

横向外延过生长磷化铟材料的生长速率模型^{*}

刘 磊^{1)†} 任晓敏¹⁾ 周 静¹⁾ 王 琦²⁾ 熊德平¹⁾ 黄 辉¹⁾ 黄永清¹⁾

1) 北京邮电大学光通信与光波技术教育部重点实验室, 北京 100876)

2) 北京邮电大学继续教育学院, 北京 100876)

(2006 年 8 月 10 日收到, 2007 年 2 月 1 日收到修改稿)

分别考虑气相扩散和掩膜表面扩散过程, 建立了金属有机化学气相沉积条件下横向外延过生长的速率模型. 在砷化镓衬底上外延磷化铟条件下, 模拟得到了生长速率随掩膜/窗口宽度(m/w)变化的关系. 通过讨论掩膜/窗口宽度的影响, 说明了掩膜宽度、窗口宽度以及有效掩膜宽度是决定生长速率的关键因素. 以上结论与实验结果一致.

关键词: 横向外延, 生长模型, 扩散, 生长速率

PACC: 8115H, 6855, 3120

1. 引言

横向外延过生长(ELOG)技术可以很好地将因晶格失配导致的缺陷与位错限制在局部范围, 从而减少缺陷与位错对外延结构(例如多量子阱结构)性能的影响, 因此一直受到人们的广泛关注. 其应用领域非常广泛^[1-3]. 在Ⅲ—Ⅴ族半导体材料大失配异质外延生长领域, ELOG 可以将 InP 的长波长、高速特性与 Si, GaAs 等相对高集成度、成熟度特性相结合, 从而可能给 1550 nm 附近光电子器件领域带来重大突破. 目前如何提高Ⅲ—Ⅴ族材料 ELOG 的生长速率成为人们研究的焦点.

传统的生长速率研究思路是将整个生长看作两个互不影响的物理过程, 即气相扩散^[4-10]和掩膜表面扩散^[11-13]后, 再单独考虑其中之一. 然而两个过程存在相互作用, 这使得仅仅考虑其中任一过程都将导致对整个生长速率的估计不足. 因此近两年的研究正尝试综合考虑多种机理^[14-17], 以建立更加完善的生长模型.

本文将 ELOG 生长过程看作气相扩散与掩膜表面扩散的直接相加, 建立起生长速率模型后采用有限元方法(FEM)求解, 重点研究了掩膜/窗口宽度

(m/w)对生长速率的影响. 引入的新参数“有效掩膜宽度” L_{mask} 可以定量分析此种影响.

2. 理论模型

2.1. 气相扩散与掩膜表面扩散的分离

本文研究了在金属有机化学气相沉积(MOCVD)环境中, GaAs 衬底上 ELOG 外延 InP. 反应源采用磷烷(PH_3)和三甲基铟(TMIn).

首先, 反应源通过气相扩散到达窗口表面时对晶体生长的贡献, 与实际生长过程中复杂的源分解反应、预反应和寄生反应没有直接联系, 因此气相扩散贡献的生长速率可看作一步反应, 反应式为 $\text{PH}_3 + \text{TMIn} \rightarrow \text{InP} + \text{CH}_4$. 反应最终结果是气相扩散向衬底表面提供了一个沉积流.

然后, 实验显示掩膜表面(通常为 SiO_2 或 Si_3N_4)不能外延完整的单晶^[15], 这说明沉积到掩膜表面的反应源一部分在经过平均停留时间 τ_{mask} 后解吸附回到气相中, 另一部分通过表面扩散到达窗口区域, 成为晶体生长速率的贡献.

在气相扩散和掩膜表面扩散的共同作用下, 反应源最终到达窗口区域. 外延晶体的生长速率主要

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2003CB314901), 教育部“新世纪人才支持计划”(批准号: NCET-05-0111)和国家自然科学基金(批准号: 60576018)资助的课题.

