X_i 表示)与源区温度 T_s 及沉积区温度 T_d 间的关系曲线。图中曲线表明,在该体系的平衡气相中 InCl_3 、 GaCl_3 及 As_2 为次要物种,它们的浓度 X_{InCl_3} 、 X_{GaCl_3} 、 X_{As_2} 比较低,这也说明反应(16)、(17)及(15)对该体系的影响不大,为次要反应,而反应(13)、(14)将是起控制作用的主要反应。另外,无论在源区或沉积区的平衡气相中 InCl 的浓度都高于 GaCl 的浓度。这表明体系中的 In 组分比 Ga 组分更容易转移到气相,即在源区硬壳中的 InAs 组分比 GaAs 更容易被 HCl 腐蚀进入气相,在沉积区 InAs 的沉积比 GaAs 的沉积更难一些。这是由于主反应(14)的平衡常数大于(13)的平衡常数引起的。

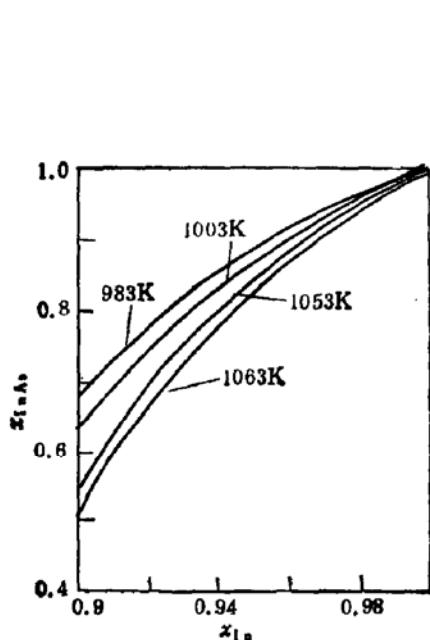


图1 硬壳组成与合金比例的关系
 $H_2 : AsCl_3 = 200:1$

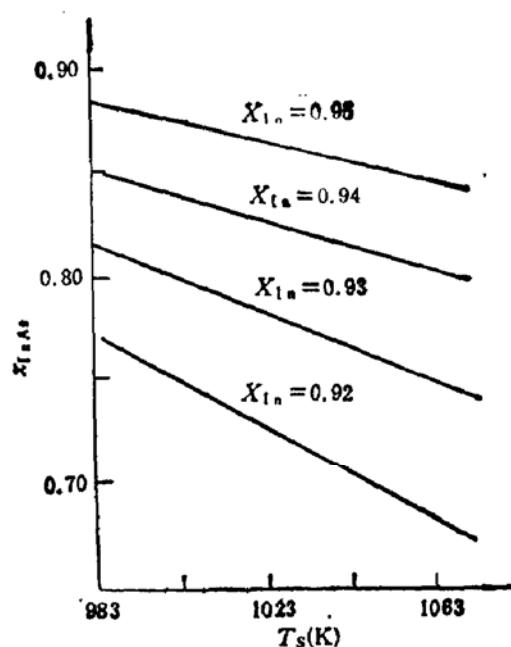


图2 硬壳组成与源温的关系
 $H_2 : AsCl_3 = 200:1$

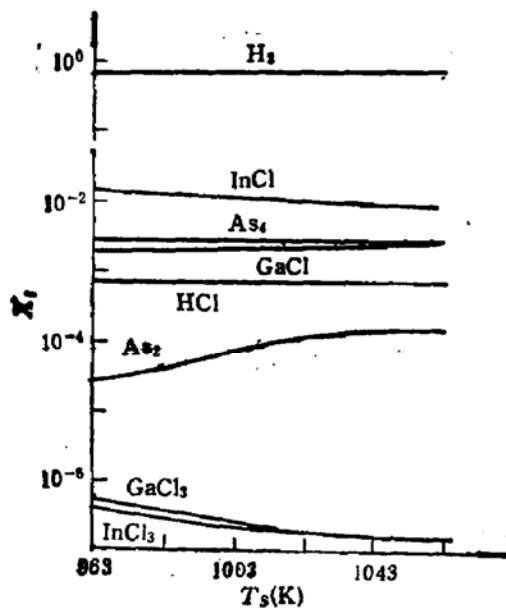


图3 源区气相组成与温度的关系
 $T_D = 857K, X_{In} = 0.92, H_2 : AsCl_3 = 200:1$

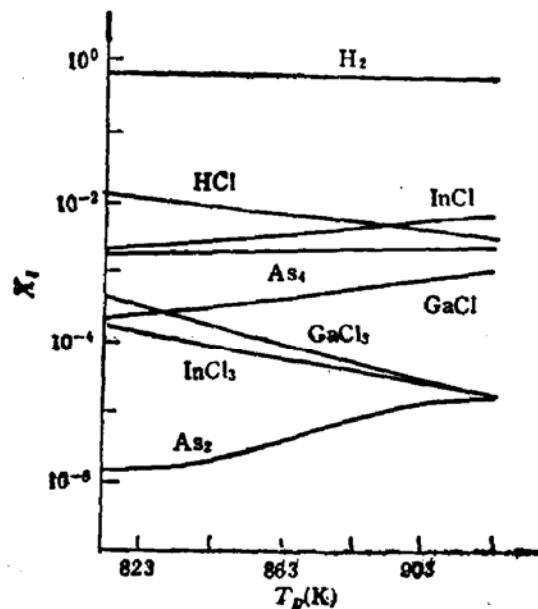


图4 沉积区气相组成与温度的关系
