

GaAlAs 薄层组份及其纵向分布 的电调制光谱测量

刘继光 江德生

(中国科学院半导体研究所)

摘要——本文报道了用电调制反射光谱法测量 GaAlAs 的能隙与组份的依赖关系, 以及外延薄层和异质界面处组份的纵向分布。利用样品在紫外区的吸收很大、透入深度较小的特点, 结合阳极氧化和化学腐蚀剥层技术, 测量了薄层和异质结固溶体样品组份的纵向分布。

一、引 言

半导体 III-V 族化合物固溶体是制造光学和微波器件的重要材料, 为了改进器件的性能, 必须对外延薄层的组份及其纵向分布进行精确测定和控制。我们用电解液电反射 (EER) 光谱方法对 GaAlAs 固溶体薄层组份及其纵向剖面分布进行了测量研究。GaAlAs 固溶体中较高临界点的 EER 峰能量值处于紫外或近紫外区, 在此能量范围样品的本征吸收系数很大, 透入深度很小, 最小约达 20 nm^[1]。利用这一特点, 结合阳极氧化和化学腐蚀剥层技术, 可用来确定薄层样品中组份的纵向分布, 并获得较高的空间分辨率。

GaAlAs 固溶体的禁带宽度和组份 x 之间不是简单的线性关系。Berolo 和 Wooley^[2] 曾测量过 GaAlAs 合金的电反射光谱, 并获得了各能带间跃迁能量与组份的关系式中弯曲参数的实验值。他们当时没有采用三点调整法^[3] 来分析所获得的实验数据, 仅列出了 EER 峰的极值能量位置。我们在低场条件下测量了 Ga_{1-x}Al_xAs ($x \leq 0.7$) 的 EER 谱, 并用三点调整法进行了分析, 得到了 E_0 、 E'_0 、 E_1 、 E_2 等跃迁峰及有关的自旋轨道分裂引起的结构与组份的关系, 并对典型的液相外延 GaAlAs 薄层的组份纵向分布进行了剥层测量, 确定其外延薄层固溶体材料的均匀性。

二、实 验

GaAlAs 外延层是用稳定自然对流下的温度梯度液相外延方法生长的 Ga_{1-x}Al_xAs ($0 \leq x \leq 0.7$), 衬底为低阻掺 Te 或 Si 的 GaAs, 外延层载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,

本文 1986 年 2 月 22 日收到, 修改稿 1986 年 5 月 26 日收到。

样品表面光亮。进行纵向组份测量的样品为单层 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 材料, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 外延层的载流子浓度约为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, GaAs 衬底的载流子浓度约为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

本实验采用了 EER 测量方法^[5]。电解液为 0.1N KCl 水溶液或丙三醇:水=1:4 的水溶液。采用丙三醇水溶液可以避免 GaAlAs 样品表面在光谱测量过程中发生腐蚀或变乌。对于 GaAlAs 和 GaAs 样品来说,在采用上述电解液时,施加正、负或零偏压时,都可对样品表面层加以电场调制,并测到明显的电反射信号,电反射信号的极性与所取直流偏压值有关。我们发现对样品施加直流偏压时,其表面易发生腐蚀,所以在测量过程中均未外加直流偏压,以免影响纵向分布测量的准确性。

测量装置的分光系统采用 H-20 全息光栅单色仪。单色仪出入射狭缝一般选用 0.1 mm,光斑大小为 $0.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。为了把测量的光谱范围从紫外、可见光区扩展到近红外区,我们选用了不同的光源和探测器。当 $\lambda < 600 \text{ nm}$ 时,使用高压氙灯(75 W)和 RCA 1P28 光电倍增管(S5 响应);当 $\lambda > 600 \text{ nm}$ 时,使用碘钨灯(70 W)和 RCA 7102 光电倍增管(S1 响应)。

测定样品组份纵向分布时,在每次光谱测量之间对样品表面进行剥层处理。采用直流稳定源(约 1000 V)对样品进行阳极氧化,根据样品表面的大小,调节流经样品表面电流密度约为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。每次生成的 GaAlAs 氧化膜厚度控制在大约 80 nm。阳极氧化后将样品放在浓度为 0.5~1.0 N 的 HCl 溶液中腐蚀 3 min,去掉生成的氧化膜,然后再进行电调制反射光谱测量。阳极氧化所用的电解液是酒石酸(3%)加乙二醇,体积比为 1:2。在某些情况下,我们也采用化学腐蚀方法直接腐蚀 GaAlAs 。化学腐蚀液为硫酸过氧化氢腐蚀液,体积比为 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=10:1:1$ (腐蚀速率在室温下约为 $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$)。也可用甲磷酸腐蚀液,体积比为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ (腐蚀速率的室温下约为 $2\sim 3 \mu\text{m}/\text{min}$)。一般说来,阳极氧化剥层结合化学腐蚀技术比较适用于较厚外延层的纵向分布测量。

