

MOVPE 生长 GaN 的准热力学 模型及其相图 *

段树坤

(集成光电子国家重点实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

陆大成

(半导体材料科学实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文基于准热力学平衡模型对以 TMGa 和 NH₃ 为源的 MOVPE 生长 GaN 的过程进行了分析, 并在此基础上计算了 MOVPE 生长 GaN 的相图。GaN 的 MOVPE 相图由 GaN(s) 单凝聚相区、GaN(s)+Ga(l) 双凝聚相区、表面会形成 Ga 滴和不会形成 Ga 滴的两个腐蚀区构成。本文着重讨论了生长温度、反应室压力、载气组分、NH₃ 分解率和 V/III 比对 GaN 单凝聚相区边界的影响。

PACC: 8115H, 8130D

1 引言

GaN 及其固溶体(GaInAlN)的禁带宽度覆盖了 1.9 ~ 6.2 eV 并且是直接跃迁材料, 可用于制造从可见光到紫外波段的光电器件, 诸如蓝色、绿色发光二极管, 蓝色、绿色和紫外激光器和紫外光探测器等, 此外还可用于制造耐高温、大功率的电子器件。由于 GaN 在熔点时有极高的离解压, 导致 GaN 大尺寸体单晶生长极为困难。因此在异质衬底上 GaN 的外延生长就成为研究 GaN 材料和器件的主要手段。在各种外延生长技术中, 金属有机物气相外延(MOVPE)技术已经成功地用于 GaN 基材料及器件的研究与生产中, 成为目前 III 族氮化物半导体的主要生长手段^[1]。但是 GaN 的 MOVPE, 特别是在异质衬底上生长高质量的 GaN 面临许多与一般 III-V 族和 II-VI 族材料的 MOVPE 不同的特殊问题。例如氨是 GaN 的 MOVPE 外延生长广泛使用的氮源, 在异质衬底上生长高晶体质量的 GaN 外延层要求生长温度高达 1000℃ 以上, 必须考虑到氨的分解和 GaN 材料本身离解压高所带来的问题。我们知道对于任何一种晶体生长技术, 包括 MOVPE 在内, 热力学分析均能提供有关基础研究方面的有用信息。基于热力学平衡模型的多种 III-V 族 II-VI 族化合物半导体体系的 MOVPE 相图已有报道^[2~6]。本文是我们对 III 族氮化物生长基础理论研究方面的第一篇

* 本工作为中国国家科学技术委员会和美国惠普公司“合作开展高技术研究协议”项目

段树坤 女, 1938 年生, 副研究员, 从事半导体材料和光电器件研究

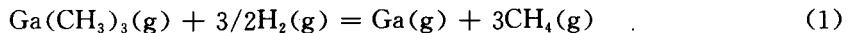
陆大成 男, 1937 年生, 研究员, 从事半导体材料科学研究

1996 年 11 月 11 日收到初稿, 1997 年 3 月 4 日收到修改稿

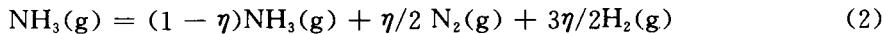
报道. 文中我们建立了 MOVPE 生长 GaN 的准热力学模型, 对以 TMGa 和 NH₃ 为源的 MOVPE 生长 GaN 过程进行了分析, 并在此基础上计算了 MOVPE 生长 GaN 的相图, 讨论了生长温度、反应室压力、载气组分、NH₃ 分解率和 V/III 比对 GaN 单凝聚相区的影响, 以求对 GaN 的 MOVPE 生长过程有更加深入的了解.

2 模型

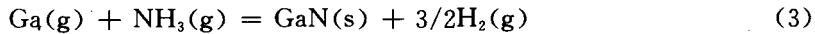
在我们以前对于 III-V 和 II-VI 族 MOVPE 热力学分析的工作基础上^[3~6], 本文对 GaN 的 MOVPE 生长进行了热力学分析. 根据 Lee 等人^[7]和 Cherng 等人^[8]的实验, 我们假设当温度高于 550℃时, 输入的 TMGa 在气-固界面附近按下式均相反应进行不可逆分解:



关于 NH₃ 的分解则情况较为复杂. 虽然热力学计算表明, 在高于 300℃的温度下大部分氨分解为 N₂ 和 H₂, 然而已知在无催化剂的情况下 NH₃ 的分解速率是很慢的, 于是在 GaN 的 MOVPE 生长室中, NH₃ 分解的过程依赖于生长条件和生长装置. 为此我们引入 η , η 为 NH₃ 的分解率, 可用下式表示:



由于 N₂ 具有很高的惰性, 我们忽略它与 Ga 生成 GaN 的反应. 在衬底表面处于亚稳的 NH₃ 与 Ga 进行化学反应生成 GaN, 其反应式为:



这些假定使本模型成为准平衡模型.

