

氢对 GaAs 薄膜的钝化作用*

朱慧群¹ 丁瑞钦¹ 胡 怡²

(1 五邑大学薄膜与纳米材料研究所, 广东江门 529020)

(2 暨南大学化学系, 广州 510632)

摘 要 报导了射频磁控溅射与沉积气氛掺氢相结合制备单层(13~20 nm 厚)高质量 GaAs 多晶态纳米薄膜的方法,研究了氢钝化对薄膜微观结构及光学性质的影响.对 GaAs 薄膜进行了 X 射线衍射、原子力显微镜、吸收光谱、光致荧光谱的研究分析.结果表明,衬底温度 500℃ 的掺氢薄膜和 520℃ 的薄膜呈面心立方闪锌矿结构,薄膜的晶团尺寸较大,微观表面较为粗糙,其吸收光谱出现了吸收边蓝移和明显的激子峰,带隙光致荧光峰强明显增加,说明氢在衬底温度 500℃~520℃ 下对薄膜有重要的钝化作用.

关键词 射频磁控溅射;GaAs 薄膜;氢钝化;激子峰;光致荧光谱

中图分类号 O472.3; TB383 **文献标识码** A

0 引言

GaAs 是 III-V 族化合物半导体中最重要、用途最广的半导体光电子材料.它具有直接型宽带隙(为 1.43 eV, Si 为 1.1 eV),电子迁移率高(为 Si 的 5~6 倍),激子有效玻尔半径大,易于制备强量子限制效应^[1]和大的光学非线性纳米材料^[2],而且它还具备耐热、耐辐射及对磁场敏感等特性,因而适于制备多种高频高速器件和电路、光电器件和光电集成电路,在光电集成和全光器件等领域里具有诱人的应用前景^[3,4].目前,获得光学性能良好的 GaAs 纳米薄膜的关键问题是大幅度降低薄膜的缺陷密度和提高薄膜晶粒尺寸的均匀性.

Le Ru E C 等^[5]将 InAs/GaAs 自形成量子点样品置于 280℃ 的氢等离子体中处理 1h,再在高温下快速退火 5 min,使样品的带隙光致发光强度比原来的增强多倍. Kanemitsu Y 等^[6]用离子注入法将氢掺入 GaAs/SiO₂ 纳米颗粒镶嵌薄膜之中,经高温退火 10 min,结果带隙光致发光大大增强而 SiO₂ 中的缺陷发光完全消失.王海龙等^[7]利用深能级瞬态谱研究了原子氢辅助分子束外延生长的 GaAs 样品中的缺陷的电学特性,发现由原子氢辅助生长的外延 GaAs 样品的缺陷密度比常规生长的样品的缺陷密度减少了 85%. Le Ru E C 等、Kanemitsu Y 等、王海龙等都将掺氢样品光学性能的改善归因于氢对缺陷的钝化作用.

目前掺氢的方式有等离子体辐照^[5,8~10],沉积

气氛中加氢^[11],氢离子注入^[6,12]等,而前者用得较普遍,后者由于用离子注入技术容易引起较大的晶格损伤,这种掺氢方法往往不太理想.本文通过射频磁控溅射技术,采用沉积气氛中加氢的方法,在抛光硅片和石英玻璃上生长单层 GaAs 纳米薄膜.这种方法的优点在于衬底温度要求低,溅射气氛中氢的含量可以通过气体质量流量计准确控制,重复性好,可靠性高.

1 实验和测量

通过 FJL450E 型磁控与离子束复合溅射设备,采用射频磁控溅射法在抛光单晶硅片和石英玻璃片上制备 GaAs 薄膜.制备过程中保持 GaAs 靶与衬底距离为 89 mm,工作气体总流量为 40 mL/min,工作压强为 0.5 Pa,本底真空压强为 3×10^{-4} Pa,溅射功率为 35 W 等工艺参量不变,改变通氢量和衬底温度进行比较试验.衬底温度分别取 500℃、520℃ 和 570℃,沉积气氛采用在 99.999% 的高纯氩气中通氢 10% 和不通氢两种方式.沉积厚度控制在 13~20 nm 内.沉积后样品在原真空室内进行真空慢速冷却(降 3℃/min).

