

# GaAs 薄膜电沉积机理的初探

韩爱珍 林逸青 赵永春 高元恺

(哈尔滨工业大学 328 信箱 哈尔滨 150001)

**摘要** 本文叙述了电沉积制备 GaAs 薄膜的原理. 我们在不同的基片上均成功地得到了成分接近化学计量比的 GaAs 薄膜. 初步探讨了 GaAs 薄膜的电沉积机理.

**PACC:** 6855, 7240

## 1 引言

由于 GaAs 材料与 Si 材料相比, 具有高的电子迁移率(为 Si 的 5 倍), 所以适合做微波器件和超高速器件; 另一方面, GaAs 材料是直接带隙材料, 使得光在靠近材料表面吸收, 具有最佳带隙值, 因此是一种很好的太阳能电池材料<sup>[1]</sup>. 目前多数利用 LPE, VPE, MOCVD, MBE 等方法制备 GaAs 薄膜, 但这些方法存在着设备复杂, 耗能大, 工艺周期长, 污染环境等缺点. 电沉积工艺可以克服这些缺点. 我们在先前工作<sup>[2]</sup>基础上, 进一步在聚酰亚胺(PI)基片上电沉积 GaAs 薄膜, 因为 PI 膜具有苯环和杂环结构, 使它耐臭氧, 耐电晕, 耐老化, 耐燃, 耐辐射. 抗辐射能力( $10^9$  拉特)比 Si 材料强, 高低温性能也好, 可在  $200\sim 250^\circ\text{C}$ , 和  $-50^\circ\text{C}$  下长期工作<sup>[3]</sup>. 为制作高的效率/重量比, 成本低, 使用灵活方便的太阳能电池, 奠定良好的基础.

## 2 原理及试验

电沉积是一种电化学过程, 也是一种氧化还原过程. 从理论上说, 只要阴极电位负于金属的还原电位, 金属就可在阴极表面沉积出来. 电沉积单一金属的技术已经比较成熟, 但是对于两种或两种以上的元素的电沉积情况就比较复杂了. 这是因为各种元素电沉积的最佳条件不尽相同, 而且, 元素离子间的电沉积相互影响. 研究表明, 在给定的温度和电流密度条件下, 影响多元组分的共沉积的主要因素有:

- I) 电解液中单个离子的放电电位
- II) 放电电位的差异引起的电极极化
- III) 电解液中离子的相对浓度
- IV) 氢在阴极表面的析出电位

韩爱珍 教授, 多年来从事物理化学、半导体化学、湿敏器件及太阳能电池材料的教学和科研工作  
高元恺 教授, 多年来从事半导体材料、器件、太阳能电池的教学和科研工作  
1996 年 3 月 22 日收到初稿, 1997 年 1 月 3 日收到修改稿

V) 阴极表面的导电性.

这些因素往往随着温度、电流密度的变化而变化. 电解液中, 一种离子在阴极上放电, 其放电电位为:

$$\varphi_{\text{放电}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a + \Delta\varphi$$

这里  $\varphi^{\circ}$ ;  $a$ ,  $\Delta\varphi$ ,  $R$ ,  $F$ ,  $n$  和  $T$  分别为标准电极电位, 离子活度, 超电压, 气体常数, 法拉第常数, 得失电子数目和绝对温度.

如果电解液中有两种元素的离子 A 与 B, 只要它们在溶液中或沉积过程不互相作用, 而且两者的放电电位  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$  彼此相等, 即

$$\varphi^{\circ}_A + \frac{RT}{nF} \ln a_A + \Delta\varphi_A \approx \varphi^{\circ}_B + \frac{RT}{nF} \ln a_B + \Delta\varphi_B$$

它们就可能同时析出, 共沉积.

在我们的 GaAs 薄膜的电共沉积实验中, Ga 和 As 的电解液是简单盐的溶液. 用浓盐酸分别溶解  $\text{As}_2\text{O}_3$  和 Ga, 而且在配制电解液时, 除加入浓盐酸外, 又加入适量的双氧水, 以加速金属 Ga 的溶解.  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性溶液是强氧化剂, 则 Ga 就是还原剂. 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入, 电解液中可能有剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在. 然而双氧水在酸性介质中还原电位数值很正  $\varphi^{\circ} = +1.77$  (V), 故在沉积 GaAs 之前就已放电.  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ , 对沉积 GaAs 无影响. 在含有  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{AsO}^+$  离子的电解液中电沉积 GaAs, 其放电电位为:

$$\varphi_{\text{As}} = +0.254 - 0.0394\text{PH} + 0.0197\lg a_{\text{AsO}^+} + \Delta\varphi_{\text{As}}$$

$$\varphi_{\text{Ga}} = -0.529 + 0.0197\lg a_{\text{Ga}^{3+}} + \Delta\varphi_{\text{Ga}}$$

其中 Ga 和 As 的标准电极电位差别很大, 而且 As 的电位很正, 故 As 先于 Ga 在阴极沉积. 为使 Ga 和 As 共同沉积, 必须采取有利措施.

