

GaAs 化学汽相淀积的热力学分析

——Ga/AsCl₃/H₂/IG 系统

陆 大 成

(中国科学院半导体研究所)

1981年3月26日收到, 1982年2月22日收到修改稿

提 要

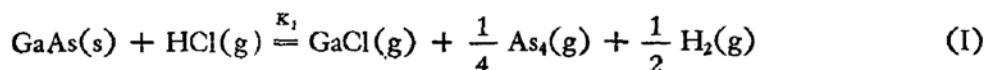
本文对 Ga/AsCl₃/H₂/IG 系统进行了热力学计算, 计算中考虑了旁路气体的注入和源区反应的不完全性。用流动效率和反应效率可以描述源区反应的不完全性。计算结果揭示了惰性气体-氢气混合载气系统生长的一般特性。

一、引言

化学汽相淀积(CVD)是一个复杂的过程, 对它的热力学分析是深入了解该过程的基础之一。迄今对 GaAs CVD 的热力学分析, 绝大多数都是针对用氢气作运载气体的 Ga/AsCl₃/H₂ 系统。Koukitu 和 Seki^[1] 曾对近年来取得很大进展的氢气-惰性气体(本文用 IG 表示)混合载气系统做过热力学计算。然而他们仅处理了源区平衡时的情况, 这就限制了对实际生长情况的分析。本文利用 Morizane 和 Mori^[2] 提出的描述源区反应不完全程度的反应效率和流动效率, 处理了具有旁路气体注入的 Ga/AsCl₃/H₂/IG 系统, 以便对混合载气系统的生长过程有较好的了解。

二、热力学计算

图 1 为本文所讨论的系统示意图。流经镓舟的主路运载气体可以是纯氢或是氢与惰性气体的混合气体, 但是本文不考虑主路载气为纯惰性气体的情况。这是因为在所谓惰性气体载气的 GaAs 外延中, 为了抑制氧沾污, 经常采用的方法是往惰性气体中掺入少量氢气, 实际上是混合载气系统^[3-5]。为了便于计算, 规定主路中的氢含量足以使引入反应管中的 AsCl₃ 完全被还原(例如主路载气中的氢分压至少为进入反应管的 AsCl₃ 分压的三倍)。对于旁路气体的成分则无限制。当镓源已被砷所饱和并结有完整 GaAs 壳层时, 即达到稳态时, 源区所发生的化学反应就可以用下述反应方程式来描述:^[2,6]





此反应方程组也用来描述在沉积区发生的化学反应。在腐蚀区，因为不存在 GaAs 固相，所以只发生四聚砷的热解离和三氯化镓的氢还原反应。可以看出本计算中所考虑的物质种类有：HCl(g), GaCl(g), GaCl₃(g), As₄(g), As₂(g), H₂(g), IG(g) 和 GaAs(s)。根据前述条件，计算中忽略 AsCl₃ 和 Cl₂。

在开管流动系统中，通常源区反应进行得并不完全，这可以归因于反应动力学和流体动力学的因素。本文假定在上述反应中只有反应式 (I) 所表示的异相反应未达到平衡，并用反应效率 γ 来计入这种影响。 γ 是与反应 (I) 的平衡常数 K_1 相乘的因子。它一般依赖于镓源温度和面积，源区气体的漂移速度和成分等因素。

造成源区反应不完全的流体动力学因素是指进入反应管的主路气体中只有 η 部分流过镓源上方并与其接触和反应。其余的 $1 - \eta$ 部分由于舟壁的阻隔未能与源接触。 η 称为流动效率，它主要与反应管和舟的几何形状有关。尽管 γ 和 η 代表不同的机构，但是当它们分别小于 1 时，都会使气相中的 HCl 分压增高 GaCl 分压下降，并在源的下游造成一个能腐蚀 GaAs 衬底的腐蚀区。

