

# 非平面 InP 液相外延生长的理论与实验

李 洵 陈根祥 简水生

(北方交通大学光波技术研究所 北京 100044)

**摘要** 本文对用液相外延技术制作半导体激光器时所遇到的非平面 InP 固-液相界及在不同平面上满足不同的界面反应速度情况做了严格的理论分析,它可以对实际非平面 InP 生长所遇到的各种情况给出准确的解释.此外,对理论结果进行了数值模拟计算,对界面反应速度作适当拟合之后,得到了与实验一致的结果,从而验证了理论的正确性,可以其作为实际非平面 InP 液相外延生长时工艺设计与参数选择的依据.

EEACC: 0510D, 2520D

## 1 引言

为了降低 GaInAsP/InP 半导体激光器(LD)的阈值电流,提高  $T_0$ , 以及为振荡光提供波导限制等,一般都要采用横向限制结构,当用液相外延(LPE)技术实现这一结构时,不可避免地要遇到非平面固-液相界上的生长问题,因而带来了不同于平面生长的特性,对此仅见一些定性或半定量的解释<sup>[1-5]</sup>.由于缺乏一般定量计算的理论依据,实际的非平面外延往往只能根据各自大量的实验结果来进行工艺设计和参数选择,因此影响了工艺上的重复性,它所带来的麻烦是公认的.

本文的主要目的就是建立符合实际情况的模型出发,导出一套适合于非平面液相外延的生长理论,一方面可以完善液相外延动力学过程理论,更主要的是为实际非平面液相外延的工艺设计和参数选择提供一种理论依据.

从大量的实验给出的非平面生长的结果中可以归纳出二条共同规律:一是凹部生长比平面快,凸部生长比平面慢,总趋势是使生长表面趋于平面.二是在快速生长的局部附近必然存在慢速生长甚至不生长的地方(溶质局部耗尽所致)<sup>[2]</sup>.因此建立模型时必须考虑到最终导出的结果需要满足上述二条基本规律.

实际的非平面问题总是局域的,整个所考虑的区域大部分仍是平面,故生长模型仍采用扩散限制模型,将非平面的影响归结为边界条件的变化.

由于实际 LD 的制作工艺中所遇到的非平面固-液相界大都可归结为正梯台,倒梯

---

李 洵 男,1962年生,副教授,工学博士,现在加拿大 Waterloo 大学从事半导体激光器和光电子集成方面的研究工作

陈根祥 男,1965年生,博士生,主要从事半导体和光纤中光学非线性方面的研究工作  
1993年4月22日收到初稿,1994年3月4日收到修改稿

台, V 型槽及燕尾槽等几种情况, 而它们都可视为由二个成一定夹角的平面所构成, 因此基本模型只需分析二个成一定夹角的平面生长情况, 而后视具体问题来改变夹角  $\theta_0$  值并做适当的拼接即可。

其次, 有一定夹角的二个平面必定代表着具有不同指数的二个晶面, 而不同晶面上实验得到的生长速度是很不相同的<sup>[6]</sup>, 仅靠界面曲率引起等效过冷度的变化对这种现象的宏观解释是不充分的<sup>[7]</sup>, 还必须考虑到对应不同 Miller 指数的晶面上因原子排列方式的不同而引起的微观成核上的影响, 反映到宏观上就是不同的晶面具有不同的宏观反应速率, 因而在边界条件中必须计入这种效果. 尽管界面反应速率  $K$  是唯一地引人的, 但对给定的晶体材料和晶面在一定的生长条件范围内可以认为是常数, 因而可通过实验加以确定。

在上述的一般性考虑之后, 可给出具体的理论模型形式并导出结果, 而后再对结果进行数值计算, 对照实验结果对  $K$  值进行拟合, 从而验证理论的正确性并解释实验结果。

