

MOVPE 法生长 AlGaAs 过程中 Al 分配系数的动力学研究

公延宁 莫金玑 余海生 夏冠群

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

摘要 从固态组分控制方面, 对 AlGaAs 的常压金属有机物气相外延(AP-MOVPE)生长技术进行了研究。首先, 在假定体系中所涉及气体为理想气体的前提下, 经理论推导, 给出了 AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中控制参数和 Al 在固、气相间的分配系数 k_{Al} 之间的关系式。之后, 依据该关系式分析实验数据, 并对 k_{Al} 的动力学行为规律进行了研究。结果表明, k_{Al} 值大小与 AlAs 和 GaAs 的生长效率(单位 IIIA 族原子输入量下材料的生长速率)之比 K 的大小有关: k_{Al} 随 K 的增加而增大; 当 $K > 1$ 时, $k_{Al} > 1$, 当 $K < 1$ 时, $k_{Al} < 1$, 实际情况以前者居多; 只有当 $K = 1$ 时才 $k_{Al} = 1$ 。此外, 生成 GaAs 和 AlAs 的表观反应活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 的不同会导致 K , 进而 k_{Al} 随生长温度发生变化: 当 $E_{a1} > E_{a2}$ 时, k_{Al} 随生长温度的升高而减小, 当 $E_{a1} < E_{a2}$ 时, k_{Al} 随生长温度的升高而增大, 论文得到的结果属后种; 只有当 $E_{a1} = E_{a2}$ 时, k_{Al} 才不随生长温度发生变化。再者, k_{Al} 还会随 Al 在气相 IIIA 族原子中的原子百分含量 x_{Al}^V 的增加而减小。

关键词: AlGaAs, 金属有机物气相外延, Al 的分配系数, 动力学

PACC: 7280E, 8115H, 6470H, 8220

文章编号: 0253-4177(2000)02-0137-05

Kinetic Study of Al Distribution Coefficient in MOVPE Growth of AlGaAs

GONG Yan-ning, MO Jin-ji, YU Hai-sheng and XIA Guan-qun

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Received 31 January 1999, revised manuscript received 11 June 1999

Abstract The relation between control parameters and the Al solid-vapor distribution coefficient k_{Al} is deduced for the atmospheric pressure MOVPE (AP-MOVPE) growth of AlGaAs and based on this relation the data from AP-MOVPE growth of AlGaAs are analyzed. Then the kinetic characteristics of k_{Al} in the

公延宁 女, 1969 年生, 1996 年获硕士学位, 现在中国科学院上海冶金研究所攻读半导体材料博士学位。

莫金玑 女, 1937 年生, 副研究员, 现从事半导体材料生长的研究。

夏冠群 男, 1941 年生, 研究员, 博士生导师, 现从事半导体物理与半导体器件物理的研究。

1999-01-31 收到, 1999-06-11 定稿

AP-MOVPE growth of AlGaAs are studied. The ratio of growth efficiency of AlAs relative to GaAs, denoted by K , determines the value of k_{Al} . k_{Al} increases with increasing K . $k_{\text{Al}} > 1$ when $K > 1$, and $k_{\text{Al}} < 1$ when $K < 1$, and the former one as the usual case. $k_{\text{Al}} = 1$ only when $K = 1$. In addition, the change of K with growth temperature T , due to the difference between the apparent activation energies $E_{\text{a}1}$ and $E_{\text{a}2}$ respectively for the formation of GaAs and AlAs, can result in the change of k_{Al} with T . k_{Al} decreases with increasing T when $E_{\text{a}1} > E_{\text{a}2}$, and k_{Al} increases with increasing T when $E_{\text{a}1} < E_{\text{a}2}$. The latter one is the case in this work. Only when $E_{\text{a}1} = E_{\text{a}2}$ does k_{Al} not change with T . Furthermore, k_{Al} can also decrease with increasing x_{Al}^{V} , the Al mole fraction in the group-III A atoms in vapor.

