

Pd/Sb(Mn) 薄膜的光学性质研究*

程 磊 赵一广 吴 克 焦鹏飞 陈妮兮

(北京大学物理系 北京 100871)

摘要 本文系统地研究了用固相反应再生长法在 P 型 GaAs 衬底上制备的 Pd/Sb(Mn) 薄膜的光学性质. 通过对不同薄膜厚度、材料组分、退火温度和时间下的反射与透射率谱的研究表明, 在近红外区存在一个较强的反射峰; 当薄膜厚度为 50nm 左右, 退火温度在 300 到 350 , 钯与锑原子比为 1 : 1 时, 可以得到较大的反射和一定的透射, 有可能用作垂直腔面发射半导体激光器的 P 型边谐振腔镜兼注入电极.

PACC: 7865, 6855, 6860

1 引言

采用固相再生长法(Solid-Phase Regrowth)在 P 型 GaAs 表面制备的 Pd/Sb(Mn) 薄膜具有良好的欧姆接触特性. 当 P 型 GaAs 掺杂浓度为 $4.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, Pd/Sb(Mn) 薄膜经快速退火处理后接触电阻率可降至 $4.5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且高温(300)下保持性质稳定^[1]. 从样品截面的高分辨率 TEM 照片可以看到薄膜与 GaAs 衬底的接触面具有原子尺度的平整性^[1]. 因而, 这种薄膜很可能适于制作垂直腔面发射半导体激光器的 P 型边谐振腔镜. 改进目前常用的 GaAs/AlAs 多层布拉格反射堆结构, 同时兼作 P 型边注入电极. 然而, 到目前为止, Pd/Sb(Mn) 薄膜的光学性质尚未被深入研究.

由于 P 型 GaAs/AlAs 材料的电阻率较高, 通常比相应的 N 型材料高一个量级以上^[2,3], 用其制作多层布拉格反射堆作为垂直腔面发射半导体激光器的 P 型边谐振腔镜具有严重缺陷. 由 P 型边布拉格反射堆导致的高串联电阻成为这种激光器在大电流注入条件下内部温度升高的主要热源^[4,5], 并且进一步影响到激光器的阈值电流密度, 横模特性, 和高频调制特性^[6-8]. 为解决这一问题, 许多研究小组曾采用各种方法试图用其它材料代替 P 型 GaAs/AlAs 多层布拉格反射堆. 美国贝尔实验室曾使用银膜制作垂直腔面发射半导体激光器的 P 型边谐振腔镜, 并实现了室温下的连续激射^[9,10]. 然而, 银很容易氧化, 这并不是理想的方案. 我们曾使用 Pd/Ge 非合金薄膜制作激光器的 P 型边腔镜, 并实现室温下的脉冲激射^[11], 但实验证明在半导体激光器工作的近红外波段, 相同厚度的 Pd/Ge 膜反射率比 Pd/Sb(Mn) 膜低(因篇幅的限制, 有关 Pd/Ge 膜的光学性质将另文发表).

此外, 用 P 型 GaAs/AlAs 多层布拉格反射堆制作垂直腔面发射半导体激光器 P 型边

* 国家自然科学基金资助项目

程 磊 男, 1971 年出生, 硕士研究生, 从事半导体光电子学研究
1998-01-14 收到本文

谐振腔镜,还必须在腔镜顶部围绕出光窗口制作欧姆接触电极。注入载流子从电极以扩散方式输运到激光器中心,这必然导致激光器有源区中心电流分布的不均匀,引发高阶横模^[6]。激光器的出光窗口越大,有源区中心的电流分布越不均匀,横模特性越坏^[6]。这个问题已经成为目前大出射窗口垂直腔面发射半导体激光器急待解决的问题。如前所述,由于 Pd/Sb(Mn) 薄膜与 P 型 GaAs 的接触电阻很小,采用这种薄膜兼作激光器的 P 型边腔镜与电极,将会改善激光器有源区中心处的电流分布,从而使横模特性得到改善。

本文系统地研究了 P 型 GaAs 衬底上 Pd/Sb(Mn) 薄膜的光学性质随膜厚,材料组分,退火条件等的变化规律,为设计和制作垂直腔面发射半导体激光器 P 型边腔镜和电极提供了重要的数据。