考虑到反应效率的影响，得到了求解在源区上方气相中各物种分压的方程组：

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

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

$$P_{\text{GaCl}} P_{\text{HCl}}^2 - K_3 P_{\text{GaCl}_3} P_{\text{H}_2} = 0 \quad (3)$$

$$P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{As}_4} + P_{\text{As}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{IG}} = 1 \quad (4)$$

$$P_{\text{AsCl}_3}^\eta = 4P_{\text{As}_4} + 2P_{\text{As}_2} \quad (5)$$

$$3P_{\text{AsCl}_3}^\eta = P_{\text{GaCl}} + 3P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{HCl}} \quad (6)$$

质量作用方程 (1)–(3) 中的平衡常数值均取自 Kirwan^[7] 的数据 (见表 1)。式 (4) 表示开管流动系统中各气相物种分压之和为一大气压。砷的物质守恒式 (5) 和氯的物质守恒方程 (6) 中的 $P_{\text{AsCl}_3}^\eta$ 为主路气体中 AsCl₃ 的初始分压。由于实际上采用的 $P_{\text{AsCl}_3}^\eta$ 值不高，因而可以忽略由于反应进行所造成的各物种总摩尔数的净变化。这样式 (4) 中的惰性气体分压可以写为：

$$P_{\text{IG}} = F_{\text{IG}}^0 (1 - P_{\text{AsCl}_3}^\eta) / (F_{\text{IG}}^0 + F_{\text{H}_2}^0) = P_{\text{IG}}^0 (1 - P_{\text{AsCl}_3}^\eta) \quad (7)$$

式中 F^0 为主路的气体流速 (SCCM)， P_{IG}^0 是进入鼓泡瓶之前的主路载气中惰性气体分压。

在腐蚀区中反应式 (I) 已不存在。因此为了求解腐蚀区的分压，用镓的物质守恒方程式 (8) 来取代式 (1)。考虑到流动效率和旁路气体注入，得到下式：

$$\eta(P_{\text{GaCl}}^* + P_{\text{GaCl}_3}^*) = (1 + B)(P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3}) \quad (8)$$

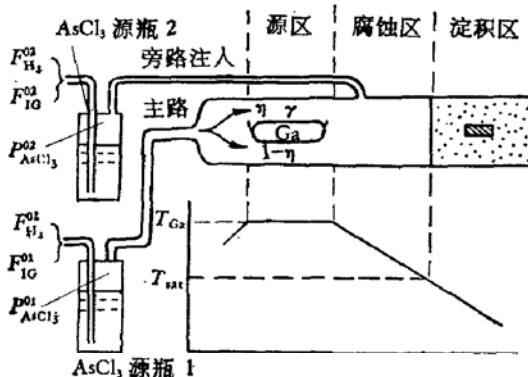


图 1 Ga/AsCl₃/H₂/IG CVD 系统示意图

式中 P_{GaCl}^* 和 $P_{\text{GaCl}_3}^*$ 分别为源区上方的 GaCl 和 GaCl₃ 分压, B 为进入反应管时的旁路与主路气体流速之比。

$$B = \left(\frac{F_{\text{IG}}^{01} + F_{\text{H}_2}^{02}}{F_{\text{IG}}^{01} + F_{\text{H}_2}^{01}} \right) \left(\frac{1 - P_{\text{AsCl}_3}^{01}}{1 - P_{\text{AsCl}_3}^{02}} \right) \quad (9)$$

显然在注入点之前 $B = 0$, 由于旁路气体的注入方程式(5)、(6)和(7)也应分别改为:

$$P_{\text{AsCl}_3}^{01} + BP_{\text{AsCl}_3}^{02} = (1 + B)(4P_{\text{As}} + 2P_{\text{As}}) \quad (5A)$$

$$3(P_{\text{AsCl}_3}^{01} + BP_{\text{AsCl}_3}^{02}) = (1 + B)(P_{\text{GaCl}} + 3P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{HCl}}) \quad (6A)$$

和

$$P_{\text{IG}} = \frac{(F_{\text{IG}}^{01} + F_{\text{IG}}^{02})(1 - P_{\text{AsCl}_3}^{01})}{(1 + B)(F_{\text{IG}}^{01} + F_{\text{H}_2}^{01})} \quad (7A)$$