三、结果和讨论

图 1 是 GaAs 和 GaAlAs 的电反射光谱。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的组份 x 值分别为 0.06、0.15、0.38、0.50、0.58 和 0.70。组份值是用电子探针测定的。图中示出了 GaAs 和某些组份的 GaAlAs 在 $1.0\sim 6.0 \text{ eV}$ 能量范围内的全部光谱特征,即 E_0 、 $E_0 + \Delta_0$ 、 E_1 、 $E_1 + \Delta_1$ 、 E'_0 和 E_2 结构。对于某些组份的 GaAlAs ,则只示出了 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 跃迁引起的光谱特征。这些光谱特征与材料电子能带中的临界点对应,能清晰地反映出能带中的自旋轨道分裂结构^[4]。我们的测量是在满足 Aspenes 提出的低场条件的情况下进行的^[3],检查低场条件的判据与文献^[5]相同。因此,可用三点调整法从测得的 EER 光谱中直接求出 E_a 值(E_0 峰是三维临界点, E_1 峰是二维临界点)。

图 1 示出各临界点处的跃迁,其中 E_0 和 E_1 跃迁附近有自旋轨道分裂所引起的结构,用 Δ 表示。由图 1 可以看出,各跃迁的能量位置随固溶体组份的改变而发生系统的变化, E_0 和 E_1 值随组份增大而向高能方向移动。当 Al 组份较低时, E_0 、 E_1 跃迁及其自旋轨道分裂中所引起的光谱特征具有明显的正、负极值对,用三点调整法可计算出相应的能隙值。当 $x \geq 0.50$ 时,光谱特征逐渐变成单峰结构,用三点调整法算出的能隙值基本上就是单峰的