## 2 非平面 LPE 生长的理论模型

对于实际有用的几种非平面结构, 可将固-液界面分解为如图 1 所示的扇形“基元”, 其中  $0 \leq \theta_0 \leq 2\pi$ , 用这种“基元”可以组成正梯形台, 倒梯形台, V 形槽及燕尾形槽。

选用通常的极坐标系, 并将图 1 的扇形区分为近角区 ( $0 < r < \xi$ ) 及近边区 ( $\xi \leq r \leq l$ ) 两部分, 其中  $\xi$  为  $0 \sim l$  之间的某个适当值. 在近角区, 假设溶质浓度在  $r=l$  处的分布已影响不到  $\xi$  处, 只是为近角区的生长提供一个恒定的浓度边界. 故在近角区的溶质浓度分布由下述方程决定:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r, \theta, t) = D \Delta_2 C(r, \theta, t) \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} = \bar{k}_1 (C|_{\theta=0} - C_0) \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_0} = \bar{k}_2 (C|_{\theta=\theta_0} - C_0) \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\xi} = 0 \quad (4)$$

$$C|_{l=0} = C_0 + \Delta C \quad (5)$$

其中  $\bar{k}_1, \bar{k}_2$  分别为与平面和斜面上一级反应过程平衡反应系数  $k_1, k_2$  成正比的常数.  $C_0$  为与生长温度  $T_0$  对应的平衡溶质浓度,  $\Delta C$  为生长溶液的过饱和度,  $D$  为溶质在溶剂中的扩散速度。

其解为:

$$C(r, \theta, t) = C_0 + 4\theta_0 \Delta C \sum_n \sum_j A_n B_j^2 J_{\frac{a_n}{\theta_0}}^2 \left( \frac{\mu_j^2}{\xi} r \right) \sin \left( \frac{a_n \theta}{\theta_0} \right) e^{-D \frac{\mu_j^2 t}{\xi^2}} \quad (6)$$

其中:

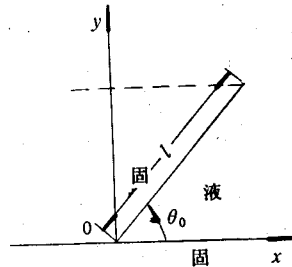


图 1 基本模型

$$A_n = \frac{1 - \cos a_n}{a_n - \sin a_n \cos a_n} \quad (7)$$

$$B_j^n = \frac{\int_0^{\mu_j^n} J_{\frac{a_n}{\theta_0}}(x) x dx}{J_{\frac{a_n}{\theta_0}}^2(\mu_j^n) (\theta_0^2 \mu_j^n^2 - a_n^2)} \quad (8)$$

$a_n (n=1, 2, 3 \dots)$  为:

$$\operatorname{tga} = \frac{(\bar{k}_1 - \bar{k}_2) \theta_0 a}{\bar{k}_1 \bar{k}_2 \theta_0^2 + a^2} \quad (9)$$

之全部正根, 而  $\mu_j^n$  为由 Bessel 函数的下述等式:

$$J_{\frac{a_n}{\theta_0}-1}(x) = J_{\frac{a_n}{\theta_0}+1}(x) \quad (10)$$

所决定的第  $j$  个根.

略去弛豫项, 并由此得到在近角区的生长层厚度为:

$$\begin{aligned} h(t)|_{\theta \rightarrow 0} &= \frac{2\theta_0^2}{\xi} \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) D \sum_n \sum_j A_n B_j^n \mu_j^n \xi_j^n(r) \frac{\xi^2}{D \mu_j^{n2}} (1 - e^{-D \frac{\mu_j^{n2}}{\xi^2} t}) \\ &\approx 2\theta_0^2 \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) \xi \sum_n \sum_j \left( \frac{A_n B_j^n}{\mu_j^n} \right) \xi_j^n(r) \end{aligned} \quad (11)$$

$$h(t)|_{\theta \rightarrow 0} \approx 2\theta_0^2 \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) \xi \sum_n \sum_j \left( \frac{A_n B_j^n}{\mu_j^n} \right) \xi_j^n(r) \cos a_n \quad (12)$$