上式中 $P_{\text{AsCl}_3}^{01}$ 为旁路气体中初始 AsCl₃ 分压, F^{02} 为旁路气体流速。

于是从方程式(2), (3), (4), (5A), (6A), (7A)和(9)可求解出腐蚀区中各物种的分压。

在沉积区式(1)–(4), (6A), (7A)和(9)均适用。但是砷的守恒方程式因为发生了 GaAs 的沉积而需要修改为:

$$\begin{aligned} P_{\text{AsCl}_3}^{01} + BP_{\text{AsCl}_3}^{02} &= (1 + B)(4P_{\text{As}} + 2P_{\text{As}}) \\ &+ [\eta(P_{\text{GaCl}}^* + P_{\text{GaCl}_3}^*) - (1 + B)(P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3})] \end{aligned} \quad (5B)$$

上式右端第一项表示仍保留在气相中的砷量, 第二项为进入 GaAs 固相中的砷量。后者是用气相中镓量的减少来表示的。以上构成求解沉积区中各物种分压的方程组。

在沉积区温度逐渐降低, 由热力学得到的生长速度不能与实验测量值相符合。当温度进一步下降到反应速度控制区, 甚至生长速度随温度的变化趋势都与热力学预期的相反。然而在腐蚀区与沉积区交界处, GaAs 固相与气相达到平衡, 此处生长速度为零^[8]。此点的温度称为饱和温度 (T_{sat})。显然饱和温度不受沉积过程动力学的影响, 因而可以用热力学方法计算它。同时实验已经证明 T_{sat} 是一个重要的生长参数^[2]。为了求饱和温度值, 在沉积区的计算中, 令式(1)中的 γ 为 1。

为了便于在分压图中绘出沉积的固相 GaAs 量, 采用假想的 GaAs 蒸气压,

$$P_{\text{GaAs}} = \frac{\eta}{(1 + B)} (P_{\text{GaCl}}^* + P_{\text{GaCl}_3}^*) - (P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3})$$

显然饱和温度就是 P_{GaAs} 为 0 时的温度。

上述三组联立方程组易于在计算机上用迭代法求解。不难看出这里所讨论的公式可用于对多种 GaAs CVD 过程进行分析。例如可用于单或双 AsCl₃ 鼓泡瓶的纯氢载气系统的分析。

表 1 各反应的平衡常数

反	应	$\log K_i$
$\text{GaAs} + \text{HCl} = \text{GaCl} + \frac{1}{4} \text{As}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2$		$4.75 - 5.5 \times 10^3/T$
$\text{As}_4 = 2\text{As}_2$		$11.6 - 1.36 \times 10^4/T - 0.43 \ln T$
$\text{GaCl}_3 + \text{H}_2 = \text{GaCl} + 2\text{HCl}$		$8.5 - 1 \times 10^4/T$

三、计算结果与讨论

本节将给出对某些系统的计算结果，并把计算值与实验值加以比较。Boucher 和 Hollan^[6]为了检查他们对 Ga/AsCl₃/H₂ 系统的热力学计算，特别是 ΔG_f 值的选取，曾进行了源平衡测量。由于实验的困难，他们用饱和砷的液态 Ga 源仅得到了二个数据点，每个点代表大量测量的平均值。利用本文的计算程序和选用的热力学参数也计算了他们的实验。从图 2 中可以看出计算值与实验值是符合的，实际上比文献 [6] 中的计算值符合的更好。这里将主要讨论混合载气系统的情况，因为对这一领域的热力学分析较少，而其应用范围正在扩大。

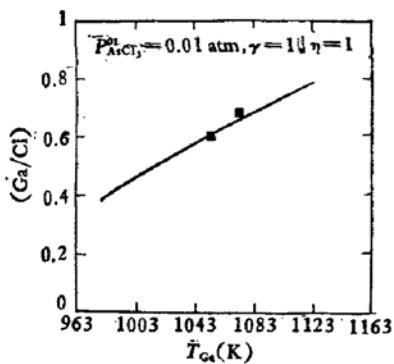


图 2 在 Ga/AsCl₃/H₂ 系统中源区汽相的 (Ga/Cl) 与 T_{Ga} 的关系
■ 为 Boucher 和 Hollan^[6] 的实验点。
——为本文计算曲线

