

液相外延生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结构的俄歇电子能谱

余金中 鞠静丽 石志文 马国荣 刘福源 王维明

(中国科学院半导体研究所)

1980年11月26日收到

提 要

采用俄歇电子能谱仪 (AES) 对液相外延生长的 $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结构进行了研究。结果表明，在异质结界面处，有一过渡层，其组分由异质结的一边向另一边单调地变化，该层的厚度依赖于溶液的饱和度。还对样品表面的沾污情况进行了观测。

一、引言

当高能电子束注入到样品上时，样品表面的原子受到电子束的撞击而被离化，并通过两次退激发过程产生俄歇电子，每种元素产生的俄歇电子具有一定的能量，例如 Ga 的 LMM 俄歇跃迁和 As 的 LMM 俄歇跃迁的能量分别为 1070eV 和 1228eV。因此，根据俄歇峰出现的能量位置和峰的形状等特征，可以确定表面的组分。

采用离子溅射技术，可以将材料进行剥离，因而能够在逐层剥离样品的同时进行俄歇分析，借助于计算机监控，可以得到薄膜和界面的连续的深度组分分布图。

在研制长寿命的 $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 双异质结激光器的过程中，采用光学显微镜或扫描电镜观测外延层时，有时在异质结界面处观测到一个过渡层，因此有必要研究该层的组分以及形成的原因和条件。为此，我们用俄歇谱仪测定了常规的五层结构外延片和在特定条件下外延生长的单层外延片的组分分布，并对样品表面的沾污情况进行了分析。

二、实 验

1. 样品制备^[1]

测试样品有五层结构的外延片和单层结构的外延片。它们都是在掺 Te 或 Si 的 GaAs 衬底 ($n \sim 1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 的 (100) 面上采用降温的方法液相外延生长而成的。通常的生长条件为：H₂ 气中的含氧量约为 0.2ppm，露点低于 -70°C，外延炉恒温区中的控温精度可达 $\pm 0.15^\circ\text{C}$ ，降温速率为 0.45°C/min。

五层结构外延片的生长温度范围为 852—830°C，其结构依次为：第一层为缓冲层

n-GaAs, 摻 Te, $n \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d_1 \sim 14 \mu\text{m}$; 第二层为限制层 n-Al_xGa_{1-x}As, 摻 Sn, $n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d_2 \sim 2 \mu\text{m}$; 第三层为有源区 P-Al_yGa_{1-y}As ($y < x$), 摻 Si, $P \sim 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d_3 \sim 0.2-0.4 \mu\text{m}$; 第四层为限制层 P-Al_xGa_{1-x}As, 摻 Ge, $P \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d_4 \sim 2 \mu\text{m}$; 第五层为电极层 P-GaAs, 摻 Ge, $P \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d_5 \sim 2 \mu\text{m}$. 通常, $x \sim 0.35$, $y \sim 0.06$. 这就是双异质结激光器所需外延片的结构. 采用质子轰击制成条宽 $\sim 15 \mu\text{m}$ 、腔长 $\sim 200 \mu\text{m}$ 的条形激光器, 其阈电流为 50—150mA, 波长 $\sim 8400 \text{ \AA}$, 功率为几到几十毫瓦, 室温下连续工作寿命可达万小时量级.

单层结构的外延片是专门为研究过渡层与生长条件的关系而设计的. 先通过实验准确地确定溶液的饱和度, 然后分别从欠饱和、饱和和过饱和的溶液中外延生长单层 Al_xGa_{1-x}As 层. 衬底都为 n-GaAs, 溶液组分在 840°C 下饱和, 而生长的起始温度分别为 845、840 和 835°C. 降温速率都为 0.45°C/min.

2. 测试方法

本工作采用了美国物理电子公司出产的 PH1550 型多用途能谱仪. 它以 0—10keV 的电子束作激发源, 从样品上激发出俄歇电子, 再由聚焦的圆筒镜分析器接收, 信号由倍增器放大后用 x-y 记录仪给出 $dN(E)/dE$ 微分俄歇电子谱. 从俄歇电子谱的特定能量位置进行定性的成分分析. 溅射刻蚀是用差分抽气的 Ar 离子枪进行的, 根据实验要求选择需要的离子束流密度和能量, 再从已知厚度的薄膜溅射刻蚀时间推算出溅射刻蚀的速率. 在溅射刻蚀的同时, 测量其俄歇电子谱, 并及时地用计算机把结果记录下来, 就可以得出组分随深度的分布.

