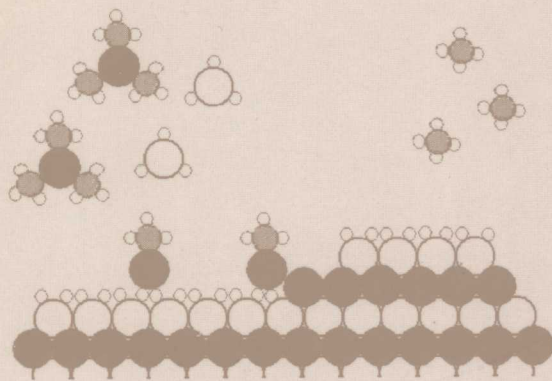


半导体科学与技术丛书

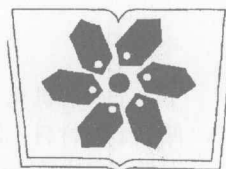
金属有机化合物 气相外延基础及应用

陆大成 段树坤 著



科学出版社

www.sciencep.com



中国科学院科学出版基金资助出版

半导体科学与技术丛书

金属有机化合物气相外延 基础及应用

科学出版社

北京

内 容 简 介

金属有机化合物气相处延(MOVPE)技术是制备化合物半导体异质结、低维结构材料,以及生产化合物半导体光电子、微电子器件的重要方法。本书是国内第一本全面系统地介绍MOVPE的专著,从理论和实践两个方面分别论述了该技术的生长系统和原材料特性等实验基础、MOVPE生长热力学、化学反应动力学和输运现象等理论基础。在此基础上系统介绍了III-V族和II-VI族化合物半导体材料生长及其量子阱、量子点等低维结构的MOVPE生长,以及在光电器件和电子器件方面的应用。书中附有大量参考文献,以便读者进一步参考。

本书可供从事半导体科研和生产的科研人员、大专院校教师和研究生使用。

图书在版编目(CIP)数据

金属有机化合物气相外延基础及应用/陆大成,段树坤著. —北京:科学出版社, 2009

(半导体科学与技术丛书)

ISBN 978-7-03-023845-0

I. 金… II. ①陆… ②段… III. 有机金属化合物-气相外延生长-研究 IV. O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 213222 号

责任编辑:张 静 孟积兴/责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年5月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009年5月第一次印刷 印张: 23 1/2

印数: 1—2 500 字数: 457 000

定价: 75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

前 言

金属有机化合物气相外延(MOVPE)是 20 世纪 60 年代末期发展起来的利用金属有机化合物进行金属输运的一种化合物半导体气相外延新技术。在 MOVPE 发展之初就显现出制备多种化合物半导体和进行异质外延生长的优点。随着能带工程概念的提出,如何生长低维结构半导体材料和制造低维结构器件就成为研究的热点。MOVPE 技术由于能在纳米尺度上精确控制外延层的厚度、组分、掺杂及异质结界面,所以其与分子束外延(MBE)技术一起成为制备化合物半导体异质结、低维结构材料的重要方法,推动了半导体物理学和材料科学的发展,以全新的概念改变了光、电器件的设计思想,为新一代性能更好的固态量子器件研制打下了基础。与 MBE 相比,MOVPE 更适合于批量生产,现已成为生产光电器件的主要手段,并且也应用于高速电子器件的研制与生产中。

我国 MOVPE 技术的探索工作始于 20 世纪 70 年代中期,在国家自然科学基金、“863”计划、“973”计划等支持下,80 年代逐渐在研究所和大学展开,90 年代在国家多项产业化项目推动下,利用 MOVPE 制造的半导体激光器、高亮度发光管、太阳能电池和高速电子器件等都已实现产业化。当前我国的 MOVPE 事业正处在前所未有的快速发展期。然而,目前我国尚无论述 MOVPE 技术的专门著作。现有的散见于丛书或其他书中简单介绍 MOVPE 的篇章与 MOVPE 学科的发展和当前的实际需要十分不相称。适逢《半导体科学与技术丛书》出版之际,我们下决心将过去出版的有关 MOVPE 技术专题加以扩充,撰写一本比较全面系统论述 MOVPE 技术的专著。我们结合我国实际,力图反映国内外最新进展,以满足我国半导体科学技术发展的需要。