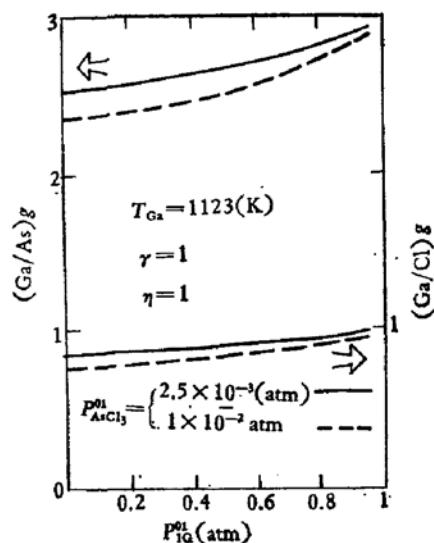


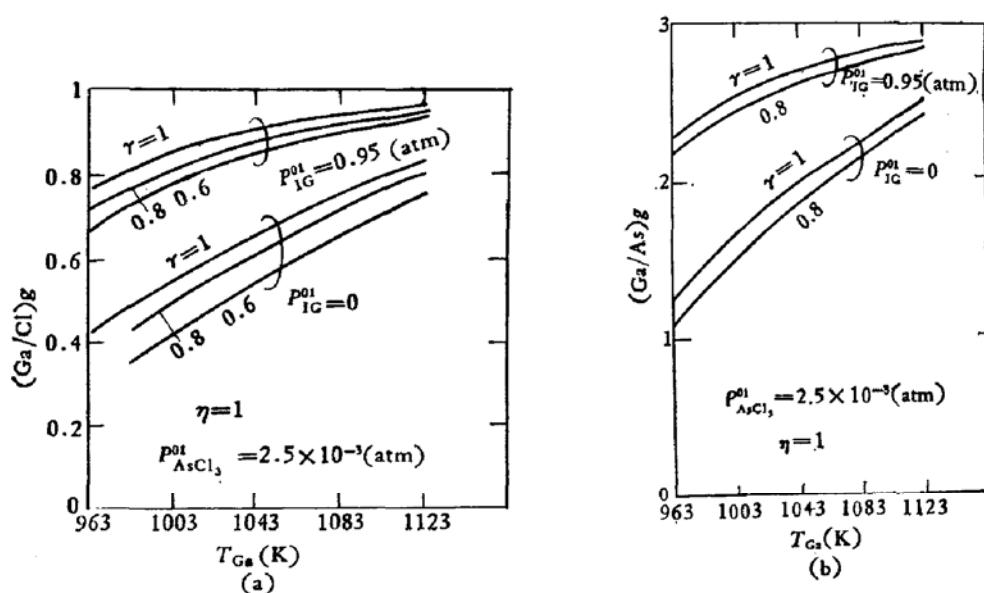
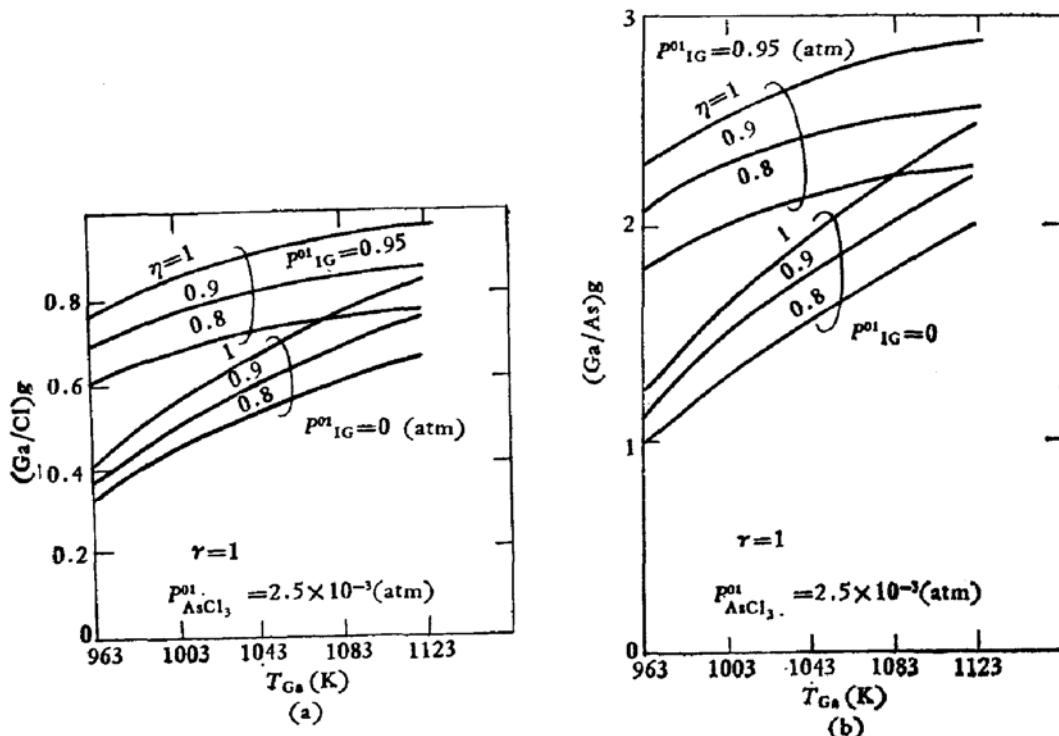
图 3 在单道的混合载气系统中初始的 AsCl₃ 和惰性气体分压对源区 (Ga/As) 和 (Ga/Cl) 的影响

