

# p-GaAs/n-GaAs MOCVD 外延层少子扩散长度的液结光伏谱测量和分析

陈 朝<sup>1</sup> 王健华

(集成光电子学国家重点联合实验室清华大学实验区 清华大学电子工程系 北京 100084)

(1 厦门大学物理系 厦门 361005)

**摘要** 用液结光伏谱方法首次在 PN4350 光伏谱仪上对用国产 MOCVD 设备生长的九个 p-GaAs/n-GaAs 外延样品 p 型外延层的少子扩散长度  $L_n$  和掺杂浓度  $N_A$  的关系作了测量和分析。结果表明,  $L_n-N_A$  关系对反应管的清洁度非常敏感。如果反应管经严格清洗, 并仅生长 GaAs 材料, 那么  $L_n-N_A$  关系同前人报道的无沾污生长的样品基本一致; 否则  $L_n$  值就明显偏小。用本方法测定 GaAs 外延层的  $L_n$  值具有简便、准确的优点, 可作为检测 GaAs 外延层质量的重要手段。

PACC: 6855, 7240, 7340M

## 1 引言

目前在国内外描述 GaAs 外延层的质量通常用掺杂浓度和迁移率等参数, 更进一步的工作的是作光致发光(PL)分析, 而对外延层中的少子扩散长度  $L$  或少子寿命  $\tau$  很少测量。其可能的原因是在 GaAs 外延层中  $L$  或  $\tau$  值很小, 一般  $L$  为几个微米,  $\tau$  为  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  秒量级, 用常规方法较难测到。实际上, 半导体材料的少子扩散长度  $L$  及其相应的  $\tau$  是衡量半导体材料完整性的重要参数, 其值将影响半导体器件的各种性能。例如, 光电探测器的反向暗电流、噪声、响应度和光谱响应等。由于受深中心复合、带间复合和俄歇复合的影响, 半导体材料的  $L$  或  $\tau$  值通常是掺杂浓度的函数。因此仅仅测量  $L$  或  $\tau$  值仍不足以评价材料的完整性, 还必须测定材料的掺杂浓度。

作者之一曾用表面光伏(SPV)法测定了 n-GaAs/n<sup>+</sup>-GaAs 液相外延(LPE)层中 n 型层少子扩散长度  $L_p$  和掺杂浓度  $N_A$  间的关系并作了详细分析<sup>[1]</sup>。对于 p-GaAs 外延层由于固体表面势垒较低, 造成 SPV 信号较弱。液结光伏正可解决这个问题, 因液结的势垒高度可通

陈 朝 男, 1943 年生, 副教授, 从事半导体光电性质及其应用的科研和教学  
王健华 女, 1946 年生, 副研究员, 从事物理电子学与光电子学方面的研究  
1994 年 10 月 19 日收到初稿, 1995 年 4 月 28 日收到修改稿

过改变电解液的种类和配方来调整,适当选择电解液可获得较高的表面势垒,从而获得较大的光伏信号<sup>[2,3]</sup>.本文首次报道了利用英国 BIO-RAD 公司生产的由微机控制的 PN4350 光伏谱仪测量外延层的液结光压信号,并由此计算出外延层的少子扩散长度,对材料质量进行评价.

用金属有机气相沉积(MOCVD)方法在 GaAs 衬底上外延多种Ⅲ-V 族薄层材料,由于质量好,批量大,易转入工业生产而成为外延材料的主要方法.但 MOCVD 反应管易受沾污,直接影响外延层的各种参数,如掺杂浓度、补偿度和深中心情况等,最终影响外延层的少子扩散长度值.本文采用液结光伏谱在 PN4350 仪上测量用国产 MOCVD 设备生长的不同掺杂浓度 p-GaAs/n-GaAs 外延层的  $L_n$  和掺杂浓度  $N_A$  值,再与无沾污的 p-GaAs 的  $N_n$ - $N_A$  曲线相比较,并分析它与 MOCVD 反应管沾污情况的关系.

