

非晶态砷化镓薄膜的研制

吴汝麟 陈坤基 杨左娅

(南京大学物理系)

1984年10月15日收到

本文报道了制备 α -GaAs 薄膜材料的一种新方法——PECTD 法(等离子体加强的化学输运法)。测量结果表明适当地选择并控制生长条件,可获得表面光亮、组分近化学比且重复性较好的 α -GaAs 薄膜。文中对 PECTD 法的生长机理作了初步的分析。

一、引言

非晶态半导体是一种新型的电子材料,由于其特殊的物理性质,愈来愈受到国内外的重视。目前,对于元素非晶态半导体如 α -Si、 α -Ge 等薄膜以及硫系玻璃材料的研究已进入较深入的阶段,并开始应用于器件。但对于非晶态 III-V 族化合物材料的研究还仅仅是开始,原因是这类非晶态材料的结构和组分的无序要比元素半导体复杂得多^[1],至今仅对 α -GaAs、 α -GaP 等薄膜材料的基本物理性质进行了研究。对于光吸收系数的研究结果表明,在太阳能谱的最大值处($\sim 2.5\text{eV}$), α -GaAs 材料的吸收系数是 c -GaAs 的 25 倍,是 α -Si:H 的 2 倍,因此估计 α -GaAs 材料可能会在光电转换器件方面得到应用,最近已有报道,日本在 α -Si 太阳能电池中加入了一层 α -GaAs 薄膜后,使电池的转换效率提高到 15%。另外,考虑到 α -GaAs 材料中电子的输运特性,正在探索用它作为 MIS 结构的 GaAs 场效应晶体管绝缘栅的可能性。

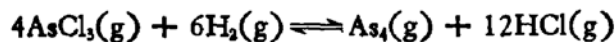
国外大多采用蒸发、溅射的方法制备 α -GaAs 薄膜材料^[2,3]也有用三甲基镓和砷烷为反应源,采用辉光放电法制备样品。^[4]我们首先采用了一种新的生长方法——PECTD 法(Plasma Enhanced Chemical Transport Deposition)。用这种新的淀积方法,通过对生长条件的严格控制,成功地获得了近化学比的 α -GaAs 薄膜材料;利用 X 射线衍射仪,透射电子显微镜、能谱仪及红外分光光度计等测试仪器,研究了材料的结构和组分配比。文中对 PECTD 法的生长机理也作了初步分析。

二、生长原理及实验装置

气相外延法是制备 c -GaAs 外延层的常用方法,目前被广泛采用的是 $\text{Ga}/\text{AsCl}_3/\text{H}_2$ 体系。典型的气相外延系统通常有两段温区,其中温度较高的区域为源区($\sim 850^\circ\text{C}$),而温度较低的是淀积区($\sim 750^\circ\text{C}$)。源区中,镓以 GaCl 的形式被迁移,进入气相,当输运到淀积区时,在 As_4 气氛中发生化学反应,生成 GaAs 。在这样的反应淀积系统中,由于淀积区

温度太高,当然得不到 α -GaAs 材料,如果把淀积区的温度降至足够的低,则就有可能获得 α -GaAs。但不幸的是随着该区温度的降低, GaCl 与 As_4 的反应速率将随之大大减慢,^[1]为了解决这一矛盾,我们设想借助于等离子体的能量来促进低温区的 GaCl、 As_4 的聚合反应。这就是我们提出 PECTD 方法的基本出发点。因此,PECTD 法类似于气相外延法,也采用 Ga/AsCl₃/H₂ 体系及两段式温区系统,不同的是源区和淀积区的温度适当地降低,以及在淀积区中引入由射频电场产生的等离子体。

在 PECTD 系统中,源区内将发生如下的化学气相反应:



在压力梯度以及浓度、温度梯度的共同作用下,源区中的各种气体输运到淀积区,当淀积区外加上适当的射频电场时,反应室中具有一定能量的热电子将与各种气体分子发生碰撞,使其激发、离解或电离,从而形成等离子体。如控制适当的反应气压和射频功率,则等离子体将大大促进 GaAs 的聚合反应,其反应过程如图 1 所示。