三、实验结果

1. 层厚观测

将常规生长的五层结构外延片沿 (011) 面解理, 用铁氰化钾染色剂 [1K₄Fe(CN)₆:1KOH:10H₂O] 在室温下化学腐蚀约 30 秒钟, 然后用光学显微镜或扫描电子显微镜观测各层的层厚. 图 1 (a) 示出了一个较典型的解理面的扫描电镜照片, 图 1 (b) 为 n-GaAs 层和 n-Al_xGa_{1-x}As 层之间过渡层的局部放大照片.

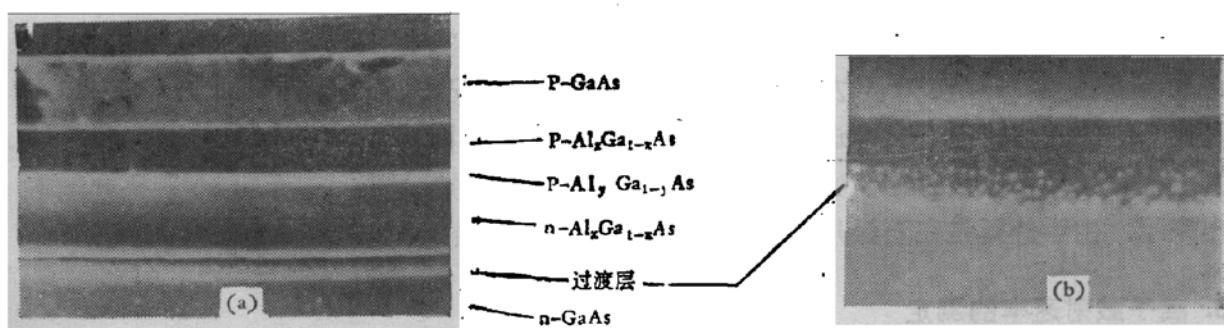


图 1
(a) DH 外延片解理面的扫描电镜照片, $\times 4630$
(b) 照片 (a) 中过渡层的局部放大照片, $\times 17500$

从照片中可以看出：在上述异质结界面处有一过渡层，其厚度为 $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ 。

2. 样品表面的俄歇电子能谱

图2示出了 $n\text{-Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ 单层结构样品表面的俄歇电子能谱。该样品是在含氧量为 0.2ppm 的氢气氛中生长的，外延后在空气中暴露过24小时以上。从俄歇电子能谱可以看出，除了Al、Ga、As三种元素外，还有O、C、Ca等。这些沾污是怎样引进的，与生长条件的关系如何，为此有必要研究它们的分布情况。