制备的 GaAs 薄膜的相结构由北京大学青鸟 BD90 型 X 射线衍射仪(XRD)实验测试;薄膜的表面形貌和平整度用美国热电公司生产的 AutoProbe CP Research 型原子力显微镜(AFM)观测;薄膜的室温吸收光谱采用日本生产的 SHIMADZD UV2501 PC 分光光度计测试;而室温光致荧光(PL)谱用日产 HITACHI F-4500 荧光分光光度计测量.

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射结果

图 1 是 GaAs 薄膜的 X 射线衍射图.靶源为

*广东省自然科学基金(04011770)和广东省江门市科技计划基金(江财企[2003]61号)资助项目

Tel:0750-3296040 Email:zhq.wyu@163.com

收稿日期:2006-03-23

$\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$, 工作电流和电压为 30 A 和 36 kV, 采用 θ 与 2θ 同步转动扫描方式.

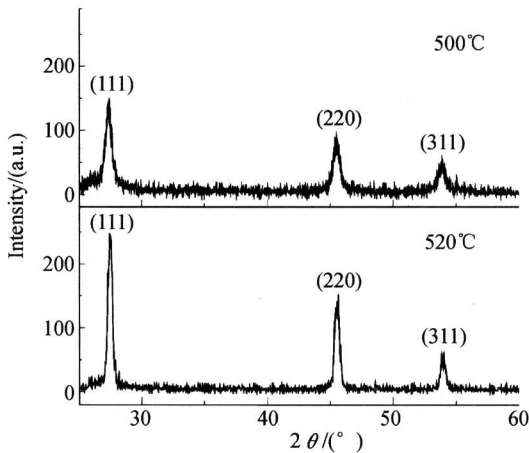


图 1 GaAs 薄膜的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD spectra of the GaAs thin films