## 2 测量原理和方法

当导电的电解质溶液与半导体表面相接触时,为了保持费米能级一致,半导体表面的能带将弯曲(p型向下弯曲,n型向上弯曲)形成类似于金属-半导体(M-S)接触的液结肖特基势垒.当光通过电解液照到液结势垒时,光生少子在势垒的作用下将电子和空穴分离到两侧形成了光生电压,如图(1)所示.

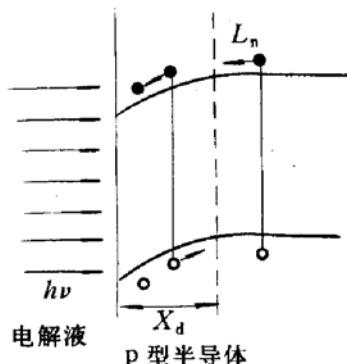


图 1 当电解液与 p 型半导体表面接触时的能带图及光生电压原理

J. P. Stagg<sup>[4]</sup>已证明在小注入光照下,当满足  $\alpha(\lambda)X_d < 1$ ,  $H > 4L$ ,  $V_{oc} \ll kT/q$ , 并对整个光学测量系统作等光子数校对后.光生电压  $V_{oc}(\lambda)$  为:

$$V_{oc}(\lambda) = C_1 \alpha(\lambda) \left( \frac{L + X_d}{1 + \alpha(\lambda)L} \right) \quad (1)$$

上述  $H$  为外延层厚度;  $k$  为波尔兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $q$  为电子电量;  $C_1$  为与波长无关的常数;  $\alpha(\lambda)$  为半导体对入射光波长为  $\lambda$  的吸收系数;  $X_d$  为表面势垒宽度;  $L$  为少子扩散长度.由(1)式出发可有两种方法测定 p-GaAs 外延层的  $L_n$  值:

### 方法一: 直线拟合法

当外加偏压不变, ( $X_d$  为一固定值) 而  $\lambda$  改变时, 把(1)式改写为:

$$V_{oc}(\lambda)^{-1} = C_2 [L + \alpha(\lambda)^{-1}] \quad (2)$$

其中  $C_2 = C_1^{-1}(L + X_d)^{-1}$ , 是与  $\alpha(\lambda)$  无关的常数. 作  $V_{oc}(\lambda)^{-1} \sim \alpha(\lambda)^{-1}$  关系的直线拟合, 在  $\alpha^{-1}$  轴上的负截距即为  $L$  值. 本方法适用于光伏信号强的低掺杂浓度样品.

### 方法二: 光伏值比例法

当  $\alpha(\lambda)L \ll 1$  时, (1)式可简化成

$$V_{oc}(\lambda) = C_1 (L + X_d) \alpha(\lambda) \quad (3)$$

光伏信号强的低掺杂浓度样品 1 和光伏信号弱的高掺杂浓度样品 2, 在入射光子流密度和半导体表面反射系数相同的条件下, 显然有

$$\frac{V_{oc1}(\lambda)}{V_{oc2}(\lambda)} = \frac{(L_1 + X_{d1})\alpha_1(\lambda)}{(L_2 + X_{d2})\alpha_2(\lambda)} \quad (4)$$

若  $X_{d1} \ll L_1, X_{d2} \ll L_2$  则有

$$L_2 = \frac{V_{OC2}}{V_{OC1}} \times \frac{\alpha_1(\lambda)}{\alpha_2(\lambda)} L_1 \quad (5)$$

只要满足(1)式成立的条件,在波长  $\lambda$  下测得两个样品的光伏信号比  $V_{OC1}(\lambda)/V_{OC2}(\lambda)$ , 并已知在该波长下两样品吸收系数比  $\alpha_1(\lambda)/\alpha_2(\lambda)$ , 以及样品 1 的  $L_1$  值, 则从(5)式中可求得样品 2 的  $L_2$  值. 本方法适用于掺杂浓度较高, 光伏信号较弱的样品的  $L$  值测量.

