

多晶砷化镓薄膜的制备及其性能研究

高元恺 韩爱珍 赵永春 林逸青

(哈尔滨工业大学控制工程系 哈尔滨 150006)

摘要 利用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、分光光度计和 $C-V$ 测试仪对电沉积法制备的多晶砷化镓薄膜进行了测试。结果表明薄膜的成分接近化学计量的 $GaAs$ 。根据薄膜的光吸收曲线和 Mott-Schottky 曲线计算了带隙值和能级位置。最后,测量了薄膜/电解液结的光电特性。

EEACC: 0520, 2520

1 引言

近年来,随着对 $GaAs$ 微波器件、电路及太阳电池的需要日益增加,各种制备 $GaAs$ 薄膜技术,如分子束外延,金属有机物化学气相淀积液相外延及射频溅射等引起人们的广泛注意。但是,这些技术大都存在着设备复杂、耗能大、生产周期长、成本高及污染环境等缺点。然而电沉积工艺却是一种简单的,低成本,污染小制备化合物半导体薄膜的技术,利用它已成功地制备出 $CdSe^{[1]}$, $MoSe_2^{[2]}$, $WSe_2^{[3]}$ 和 $CuInSe_2^{[4]}$ 等薄膜。但是,电沉积制备 III-V 化合物,特别是 $GaAs$ 薄膜的研究工作,只是在最近几年才有少量的报道^[5]。我们首次在覆盖 SnO_2 薄膜的玻璃基片上,利用电沉积工艺制备出多晶 $GaAs$ 薄膜并对其成分和性质进行了初步分析及研究。

2 实验

关于 $GaAs$ 电沉积的原理及实验装置在我们的先前工作中已有描述^[6]。它的机理可以认为有两种:一种是从水溶液中的直接电沉积;另一种是通过两个相继反应的电沉淀,即首先是 As 的化合物电化学还原形成 AsH_3 , 然后,通过 Ga 离子和 AsH_3 之间的化学反应生成 $GaAs$ 。实现薄膜电沉积的工艺参数较多,它们是电解液的浓度、温度、pH 值、电沉积的电流密度和时间。优化这些参数,以取得化学计量成分的 $GaAs$ 薄膜是研究工作的关键。利用适当浓度的 Ga 和 As_2O_3 的盐酸溶液作为电解液,导电玻璃基片 ($20 \times 20mm^2$) 作阴极,铂片作阳极。每次试验时,只改一个工艺参数,其他参数不变。例如,电沉积电流密度不同,制备出的薄膜,其 Ga 与 As 的原子比不同。如表 1 所示。改变溶液 pH 值的试验结果表明,在 $pH < 1$ 时,沉积的薄膜富 As; $pH > 1$ 时,薄膜富

表 1

$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	Ga:As (原子比)
3.5	1:1.2
4.3	1:2.8
4.8	1:3.0
5.0	1:3.3
5.7	1:3.5
9.8	1:7.7

Ga. 经过大量试验, 我们获得一组较好的工艺参数, 列于表 2.

表 2 电沉积的工艺参数

溶液浓度 mol/L		pH	电沉积时间 (min)	电流密度 (mA/cm ²)	溶液温度 (°C)
Ga ⁺	AsO ³⁺				
5.6×10^{-3}	7×10^{-4}	0.93	3.5	5.56	22

利用 S-570 型扫描电子显微镜所配置的 TN-5502 型能谱分析仪对薄膜进行成份分析; D/max-rB 型 X-射线衍射仪用来记录薄膜的衍射谱; 分光光度计记录了薄膜的光吸收曲线; 利用三电极装置, 即电沉积的 GaAs 薄膜为一个电极, 石墨为其对电极, 饱和甘汞电极为第三电极, 1mol/L NaOH + 1mol/L Na₂S + 1mol/L S 为电解液, 并利用 CTGC-1 型高频 C-V 测试仪, 测量了 Mott-Schottky 曲线并由此计算材料的能级位置. 最后, 利用碘钨灯作光源(标定的光能密度为 100mW/cm²), 测量了薄膜/电解液结的光电特性.

