

溅射 GaAs 薄膜的光学性质与有效介质近似

陈树光

(中山大学物理系)

黎锡强

(中国科学院上海冶金研究所)

摘 要

用射频溅射法制备了基本符合化学计量比的GaAs薄膜,研究了薄膜的结构和成份与溅射条件的关系。利用椭圆偏振光谱法测量了薄膜的光学性质。结果表明,在可见光区,薄膜的吸收系数远大于GaAs单晶的数值,而介电常数及光学能隙则较低。应用有效介质近似理论计算了薄膜中各种结构所占的体积百分数,并对结果进行了讨论。

一、引 言

近年来,非晶态GaAs薄膜的制备和性质已逐渐引起人们的兴趣⁽¹⁻⁴⁾。因为非晶态GaAs薄膜的物理性质与单晶GaAs有明显的区别,并且具有良好的应用前景,特别是在光电转换器件方面。多晶GaAs薄膜也很受重视,因为不少薄膜器件要求把GaAs制作在绝缘衬底上,而要在这种衬底上生长单晶GaAs薄膜目前仍非常困难,不论采用何种沉积技术,得到的总是多晶或无定形态。为制作器件,常常需要对沉积的薄膜进行热退火,或采用能量束辐照的方法(如激光退火等),使发生固态再结晶,以获得晶粒较大的薄膜。为此需要研究薄膜制备的条件及其光学和电学的性质。

制备GaAs薄膜的方法很多,常用的有真空蒸发法、射频溅射法及辉光放电法等。显然制备GaAs薄膜比制备硅薄膜困难得多,因为前者存在偏离化学计量比的问题,而且缺陷的种类也较为复杂。已经发表的资料表明,只有在适当的条件下,才能生长符合化学计量比的GaAs薄膜,薄膜的结构也可通过生长条件进行控制,

本文于1985年11月收到

二、样品制备

本文采用的GaAs薄膜由射频溅射法制备。溅射设备的频率为13.5MHz,最大输出功率为3kW。衬底材料有硅单晶、GaAs单晶及Si-SiO₂膜等多种,硅上SiO₂膜由热氧化法生长,厚约6000埃。靶材料有掺杂与不掺杂GaAs晶片两种,掺杂靶中Te浓度为 10^{18}cm^{-3} 。衬底托盘有加热装置,也可以水冷,以控制沉积时薄膜的温度。大部分样品溅射时置于水冷的衬底托盘上,个别样品衬底加热至200—300°C之间。改变衬底材料、靶材料、衬底温度和板极电压,便可获得各种生长条件不同的样品。

系统预真空度为 10^{-6} 托,充入高纯Ar作为工作气体,工作室的压强通常保持在 $1-2 \times 10^{-2}$ 托,沉积前,靶及衬底均经预溅射刻蚀,以清洁表面。控制溅射时间,使大多数薄膜厚度达5000埃以上。某些GaAs薄膜的制备条件如表1所示。

表1 GaAs薄膜的制备条件

样品编号	衬底材料	衬底温度(°C)	板极电压(V)	靶材料	溅射时间(分)
N0.1	Si	室温	1800	不掺杂GaAs	45
N0.2	Si	室温	1900	不掺杂GaAs	40
N0.3	Si	270	1400	掺Te GaAs	30
N0.4	Si	室温	2000	不掺杂GaAs	45
N0.5	Si	室温	2200	不掺杂GaAs	40
N0.6	GaAs	室温	1300	不掺杂GaAs	60
N0.7	Si	300	1400	掺Te GaAs	20
N0.8	Si	室温	1900	不掺杂GaAs	45

对某些样品进行X射线衍射、透射电子显微镜、电子衍射以及Auger能谱等项分析,结果表明:在适当的溅射电压下,可以获得基本符合化学计量比的GaAs薄膜,当衬底保持室温及溅射电压较低时,能够获得无定形的GaAs,而当衬底加热或溅射电压较高时,得到的是微晶甚至多晶的GaAs薄膜。表1中的样品6,由于溅射时板极电压只有1300V,并且衬底置于水冷托盘上,得到的是无定形GaAs薄膜。

