

InP 氯化物气相外延的热力学分析

陆 大 成

(中国科学院半导体研究所)

1984年5月28日收到

本文比较了具有旁路 PCl_3 注入的 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ (液态源) 和 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ (固态源) 系统。计算中除引入流动效率和反应效率来计入源区反应的不完全性外, 对液态源还引入磷的通过效率 α 来修正锗对气相中磷的吸收。计算表明这二个系统的主要差别是气相中 III/V 比值不同。计算结果支持主要淀积反应可能是 $\text{InCl} + \text{PH}_3 = \text{InP} + \text{HCl} + \text{H}_2$ 的假设, 并且预计固态源系统生长速度的重现性仅略优于液态源系统。

一、引 言

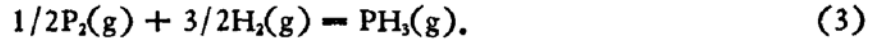
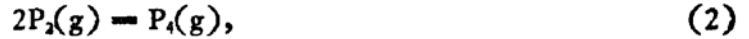
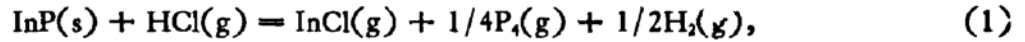
迄今虽已发展了多种 InP 外延生长方法^[1-5], 然而最纯的 InP 外延层是采用 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统生长的。目前该系统也还是获得用于转移电子振荡器和场效应晶体管的亚微米掺杂结构的主要生长方法。但是这个系统的再现性差。Clarke^[3] 认为这与液态源区存在的气-液-固三相平衡的不稳定性引起的气相化学剂量比的变化有关。因此提出使用高纯 InP 多晶源的 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统有可能改善生长的均匀性和再现性, 同时还能保持高纯生长的优点^[6]。而 Fairhurst 等人提出 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统生长速度和本底浓度与系统中不稳定的 PH_3 和 H_2O 分压有关^[7]。在该系统中旁路注入 PH_3 的实验表明 PH_3 分压的提高确实能够大大增加 InP 的生长速度^[8]。上述情况表明有必要从热力学角度详细探讨 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 和 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统^[9,10]。

通常对开管气相外延系统的热力学分析要假设反应管中各处都处于平衡状态。对于液态源还假定在稳态时 InP 壳层质量不变。然而在实际使用的操作条件下上述二个假设都是近似的。这种差异使得热力学的计算结果不能准确反映反应管中的实际情况。例如不能解释腐蚀区的存在。然而基于简单的源区反应不完全模型, 在计算中引入流动效率 η 和反应效率 γ 的方法, 在 GaAs 外延系统中已得到更接近于实际情况的有意义的计算结果^[11-12]。本文对液态源还引入通过效率 α 来修正源区与第二个假定的偏离。

二、热力学计算

本文考虑具有双 PCl_3 源瓶的反应系统(类似于文献 [12] 中的系统)。主路氢气(流速为 $F_{\text{H}_2}^{\text{主}}$)携带源瓶 1 中的 PCl_3 进入温度为 T_s 的源区, 而旁路氢气(流速为 $F_{\text{H}_2}^{\text{旁}}$)携带源瓶 2 中的 PCl_3 注入腐蚀区。源区舟中放置 InP 晶体则为固态源系统, 放置结满 InP 壳

层的 In 则为液态源系统。初步计算表明,在感兴趣的温度范围内 PCl_3 , InCl 和 InCl_2 的分压均可忽略不计。于是两个系统的源区反应均可表示为:



源区气相中由于流体动力学和反应动力学因素造成的对反应完全性的影响可由 η 和 γ 来修正,这在文献[11—12]中已有详细论述。然而液态源的实验发现,即使充分注意炉温分布,在 In 源中仍有温度梯度,并由此造成钢溶液表面热点处吸收的磷会通过液相在冷点淀积出来^[23]。这将使 In 源中 InP 固相比例不断增大。因此在单位时间内进入熔体的磷量大于通过反应(1)输运到气相的磷量。因此磷的通过效率, α , 是指 η 部分气体中在单位时间内离开源区的磷量与进入源区的磷量之比。 α 依赖于熔体中的温度梯度,对流以及熔体体积与形状。由于 α 小于 1 时意味着源区存在温度梯度,规定选最高源区温度为名义源温。因此当 $\alpha < 1$ 时, γ 通常也小于 1。仅当源的冷点在舟的上游,下游有足够长的恒温源温时,才可能有 $\alpha < 1$ 而 $\gamma = 1$ 的情况。 α 值同样是可以实验测定的^[23]。于是得到包含修正系数的关于 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 和 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 二个系统气相各组分分压的方程组。二个方程组的差别只是磷守恒方程式不同。