一般说来, 提高电流密度, 可以加强阴极极化作用, 对电位较负的金属离子沉积有利, 这样可以增加沉积层中电位较负的金属的比例. 因此我们采用恒温  $T = 295\text{K}$ , 电解液的酸度在 GaAs 共同的不敏感区  $\text{PH} = 0.3 \sim 4.1$  条件下<sup>[4]</sup>, 控制电流密度, 这时阴极电位的不同变化, 可以补偿标准电极电位的差别. 当电流达到一定值时, Ga 和 As 的放电电位可趋向一致, 并开始共同析出.

为使 Ga 和 As 的标准电极电位的差别和在某一电流密度下阴极电位极化值的差别得到进一步补偿, 我们同时采用不同的离子浓度. 改变离子浓度, 即改变  $\frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Ga}^{3+}}$  和  $\frac{RT}{nF} \ln C_{\text{AsO}^+}$ . 一般情况下, 电解液中某种离子浓度比值越高, 则沉积层中所含该种成分也较多. 实验中, 采用较高的  $\text{Ga}^{3+}$  浓度和较低的  $\text{AsO}^+$  浓度, 二者浓度之比最高接近 9 倍, 从而达到 Ga 和 As 的放电电位接近相等, 使二者共同析出.

实验中, 我们对不同的阴极, 即 Ti、导电玻璃(玻璃上镀有  $\text{SnO}_2$  层)及导电的 PI 基片(PI 上镀有  $\text{SnO}_2$  层和 PI 上镀有 Ti 层)进行电沉积 GaAs 薄膜, 均得到较好的效果.

### 3 试验结果及讨论

对电沉积出来的 GaAs 薄膜, 利用 S-570 型扫描电镜所配置的 TN-5502 型能谱分析仪, 对薄膜进行成分分析, 见表 1, 表 2 和表 3.

表 1

| 晶片          | Ti   | 导电玻璃                                    |   |                                       | 导电 PI-SnO <sub>2</sub>                |                   |
|-------------|--|---|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
|             |  | 1                                       | 2                                       | 3                                     |                                       |                   |
| 电沉积参数       | T/K  | 295                                     | 295                                     | 290                                   | 290                                   | 295               |
|             | PH   | 0.64                                    | 0.84                                    | 0.88                                  | 0.93                                  | 0.46              |
|             | 表面电阻/ $\Omega$   | $1 \times 10^6$                         | $2.1 \times 10^1$                       | $3.2 \times 10^1$                     | $2.7 \times 10^1$                     | $1.3 \times 10^2$ |
|             | J/(mA · cm <sup>-2</sup> )                                 | 2.50                                    | 5.56                                    | 3.30                                  | 3.80                                  | 3.50              |
|             | C <sub>Ga<sup>3+</sup></sub> /(g · l <sup>-1</sup> )       | 10                                      | 0.3900                                  | 0.6916                                | 0.3900                                | 0.5310            |
|             | C <sub>AsO<sup>+</sup></sub> /(g · l <sup>-1</sup> )       | 3.3                                     | 0.0639                                  | 0.1137                                | 0.0639                                | 0.0614            |
|             | C <sub>Ga<sup>3+</sup></sub> /C <sub>AsO<sup>+</sup></sub> | 3.030                                   | 6.103                                   | 6.083                                 | 6.103                                 | 8.648             |
| Ga 和 As 原子比 | Ga <sub>0.93</sub> As <sub>1.07</sub>                      | Ga <sub>0.905</sub> As <sub>1.095</sub> | Ga <sub>0.906</sub> As <sub>1.094</sub> | Ga <sub>0.97</sub> As <sub>1.03</sub> | Ga <sub>0.98</sub> As <sub>1.02</sub> |                   |

表 2

| 导电 PI-Ti |  | 1                                     | 2                                     | 3                                     |
|----------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 电沉积参数    | T/K  | 298                                   | 298                                   | 298                                   |
|          | PH   | 1.8                                   | 1.8                                   | 1.8                                   |
|          | C <sub>Ga<sup>3+</sup></sub> /(g · l <sup>-1</sup> )       | 0.64                                  | 0.64                                  | 0.64                                  |
|          | C <sub>AsO<sup>+</sup></sub> /(g · l <sup>-1</sup> )       | 0.069                                 | 0.069                                 | 0.069                                 |
|          | C <sub>Ga<sup>3+</sup></sub> /C <sub>AsO<sup>+</sup></sub> | 9.275                                 | 9.275                                 | 9.275                                 |
|          | Ga 和 As 原子比  | Ga <sub>0.96</sub> As <sub>1.04</sub> | Ga <sub>0.71</sub> As <sub>1.29</sub> | Ga <sub>0.96</sub> As <sub>1.04</sub> |