MOVPE 技术涉及物理、化学等许多学科,是多项高技术的综合,它既属于材料科学,又是器件制造中的一个重要工艺。本书从理论和实践两方面加以论述。全书分四部分:相关的实验基础、理论基础、具体材料生长和在器件方面的应用。在相关的实验基础上,对 MOVPE 设备、原材料进行了比较全面的评述。在生长机理方面,不仅讨论了热力学、动力学和流体力学模型,也介绍了实验研究方法。在具体材料生长方面分层次地论述了单层、异质结和低维结构。在器件方面的应用也作了介绍。本书力求突出物理内容,避免冗长公式,深入浅出,我们希望本书对广大科技工作者、研究生和高年级本科生能有切实的帮助。

作者感谢科学出版社和《半导体科学与技术丛书》编委会主编夏建白院士、副主编陈弘达研究员以及中国科学院半导体研究所领导在编著本书的过程中的大力

支持和帮助。感谢中国科学院科学出版基金的资助。

限于作者的水平,书中难免有这样或那样的缺点,甚至有错误和不妥之处,恳切希望读者批评、指正。

陆大成 段树坤
2008年8月于北京

目 录

前言	
第1章 绪论	1
1.1 外延生长	1
1.2 MOVPE 概述	5
参考文献	8
第2章 MOVPE 生长系统	10
2.1 MOVPE 气体输运分系统	11
2.2 MOVPE 生长反应室分系统	15
2.3 MOVPE 尾气处理分系统	26
2.4 MOVPE 生长控制装置分系统	27
2.5 MOVPE 外延层生长的原位监测	28
参考文献	34
第3章 原材料	37
3.1 金属有机化合物源	37
3.2 氢化物源	50
参考文献	56
第4章 MOVPE 的热力学分析	59
4.1 外延生长速度的限制机构	59
4.2 MOVPE 生长的固溶体固相成分与气相成分关系	60
4.3 MOVPE 生长相图与单凝聚相生长区	75
4.4 掺杂	82
参考文献	83
第5章 MOVPE 化学反应动力学和质量输运	86
5.1 MOVPE 化学反应动力学	86
5.2 MOVPE 反应室内的输运现象与模型化	96
5.3 MOVPE 化学反应-输运模型的应用	106
参考文献	119
第6章 MOVPE 的表面过程	123
6.1 表面成核	123
6.2 外延生长模式	125
6.3 MOVPE 环境下的表面再构	133
6.4 表面活性剂	143
参考文献	145

第 7 章 III-V 族半导体材料的 MOVPE 生长	148
7.1 GaAs 及其固溶体的 MOVPE 生长	148
7.2 InP、GaP 及其有关化合物的 MOVPE 生长	170
7.3 铟化物的 MOVPE 生长	184
7.4 氮化物的 MOVPE 生长	192
7.5 选择外延生长和非平面衬底上的外延生长	225
7.6 Si、Ge 上 III-V 族半导体的 MOVPE 生长	232
参考文献	236
第 8 章 II-VI 族半导体材料的 MOVPE 生长	248
8.1 ZnSe 及其有关化合物的 MOVPE 生长	249
8.2 ZnO 及其固溶体的 MOVPE 生长	255
8.3 HgCdTe 的 MOVPE 生长	261
参考文献	266
第 9 章 低维半导体材料的 MOVPE 生长	270
9.1 量子阱结构的 MOVPE 生长	271
9.2 量子点和量子线结构的生长	283
参考文献	292
第 10 章 MOVPE 技术在半导体器件方面的应用	295
10.1 发光二极管	295
10.2 激光器	306
10.3 太阳能电池	324
10.4 半导体光探测器	333
10.5 高电子迁移率场效应晶体管	338
10.6 异质结双极晶体管	345
10.7 光电集成电路	350
参考文献	354
后记	360

第1章 绪 论

半导体科学与技术是信息化的基础。半导体科学的发展同半导体材料和器件制造技术的发展密切相关。本书所讨论的金属有机气相外延作为一种半导体气相外延新技术,随着半导体异质结构和低维结构的发展,在化合物半导体材料和器件制造中占有越来越重要的地位,在信息技术快速发展和得到广泛应用的今天将会发挥更大的作用。

1.1 外 延 生 长

晶体生长中“外延”一词始用于 1928 年。基于矿物学覆盖生长(overgrowth)现象和 X 射线衍射结构数据, Royer 提出了外延(epitaxy)一词。英文中外延一词 epitaxy 是由希腊文“Επι(Epi)”和“ταξιo(taxio)”引申而来的,意思是“在……之上排列”。它是指在具有一定结晶取向的原有晶体(一般称为衬底)上延伸出并按一定晶体学方向生长薄膜的方法,这个单晶层被称为外延层。而将外延生长技术应用于半导体领域则是 1959 年末,外延生长首先用来制备硅单晶薄膜,很快应用到化合物半导体的制备中,并成为不可或缺的手段^[1]。外延生长与从熔体中直接拉制体单晶相比较有下列优点:可在低于衬底熔点的温度下生长半导体单晶薄膜;可以生长薄层、异质外延层和低维结构材料;可以生长组分或杂质分布陡变或渐变的外延层;可以在衬底指定区域内进行选择性地外延生长。外延技术的发展使半导体器件从杂质工程走向能带工程,它的应用与发展对于提高半导体材料的质量和器件的性能,对于新材料、新器件的开发,对于半导体科学的发展都具有重要意义。