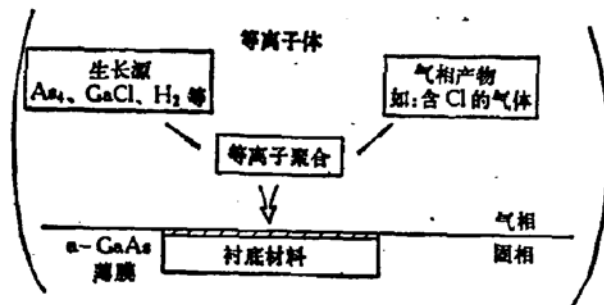


图 1 PECTD 系统淀积区中 GaAs 聚合反应示意图

可见在 PECTD 系统中,源区提供了生长 α -GaAs 薄膜材料所必需的气体源,而淀积区在一定的温度、电场等条件下发生聚合反应和获得 α -GaAs 薄膜。

根据以上原理,我们设计的实验装置如图 2 所示。

整个淀积系统分为两个区域:源区和淀积区。源区利用加热器获得所需要的反应温度,淀积区中设置一对不锈钢电极,外加射频功率以产生等离子体;另外有一旁路 H₂ 直接通入淀积区,用以调节淀积系统内的气压。

反应源是液态的 AsCl₃ 和金属 Ga,纯度均为 99.999%。经预处理过的 Ga 源预先就放在源区中,而 AsCl₃ 放置在石英源瓶中,由高纯 H₂ 携带进入源区。

衬底材料采用清洁处理过的盖玻片、Corning 7059 玻璃、双抛 c-Si 及 SiO₂/Si 等材料。为了去除衬底材料表面一些吸附物

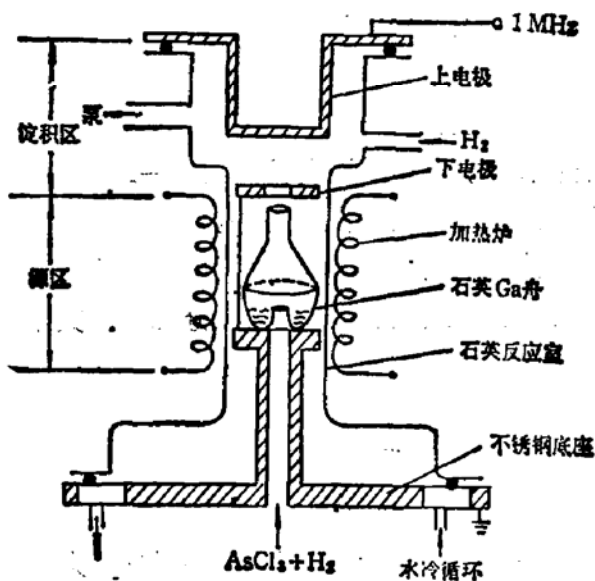


图 2 PECTD 法实验装置图

的沾污,一般在生长 a-GaAs 薄膜之前,首先对衬底材料进行等离子体处理。

典型的生长条件见表 1。

表 1

电极间距离	I_a/I_g	T_{SO}	AsCl ₃ 源温	AsCl ₃ 流量	生长气压
~25mm	80/22	~600°C	0°C	针型阀 2 格	~20Torr

其中, I_a/I_g 为射频功率源阳流和栅流的比值; T_{SO} 表示生长 a-GaAs 材料时源区的温度。

三、a-GaAs 薄膜的结构

用 D/MAX-rA X 射线衍射仪和 EM-100S 电子显微镜检测样品的非晶性。

图 3 给出玻璃衬底上 GaAs 薄膜的 X 射线衍射谱。(样品的厚度大于 $1\mu\text{m}$, 测试条件: 管压 40kV, 管流 100mA, 光栏 $1^\circ-1^\circ-0.15^\circ-0.45^\circ$)