2 薄膜制备及测试方法

实验样品结构与文献[1]中一致,即在 P 型 GaAs 衬底上顺序生长 Pd(x)/Sb(y)/Mn(z)/Pd(x) 四层结构。为了研究 Pd/Sb(Mn) 薄膜的吸收,我们还采用 K-9 玻璃作为衬底制备了相同结构的薄膜。

薄膜的镀制在 BALZERS UM S-500UHV 真空镀膜系统内进行。该系统背景真空度达到 10^{-7} Pa。镀制时 Pd 采用电子束蒸发, Sb 采用钨舟热电阻升华,镀制过程中系统真空度不低于 5×10^{-5} Pa。平均膜厚和淀积速率(约 0.1nm/s)使用石英晶体振荡器测量。样品衬底片在送入真空系统前使用丙酮和乙醇分别作超声清洗处理。去离子水冲淋后以体积比 1:4 的氯化氢水溶液浸泡基片,以去除其表面氧化层。再用去离子水冲淋 5min,氮气吹干后送入真空室。基片镀制完成,从真空系统中取出后立即在 RTP-300 快速退火系统中作快速退火处理。退火过程中样品始终处在高纯氮气环境下。快速退火将导致 GaAs 衬底与 Pd/Sb(Mn) 层间的固相再生长反应,最终在 GaAs 上形成 Mn 为杂质的 GaAsSb 层及 Pd/Sb 层^[1]。

样品制备完毕后使用 SHIMADZU UV-3100 UV-VIS-IR 光谱仪测量样品的反射谱和透射谱,测量反射谱时以标准银镜作参考。实验中同时使用 Dektak IIA 型台阶仪测量所制薄膜的厚度。

3 测量结果

我们研究了不同波长、不同膜厚、不同退火条件以及不同合金组分下 Pd/Sb(Mn) 薄膜的反射率和透射率。全部测量在室温下进行。

3.1 反射率和透射率随波长的变化

图 1 中曲线 A 为 P 型 GaAs 衬底上 Pd/Sb(Mn) 薄膜退火后反射率随入射光波长的变化。薄膜结构为 Pd(8nm)/Sb(27nm)/Mn(1nm)/Pd(8nm),退火在 300℃ 下进行,时间 15s。在紫外和可见光波段,薄膜反射率随入射光波长增加而增大。在 360nm 处反射率约 58%,到 650nm 处反射率已上升到 80%。1100nm 以上的近红外波段薄

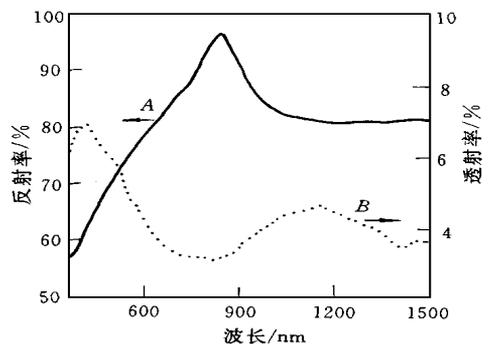


图 1 Pd/Sb 薄膜反射率、透射率随入射光波长的变化
A: 反射率, GaAs 衬底;
B: 透射率, K-9 玻璃衬底

膜反射率保持在 82% 左右, 在 800~ 900nm 的近红外谱段, 存在一个较强的反射峰, 最强时已接近银在此谱段的反射率. 以 GaAs/AlGaAs 量子阱为有源层的垂直腔面发射半导体激光器正是工作在这一波段上.

图 1 中曲线 B 是同样厚度的 Pd/Sb 膜在 K-9 玻璃衬底上的透射率谱. 由曲线 B 可以看到在反射较弱的紫外和可见光谱段, 薄膜透射率较高, 400nm 处接近 7%. 在反射率较高的 800nm 处透射较弱, 大约有 3%, 在近红外谱段透射率约为 4%~ 5%. 由于 K-9 玻璃两侧界面的反射及吸收, 测到的透射率比 Pd/Sb 薄膜实际的透射率低. 这一问题将在后面讨论.