作为光阴极材料的九个实验样品是用国产 MOCVD 设备外延生长的, 具有 p-GaAs/n-GaAs 结构, 由中国科学院上海冶金所十七室提供. 为了研究反应管沾污情况和 n-GaAs 衬底掺杂浓度对 p-GaAs 外延层完整性的影响, 对衬底情况及样品生长条件在表 1 中作了说明.

表 1 样品的衬底、外延生长条件及测试计算结果

编号	衬底	$H/\mu\text{m}$	$N_A/\text{cm}^{-3}$	$(L_n \pm \Delta L_n)/\mu\text{m}$	$(\Delta L_n/L_n)/\%$	$X_d/\mu\text{m}$	外延生长条件
1#	高阻	3.5	$1.50 \times 10^{18}$	$7.592 \pm 1.133$	14.92	0.037	反应管刚洗
2#	低阻	1.8	$1.54 \times 10^{17}$	$4.227 \pm 0.356$	8.34	0.111	长期仅长 GaAs
3#	低阻	1.6	$1.40 \times 10^{16}$	$1.323 \pm 0.154$	11.58	0.350	长过一次 n 型 GaInP
4#	低阻	2.28	$2.23 \times 10^{19}$	$0.100 \pm 0.009$	9.00	0.010	长过多次 n 型 GaInP
5#	高阻	3.24	$8.70 \times 10^{19}$	$0.258 \pm 0.022$	8.53	0.005	长过 GaAlAs
6#	低阻	3.50	$1.90 \times 10^{19}$	$0.241 \pm 0.020$	8.30	0.011	长过 GaAlAs
7#	高阻	2.35	$4.40 \times 10^{19}$	$0.222 \pm 0.019$	8.56	0.007	长过 GaAlAs
8#	低阻	2.62	$1.90 \times 10^{19}$	$0.149 \pm 0.012$	8.05	0.011	长过 GaAlAs
9#	低阻	3.50	$2.60 \times 10^{19}$	$0.990 \pm 0.082$	8.28	0.009	长期仅长 GaAs

PN4350 光伏谱仪的样品室结构与测量光路详见该仪器说明书. 实验样品经清洁处理后装到样品室上, 电解液选用试钛灵(Tiron), 浓度为 0.1M, 通过放电方法使样品表面与铂电极形成良好的欧姆接触, 光伏信号由参考电极和铂电极引至锁相放大器放大. 测试操作和数据采集由微机自动控制. 样品的外延层厚度和载流子浓度可由与该仪器相配的 PN4300 半导体载流子浓度剖面仪用 C-V 方法同时测得. 把由计算机采集的样品光伏信号 PVS 曲线用光源和光学测量系统的特征曲线进行修正, 从而获得等光子数校对的样品 PVS 图.

p-GaAs 的  $\alpha(\lambda)$  值的选取对数据处理是非常重要的, 它不但与选择的测量波段有关, 而且还随掺杂浓度不同而略有差别, 我们选用了 Jr. Casey 等人<sup>[5]</sup>的实验数据. PVS 的测量波段为 0.5 至 0.9  $\mu\text{m}$ , 计算  $L$  值一般选在 0.76 至 0.86  $\mu\text{m}$ , 使公式(1)、(5)的条件成立. 外延层掺杂浓度  $N_A$  低的 1#~3# 样品用方法一测量; 而外延层高掺杂 ( $N_A > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) 的 4#~9# 样品用方法二测定  $L$  值, 并以 2# 样品为参考, 取 0.885  $\mu\text{m}$  作为计算波长.

### 3 结果和讨论

用上述方法测量样品的 PVS 图并计算其  $L_n$  值. 样品结构和所测得  $L_n$  和  $N_A$  值列于表 1, 样品的  $L_n \sim L_A$  关系如图(2)所示. 方法一的相对误差  $\Delta L_n/L_n$  在 8~23% 之间, 相关系数  $R > 0.93$ . 方法二相对误差小于 10%.