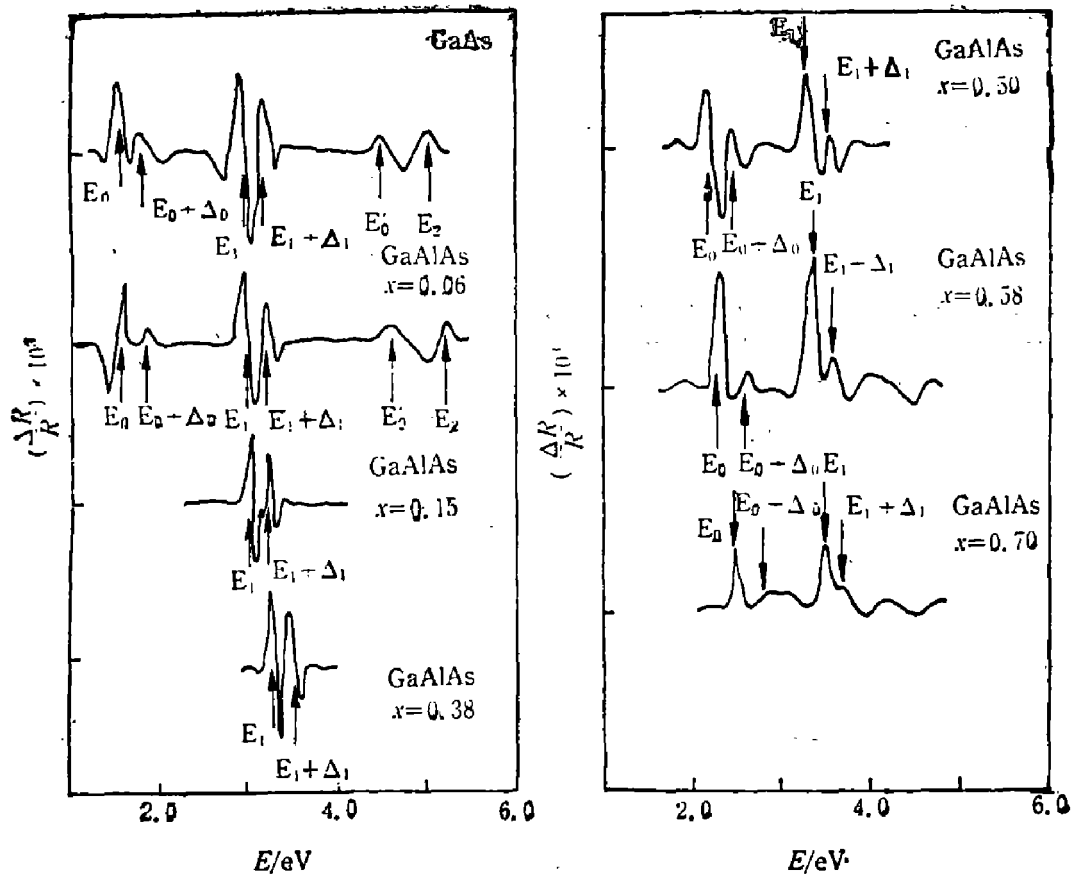


图1 GaAs和Ga_{1-x}Al_xAs (x ≤ 0.70)的电反射光谱

Fig. 1 Electroreflectance spectra of GaAs and Ga_{1-x}Al_xAs (x ≤ 0.70)

峰值能量。在这些光谱特征中,相应于布里渊区<111>方向 E_1 跃迁($A_1^c \rightarrow A_1^v$)所引起的光谱结构是振幅很强的结构,此光谱特征与GaAlP 固溶体^[6]非常相似。 E_2 跃迁的能量位置比本征吸收边能量位置(E_0)高,并基本不受掺杂的影响。与 E_0 能隙相比, E_1 能隙与固溶体组份具有更好的对应关系。

图2是用EER方法测出的GaAlAs样品的 E_1 跃迁能量与组份 x 的关系,AlAs的能量值引自文献[2]。由图2看出,这种依赖关系并不是线性的。用最小二乘法拟合求出:

$$E_1 = 2.94 + 0.48x + 0.41x^2 (\text{eV}). \quad (1)$$

这表明, E_1 能隙值与组份 x 基本上具有抛物线型关系,其中二次项的系数(弯曲参数)是0.41。Berolo等曾测量过GaAlAs固溶体的电调制光谱,但他们未采用三点调整法,而是直接记录了与 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 跃迁有关的四个正、负峰值,并用峰的能量位置与组份 x 的四条关系曲线分别求出弯曲参数,但未报道线性项的系数。他们计算出弯曲参数的平均值为0.45。我们用三点调整法得的弯曲参数为0.41,与其相近。

利用图2所得到的 E_1 能量与组份 x 的关系曲线,我们对高阻GaAs衬底上用液相外

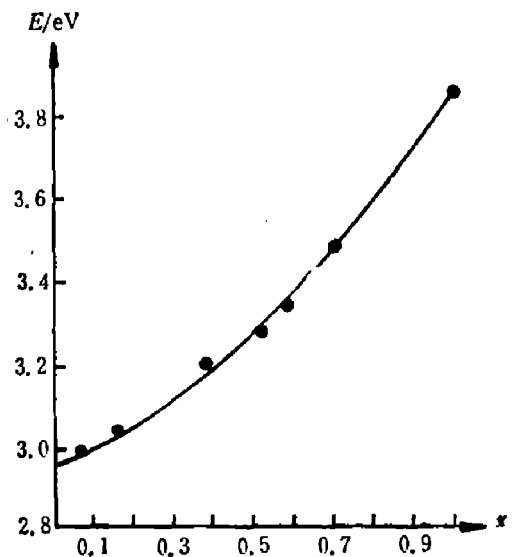


图2 Ga_{1-x}Al_xAs中 E_1 能隙值与组份 x 的依赖关系

Fig. 2 The composition dependence of E_1 energy gap in Ga_{1-x}Al_xAs

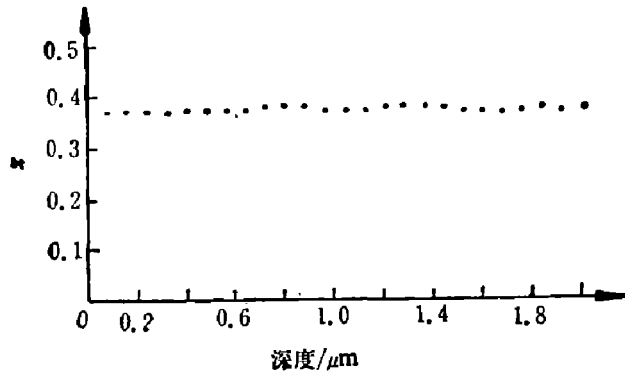


图3 $\text{Ga}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{As}$ 样品 79079 组份 x 值的纵向分布

Fig. 3 The depth profile of composition of $\text{Ga}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{As}$ sample 79079