对于源区舟上方(即 η 部分),方程组为:

$$P_{\text{InCl}}P_{\text{P}_4}^{1/4}P_{\text{H}_2}^{1/2} - \gamma K_1 P_{\text{HCl}} = 0, \quad (4)$$

$$P_{\text{P}_2}^2 - K_2 P_{\text{P}_4} = 0, \quad (5)$$

$$P_{\text{PH}_3} - K_3 P_{\text{P}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2} = 0, \quad (6)$$

$$1 - P_{\text{InCl}} - P_{\text{HCl}} - P_{\text{PH}_3} - P_{\text{P}_4} - P_{\text{P}_2} - P_{\text{H}_2} = 0, \quad (7)$$

$$3P_{\text{PCl}_3}^0 - P_{\text{InCl}} - P_{\text{HCl}} = 0, \quad (8)$$

$$\begin{cases} \alpha P_{\text{PCl}_3}^0 - 4P_{\text{P}_4} - 2P_{\text{P}_2} - P_{\text{PH}_3} = 0, & (\text{对液态源}) \end{cases} \quad (9L)$$

$$\begin{cases} 4P_{\text{PCl}_3}^0 - 4P_{\text{P}_4} - 2P_{\text{P}_2} - P_{\text{PH}_3} - P_{\text{HCl}} = 0, & (\text{对固态源}) \end{cases} \quad (9S)$$

式中 K_i 为相应反应式的平衡常数, $P_{\text{PCl}_3}^0$ 为主路气体 PCl_3 初始分压。

在腐蚀区,反应(1)已不存在,通过舟后 η 与 $1 - \eta$ 二股气流已经混合,同时还有旁路气体的注入。于是其方程组为(5)、(6)、(7)以及

$$\eta P_{\text{InCl}}^* - (1 + B)P_{\text{InCl}} = 0, \quad (10)$$

$$3(P_{\text{PCl}_3}^0 + BP_{\text{PCl}_3}^0) - (1 + B)(P_{\text{InCl}} + P_{\text{HCl}}) = 0, \quad (11)$$

$$\begin{cases} [1 - \eta(1 - \alpha)]P_{\text{PCl}_3}^0 + BP_{\text{PCl}_3}^0 - (1 + B)(4P_{\text{P}_4} + 2P_{\text{P}_2} + P_{\text{PH}_3}) = 0, & (\text{对液态源}) \end{cases} \quad (12L)$$

$$\begin{cases} 4P_{\text{PCl}_3}^0 + BP_{\text{PCl}_3}^0 - (1 + B)(4P_{\text{P}_4} + 2P_{\text{P}_2} + P_{\text{PH}_3}) + \eta P_{\text{HCl}}^* = 0, & (\text{对固态源}) \end{cases} \quad (12S)$$

式中 P_i^* 为源区上方物种 i 的平衡分压, $P_{\text{PCl}_3}^0$ 为旁路注入气体中 PCl_3 初始分压, B 为进入反应管时的旁路气体与主路气体的流速比,它等于

$$B = \frac{F_{\text{H}_2}^0(1 - P_{\text{PCl}_3}^0)}{F_{\text{H}_2}^0(1 - P_{\text{PCl}_3}^0)}. \quad (13)$$

该式计入了氢气中饱和 PCl_3 时所引起的气体体积变化。显然在旁路注入前 $B = 0$ 。

在淀积区,式(4)、(5)、(6)、(7)和(11)适用,磷的守恒方程式由于有 InP 的淀积而

为:

对液态源,

$$[1 - \eta(1 - \alpha)]P_{\text{PCl}_3}^{01} + BP_{\text{PCl}_3}^{02} - (1 + B)(4P_{\text{P}_4} + 2P_2 + P_{\text{PH}_3}) - [\eta P_{\text{InCl}}^* - (1 + B)P_{\text{InCl}}] = 0, \quad (14L)$$

对固液源,

$$(4 - 3\eta)P_{\text{PCl}_3}^{01} + BP_{\text{PCl}_3}^{02} - (1 + B)(4P_{\text{P}_4} + 2P_2 + P_{\text{H}_2} - P_{\text{InCl}}) = 0. \quad (14S)$$

在淀积区计算中,令 $\gamma = 1$ 以便计算开始发生 InP 淀积那一点的温度. 在此温度下固相 InP 与气相平衡,称为饱和温度 (T_{sat}). 它是一个可以实验测量的重要生长参数^[11].

