

# 砷化镓、铟化镓中痕量碲的无火焰 原子吸收分光光度法测定

崔仙航 徐学敏

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年2月16日收到

本工作系统地探索了各种腐蚀剂对砷化镓及铟化镓的腐蚀速度, 建立了无火焰原子吸收法直接测定砷化镓体材料、砷化镓和铟化镓外延层中的碲。方法准确、快速, 满足于材料工艺的要求。

**主题词:** 痕量碲的测定, 无火焰原子吸收光谱法

## 一、仪器与试剂

AAS-1 及 PE 5000 原子吸收分光光度计附 K 200 及 056 记录仪, PRS-10 打印机, P. E. 碲无极放电灯及 HGA-500 高温石墨炉。

碲的标准溶液: 准确称取 100 毫克的高纯碲, 加王水溶解后蒸干, 0.2 mol/L 的盐酸 (测定铟化镓中的碲), 或 0.035 mol/L 的硫酸 (测定砷化镓中的碲) 稀释成所需的浓度。

镓及铟的测定方法及本实验中所用的高纯水及化学试剂, 详见[4]。

## 二、条件试验

样品的制备: 将一定表面积砷化镓或铟化镓的单面抛光片, 采用 1% 阿皮松苯溶液将片子的未抛光面及侧面封好进行保护, 此片供下列实验用。

### 1. 砷化镓中测定碲的试验

(1) 腐蚀液的选择 将已封好的砷化镓片子置于各种配比的腐蚀液中, 腐蚀一定的时间, 取出片子, 火焰原子吸收法测定腐蚀液中的镓量, 试验证明测定微克量级的镓时, 砷不干扰测定, (As:Ga = 2:1 重量) 溶液中的砷化镓量可用测得的镓量换算出。由下式求出腐蚀掉的砷化镓层的厚度 (详见表 1)。

$$d(\mu\text{m}) = W_{\text{Ga}(\text{mg})} \times 2.07/5.32 (\text{g}/\text{cm}^3) \times S_{\text{GaAs}(\text{cm}^2)}$$

试验证明表 1 中各腐蚀液的配比皆适用于砷化镓外延层的剥层分析, 根据样品外延层的厚度来选定腐蚀液。

### (2) 碲的测定条件选择

P. E. 碲的无极放电灯: 波长: 212.0 nm, 灯电流 8W, 光谱通带 0.2 nm, 积分时间 6

表 1 腐蚀液的配比与腐蚀速度的关系

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (体积比)	总体积 (毫升)	单位时间腐蚀的厚度 (微米/分)
5:1:94	10	0.10 <sup>a</sup> ±0.01 <sup>a</sup> (五次测量的平均值)
1:1:48	5	0.11 <sup>b</sup> ±0.00 <sup>b</sup> (八次测量的平均值)
0.1:2:47.9	2	0.19 <sup>c</sup> ±0.04 <sup>c</sup> (五次测量的平均值)

秒, 进样体积为 25 微升。

碲的测定条件: 100°C. 5''30''; 800°C. 20''20''; 2600°C. 1''5''; 2700°C. 1''5''。

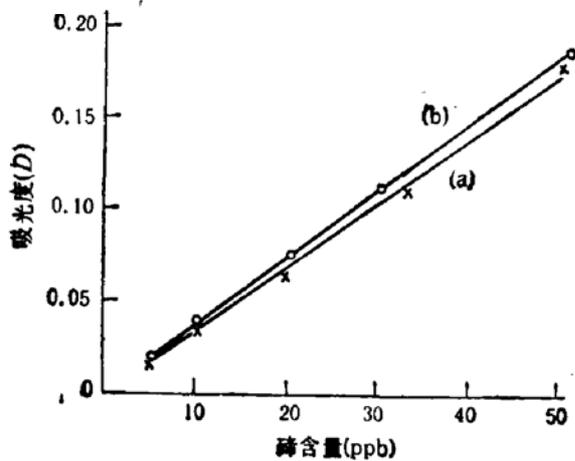


图 1 碲的标准曲线

i. 碲的标准曲线: 于硫酸介质中测得碲的标准曲线如图 1a 所示, 碲的检出限为 1 ng/ml ( $2 \times 10^{-11}$ g 绝对量)。

ii. 消除溶剂及基体的干扰试验:

HGA-500 高温石墨炉的工作条件为:

干燥: 100°C. 5''30'';

原子化: 2600°C. 1''5'';

清除: 2700°C. 1''5''。

取 a. 30 ppb 的 Te; b. 30 ppb 的 Te + 200 ppm 的 GaAs, 进行灰化温度试验, 结果如表 2 所示。

采用改变灰化温度, 800°C 时可以消

除 200 ppm 的 GaAs 基体对测定 30 ppb Te 的干扰。

表 2 灰化温度与消除碲化镓干扰的关系

灰化温度°C升温 20''; 持续时间 20''.	500	600	700	800	900	1000	1100
$D_{AA}$ 30 ppb 的 Te	0.124	0.121	0.125	0.122	0.100	0.067	0.036
$D_{AA-BG}$ 30 ppb 的 Te + 200 ppm GaAs	0.146	0.134	0.130	0.126	0.116	0.066	0.049