Key Words: AlGaAs, MOVPE, Al Distribution Coefficient, Kinetics

PACC: 7280E, 8115H, 6470H, 8220

Article ID: 0253-4177(2000)02-0137-05

1 引言

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 是 III-V 族化合物半导体 AlAs 和 GaAs 按不同比例组成的连续固溶体, 其性质随 Al 在固相 IIIA 族原子中的原子百分含量 x 而变. 如何选择生长条件, 以获得所需的固态组分含量 x , 是材料生长中必须考虑的问题. AlGaAs 常用的制备方法有液相外延(LPE)、分子束外延(MBE) 和金属有机物气相外延(MOVPE). 当采用 MOVPE 方法时, 生长控制参数与 Al 在固、气相间的分配系数 k_{Al} (即 x 与 Al 在气相 IIIA 族原子中的原子百分含量 x_{Al}^{V} 的比值)之间的关系对在生长中确定合适的控制参数, 以获得具有所需 x 值的 AlGaAs 材料, 有很大的指导作用. 然而, 以前的文献尚未对该关系作过报道. 此外, 有研究者对 Al-GaAs MOVPE 生长中的固态组分控制进行过生长控制参数的简易计算, 但他们的推导中存在不严谨之处^[1].

为此, 本文基于常压 MOVPE(AP-MOVPE) 系统, 对 AlGaAs 生长过程中控制参数与 k_{Al} 之间的关系进行了理论推导, 并据此对 AP-MOVPE 系统中的 AlGaAs 生长数据进行了分析. 结果表明, 本文所得 k_{Al} 值几乎全部大于 1, 且随生长温度的升高而有所增大. 经文献调研可知, 虽然由热力学研究得出 k_{Al} 值接近 1^[2], 但多数实验报道结果表明 $k_{\text{Al}} > 1$ ^[3~5], 少数 $k_{\text{Al}} < 1$ ^[6]. 此外, 尚未见到关于 k_{Al} 随生长温度变化规律研究的报道. 可见, k_{Al} 的动力学行为与热力学研究结果有所偏离, 以往对 k_{Al} 的考察多侧重于热力学角度, 而对与实际生长紧密相关的 k_{Al} 的动力学特点研究重视不够. 由此, 本文又对 k_{Al} 在 AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中的动力学行为进行了深入的研究.

2 对生长控制参数与 k_{Al} 之间关系的推导

在 AP-MOVPE 生长中, 常用的控制参数为 Ga 源(通常为 TMGa) 和 Al 源(通常为 TMAl) 的源温 T_{Ga} 和 $T_{\text{Al}}(\text{K})$, 以及流经 Ga 源和 Al 源的载气(通常为 H₂ 气)的质量流量 F_{H}^{Ga} 和 F_{H}^{Al} (以标准 cm³/min, 即 sccm 为单位). 在假定体系中所涉及气体为理想气体的前提下, 经理论推导, AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中控制参数与 k_{Al} 之间的关系为

$$k_{\text{Al}} = \frac{x}{x_{\text{Al}}^{\text{V}}} = x \left[1 + \frac{nF_{\text{H}}^{\text{Ga}}P_{\text{Ga}}}{mF_{\text{H}}^{\text{Al}}P_{\text{Al}}} \right] \quad (1)$$

其中 m 和 n 分别为源瓶内气相中每分子 Al 源和 Ga 源所含有的 Al 原子数和 Ga 原子数, P_{Al} 和 P_{Ga} (atm) 分别为 Al 源和 Ga 源与各自的设定温度 T_{Al} 和 T_{Ga} 对应的蒸气压. 式(1) 中流经 Al 源和 Ga 源的 H₂ 气的质量流量 F_{H}^{Al} 和 F_{H}^{Ga} 亦可通过分别除以 22400 cm³/mol 而转化为摩尔流量(mol/min). 因实际体系中对气体流量的控制一般采用的是质量流量控制计(MFC), 故本文中倾向于采用质量流量 sccm 作单位.

当分别采用 TMAl 和 TMGa 作为 Al 源和 Ga 源时, 式(1)可改写为

$$k_{\text{Al}} = \frac{x}{x_{\text{Al}}^{\text{V}}} = x \left[1 + \frac{F_{\text{H}}^{\text{TMGa}} P_{\text{TMGa}}}{2 F_{\text{H}}^{\text{(TMAl)}}_2 P_{\text{(TMAl)}_2}} \right] \quad (2)$$

其中, 因 TMAl 在鼓泡瓶内气相中是以二聚体形式 $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$ 或 $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$ 存在的^[7], 故需在相应的流量前乘以系数 2.