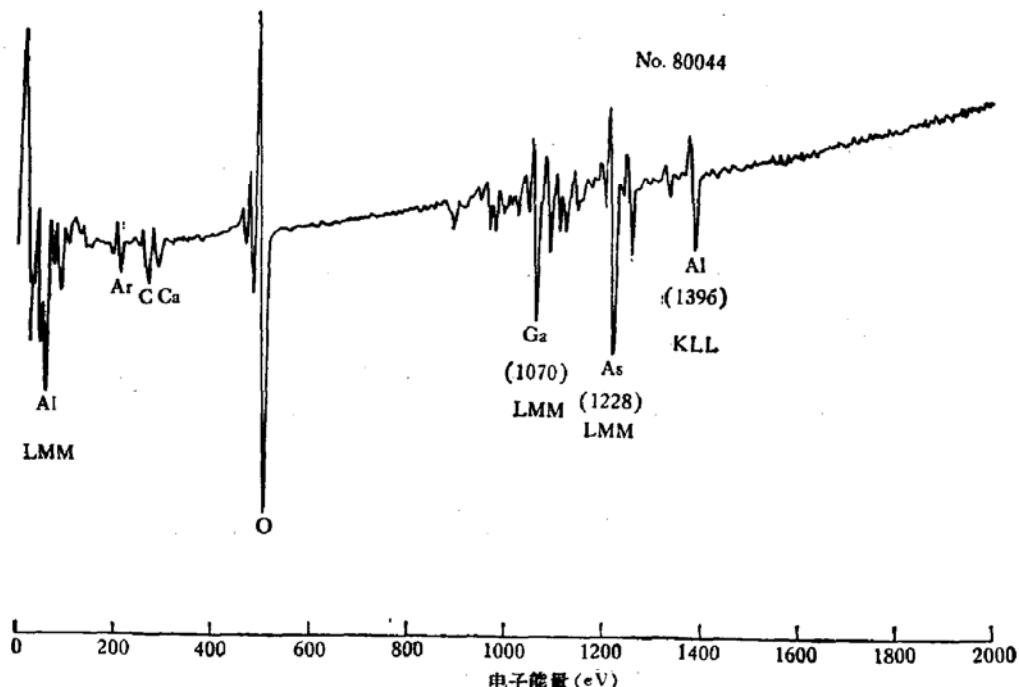


图2 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层表面的俄歇电子能谱

图3示出了氧和碳的俄歇信号同溅射时间(即深度)的关系。曲线a和b是样品中氧的俄歇信号随深度的分布，曲线c为碳的俄歇信号随深度的分布。曲线a所示样品是在常规的外延工艺条件下(氢气经过了钯管的纯化)制备的，曲线b所示样品是在氢气未经钯管纯化的气氛中制备的。

从图中可以看出，尽管样品在生长后都在空气中暴露过，但不同条件下生长的样品氧沾污的深度却不相同。常规生长的外延片，因氢气纯度高(含氧量为 0.2ppm)，表面氧沾污的深度较浅，一般在 50\AA 左右；而在含氧量较高的情况下($\sim 10\text{ppm}$)，氧沾污的深度可达 200\AA 左右。这一实验进一步说明了降低外延系统中含氧量的重要性。

两种条件下碳沾污的情况基本上相同，碳的俄歇信号衰减较快，大约 40\AA 处就测不出来了。由于外延是在石墨舟中进行的，我们认为这种碳的沾污是由石墨舟引进的。

3. 离子溅射速率的测定

为了精确确定组分随深度的变化关系，必须先精确地测定溅射速率随溅射条件的变化关系。为此专门测试了溅射速率。先在一定条件下将样品溅射一段时间，然后采用 α

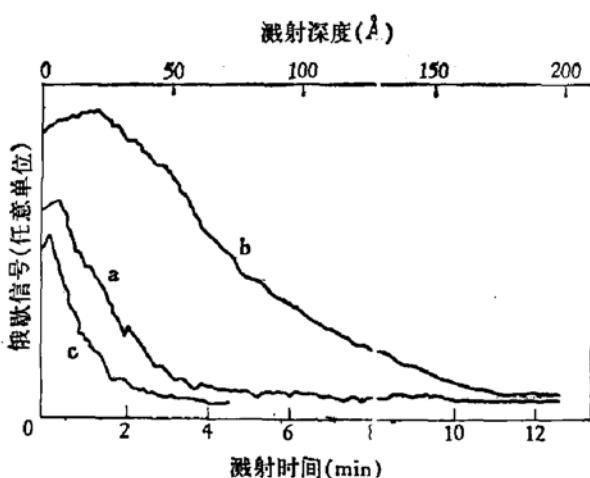


图 3 样品表面附近的氧和碳与溅射时间(即深度)的关系, 溅射速率 16 Å/min

- a. 氧的俄歇电子能谱, 样品是在含氧量为 0.2 ppm 的氢气中生长的, 片号 80044;
- b. 氧的俄歇电子能谱, 样品是在含氧量为 $\sim 0 \text{ ppm}$ 的氢气中生长的。片号 80060;
- c. 碳的俄歇电子能谱, 片号 80044

台阶描绘仪(其测量精度为 10 Å)测定其厚度, 从而计算出该条件下的溅射速率。

结果表明: (a) 溅射条件相同时, 研究对象无论是 GaAs , 还是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, 其溅射速率基本一致^[3]; (b) 溅射速率同俄歇谱仪的工作条件和状况依赖关系很大, 因此在测定样品的俄歇信号随深度分布时, 要在相同条件下进行溅射速率的测定; (c) 溅射电压 2 kV 、束流 25 mA 时, 溅射 28 分钟后, 深度为 $450 \pm 20 \text{ Å}$, 因此溅射速率为 $16 \pm 0.6 \text{ Å/min}$; 溅射电压 4.5 kV 、束流 25 mA 时, 溅射 247 分钟后的深度为 $1.15 \pm 0.025 \mu\text{m}$, 因此, 此时的溅射速率为 $46 \pm 1.0 \text{ Å/min}$ 。