图中在衍射角 2θ 分别为 27° 和 48° 左右的地方有两个较宽的衍射包, 这是典型的 a-GaAs 薄膜 X 射线衍射谱^[6]。为了进一步证明材料的非晶性, 将样品在 450°C 温度、 N_2 气氛中退火半小时后再进行测量, 其结果如图 4 所示。在 2θ 为 27.2° 、 45.3° 和 53.6° 处出现了尖锐的衍射峰, 它们分别对应于晶态 GaAs(111)、(220) 和 (311) 三个低指数晶面, 这表明经 450°C 温度退火后样品已晶化。

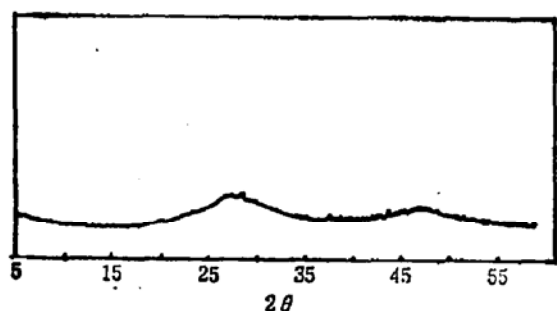


图 3 a-GaAs 薄膜的 X 射线衍射图

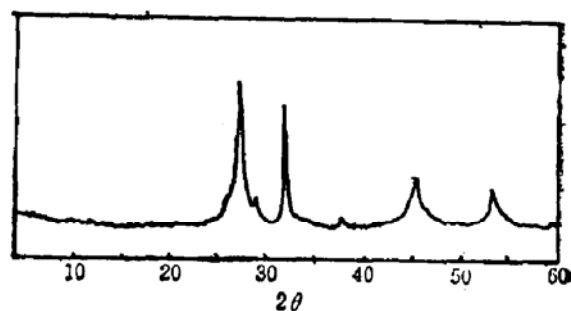


图 4 退火后 GaAs 薄膜的 X 射线衍射谱

在 c-Si 衬底上生长的 GaAs 样品也有相同的结果。

由 Scherrer 公式估算退火前后样品平均晶粒的大小, 结果见表 2。

表 2

衬底材料	状 态	退 火 前	450°C 退火后
双抛 c-Si		~20 Å	~70 Å
盖玻片		~11 Å	~142 Å

图 5 和图 6 分别为 a-GaAs 薄膜的透射电镜像及相应的电子衍射照片。图 5 是在放大倍数为 2 万倍时得到的, 很难看出样品的晶粒大小, 相应的电子衍射环与 X 射线衍射谱

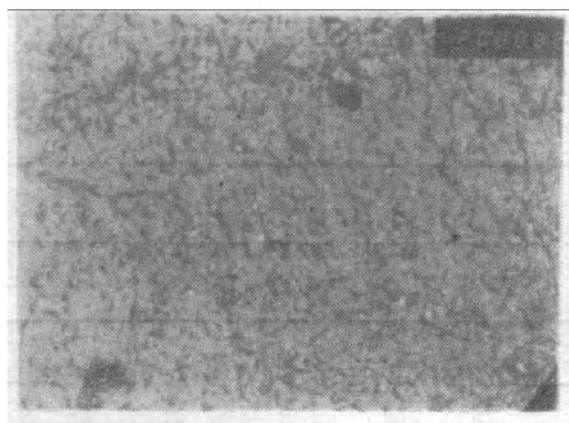


图5 a-GaAs 薄膜透射电镜像

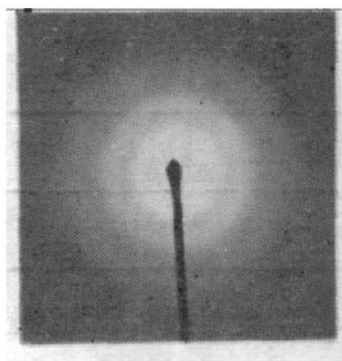


图6 a-GaAs 薄膜电子衍射照片

一致,由完全弥散的晕环组成。

以上实验事实表明: 利用 PECTD 法获得的薄膜是非晶态结构。

四、a-GaAs 薄膜的组分及配比

用能谱仪(仪器型号: EDAXPVg100)研究 a-GaAs 样品的组分及配比;用红外分光光度计(型号为 170SX FTIR)研究 Ga、As 键合的状态。

表 3 为 EDAX 测量数据。从表中看到,在典型的生长条件下制备的 a-GaAs 样品,其 Ga、As 原子百分比 $Ga/As \leq 1.10$, 可认为是近化学比的; Cl 原子含量小于 4at.%, 且样品的重复性较好。