1. 单道 Ga/AsCl₃/H₂/IG 系统

为了了解混合载气对外延生长过程的影响，首先讨论单道系统中惰性气体分压变化时生长的一般规律。

图 3—5 是该系统源区气相 (Ga/Cl) 和 (Ga/As) 比随生长参数而变化的关系图。这二个比值不仅是 T_{Ga} 和 $P_{AsCl_3}^0$ 的函数，而且也与 P_{IG}^0 、 γ 和 η 有关。在计算 (Ga/Cl) 和 (Ga/As) 比与 η 的关系时，假定 η 与 $(1 - \eta)$ 两股气流一旦流过镓舟就立即完全混合并达到新的平衡。从这些图中还可以看出为了得到高的 (Ga/Cl) 和 (Ga/As) 比值，应采用高的镓源温度和惰性气体分压以及低的初始 AsCl₃ 分压，并且使源区的反应进行得完全。其中高惰性气体分压是很重要的，因为此时镓源温度、AsCl₃ 分压和反应效率 γ 的影响均已减弱，但是值得注意的是流动效率 η 的影响反而增大了。

图 6 表明当 $\eta < 1$ 时饱和温度随源温和载气中惰性气体分压而变化的情况。在典型

图 4 在单道混合载气系统中源区 (Ga/Cl) 和 (Ga/As) 与 T_{Ga} , γ 和 P_{IG}^0 的关系图 5 在单道混合载气系统中刚离开 Ga 舟时的 (Ga/Cl) 和 (Ga/As) 与 T_{Ga} , η 和 P_{IG}^0 的关系

的源温下 (1123K), 饱和温度随 P_{IG}^0 的增大而剧烈下降。图 7 更清楚地表明这种趋势, 可以看出当 $P_{IG}^0 > 0.8$ atm 时, 一定要注意提高反应系统的流动效率才能得到合理的饱和温度值。同时也可以看出为了提高生长层的重现性, 控制好 P_{IG}^0 的数值和采用较大的 $P_{AsCl_3}^0$ 值是有利的。图 8 比较了二种不同载气和二个不同 $AsCl_3$ 分压下, 流动效率对饱和温度的影响。显然如果 η 值有些变化, 高惰性气体分压系统中 T_{sat} 的变化要比纯氢系统大的多, 只有使流动效率接近于 1 才能改善前一系统中生长层的重现性。