但是,外延生长速度慢(典型为 $1\sim 10\mu\text{m/h}$),如果用来生长单晶锭或生长厚层作为衬底使用则消耗比较多的时间。只有对于 GaN 这种从熔体中生长单晶锭极为困难,而用氢化物气相外延生长速度可高达每小时数百微米,用外延方法制备衬底才有实际价值。

现在已经发展了很多种外延方法,这里简要介绍几种常用的外延生长技术:1961 年和 1963 年相继问世的氯化物气相外延和液相外延技术,随着半导体超晶格和低维结构对材料的需求于 1968 年出现的金属有机气相外延和分子束外延生长技术,以及 1984 年在分子束外延和金属有机气相外延两种技术的基础上发展的化学束外延技术。

1.1.1 液相外延

液相外延(liquid phase epitaxy, LPE)是指在一定取向的单晶衬底上,利用溶质从过饱和溶液中析出生长外延层的技术。例如,饱和了 GaAs 的 Ga 溶液,通过降温,在 GaAs 衬底上生长 GaAs 外延层。其生长的驱动力是溶液中溶质的过饱和度。外延生长过程是在近平衡条件下进行的。LPE 分为倾斜舟法^[2]、坩埚浸渍法和滑动舟法^[3]等,目前应用最广的是多槽滑动舟法,衬底依次与放置在多个槽中的不同熔体接触进行多层外延生长。

LPE 的优点是生长设备比较简单、生长速度快、纯度比较高、外延层的位错密度通常低于所用的衬底、操作安全。例如,作为溶剂的高纯金属 Ga 本身就是外延层 GaAs 的基体之一,所以不会造成沾污。对于溶剂中那些液-固分配系数小于 1 的杂质,还有提纯作用。另外从 Ga 熔剂中析出的 GaAs 具有富 Ga 的化学计量比,使得外延层中能够导致深电子陷阱的 EL₂ 的 Ga 空位和 As 反位(As 占 Ga 位)缺陷浓度低。这些都使得 GaAs 外延层的纯度很高。在用 LPE 生长 AlGaAs 时,生长系统中的氧在熔体的表面上形成高度稳定的 Al₂O₃ 膜,阻止了作为深能级杂质的氧并入外延层,因此早期用 LPE 生长的 AlGaAs 外延层的质量远远优于用其他外延方法制得的材料。

液相外延的主要缺点是表面形貌比较差、对外延层与衬底的晶格匹配要求较高、当溶液中含有固-液分凝系数与 1 相差较大的组分时,很难在生长方向上获得均匀的固熔体组分或掺杂,在生长多种材料和薄层、超薄层及复杂结构方面有局限性。

尽管有这些缺点,LPE 技术曾广泛用于生长 GaAs、GaAlAs、GaP、InP、GaInAsP 等半导体材料单晶层,制作发光二极管、双异质结激光器、太阳能电池、微波器件等。时至今日 LPE 仍用于某些器件的生产,如 GaAs 发光二极管。

1.1.2 气相外延

气相外延(vapor phase epitaxy, VPE)是将含有组成外延层元素的气态化合物输运至衬底上,进行化学反应而获得单晶层的方法。氯化物气相外延(CI-VPE)、氢化物气相外延(HVPE)和后来发展起来的金属有机气相外延(MOVPE)都属于气相外延。

氯化物气相外延中金属和非金属都以氯化物形式输运^[4]。例如,为生长 GaAs,氢气携带 AsCl₃ 蒸气流经石英反应管内加热到 850°C 的盛液态 Ga 的石英舟表面,发生反应



开始生成的砷溶解到 Ga 中,直到 Ga 表面析出 GaAs 壳。此后气态的 As₄ 和 GaCl 混物流到 750°C 的生长区,在衬底上进一步发生 GaCl 的歧化反应得到外延层:



当高温和有 H_2 存在时还可能发生 GaCl 的氢还原反应生成 GaAs



氯化物气相外延的特点是设备比较简单、外延层纯度高、易于批量生产。但 Cl-VPE 和所有的 VPE 方法一样使用的气体源或易挥发的液体源,具有毒性和腐蚀性。因而不仅要求生长系统密封性好并且耐腐蚀,还需要有防毒、防爆、防火的安全措施。