表 3

样品编号	Ga/As	Cl at.%	生长速率 ($\text{\AA}/s$)
T15(29)	1.04	2.80	1.3
T15(30)	1.02	2.80	1.5
T15(31)	1.06	2.46	1.0
T15(34)	1.03	2.29	—
T15(35)	1.08	3.01	1.1
T15(36)	1.10	3.90	1.5

表 4

样品编号	$T_{so} (^{\circ}C)$	I_a/I_s	Ga/As
T15(3)	~ 630	50/14	1.14
T15(4)	~ 600	50/14	1.20
T15(43)	~ 630	80/22	1.02
T15(48)	~ 600	80/22	1.10
T15(44)	~ 585	80/22	1.17

与国外文献报道所不同的是, PECTD 法制备的 a-GaAs 薄膜往往是富 Ga 而不是富 As, 这是因为 PECTD 法不同于蒸发或溅射法, 样品中的 As 原子来自源区中 $AsCl_3$ 分

解后而产生的 As_4 、 $AsCl_3$ 的分解反应与源温 T_{so} 有关, T_{so} 高则有利于 As_4 的生成, 系统中具有较高的 As_4 分压, 从而减少了材料中的 As 空位。表 4 反映了不同 T_{so} 对于 Ga/As 的影响。

图 7 是 Ar^+ 剥离 25 分钟后测得的 a-GaAs 样品的 Auger 谱 (分析仪器型号为 PHI550)。图中位于 200eV、1060eV 和 1220eV 能量处出现的谱线分别对应于 Cl、Ga 和 As 三种元素。

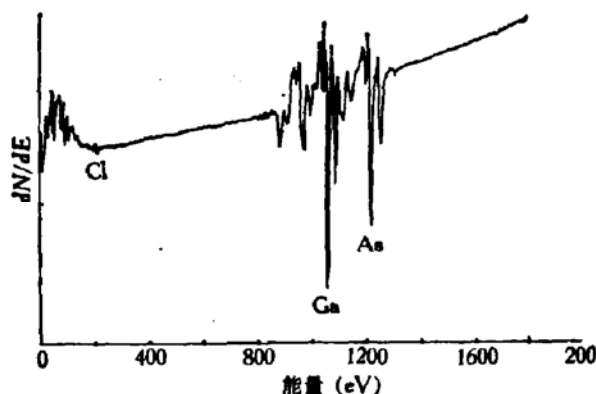


图 7 a-GaAs 薄膜的 Auger 谱图

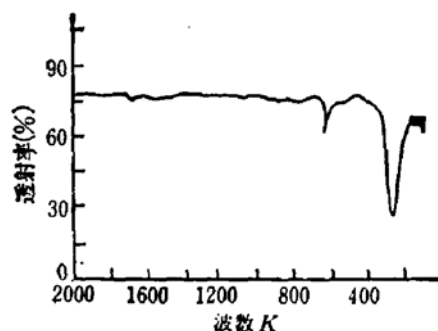


图 8 a-GaAs 薄膜的红外吸收谱

图 8 为 a-GaAs 样品的红外吸收谱, 样品生长在双抛 c-Si 衬底上, 厚度约 $1\mu m$ 。从谱中看到在波数为 $250cm^{-1}$ 左右处有一较强的吸收峰, 这是 GaAs 的长光学横波声子 (TO 模) 与红外光子相互作用而产生的特征吸收峰; 波数为 $\sim 530cm^{-1}$ 处有一较宽的、强度较弱的吸收峰, 它对应于 $GaAs_2TO$ 模的特征吸收, 这与文献 [6] 中报道的结果是一致的。

PECTD 法制备的 a-GaAs 样品, 其 IR 谱中只出现两个特征吸收峰, 尚未发现 Ga-H、As-H 或相应的桥式键^[6]吸收峰, 有关这方面的工作尚在进行中。