其中

$$\xi_j^n(r) = J_{\frac{a_n}{\theta_0}+1} \left( \frac{\mu_j^n}{\xi} r \right) + J_{\frac{a_n}{\theta_0}-1} \left( \frac{\mu_j^n}{\xi} r \right) \quad (13)$$

在近边区, 近似认为两个生长界面已相离的足够远, 考虑其中一个界面的生长情况时可忽略另一个的存在. 再考虑到一般情况下, 非平面区凹凸线度  $l \ll$  平面区线度,  $\theta = \theta_0$  面的存在为对平面生长情况的一种扰动. 结合 Bolkhovityanov<sup>[6]</sup>对平面情况得到的结果, 在近边区有:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r, \theta, t) = D \Delta_2(r, \theta, t) \quad (14)$$

$$C(r, \theta, t) = C(r, \theta_0, t) = C_0 \quad (15)$$

$$C(l, \theta, t) = C_0 + \Delta C \operatorname{erfc} \left[ \frac{l \sin \left( \frac{\pi}{\theta_0} \theta \right)}{2 \sqrt{Dt}} \right] + \Delta C e^{\frac{K}{D} r + \frac{K^2}{D} t} \operatorname{erfc} \left[ \frac{l \sin \left( \frac{\pi}{\theta_0} \theta \right)}{2 \sqrt{Dt}} + \frac{K \sqrt{Dt}}{D} \right] \quad (16)$$

$$C(r, \theta, 0) = C_0 + \Delta C \quad (17)$$

其解为:

$$\begin{aligned} C(r, \theta, t) &= C_0 + \Delta C \operatorname{erfc} \left[ \frac{r \sin \left( \frac{\pi}{\theta_0} \theta \right)}{2 \sqrt{Dt}} \right] \\ &+ \left( 1 - \frac{\pi^2}{\theta_0^2} \right) \frac{2 \Delta C l}{\sqrt{\pi D t}} \sum_j \frac{A_j'}{\mu_j^3} J_{\frac{\pi}{\theta_0}} \left( \frac{\mu_j}{l} r \right) \sin \left( \frac{\pi \theta}{\theta_0} \right) (1 - e^{-D \frac{\mu_j^2}{l^2} t}) \\ &+ \Delta C e^{\frac{K}{D} r \sin \left( \frac{\pi \theta}{\theta_0} \right) + \frac{K^2}{D} t} \operatorname{erfc} \left[ \frac{r \sin \left( \frac{\pi \theta}{\theta_0} \right)}{2 \sqrt{Dt}} + \frac{K \sqrt{Dt}}{D} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

其中:

$$A'_j = \frac{\int_0^{\mu_j} J_{\frac{\pi}{\theta_0}}(x) x dx}{J_{\frac{\pi}{\theta_0}+1}(\mu_j)} \quad (19)$$

而  $\mu_j$  为  $\frac{\pi}{\theta_0}$  阶 Bessel 函数  $J_{\frac{\pi}{\theta_0}}(x)$  的第  $j$  个根.

略去弛豫项, 可以得到在近边区的生长层厚度为:

$$h(t) = 2 \frac{\pi}{\theta_0} \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} + 2 \left( 1 - \frac{\pi^2}{\theta_0^2} \right) \sum_j F_j(r) \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} - \frac{\pi}{\theta_0} \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right) \frac{D}{K} \left[ 1 - e^{\frac{K^2}{D} t} \operatorname{erfc} \left[ K \sqrt{\frac{t}{D}} \right] \right] \quad (20)$$

其中:

$$F_j(r) = \frac{A'_j}{\mu_j^2} \left[ J_{\frac{\pi}{\theta_0}+1} \left( \frac{\mu_j}{l} r \right) + J_{\frac{\pi}{\theta_0}-1} \left( \frac{\mu_j}{l} r \right) \right] \quad (21)$$

对于平面和斜面,  $K$  分别为  $k_1$  和  $k_2$ .