早在 1961 年 Cl-VPE 技术就应用于生长 III-V 族半导体材料,并且成功制备了超高纯度的 GaAs 外延层^[5]。

氢化物气相外延(HVPE)^[6]与氯化物气相外延的区别在于采用非金属的氢化物(如 AsH_3)取代其氯化物(AsCl_3)。仍以 GaAs 为例,氢气携带 HCl 流经石英反应管内加热到 850°C 的液态 Ga 表面,发生反应



V 族元素砷以氢化物 AsH_3 形式输运到生长界面。在 750°C 的生长区进一步发生 GaCl 的歧化反应,在衬底上生成外延层:



当通入砷烷和磷烷混合气时,则生长出 GaAsP 三元固溶体。再增加呈液态 In 的石英舟提供 InCl 蒸气还可以生长 InGaAsP 四元固溶体。 HVPE 已用于大规模商业生产同质 GaAsP 发光二极管(LED)。

近年来氮化物的 HVPE 成为新的研究热点。氮化物的 HVPE 是用氢气携带 HCl 流经加热到 850°C 的液态 Ga 表面生成 GaCl ,再流到 $\sim 1100^\circ\text{C}$ 的生长区与 NH_3 混合发生反应,在蓝宝石衬底上生长 GaN 外延层。除前面提到可制作 GaN 衬底外,在制备 Al 化物方面取得突破性进展。生长含 Al 氮化物时,用 HCl 流经 550°C 的固态 Al 表面反应生成的 AlCl_3 为铝源,而不用与 SiO_2 反应管发生反应引起硅沾污的 AlCl 。现已生产出 2in^* AlN 自支撑衬底,也已制备出发光波长 $\sim 420\text{nm}$ 的 $\text{AlGaN}/\text{InGaN}/\text{AlGaN}$ 发光二极管^[7]和阱宽为 $2\sim 6\text{nm}$ 的 GaN/AlGaN 量子阱结构^[8]。

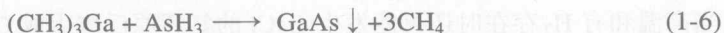
氯化物和氢化物气相外延的共同缺点是必须在反应室内建立两个温区,以完成各自的反应。 HVPE 的原材料中的非金属砷和磷的氢化物毒性比 Cl-VPE 使用的砷和磷的氯化物更大。

1.1.3 金属有机化合物气相外延

金属有机化合物气相外延(MOVPE)与 Cl-VPE 和 HVPE 不同的是它是利用金属有机化合物进行金属输运的气相外延。以生长 GaAs 为例,用氢气通过盛有 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 的鼓泡瓶,携带其蒸气和 AsH_3 一同进入反应室,在加热到 650°C 的 GaAs

* $1\text{in}=2.54\text{cm}$ 。

衬底表面, 发生反应



生长出 GaAs 外延层。这种热分解-合成反应是在单一温区内完成的。因为 MOVPE 可采用金属有机化合物(简称 MO 源)的种类很多, 所以导致该方法具有制备多种化合物和多元固溶体的灵活性; 生长外延层的各组分和掺杂剂都是以气态的方式通入反应室的, 通过控制气态源的流量和通断时间可以控制外延层的组分、厚度、界面和掺杂浓度; 通常情况下晶体生长速率与 III 族源的流量成正比, 因此生长速率调节范围较广。MOVPE 适于生长薄层、超薄层, 乃至超晶格、量子阱材料等低维结构, 而且可以进行多片和大片的外延生长, 易实现产业化。MOVPE 技术现已获得广泛应用, 成为制备化合物半导体异质结、低维结构材料, 以及生产化合物半导体光电子、微电子器件的重要方法。用 MOVPE 技术生产半导体激光器、发光管、太阳能电池和高频、高速电子器件等都已形成产业。

MOVPE 技术除使用具有毒性的氢化物外, 还使用了在空气中易自燃, 并有一定毒性的 MO 源, 安全问题更加重要; 使用的原材料价格昂贵; 为了得到需要的均匀和重复的外延层, 在生长过程中必须严格控制大量参数, 这些都是 MOVPE 技术的不足之处。

