



以調制光譜研究氧化物-砷化鎵之介面性質

王瑤池¹ 廖士興² 李榮哲³

南榮科技大學資訊管理系¹
南榮科技大學室內設計系²
南榮科技大學創意產品設計系³

摘要

本文主要探討在砷化鎵(GaAs)表面成長不同的氧化物時其介面的光電特性。吾人以分子束磊晶成長法(MBE)，分別在砷化鎵的表面成長以下的氧化物：air-(赤裸的表面)、Al₂O₃-、Ga₂O_x-和Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs。從光反射調制光譜(Photoreflectance, PR)的 Franz-Keldysh Oscillations (FKO 振盪)，我們得到 air-、Al₂O₃-和Ga₂O_x-GaAs等樣品的介面內建電場分別等於 48、44和 38 kV/cm，而Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs的介面內建電場則小於 21 kV/cm。利用簡單平行板電容模型，求得 air-、Al₂O₃-、和Ga₂O_x-GaAs樣品的介面態密度分為 2.4、2.2、和 1.9×10¹¹ cm⁻²eV⁻¹，而 Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs的介面態密度則小於 10¹¹ cm⁻² eV⁻¹。其量測結果與在準靜/高頻模式下，以 C-V 方法所測得之介面態密度極為吻合。

關鍵字：砷化鎵、光反射調制光譜、Franz-Keldysh Oscillations、內建電場、介面態密度

一、前言

縱觀今日電子科技，矽在半導體元件中具有舉足輕重的地位，除了矽基板的成本較低外，其主要理由是工業界有能力製造低介面態密度(interfacial state density, D_{it})和高熱穩定性的 SiO₂-Si 界面。然而，眾所皆知，以半絕緣砷化鎵(SI-GaAs)為基板成長的金屬-氧化物-半導體場效電晶體(MOSFETs)，比起以矽為基板所成長的元件，具



有更快的傳導特性，且今日工業界對光電元件發展之需求，朝向高速傳導、低功率消耗和電路設計的簡單性等等特性發展，使得 oxide-GaAs 較 oxide-Si 更具有發展潛力。唯 GaAs 的熱氧化作用不像 SiO₂-Si 系統穩定，以致於無法在 GaAs 的表面製造出一個可提供低介面態密度 D_{it} 的介電薄膜 (dielectric film) [1]。雖然經由學界與業界二十年來不斷的努力，依然無法改善。像常用的陽極氧化法和離子 (plasma) 氧化法皆無法達成低介面態密度 D_{it} 的要求。或者在 GaAs 表面沉積不同介電材料 (包括 SiN₄、SiO_x、Al₂O₃ 和 Ga₂O_x) 之前，為了不使 GaAs 產生化學變化，必須先在表面作乾性和濕性的表面清潔工作 [2]，然而仍無法證實加強模式 (enhancement-mode) 的 GaAs MOSFETs 具有反轉層 (inversion) 存在。

貝爾研究群利用現場 (in-situ) MBE 技術成長了 Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs 結構，並利用電容-電壓 (C-V)、電導-電壓 (G-V) 和穩態 (steady state) 螢光光譜 (PL) 來研究其界面的電性，以半能隙的能量平均時，發現 D_{it} 的大小在 $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 的數量級，而且其介面複合速率在 4000-5000 cm/s [3]。最近，貝爾實驗室亦利用一般的離子佈植方法，以 Ga₂O₃(Gd₂O₃) 當作閘極的介電材料，證實加強模式的 GaAs MOSFETs 具有反轉層。本文中我們將利用光調制光譜 (PR) 研究將幾種不同的氧化物長在 GaAs 表面，探討其介面上的內建電場，並討論其介面態密度 D_{it} [4]，最後再與貝爾研究群之結果作一比較。

二、理論

當樣品存有較大的內建電場時，其 PR 光譜會出現 Franz-Keldysh Oscillations (FKO) 振盪，再經由下式 [5,6]

$$n\pi = \phi + \frac{2}{3} [(E_n - E_g)/\hbar\Omega]^{3/2} \quad (1)$$





可求得內建電場。其中 n 是代表 FKO 極值的註標， ϕ 是相角， E_n 是第 n 個極值的能量， E_g 是半導體的能隙，而 $(\hbar\Omega)^3 = (\hbar Fe)^2 / 2\mu$ ，其中是 $\hbar\Omega$ 光電特徵能量， F 是內建電場， μ 是在電場方向的有效質量。又低電場極限的條件是

$$[(\hbar\Omega)/\Gamma]^3 < 1/3 \quad (2)$$

其中 Γ 是增寬參數 (broadening parameter)。當樣品的電場落在低電場極限之下，則無 FKO 的振盪特徵。此時譜線可用下式來擬合 [7,8]