三、计算结果与讨论

1. 气相 III/V 比值

已观察到气相 III/V 比值是影响杂质进入生长晶体的重要因素之一^[15]. 所以比较温度, PCl_3 分压和各修正参数对 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 和 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统 III/V 比值的影响是有意义的. 图 1 曲线 a 和 b 分别为固态源和液态源源区 III/V 比值随源温的变化曲线. 在常用的 750—700°C 范围内固态源 III/V 值几乎不变(约为 0.75)而液态源则略为下降(约为 2.9). 在淀积区, InP 的淀积引起液态源系统的 III/V 值显著升高(图 1 曲线 c); 而于 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统, InP 淀积却使 III/V 值下降, 其趋势与曲线 a 极为近似, 在图 1 的刻度下, 两支曲线已无法分辨. 反应效率与流动效率下降时, 二个系统源区 III/V 值均下降, 但固态源的 III/V 值的变化要比液态源缓慢的多, 同时也几乎不受 $P_{\text{PCl}_3}^{01}$ 变化的影响, 当 PCl_3 鼓泡瓶温度 (T_{bub}) 下降时, 即 $P_{\text{PCl}_3}^{01}$ 下降时, 会使液态源源区 III/V 值略为上升. (见图 2) 对液态源来说磷通过效率下降却会使 III/V 值迅速上升, 如图 3 所示. 以上可以看出固态源系统的 III/V 值的稳定性显著优于液态源系统. 影响液态源系统源区气相中

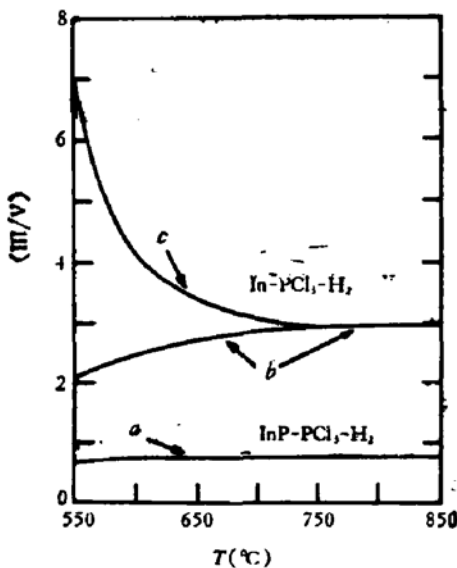


图 1 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 与 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统源区和淀积区 III/V 比值与温度的关系
 $\alpha = \gamma = \eta = 1, P_{\text{PCl}_3}^{01} = 2.54 \times 10^{-2} \text{atm.}$

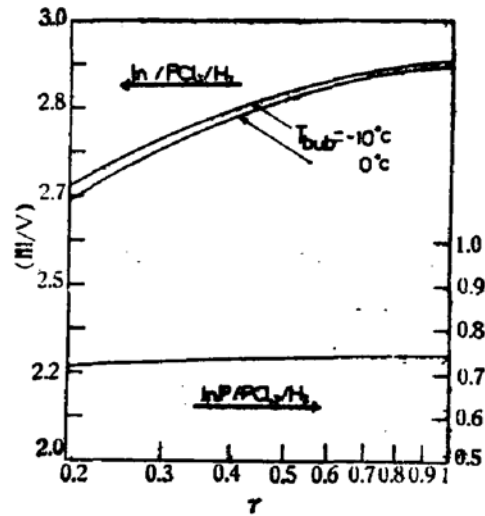


图 2 反应效率 γ 对 $\text{InP-PCl}_3\text{-H}_2$ 和 $\text{In-PCl}_3\text{-H}_2$ 系统源区的 III/V 比值的影响
 $T_s = 750^\circ\text{C}, \eta = \alpha = 1$