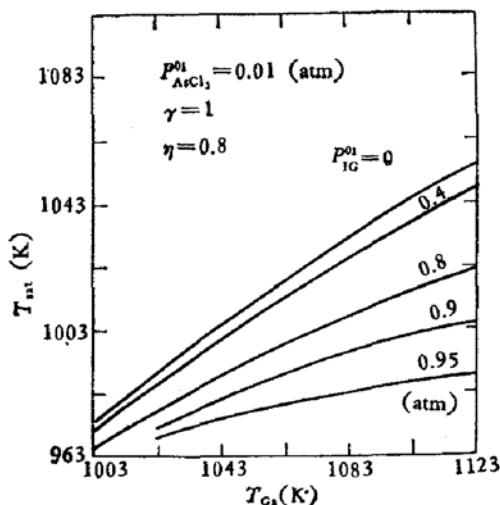


图 6 在单道混合载气系统中 T_{sat} 随 T_{Ga} 和 P_{IG}^{01} 的变化关系

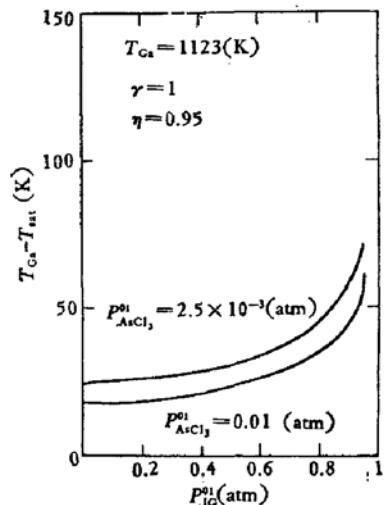


图 7 在单道混合载气系统中 $(T_{\text{Ga}} - T_{\text{sat}})$ 随 P_{IG}^{01} 和 $P_{\text{AsCl}_3}^{01}$ 的变化关系

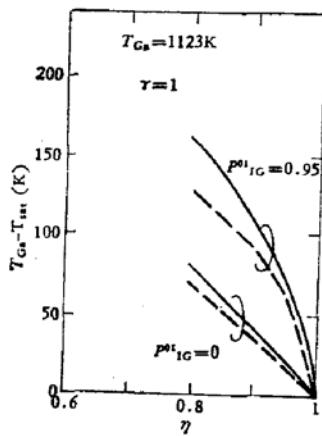


图 8 在单道混合载气系统中 $(T_{\text{Ga}} - T_{\text{sat}})$ 随 P_{IG}^{01} 和 $P_{\text{AsCl}_3}^{01}$ 的变化关系
 $P_{\text{AsCl}_3}^{01} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$,
 $P_{\text{AsCl}_3}^{01} = 1 \times 10^{-1} \text{ atm}$,

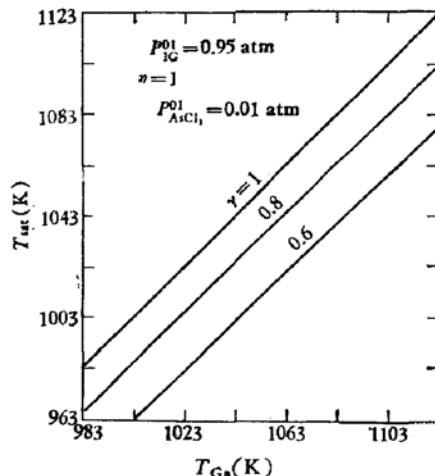


图 9 在单道混合载气系统中 T_{sat} 随 T_{Ga} 和 γ 的变化情况

图 9 为高惰性气体分压的混合载气系统中饱和温度与 T_{Ga} 和 γ 的关系。看来它与纯氢系统相似。显然 γ 将随主路气体与源接触时间的减少而下降，并造成饱和温度的降低。因此为了提高饱和温度，减少主路气体漂移速度并增大镓源有效面积是有利的。但是对这个问题的进一步讨论则需要有关 γ 与气相组分之间关系的知识。

