

文章编号: 1000-7032(2012)09-0985-06

MOCVD 外延生长 AlGaAs 组份的在线监测

王鹏程^{1,2}, 徐华伟^{1,2}, 张金龙¹, 宁永强^{1*}

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用反射各向异性谱(RAS)和反射谱在线监测了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品的金属有机化合物汽相淀积(MOCVD)外延生长过程。通过在线监测得到的 RAS 和反射谱可以敏感地反映出 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层组份发生的变化,从而优化外延生长工艺。实验表明,反射谱中的振荡周期可以在线计算组份和生长速率,利用反射谱中的振荡的第一个最小值与 Al 组份的线性关系,可以确定渐变组份初始值。通过在线计算得到的生长速率和组份与扫描电镜(SEM)和高分辨 X 射线衍射(HRHRD)测试得到的结果基本吻合。

关键词: III-V 族半导体化合物; 外延生长; 金属有机化合物汽相淀积; 反射各向异性谱
中图分类号: O76 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123309.0985

In-situ Monitoring and Determination of AlGaAs Composition During MOCVD Growth

WANG Peng-cheng^{1,2}, XU Hua-wei^{1,2}, ZHANG Jin-long¹, NING Yong-qiang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Application, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: ningyq@ciomp.ac.cn

Abstract: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sample were grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) under the monitor of time resolved reflectance anisotropy spectroscopy (RAS) and normalized reflectance. During the growth, a significant dependence of the RAS and normalized reflectance signals on the aluminium composition has been found, which can be used to optimize the growth processes. The experimental results indicate that the period of normalized reflectance oscillation was directly related to the composition and growth rate. The first minimum of the normalized reflectance oscillation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ almost linearly with aluminium composition and could be used to determine the starting value of graded aluminium composition. The compositions and growth rate of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ are calculated by normalized reflectance transient spectra, the value is in excellent agreement with the experimental data obtained by ex-situ scanning electron microscope (SEM) and high resolution X-ray diffraction (HRHRD).

Key words: III-V semiconductor compounds; epitaxial growth; metal-organic chemical vapor deposition; reflectance anisotropy spectroscopy

收稿日期: 2012-05-07; 修订日期: 2012-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(10974012, 11074247, 61106047, 61176045, 61106068, 51172225, 61006054); 国家自然科学基金重点项目(90923037); 长春市科技计划(2009145)资助项目

作者简介: 王鹏程(1983-), 男, 吉林公主岭人, 博士, 主要从事半导体激光器方面的研究。

E-mail: cheng830502@163.com

1 引 言

垂直腔面发射激光器 (VCSELs)^[1-3] 经常使用 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 作为有源区和 DBR 材料^[4-6]。在使用 MOCVD 外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料时,能够监测整个外延生长过程并精确控制 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料的组份和生长速率对提高光电子器件的最终性能是非常重要的。原位监测工具已经被成功应用于研究材料的外延生长,但以前的研究主要是在 MBE 外延生长中使用 RHEED 研究 III-V 族材料信息^[7-8],对使用原位监测工具在线监测整个外延生长过程以及控制材料组份和生长速率的研究较少。

反射各向异性谱 (RAS) 和反射谱已经被证明是在线研究 III-V 族材料表面重构的有力工具^[9-11]。本文采用 RAS 和反射谱对 MOCVD 外延生长不同组份 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层的过程进行了在线监测,研究了 RAS 和反射谱随组份变化的关系,通过反射谱在线确定 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料的组份和生长速率,并且介绍了一种可以在线确定 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料渐变组份初始值的方法。

2 外延片结构及理论分析

2.1 外延片结构

本文采用具有水平反应室和气悬浮旋转石墨衬底托的 AIXTRON 200/4 低压金属有机化合物汽相淀积 (LP-MOCVD) 系统生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品结构。TMGa 和 TMAI 作为 III 族源, AsH_3 作为 V 族源, H_2 作为载气,生长温度为 710 °C, V/III 为 60,反应室压力为 1×10^4 Pa。在 n-GaAs 衬底 (001) 面一次外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层, Al 组份分别为 0.23、0.4 和 0.95,不同组份的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