### 3 数值计算结果

通过对(11), (12)式的分析可以得到, 在夹角的顶点  $r=0$  处, 没有生长发生. 在  $r=0$  的附近, 生长层厚在生长一开始就迅速达到一固定值, 与之后的生长时间  $t$  无关. 这一固定厚度值随离开顶点的距离增加而增加, 并随夹角  $\theta_0$  值的增加而增加. 以  $\theta_0=\pi$  平面的情况作比较, 则当  $0<\theta_0<\pi$  时, 这一瞬态生长固定厚度小于平面对应情况, 而在  $\pi<\theta_0<2\pi$  时, 这一固定厚度值大于平面对应情况. 在稍离开夹角顶点 ( $r=0$ ) 之处, 同大平面的情况比较,  $0<\theta_0<\pi$  时, 一定时间内斜面的存在减小了生长层厚, 而  $\pi<\theta_0<2\pi$  时, 一定时间内斜面的存在增加了生长层厚.

在近边区, 当  $\theta_0=\pi$  时, 对应于无凹凸的平面情况, 此时(20)式退化为 Bolkhovityanov<sup>[6]</sup> 给出的结果. 若再有  $k_1, k_2 \rightarrow \infty$ , 则进一步退化为 Hsieh<sup>[8]</sup> 给出的结果.

图 2 为由(20)式计算得到的几种常用  $\theta_0$  夹角情况下的  $\frac{h(t)}{2 \left( \frac{\Delta C}{C_s} \right)} \sim \frac{r}{l}$  关系曲线. 参数选取

为:  $D=4 \times 10^{-4}$ ,  $k_1=10^{-2}$ ,  $k_2=10^{-3}$ ,  $t=10$  s. 由图可见, 对  $0<\theta_0<\pi$  的情况, 生长层厚随  $r$  的增长先减小而后上升, 中间有一极小值. 对于  $\pi<\theta_0<2\pi$  的情况, 生长层厚随  $r$  的增长先上升而后下降, 中间存在一极大值. 在  $\theta_0=0$  的平面上,  $r=l$  处厚度与平面上 Bolkhovityanov<sup>[6]</sup> 给出的层厚衔接.

考虑到两个面上  $K$  值的不同, 还会造成斜面 ( $\theta=\theta_0$ ) 上在同样时间内的生长层厚小于对应平面 ( $\theta=0$ ) 上的生长层厚, 因为实际总是  $k_2 < k_1$ .