1.1.4 分子束外延

分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)是 20 世纪 60 年代末期在真空蒸发沉积的基础上发展起来的一种外延技术^[9]。它是在超高真空(UHV)条件下, 将构成外延层各组元的原子或分子束流, 以一定的速率喷射到被加热的衬底表面, 在其上进行化学反应, 并沉积成单晶薄膜的方法。MBE 生长系统由高真空外延生长分系统、检测分析分系统和生长过程的控制分系统组成。仍以 GaAs 为例, 在超高真空条件下, III 族 Ga 和 V 族元素 As 分别从各自的束源炉以可控速度蒸发出来, 并且以分子束的形式喷射到加热的衬底表面上, 当衬底表面存在 III 族 Ga 原子时, V 族 As₄ 分子到达表面时的黏附系数就为 1, 与 Ga 原子结合成 GaAs 化合物分子并入晶格。因此只要有足够的 V 族元素束流入射到衬底上, 就可以获得符合化学计量比的 III-V 化合物外延层。其生长速度完全由 III 族入射束流所决定。利用束源炉快门来切换到到达衬底的分子束组成, 可以随意改变外延生长层的种类和掺杂类型。通常认为 MBE 生长过程是远离平衡状态由动力学支配的过程, 但在衬底表面与气态分子之间存在准平衡区, 使晶体生长在近热力学平衡的条件下进行。

MBE 的优点是生长温度低、生长速率低、纯度高、均匀性和重复性好, 生长界面陡峭。生长室内可配置多种原位分析仪器, 适时监测单原子层晶体的生长过程。MBE 技术与能带工程结合, 制备出一系列人工异质结、超晶格、量子阱等低维结构材料, 观察到许多新的物理效应, 如量子尺寸效应、量子隧穿效应、分数霍尔效

应等低维物理现象。基于这些物理效应,开发出了新一代的高电子迁移率晶体管、异质结双极晶体管、超高速微波、毫米器件与电路、量子阱激光器、量子级联激光器、红外探测器、调制器等。

MBE 技术虽然能用于生产,但超高真空装置费用和运转费用昂贵。每次添加原材料都需要打开反应室,再次生长前,必须经过长时间烘烤以恢复超高真空条件,降低了设备利用率。此外,相当低的生长速度限制了 MBE 在某些含有厚层结构的器件方面的应用,表面卵形缺陷也很难克服。这些因素都不利于 MBE 在器件生产上的应用。

1.1.5 化学束外延

MBE 有许多衍生技术,都是在 MBE 与 MOVPE 基础上发展起来的超薄层生长技术。例如,1980 年出现的以气态 V 族氢化物源代替固态单体 V 族元素的“气态源分子束外延”(GS-MBE)。又如以 III 族 MO 源代替 III 族元素,或 V 族元素也被 V 族金属有机化合物代替的“金属有机化合物分子束外延”(MO-MBE)。如果既用 III 族 MO 源又用 V 族氢化物气体源的,称为“化学束外延”(chemical beam epitaxy, CBE)^[10]。CBE 技术综合了 MBE 和 MOVPE 的特点。由于反应室处于超高真空状态,将原来 MOVPE 技术使用的 MO 源的输运从黏滞流变成分子流,III 族元素的原子是通过金属有机化合物在热衬底上热解获得的,因而保证了材料的均匀性。此外,在高生长速率下也不产生卵形缺陷。这种方法还保留了 MBE 技术中可以原位检测分析和清洁环境的优点。采用 CBE 技术已经制备出一些优质的半导体材料和器件,如 InP、InGaAs。另外,CBE 的高真空环境,提供了研究金属有机化合物的分解过程和了解外延层生长机构的条件。

由于引入了气体源和 MO 源,CBE 生长系统需要在 MBE 装置的基础上增加气体引入控制和尾气处理装置。同时外延系统由于大的气体负载,真空装置需使用特殊的扩散泵或分子泵。另外,由于 MO 源的纯度以及带来的碳沾污,CBE 外延层的纯度要比固体源 MBE 差。虽然 CBE 技术已经提出了 20 多年,目前 CBE 仍仅作为研究手段,很难用于生产。

上述各种外延方法优缺点是相对的,因为各种外延方法自身都在发展,而且相互借鉴,互相促进。Cl-VPE、HVPE 和 LPE 技术都曾对半导体的发展起过很大的促进作用。当材料和器件结构进入纳米量级,MOVPE 和 MBE 逐渐成为主要的生长手段,而 MOVPE 技术在生产中的应用更加重要。

1.2 MOVPE 概述

本书讨论的金属有机化合物气相外延(metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE),又称有机金属化合物气相外延(organicmetal vapor phase epitaxy, OMVPE)^[11],它是

利用金属有机化合物进行金属运输的一种气相外延生长技术。在该技术发展的初期称为金属有机化合物化学气相沉积(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD),正如它的名字所表示的,强调的是利用金属有机化合物进行化学反应的气相沉积,而不强调生长层一定是单晶。不过至今这几个名称仍然同时在使用。鉴于本书主要讨论化合物半导体的外延生长,故采用 MOVPE 的名称。