III/V 值的主要因素是 α , γ 和 η , 在淀积区, III/V 值还要受到 InP 淀积量的影响。由于淀积动力学的原因, 实际的 InP 淀积量小于图 1 平衡计算的结果, 因此实际淀积区 III/V 的变化要比图 1 中曲线 b 所预言的为低。虽然影响液态源的 III/V 值的因素很多, 但是如果控制的好, 其值更接近于 Clarke 所建议的值。

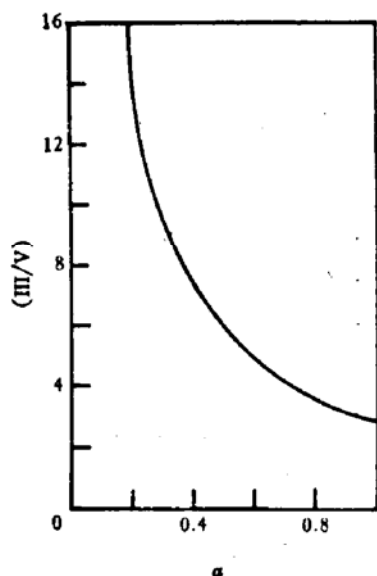


图 3 在 In-PCl₃-H₂ 系统中磷的通过效率 α 对源区 III/V 比值的影响
 $T_s = 750^\circ\text{C}$, $\gamma = \eta = 1$, $P_{\text{PCl}_3}^0 = 2 \times 10^{-2} \text{atm}$.

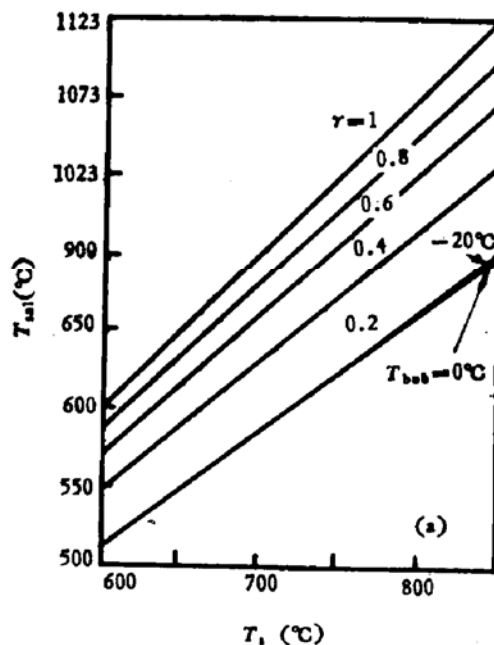


图 4 饱和温度随源温度和反应效率的变化关系—In-PCl₃-H₂ 系统 $\eta = 1$, $\alpha = 1$

2. 饱和温度

饱和温度可以指示源区反应的不完全程度, 而且也是衡量衬底腐蚀和外延生长速度重现性, 以及决定杂质并入过程的参数之一^[11]。计算表明 γ 对 In-PCl₃-H₂ 和 InP-PCl₃-H₂ 系统的 T_{sat} 影响是很相似的, η 对这两个系统的 T_{sat} 影响也差别不大。因此这里只给出 In-PCl₃-H₂ 系统的结果。

图 4 表明 $\gamma < 1$ 时 T_{sat} 随 T_s 呈近线性变化, 并且几乎与 $P_{\text{PCl}_3}^0$ 无关。图 5 表示 T_s , η 和 $P_{\text{PCl}_3}^0$ 对 T_{sat} 的影响, 可以看出 η 对 T_{sat} 的影响极为显著, 这与 Ga-AsCl₃-H₂ 系统成鲜明对照^[11] 而和高惰性气体分压的 Ga-AsCl₃-H₂-IG 系统类似^[12]。这是由于 InCl 比 GaCl 更为稳定因此使系统中的平衡 HCl 分压更低的缘故。在低平衡 HCl 分压系统中, 过量的 HCl 会造成 T_{sat} 的显著移动, 这对于控制再现性的生长与腐蚀均不利。采用较低的生长温度, 即提高平衡 HCl 分压, 有利于改善生长的再现性。计算表明 α 的数值对 T_{sat} 的影响很小, 这是因为 α 与腐蚀过程无直接关系。由于 γ 与 η 与反应管和舟的形状有关, 因此反应器的设计也会影响生长与腐蚀过程的再现性。