### 4 实际生长结果

对实际中最常用的倒台(A), 正台(B), V型槽(C)及燕尾槽(D)四种情况进行了生

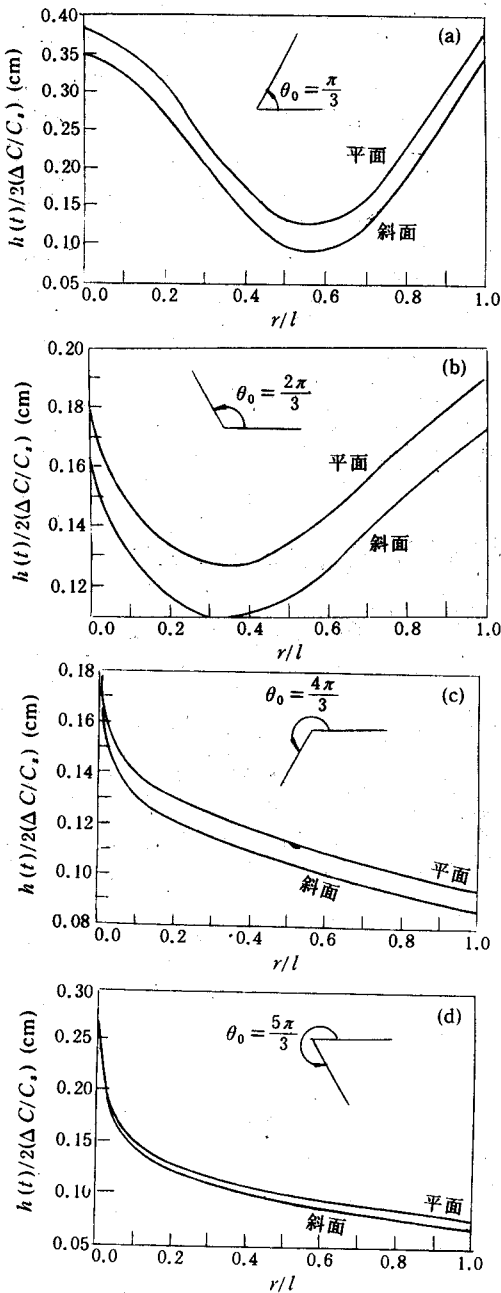


图 2 近边区生长层厚与位置关系的计算曲线

(参数选取为:  $D=4 \times 10^{-4}$ ,  $k_1=10^{-2}$ ,  $k_2=10^{-3}$ ,  $t=10$  s)

长。采用(100)InP 衬底, 分别沿不同晶向用标准光刻技术得到预定宽度  $W$  的  $\text{SiO}_2$  条, 再用  $\text{Br}_2$ :Methanol(0.2%)加搅拌恒温腐蚀, 得到预定的各种条形。其中倒台和燕尾槽为(011)晶向的条形, 正台和 V 型槽为(01 $\bar{1}$ )晶向的条形。实验采用低温( $T_g=570^\circ\text{C}$ )生长及适当表面保护措施以防止溶源过程的热损伤。用超薄母液(200—300  $\mu\text{m}$ ) 生长技术大

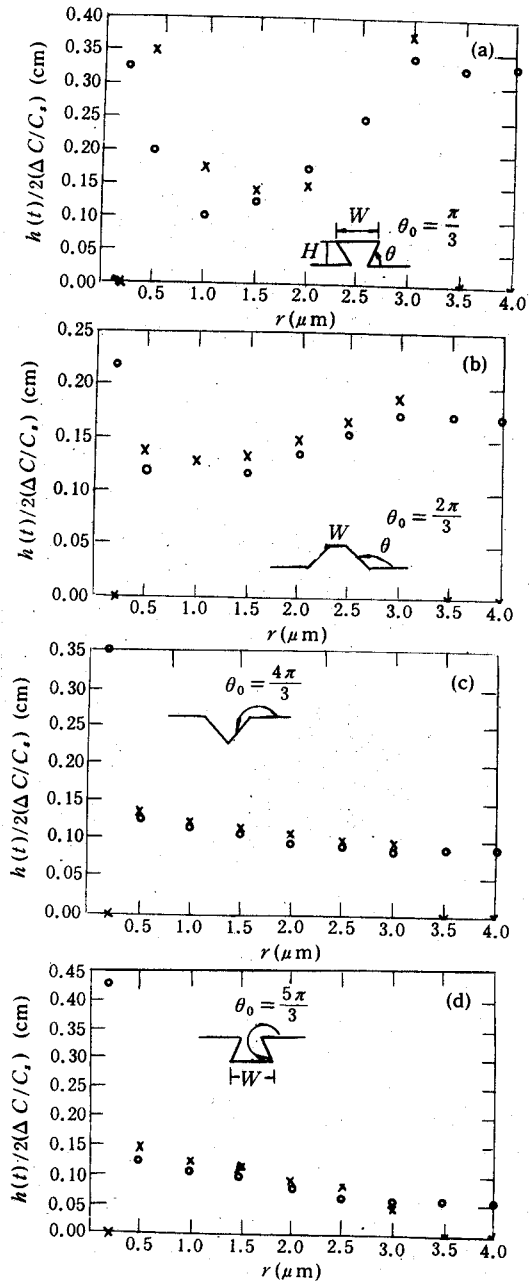


图 3 几种不同条形生长层厚与位置关系的实验结果

(x: 平面; o: 斜面)

大减缓了生长速度,以防止短时间内生长过快而无法观察起始生长过程.并对 n 型衬底采用 p 型掺杂母液以便于区分生长界面.