三、测量和计算方法

GaAs薄膜的光学性质由椭圆偏振光谱法测量^[6]。在某一入射单色光下,旋转检偏器,获得光电流的极大值和极小值以及对应的检偏器方位角,由此可计算该波长下的椭圆偏振参数 ϕ 和 Δ 。改变入射光的波长,重复以上的测量和计算,便可获得椭圆偏振光谱 $\phi-\lambda$ 、 $\Delta-\lambda$ 。本文采用的样品,其测量的波长范围大部分在2800—6000Å之间,个别样品在5000—8000Å之间。

由某一波长下的 ϕ 、 Δ 值能够计算该样品的光学常数,当均匀、光滑的GaAs薄膜的

厚度超过该波长下光的透入深度时，薄膜折射率 n 及消光系数 k 与椭圆偏振参数之间的关系有以下简单形式：

$$n^2 = k^2 + \sin^2\varphi \left[1 + \frac{\tan^2\varphi(\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right], \quad (1)$$

$$k = \frac{\sin^2\varphi \tan^2\varphi \sin 4\psi \sin \Delta}{2n(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}, \quad (2)$$

式中， φ 为单色光的入射角，通常取 70° 。其他光学常数，可由下列公式求得：

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (3)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = 2nk, \quad (5)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (6)$$

式中， α 为吸收系数， λ 为波长， ϵ_1 和 ϵ_2 分别为介电常数的实部和虚部， R 为反射率。为了确定薄膜的光学能隙 E_0 ，可应用以下的公式进行计算：

$$(ah\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_0) \quad (7)$$

其中 $h\nu$ 为光子能量。由(7)式作 $(ah\nu)^{\frac{1}{2}} - h\nu$ 图象，通过实验点作直线，使与 $h\nu$ 轴相交，交点的 $h\nu$ 值便是所求的 E_0 。

四、实验结果

图1表示某些GaAs薄膜的 $n-\lambda$ 曲线，在测量的波长范围内，曲线出现单峰，峰很平坦，只在紫外区， n 才随 λ 的减少而急剧下降。制备条件不同，曲线略有移动，但形状基本相似。图中虚线表示GaAs单晶的 $n-\lambda$ 关系^[7]。可以看到，两者的 $n-\lambda$ 曲线存在明显的区别。GaAs单晶的 $n-\lambda$ 曲线在上述波段呈现双峰，主峰约在 4280 \AA 处，峰值约5.1，次峰在 2820 \AA 附近，峰值约4.0。并且，溅射GaAs薄膜的 n 值都很低，在所有样品中，测得的最大 n 峰才3.8，整个 $n-\lambda$ 曲线都在对应的单晶数值之下。已经知道，折射率 n 与材料的成份和结构有关，若薄膜密度较低，折射率也必减少。

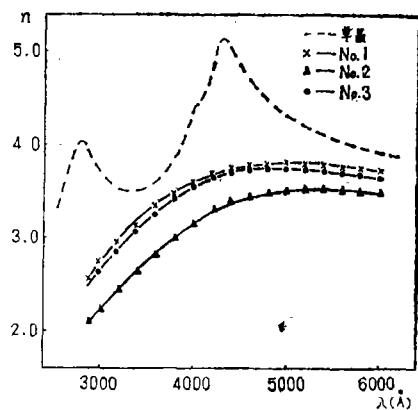


图1 溅射GaAs薄膜的 $n-\lambda$ 曲线

GaAs薄膜的 $k-\lambda$ 曲线随波长的减少而单调上升，当测量波长从 2800 \AA 增加至 6000 \AA 时， k 值约从2.3降至0.5。由此算得的吸收系数约在 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 至 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 之间，也随波长的减少而单调上升。图2表示某些样品的 $\alpha-\lambda$ 曲线，其中虚线为GaAs单晶的结果^[7]。显然，在可见光区，溅射GaAs薄膜的吸收系数远大于GaAs单晶，通常大几倍至一个数量级，甚至比掺氢的无定形硅大^[6]。由于这种特性，使它有可能在光