我们选择如下气体品种: Ga、NH₃、H₂、N₂、CH₄ 和惰性气体 (Inert gas). 平衡分压的计算类似于我们以前发展的方法^[3~6].

假设气体是理想的, 在生长界面附近, 基于与上述品种相关的化学反应可获得下列表达式:

$$\alpha_{\text{GaN}} P_{\text{H}_2}^{3/2} / (P_{\text{Ga}} P_{\text{NH}_3} P_{\text{tot}}) = K_1 \quad (4)$$

式中 α_{GaN} 为 GaN 的活度, 其值等于 1; P_i 为衬底附近气相中 i 组元的平衡分压; K_1 为平衡常数.

由于 NH₃ 的大量分解引起气相中分子数目的变化对分压的影响已经不可忽略, 因此对于该体系我们采用元素摩尔量(而不用分压)来分别表达 N 和 H 的守衡关系:

$$n_{\text{NH}_3}^0 = n_{\text{GaN}} + n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{N}_2} \quad (5)$$

$$n_{\text{GaN}} = n_{\text{TMG}}^0 - n_{\text{Ga}} \quad (6)$$

$$2n_{\text{H}_2}^0 + 3n_{\text{NH}_3}^0 = 2n_{\text{H}_2} + 3n_{\text{NH}_3} + n_{\text{CH}_4} \quad (7)$$

式中 n_i^0 和 n_i 分别表示输入的和衬底附近气相中的 i 组元的摩尔分数. 气相各品种的分压用下式得到:

$$P_i = P_{\text{tot}}(n_i/n_{\text{tot}}) \quad (8)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{Ga}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{IG}} \quad (9)$$

式中 n_{tot} 表示气相中总的摩尔分数.

反应室总压力 (P_{tot}) 可表示为:

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{Ga}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{IG}} \quad (10)$$

式中 P_{IG} 为惰性气体分压; $P_{\text{CH}_4} = 3P_{\text{TMG}}^0$, 其中 P_{TMG}^0 为输入的 TMGa 的初始分压.

利用上述(4)~(8)非线性方程组, 可以计算出衬底上方平衡 Ga 的分压. 在用 V/III 比 (R) 和 TMG 输入分压表示的相图中, GaN 单相区由下列曲线(面)限定:

1. 当平衡 Ga 分压与该温度下饱和了氮的金属 Ga 的蒸汽压(P_{Ga}^{M})相等时, 即

$$P_{\text{Ga}} = P_{\text{Ga}}^{\text{M}} \quad (11)$$

金属 Ga 液滴可能与 GaN(s) 在生长表面共存, 得到 GaN(s) 单凝聚相区与 GaN(s) + GaN(l) 双凝聚相共存相区的边界. 由于氮在金属 Ga 中的溶解度极小, 在计算中我们假设 P_{Ga}^{M} 等于金属 Ga 的蒸汽压, P_{Ga}^{M} .

2. 当平衡时气相中 n_{Ga} 等于 n_{TMG}^0 时, 即

$$n_{\text{Ga}} = n_{\text{TMG}}^0 \quad (12)$$

GaN 的生长速度为零, 得到 GaN(s) 单凝聚相区与腐蚀区的边界.

3. 最大 V/III 比边界,

$$P_{\text{TMG}}^0 = P_{\text{tot}} / (R_{\text{max}} + 1) \quad (13)$$

式中 $R = n_{\text{NH}_3}^0 / n_{\text{TMG}}^0$ 为输入的 V/III 比.

在上述限制条件和给定的生长条件下(如温度、反应室压力和惰性气体分压等), 求解出 P_{TMG}^0 和 V/III 比的关系即得到 GaN 的 MOVPE 相图. 本文主要研究 GaN(s) 单凝聚相区的边界, 因为仅在此相区内才有可能生长出高质量的外延层.