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \{ A e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-l} \} \quad (3)$$

其中 A 是譜線的振幅， θ 是相角， E 是入射光子能量， E_g 是能隙躍遷能量， l 是與臨界點 (critical point) 的型式有關的參數 (對於三維臨界點 $l=5/2$)。由 (3) 式擬合後，可以得到增寬參數 Γ ，再經由 (2) 式，可以大約估計電場大小。

當樣品存在 $\hbar\Omega$ 電場時導致能帶彎曲，而 PR 訊號是由於內電場受到調制產生的。我們可以用一個簡單模型 - 平行板電容器，來解釋內建電場的機制；負極板由負電荷所在的介面態 (對於 air-GaAs 結構則為表面態) 貢獻，而位於 n 型 GaAs 一側很薄的正電荷空乏層 (depletion layer) 則為正極板。又平行板電容器的電場可表為

$$F = \frac{\sigma_i}{\epsilon\epsilon_o} = \frac{eD_{it}}{\epsilon\epsilon_o} \quad (4)$$



其中 σ_i 、 ϵ 、 ϵ_0 、 e 和 D_{it} 分別為表面電荷密度、相對介電常數 ($\epsilon=12.96$) [9]、自由空間的電容率 (permittivity)、自由電子電荷和被電子所填充的介面態密度 (density of occupied states)。從 (4) 式知道，一旦從 FKO 振盪求得電場 F ，即可求得界介面態密度 (D_{it})。

三、樣品的製作與實驗裝置

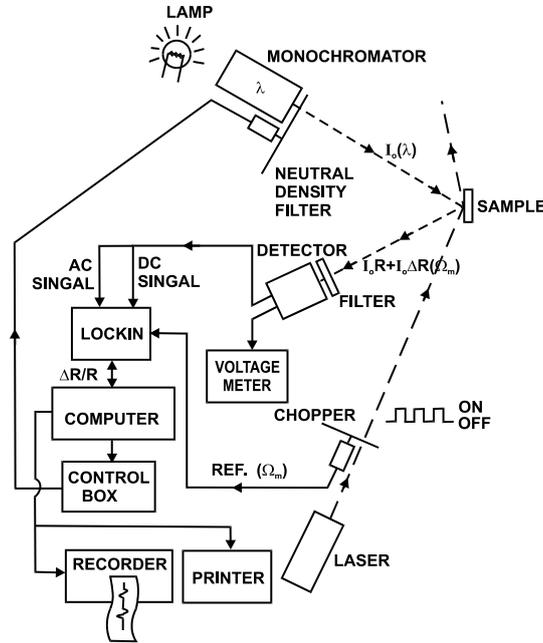
本研究中包括了四個樣品 (貝爾實驗室提供)，其表面成長的氧化物分別為：air- (赤裸的表面)、 Al_2O_3 -、 Ga_2O_x - 和 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ -GaAs。從 PR 譜線中的 FKO 振盪，我們能正確地決定介面 **內建** 電場遂推得樣品的介面態密度。

樣品是在一個多腔的 MBE 中成長，這個系統包括固態源的 GaAs III-V 族半導體混合腔、氧化物沉積腔和一個連接這兩個成長腔的超高真空 (UHV) 傳輸艙 (transfer module)，兩個成長腔的背景壓力分別為 10^{-9} 和 10^{-10} torr。其成長程序是在 III-V 族 MBE 腔中，以高摻雜 ($2-3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) n-型 (100) GaAs 為基板，隨後在基板上成長一層厚 $1.5 \mu\text{m}$ 的 n 型的 GaAs (Si 摻雜 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)，然後在 UHV 條件下，將這些樣品現場傳輸到沉積腔作氧化物的成長，在現場傳輸的過程中並沒有任何污染發生。 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ 氧化物薄膜則分別使用鋁氧化物、鎵氧化物和釷氧化物的分子束來沉積。蒸發這些氧化物的方法是利用電子束來分別蒸發 Al_2O_3 單晶、 $\text{Ga}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$ 單晶和粉末塊壓 (powder-packed) 的 Ga_2O_3 。茲將各個具有不同氧化物薄膜和厚度的樣品列於表一。本實驗所用的 **光調製光譜** 實驗裝置，如圖一所示。探測光和激發光同時散焦 (de-focused) 在待測樣品的同一位置，光強度小於 $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，其目的在減低光壓效應