MOVPE 技术始于 1968 年 Manasevit 的工作^[12],更早期的工作可追溯到 20 世纪 50 年代中期^[13]。Manasevit 首先在蓝宝石上进行了多种 III-V 族半导体材料的异质外延生长,但是那时生长的外延层质量远不如当时广泛采用的液相外延(LPE)和氯化物气相外延(Cl-VPE)技术生长的外延层。到了 1975 年,由于原材料纯度的提高和生长工艺的改进, Seki 等^[14]用 MOVPE 方法制备出 77K 时的电子迁移率为 $120\,000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的器件级 GaAs 同质外延层,才消除了长期以来人们对采用 MO 源会引起碳沾污的疑虑,导致了几个实验室相继开展 GaAs 场效应晶体管(FET)、GaAs/GaAlAs 注入式激光器和太阳能电池的研究工作。Dupuis 和 Dapkus^[15]于 1978 年首次报道了可在室温下连续工作的低阈值电流密度注入式激光器。Saxena 等^[16]在 1980 年报道了在 369 倍聚光下,太阳能电池的转换效率为 23%。不久 Duchemin 和 Hirtz 等^[17,18]分别研制成功了 GaInAs 和 GaInAsP 激光器和场效应晶体管。此后,MOVPE 技术引起人们极大的兴趣并进行了广泛的研究,取得了一系列的进展。特别值得指出的是,用 MOVPE 技术生长出 AlInP 和 AlGaInP 等用 LPE 以及 Cl 化物或 H 化物 VPE 技术不能生长的材料,并且用于大规模生产高亮度红色、橘黄色和琥珀色发光二极管、红光激光器以及高效率太阳能电池^[19-21]。而在 GaN 方面的突破最引人注目,从 1989 年 Akasaki、Amono 研制成功第一支 pn 结 GaN 蓝光发光二极管^[22],到 1993 年底 Nakamura 等实现了 InGaIn 异质结发光二极管的产业化^[23]和 1995 年研制成功 InGaIn 量子阱蓝光激光器^[24]并迅速推向市场,表明 MOVPE 技术是迄今为止生长 AlGaInN 的最好方法。

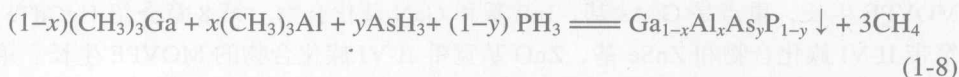
今天,MOVPE 技术已经得到广泛应用。它不仅成为制备化合物半导体异质结、超晶格、量子阱等低维结构的主要手段,而且还是生产化合物半导体光电子、微电子器件的重要方法。用 MOVPE 生产半导体激光器、发光管、太阳能电池和高频、高速电子器件等都已形成产业,并且仍在继续发展之中。还需指出的是,今天它不仅应用于半导体领域,现已扩展到金属、绝缘介质等多种材料体系,成为现代外延技术的重要组成部分。

如前所述,MOVPE 是用氢气携带金属有机化合物和(或)氢化物分子连续地运输到反应室内加热的衬底上方,在衬底表面上生成外延层。例如,用三甲基镓(TMGa)和砷化氢(AsH_3)生长 GaAs 的反应,见式(1-6)。

如果同时通入三甲基铝(TMAl),则得到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 三元固溶体:



如果再同时通入 PH_3 , 则得到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元固溶体:



MOVPE 的生长室, 虽然只有单一温区, 但生长过程并不像式(1-6)~(1-8)表示的那样简单, 其生长机构要复杂得多。生长过程涉及输运和多组分、多相的化学反应, 见图 1-1。氢气作为运载气体携带 MO 源和氢化物等反应剂进入反应室, 随着气体流向加热的衬底, 其温度逐渐升高, 在气相中可能会发生如下反应: 金属有机化合物[路易斯(Lewis)酸]与非金属氢化物或有机化合物(路易斯碱)之间形成加合物, 当温度进一步升高时 MO 源和氢化物及加合物的逐步热分解甚至气相成核。气相中的反应品种扩散至衬底表面后首先吸附到表面, 然后吸附的品种会在表面迁移并继续发生反应, 最终并入晶格形成外延层。表面反应的副产物从生长表面脱附, 通过扩散, 再回到主气流, 被载气带出反应室。此外也有部分气相反应产物被气流直接带出反应室。