[†] E-mail: liulei.nbrm@gmail.com

来源于这两个过程(本文只考察生长速率,并不关心晶体形貌,因此不需要考虑诸如晶体表面因浓度梯度导致的迁移、晶体表面的解吸附、晶体表面能最小化,以及不同晶面生长速率的差异等其他因素^[15,16])。下面就分别为这两个过程建立模型。

2.2. 气相扩散模型及其贡献的生长速率

反应室的模型区域如图 1 所示。

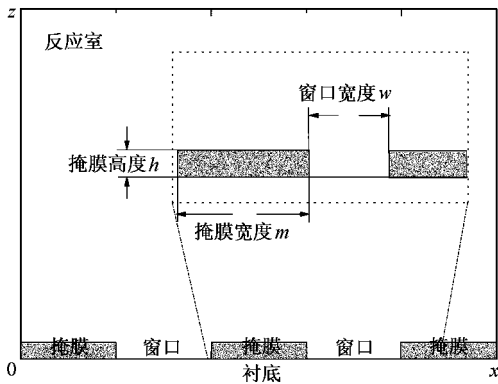


图 1 气相扩散模型的计算区域

考虑以下三点简化：

- 1) 固定生长温度、反应室压力、源的摩尔浓度及衬底取向等初始条件,那么三族反应源 TMIn 的输运过程决定着整个外延晶体的生长速率^[18]。因此为单核素 TMIn 建立一个气相扩散模型就可以描述整个气相生长速率；
- 2) TMIn 在到达衬底前会发生分解反应,导致同时存在 $\text{In}(\text{CH}_3)_x$, $x = 1, 2, 3$ 三种源。这三种源在载气中的扩散系数基本相同,因此可以忽略分解反应的影响；
- 3) 实验证明,反应室中气流的对流效应对生长速率的影响可以忽略^[19]。

这样, TMIn 在反应室中稳定的浓度分布 $C(x, y, z)$ 可以用下式描述：

$$D_g \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = 0, \tag{1}$$

其中 D_g 为气相扩散系数。由于矩形掩膜长度一般远大于宽度,所以(1)式第二项可以忽略。在边界层 $z = \delta$ 处的反应源浓度为常数,可得以下边界条件：

$$C \Big|_{z=\delta} = C_0. \tag{2}$$

在反应室左右边界处不存在横向扩散,可得左右边界条件为

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\text{periodBoundary}} = 0. \tag{3}$$

由于掩膜表面无法单晶成核^[15],所以掩膜上边界条件为

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{\text{mask}} = 0. \tag{4}$$

最后,由气体反应动力学可得窗口区域的边界条件

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{\text{window}} = \frac{k}{D} C, \tag{5}$$

其中, D 为有效扩散系数, k 为反应速率常数。

求解边值问题(1)–(5)可得气相浓度分布 $C(x, z)$ 。下面首先确定掩膜高度 h 和 D/k 这两个参数。

选取图 2 所示衬底上的 a, b, c 三点,在其他参数不变条件下改变 h ,以观察其对这三点 C 的影响,结果如图 3 所示。图 3(a)(c)表明 a 与 c 两点的气相浓度不随 h 改变而改变,这是由边界条件(4)决定的;图 3(b)表明 b 点的气相浓度随 h 升高而降低,其原因是掩膜表面不成核,导致反应源向窗口区域聚集(边界条件(4)与(5))。对比图 3(b)与(d),b 点处的气相浓度虽然在降低,但沉积流密度在增加,这说明掩膜高度增加可以增强窗口区域的生长。下面取 $h = 1 \mu\text{m}$ 进行讨论。

D/k 的量纲为长度单位。(5)式说明了 D/k 值越大,从气相到达窗口区域的核素在被吸附之前走过的距离越长^[8,9]。在 InGaAs 外延生长中, $D/k(\text{In})$ 为 $15 \pm 3 \mu\text{m}$, $D/k(\text{Ga})$ 为 $110 \pm 30 \mu\text{m}$,即 Ga 在被吸附之前会比 In 走过更长的距离^[5,6]。下面取 $D/k = 15 \mu\text{m}$ 。