对各种情况在一定生长时间下采用标准显示 p-n 结技术区分生长界面,而后再用 SEM 测量不同界面上不同位置处的生长层厚,并进行适当的归一化处理,得到的结果如图 3. 图 4 为生长截面照片.

记  $k = (\bar{k}_1 - \bar{k}_2) / (\bar{k}_1 \bar{k}_2)$ . 对各种条形的生长情况讨论如下:

(A) 当  $W > 3 \mu\text{m}$  时,理论计算结果可与实验结果拟合一致,只要使  $k$  量级取为 100,而  $W < 3 \mu\text{m}$  后,实验的结果是台顶部不生长,按上述理论可认为  $r = \frac{H}{\cos\theta_0} \sim 1.5 \mu\text{m}$ ,台顶部生长受  $2\pi - \theta_0 \approx \frac{5\pi}{3}$  顶角的控制,因此台顶生长厚度极小.

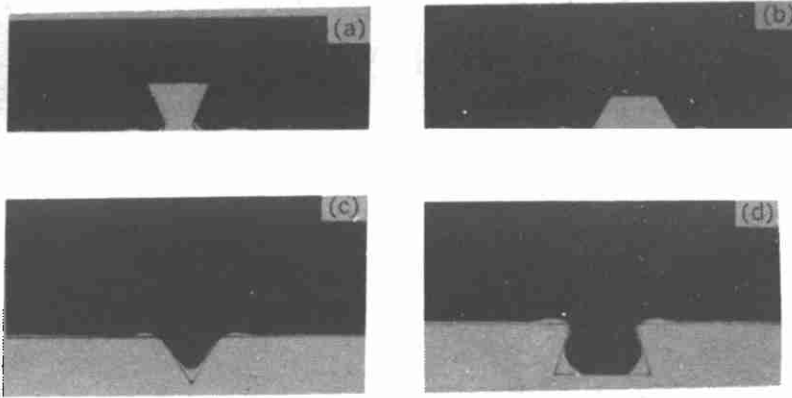


图 4 几种不同条形的生长截面照片

(B) 当  $W > 3 \mu\text{m}$  时,平面部分理论与实验结果可以拟合,只要使  $k$  量级取为 100,但斜面上没有理论预期的生长,这是由  $k_2 \ll k_1$  所致,此时,二个面上的生长速度差  $\propto (k_1 - k_2)$  这种差别导致了需要很大的  $r$  才能使斜面具有一定的生长厚度.  $W < 3 \mu\text{m}$  后,台顶生长厚度极小,但比(A)中相应值略大,这时此部分生长受  $2\pi - \theta_0 \approx \frac{4\pi}{3}$  顶角控制,理论给出的结果亦是台顶生长厚度极小,但比情况(A)中略大.

(C) 理论与整个实验结果可以拟合,应使  $k$  量级为 100.

(D) 若  $W > 10 \mu\text{m}$  则理论与实验结果可拟合, $k$  量级为 100,当  $W \approx 6 \mu\text{m}$  时,沟的中部有一个明显的慢速生长区,对应  $\theta_0 < \pi$  时生长层厚随  $r$  的变化将出现一个极小值的理论预期结果, $W < 5 \mu\text{m}$  时,慢速生长区消失,原因是二个角部的生长厚度产生了重迭.