当从旁路注入 PCl₃ 时腐蚀区就会扩大, 从而形成生长前对衬底进行原位腐蚀的情况。图 6 绘出 T_{sat} 随旁路氢流速 $F_{\text{H}_2}^0$ 增大而下降的情况。计算参数的选择参考 Chevrier 等人的实验值^[17], 以便与他们测定的 T_{sat} 值比较。可以看出他们的实验点落在 $\gamma = 0.55$

曲线附近,而这个 γ 值是合理的。图 6 也表明腐蚀条件不仅与旁路注入条件有关,而且也与源区的条件密切相关。因此腐蚀操作的重现性是与其生长的重现性相关的,而饱和温度的重现性可以做为衡量两者的尺度。为了得到稳定的 T_{sat}

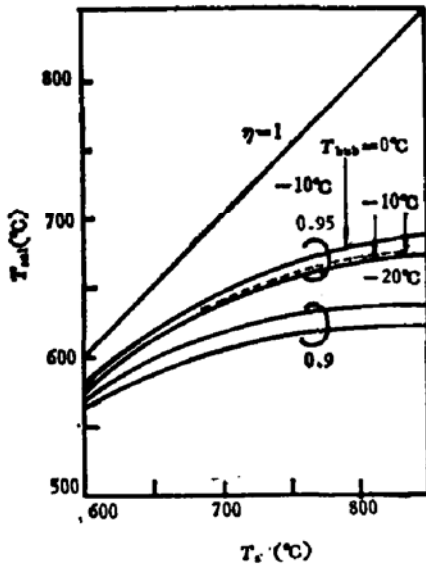


图 5 In-PCl₃-H₂ 系统中饱和温度随源温度和流动效率的变化关系
 $\gamma = 1, \alpha = 1$

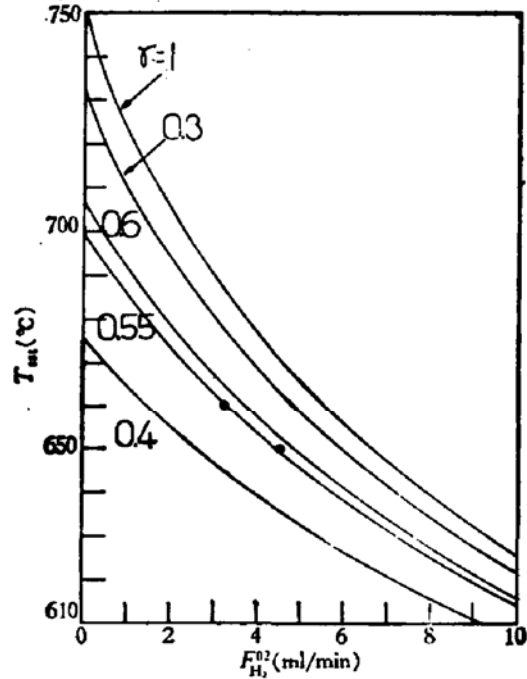


图 6 In-PCl₃-H₂ 系统中饱和温度与旁路注入 PCl₃ 的关系

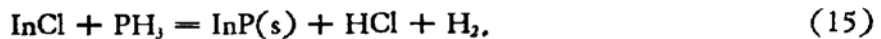
$T_s = 750^\circ\text{C}, P_{\text{PCl}_3}^0 = P_{\text{PCl}_3}^2 = 3 \times 10^{-2} \text{atm}.$
 $F_{\text{H}_2}^0 = (100 - F_{\text{H}_2}^2) \text{ml/min}.$

—: 为计算曲线 ● 为 Chevrier 等人的实验值 [17]

值,应尽可能提高流动效率和设法减少 γ 随源的消耗的变化速率,并采用较低的源温。计算表明 InP-PCl₃-H₂ 系统的 T_{sat} 的稳定性仅略优于 In-PCl₃-H₂ 系统。