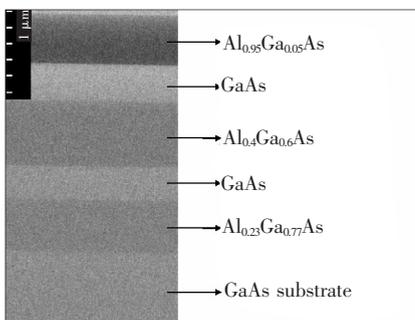


图 1 样品结构示意图 (SEM)

Fig. 1 Structure of the samples (SEM)

外延层中间分别用 GaAs 层隔开,样品结构如图 1 所示。

2.2 RAS 和反射谱原理

RAS 可以非常敏感的反应出表面重构和弛豫引起的各向异性信息并且能够分析外延表面的生长质量,其原理是测量垂直的入射偏振光在立方相半导体晶面两个主轴方向的反射光的差别。由于立方相半导体的光学特性是各向同性的,观测到的非对称信息起源于表面重构和弛豫引起的非对称性。对于 GaAs 衬底 (100) 表面, RAS 测量 (110) 表面沿 $[\bar{1}10]$ 轴的复反射系数 $r_{[\bar{1}10]}$ 和 $[110]$ 轴的复反射率系数 $r_{[110]}$ 之差,通常用平均反射系数 $(r_{[\bar{1}10]} + r_{[110]})/2$ 归一化, RAS 信号可以用下式表示^[12-13]:

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_{[\bar{1}10]} - r_{[110]}}{r_{[\bar{1}10]} + r_{[110]}} = \text{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) + \text{Im}\left(\frac{\Delta r}{r}\right). \quad (1)$$

复反射系数所携带的信息来源于光穿透深度内所有的原子。在应用时通常仅使用光谱的实部 $|\text{Re}(\Delta r/r)|$, 所得到的图谱也都是光谱的实部的绝对值。

反射谱可以计算分析三元化合物的生长速率和组份信息。反射率 R 定义为入射光强和反射光强之间的比值。但是在 MOCVD 生长条件下,利用原位监测手段很难测量折射率的准确值。因此,我们引入归一化反射率 R/R_{ref} , 定义为外延层的实际反射率和参考样品的反射率之间的比值,在外延生长之前,需要测定 R_{ref} 的反射率。在本文中,衬底 GaAs 的反射率为参考样品的反射率,即 $R_{\text{ref}} = R_{\text{GaAs}}$ 。探测光源的灵敏度和反应室窗口对 R/R_{ref} 不会产生影响,所以可以将正在测量的数据与之前测量的数据进行比较,从而可以观察和分析生长过程外延层表面信息。三元化合物的生长速率和组份信息可以通过反射率谱进行计算分析:

$$R/R_{\text{ref}} = \frac{R_{\text{layer}}}{R_{\text{GaAs}}}.$$

3 结果与讨论

3.1 探测光能量的确定

在 GaAs (001) 表面,可以发生 (2×4) 、 $c(4 \times 4)$ 、 $c(2 \times 8)$ 、 $c(4 \times 6)$ 和 (2×6) 等多种表面再构,最常观察到的 $c(4 \times 4)$ 再构和 (2×6) 再构