电转换器件中得到应用。

所有样品介电常数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 在紫外至可见的波长范围内都存在单峰，峰较平坦，高度较低，测得的 ϵ_1 、 ϵ_2 峰的最大值分别为13.5和13.1，比蒸发制备的无定形GaAs的对应值还低。这可能是溅射GaAs薄膜的结构较为疏松，薄膜中存在较多微空洞所致。关于这一问题，下面还要作进一步的讨论。某些样品的介电常数与光子能量的关系表示在图3中。图中虚线表示由蒸发法制得的无定形GaAs的 $\epsilon-h\nu^{(1)}$ 关系。生长条件改变，峰的高度和位置会发生移动，衬底加热， ϵ_1 、 ϵ_2 曲线都移向高能端，如图3中的样品3，这反映该薄膜中晶粒较大。

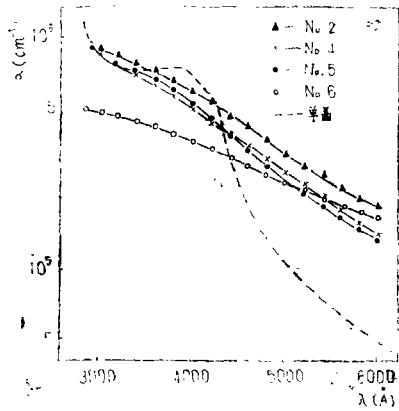


图2 溅射GaAs薄膜的 $n-\lambda$ 曲线

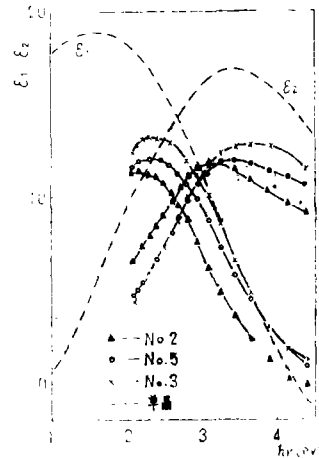


图3 GaAs薄膜介电常数 ϵ 与光子能量 $h\nu$ 的关系

图4表示GaAs单晶的 $\epsilon-h\nu$ 曲线^[7]。与图3比较，可以发现两者相差很远，单晶GaAs的 ϵ_1 、 $\epsilon_2-h\nu$ 曲线都具有多峰结构，峰值较高， ϵ_2 峰对应的能量较大，而在长波区，单晶的 ϵ_2 值急剧下降。

图5表示GaAs薄膜反射率R随波长 λ 的变化情况，通常R随 λ 的减少而单调增加，并且低于GaAs单晶的反射率。

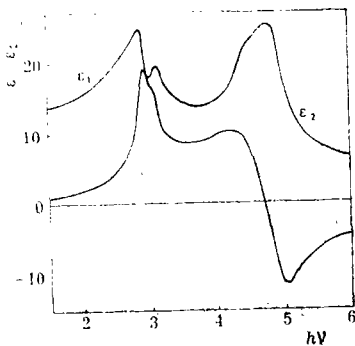


图4 GaAs单晶的介电常数和光子能量的关系

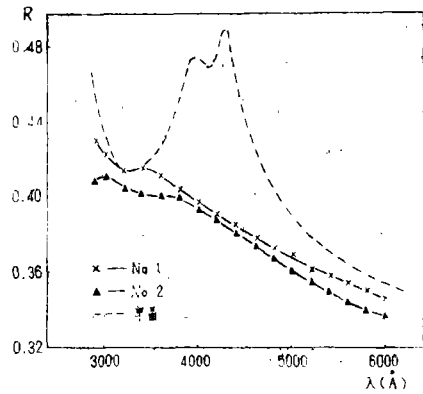


图5 GaAs薄膜的反射率与波长的关系

非晶态材料存在明显的吸收尾, 很难由吸收曲线确定其能隙值, 所以引入光学能隙 E_0 作为准禁带宽度的量度。在无规结构材料中, 这是一个很有用的参数。图6表示样品7和8的 $(ah\nu)^{\frac{1}{2}}$ 与 $h\nu$ 关系, 由此求得的 E_0 值分别为1.32和1.0。其他样品的 E_0 值大多数在1.0左右, 样品7的 E_0 值最大, 这与溅射时衬底温度最高相对应。因此可以认为, E_0 的大小反映了薄膜中晶化的程度。