3. 气相中各组分分压

图 7 是 In-PCl₃-H₂ 系统源区气相中各组分分压与输入 PCl₃ 分压 ($P_{\text{PCl}_3}^0$) 的关系曲线,其中实线为 $\alpha = \gamma = \eta = 1$ 时的情况。将这组曲线与 Shaw [9] 的关于 InP-PCl₃-H₂ 系统的相应曲线相比较可以发现这两系统各组分分压在变化趋势上的相似性,只是液态源的 P_1, P_2 和 PH_3 分压明显低于固态源系统, HCl 分压略低于固态源系统。图 7 中虚线表示 γ 小于 1 时只使 HCl 分压升高和 InCl 分压下降。图 7 也表明除 PH_3 外其他各组分分压均随 PCl₃ 分压的增加近线性地增长。因此在淀积区作为生长推动力的过饱和度也应相应增长,生长速度应随 $P_{\text{PCl}_3}^0$ 而迅速增加 [10]。然而相应的实验并未观察到 $P_{\text{PCl}_3}^0$ 在 $9 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2} \text{atm}$ 范围内有变化 [16],或报导在 $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{atm}$ 内,生长速度仅与 $P_{\text{PCl}_3}^0$ 的 0.22 次方成正比 [16]。同时生长速度也比热力学预言的小的多 [7]。如果有效的淀积反应是



那么此反应的速度将与 InCl 与 PH_3 的分压有关。将实验结果与图 7 中的 P_{PH_3} 曲线相对照,可以认为生长速度的限制机构与 PH_3 有更密切的关系。

图 8 为 In-PCl₃-H₂ 系统中源区气相中各组分分压与源温度的关系曲线,其中虚线和

点划线分别表示 $\gamma < 1$ 和 $\alpha < 1$ 的影响。图 8 的曲线表明,当源温下降时 InCl 和 P_2 的分压下降,而 HCl、 PH_3 和 P_4 的分压上升。

PH_3 的分压在反应管的入口端可以达到更高的值,例如当 $P_{PCl_3}^{01} = 2.54 \times 10^{-2}$ atm. 时,在 300°C 下平衡的 P_{PH_3} 可达 1.3×10^{-3}

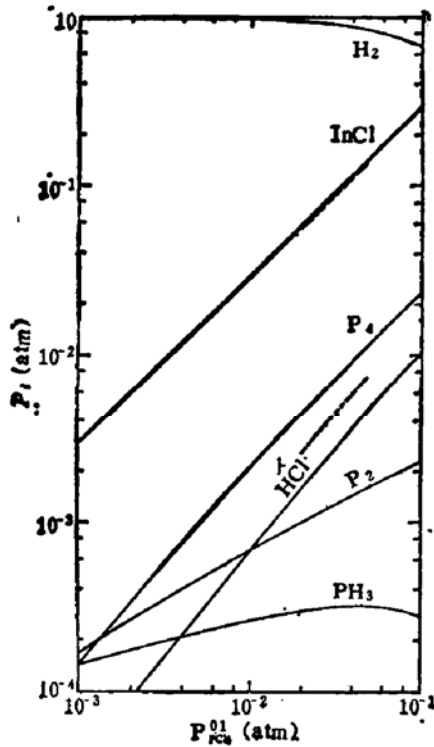


图 7 In- PCl_3 - H_2 系统源区气相分压与输入 PCl_3 分压的关系

$T_s = 750^\circ\text{C}$ —: $\alpha = \gamma = \eta = 1$
 ---: $\alpha = 1, \eta = 1, \gamma = 0.6$

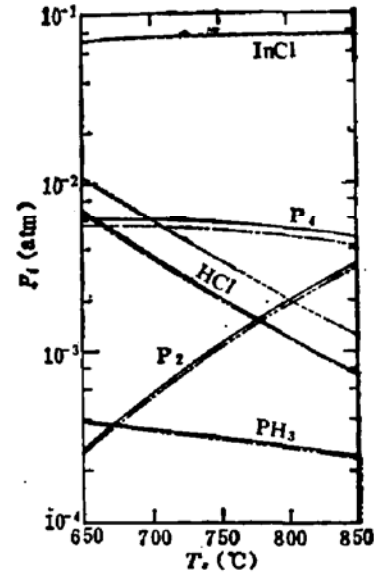


图 8 In- PCl_3 - H_2 系统源区气相分压与源温度的关系

$P_{PCl_3}^{01} = 2.54 \times 10^{-2}$ atm, —: $\alpha = \gamma = \eta = 1$,
 ---: $\alpha = 1, \eta = 1, \gamma = 0.6$
 ····: $\alpha = 0.9, \eta = 1, \gamma = 1$