五、生长条件对结构和组分配比的影响

PECTD 法制备 a-GaAs 薄膜的显著特点是: 生长条件的选择及控制对样品结构及组分配比等参数的影响甚大。

1. 一定的衬底温度对于 a-GaAs 薄膜的生长是必要的。尽管 PECTD 系统的淀积区没有人为地加温, 但是由于 T_{so} 的辐射、传导作用, 使生长时衬底温度 T_s 约 $150^\circ C$, 若射频功率源条件不变而对衬底进行强冷却, 结果难以得到光亮、致密的 a-GaAs 连续膜, 大多是易潮解的聚合物, 很可能为 $GaCl_3$, 因为 $GaCl_3$ 的分压随 T_s 的降低而增大^[7], 低温下它将吸附在衬底上和反应室壁周围。当然 T_s 过高很可能导致 a-GaAs 薄膜的晶化。

2. 淀积区射频功率是一关键的参数, 表 5 反映了射频功率的大小 (以 I_s/I_g 表示) 对 a-GaAs 薄膜组分及配比的影响。

可见较大的射频功率有助于改善样品的化学配, 降低 Cl 原子含量。

3. 实验中发现衬底材料在射频电场中的位置及反应室的形状很有讲究。图 9 给出

表 5

样品编号	$T_{so}(^{\circ}\text{C})$	I_a/I_g	Ga/As	Clat.%
T15(45)	~ 600	110/30	1.11	4.17
T15(47)	~ 600	80/22	1.23	9.06
T15(46)	~ 600	50/14	1.26	10.27

PECTD 系统淀积区的几何尺寸。

若将衬底材料直接置于上电极处, 则获得的样品的表面往往吸附了一层易潮解的聚合物, pH 值显示强酸性; 如果把衬底材料直接放在下电极上, 则长上的 GaAs 薄膜不光亮, 且膜脆易脱落; 只有放在台阶处的衬底材料上淀积上的 GaAs 薄膜才光亮、致密。以上现象可从 Parshen 曲线得到解释。