3 结果和讨论

图 1 示出衬底温度为 1050°C, 反应室压力为 1atm 时, 以 H₂ 为载气 GaN 上方的各种气体品种的平衡分压与输入 V/III 比之间的关系. 并假定氨气不分解. 其中 TMGa 的输入分压(P_{TMG}^0)保持常数, 在图中用虚线表示. 金属 Ga 的蒸汽压 P_{Ga}^{M} 用点线表示. 可以看出气相中 Ga 的平衡分压, P_{Ga} , 随着 V/III 比的增加而减少. 由于 MOVPE 沉积的驱动力可以表示为: $\Delta P = P_{\text{Ga}}^0 - P_{\text{Ga}}$, 不难看出生长速度随着 V/III 比的提高而增加. 当 V/III 较小时平衡 Ga 分压可以等于甚至大于该温度下金属 Ga 的饱和蒸汽压, 过饱和的 Ga 蒸汽将造成在生长表面出现 Ga 滴. V/III 比的进一步下降会导致平衡 Ga 分压等于甚至大于 P_{TMG}^0 , 换言之在这种情况下 GaN 不但不会生长而且已经存在的 GaN 还会被腐蚀. 在本文的模型中未考虑 Ga 滴的影响, 因此在可能出现 Ga 滴的情况下尚不能准确给出生长-腐蚀边界. 然而这个缺点不影响准确确定我们最感兴趣的 GaN 的单相区边界, 因为在单相区边界线上没有 Ga 滴出现.

图 2 示出在 1050°C, 1atm. 下以 H₂ 为载气、忽略 NH₃ 分解的情况下 MOVPE 生长 GaN 的相图. 图中右上角的粗实线为根据式(12) 做出的 GaN(s) 单相区上边界线, 超过此线的右边无意义. 细实线为 GaN(s) 单相区和 GaN(s) +

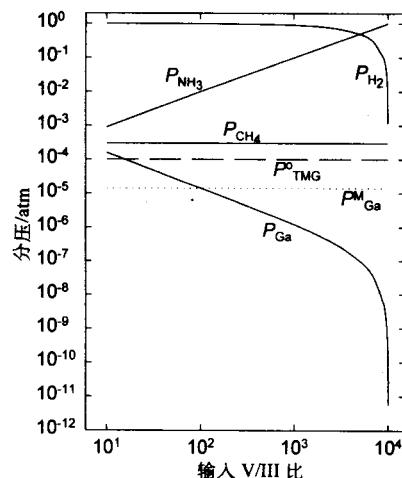


图 1 GaN 上方的各种气体品种的平衡分压与输入 V/III 比之间的关系

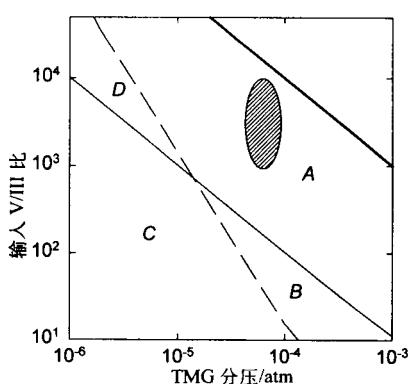


图 2 MOVPE 生长 GaN 的相图

GaN(l) 两相区的边界线. 点线为 GaN(s) 和 GaN 腐蚀区的分界线. 换言之, 此相图可以分为四个区域: A 区为 GaN(s) 单相区, 适于 MOVPE 生长区. B 区为 GaN(s) + GaN(l) 两相区, 即 GaN 与 Ga 滴同时淀积的区域. C 区为 GaN 腐蚀区, 但腐蚀后在表面上遗留 Ga 滴. D 区为 GaN(s) 腐蚀区, 由于温度更高 Ga 分压低因此腐蚀后表面不遗留 Ga 滴. 在已知的 II-VI 族和 III-V 族磷、砷、锑化合物及其固溶体的相图中, 尚未发现腐蚀区. GaN 相图中的腐蚀区的出现说明在 MOVPE 的环境下可能发生 GaN 的升华. 图中阴影区示出了在文献[10]中生长 GaN 所用的实验条件范围, 可以看出 GaN 的生长条件是处在 GaN 单凝聚相区中.

图 3 示出载气组分对 GaN(s) 单相区边界的影响, 为清晰起见图中仅示出 GaN(s) 单相区边界, 即图 2 中的 A 区边界. 该区域的上边界为限制线. 下边界为与 B 和 D 区的交界线, 即分别由腐蚀线和镓滴生成线所限定. 我们定义 F 为氢气与惰性气体混合载气中氢气所占分数, 即 $F = P_{H_2}^0 / (P_{H_2}^0 + P_{IG}^0)$. 可以看出随着 F 值的减小, 即混合载气中惰性气体或氮分压的增加, GaN(s) 单相区变大. 换言之, 当用氢气和惰性气体或氮气混合载气生长 GaN 时, V/III 比的选择范围加宽. 由式(4)不难理解载气组分的这种影响. 使用混合载气取代氢气, 会造成平衡氢分压的下降, 使反应式(4)向生成 GaN 的方向移动.