(photovoltaic effect)，實驗在室溫下操作，所用的調制頻率為 200 Hz。

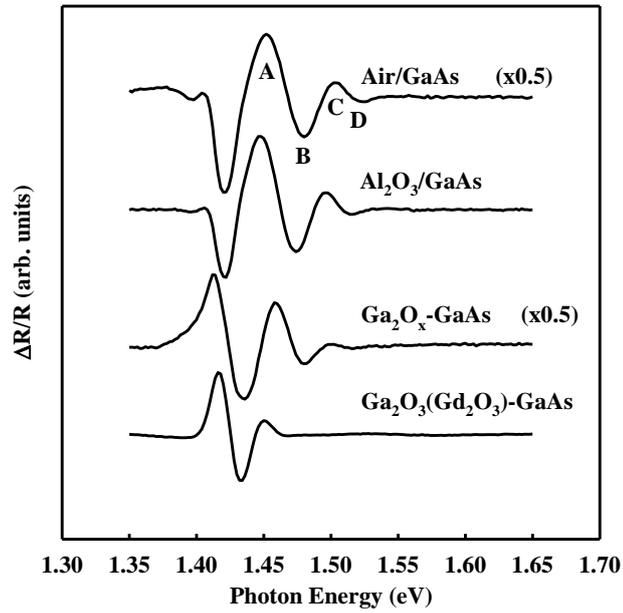


圖一 光調制光譜的實驗裝置圖。

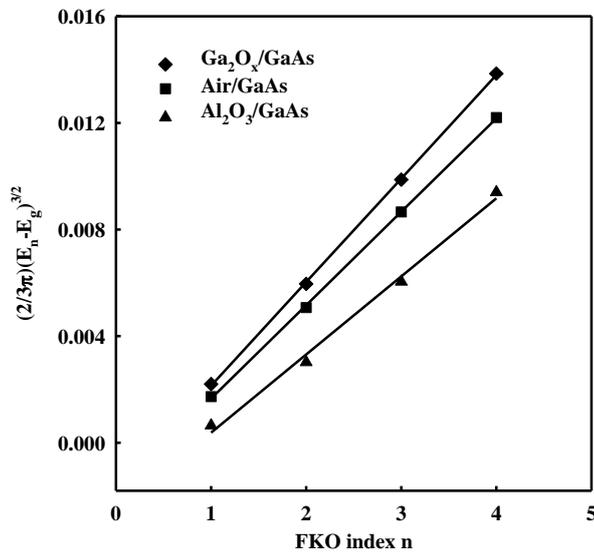
四、結果與討論

圖二是室溫下所有樣品的 PR 譜圖，Air-、 Al_2O_3 、 Ga_2O_x - Ga_2As 樣品的譜線在高於 GaAs 的能隙位置 (1.42 eV) 均出現不同週期的 FKO 特徵 (如圖中 A-D 的標示)。這個結果顯示有不同強度的電場 F 存在於樣品的介面或表面上，且內建電場 F 大於低電場極限。圖三中的點線是以 $(2/3\pi)(E_n - E_g)^{3/2}$ 對振盪譜線的極值位置的註標 n 作圖之結果，其中直線為對 (3) 式作最小平方擬合的結果，從直線的斜率可以獲得光電特徵能量 $\hbar\Omega$ ，因而求出內建電場 F。以上計算所用到的 GaAs 的電子和重電洞的等效質量分別為 0.065 m_0 和 0.34 m_0 ， m_0 是自由電子的質量，電場的計算結果列於表一。





圖二 常溫下Air、Al₂O₃、Ga₂O_x和Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs樣品的PR光譜。



圖三 於圖二中具有FKO特徵的三樣品，其 $(2/3\pi)(E_n - E_g)^{3/2}$ 對FKO極值的註標n作圖。





引人注意的是 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)\text{-GaAs}$ 的譜線沒有出現 FKO 特徵，這表示這個樣品的內建電場在低電場的極限內，以致無法呈現 FKO 特徵，在譜線中只有能隙躍遷的特徵。利用 (3) 式來擬合此譜線可得譜線的增寬參數 Γ ，其值約為 13 meV，再由低電場極限的條件 (2) 式，估計 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)\text{-Ga}_2\text{As}$ 樣品的內建電場應小於 2.1×10^4 V/cm，此結果亦列於表一。