4. 外延片的组分分布^[2,3]

(a) 外延层内的组分分布

在 GaAs 外延层中, Ga 、 As 的俄歇信号不随外延层厚变化。而在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层内, As 的俄歇信号基本上不变, Ga 的俄歇信号强度随着溅射深度的增加而略有下降, 而 Al 的俄歇信号则逐渐增大, 如图 4 所示。

这表明, 由于 Al 的分凝系数较大, 在外延过程中, 先外延生长的部分的 Al 比后生长部分的 Al 多。

还需指出, 虽然 As 在 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中占的克原子浓度相同, 但在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中测得的 As 俄歇信号比在 GaAs 中要稍强一些。

(b) 异质结界面处的俄歇能谱

图 5 示出了五层结构外延片的一个异质结界面的俄歇电子谱的分布情况。可以看出, 在 $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结界面处, 有一组分过渡层, 该层中的 Al 和 Ga 的组分由一端向另一端单调地变化, 该层的厚度约为 $1200 \pm 26 \text{ Å}$ 。 As 的俄歇信号也有变化, 但这不是由于 As 含量的多少引起的, 而是由于 As 在不同材料中的俄歇信号强度有差别所引进的。

(c) 有源区附近的俄歇能谱

图 6 示出了有源区及其两边异质结的俄歇信号分布情况。有源区中 Al 含量少, 约为

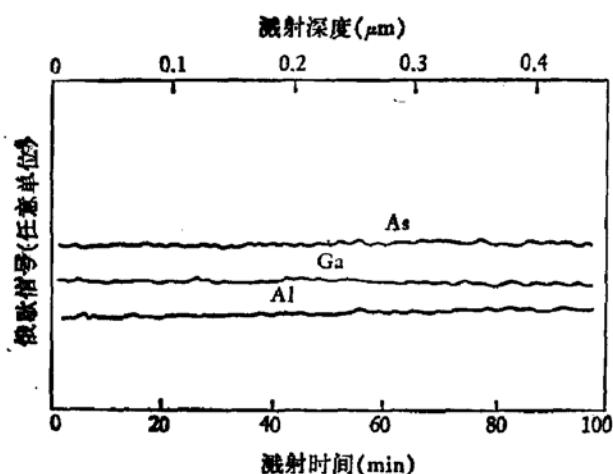


图 4 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层内的俄歇电子谱
与溅射深度的关系
溅射速率 46 \AA/min , 片号 80037

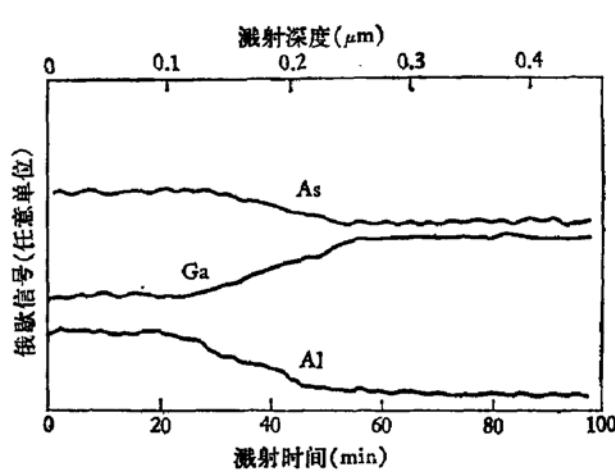


图 5 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 $n\text{-GaAs}$ 界面处的俄歇电
子谱同深度的关系
溅射速率 46 \AA/min , 片号 80038