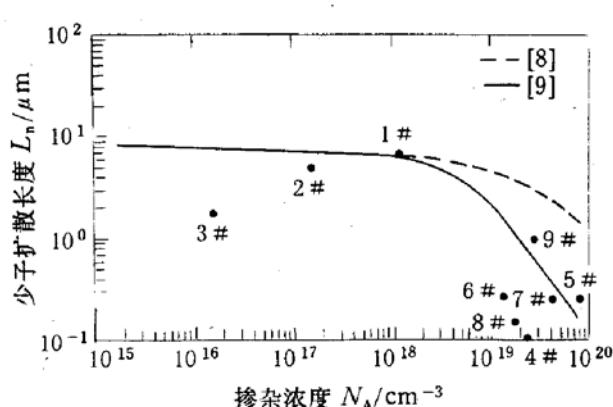


图 2 P-GaAs 外延层少子扩散长度  $L_n$  和掺杂浓度  $N_A$  的关系

数值<sup>[5]</sup>可知，在  $0.76\sim0.86\mu\text{m}$  波段计算  $L$  值满足  $X_d\alpha(\lambda)<1$ ，因此所有样品都满足公式(2)成立条件。方法二的参考样品选为 2# 样品，使用  $0.885\mu\text{m}$  为测量计算波长， $N_{A1}\approx1.54\times10^{17}\text{cm}^{-3}$ ， $X_{d1}\approx0.111\mu\text{m}$ ， $L_{n1}\approx(4.277\pm0.356)\mu\text{m}$ ， $\alpha_1^{-1}=22.22\mu\text{m}$ ；对重掺杂的 4#~9# 样品， $N_{A2}>1\times10^{19}\text{cm}^{-3}$ ， $X_{d2}\approx<0.012\mu\text{m}$ ， $\alpha_2^{-1}\approx2.00\mu\text{m}$ ， $L_{n2}>0.1\mu\text{m}$ 。显然，它们满足  $X_{d1}\ll L_{n1}$ ， $X_{d2}\ll L_{n2}$ ， $\alpha_2(\lambda)L_{n2}\ll1$  和  $\alpha_1(\lambda)L_{n1}\ll1$ ，公式(5)成立。样品光伏测量值为 mV 量级，室温下  $kT/q\approx26\text{mV}$ ，故  $V_{oc} < kT/q$ 。

H. C. Casey 等人<sup>[8]</sup>用短路光电流谱方法测得用液相外延(LPE)生长，具有 p-Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As/p-GaAs/n<sup>+</sup>-GaAs 结构的发光二极管 p-GaAs 层的  $L_n-N_A$  关系，如图 2 所示，D. R. Wight 等人<sup>[9]</sup>用“水滴”(Water Drop)技术测得 MOCVD 和 LPE 无沾污生长的 p-GaAs 样品的  $L_n-N_A$  关系也列于图 2，将本文的数据与 H. C. Casey 和 D. R. Wight 的数据比较，可以清楚地看出 MOCVD 生长的 p-GaAs 外延层的  $L_n-N_A$  关系对反应管的清洁度非常敏感。例如 1# 样品的反应管刚清洗，2# 和 9# 样品的反应管虽未清洗，但长期仅长 p-GaAs，它们的  $L$  值都与文献[8]、[9]基本一致。5# 和 7# 样品的反应管虽未清洗，且长过 GaAlAs，但从未长过 n 型 GaInP，在重掺杂情况下，其  $L$  值大体上也与文献[8]、[9]一致。对于生长过 GaInP 的反应管，不经空烧磷烷和严格清洗就生长 p-GaAs 层，其结果 3# 和 4# 样品的  $L_n$  值明显小于文献[8]、[9]值。这可能是由于磷烷不纯或 In 的 MO 源不纯，或生长 n 型 GaInP 材料时 n 型掺杂剂 Si 对反应管的沾污或掺杂补偿所致。5# 和 6#，7# 和 8#，都是同样外延条件的一组样品，但衬底的掺杂浓度不同。低阻衬底的 6# 和 8# 样品的  $L_n$  值比高阻衬底的 5# 和 7# 样品的  $L_n$  值略低。显然，这是由于重掺杂 n<sup>+</sup>-GaAs 的杂质自扩散到 p-GaAs 外延层，影响了外延层完整性所致。