气相注入窗口区域晶体表面的反应源流 J_g 与气相浓度梯度成比例,即

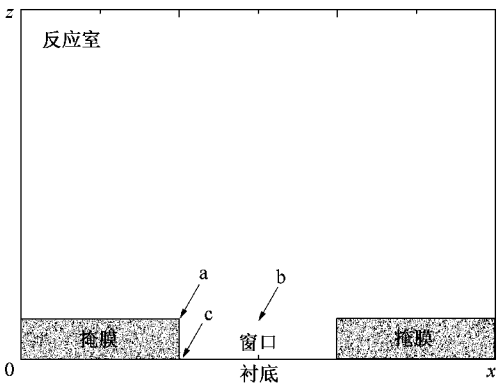


图 2 位于窗口区域的 a, b, c 三点,用于讨论掩膜高度对气相扩散的影响

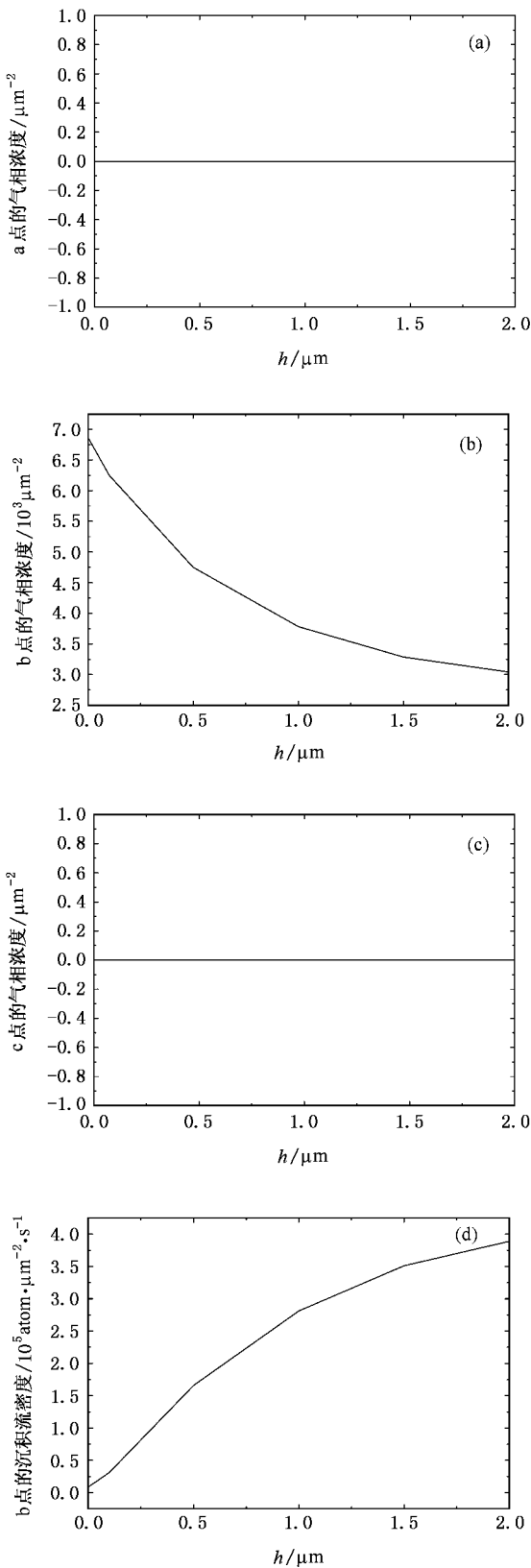


图3 掩膜高度 h 与气相扩散的关系示意图 (a)(b)(c) 分别为 a, b, c 三点气相浓度随掩膜高度变化的趋势 ;(d) 为 b 点处的沉积流密度随掩膜高度变化的趋势

$$J_{\text{g}} = - D_{\text{g}} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{\text{window}} . \tag{6}$$