3.2 反射率和透射率随膜厚的变化

图 2 为相同退火条件下不同膜厚时 K-9 玻璃上 Pd/Sb (Mn) 薄膜的反射率及透射率变化情况. A、B、C 三组曲线分别代表入射光波长为 870、930、990nm 时的反射率, 透射率. 其它波长处的反射, 透射性质与此三点处有基本相同的变化规律. 所有厚度的样品均在相同条件下作 300 °C, 15s 快速退火处理.

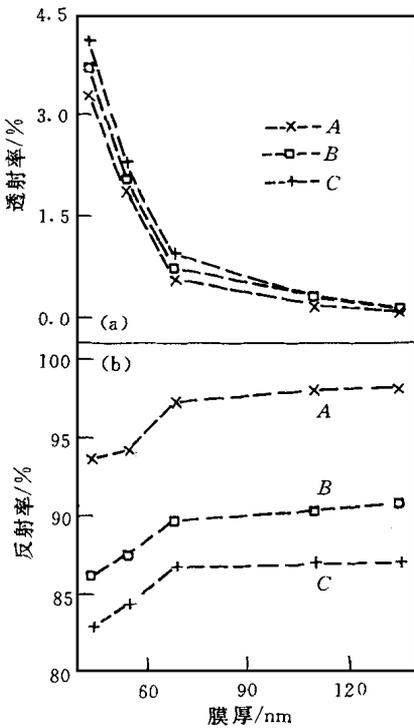


图 2 Pd/Sb 薄膜透射率(a)、反射率(b)随膜厚的变化

入射光波长为 A: 870nm, B: 930nm, C: 990nm, 退火条件相同, 均为 300 °C, 15s

它波长处的反射, 透射性质与此三点处有基本相同的变化规律. 所有厚度的样品均在相同条件下作 300 °C, 15s 快速退火处理.

由图可见, 当膜厚小于 69nm 时, 反射率随膜厚增加而增大, 膜厚大于 69nm 时, 反射率随膜厚变化很小. 透射率在 44~ 69nm 的厚度变化范围内随膜厚增加呈近似指数衰减, 膜厚大于 69nm 时变化较缓慢. 当膜厚由 44nm 增加到 69nm 时, 870nm 入射光的透射率由 4% 以上下降到不足 1%, 即膜厚增加 50% 时光强透过率下降到原来的 1/5.

综合考虑以上情况可以看到, 在利用 Pd/Sb (Mn) 薄膜制作垂直腔面发射半导体激光器光学谐振腔腔镜时, 需慎重选择膜厚. 不但要保证足够高的反射率, 还要兼顾到较小的吸收.

3.3 退火条件及材料组分对薄膜反射率和透射率的影响

快速退火条件, 主要是退火温度及退火时间, 对 Pd/Sb (Mn) 薄膜在 GaAs 衬底上欧姆接触的电学性质有较大影响. 文献 [1] 中指出, 退火温度为 300~ 600 °C, 退火时间 10~ 15s 时, Pd/Sb (Mn) 薄膜可在 GaAs 上形成良好的欧姆接触. 实验数据表明退火条件对薄膜的光学性质也有很大的影响. 图 3 所示为生长在 K-9 玻璃上的相同厚度的 Pd/Sb (Mn) 薄膜经不同条件退火后的反射率与透射率. 如图 3(a) 显示, 退火温度在 300~ 400 °C 时可得到较大的透射率; 而由图 3(b) 可见在此退火温度范围反射率也较大. 退火温度低于 250 °C 时固相再生长反应难于进行, 高于 600 °C 时薄膜性质会由于可能出现的钨锡共融结晶及进一步的气化过程而受到严重损害.

图 4 中 A、B 两条曲线为具有相同 Pd、Sb 组分和相同厚度的 Pd/Sb (Mn) 薄膜退火前后透射率的变化. 可以看到, 薄膜经过 350 °C, 15s 的快速退火处理之后, 透射率比未退火样品有较大幅度的提高. 这种变化表明退火过程中钨锡两相发生混合, 且混合过程有利于光的透

射

Pd/Sb(Mn) 薄膜的透射, 反射性质在一定程度上也会受退火时间的影响, 但并不敏感 我们曾将样品在 300 下做 10、15、30s 等不同时间的退火处理, 测得的反射率、透射率基本相同 退火时间超过 60s 以后反射率、透射率均有一定程度的下降