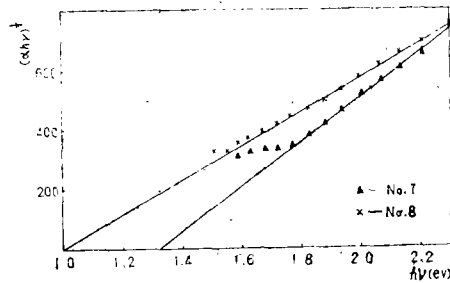


图6 溅GaAs薄膜的射光学能隙

五、有效介质近似(EMA)理论的应用

由图3可以看到, 溅射GaAs薄膜的 ϵ_1 、 ϵ_2 值很低, 不仅在大部分波长范围内低于单晶的数值, 而且比蒸发的无定形GaAs的对应值还低。为了解释这一现象, 我们提出, 样品中存在某一数量的微空洞, 并应用有效介质近似理论⁽⁶⁾确定其所占的体积百分数。

如果薄膜是由无定形材料和均匀分布的微空洞所组成, 应用有效介质近似理论处理, 由于这种情况比较简单, 很容易获得结果。在更普遍的情况下, 可以假定, 薄膜是由多晶颗粒和均匀分布的微空洞组成, 而多晶颗粒可看成是单晶体与无定形材料的混合物, 因为每一晶粒的中间部分是单晶体, 而晶粒的边界可看作无定形。所以, 多晶薄膜就如同很多取向不同的单晶体均匀分布在无定形材料中一样。这样, 多晶GaAs薄膜便由单晶、无定形及微空洞三种成份组成, 各种成份比例的变化都会影响薄膜的光学性质。在不偏离化学计量比的情况下, 制备条件对光学性质的影响可归结为这三种成份相对变化的结果。有效介质近似理论的表达式为:

$$\sum_j \{ v_j(\epsilon_j - \langle \epsilon \rangle) / (\epsilon_j + 2\langle \epsilon \rangle) \} = 0, \tag{8}$$

$$\sum_j v_j = 1, \tag{9}$$

设 x 、 y 分别为微空洞和单晶GaAs在薄膜中所占的体积百分数, 由(9)式得无定形材料所占的部分为 $(1 - x - y)$ 。注意到微空洞的介电常数为1, (8)式可改写为:

$$x \left(\frac{1 - \langle \epsilon \rangle}{1 + 2\langle \epsilon \rangle} \right) + y \left(\frac{\epsilon_y - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_y + 2\langle \epsilon \rangle} \right) + (1 - x - y) \left(\frac{\epsilon_z - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_z + 2\langle \epsilon \rangle} \right) = 0, \tag{10}$$

式中, ϵ_y 为GaAs单晶的复介电常数, ϵ_z 为无定形GaAs的复介电常数, $\langle \epsilon \rangle$ 为GaAs薄膜的有效介电常数, 它是实验值, 也是复数, $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i\langle \epsilon_2 \rangle$ 。 ϵ_y 、 ϵ_z 的数值可由已发表的资料^(1, 7)中获得。为了解出 x 、 y 的数值, 可假定 x 、 y 取某一数值, 由(10)式算得相应的复介电常数 ϵ , 当它与实验值 $\langle \epsilon \rangle$ 在各波长下都符合(总偏差最小)时, 这时的 x 、 y 值便为所求。所有计算和作图, 都由计算机自动完成。

根据上述模型和公式(10), 对样品3进行计算, 结果表示在图7中。图中实线为实验值, 点数为计算值。可以看到, 当 $x = 0.045$ 、 $y = 0.15$ 时, 在各波长下算得的 ϵ_1 、 ϵ_2 与实