另外,必须考虑到随生长的进行,二个面上层厚的增加会严重地改变夹角  $\theta_0$  值,因此,上述模型只能期望在生长时间较短时与实际情况达到较好的拟合,如果考虑到  $r$  的

增长引起  $\theta_0$  的改变, 则将使得问题变得十分复杂, 但总的趋势是随时间的增加若初值  $\theta_0 < \pi$  则  $\theta_0$  也将增加, 而这导致夹角附近二个面上原超出平面的生长速度都下降, 直到趋向与平面生长速度相同, 若初值  $\theta_0 > \pi$  则  $\theta_0$  将随时间增长而减小, 这导致夹角附近二个平面上原低于平面的生长速度都上升, 也直到趋向与平面生长速度相同. 这证明了平面具有一种“牵引”效应使得凹凸之处最终被生长所“拉平”到与整个平面一致.

此外, 正台和倒台是分别沿(01 $\bar{1}$ )和(011)晶向的条形, 因此, 正台和倒台的所有斜面生长差异, 同时也反映了(011)及(01 $\bar{1}$ )晶向的不同条形的生长特性.

## 5 结论

以实际的生长情况做为出发点建立了非平面 InP LPE 生长的理论模型, 并得出了非平面生长的理论结果. 进行数值计算和与实验结果进行参数拟合之后, 证明了用这种理论可以解释并预见实际非平面 InP LPE 生长的情况<sup>[11-18]</sup>, 它一方面对 LPE 生长动力学过程理论是一种完善, 另一方面可作为非平面 InP LPE 生长工艺设计和参数选择的理论依据.

## 参 考 文 献

- [1] I. Mito, *et al.*, Electron. Lett., 1982, **18**(1): 2.
- [2] I. Mito, *et al.*, IEEE J. Lightwave Techno., 1983, **1**(1): 195.
- [3] Etsuji Omura, *et al.*, IEEE J. Quantum Electro., 1981, **QE-17**(5): 646.
- [4] M. Hirao, *et al.*, J. Appl. Phys., 1980, **51**(8): 4539.
- [5] 张克以, 张乐蕙, 晶体生长, 北京: 科学出版社, 1981.
- [6] Bolkhovityanov, *et al.*, J. Crys. Growth, 1977, **37**(2), 101.
- [7] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海: 上海科技出版社, 1982.
- [8] J. J. Hsich, J. Crys. Growth, 1974, **27**: 49.
- [9] R. Ghez, *et al.*, Mat. Res. Bull., 1973, **8**(1): 31.
- [10] N. Chand, *et al.*, J. Crys. Growth, 1983, **61**(1): 53.
- [11] M. G. Astles Ed. LPE Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and Their Device Applications. Philadelphia, IOP Publishing Ltd, 1990.
- [12] 王 圩等, 中国科学院半导体所研究工作报告, 1985—86, **5**: 90.
- [13] 彭怀德等, 中国科学院半导体所研究工作报告, 1985—86, **5**: 91.
- [14] 赵嵩山等, 光通信研究, 1985, **2**: 15.
- [15] 冉崇竹等, 光通信研究, 1988, **2**: 46.
- [16] 杨桂生等, 光通信研究, 1984, **4**: 57.
- [17] 黄章勇等, 半导体光电, 1987, **8**(1): 29.
- [18] 罗恩银等, 半导体光电, 1988, **9**(1): 47.

## Theory and Experiment of Liquid Phase Epitaxy on Curved InP Surface

Li Xun, Chen Genxiang and Jian Shuisheng

(*Lightwave Tech. Res. Ins., Northern Jiaotong University, Beijing 100044*)

Received 22 April 1993, received manuscript received 4 March 1993

**Abstract** Theoretical analyses of growing processes have been made in the case of various curved InP surfaces with different reaction speed used in the development of semiconductor laser diodes by liquid phase epitaxy (LPE). They may perfectly explain some phenomena in experiments of LPE on curved InP surfaces. The numerical calculation has also been made and is consistent with the experimental results after surface reaction speed  $K$  is well imitated. Then the validity of the theory is proven and the results can be practically used as the basis of technological design and parameter selection in the LPE on curved InP surface.

**EEACC:** 0510D; 2520D