## 4 结论

首次利用液结光伏谱法测量了 p-GaAs/n-GaAs 外延层的少子扩散长度  $L_n$ 。这种方法具有简便、准确的优点，可作为检测 GaAs 外延层质量的重要手段。MOVCD 外延生长的 p-GaAs 外延层的少子扩散长度不但与掺杂浓度有关，而且对反应管清洁度非常敏感。欲获得高质量的外延层，MOCVD 反应管须严格清洗或专门仅生长一种外延材料。

为了验证测试条件和结果是否满足公式(1)和(5)成立的条件，采用耗尽层近似估算样品的表面势垒宽度  $X_d$  值<sup>[6]</sup>：

$$X_d = \left[ \frac{4\epsilon\epsilon_0 k T \ln(N_A/n_i)}{q^2 N_A} \right]^{1/2}$$

$$\approx 240 \left[ \frac{4\epsilon \ln(N_A/n_i)}{N_A} \right]^{1/2} (\text{cm}) \quad (6)$$

式中真空电容率  $\epsilon_0=8.854\times10^{-14}\text{F/cm}$ ， $\epsilon$  为介电常数， $n_i$  为本征载流子浓度。对于 GaAs 材料， $\epsilon=13.1$ ， $n_i\approx1.79\times10^6\text{cm}^{-3}$ <sup>[7]</sup>。按(6)式估算了所有样品的  $X_d$  值并列于表(1)中。从 Jr. Casey 等人的 p-GaAs 的  $\alpha(\lambda)$

**致谢** 感谢中国科学院上海冶金所十七室提供样品，并对测试结果作有益讨论。

### 参 考 文 献

- [1] 陈朝,等,厦门大学学报(自然科学版),1983,26:299~305.
- [2] 王周成,彭瑞伍,半导体学报,1990,11:639~641.
- [3] W. H. Lafleure, F. Cardow and W. P. Goms, Surface Science, 1974, 44:541~552.
- [4] J. P. Stagg, J. Appl. Phys., 1982, 53:3680~3685.
- [5] H. C. Casey, Jr. P. D. Sell and K. W. Wecht J. Appl. Phys., 1975, 46:,250.
- [6] 陈朝,等,厦门大学学报(自然科学版),1983,22:22~28.
- [7] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Second Edition, John. Wiley & Sons, Inc., 1981, P. 850.
- [8] H. C. Casey *et al.*, J. Appl. Phys., 1973,44:1282~1287.
- [9] D. R. Wight *et al.*, J. Cryst. Growth, 1981, 55:181~191.

## Determination and Analysis for Minority Carrier Diffusion Length in MOCVD Epilayer Using Liquid Junction Photovoltage Spectrum Method

Chen Chao<sup>1</sup> and Wang Jianhua

*(National Key Integrated Optoelectronics Laboratory, Department of Electronic Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084)*

*(1 Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)*

Received 19 October 1994, revised manuscript received 28 April 1995

**Abstract** In this paper, the relation of the minority carrier diffusion length  $L_n$  to acceptor doping concentration  $N_A$  in P-type epilayer of 9 p-GaAs/n-GaAs samples grown by Chinese-made MOCVD system was measured and analyzed with the PN4350 liquid junction photovoltage spectrometer for the first time. The results show that  $L_n-N_A$  relation is highly sensitive to the cleanliness of MOCVD chemical reaction tube. If the chemical reaction tube was washed carefully and only GaAs was grown in it, the  $L_n-N_A$  relation is in agreement with reported results in references. Otherwise, the  $L_n$  is shorter notably. This method of the measuring  $L_n$  for GaAs epilayer is simple, convenient and accurate. It is important for testing the quality of the GaAs epilayers.

**PACC:** 6855, 7240, 7340M