验值最符合, 这就是所求的结果。即样品 3 中含有 80.5% 的无定形 GaAs, 15% 单晶 GaAs 及 4.5% 的微空洞。文献[3]曾指出, 溅射时若衬底温度高于 40°C, 则薄膜中开始出现晶化。样品 3 的衬底温度为 270°C, 它含有 15% 的单晶成份是可以理解的。

由于微空洞的介电常数与 GaAs 单晶或无定形都差别很大, 所以 x 的微小变化对计算结果有明显的影 响。同时, 计算表明, 微空洞成份增加, 整个 $\epsilon_2 - \lambda$ 曲线明显下降, 而 $\epsilon_1 - \lambda$ 曲线在长波端下降, 短波端没有明显变化, 图中也表示 $x = 0.04$ 和 0.05 时的计算结果 ($y = 0.15$)。

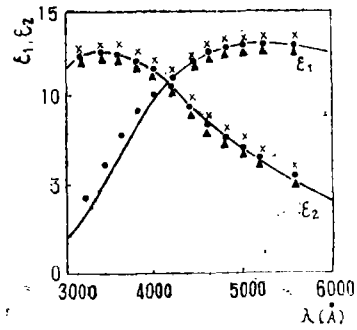


图 7 用有效介质近似对样品 3 进行计算的结果

• $x = 0.045, y = 0.15$

▲ $x = 0.05, y = 0.15$

× $x = 0.04, y = 0.15$

六、结 论

根据以上实验结果, 可以得到如下的结论:

1. 在适当的制备条件下, 用射频溅射法可以获得基本符合化学计量比的 GaAs 薄膜。薄膜的结构明显依赖于衬底温度及溅射电压。当衬底保持在 200—300°C 时, 溅射得到的是多晶薄膜。

2. 获得的 GaAs 薄膜的光学性质与 GaAs 单晶显著不同, 主要表现在前者 n 值较低, α 值在长波区较大, 具有明显的吸收尾, ϵ_1 、 ϵ_2 峰值降低, 且向长波方向移动, E_0 远小于单晶的禁带宽度。衬底加热后, ϵ_1 、 $\epsilon_2 - h\nu$ 曲线向高能方向移动, 且 E_0 增加。

3. 可以用有效介质近似理论确定薄膜中微空洞、单晶及无定形所占的体积百分数。

4. 没有发现不同衬底材料对光学性质的影响。这可能是衬底不同只引起过渡区结构不同, 而由于薄膜较厚, 过渡区的差别已可以忽略。采用掺杂靶, 同样没有发现光学性质的变化, 这可能是靶中杂质浓度不够高所致。

参 考 文 献

- [1] Adriana Gheorghiu and Marie-Luce Theye, *J. Non-Cryst. Solids*, 36 (1980), 397.
- [2] Adriana Gheorghiu and Marie-Luce Theye, *Philosophical Magazine*, B 44(1981), 285.
- [3] Z.P. Wang, L. Ley and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 26(1982), 3249.
- [4] Y. Segui, F. Carrere and A. Bui, *Thin Solid Films*, 92 (1982), 303.
- [5] 陈树光、叶贤京、莫党, *半导体学报*, 3(1982), 23.
- [6] D.E. Aspnes and J.B. Theeten, *Phys. Rev.*, B20(1979), 3292.
- [7] D.E. Aspnes and Studna, *Phys. Rev.*, B27(1983), 985.

Optical Properties of Sputtered GaAs Films and Investigation of Effective-Medium Models

Chen Shuguang

(Department of Physics, Zhongshan University)

Li Xiqiang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

Some nearly stoichiometric GaAs films have been prepared by rf sputtering and the relations between structure and composition of film and technological conditions have been investigated. The optical properties of samples have been measured by spectroscopic ellipsometry. The results show that the absorption coefficient of GaAs film is much larger than that of the crystalline, but the dielectric constant and the optical gap are lower. We have used an effective medium approximation to calculate the volume fraction for several phases of film, and the results have been discussed.