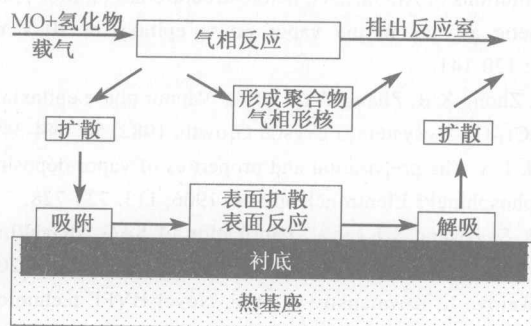


图 1-1 MOVPE 生长过程示意图

正是这种生长过程的复杂性使得晶体生长工作者长期以来在很大程度上是凭经验, 靠不断地调整各种工艺参数, 通过大量实验直到生长出所希望的外延层。随着对 MOVPE 过程的深入研究, 目前初步建立了一些比较适用的模型帮助我们理解和预言 MOVPE 生长系统的特性。

本书将从理论和实验两个方面加以讨论。首先介绍相关的实验基础: 第 2 章讨论了 MOVPE 生长设备, 包括外延层生长过程的各种光学在位监测仪器。第 3 章 MOVPE 技术使用的原材料, 包括 MO 源和氢化物。在生长机理方面, 第 4 章讨论 MOVPE 的热力学问题。热力学因素决定外延生长所有过程的驱动力、固溶体的组分等。第 5 章讨论化学反应动力学、质量输运和模型化。化学反应动力学决定反应室内气相和衬底表面上所发生的各种化学反应的速度, 流体动力学控制原材料输运到固-气生长界面的速度, 在两者基础上建立了化学反应-输运模型。第 6 章讨论表面过程, 包括生长模式、表面再构。在第 7、8 两章里讨论二元半导体化合物和多

元固溶体的单层 MOVPE 生长和掺杂。其中第 7 章为 III-V 族化合物半导体的 MOVPE 生长, 重点是 GaAs 基、InP 基和 GaN 基化合物。第 8 章介绍 HgCdTe 等窄带 II-VI 族化合物和 ZnSe 基、ZnO 基宽带 II-VI 族化合物的 MOVPE 生长。第 9 章讨论超晶格、量子阱及量子点等低维结构生长出现的新问题。第 10 章讨论 MOVPE 技术在器件方面的应用。由于各种材料与多种器件结构的组合数量过大, 只能选择典型的光电和微波器件来说明 MOVPE 应用到具体器件结构生长时需要解决的具体问题, 试图达到举一反三的目的。

参 考 文 献

- [1] Herman M A, Richter W, Sitter H. Epitaxy: Physical principles and technical implementation. Berlin: Springer, 2004.
- [2] Nelson H. Epitaxy growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes. RCA Rev, 1963, 24: 603-615.
- [3] Panish M B, Sumski S, Hayashi I. Preparation of multilayer LPE heterostructures with crystalline solid solutions of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: heterostructure lasers. Met Trans, 1971, 2: 795-801.
- [4] Shaw D W. Kinetic aspects in the vapor phase epitaxy of III-V compounds. J Crystal Growth, 1975, 31: 130-141.
- [5] Lin L Y, Lin Y W, Zhong X R, Zhang Y Y, Li H L. Vapour phase epitaxial growth of high purity GaAs with the $\text{AsCl}_3\text{-Ga-N}_2$ system. J Crystal Growth, 1982, 56: 344-349.
- [6] Tietjen J J, Amick J A. The preparation and properties of vapor-deposited epitaxial $\text{Ga}_{1-x}\text{AsP}_x$ using arsine and phosphine. J Electronchem Soc, 1966, 113: 724-728.
- [7] Kim K H, Jang K S, Hwang S L, et al. Fabrication of SAG-AlGaIn/GaN/AlGaIn LEDs by mixed-source HVPE with multi-sliding boat system. Phy Stat Sol (c), 2007, 4: 29-32.
- [8] Usikov A, Shapovalova L, Kovaleukov O, et al. Novel HVPE technology to grow nanometer thick GaN, AlN, AlGaIn layers and multi-layered structures. Phys Stat Sol (c), 2007, 4: 2301-2305.
- [9] Davey J E, Pankey T. Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation. J Appl Phys, 1968, 39: 1941-1948.
- [10] Tsang W T. Chemical beam epitaxy of InP and GaAs. Appl Phys Lett, 1984, 45: 1234-1236.
- [11] Stringfellow G B. Organometallic vapor phase epitaxy: theory and practice. 2nd Edition. Boston: Academic Press, 1999.
- [12] Manasevit H M. Single-crystal GaAs on insulating substrates. Appl Phys Lett, 1968, 12: 156-159.
- [13] Scott T R, King G, Wilson J M. UK Patent, 778, 383.8. 1954.
Miederer W, Ziegler G, Dotzer R. German Patent, 1,176,102. 1962.
Miederer W, Ziegler G, Dotzer R. US Patent, 3,226,270. 1963.
- [14] Seki Y, Tanno K, Lida K, Ichiki E. Properties of epitaxial GaAs layers from a Triethylgallium and Arsine system. J Electrochem Soc, 1975, 122: 1108-1112.
- [15] Dupuis R D, Dapkus P D. Continuous room temperature operation of GaAlAs-GaAs DH laser grown by MOCVD. Appl Phys Lett, 1978, 32: 406-407.
- [16] Saxena R R, Aebi V, Cooper C B, et al. High-efficiency GaAlAs concentrator solar cells by