公式(1)和(2)给出 AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中控制参数和 x 值与 k_{Al} 之间的关系。它们对分析实验数据, 从而确定 k_{Al} 的变化规律提供了定量依据。在已确定 k_{Al} 变化规律的条件下, 即可通过这两个公式来确定合适的生长控制参数, 以得到具有所需 x 值的 AlGaAs 材料。

3 实验方法

AlGaAs 材料的外延生长是在自制水平常压 MOVPE 装置上进行的。反应室由石英制成, 内管为矩形, 基座为高纯石墨, 上加有石英垫片, 采用高频加热, 并采用循环水冷却反应室壁。源材料为金属有机化合物 TMGa 和 TMAl, 以及用 H₂ 稀释的 10% AsH₃, 均为进口电子纯级。载气为高纯 H₂, 经两串接钯膜氢气净化器纯化后通入系统管路。外延衬底为掺 Si n-GaAs 单晶, 系由水平布氏法(HB)制得, 晶向为 <100> 偏 <110> 2~3°。外延生长温度为 700~750°C, V/III 比为 20~60。 x 值系采用 X 射线双晶衍射仪(DCXRD)测得。

采用公式(2)对由 AP-MOVPE 系统得到的 AlGaAs 生长实验数据进行分析, 计算出 x_{Al}^{V} 和 k_{Al} 值。式中 x 取 DCXRD 测量值, $F_{\text{H}}^{\text{TMGa}}$ 和 $F_{\text{H}}^{\text{(TMAl)}_2}$ 取操作时的实验控制参数, P_{TMGa} 和 $P_{\text{(TMAl)}_2}$ 可在假定鼓泡瓶内液态源与其上方气相中的源气处于平衡状态的条件下, 根据 Ga 源和 Al 源的温度 T_{Ga} 和 T_{Al} , 由饱和蒸气压曲线查得。本文的 P_{TMGa} 和 $P_{\text{(TMAl)}_2}$ 系由表征 TMGa 和 TMAl 饱和蒸气压曲线的近似公式(3)和(4)^[8]求得

$$\log P_{\text{TMGa}} = 5.189 - \frac{1703}{T_{\text{Ga}}} \quad (3)$$

$$\log P_{\text{(TMAl)}_2} = 5.343 - \frac{2134.8}{T_{\text{Al}}} \quad (4)$$

4 结果与讨论

图 1 中数据点给出 AlGaAs 外延层中 Al 组分含量 x 随气相 IIIA 族元素中 Al 组分含量 x_{Al}^{V} 的变化。可看出, k_{Al} 几乎均大于 1, 且随生长温度升高, k_{Al} 值有所增大。这与简单热力学模型^[2]通常给出的 $k_{\text{Al}} \approx 1$ 有所不同。

该现象可通过研究 AlGaAs 的 AP-MOVPE 生长动力学给予解释。III-V 族半导体材料的 MOVPE 生长通常是在 VA 族源大大过量的条件下进行的, 生长速率与 VA 族源流量无关。故 GaAs 和 AlAs 的生长速率可分别表示为

$$R_{\text{GaAs}} = \alpha F_{\text{TMGa}} = A_1 \exp \left[- \frac{E_{\text{a1}}}{RT} \right] F_{\text{TMGa}} \quad (5)$$

和

$$R_{\text{AlAs}} = 2\beta F_{\text{(TMAl)}_2} = 2A_2 \exp \left[- \frac{E_{\text{a2}}}{RT} \right] F_{\text{(TMAl)}_2} \quad (6)$$

其中 F_{TMGa} 和 $F_{\text{(TMAl)}_2}$ (sccm) 分别为被 H₂ 气载带的 TM-Ga 和 TMAl 的质量流量; α 和 β 分别为 GaAs 和 AlAs 的生长效率(即单位 IIIA 族原子输入量下材料的生长速度);

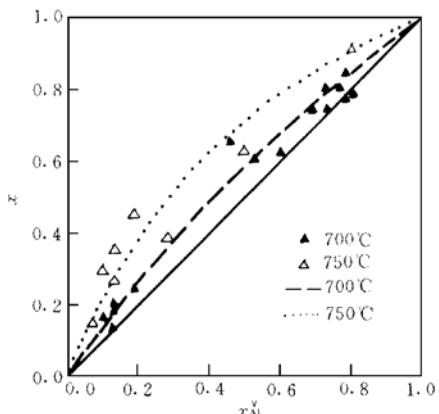


图 1 AlGaAs 外延层中 Al 组分含量 x 随气相 IIIA 族元素中 Al 组分含量 x_{Al}^{V} 的变化

(图中曲线系根据式(8), 由 $K_{700\text{C}} = 1.41$ 和

$K_{750\text{C}} = 2.50$ 计算而得)

FIG. 1 Constituent x in AlGaAs Epitaxy

Laver Versus x_{Al}^{V} in Vapor IIIA Element

(Curve is Calculated from Eq. (8) assuming

$K_{700\text{C}} = 1.41$ and $K_{750\text{C}} = 2.50$.)