图 10 为气相中各物种分压随温度而变化的曲线。图中绘出的二组曲线彼此非常靠近，看起来几乎重合成一组曲线，它们的 $P_{\text{AsCl}_3}^{01}$ 和 P_{IG}^{01} 虽然相同，然而 T_{Ga} ， η 和 γ 却各不相同。这说明只要饱和温度和初始三氯化砷的分压值彼此接近，那么在相应温度下各物种的分压也都彼此接近，而不管 T_{Ga} ， γ 和 η 是否接近。作者对氢载气系统的计算，也得到了相同结果。这意味着饱和温度不仅反映出源区反应的完全程度，在一定的条件下也反映出衬底区的化学环境。这可能有助于了解饱和温度对外延生长速度和杂质并入都有重要影响的原因^[2,3]。

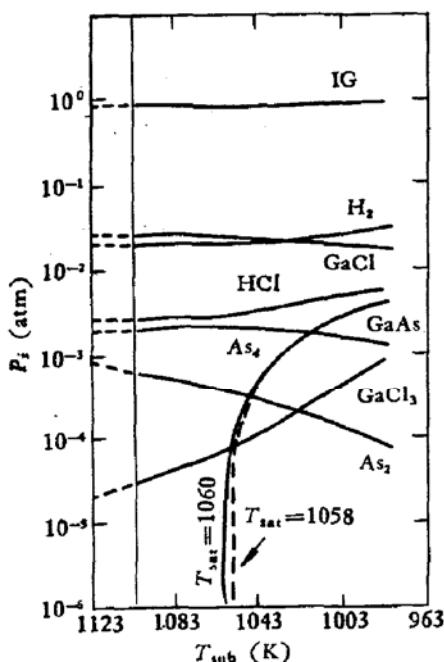


图 10 在单道 H_2 -IG 载气系统中，气相各物种分压与温度的关系。图中二组非常接近的曲线的生长参数为：

(1) 虚线: $T_{Ga} = 1123\text{K}$, $r = 1$, $\eta = 0.95$, $T_{sat} = 1058\text{K}$. (2) 实线: $T_{Ga} = 1103\text{K}$, $r = 0.6$, $\eta = 1$, $T_{sat} = 1060\text{K}$ 两组曲线的 $P_{AsCl_3}^{01}$, 均为 0.01 atm, P_{IG}^{01} 均为 0.95 atm.

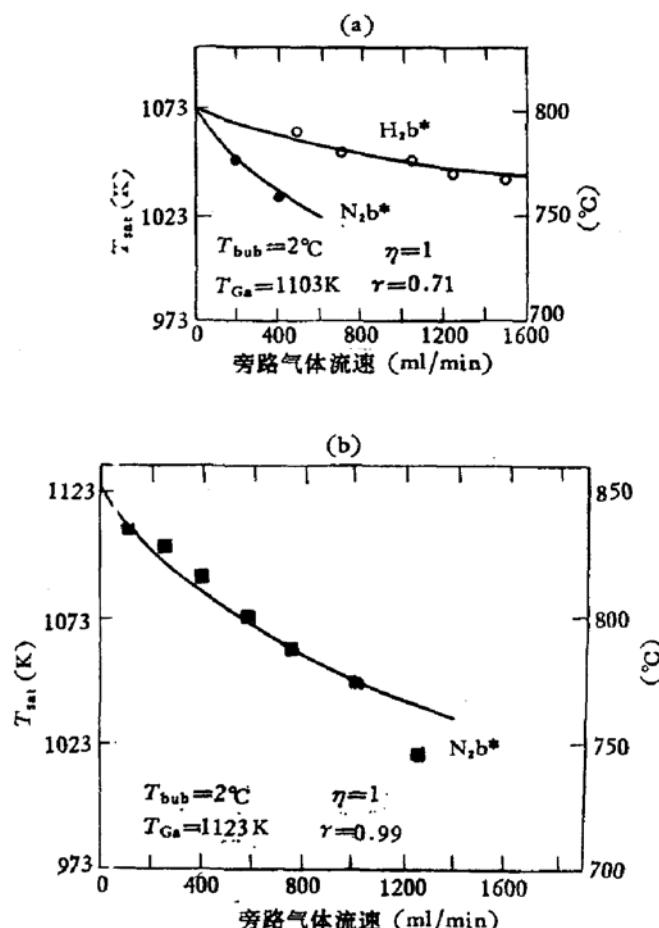


图 11 饱和温度与旁路注入气体流速的关系
实线为本文计算值, 实验点取自文献 [2] 的图 7.