此处由于窗口的中心对称性 ,只考虑了沿 z 方向向下的流 . 而 J_{g} 决定了气相扩散贡献的晶体生长速率 ,即

$$v_{\text{g}} = \frac{v}{w} J_{\text{g}} . \tag{7}$$

(6)(7) 式合并可得

$$v_{\text{g}} = - \frac{v}{w} D_{\text{g}} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{\text{crystalSurface}} . \tag{8}$$

将 $\alpha(x, z)$ 代入(8) 式 ,通过改变窗口/掩膜宽度就可以讨论气相扩散对 v_{g} 的影响 .

2.3. 掩膜表面扩散模型及其贡献的生长速率

反应源(单核素原子 In)在掩膜表面的扩散可以用一个含时扩散方程描述 :

$$\frac{\partial n_{\text{mask}}}{\partial t} = D_{\text{m}} \frac{\partial^2 n_{\text{mask}}}{\partial r^2} + J_{\text{gas}} - \frac{n_{\text{mask}}}{\tau_{\text{mask}}} , \tag{9}$$

其中 $n(\boldsymbol{r}, t)_{\text{mask}}$ 为掩膜表面上 t 时刻时 \boldsymbol{r} 位置的反应源浓度 . 由于沉积到掩膜表面的反应源除了蒸发回气相外 ,其余都通过表面扩散到达窗口 ,并立即被外延晶体吸收 . 因此可得边界条件为

$$n_{\text{mask}} \Big|_{\text{maskEdge}} = 0 . \tag{10}$$

$D_{\text{m}} = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 为原子在掩膜表面的扩散系数 ; $\tau_{\text{mask}} = 1 \text{ s}$ 为原子在掩膜表面的平均停留时间 (9) 式右边第三项表示到达掩膜表面的原子蒸发回到气相 ; J_{gas} 为从气相中注入到掩膜表面的反应源流 . Fick 第一定理说明(只考虑沿 z 方向向下的沉积流):

$$J_{\text{gas}} = - D_{\text{g}} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{\text{mask}} = \frac{\sigma_{\text{mask}} p_{\text{TMIIn}}}{\sqrt{2\pi m k_{\text{B}} T}} \Big|_{\text{mask}} , \tag{11}$$

其中 σ_{mask} 为 In 被掩膜表面吸附的吸附系数 , p_{TMIIn} 为 TMIIn 的分压 . 在确定生长条件下 ,不考虑掩膜表面的各项异性 ,则 $\sigma_{\text{mask}}, p_{\text{TMIIn}}, T$ 都为常数 . $J_{\text{gas}} = 10^{15} \text{ atom}(\text{ cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$.

图4 为掩膜表面 a, b, c, d, e, f 六点位置的 n_{mask} 随 t 的变化趋势图 . 由图4 可知 ,在经过 4 s 后 , n_{mask} 几乎不再随 t 变化 . 而 ELOG 的生长时间一般都远大于 4 s ,因此可认为 $\partial n_{\text{mask}}/\partial t = 0$. 另外横向掩膜只考虑沿 x 方向的扩散 ,所以 $n(\boldsymbol{r}, t)_{\text{mask}} = n(x)_{\text{mask}}$ (9)–(10) 式可以化简为

$$D_{\text{m}} \frac{d^2 n_{\text{mask}}}{dx^2} + J_{\text{gas}} - \frac{n_{\text{mask}}}{\tau_{\text{mask}}} = 0 , \tag{12}$$