(如图 2)。在实验中,所使用的生长温度为 710 °C, V/Ⅲ 为 60, 样品表面主要发生富 As 的 c(4 × 4) 再构^[9,14]。

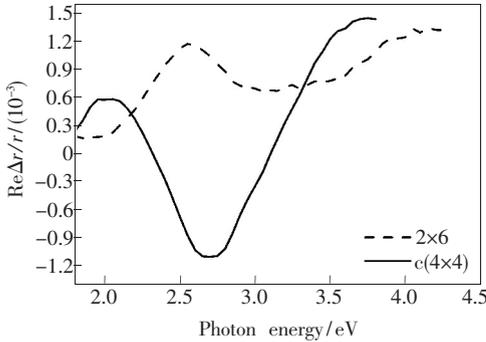


图 2 GaAs (001) 表面再构的 RAS

Fig. 2 RAS spectra of GaAs (001) surface reconstruction

在选择监测 $Al_xGa_{1-x}As$ 生长过程的探测光能量时,同时要考虑 RAS 和反射谱在不同探测光能量区分 Al 组份的情况。图 3(a) 和图 3(b) 分别显示了不同探测光能量下的 RAS 和反射谱。图 3(a) 中,能够区分出不同 Al 组份 RAS 值的在区域是 3.5 ~ 3.9 eV 和 1.6 ~ 2.1 eV,然而高的探测光能量穿透深度小,所得到的震荡周期无法有效计算 $Al_xGa_{1-x}As$ 的生长速度和组份;在图 3

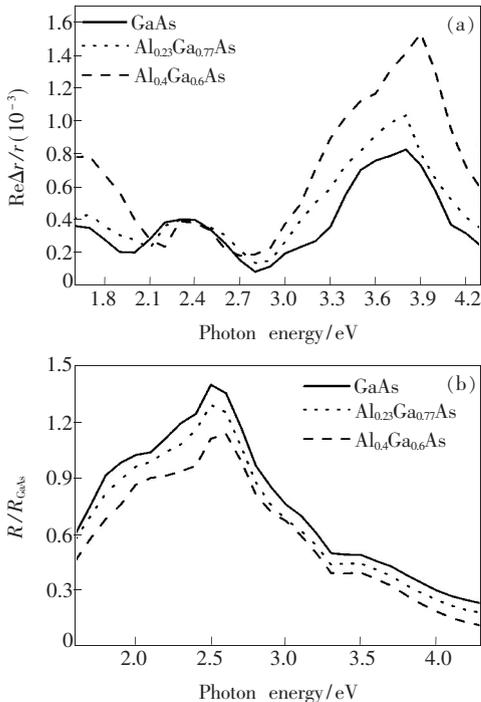


图 3 生长温度为 710 °C, Al 组份分别为 0, 0.23, 0.4 的 $Al_xGa_{1-x}As$ 的 RAS (a) 和反射谱 (b)。

Fig. 3 $Al_xGa_{1-x}As$ taken at $T = 710\text{ °C}$, $x = 0, 0.23, 0.4$ (a) RAS spectra; (b) Detector voltage spectra.

(b) 中,最能区分出不同反射谱的探测光能量是 2.6 eV,而在此探测光能量下却很难区分不同的 RAS 值。综合以上考虑,最终选择 1.9 eV (652 nm) 作为监测实验样品生长过程的最佳探测光能量。

3.2 RAS 和反射谱与 $Al_xGa_{1-x}As$ 组份的变化关系

在图 3(a) 中可以观察到能量峰值随组份变化的情况。能量峰值所对应的能量值随组份的增大向高能量值偏移,这种组份依赖关系与 $Al_xGa_{1-x}As$ 能带中的 E_1 有关^[15]。

图 4 为整个外延生长过程的 RAS,生长温度为 710 °C。由于样品每层通过反应室的气体源种类和流量大小不同,所以外延层的表面化学计量会随之发生变化。在图 4 中可以观察到随着 Al 组份的增大,RAS 的平均值也在不断增大,每一层的 RAS 平均值基本一致,说明在此生长过程中外延层表面的化学计量稳定。通过以上观察到的 RAS 与 Al 组份的变化关系,RAS 可以有效地在线监测外延层表面化学计量的变化和外延生长过程,随时观察不同外延层之间组份的变化。但是由于 RAS 只是对最外层的信息敏感,所以要想准确得到每一层的组份和生长速率信息,还需要依赖以体材料为主的反射谱信息。

图 5 是在探测光能量为 1.9 eV 下的整个样品生长过程的反射谱,显示出很明显的组份依赖关系。随着 Al 组份的增大,GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 之间的折射率差值也在增大。所以从图 5 可以看到在 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层中 Al 组份越大, $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层的振荡周期的振幅也越大,反射谱平均值