 $T_s = 1053K, X_{In} = 0.92, H_2 : AsCl_3 = 200:1$

3. 外延层的组成

合金法气相外延的各项工艺参数对外延层组成的影响规律问题是外延工作者最为关心的一个问题。图5为 $In_x Ga_{1-x} As$ 外延层中组分 $InAs$ 的 X 值与沉积区温度间的关系曲线。它表明当沉积区温度降低时，在沉积的外延层中 $InAs$ 组分有所增加，即降低沉积温度相对地有利于 $InAs$ 组分的沉积。图6为 X 值与源区温度的关系曲线。它呈现的规律与图5相似，即随着温度升高 X 值下降。图7为 X 值与合金源中 In 的比例间的关系曲

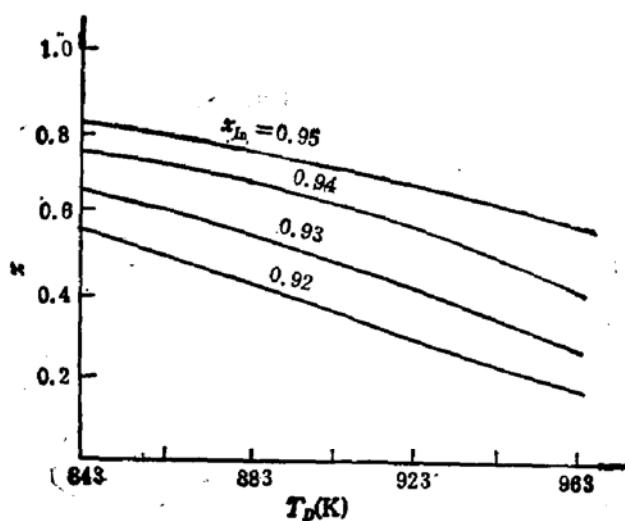


图 5 X 值与沉积区温度关系
 $T_s = 1053\text{K}$, $\text{H}_2:\text{AsCl}_3 = 200:1$

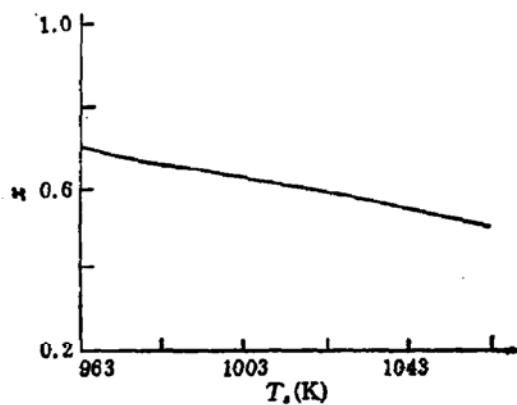


图 6 X 值与源区温度关系
 $T_D = 857\text{K}$, $x_{In} = 0.92$, $\text{H}_2:\text{AsCl}_3 = 200:1$

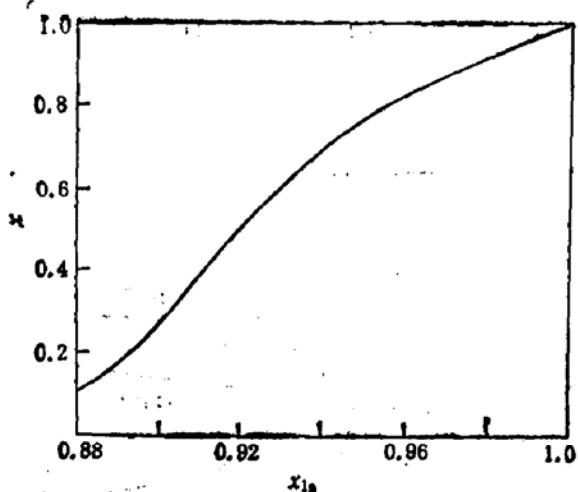


图 7 X 值与合金比例关系
 $T_s = 1053\text{K}$, $T_D = 857\text{K}$, $\text{H}_2:\text{AsCl}_3 = 200:1$