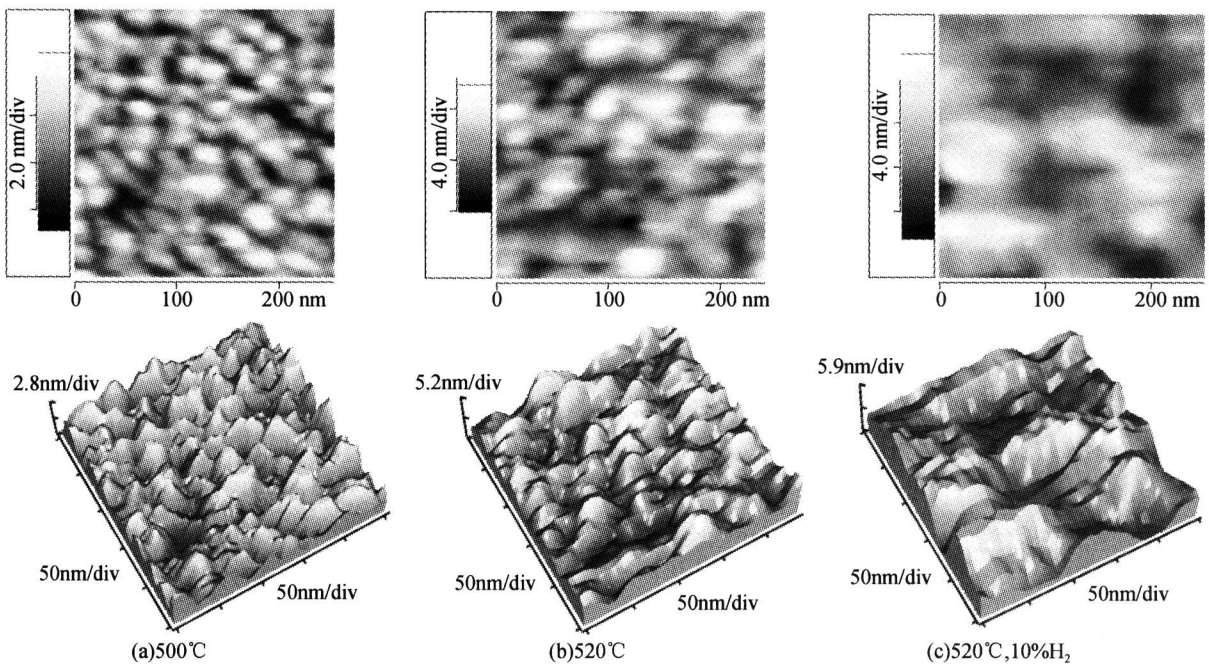


图 2 GaAs 薄膜的原子力显微镜图
Fig. 2 AFM patterns of the GaAs thin films deposited in silicon substrates

500°C, 样品(b)和(c)的衬底温度均为 520°C 而沉积气氛分别为无氢和掺氢 10%.

比较图 2 的样品(a)和(b), 再结合 XRD 的计算结果可知, 薄膜的晶团尺寸在很大程度上决定于衬底温度. 提高衬底温度, 会使晶团尺寸向着一定的饱和值增大, 这是因为升温会使沉积原子的迁移率增加, 成核的临界尺寸增大, 岛之间的扩散显著, 所以容易生成大晶团. 衬底温度低, 晶团小, 但表面平整度高.

再比较样品(b)和(c), 可以看出氢对 GaAs 薄膜的微观结构有显著影响. 在衬底温度相同的情况下, 无氢薄膜的表面呈 50 nm 左右的半球形粒状如图 2 (b), 而掺氢薄膜的表面则为 100 nm 左右的巨大岛

图 1 中, 衬底温度为 500°C 的样品, 其衍射特征峰中心对应的 2θ 角分别为 27.38°、45.52°、53.90°, 的衬底温度为 520°C 的样品, 其 2θ 角分别为 27.40°、45.50°、53.40°, 这些峰分别表征 GaAs 薄膜 (111)、(220)、(311) 晶面的衍射, 显示样品已结晶成良好的多晶态, 并呈面心立方闪锌矿结构. 由于 520°C 样品的衬底温度较高, 沉积原子的迁移率增加, 薄膜的取向生长更好, XRD 实验显示该样品衍射峰的峰强大、半高宽小. 根据 Scherrer 公式, 可计算出 520°C 样品中 GaAs 的平均晶团尺寸比 500°C 样品的大.

2.2 原子力显微镜图

图 2 是样品(a)、(b)、(c)的原子力显微镜图. 上图分别展示样品的二维和三维形貌图. 样品衬底均是抛光单晶硅片, 样品(a)不掺氢且衬底温度为

屿状如图 2(c), 可见掺氢薄膜(c)的晶团尺寸明显增大. 这主要是因为处在点阵间隙中的氢原子会通过扩散而占据晶体点阵中的空隙、结点、空穴等缺陷处, 特别易于聚集在位错、晶界等缺陷处, 从而降低薄膜中的位错密度, 使成核速率降低, 晶团尺寸增大. 氢原子可与位错结合形成气团而存在, 因而产生空洞使薄膜结构较为疏松、表面粗糙度略显增加. 因此, 在薄膜沉积过程中, 掺氢或提高衬底温度均可增加其晶团尺寸和表面粗糙度; 反之, 低温不含氢薄膜晶团较小而表面平整度较高, 因此, 在制备平整度要求较高的多层薄膜(如光子晶体)时则不宜掺氢.

2.3 吸收光谱实验

图 3 是紫外分光光度计在 200~800 nm 波段内

测得的 GaAs 薄膜的室温吸收光谱. 曲线 1, 2, 3 表示衬底温度分别为 500℃、520℃、570℃ 的无氢样品对应的吸收光谱, 而曲线 1', 2', 3' 表示衬底温度分别为 500℃、520℃ 和 570℃ 的掺氢样品对应的吸收光谱.