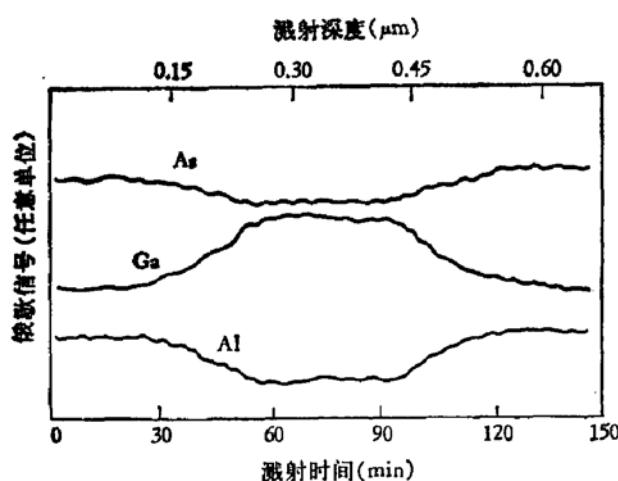


图 6 有源区附近的俄歇电子能谱同深度的关系
溅射速率为 46 \AA/min , 片号 80038

0.06, 两边的限制层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Al 含量高 $x \sim 0.35$. 两个异质结界面处, 各有一个组分过渡层, 其厚度约为 $1200\text{--}1500 \text{ \AA}$.

5. 过渡层厚度同溶液饱和度的关系

异质结界面过渡层的厚度依赖于生长条件. 在其它条件相同的情况下, 分别从欠饱和 5°C 、饱和的、过饱和 5°C 的溶液中生长单层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, 然后分别测定这些单层结构外延片的异质结界面附近的俄歇能谱, 测量出过渡层的厚度同饱和度的关系如表 1

表 1 过渡层厚度同生长条件的关系

片 号	生长温度($^\circ\text{C}$)	过冷度($^\circ\text{C}$)	降温速率 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	过渡层厚(\AA)
80046	845	-5	0.45	~ 1000
80044	840	0	0.45	~ 800
80047	835	5	0.45	~ 600

所示。由表 1 可见, 饱和度愈小时, 异质结界面处的过渡层愈厚。

四、讨 论

- 依照相平衡的观点, GaAs 是不可能与 $\text{Al}-\text{Ga}-\text{As}$ 溶液一起处于平衡态的。 GaAs 与

饱和的 Al-Ga-As 溶液接触时, GaAs 应被溶解掉, 形成新组分的 Al-Ga-As 溶液以及与其相平衡的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 固溶体。然而, 当 GaAs 固体同 Al-Ga-As 接触时, GaAs 会被溶解, 在其固体和溶液之间形成一个薄的液相组分缓变层, 最终靠近 GaAs 固体的溶液同 GaAs 处于相平衡, 这一组分缓变的溶液保护住 GaAs 衬底不再进一步被溶化^[4]。

当 GaAs 被溶解时, Al 迅速地向这一边界层扩散, 因此靠近 Al-Ga-As 溶液体内的 Al 较多, 而靠近 GaAs 附近 Al 较少。溶解过程发生得很快, 之后便发生再结晶过程, 因而在 GaAs 衬底上生长出 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质材料来。

2. 由实验结果得知, 过渡层的厚度依赖于溶液的饱和度, 饱和度愈小, 过渡层愈厚。这是由于欠饱和溶液同衬底接触时, 将会引起较多的回熔, 界面溶液过渡层的厚度也因此会厚一些。再结晶时, 就会长出较厚的固相过渡层。

有人曾提出, 异质结界面处的 Al 过渡层是溶液中的 Al 向固相中扩散而成的^[5]。如果这是事实的话, 那么当生长温度基本一致时, 扩散深度应大致相同。但依照本实验结果, 在其它条件相同的情况下, 过渡层厚度与溶液的饱和度紧密相关。我们倾向认为: 过渡层是回熔之后再结晶形成的。

3. 五层结构外延片中, 过渡层厚度为 $1200\text{--}1500\text{ \AA}$, 这比单层结构外延片的过渡层厚。这是因为多层结构外延片是在同一流程中连续生长而成的, 相邻母液之间会发生混源现象, 即前一洞的母液未完全从衬底上括净, 后一洞的母液就来同衬底接触了。这种混源现象使异质结界面的过渡层变厚。生长单层结构时不发生混源现象, 所以过渡层较薄。

4. 以上讨论的是 GaAs 上生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的情形。事实上, 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 上生长 GaAs 的情形也完全类似。

5. 俄歇谱仪的测量灵敏度为 1.6×10^{-4} , 相应地它的检测极限为 8×10^{18} 原子/ cm^3 。如图 3 所示, 到一定深度后就检测不出氧和碳的俄歇信号了, 这表明到一定深度后, 氧和碳的含量已低于检测极限了。

6. GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 As 的俄歇信号强度不同, 界面处 As 的俄歇信号也是渐变的。事实上, 俄歇谱分布图中(图 5、6)示出的是俄歇信号峰到峰的值, 它不完全反映元素的含量。设某元素的俄歇峰峰值为 I_x , 则该元素在样品中的含量为:

$$C_x = \frac{I_x/S_x d_x}{\sum_i I_i/S_i d_i}$$

式中 d_x 为被检测样品的俄歇谱和银的俄歇谱之间的相对尺度因子, S_i 为任何一个元素 x 和银之间的相对灵敏度, 可从有关的手册中查到。经过上述换算后, As 在 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的含量是一致的。

7. 用束扫描方法作深度分析时, 它的纵向分辨本领为 $1/200$, 就是说, 当刻蚀深度为 10000 \AA 时, 表面起伏为 50 \AA 。为了减少这种表面起伏带来的误差, 检测样品在测试前曾用化学试剂腐蚀减薄, 通常薄至表面距离异质界面约 2000 \AA 。为了测量有源区附近的俄歇谱分布, 已将五层结构外延片的第五层完全腐蚀掉, 第四层也薄至 $0.2\mu\text{m}$ 左右了。即使如此, 在测量有源区附近的俄歇谱时, 刻蚀深度也有 $\sim 7000\text{ \AA}$, 再加上离子溅射速率的测量也有一定的误差, 因此过渡层厚度的测量误差约为 100 \AA 。

8. 图 1 中, 缓冲层 GaAs 和 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层之间的过渡层较明显, 而其它界面的过渡

层不明显。这主要是由于化学染色腐蚀引进的。采用扫描电镜观测未染色的解理面时，过渡层的反差很小，通常观察不出来。采用染色腐蚀后，增大了界面附近的反差，能把易腐蚀的界面显示出来。采用俄歇谱仪对许多常规外延生长的样品的测试重复地表明，在扫描电镜未能明显地分辨出过渡层的样品上，依然测出了厚约 $1000\text{--}1500\text{ \AA}$ 的过渡层。另外，由于生长工艺的原因，生长 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的母液的饱和度较其它母液小，致使该界面的过渡层比别的过渡层厚，这是照片中该层能明显地看到的另一原因。

五、结 论

俄歇电子能谱是分析样品组分及其分布的一种好方法，采用它来研究异质结，能获得别的方法难以测得的结果。测量结果表明：

1. 采用降温法液相外延生长的 $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结界面处，存在有一组分缓变的过渡层，该层中的 Al 或 Ga 由异质结的一边向另一边单调地变化。
2. 异质结界面过渡层厚度同生长条件有关。在降温生长的异质结中，该层厚度取决于溶液饱和度，饱和度愈小，过渡层愈厚。饱和度为 $+5\text{--}5^\circ\text{C}$ 时，过渡层厚为 $600\text{--}1000\text{ \AA}$ 。而在多层异质结构中，由于混源的影响，该层厚度增大，一般为 $1200\text{--}1500\text{ \AA}$ 。
3. 用俄歇谱仪对外延片的表面沾污情况进行了分析。结果表明，氧和碳的沾污较严重。这些分析为器件工艺的改进提供了可靠的依据。

参 考 文 献

- [1] 余金中等，激光与红外，No.12, 13(1978)。
- [2] P. Kordos and M. B. Panish, *Appl. Phys. Lett.*, 34, 366(1979).
- [3] P. Kordos, C. Pearson and M. B. Panish, *J. Appl. Phys.*, 50, 6902(1979).
- [4] M. B. Panish and I. Hayashi, *Applied Solid State Science*, 4, 235(1974).
- [5] M. B. Small, R. Ghosh, R. M. Potemski, and J. M. Woodall, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 209(1979).

Auger Electron Spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostructure Grown by LPE

Yu Jinzhong, Ju Jingli, Shi Zhiwen, Ma Guorong,
Lu Fuyuan and Wang Weiming
(Institute of Semiconductors Academia Sinica)

Abstract

$\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructure grown by liquid phase epitaxy (LPE) has been studied by Auger electron spectroscopy. The results show that at the interface of the heterostructure there is always a graded layer in which the composition varies monotonically from one side of the layer to the other. The thickness of the graded layer depends on the saturation level of the solution. The contamination at the surface of the specimens has also been analysed.