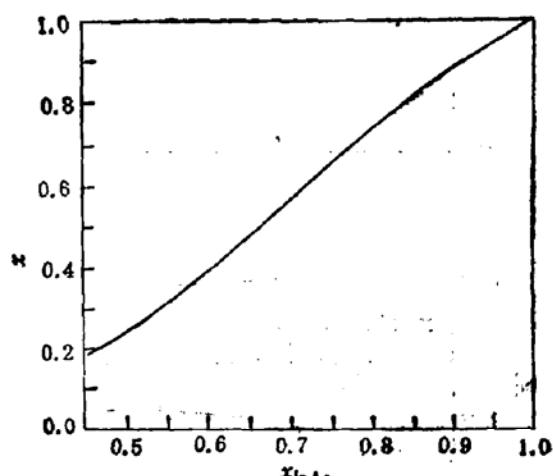


图 8 X 值与硬壳组分关系
 $T_s = 1053\text{K}$, $T_D = 857\text{K}$, $\text{H}_2:\text{AsCl}_3 = 200:1$

线。在其它条件固定时,随着 In-Ga 合金源中 In 的比例增大, X 值增大。图 8 为 X 值与硬壳组分间的关系曲线,同样随着硬壳中 InAs 比例增大, X 值增大。图 9 为 X 值与输入体系的 $\text{H}_2:\text{AsCl}_3$ 比例(摩尔比)间的关系曲线。由图可见, H_2 和 AsCl_3 的比例变化对 X 值的影响是较小的,这可能是合金法的一个很大优点。

4. 生长速率

外延层生长速率一般主要受动力学因素影响。但当体系反应温度比较高,加上衬底固相界面对反应的催化作用,致使反应速度非常快的情况下,体系将转入热力学控制为主的状态,这时可以通过热力学计算给出输入体系的源物质生成沉积物质的转化率 η (它正比于生长速率)与各项工艺参数间的关系。对于我们讨论的体系 $\eta = N/(n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{AsCl}_3}^0)$, N 为沉积 $\text{In}_{x}\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的摩尔量。图 10 给出沉积区温度与 η 的关系, η 正比于生长速率。由