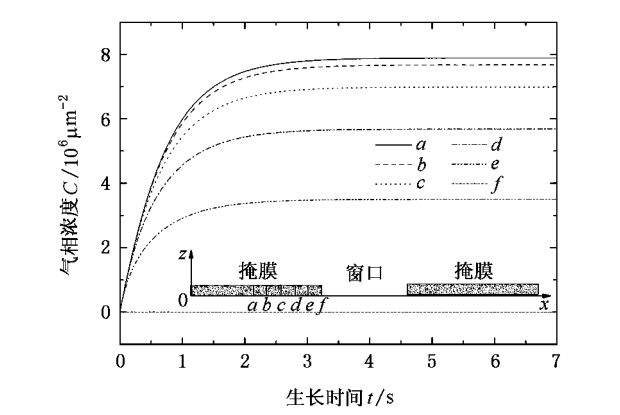


图4 掩膜表面反应源浓度与生长时间的关系示意图 掩膜表面上*a*、*b*、*c*、*d*、*e*、*f*六点的 n_{mask} 随生长时间的增长逐渐趋于稳定

$$n_{\text{mask}}|_{\text{maskEdge}} = 0.$$

(13)

类比气相扩散模型,掩膜表面扩散贡献的反应源流 J_m 和生长速率 v_m 分别表示为

$$J_m = -D_m \frac{\partial n_{\text{mask}}}{\partial x} \Big|_{\text{maskEdge}},$$

(14)

$$v_m = \frac{2v}{w} J_m,$$

(15)

其中系数2为考虑到掩膜两侧都有贡献流的结果.
(14)(15)式合并可得

$$v_m = -\frac{2v}{w} D_m \frac{\partial n_{\text{mask}}}{\partial x} \Big|_{\text{maskEdge}}.$$

(16)

求解边值问题(12)(13)得到 n_{mask} ,代入(16)式,通过改变窗口/掩膜宽度就可以讨论掩膜表面扩散对 v_m 的影响.

3. 结果与讨论

参数选取如表1所示,模型采用FEM软件FlexPDE计算.

表1 模型参数	
常数/单位	取值
分子体积 v/nm^3	0.04
气相扩散系数 $D_g/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3×10^{-6}
掩膜表面扩散系数 $D_m/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	5×10^{-8} — 15×10^{-8}
边界层厚度 δ/nm	0.5
边界层处的浓度常数 C_0/cm^{-3}	10^{18}
掩膜表面的平均扩散长度 r	$\sqrt{D_m \tau_{\text{mask}}}$

图5所示为ELOG实验得到外延片的SEM照

片,从中可以观察到,总的生长速率是由气相扩散与掩膜表面扩散一起构成的.

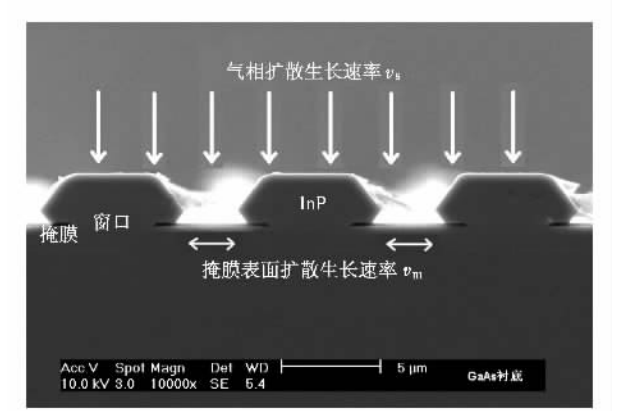


图5 实验得到外延片的SEM照片,显示了横向外延过生长的生长速率主要包括气相扩散和掩膜表面扩散两部分

3.1. 气相扩散贡献的生长速率 v_g

图6所示为在不同窗口宽度 w 下, v_g 随掩膜宽度 m 变化的情况. w 固定时, v_g 总是随着 m 增加而减少.这是因为掩膜越宽,一方面掩膜/窗口比在增加,窗口区域得到气相沉积流的比例会减少;另一方面,3.2节将要讨论的掩膜表面扩散速率模型说明,掩膜表面扩散长度是有限的,当沉积到掩膜表面的原子无法越过扩散长度到达晶体时,这部分沉积流对晶体生长没有贡献,而且掩膜越宽这一效应越显著.黑色实线表示 $m = w$. $w > m$ 时,窗口越窄, v_g 随 m 增加而降低的速率越快,掩膜的几何尺寸对 v_g 的影响比较显著; $w < m$, v_g 随 m 增加而降低的速率趋于平缓,掩膜的几何尺寸对 v_g 的影响很小,而窗口的几何尺寸成为决定因素.