將上述計算所得到的內建電場代入 (4) 式，所得介面態密度分別如下：對於 air-、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ 、和 $\text{Ga}_2\text{O}_x\text{-GaAs}$ 樣品介面態密度分為 2.4、2.2、和 $1.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ，而 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)\text{-GaAs}$ 的介面態密度則小於 $10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ，以上計算所用到的 GaAs 的介電常數為 12.96。此外，貝爾實驗室利用 C-V 準靜/高頻 (C-V quasi-static/high frequency) 方法，量測 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)\text{-GaAs}$ 在各不同能隙能量下的介面態密度，其量測值在 2×10^{10} 到 $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 的範圍內，這個結果與 PR 測量結果是相當吻合的。對於用 PR 測量 air-、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ 、和 $\text{Ga}_2\text{O}_x\text{-GaAs}$ 三種樣品之結果也與用電容—電壓方法和螢光光譜 (PL) 方法所得的結果一致約為 $10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 。

表一、樣品的結構、氧化層膜厚、介面電場 F 及介面態密度 D_{it}

Dielectric film	Thickness(Å)	F(kV/cm)	$D_{it}(10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1})$
Air	×	48	2.4
Al_2O_3	700	44	2.2
Ga_2O_x	600	38	1.9
* $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$	400	<21	<1.0

*Estimated from the field limit criterion, $|\hbar\Omega|^3/\Gamma^3 < 1/3$



五、結論

我們成功地利用光調制光譜(PR)量測以MBE現場製造的一系列氧化物-GaAs結構之介面內建電場，並利用簡單平行板電容模型，求得介面態密度。我們發現Ga₂O₃(Gd₂O₃)-GaAs異質結構的內建電場小於 2.1×10^4 V/cm且介面態密度小於 $10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ，這與air(表面)-、Al₂O₃-和Ga₂O_x-GaAs等樣品的結果大不相同。其量測結果與C-V和準靜/高頻模式所得之結果完全吻合。但是值得強調的是PR技術在量測過程，對樣品完全沒有破壞性，這是電測量技術所沒有的。而在GaAs上成長Ga₂O₃(Gd₂O₃)確實提供低介面態、高熱穩定性且具有反轉特性的氧化層，對半導體元件的開發及應用有極高的價值。

參考文獻

1. W. F. Croydon and E. H. Parker.(1981). *Dielectric Films on Gallium Arsenide* (Gordon and Breach, New York)
2. C. W. Wilmsen.(1985). *Physics and Chemistry of III-V compound Semiconductor Interfaces* (Plenum, New York)
3. M. Hong, M. Passlack, J. P. Mannaerts, J. Kwo, S. N. G. Chu, N. Moriya, S. Y. Hou, and V. J. Fratello, (1996) Low interface state density oxide-GaAs structures fabricated by in situ molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol.* 14, p.2297
4. G. S. Chang, W. C. Hwang, Y. C. Wang, Z. P. Yang, and J. S. Hwang, (1999) Determination of surface state density for GaAs and InAlAs room temperature photoreflectance, *Journal of Applied Physics*,86(3), p.1765
5. F. H. Pollak and H. Shen. (1993). Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microstructures,surfaces/interfaces and devices, *Mater. Sci. Eng.*, R. 10, p.275
6. S. L. Tyan, M. L. Lee, Y. C. Wang, W. Y. Chou, and J. S. Hwang.(1995). Investigation of modulation-dopedGaAs/AlGaAs single quantum well by photoreflectance , *J. Vac.*





Sci. Technol. B 13, p.1010

7. Y. C. Wang, W. C. Hwang, Z. P. Yang, G. S. Chang, and J. S. Hwang. (1996). Studied of latticed-matched InGaAs/InAlAs single quantum well by photoreflectance spectroscopy and wet chemical etching, *Solid State Communication 111(4)*, p.223
8. Chung-Chih Chang, Ming-Seng Hsu, Yueh OuYang, and Yau-Chyr Wang. (2009) Optical properties of the modulation doped InGaAs/InAlAs quantum well, *SPIE Vol. 7420* , p.74200s-1
9. Neidert, Robert E. (1980). Dielectric constant of semi-insulating gallium arsenide, *Electronic Letters, V.16 Issue 7*, p.244