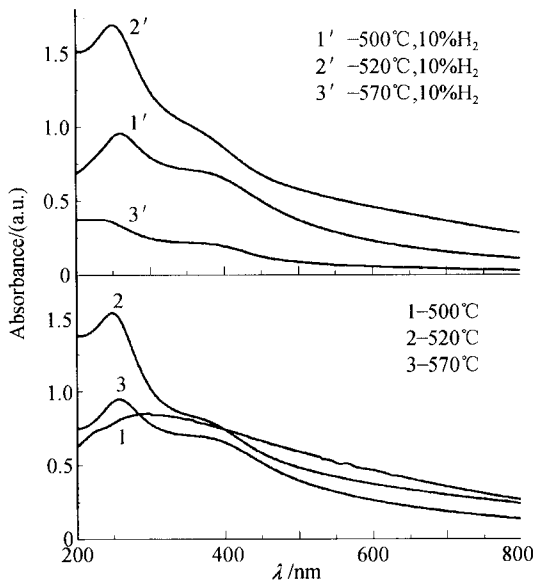


图 3 GaAs 薄膜的吸收光谱

Fig. 3 Optical absorption spectra of the GaAs thin films

观察曲线 1、2 和 3, 发现 2 和 3 出现了激子峰, 说明在无氢纯氩气氛下沉积样品时, 其衬底温度要达到 520℃ 以上, 吸收谱才有明显的激子峰出现. 这是因为要使原子有足够的迁移率以寻找它们在晶体中的合适位置, 以达到晶格完善, 薄膜生长就必须要有较高的衬底温度.

当衬底温度较低 (500℃) 时, 采用掺氢工艺能明显改善薄膜的质量, 这可以从曲线 1 和 1' 的对比看出. 500℃ 掺氢样品 (曲线 1') 出现了明显的室温激子峰而 500℃ 无氢样品 (曲线 1) 没有激子峰, 说明了氢的作用非常明显. 因为氢原子在 GaAs 薄膜中为间隙原子, 移动速率大, 而且能以正、负离子两种形态出现, 很少被晶格元素所俘获. 当氢和许多电活性杂质及一些缺陷共存时, 氢通过与杂质和缺陷间的电荷转移 (补偿) 产生相互作用形成各种电中性的复合体, 从而钝化杂质和缺陷的电活性, 增加激子的库仑能; 氢还可以形成 H-O 复合体, 钝化由于氧化而引入的点缺陷. 氢的这些钝化作用, 增加了激子的结合能 E_{ex} , 使 500℃ 掺氢薄膜能在室温下 ($E_{ex} > 26$ meV) 出现激子峰 (曲线 1'), 而 GaAs 块材在室温下 ($E_{ex} = 4$ meV) 是难以出现激子峰的. 还发现曲线 1' 与曲线 3 十分相似, 这意味着在光的性质如光的吸收等方面, 低温 (500℃) 掺氢方法可以达到高温 (570℃) 不掺氢方法的效果. 这样的效果, 表明低温掺氢工艺在半导体器件制备上有着重要的实用意义, 如避免高

温对器件的损害和降低成本.

随着温度升高至 520℃, GaAs 晶格趋于完善, 但氢的作用依然存在. 这可以从曲线 2 和 2' 的对比看出, 曲线 2' 的激子峰略比 2 的明显.

当温度到达 570℃ 时, 因为部分氢离子还原为氢气溢出, 氢的钝化作用减弱; 同时, GaAs 中的 As 也开始溢出, 非化学计量配比引起的缺陷增加, 因此激子峰相对变弱. 这可以从曲线 3 和 3' 的对比看出. 可见高温掺氢意义不大, 或者反而有害.