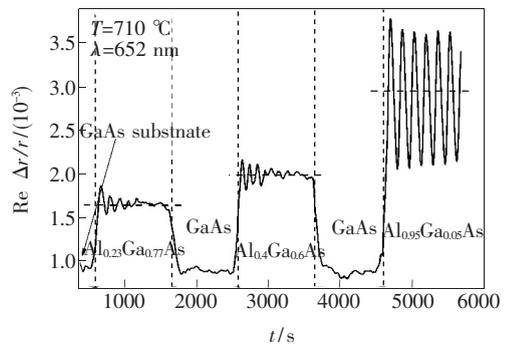


图 4 在线监测 $Al_xGa_{1-x}As$ 生长过程的 RAS,探测光能量为 1.9 eV。

Fig. 4 Reflectance anisotropy spectroscopy (RAS) taken at 1.9 eV during $Al_xGa_{1-x}As$ growth

越小。并且在图 5 中还可以观察到,随着 Al 组份的增大,振荡周期的衰退速度在减小,这是由于在 $Al_xGa_{1-x}As$ 中 Al 组份越大则吸收系数越小。

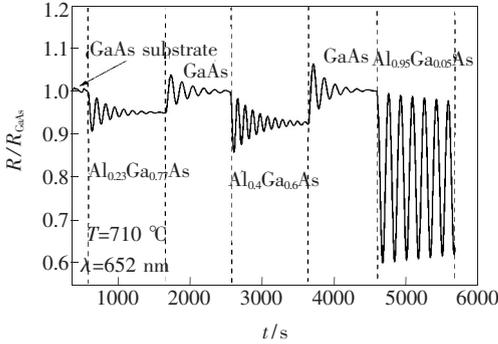


图 5 在线监测 $Al_xGa_{1-x}As$ 生长过程的反射谱,探测光能量为 1.9 eV。

Fig. 5 Normalized reflectance measurement during growth of $Al_xGa_{1-x}As$ structures at 1.9 eV

3.3 在线计算 $Al_xGa_{1-x}As$ 的生长速率和组份

图 6 是从图 5 中提取出不同组份的 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层的反射谱。对于不同组份的 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层,根据单层的干涉振荡周期可以计算这一层的生长速率和组份。生长速率 r 可以表示为: $r = \lambda / (2n\Delta t)$ 。其中 λ 是探测光的波长, n 是在 710 °C 下的材料的折射率,入射光近似垂直入射, Δt 是振荡周期。因此生长速率便可以通过测量振荡周期 $\lambda/2n$ 来确定,表 1 为 710 °C 温度下的 $Al_xGa_{1-x}As$ 的折射率 n 和 $\lambda/2n$ ^[16]。为了得到每一层 $Al_xGa_{1-x}As$ 组份和生长速率准确值,所设计实验样品每层厚度都超过理论振荡周期。

图 7(a) 是 $Al_{0.23}Ga_{0.77}As$ 的在线测试曲线和理论模拟的拟合,通过表 1 中数据可以在线计算生长速率和组份。我们把计算结果与 SEM 和 HRXRD

表 2 通过反射谱在线计算的 $Al_xGa_{1-x}As$ 组份和生长速率和外部测量结果对比

Table 2 Growth rates and compositions of $Al_xGa_{1-x}As$ layers determined by fits of NR spectrum give in Fig. 6 and from exsitu measurements

Layer number	Material	Growth time/min	Growth rate (SEM)/ ($nm \cdot s^{-1}$)	Growth rate (in-situ)/ ($nm \cdot s^{-1}$)	Al composition (XRD)	Al composition (in-situ)
1	$Al_{0.23}Ga_{0.77}As$	18	0.63	0.62	0.23	0.22
2	GaAs	15	0.5	0.48	0	0
3	$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	18	0.73	0.71	0.4	0.38
4	GaAs	15	0.5	0.49	0	0
5	$Al_{0.95}Ga_{0.05}As$	18	0.52	0.50	0.95	0.98