在镀制不同厚度的 Pd/Sb(Mn) 薄膜时, 为保持良好的欧姆接触特性, 应保证钯与锑在原子数比例上基本为 1 : 1^[1]. 实验中发现钯与锑原子比偏离 1 : 1 时, 薄膜透射系数会显著降低 比较图 4 中 A、C 两条曲线可以看到当钯与锑的原子比达到 1 : 1.5 时(曲线 C), 薄膜吸收增加, 尤其是在可见光和紫外波段

4 讨论

为进一步了解 Pd/Sb(Mn) 薄膜的光学性质, 我们利用测量的反射率、透射率数据作数值计算, 得出了 Pd/Sb 层的复折射率及吸收系数

计算针对如下模型(见图 5)进行: 具有固定折射率 n_2 的透明衬底上有一层折射率未知的厚度均匀的薄膜 膜上为空气, 光自空气入射, 一部分被膜反射, 一部分被膜吸收, 另一部分透过薄膜及衬底出射 计算时考虑衬底

两侧界面处的反射, 忽略薄膜内部折射率在空间分布上的可能变化 以薄膜反射率 R 及透射率 T 的测量值作为输入变量, 膜厚及衬底材料的折射率为已知参数, 采用数值迭代拟合可以求出薄膜的复折射率 $n + ik$. 具体算法见文献[12]. 计算中 R 、 T 测量值的引用使用了如下近似: 相同退火条件下 GaAs 上形成的 Pd/Sb 膜与 K-9 玻璃上形成的 Pd/Sb 膜具有相同的复折射率 比较下文图 7 中 A、B 两条曲线, 可以看到两种衬底上的 Pd/Sb 膜具有基本一致的反射谱, 特别是在我们关心的近红外波段, 这证明该假设是可取的 后面的计算分析中使用 K-9 玻璃衬底样品的反射率、透射率数据来计算 Pd/Sb 薄膜的复折射率 文献[12]提供的计算方法存在多点收敛的问题 为此我们假设 Pd/Sb 膜在光谱测量范围内折射率连续变化 搜索得到所有可能的折射率后, 取测量范围内折射率连续变化的值作为结果 搜索结果在 360~ 1500nm 范围内只有一条收敛曲线保持连续 计算结果表明 Pd/Sb

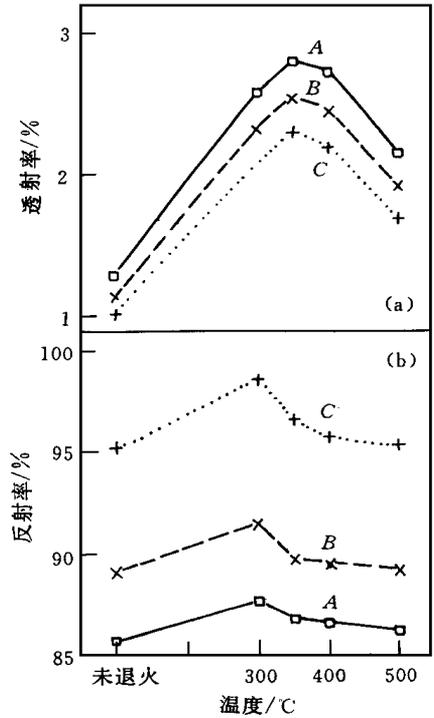


图 3 Pd/Sb 薄膜透射率(a)、反射率(b)随退火温度的变化 入射光波长分别为 A : 870nm, B : 930nm, C : 990nm, 退火时间 15s, 膜厚 55nm.

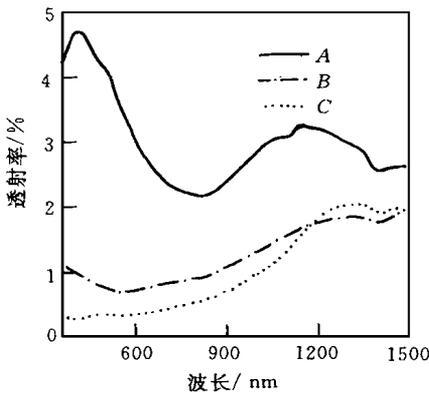


图 4 玻璃衬底上 Pd/Sb 膜透射率随入射波长的变化

- A : Pd(10nm)/Sb(34nm)/Mn(1nm)/Pd(10nm)/Glass, 350 退火 15s;
- B : Pd(10nm)/Sb(34nm)/Mn(1nm)/Pd(10nm)/Glass, 未退火;
- C : Pd(10nm)/Sb(50nm)/Mn(1nm)/Pd(10nm)/Glass, 350 退火 15s