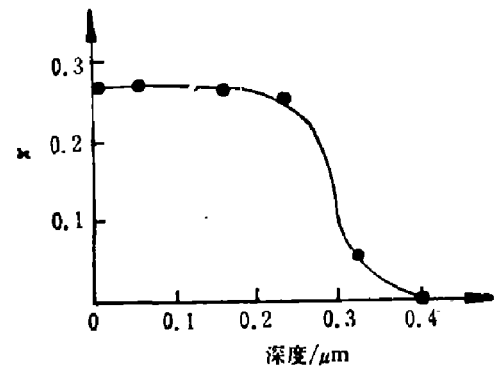


图4 $\text{N-Ga}_{0.72}\text{Al}_{0.28}\text{As}/\text{N-GaAs}$ 异质结样品 821203 界面附近的组份分布

Fig. 4 The depth profile of composition near $\text{N-Ga}_{0.72}\text{Al}_{0.28}\text{As}/\text{N-GaAs}$ heterojunction interface of sample 821203

延法生长的 N 型 GaAlAs 外延层的组份纵向分布进行了剥层测量。图 3 为样品 79079 ($x=0.38$) 的 E_1 能量随深度的变化。当 $x=0.38$ 时, GaAlAs 的 E_1 能量为 3.19eV 。由图 3 可以看出, 样品 79079 的纵向均匀性在 $2\mu\text{m}$ 范围内是相当好的, 上下波动小于 5%。

图 4 是样品 821203 外延层至衬底界面外 E_1 能量值的纵向分布。此样品是在低阻 N 型 GaAs 衬底上生长的 N 型 GaAlAs 外延层, 其中 Al 的组份约为 0.28, E_1 值是从 EER 光谱求得的。由图 4 可以看出, 外延层的组份直至衬底界面附近都是比较均匀的。在 GaAlAs/GaAs 界面处约 $0.12\mu\text{m}$ 范围内组份发生较陡的变化。液相外延层界面处存在一定的过渡区, 这与同一类样品的俄歇能谱测量结果是一致的^[6], 估计是由于在液相外延的起始阶段存在着衬底回熔引起的。

在用 EER 方法测量 GaAlAs 固溶体组份时, 组份值是通过特定光谱特征的频率位置算出的, 因此测量误差主要取决于波长的测量误差。当光学系统的波长误差为 $\pm 0.3\text{nm}$ 时, Al 组份的测量值可能存在约 ± 0.05 的误差 (由于 E_1 与 x 之间的关系偏离线性关系, 因此, 误差在某种程度上与 x 有关)。由于组份的计算主要取决于光谱的频率位置而不是光谱信号的绝对强度。因此在测量 EER 光谱时, 信号强度的绝对定标对组份值的确定是无关重要的。同时, 对样品表面的要求不十分苛刻, 即使样品表面的绝对反射率稍有降低, 对测量组份也不会有多大影响。但在进行纵向分布测量时, 样品表面剥层腐蚀的平整度则成为影响测量精度的重要因素。为了能得到组份随深度的正确分布, 在逐次腐蚀过程中, 必须使样品有足够大的面积保持平整, 并使入射光的光斑固定地落在此平面上。因此, 在测量较厚外延层组份的纵向分布时, 我们一般把阳极氧化剥层方法与化学腐蚀方法结合起来, 以便获得较平整的表面。

致谢——本所激光器件室石志文和洪坚同志为我们提供了测量的固溶体样品, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Abstreiter G. et al., *Appl. Phys.*, **16** (1978), 345.
- [2] Berolo O and Wolley J. C., *Can. J. Phys.*, **49** (1971), 1355.
- [3] Aspnes. D E. *Surface Science*, **37** (1973), 418.
- [4] Hamakawa Y. and Nishino. T., "Recent advance in modulation spectroscopy" in "Optical properties of solids", ed. B. O. Seraphin, 1976, p256.
- [5] 江德生等, 半导体学报, **5**(1984), 6:63.
- [6] 余金中等, 半导体学报, **3**(1982), 1:8.

THE COMPOSITION AND DEPTH-PROFILE OF GaAlAs THIN LAYERS MEASURED BY ELECTROREFLECTANCE

LIU JIGUANG, JIANG DESHENG

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The composition and the depth-profile of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ thin layers are measured by the electrolyte electroreflectance modulation spectroscopy. The data are based on energy values at several critical points in Brillouin zone and related spin-orbital splitting. The depth-profile is measured by stripping technique in combination of anode oxidation and chemical etching. As the penetration depth of light into sample is small in the UV region, good spatial resolution is obtained.