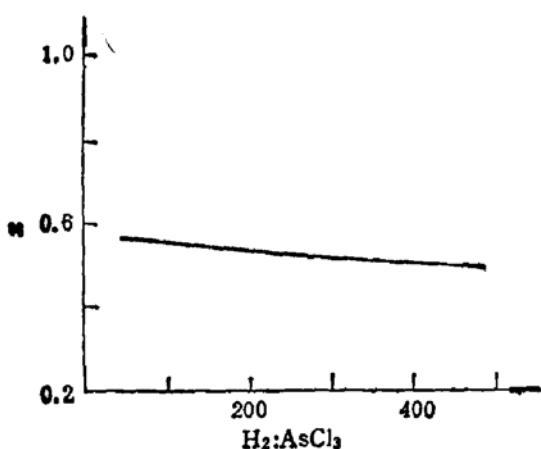


图9 X值与 $H_2:AsCl_3$ 比例关系
 $T_s = 1053K$, $T_D = 857K$, $X_{In} = 0.92$

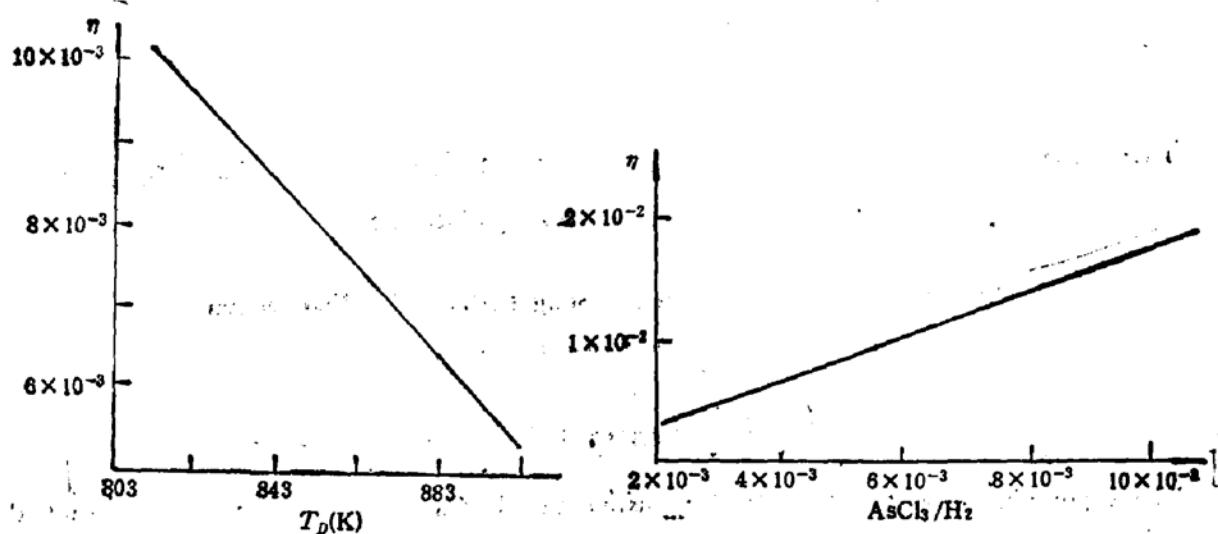


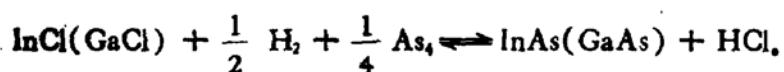
图10 沉积量与沉积区温度的关系
 $T_s = 1053K$, $X_{In} = 0.92$, $H_2:AsCl_3 = 200:1$

图11 沉积量与 $AsCl_3:H_2$ 比例的关系
 $T_s = 1053K$, $T_D = 857K$, $X_{In} = 0.92$

图可见,随着沉积温度的升高,生长速率呈线性减少。这是一般没有动力学因素限制的放热反应呈现的普遍规律。这与文献[1]给出的衬底温度与生长速率的实验曲线的高温端(热力学控制区)的变化趋势是一致的。图11为 $In_x Ga_{1-x} As$ 沉积量与 $AsCl_3$ 相对量的关系曲线,由曲线看出随着输入体系中的源物质 $AsCl_3$ 量的增加,生长速率增加,这与文献[1]给出的 $AsCl_3 + H_2$ 流量与生长速率关系的实验曲线基本相符。

四、结语

采用独立组元法对 In-Ga 合金源 $AsCl_3/H_2$ 体系的热力学计算给出了认识该体系沉积规律的有关信息。热力学计算和分析表明,控制该体系的主要反应是



影响 $In_xGa_{1-x}As$ 外延层组分稳定性的主要工艺参数为 In-Ga 合金源的比例, 源温和沉积温度, 这些工艺参数是比较容易实现严格控制的, 而气相组分 $AsCl_3$ 与 H_2 的比例对 x 值的影响不显著, 这可能是合金源汽相外延方法的一个重要优点。以上结论与有关实验研究的观测结果是一致的。

参 考 文 献

- [1] 黄善祥, 固体电子学研究与进展, No. 1, 65(1987).
- [2] H. Nagai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 1337 (1971).
- [3] S. Minagawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11, 855(1972).
- [4] V. S. Ban and Michael Ettenberg, In Proc. 4th Inter. Conf. on CVD, P. 30 (1973).
- [5] 赵慕愚, 徐宝琨, 应用化学, No. 1, 40(1983).
- [6] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (1973), Suppl. (1977).
- [7] L. Kaufman et al., CALPHAD, 5, 18(1981).
- [8] G. A. Antypas, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1393 (1970).
- [9] 孟广耀, 化学气相沉积与无机新材料, 科学出版社, 1984.
- [10] M. Yoshida and H. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1733 (1985).

Thermodynamic Study of Vapor Phase Epitaxy of $In_xGa_{1-x}As$ Using An In-Ga Alloy Source

Xu Baokun, Li Zhonghua, Song Lizhu and Zhao Muyu

(Jilin University, Changchun, 130021, China)

Abstract

The vapor phase epitaxy of $In_xGa_{1-x}As$ using an In-Ga alloy source has been studied thermodynamically. Some useful conclusions for the technology have been obtained from the calculations.

KEY WORDS: Thermodynamic calculation, Vapor phase epitaxy, Indium gallium arsenide solid solution