3 结果及讨论

对利用表 2 工艺参数沉积的薄膜进行能谱分析, 结果表明薄膜成分为 Ga_{0.91}As_{1.09}, 接近化学计量成分的 GaAs. 试验发现, 电流密度存在一临界值, 大于它, 沉积过程中, 薄膜极容易剥落, 可能是由于薄膜与 SnO₂ 的粘附性不良所引起的. 另外, 在一定的电流密度, 如果沉积时间过长, 则会发生 SnO₂ 薄膜的部分腐蚀, 造成电沉积过程中断. 为了解决这些问题, 我们对基片表面的 SnO₂ 进行了阴极还原预处理, 即在电沉积之前, 将基片浸入 0.1mol/L 的过氯酸钠溶液中, 基片为阴极, Pt 片为阳极, 通过 10mA/cm² 的直流电流, 10 秒钟后取出. 这样以来, 表面形成一层薄的 Sn 膜使表面敏化. 经预处理的基片, 电沉积过程中, 不再发生上述现象. 为了进一步改善薄膜质量, 我们还采用了二次沉积的工艺, 即在第一次沉积后, 再进行一次沉积, 这样可以减少第一次沉积后薄膜中的针孔及裂纹.

图 1 (见图版 I) 示出了沉积薄膜的 X-射线衍射谱(Cu 靶, K α 辐射). 可以看出衍射峰与 GaAs 的标准衍射谱几乎一一对应. 测得的面间距 d_{hkl} 值与 GaAs 的标准 d_{hkl} 值符合得很好. 图 2 示出了薄膜的扫描电子显微镜照片(见图版 I). 从图 2a 可以看出薄膜的多晶结构; 由图 2b 可以估算出薄膜的平均厚度大约 2 μm . 同时还可以看出薄膜表面比较平整.

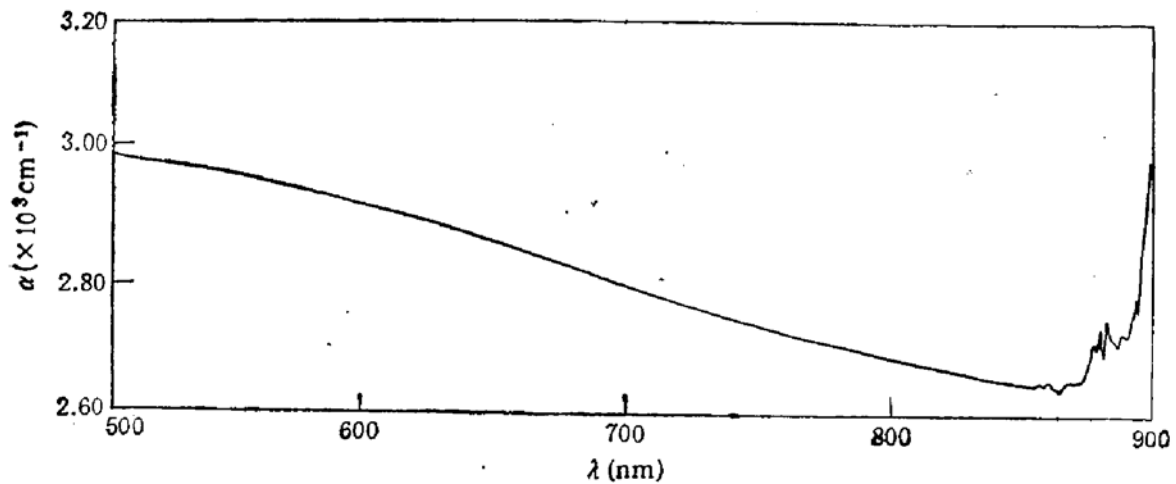
图3 $\text{Ga}_{0.91}\text{As}_{1.09}$ 薄膜的光吸收曲线