A_1 和 A_2 为指数前因子; E_{a1} 和 E_{a2} 分别为生成 GaAs 和 AlAs 的表观反应活化能; T 为生长温度. 若假定 Al-GaAs 的生长速率 R_{AlGaAs} 为 GaAs 和 AlAs 的生长速率 R_{GaAs} 和 R_{AlAs} 之和, 且设 $\beta/\alpha = K, A_2/A_1 = A$, 则

$$K = A \exp \left[\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} \right] \quad (7)$$

且

$$x = \frac{R_{AlAs}}{R_{GaAs} + R_{AlAs}} = \frac{K_{Al}^V}{1 + (K - 1)x_{Al}^V} \quad (8)$$

由式(7)可知, T 对 K 有影响, 且该影响与 E_{a1} 和 E_{a2} 的相对大小有关: 已知 A 为正值, 当 $E_{a1} > E_{a2}$ 时, K 随 T 的升高而减小; 当 $E_{a1} < E_{a2}$ 时, K 随 T 的升高而增大; 只有当 $E_{a1} = E_{a2}$ 时, K 才不随 T 发生变化.

将试验数据代入式(8)或下列它的任意三个变形式

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{K} \frac{F_{TMGa}}{2F_{(TMAI)_2}} + 1 \quad (9)$$

$$k_{Al} = \frac{K}{1 + (K - 1)x_{Al}^V} \quad (10)$$

和

$$K = \frac{x}{1 - x} / \frac{x_{Al}^V}{1 - x_{Al}^V} \quad (11)$$

中, 均可求得 K 值. 图 2 给出根据式(11)得出的结果. 由图 2 中直线斜率可求出 700°C 和 750°C 时的 K 值分别为 1.41 和 2.50. 将所得 K 值分别代入式(8), 即可得图 1 中曲线. 可见, K 值大于 1, 且和 k_{Al} 一样, 随 T 的升高而增大.

k_{Al} 与 K 间的关系可由式(10)给予说明. 由式(10)可看出: 在 x_{Al}^V 一定的条件下, 除 $x_{Al}^V = 0$ 和 1 外, 只有当 $K = 1$ 时, $k_{Al} = 1$; k_{Al} 随 K 的增加而增大, 且当 $K > 1$ 时, $k_{Al} > 1$, 当 $K < 1$ 时, $k_{Al} < 1$. 即 k_{Al} 很大程度上是由 AlAs 相对于 GaAs 的生长效率 K 决定的. 通常情况下, $K > 1^{[5, 9, 10]}$, 故 k_{Al} 通常也大于 $1^{[3-5]}$. 进而可推知, 由 E_{a1} 和 E_{a2} 的不同而导致的 T 对 K 的影响, 也会使 k_{Al} 随 T 发生相应的变化, 即当 $E_{a1} > E_{a2}$ 时, k_{Al} 随 T 的升高而减小; 当 $E_{a1} < E_{a2}$ 时, k_{Al} 随 T 的升高而增大; 只有当 $E_{a1} = E_{a2}$ 时, k_{Al} 才不随 T 发生变化. 通常情况下, $E_{a1} < E_{a2}^{[11]}$, 故 K 和 k_{Al} 通常随 T 的升高而增大. 这与在假定 GaAs 和 AlAs 生长效率相等的条件下得到的热力学结果 $k_{Al} \approx 1^{[2]}$ 有所不同.

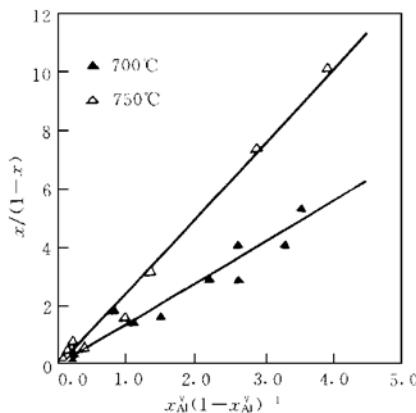


图 2 AlAs 和 GaAs 的固态组分比 $x/(1-x)$ 随 TMAl 和 TMGa 的气态组分比 $x_{Al}^V/(1-x_{Al}^V)$ 的变化

FIG. 2 Constituent Ratio $x/(1-x)$ Between Solid State AlAs and GaAs Versus $x_{Al}^V/(1-x_{Al}^V)$ Between Vapor State TMAl and TMGa