值得注意的是, 本文所有样品的光学吸收边约在 385 nm 附近, 与 GaAs 块材吸收边约 870 nm 相比, 均有明显的蓝移, 蓝移量 ΔE_g 约 1.8 eV, 这是量子限域效应的缘故. 根据量子力学以有效质量模型推出的吸收边蓝移量理论公式^[13]

$$\Delta E_g = (h^2 / 8\mu R^2) - (1.8 e^2 / \epsilon R)$$

式中 h 为普朗克常量, R 为 GaAs 纳米晶团内晶粒的半径, e 为电子电量, ϵ 为 GaAs 的介电常量, 约化质量 $\mu \approx 0.067 m_0$, m_0 为电子的静止质量, 计算出薄膜晶粒半径 R 约为 2 nm, 由于 R 远小于 GaAs 块材的有效玻尔半径 (约 13 nm), 因此 GaAs 薄膜的载流子受到很强的量子限域效应作用.

2.4 荧光光谱实验

图 4 是 GaAs 薄膜的室温光致荧光 (PL) 光谱. 1, 2, 3 表示衬底温度分别为 500℃、520℃ 和 570℃ 的无氢样品对应的 PL 谱. 1', 2', 3' 表示衬底温度分别为 500℃、520℃ 和 570℃ 的掺氢样品对应的 PL 谱.

当衬底温度为 500℃ 时, 比较图 4(a) 中样品 1 和 1', 可见氢钝化前后薄膜的 PL 强度变化很大. 无氢样品 1 的光致荧光弱, 而且最强为 469 nm (2.65 eV) 附近的发射, 该发射有可能来源于缺陷能级到价带的电子跃迁. 而掺氢样品 1' 虽然仍存在有 469 nm (2.65 eV) 附近的发射, 但它基本能得到抑制, 光致荧光主发射出现在 365 nm (3.4 eV) 附近, 峰强比无氢样品 1 增加两倍以上, 是很强的带隙发射, 说明了氢的钝化作用非常明显, 正是由于氢钝化了 GaAs 纳米晶内电活性杂质及缺陷, 减少了缺陷对光致载流子的俘获, 从而使带隙光致发光得到增强.

随着衬底温度升高到 520℃, 如图 4(b) 中样品 2 和 2', 其光致荧光达到最强, 特别是样品 2' 在波长 365 nm 左右的带隙光致发光峰比 1' 和 2 以及其他样品的 PL 峰增强数倍. 说明 520℃ 的衬底温度接近制备样品的最佳温度, 在该温度下掺氢 GaAs 薄膜生长最完善. 当衬底温度高达 570℃ 时, 如图 4(c), PL 谱强度大幅下降, 而且掺氢薄膜 3' 的 PL 谱强度反而比无氢薄膜 3 弱, 表明在衬底高温时必须

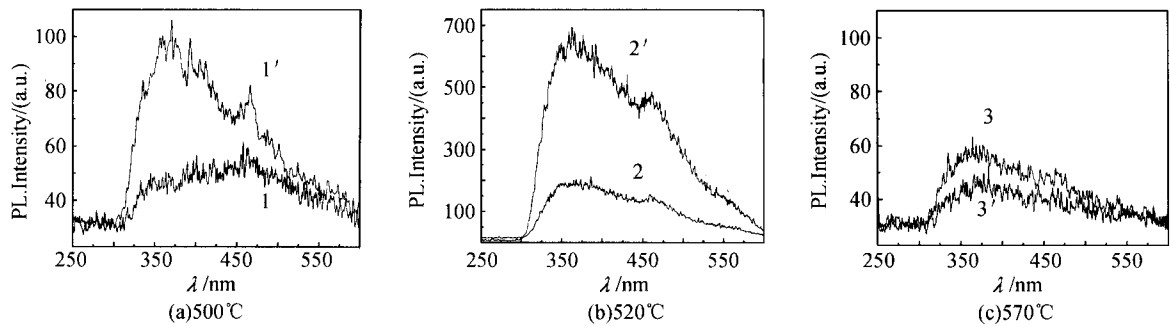


图 4 GaAs 薄膜的光致发光谱

Fig. 4 PL spectra of the GaAs thin films

考虑薄膜中氢和砷的溢出而引起的缺陷,可见,衬底温度是制备 GaAs 薄膜的决定性条件,薄膜的生长关键依赖于衬底温度。

再比较谱线 1', 3, 3', 低温(500°C)掺氢薄膜 1' 的 PL 谱峰比高温(570°C)无氢薄膜 3 和掺氢薄膜 3' 更强,说明只有在适当的衬底温度区间(500°C ~ 520°C)掺氢,氢对薄膜生长能起到很好的辅助作用。