图3给出了薄膜的光吸收曲线。在吸收限附近,吸收系数 α 与能量的关系可表示为

$$\alpha \approx K(E - E_g)^n$$

这里, K 为常数, E 为光子能量, E_g 为带隙, n 为另一常数,对于 GaAs , $n = \frac{1}{2}$ 。与本征 GaAs 的吸收曲线相比,此曲线出现对数式尾部,吸收限向长波方向漂移,这可能是由于(未被占据的)浅杂质态的存在,晶格微应变及带电中心的非均匀分布所引起的,同时也表明薄膜是掺杂的。利用吸收曲线作出的 $\alpha^2 \sim h\nu$ 关系为一直线,证实了薄膜材料的直接带隙性质。直线与 $h\nu$ 轴的截距给出带隙能量值大约 1.40eV 。

根据 $C-V$ 测量的结果,作出Mott-Schottky曲线,它与 V -轴的截距给出平带电压的数值 V_{fb} ;由其斜率可算出杂质浓度 N_D ,斜率的正负给出材料的导电类型。已知 N_D 和 V_{fb} ,根据有关方程^[7],可以推算出能级位置,其结果综合于表3。

表 3

电解液	$\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$
平带电压 $V_{fb}(V_{SCB})(V)$	-1.4
能带弯曲 $V_b(V)$	0.65
施主浓度 $N_D(\text{cm}^{-3})$	6.9×10^{15}
导带状态密度 $N_C(\text{cm}^{-3})$	4.7×10^{17}
耗尽层宽度 $W(\mu\text{m})$	0.34
价带边能量 $E_v^{(p)}(V_{SCB})$	-0.08
导带边能量 $E_c^{(n)}(V_{SCB})$	-1.51
Fermi 能级低于导带边的值 (V)	0.11
电解液的氧化还原 Fermi 能级 $E_{Predox}(V_{SCB})$	-0.75
导电类型	n^-

应当指出,这里的计算是比较粗略的,因为Mott-Schottky曲线的适用性是有条件的,它要求:掺杂浓度应当是均匀的; GaAs 的相对介电常数应是频率无关的;既无杂质,也无表面态的存在。显然这些条件很难完全满足。

最后,在上述的 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 电解液中,测量了 $\text{Ga}_{0.91}\text{As}_{1.09}$ 薄膜/电解液结光电化学电池的特性并计算出其转换效率大约为 0.5% 。低的转换效率表明电沉积薄膜质量不理想,如

成分不均, 结构疏松, 而且在电解液易受腐蚀。我们曾用聚酰亚胺作保护膜起到一定的减缓腐蚀作用。W. D. Johnston^[8]报道了利用 $\text{Se}^{2-}/\text{Se}^{2-}$ 电解液和 RuCl_3 溶液处理 GaAs 表面方法来减少腐蚀和提高效率。他们认为 Ru 离子的化学吸收减少了载流子在晶界和表面的复合速率。

参 考 文 献

- [1] S. Chandra and R. K. Pandey, *Phys. Status Solidia*, 1980, **59**: 787.
- [2] S. Chandra and S. N. Sahu, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1984, **17**: 2115.
- [3] S. Chandra and O. N. Srivastava and S. N. Sahu, *Phys. Status Solidia*, 1985, **88**: 497.
- [4] J. Herrero and J. Ortega, *Solar Energy Materials*, 1990, **20**: 53.
- [5] G. Perrault Georges, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**: 2845.
- [6] 高元恺, 韩爱珍, 李小宇, 半导体技术, 1990, **41**: 2.
- [7] S. Chandra and Neerajkhare, *Semicond. Sci. Technol.*, 1987, **2**: 214.
- [8] W. D. Johnston, Jr. *et al.*, *J. Electrochem Soc.*, 1980, **127**(1): 91.

Study on Electrodeposited Polycrystalline GaAs Films and Their Characteristics

Gao Yuankai, Han Aizhen, Zhao Yongchun and Lin Yiqing

(Department of Control Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract Electrodeposition technology for preparation of GaAs film is described. The characteristics of the films were measured by using SEM, X-ray diffractometer, spectrophotometer and C-V tester. Measurement results show that the atomic ratio of the film deposited is $\text{Ga}_{0.91}\text{As}_{1.09}$. On the basis of Mott-Schottky Plot the Parameters of the energy band were found. Finally, the photoelectro chemical characteristics of the $\text{Ga}_{0.91}\text{As}_{1.09}$ film/electrolyte junction cell were measured.

EEACC: 0520, 2520