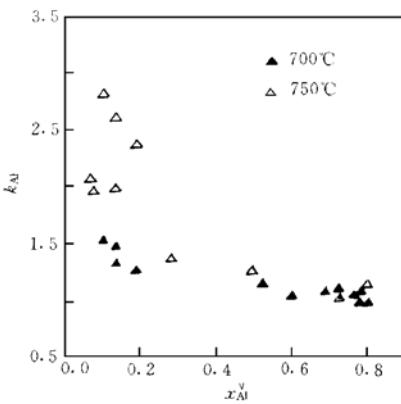


图 3 Al 分配系数 k_{Al} 随 Al 在气相 IIIA 族原子中的原子百分含量 x_{Al}^V 的变化

FIG. 3 Al Distribution Coefficient k_{Al} Versus Al Atom Pen Cent Constituent in Vapor Phase IIIA Atoms

由式(10)还可进一步推知,在 K 值一定的条件下——即根据式(7),在生长温度一定的条件下—— k_{Al} 将随 x_{Al}^V 的升高而下降。由图 3 可知,该推论与实验结果亦能很好吻合。

5 结论

本文推导了 AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中控制参数与 Al 在固、气相间的分配系数 k_{Al} 之间的关系,并据此对实验数据进行了分析。结果表明,与通常简单热力学模型预言的 $k_{Al} \approx 1$ 有所不同,实际所得 k_{Al} 几乎均大于 1,且随生长温度升高而有所上升。为此,本文从动力学角度,对 AlGaAs AP-MOVPE 生长过程中的 k_{Al} 进行了研究。研究认为, GaAs 和 AlAs 的生长效率未必相等,且 k_{Al} 值很大程度上是由 AlAs 相对于 GaAs 的生长效率 K 决定的: k_{Al} 随 K 的增加而增大;当 $K > 1$ 时, $k_{Al} > 1$, 当 $K < 1$ 时, $k_{Al} < 1$, 实际情况以前者居多;只有当 $K = 1$ 时才 $k_{Al} = 1$ 。此外,生成 GaAs 和 AlAs 的表观反应活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 的不同会导致 K ,进而 k_{Al} 随生长温度发生变化:当 $E_{a1} > E_{a2}$ 时, k_{Al} 随生长温度的升高而减小,当 $E_{a1} < E_{a2}$ 时, k_{Al} 随生长温度的升高而增大,本文得到的结果属后种;只有当 $E_{a1} = E_{a2}$ 时, k_{Al} 才不随生长温度发生变化。再者, k_{Al} 还会随 x_{Al}^V 的升高而减小。

致谢 作者感谢姜小龙老师在 X 射线双晶衍射测量方面给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 傅竹西,林碧霞,光子学报,1995, **24**(Z3): 26~ 29[Fu Zhuxi and Lin Bixia, Acta Photonica Sinica, 1995, **24**(Z3): 26~ 29 (in Chinese)].
- [2] G. B. Stringfellow, J. Crystal Growth, 1983, **62**: 225~ 229.
- [3] M. J. Ludowise and W. T. Dietze, J. Electron. Mater., 1982, **11**(1): 59~ 73.
- [4] Jianxun Hu and Ruiwu Peng, J. Crystal Growth, 1995, **151**: 26~ 30.
- [5] V. Aebi, C. B. Cooper III, R. L. Moon and R. R. Saxena, J. Crystal Growth, 1981, **55**: 517~ 525.
- [6] Moo Sung Kim and Suk-ki Min, The ternary (Ga-In-Al) melt incorporated effects on the AlGaAs growth by MOCVD, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79: Ch. 3, p. 127~ 132.
- [7] 梁述尧,元素有机化合物,北京:科学出版社,1989, p. 46[Liang Shurao, Elementary Organic Compounds, Science Press, Beijing China, 1989, p. 46(in Chinese)].
- [8] D. W. Kisker and T. F. Kuech, Handbook of Crystal Growth, Elsevier, The Netherlands, 1994, Vol. 3, p. 109.
- [9] M. Mizuta, T. Iwamoto, F. Moriyama, S. Sawata and H. Kukimoto, J. Crystal Growth, 1984, **68**: 142~ 147.
- [10] J. J. Coleman, P. D. Dapkus, D. E. Thompson and D. R. Clarke, J. Crystal Growth, 1981, **55**: 207~ 212.
- [11] T. Soga, Y. Takahashi, S. Sakai and M. Umeno, J. Crystal Growth, 1984, **68**: 169~ 175.