图7所示 v_g 随 w 的下降趋势与Okamoto与

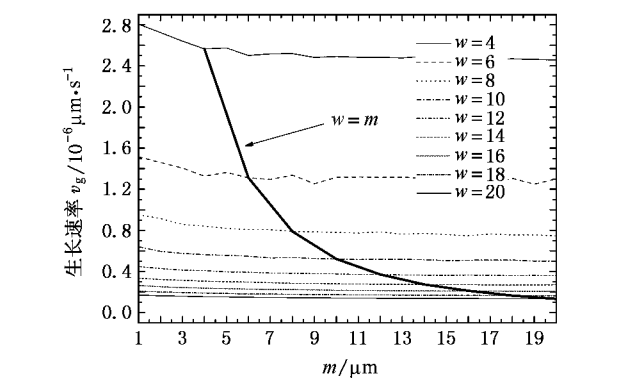


图6 不同窗口宽度(w)下, v_g 随掩膜宽度(m)变化的趋势,黑色实线表示 $m = w$

Yamaguchi的实验相一致^[20] 这证明了气相扩散模型的正确性.

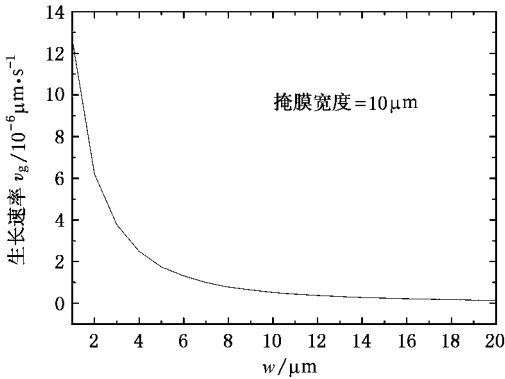
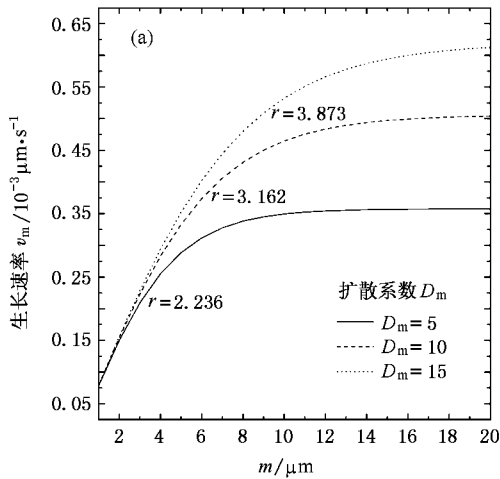


图 7 $m = 10 \mu\text{m}$ 时, v_g 随窗口宽度 (w) 变化的示意图



3.2. 掩膜表面扩散贡献的生长速率 v_m

首先固定窗口宽度 $w = 5 \mu\text{m}$. 图 8 (a) 为 D_m 不同时, v_m 随掩膜宽度 m 变化的趋势. m 比较小的时候, v_m 增长速度很快, 这是因为此时 m 与掩膜表面的有效扩散长度 $r = \sqrt{D_m \tau_{\text{mask}}}$ 相当, 从气相到达掩膜表面的反应源基本都通过表面扩散到达窗口区域, 成为晶体生长的一部分. 当 m 足够大时, v_m 趋于平缓, 亦即沉积到掩膜上 r 长度以外区域的反应源对晶体生长的贡献非常小. $D_m = 10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $m > 15 \mu\text{m}$ 时, v_m 基本可以看作常数. 这与 Ujihara 的结论一致^[14]. 图 8 (b) 显示了 $m = 15 \mu\text{m}$ 时, 窗口宽度 w 对 v_m 的影响. 可见, 窗口宽度的增加会压制掩膜表面扩散作用.