- MOCVD. *J Appl Phys*, 1980, 51: 4501-4503.
- [17] Duchemin J P, Hirtz J P, Razeghi M, Bonnet M, Hersee S D. GaInAs and GaInAsP materials grown by LP MOCVD for microwave and optoelectronic applications. *J Crystal Growth*, 1981, 55: 64-73.
- [18] Hirtz J P, Duchemin J P, Hirtz J P, et al. GaInAsP/InP DH laser emitting at 1.15 μ m grown by LP MOCVD. *Electronics Lett*, 1980, 16: 275-277.
- [19] Kuo C P, Fletch R M, Osentowski T D, et al. High performance AlGaInP visible light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 2937-2939.
- [20] Ikeda M, Mori Y, Sato H, et al. Room-temperature continuous-wave operation of an AlGaInP double heterostructure laser grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1997, 47: 1027-1029.
- [21] Takamoto T, Ikeda E, Kurita H, Ohmori M. Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 381-383.
- [22] Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112-L2114.
- [23] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn DH blue light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 1687-1689.
- [24] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. Optical gain and carrier lifetime InGaIn MQW structure laser diodes. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 1568-1570.

第2章 MOVPE 生长系统

MOVPE 生长系统一般包括原材料输运分系统、反应室分系统、尾气处理分系统、控制分系统以及原位监测,如图 2-1 所示。由于反应室是生长系统的核心,因此有多种类型的反应室,也有不同的分类方法。按反应室的容量可以分为研究型的反应室和生产型设备。按气流方向与衬底的关系,可以分为水平和立式反应室。通常衬底生长面朝上,但也有衬底生长面朝下的以抑制热对流的倒置反应室。根据反应室的工作压力可分为工作在大气压下的常压 MOVPE(AP-MOVPE)反应室和低压 MOVPE(LP-MOVPE)反应室。AP-MOVPE 的优点是设备简单、维修方便。LP-MOVPE 在反应室出口处需要增加反应室压力控制器和抽气泵系统,同时在 MO 源瓶的出口处也需要安装压力控制器,设备比常压系统复杂。然而 LP-MOVPE 有如下优点^[1]:有助于消除反应室内热驱动对流、抑制有害的寄生反应和气相成核、有利于获得陡峭结和改善均匀性、减弱来自衬底的自掺杂、可以使用较低的生长温度以及可以使用较低蒸汽压的 MO 源。因此 LP-MOVPE 可以改善外延层的厚度和组分均匀性,改善界面的陡峭程度,扩大金属有机化合物源的选择范围。现已成为生产型 MOVPE 的主流机型。

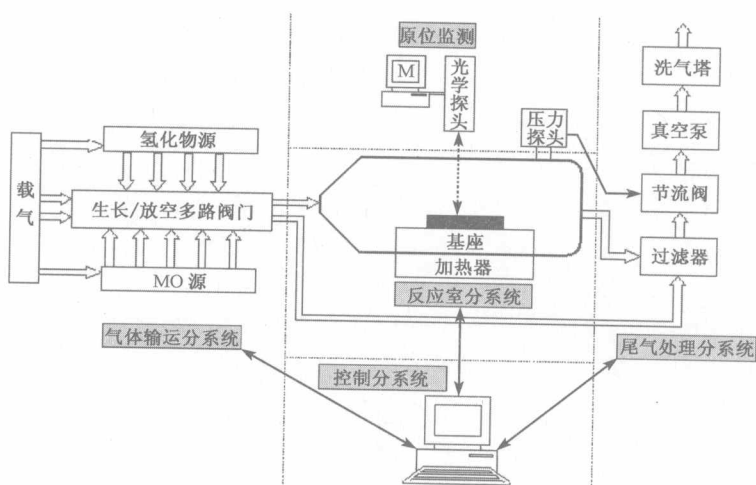


图 2-1 低压 MOVPE 生长系统示意图