表 1 710 °C 生长温度下组份分别为 0, 0.23, 0.4, 0.95 的 $Al_xGa_{1-x}As$ 折射率 n

Table 1 Refractive index n of $Al_xGa_{1-x}As$ for $x = 0, 0.23, 0.4, 0.95$ at growth temperature 710 °C

Material	n	$(\lambda/2n) / nm$
$Al_{0.23}Ga_{0.77}As$	4.152	78.52
$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	3.765	86.59
$Al_{0.95}Ga_{0.05}As$	3.267	99.79

的测试结果进行比较(表 2),可以看到在线测量和外部测量的生长速率和组份的最大差值分别为 0.02 nm/s 和 0.03。

通过理论模拟拟合可以计算 $Al_xGa_{1-x}As$ 固定组份的信息,但是却无法计算渐变组份的信息。本文在相同条件下外延生长了 $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$ 线性渐变到 GaAs 的外延层,从图 6 可以观察到组份线性渐变的过程。通过研究发现,不同组份 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层的第一个振荡周期波谷值与组份有关系(图 7 虚线)。我们从中提取 $Al_xGa_{1-x}As$ 不同组份的振荡周期的第一个波谷值,将此值与 GaAs 值

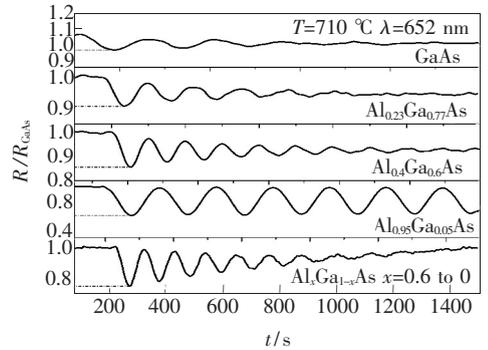


图 6 探测光能量为 1.9 eV 下的 $Al_xGa_{1-x}As$ 不同组份外延层的反射谱

Fig. 6 In-situ spectrums of normalized reflectance taken during growth of $Al_xGa_{1-x}As$ layers at 1.9 eV

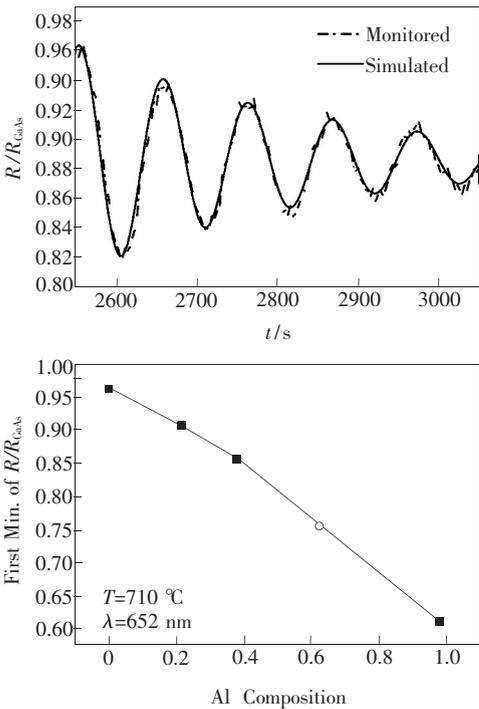


图7 (a) 通过软件理论模拟 $Al_{0.23}Ga_{0.74}As$ 反射谱;(b) $Al_xGa_{1-x}As$ 层震荡周期第一个波谷值与 GaAs 值的比值。

Fig.7 (a) The fitted NR spectra of $Al_{0.23}Ga_{0.74}As$ using commercially available software; (b) The intensity ratio of the first minimum of $Al_xGa_{1-x}As$ oscillation to GaAs layer

相比所得到的值作为纵坐标,通过在线测量的 Al 组份作为横坐标,绘图于图 7(b)中。使用同样的方法把渐变组份的第一个振荡周期的最小值提取出来,在图中得到的组份为 $x = 0.62$,通过 XRD 测量的实际值是 $x = 0.6$,通过这种方法得到的渐变组份的初始值与实际测量值基本一致。在今后的实验中,随着实验数据的增加,准确性也将进一步得到提高。