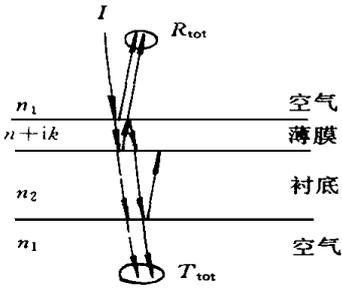


图 5 薄膜折射率
计算模型示意图

反射率 $R = R_{tot}/I$, 透射率 $T = T_{tot}/I$;
其中 I 为入射光强, R_{tot} 为总反射光强,
 T_{tot} 为总透射光强,
空气折射率 $n_1 = 1$, 衬底折
射率 n_2 , 薄膜折射率 $n + ik$.

(Mn) 薄膜经快速退火处理后, 在所测量的波长范围内折射率虚部变化较大, 尤其在紫外和可见光波段变化剧烈, 由 360nm 处的 2.0 直线上升到 800nm 处的 4.7 左右. 进入红外波段后变化趋缓, 至 1500nm 时增长到 6.4 左右. 折射率实部在所测量的波长范围内变化幅度不大, 随波长增加由 360nm 处的 1.2 上升到 1500nm 处的 2.0, 在近红外区域略有下降. 利用折射率 $n + ik$ 的值可进一步得到薄膜的吸收系数. 图 6 显示由计算得到的 Pd/Sb 薄膜吸收系数在 360~1500nm 波段上的变化规律. 采用 Pd/Sb (Mn) 薄膜作光学谐振腔镜, 一方面必须有较大的反射率, 另一方面要有较小的吸收. 由曲线 A 可以看到 Pd/Sb 膜在红外区域的吸收随波长增大逐步减小, 在紫外及可见光区吸收较强. 比较曲线 A 和 B 可以看到快速退火对减小薄膜吸收具有重要作用.

图 7 中曲线 C 为玻璃衬底上直接蒸镀 50nm 纯钼时的反射率情况. 纯钼膜退火前后的反射率不变. 将图 7 中曲线 A、B 同 C 作比较, 可发现退火后的 Pd/Sb (Mn) 薄膜反射率与纯钼膜的反射率变化有很强的相似性. 但比较图 6 中 A、B 两曲线及图 4 中 A、B 两曲线, 可以看到退火过程确实使得 Pd/Sb (Mn) 薄膜性质发生了很大的变化. 这种现象可以解释为退火过程虽然促使固相再生长反应进行, 膜内钼层与锑层有一定程度的混合, 但表面处原钼层的位置仍存留有较多的钼.

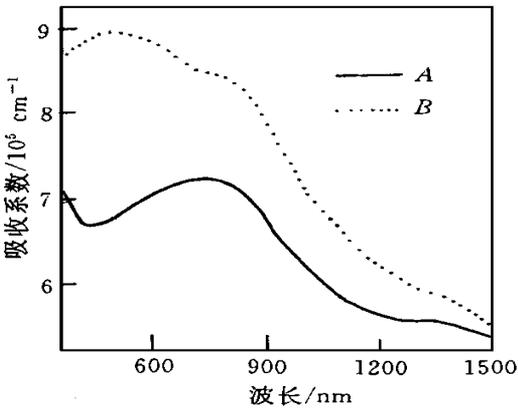


图 6 Pd/Sb (Mn) 薄膜的吸收系数
A: Pd(10nm)/Sb(34nm)/Mn(1nm)/
Pd(10nm)/衬底, 300 退火, 15s;
B: Pd(8nm)/Sb(27nm)/Mn(1nm)/
Pd(8nm)/衬底, 未退火