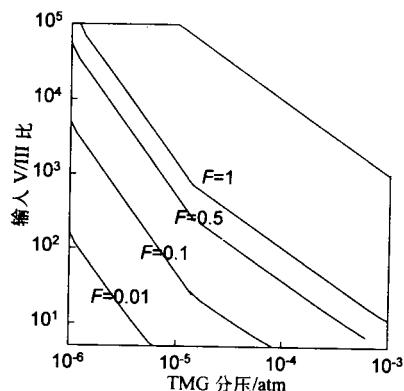


图 3 载气组分对 MOVPE 生长 GaN
相图中 GaN(s) 单相区边界的影响
衬底温度为 1050°C、反应室压力
为 1atm 并忽略 NH₃ 分解的情况.

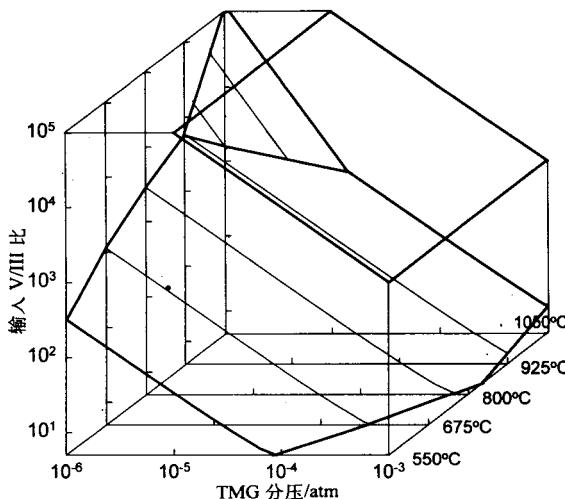


图 4 GaN MOVPE 生长的多温相图

图 4 为 GaN MOVPE 生长的多温相图, 示出了外延生长中最重要的因素生长温度的影响(反应室压力为 1atm、以 H₂ 为载气并忽略 NH₃ 分解). 图中也仅示出 GaN(s) 单相区边界, 该区域的上边界为限制面(由粗实线围成的平行四边形的平面), 下边界分别由腐蚀面 D(由粗实线围成的似呈三角形的曲面) 和镓滴生成面 B(由粗实线围成的似呈六边形的曲面) 限定. 换言之, 此相图的等温截面给出的单相区就是图 2 中的 A 区. 因为 GaN(s) 单相区和 GaN(s) + GaN(l) 两相区之间的边界线和

GaN(s)和GaN腐蚀区之间的分界线都因为温度的升高而向左移, GaN(s)单相区随着生长温度的增加而变小。这是因为式(4)的平衡常数随温度的升高而降低。从图4可以得知当选择较高生长温度以改善晶体质量时, 必须同时使用较高的输入V/III比。

图5示出NH₃分解的影响。图中示出在两种输入TMG摩尔流量下, 出现镓滴的V/III比随着NH₃分解率(η)的增加而增加。NH₃的分解使GaN(s)单相区变小。由式(4)不难理解NH₃分解的这种影响。值得注意的是当NH₃分解率小于0.3时, GaN(s)单相区范围减小并不严重。由于NH₃分解的过程是动力学过程, NH₃分解率(η)与反应温度, 反应室压力, 总气体流速, 反应室内气体流动花样以及载气的性质等因素有关。反应温度升高时NH₃分解率会增大, 然而反应温度的选择主要由GaN的晶体质量来决定, 通常在1000℃以上。为了减少NH₃分解率, 可以采取以下措施: 降低反应室压力; 提高总气体流速; 优化反应室设计以消除反应室内的涡流; 以及采用含有热导小的氮气的混合载气。这些措施将缩短NH₃在高温区的停留时间, 增大衬底附近气相的温度梯度, 从而降低NH₃的分解。