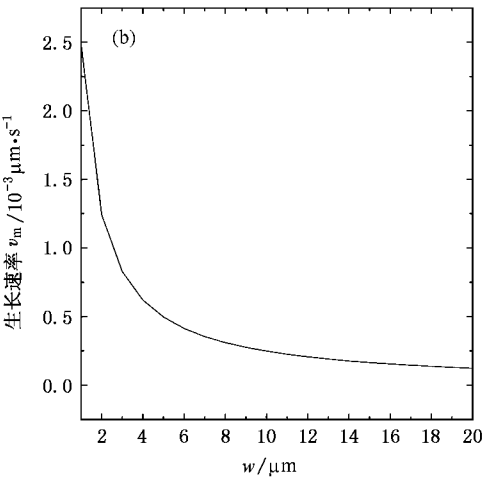


图 8 v_m 随掩膜宽度和窗口宽度变化的示意图 (a) v_m 随掩膜宽度 m 增加而增加, 不同扩散系数的有效扩散长度 r 亦不同 (b) v_m 随窗口宽度 w 增加而减少

以上讨论说明, 掩膜表面扩散作用并不只是简单的与掩膜或窗口的宽度相关, 还与掩膜表面的有效扩散长度 r 有关. $r = \sqrt{D_m \tau_{\text{mask}}}$, 说明较大的扩散系数导致较长的扩散长度, 最终使得对晶体生长提供贡献的掩膜沉积区域增加. 我们称这一沉积区域为“有效掩膜宽度”, 用 L_{mask} 表示, 并且认为 L_{mask} 等于当 v_m 达到最大值的 95% 时所对应的掩膜宽度. $L_{\text{mask}}(r) = L_{\text{mask}}(D_m, \tau_{\text{mask}})$, 而 D_m 与 τ_{mask} 都是与生长条件有关的, 所以可以认为 $L_{\text{mask}}(D_m, \tau_{\text{mask}})$ 是表征掩膜表面扩散程度的一个特定参数. 图 8 所示 $L_{\text{mask}}(5, 1) \simeq 8 \mu\text{m}$, $L_{\text{mask}}(10, 1) \simeq 12 \mu\text{m}$, $L_{\text{mask}}(15, 1) \simeq 15 \mu\text{m}$.

4. 结 论

本文从气相扩散和掩膜表面扩散出发, 建立了 MOCVD 条件下 GaAs 衬底上 ELOG 外延 InP 的生长速率模型. 结果发现: 掩膜/窗口宽度的比值 m/w , 以及掩膜宽度与有效掩膜宽度的比值 m/L_{mask} , 在基于扩散的生长速率模型中起到了决定性的作用. 1) $0 < m/w < 1$ 时, 如果 $0 < m/L_{\text{mask}} < 1$, 则掩膜表面扩散作用占主要地位, 此时横向生长速率会加强. 即小的掩膜宽度或大的掩膜表面有效扩散长度对横向生长速率有利, 如果 $m/L_{\text{mask}} > 1$, 增加的掩膜宽度对横向生长速率的增加贡献并不大. 2) $m/w > 1$ 时, 如

果 $0 < m/L_{\text{mask}} < 1$,改变掩膜尺寸和窗口尺寸都可以对生长速率产生较大的影响 ;如果 $m/L_{\text{mask}} > 1$,掩膜表面扩散趋于稳定 ,而气相扩散作用将占主要地位 ,此时提高窗口宽度对整个生长速率的增加有显著作用 .

以上结论说明了在 ELOG 技术中 ,决定气相扩散与掩膜表面扩散孰重孰轻的关键是掩膜宽度、窗口宽度以及有效掩膜宽度的相互竞争关系 ,这种竞

争最终决定了 ELOG 的生长速率 . 这个结论与 Thrush^[6] ,Greenspan^[9] ,Ujihara^[14]等人的结论一致 ,并且改进了 Mitchell 的理论结果^[21] .