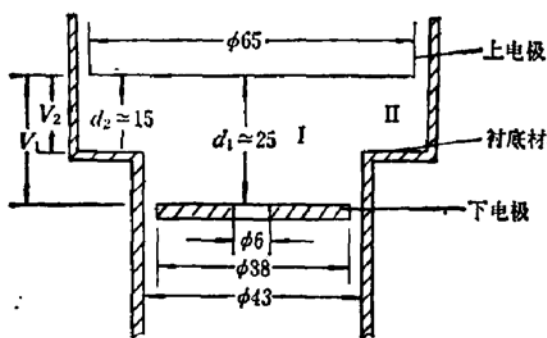


图 9 PECTD 系统淀积区几何尺寸图

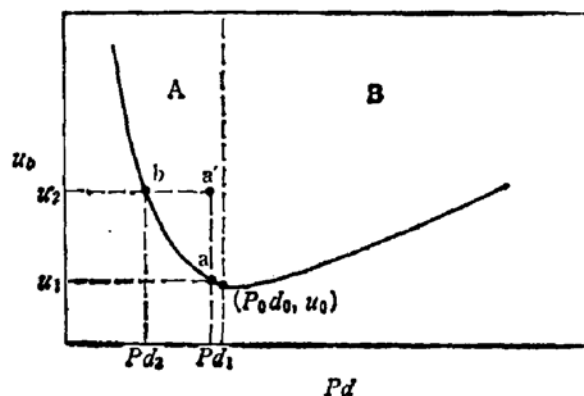


图 10 Parshen 曲线

图 10 给出 Parshen 曲线, 其中 u_0 是等离子体维持电压, P 和 d 分别为系统的气压及两电极间的距离, P_0d_0 对应于 u_0 的极小值 u_0 。以 P_0d_0 为界线, Parshen 曲线大致分为两个区域: A 区和 B 区, 当系统工作在 A 区时, 等离子体中主要发生分解反应, 外加电压用来维持由于等离子体中电子与电极及反应室壁碰撞所造成的能量损失; 而工作在 B 区的系统中主要发生气相聚合反应等离子体内各种粒子相互碰撞所消耗的能量靠外加电压得到补偿^[8]。根据我们设计的系统气压愈高愈易起辉的现象, 表明系统工作于 A 区范围内。考虑到淀积区的特殊形状, 也可将它分为两个部分: I 和 II (如图 9 所示)。若反复调节系统气压 P 和外加射频电压 V_1 , 使 I 区工作在 P_0d_0 附近的 a 点, 则 I 区中产生等离子体, 此时在放置衬底材料的 II 区范围内, 由于 $d_2 < d_1$, 根据 Parshen 曲线, II 区起辉电压 u_2 要大于 u_1 , 所以 II 区不能起辉。倘若提高射频电压 V_1 , 使 I 区工作点从 a 移到 a' 点, 这时 II 区电压恰好满足 $V_2 = u_2$, 因此 II 区也起辉。可见, 在 PECTD 系统的淀积区中, 比较理想的情况是两电极间的等离子体工作在 a' 点, 而样品至上电极之间的等离子体工作在 b 点, 由于 a' 点较之于 b 点更接近 B 区, 所以等离子体中较容易发生气相聚合反应, 而工作在 b 点的 II 区则适合于 GaAs 薄膜的淀积。

4. 淀积过程中将一定量的 H_2 直接通入淀积区, 除了起到调节反应室内气压的作用之外, 还用来驱赶反应室中易潮解的 GaCl 气体以及腐蚀性较强的 HCl 等气体, 使样品的表面状况得到改善。当然, H_2 流量过大会使生长速率下降。

值得一提的是, Ga 源的充分饱和过程对于用 PECTD 方法制备 a-GaAs 薄膜并非必需的, 而且也不易做到, 因为 PECTD 系统是负压系统, H_2 携带 $AsCl_3$ 进入源区, 在一定的温度下分解为 As_4 和 HCl 气体, 由于真空泵的不断抽取作用, 大量的 As_4 来不及充分饱和 Ga 源就输运到淀积区中, HCl 气体也只能和 Ga 源的表面起反应而生成 $GaCl$ 气体。

六、结 论

1. 各种测量结果表明: 由 $AsCl_3$ 和 Ga 作反应源, 利用 PECTD 方法获得了非晶态结构的 GaAs 薄膜;

2. a-GaAs 薄膜的结构、组分配比等参数与生长条件的选择及控制关系甚大。严格控制 T_{SO} 、 T_S 、淀积区射频功率及 $AsCl_3$ 流量等条件, 可得到表面光亮、组分近化学比且重复性较好的 a-GaAs 薄膜。

参 考 文 献

- [1] M. L. Theye and A. Cheorghiu, *Solar Energy Material*, 8, 331 (1982).
- [2] A. Cheorghiu and M. L. Theye, *Proc-7th ICAIS*, Ed. W. E. Spear, 462 (1977).
- [3] W. Paul, T. D. Moustakas, *et al.*, *Proc-7th ICALS* Ed. W. E. Spear, 467 (1977).
- [4] Y. Sequi *et al.*, *Thin Solid Films*, 92, 303 (1982).
- [5] L. Hollan *et al.*, *Material Science*, VI, 127.
- [6] E. P. Wang, L. Ley and M. Cardona, *Phys. Rev.*, B26, 3249 (1982).
- [7] L. Hollan *et al.*, *Material Science*, VI, 123.
- [8] M. H. Brodsky, *Thin Solid Films*, 40, L23 (1977).

Preparation and Investigation of Amorphous Gallium Arsenide Films

Wu Rulin, Chen Kunji and Yang Zoya

(Department of Physics, Nanjing University)

Abstract

A new method for the preparation of a-GaAs films—Plasma Enhanced Chemical Transport Deposition (PECTD) is described. The experimental results indicate that a bright smooth surface, a nearly stoichiometric composition and a good reproducibility of the a-GaAs films could be obtained if proper technological conditions were selected and controlled. The growth mechanism of PECTD is also discussed.