我们也计算了反应室压力的影响, 见图6。随着反应室压力的减小, GaN(s)单相区变大。这可以归因于反应室压力的降低。

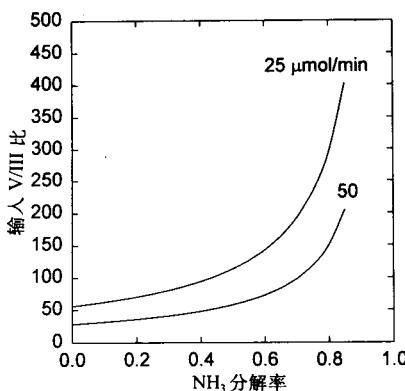


图5 NH₃分解率对 MOVPE 生长 GaN 相图中
GaN(s)单相区边界的影响
衬底温度为 1050℃、反应室压力
为 1atm、以 H₂ 为载气。

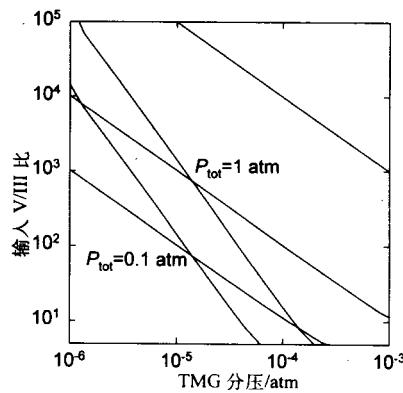


图6 反应室压力对 MOVPE 生长 GaN 相图中
GaN(s)单相区边界的影响
衬底温度为 1050℃、以 H₂ 为载气
并忽略 NH₃ 分解的情况。

4 结论

本文基于准热力学平衡模型对以TMGa和NH₃为原材料的MOVPE生长GaN的过程进行了热力学分析, 并计算了MOVPE生长GaN的相图。在衬底表面处于亚稳状态的NH₃与Ga进行化学反应生成GaN。GaN的MOVPE相图由GaN(s)单凝聚相区、GaN(s)+Ga(l)双凝聚相区、表面会形成Ga滴和不会Ga滴的两个腐蚀区构成。该相图中出现腐蚀区和最大V/III比限制线是其特点。由于GaN外延生长仅能在GaN(s)单凝聚相区中进行, 重点讨论了生长温度、反应室压力、载气组分、NH₃分解率和V/III比对GaN生长的影响。指出GaN(s)单凝聚相区范围随生长温度、反应室压力、载气中氢分压和NH₃分解率的

下降而扩展。当选择较高生长温度以改善晶体质量时，必须同时使用较高的输入 V/III 比。

致谢 作者感谢 A. Koukitu 教授提供的有用信息。

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. S. Enoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 1687.
- [2] G. S. Strinfellow, *Organometallic Vapor Epitaxy: Theory and Practice* (Academic Press, San Diego, CA, 1989) ch. 3, p. 84.
- [3] D-C Lu, X. Liu, D-Wang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1992, **124**: 383.
- [4] D-C Lu, *J. Cryst. Growth*, 1993, **129**: 629.
- [5] 段树坤, 陆大成, *半导体学报*, 1996, **17**: 401.
- [6] S-K Duan and D-C Lu, *J. Cryst. Growth*, 1997, **170**: 514.
- [7] P. W. Lee, T. R. Omstead, D. R. McKenna *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1987, **85**: 165.
- [8] M. J. Cherng, H. R. Jen, C. A. Larsen *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1986, **77**: 408.
- [9] R. E. Honing and D. A. Kramer, *RCA Rev*, 1996, **30**: 285.
- [10] D-C Lu, D. Wang, X. Wang *et al.*, *Materials Sci. and Eng.*, 1995, **B29**: 58.

Thermodynamic Modeling and Phase Diagram for the MOVPE Growth of GaN

Duan Shukun

(*National Integrated Optoelectronics Laboratory, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Lu Dacheng

(*Laboratory of Semiconductor Materials of Sciences, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 11 November 1996, revised manuscript received 4 March 1997

Abstract A thermodynamic analysis based on quize-thermodynamic equilibrium to be established at the solid-vapor interface of GaN grown by MOVPE has been proposed. Phase diagrams for MOVPE growth of GaN using TMGa and NH₃ have also been proposed. The phase diagram is divided into four phases regions: the region for single condensed phase of GaN, the region for double condensed phase of GaN (s) + Ga(l), the etching region with Ga droplets and the etching region without Ga droplets. The effect of growth temperature, reactor pressure, content of mixture carrier gas, decomposition ratio of NH₃ and V/III ratio on the MOVPE growth of GaN has been studied.

PACC: 8115H, 8130D