通过改变参数的取值 ,上述模型还可以描述不同材料 ELOG 的生长过程 . 此模型对深入理解横向外延过生长的生长机理 ,以及在实验中通过调节掩膜/窗口宽度控制生长速率都有着重要的指导意义 .

[1] Peng D S , Feng Y C , Wang W X *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3606 (in Chinese) [彭东生、冯玉春、王文欣等 2006 物理学报 **55** 3606]

[2] Gupta A , Jacob C 2005 *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **51** 43

[3] Zhao X W , Jiang P , Gao Y *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1471

[4] Coronell D , Jensen K 1991 *J. Crystal Growth* **114** 581

[5] Gibbon M , Stagg J P , Cureton C G *et al* 1993 *Semicond. Sci. Technol.* **8** 998

[6] Thrush E J , Stagg J P , Gibbon M A *et al* 1993 *Mat. Sci. Eng. B* **21** 130

[7] Korgel B , Hicks R F 1995 *J. Crystal Growth* **151** 204

[8] Jones A M , Osowski M L , Lammert R M *et al* 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 1631

[9] Greenspan J E , Zhang X , Puetz N *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 648

[10] Oldham W G , Holmstrom R 1967 *J. Elec. Soc.* **114** 58

[11] Silvestri V J , Ghez R , Sedgwick T O 1972 *J. Electrochem. Soc.* **119** 245

[12] Yamaguchi K , Ogasawara M , Okamoto K 1992 *J. Appl. Phys.* **12** 5919

[13] Fujii T , Ekawa M , Yamazaki S 1995 *J. Crystal Growth* **146** 475

[14] Ujihara T , Yoshida Y 2006 *J. Crystal Growth* **289** 89

[15] Khenner M , Braun R J , Mauk M G 2002 *J. Crystal Growth* **235** 425

[16] Khenner M , Braun R J , Mauk M G 2002 *J. Crystal Growth* **241** 330

[17] Diao J J , Chen G D , Qiu F S *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1927

[18] Kuech T F 1987 *Mater. Sci. Rept.* **2** 1

[19] Buydens L , DeMeester P , Van Ackere M 1990 *J. Electron. Mater.* **19** 13

[20] Okamoto K , Yamaguchi K 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 849

[21] Mitchell C C , Coltrin M E , Han J 2001 *J. Crystal Growth* **222** 144

Growth rate model of InP epitaxial lateral overgrowth^{*}

Liu Lei^{1†} Ren Xiao-Min¹⁾ Zhou Jing¹⁾ Wang Qi²⁾

Xiong De-Ping¹⁾ Huang Hui¹⁾ Huang Yong-Qing¹⁾

¹ *Key Laboratory of Optical Communication and Lightwave Technologies (Beijing University of Posts and Telecommunications),
Ministry of Education , Beijing 100876 , China)*

² *School of Continuing Education , Beijing University of Posts and Telecommunications , Beijing 100876 , China)*

(Received 10 August 2006 ; revised manuscript received 1 February 2007)

Abstract

Theoretical expressions of the epitaxial lateral overgrowth rate in the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) have been formulated in this paper , with respect to two separate processes : vapor phase diffusion and mask surface diffusion. In the case of InP deposition on GaAs substrate , a parametric study was accomplished in order to determine the impact of the mask/window width to the growth rate. The model , which uses a new parameter “ effective mask length ” L_{mask} , reveals that the key factors determining the growth rate are mask/window width and mask width/effective mask length. This model can be used as a tool to predict the growth conditions leading to expected growth rate.

Keywords : epitaxial lateral overgrowth , growth model , diffusion , growth rate

PACC : 8115H , 6855 , 3120

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB314901) , the Program for New Century Excellent Talents in University (Grand No. NCET-05-0111) and the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 60576018).

[†] E-mail : liulei , nbxm@gmail.com