4 结 论

使用 RAS 和反射谱在线监测了 $Al_xGa_{1-x}As$ 样品的外延生长过程。选择 1.9 eV 探测光作为在线监测的探测光能量,在此探测光能量下研究了不同组份 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层与 RAS 和反射谱的关系,通过 RAS 平均值的变化,可以有效地监测到 $Al_xGa_{1-x}As$ 外延层表面化学量计的变化情况。反射谱中震荡周期的振幅和平均值则与 $Al_xGa_{1-x}As$ 材料的折射率和吸收系数有关系,通过反射谱中震荡周期在线计算了 $Al_xGa_{1-x}As$ 的组份和生长速率,研究发现反射谱中的振荡的第一个最小值与 Al 组份有线性关系,从而可以用来确定渐变组份初始值。在线计算的组份和生长速率与 SEM 和 HRXRD 测试结果基本吻合。

参 考 文 献:

[1] Tian Z H, Hu Y S, Qin L, *et al.* Collimation of high power vertical cavity surface emitting laser [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):939-943 (in Chinese).

[2] Zhang Y, Ning Y Q, Qin L, *et al.* Design and fabrication of vertical-cavity surface-emitting laser with small divergence [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(1):47-52 (in Chinese).

[3] Liang X M, Lu J K, Cheng L W, *et al.* Structural design of vertical-external-cavity surface-emitting semiconductor laser with 920 nm [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):79-85 (in English).

[4] Shi J J, Tian Z H, Qin L, *et al.* 850 nm high-power vertical-cavity surface-emitting lasers [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2010, 21(10):1445-1448 (in Chinese).

[5] Wang Z F, Ning Y Q, Zhang Y, *et al.* Fabrication of GaAs-microlens by using diffusing-limited wet etching [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2009, 20(6):709-712 (in Chinese).

[6] Alias M S, Shaari S, Mitani S M. Optimization of electro optical characteristics of GaAs based oxide confinement VCSEL [J]. *Laser Physics*, 2010, 20(4):806-810.

[7] Zinck J J, Chow D H. Measurement of photoemission oscillations during molecular beam epitaxial growth of (001) GaAs, AlAs, AlGaAs, InAs, and AlSb [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(25):3524-3526.

[8] Harbison J P, Aspnes D E, Studna A A, *et al.* Oscillations in the optical response of (001) GaAs and AlGaAs surfaces during crystal growth by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52(24):2046-2048.

[9] Zettler J T, Haberland K, Zorn M, *et al.* Real-time monitoring of MOVPE device growth by reflectance anisotropy spectroscopy and related optical techniques [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 195(1-4):151-162.

- [10] Bugge F, Zorn M, Zeimer V, *et al.* MOVPE growth of InGaAs/GaAsP-MQWs for high power laser diodes studied by reflectance anisotropy spectroscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(4):1065-1069.
- [11] Zorn M, Weyers M. Comprehensive study of (Al) GaAs Si-doping using reflectance anisotropy spectroscopy in metal-organic vapour-phase epitaxy [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(3):878-882.
- [12] Kamiya I, Aspnes D E, Florez L T, *et al.* Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs surfaces in ultrahigh vacuum [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 46(24):15895-15904.
- [13] Morris S J, Zettler J T, Rose K C, *et al.* In situ reflectance anisotropy studies of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers grown on GaAs(001) by molecular beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(7):3115-3120.
- [14] Richter W, Zettler J T. Real-time analysis of III-V semiconductor epitaxial growth [J]. *Applied Surface Science*, 1994, 100-101:465-477.
- [15] Haberland K, Bhattacharya A, Zorn M, *et al.* MOVPE Growth of (Al, Ga)InP-based laser structures monitored by real-time reflectance anisotropy spectroscopy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(4):468-472.
- [16] Gehrsitz S, Reinhart F K, Gourgon C, *et al.* The refractive index of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ below the band gap: Accurate determination and empirical modeling [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(11):7825-7837.

《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org