atm. PH_3 分压随温度的变化,再加上它的生成和分解的动力学因素,使得在衬底处维持再现的 PH_3 分压很困难。这是氯化物系统中生长速度不稳定的又一重要因素。衬底区的 PH_3 分压将与炉温分布,反应管的几何形状,气体流速, PCl_3 分压以及对液态源来说还有 α 值等因素有关。可以预期在一定的条件下,适当降低源温将获得较高的生长速度,以及固态源的生长速度高于液态源。

从图 7 和图 8 也可看出 InCl 的稳定性,因此钢源的利用率低。动力学的因素进一步降低其利用率。从以上的分析看来,采用较低的 PCl_3 分压,较低的生长温度以及使用 InP 做源材料可以改善源材料的利用率。

四、结 论

本文比较了 In- PCl_3 - H_2 和 InP- PCl_3 - H_2 二种 InP 外延生长系统。计算表明 InP- PCl_3 - H_2 系统在气相 III/V 比值控制上优于 In- PCl_3 - H_2 系统,但是二者的 III/V 比值相差很大。二个系统都有平衡的 HCl 分压低和生成的 PH_3 分压难于控制的缺点,因此饱和温度和生长速度的重现性都较难控制。反应管和舟的几何形状,InP 的真实表面积源温 and 温度分布都会影响生长速度及其重现性。这二个系统的源材料利用率都较低,而固

态源略高于液态源系统。提高源材料利用率的主要途径之一是采用较低的输入 PCl_5 分压。

本工作得到林兰英教授的指导,并与梁骏吾、郑怀德、杨毅、杨雄风和汪度等同志进行了有益的讨论,作者在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] E. Kuptial and D. Fritzsche, *J. Electronic Materials*, **12**, 765 (1983).
- [2] C. W. Tu *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 569 (1983).
- [3] R. C. Clarke, *J. Crystal Growth*, **54**, 88 (1981).
- [4] L. M. Zinkiewicz, *et al.*, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 56*, p. 19 (1981).
- [5] J. P. Duchemin, *et al.*, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 45*, p. 10 (1979).
- [6] P. Vohi, *J. Crystal Growth*, **54**, 101 (1981).
- [7] K. Fairhurst *et al.*, *J. Material Science*, **16**, 1013 (1981).
- [8] P. L. Gilles, *J. Crystal Growth*, **61**, 695 (1983).
- [9] D. W. Shaw, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 111 (1975).
- [10] K. A. Jones, *J. Crystal Growth*, **61**, 525 (1983).
- [11] K. Morizane and Y. Mori, *J. Crystal Growth*, **45**, 164 (1978).
- [12] 陆大成, *半导体学报*, **3**, 329(1982).
- [13] T. Y. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1357 (1974).
- [14] V. S. Ban, *J. Crystal Growth*, **17**, 19 (1972).
- [15] R. C. Clarke, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 45*, p. 19 (1979).
- [16] M. C. Hales, *J. Electronic Materials*, **9**, 355 (1980).
- [17] J. Chevrier *et al.*, *J. Crystal Growth*, **54**, 369 (1981).
- [18] J. Chevrier *et al.*, *J. Crystal Growth*, **47**, 267 (1979).

A Thermodynamic Analysis on Indium Phosphide Chloride Vapour Phase Epitaxy

Lu Dacheng

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A comparison has been made between the $\text{In-PCl}_5\text{-H}_2$ system and the $\text{InP-PCl}_5\text{-H}_2$ system, both with bypass PCl_5 injection. Flow and reaction efficiencies have been introduced, taking into account the incompleteness of the reaction in source region. And in the case of liquid source, a pass efficiency has been used to revise the absorption of phosphorus vapour in liquid indium as well. The results show that the main difference between these two systems lies in the different III/V ratios in gas phase, and that the main deposition reaction may be $\text{InCl} + \text{PH}_3 = \text{InP} + \text{HCl} + \text{H}_2$. It can be predicted that the growth rate reproducibility in the $\text{InP-PCl}_5\text{-H}_2$ system is slightly better than that in the $\text{In-PCl}_5\text{-H}_2$ system.