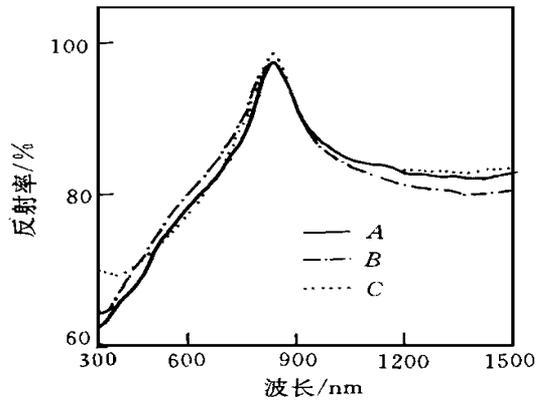


图 7 不同衬底上 Pd/Sb 薄膜的反射率
A: Pd(10nm)/Sb(34nm)/Mn(1nm)/
Pd(10nm)/GaAs, 300 退火, 15s;
B: Pd(10nm)/Sb(34nm)/Mn(1nm)/
Pd(10nm)/玻璃衬底, 300 退火, 15s;
C: Pd(50nm)/玻璃衬底, 退火前后反射率不变

5 结论

综上所述, P 型 GaAs 上的 Pd/Sb (Mn) 薄膜在经历适当条件的快速退火处理之后, 不

但可与 P 型 GaAs 形成良好的欧姆接触, 而且具有很高的反射率, 因而是制作垂直腔面发射半导体激光器很好的候选材料。作为 P 型边谐振腔反射镜兼注入电极, 薄膜在制作条件的选取上需兼顾良好电学性质和良好光学性质的要求。为得到良好的光学性质, 薄膜制作中退火温度不宜过高, 以 300~ 350 °C 为宜, 退火时间大约 15s 左右。薄膜厚度约 50nm 左右比较好, 以期得到足够高的反射率和尽量大的透过率。同时要注意膜内钨与锑原子数比例要保持 1:1。

致谢 衷心感谢北京大学物理系赵太平老师、胡晓东老师、张亮博士、李景博士在测试工作中给予的大力支持。

参 考 文 献

- [1] C. C. Han, X. Z. Wang, S. S. Lau, *Appl Phys Lett*, 1991, **58**(15): 1617~ 1619.
- [2] S. Fujita, S. M. Bedair, J. R. Hauser, *J. Appl Phys*, 1980, **51**(10): 5436~ 5444.
- [3] G. B. Stringfellow, *J. Appl Phys*, 1979, **50**(6): 4178~ 4183.
- [4] K. Tai, R. J. Fischer, C. W. Seabury *et al*, *Appl Phys Lett*, 1989, **55**(24): 2473~ 2475.
- [5] Y. -G. Zhao and J. G. McInerney, *IEEE J. Quantum Electron*, 1995, **31**(9): 1668~ 1673.
- [6] Y. -G. Zhao and J. G. McInerney, *IEEE J. Quantum Electron*, 1996, **32**(11): 1950~ 1958.
- [7] S. F. Yu, *IEEE J. Quantum Electron*, 1996, **32**(7): 1168~ 1179.
- [8] D. Vakhshoori, J. D. Wynn, G. J. Zyzik *et al*, *Appl Phys Lett*, 1993, **62**(13): 1448~ 1450.
- [9] E. F. Schubert, L. W. Tu, R. F. Kopf *et al*, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(2): 117~ 119.
- [10] Liwei Tu, E. F. Schubert, R. F. Kopf *et al*, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(20): 2045~ 2047.
- [11] Weixi Chen, Peng-fei Jiao, Ji-hui Zhao *et al*, *Solid State Commun*, 1993, **88**(6): 461~ 463.
- [12] R. T. Phillips, *J. Phys D: Appl Phys*, 1983, **16**(4): 489~ 497.

Optical Properties of Pd/Sb(Mn) Thin Films

Cheng Lei, Zhao Yiguang, Wu Ke, Jiao Pengfei, Chen Weixi

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Received 14 January 1998

Abstract Optical Properties of Pd/Sb(Mn) thin films on P-GaAs, grown by the solid-phase regrowth method, have been investigated. The reflectance and transmittance spectra of the thin films, which have different thicknesses, atomic ratios and annealing temperatures, are studied. The results show that when the films have a thickness around 50nm, atomic ratio of Pd/Sb approximated to 1:1, and annealing temperature between 300 and 350 °C for 15 second, a high reflectance and a relatively high transmittance are reached. This kind of thin films could be used as the P-type mirror and electrode of Vertical-Cavity Surface-Emitting Semiconductor Lasers.

PACC: 7865, 6860, 6855