(a) $T_{Ga} = 1103\text{K}$; (b) $T_{Ga} = 1123\text{K}$

* H_2 , N_2 中的字母 b 表示注入

2. 具有旁路气体注入的 Ga/AsCl₃/H₂/IG 系统

Morizane 和 Mori^[2] 曾测量了饱和温度随注入到腐蚀区的旁路气体流速而变化的情况，并证实了 T_{sat} 是影响晶体生长和杂质并入的重要参数之一。然而他们未能解释 T_{sat} 随旁路气体（即文献[2]中 b 点注入气体）的流速而变化的原因。用上节得到的公式则可以计算这种变化。计算中需要的所有参数都根据文献[2]的实验值，只有 r 为可调整参数。从图11中可以看出计算值与实验值符合得很好。因此可以认为，对于注入旁路氢气的情况来说， T_{sat} 的下降是因为注入的气体先是改变了各物种的分压，继而引起化学平衡移动的结果。注入氮气时除了稀释作用外还因降低了氢分压所以使饱和温度下降的更多。也曾计算了另一种情况，即主路载气使用高惰性气体分压，而旁路注入纯氢。此时注入氢气会使 T_{sat} 升高。在一定条件下淀积区的温度可以与源温相等。这种情况类似于所谓“单平温区外延生长法 (SFT 法)”^[9]。

总之在氢-惰性气体混合载气系统中，惰性气体虽不参加化学反应，但是由于它改变了参与反应的氢分压，并由此引起一系列化学平衡的移动，因而对外延生长本身有很大影响，成为我们可以用来控制生长和腐蚀的新因素。

四、结语

本文推导了适用于有旁路气体注入的 $\text{Ga}/\text{AsCl}_3/\text{H}_2/\text{IG}$ 系统进行热力学分析用的方程组。计算结果表明引入流动效率和反应效率这两个参数能更好地预示和解释实际的开管流动系统中所发生的现象。但是由于 γ 的引入使得这种方法具有半经验的性质。本文的计算指出了氢-惰性气体混合载气系统中，特别是高惰性气体分压下生长的若干特点；指出了易于实验测定的饱和温度可以用热力学方法进行计算，并强调了饱和温度的重要性。因此 CVD 系统的热力学分析对于了解生长过程，寻找最佳生长参数和改进反应系统的设计都可以提供有用的知识，对杂质并入的研究也可提供基本数据。

本工作得到林兰英教授的指导，并与梁骏吾、钟兴儒和林跃望同志进行了有益的讨论。工作中得到本所计算站和三室计算机组的大力支持，作者在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] A. Koukitu and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1967 (1977).
- [2] K. Morizane and Y. Mori, *J. Crystal Growth*, **45**, 164 (1978).
- [3] Lin Lanying, Lin Yaowang, Zhong Xinguo, et al., *J. Crystal Growth*, **56**, 344 (1982).
- [4] H. Seki, et al., *J. Crystal Growth*, **45**, 159 (1978).
- [5] A. Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1747 (1979).
- [6] A. Boucher and L. Hollan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 932 (1970).
- [7] D. J. Kirwan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1572 (1970).
- [8] D. W. Shaw, *J. Crystal Growth*, **35**, 1 (1976).
- [9] H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1 (1976).

Thermodynamic Analysis for GaAs CVD: $\text{Ga}/\text{AsCl}_3/\text{H}_2/\text{IG}$ System

Lu Dacheng

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Thermodynamic calculations of the $\text{Ga}/\text{AsCl}_3/\text{H}_2/\text{Inert Gas}$ CVD system with bypass flow are made, taking into consideration the incompleteness of the reaction between the Ga source and gas phase. This incompleteness is described by a flow efficiency and a reaction efficiency. The results show general features of inert gas-hydrogen mixed-carrier systems.