## 2. 铋化铟中测定碲的试验

(1) 腐蚀液的选择 为了寻找腐蚀速度为约 2 微米/分的铋化铟腐蚀液曾对下列各腐蚀液进行过系统地探索试验: a. 稀王水; b. 2 mol/L HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O; c. 2% 酒石酸: 1mol/L HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O; d. 2% 酒石酸: 1mol/L HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 加入 EDTA; e. HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O。

实验证明只有 e 腐蚀液好, 其他的腐蚀液则有腐蚀层不易从铋化铟片子上脱落等缺点。

将已封好的铋化铟片子置于各种配比的 HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 的腐蚀液中, 腐蚀一定的时

表3 腐蚀液的配比与腐蚀速度的关系

HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:1 (毫升)	H <sub>2</sub> O (毫升)	腐蚀时间 (分)	单位时间腐蚀的厚度 (微米/分)
0.1	5	5	2.48 ± 0.02 <sup>o</sup> (二次测量的平均值)
0.1	5	10	2.69 ± 0.04 <sup>o</sup> (二次测量的平均值)
0.1	5	1	2.45 ± 0.05 <sup>o</sup> (二次测量的平均值)
0.1	5	0.5	2.54 ± 0.06 <sup>o</sup> (四次测量的平均值)

间, 取出片子, 火焰原子吸收法测定腐蚀液中的铟量, 溶液中的铋化铟量可用测得的铟量换算出。由下式求出腐蚀层铋化铟的厚度(详见表3)。

$$d(\mu\text{m}) = W_{\text{In}(\text{mg})} \times 2.06/5.78(\text{g}/\text{cm}^3) \times S_{\text{InSb}(\text{cm}^2)}$$

### (2) 碲的测定条件选择

碲的测定条件: 100°C. 5''30''; 500°C. 1''20''; 2600°C. 1''5''。

i. 碲的标准曲线: 于盐酸介质中测得碲的标准曲线如图1(b)所示, 碲的检出限为 1 ng/ml ( $2 \times 10^{-11}$  g 绝对量)。

ii. 铋化铟的干扰试验: 铋化铟基体对碲的测定呈负干扰, 不能采用适当升高灰化温度消除, 但此干扰较恒定, 可采用标准加入法测定铋化铟中碲的含量。因铋化铟的液相外延片较难得到, 故采用校正因子来校正铋化铟基体的干扰。

实验证明: a. 对外延片 InSb 量在 50 ppm 以下的校正因子为  $f = 0.51^7$ ; b. 对体材料 InSb 量在 100 ppm 以上的  $f = 0.40^o$ 。

## 三、样品分析

将已抛光的砷化镓(或铋化铟)体材料片子或已生长过汽相外延掺碲的砷化镓片子(或液相外延掺碲的铋化铟片子), 用四氯化碳、丙酮等有机溶剂擦洗除去有机物沾污, 高纯水清洗, 阿皮松(1%)苯溶液将片子的背面及侧面封好, 将此片置于腐蚀液中(GaAs 的腐蚀液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 为 1:1:48; InSb 的腐蚀液 HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1 的溶液 0.1 ml, 加水 5 ml), 根据所需剥层的厚度决定腐蚀的时间, 取出片子, 火焰原子吸收测定镓或铟, 无火焰原子吸收测定碲。按下式计算出碲的原子密度:

砷化镓中碲的原子密度

$$\text{Te}\% \times 72.32/127.6 \times 4.43 \times 10^{22} \text{ 原子/厘米}^3$$

铋化铟中碲的原子密度

$$\text{Te}\% \times 118.25/127.6 \times 2.94 \times 10^{22} \text{ 原子/厘米}^3$$

由表5可见碲在砷化镓中的回收率为 99% 至 103%, 符合痕量分析的要求。

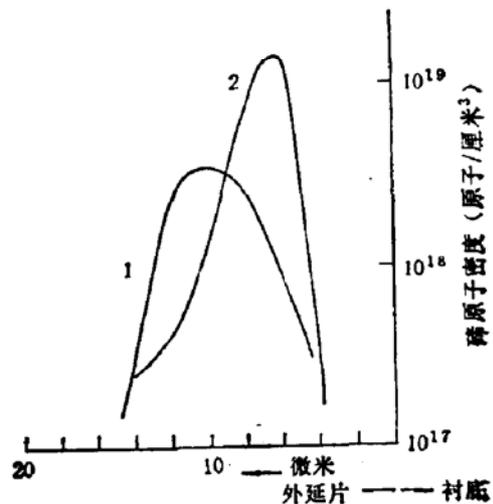


图2 液相外延掺碲的铋化铟中碲的分布

表 4 砷化镓体材料及砷化镓汽相外延片(厚度 $<1.5$ 微米)分析结果

试样号	腐蚀时间 (分)	GaAs 重 (毫克)	厚度 (微米)	测得 Te 量 (纳克)	Te 的含量 (%)	Te 的原子密度 (原子/厘米 <sup>3</sup> )	CV 法测量 (原子/ 厘米 <sup>3</sup> )
T <sub>78-10</sub>	5	1.28	0.99	38	$3 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{17}$	$7.25 \times 10^{17}$
	5	2.48	1.92	70	$2.8 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{17}$	
G <sub>72054</sub>	7	0.75	1.2	13.4	$1.79 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{17}$	$5.0 \times 10^{17}$
G <sub>72053</sub>	① 7	2.77	1.4	35	$1.26 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{17}$	$3.3 \times 10^{17}$
	② 7	3.06	1.5	36	$1.18 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{17}$	
	③ 7	1.36	0.7	20	$1.48 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{17}$	

表 5 砷化镓中测定碲的回收率

GaAs 重 (毫克)	GaAs 中 Te 含 量(纳克)	加入 Te 量 (纳克)	测得 Te 量 (纳克)	回收率 (%)	Te 的原子密度 (原子/厘米 <sup>3</sup> )
1	0	300	308	103	$7.7 \times 10^{18}$
2	0	300	308	103	$3.9 \times 10^{18}$
3	0	300	308	103	$2.6 \times 10^{18}$
4	0	300	297	99	$1.9 \times 10^{18}$

表 6 铋化镓液相外延片分析结果(厚度约 10 微米)

与衬底的距离 (微米)	试样号	12.7	12.1	10.1	7.7	4.4
	2		21.3	6.3	5.3	4.0
腐蚀层厚 (微米)	1	0.6	2.0	2.4	3.3	2.2
	2		15	1.0	1.3	4.0
碲的原子密度 (原子/厘米 <sup>3</sup> )	1	$<2 \times 10^{17}$	$5.3 \times 10^{18}$	$4.6 \times 10^{18}$	$4.4 \times 10^{18}$	$4.3 \times 10^{17}$
	2		$<2 \times 10^{17}$	$1.9 \times 10^{19}$	$5.0 \times 10^{18}$	$<2 \times 10^{17}$

表 7 铋化镓液相外延片的测量结果比较

试样号	载流子浓度(霍尔法测量)(原子/厘米 <sup>3</sup> )	杂质 Te 的原子密度(本法) (原子/厘米 <sup>3</sup> )
1	$5.3 \times 10^{18}$	$5.0 \times 10^{18}$
	$4.1 \times 10^{18}$	$5.3 \times 10^{18}$
	$4.4 \times 10^{18}$	$4.6 \times 10^{18}$
2	$1.3 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
	$1.5 \times 10^{19}$	$1.9 \times 10^{19}$

在 77 K 时测定铋化镓液相外延片的霍尔系数求出载流子浓度,将此数据与本方法所测的数据比较详见表 7。两结果吻合,证明本法可靠。

由图 2 可见,碲在液相外延铋化镓的片子中呈突变结分布,符合器件的要求。

#### 四、结 论

本工作采用简单的化学腐蚀法成功地剥离了砷化镓或铋化镓至  $0.1 \mu\text{m}$  的厚度量级,

砷化镓基体的干扰采用提高灰化温度、延长升温及灰化时间消除; 锑化铟基体的干扰则需加校正因子  $f$  校正。

建立了快速测定砷化镓体材料、汽相外延掺碲的砷化镓片及液相外延掺碲的锑化铟片中碲的含量及分布, 方法的准确度满足材料工艺的要求。

本工作中所使用掺碲的砷化镓汽相外延片由吴赛娟所提供; 掺碲的锑化铟液相外延片由田如均所提供, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] О. А. Свердлина, И. А. Кузовлев, В. С. Соломатин, В. Я. Юркова, Н. В. Ковыкова, Д. Нишанов, Л. Г. Шаталина; Заводск. Лаборатория, 41, 172 (1975)
- [2] О. А. Свердлина, Ж. В. Ковыкова, Т. А. Бокова; Заводск. Лаборатория, 42, 429(1976)
- [3] I. R. Schelpakowa, O. I. Schtscherbakawa, I. G. Judelewitsch, N. F. Beisel, K. Ditttrich and W. Mothes; Talanta, 29(7), 577 (1982).
- [4] 崔仙航、徐学敏、严性天、梁志成、李希云, 洁净技术, No. 2, 24(1983).

## Determination of Trace Tellurium in GaAs and InSb by Flameless Atomic Absorption Spectrometry

Cui Xianhang and Xu Xuemin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

Various chemical etchants have been systematically studied in order to find a suitable rate for etching GaAs and InSb. The interference of matrixes GaAs and InSb can be eliminated by increasing the ash temperature and adding a collected factor respectively. The established method is accurate and fast, and satisfies the requirement of semiconductors material technology.

**KEY WORDS:** Determination of trace tellurium, Flameless Atomic Absorption Spectrometry