表 3

| 晶片                     | 阴极表面电阻/ $\Omega$ |      | GaAs 的原子比                             |                                       |
|------------------------|------------------|------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                        | 未活化              | 活化   |                                       |                                       |
| 导电 PI SnO <sub>2</sub> | 3                | 1000 | Ga <sub>0.72</sub> As <sub>1.28</sub> |                                       |
|                        | 2                | 800  | Ga <sub>0.85</sub> As <sub>1.25</sub> |                                       |
|                        | 5                | 130  | Ga <sub>0.98</sub> As <sub>1.02</sub> |                                       |
|                        | 6                |      | 2400                                  | Ga <sub>0.63</sub> As <sub>1.37</sub> |
|                        | 7                |      | 1000                                  | Ga <sub>0.64</sub> As <sub>1.36</sub> |
|                        | 1                |      | 300~400                               | Ga <sub>0.78</sub> As <sub>1.22</sub> |
|                        | 1                |      | 300~400                               | Ga <sub>0.73</sub> As <sub>1.27</sub> |
|                        | 1                |      | 300~400                               | Ga <sub>0.74</sub> As <sub>1.26</sub> |

利用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪记录了薄膜的衍射谱, 见图 1 (Cu 靶, K $\alpha$  辐射). 可以看出衍射峰与 GaAs 标准衍射峰几乎一一对应. 测得的面间距  $d_{hkl}$  值与 GaAs 的标准  $d_{hkl}$  值符合得很好.

利用 UVIKON930 型紫外及可见分光光度计, 记录了薄膜的光吸收, 见图 2. 由吸收曲线做出的  $\alpha^2-h\nu$  关系为一直线, 求出 GaAs 的带隙宽度为  $E_g \cong 1.40\text{eV}$  与标准 GaAs 单晶

带隙宽度  $E_g = 1.43\text{eV}$  基本相符。利用 S-570 型扫描电镜所配置的照相机,拍摄薄膜的显微照片,显示出薄膜为多晶结构,如图 3 所示。

实验表明:阴极表面的导电性,同样影响 GaAs 电沉积,而且似乎有一定规律:阴极表面电阻每增加一个数量级,  $C_{Ga^{3+}}/C_{AsO_4^{3-}}$  浓度比增加一倍,所得 GaAs 薄膜成分化学计量比接近 1:1。

为进一步证明阴极表面导电性影响 GaAs 薄膜的电沉积,我们对导电的 PI 膜进行活化,将活化与未活化的阴极表面,在同样的实验条件下电沉积,其结果表明同一个现象,阴极表面导电性越好,沉积的 GaAs 成分越接近化学计量比 1:1;反之,导电性越差,越偏离化学计量比。

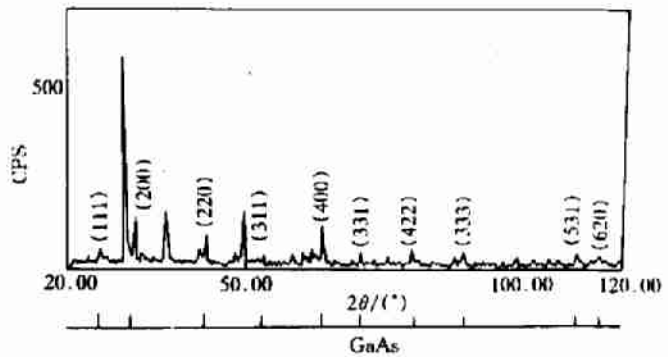


图 1  $Ga_{0.905}As_{1.095}$  薄膜的 X-射线衍射谱

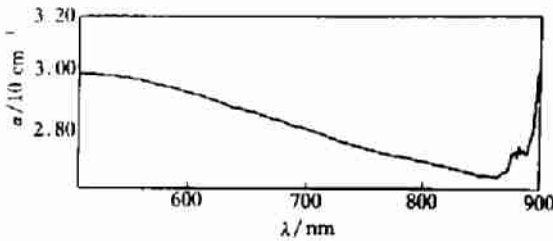


图 2  $Ga_{0.905}As_{1.095}$  薄膜的光吸收曲线



图 3  $Ga_{0.905}As_{1.095}$  薄膜的多晶显微照片

对不同阴极表面(基片)的电沉积,尤其是导电的 PI 膜 GaAs 电沉积,具有很重要的研究价值。为新型太阳电池——在柔性基片上制作的太阳电池——开辟了一条新的途径。

### 参 考 文 献

- [1] 王贤仁,等,光电子材料及应用的某些进展,长春,吉林大学出版社,1988年。
- [2] YuanKai Gao, Aizhen Han, J. Appl. Phys., 1994, 75(1): 549.
- [3] 黄德秀,等,专业化学,北京,国防工业出版社,1980年。
- [4] S. Chandra and Neerajkhare Semicond. Sci. Technol., 1987, 2: 215.

## Preliminary Study on Mechanism of Electrodeposition GaAs Films

Han Aizhen, Lin Yiqing, Zhao Yongchun and Gao Yuankai

*(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)*

Received 22 March 1996, revised manuscript received 3 January 1997

**Abstract** We have obtained successfully the approximate stoichiometric GaAs film on different substrates, and discussed briefly the electrodeposition mechanism of the GaAs film.

**PACC:** 6855, 7240