以上 PL 谱实验结果均与吸收光谱实验结果一一对应,充分证明了本文在吸收光谱分析中提出的氢钝化机理。

3 结论

采用射频磁控溅射与沉积气氛掺氢相结合的方法成功制备出高质量 GaAs 多晶态纳米薄膜。XRD 谱揭示了薄膜 GaAs 的相结构呈面心立方闪锌矿结构。AFM 图展示了掺氢或较高温度下制备的 GaAs 薄膜的晶团尺寸较大,微观表面较为粗糙。由于量子限域效应很强,所有样品光学吸收边蓝移,蓝移量约达 1.8 eV。衬底温度 500°C 掺氢薄膜和高于 520°C 薄膜的吸收光谱中出现了明显的室温激子峰,500°C 和 520°C 的掺氢薄膜的带隙光致荧光发光得到很大增强,说明了:1) 520°C 的衬底温度是制备样品的最佳温度;2) 在 500°C ~ 520°C 的衬底温度下,氢对 GaAs 纳米晶内的缺陷有很明显的钝化作用。

因此,取衬底温度为 500°C ~ 520°C,在等离子体溅射沉积过程中将适量氢掺入 GaAs 纳米薄膜内,可以明显提高 GaAs 纳米薄膜的质量。

参考文献

- 李文兵,赵国忠,王福合,等. 半导体超晶格子带间跃迁光吸收理论研究. 光子学报,2006,**35**(1):61~64
Li W B, Zhao G Z, Wang F H, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2006,**35**(1):61~64
- 刘翠红. 柱形量子点中的三阶极化率. 光子学报,2005,**34**(11):1740~1744
Liu C H. *Acta Photonica Sinica*, 2005,**34**(11):1740~1744

- Erlacher A, Ullrich B. All-optical digitizing of laser transmission through thin-film GaAs on glass. *Semicond Sci Technol*, 2004,**19**:L9~L12
- 胡水龙,徐旭明,于天宝. 量子阱单滤波多通道开关. 光子学报,2004,**33**(8):1104~1106
Hu S L, Xu X M, Yu T B. *Acta Photonica Sinica*, 2004,**33**(8):1104~1106
- Le Ru E C, Siverns P D, Murray R. Luminescence enhancement from hydrogen-passivated self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2000,**77**(16):2446~2448
- Kanemitsu Y, Tanaka H, Kushida T, et al. Luminescence properties of GaAs nanocrystals fabricated by sequential ion implantation. *Luminescence*, 2000,**87-89**:432~434
- 王海龙,朱海军,宁东,等. 原子氢辅助分子束外延生长对 GaAs 材料性能的改善. 红外与毫米波学报,2000,**19**(1):191~193
Wang H L, Zhu H J, Ning D, et al. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2000,**19**(1):191~193
- Ip K, Overberg M E, Heo Y W, et al. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO. *Applied Physics Letters*, 2003,**82**(3):385~387
- Naoki Ohashi, Takamasa Ishigaki, Nobuhiro Okada, et al. Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO. *Applied Physics Letters*, 2002,**80**(16):2869~2871
- Michihiro Sano, Kazuhiro Miyamoto, Hiroyuki Kato, et al. Role of hydrogen in molecular beam epitaxy of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 2004,**95**(10):5527~5531
- Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim. Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 2003,**82**(18):3026~3028
- Ip K, Overberg M E, Heo Y W, et al. Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO. *Applied Physics Letters*, 2002,**81**(21):3996~3998
- Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites; The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 1984,**80**(9):4403~4409

Hydrogen Passivation Effect on GaAs Thin Films

Zhu Huiqun¹, Ding Ruiqin¹, Hu Yi²

¹ *Institute of Thin Films and Nano-materials, Wuyi University, Jiangmen, Guangdong 529020*

² *Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632*

Received date: 2006-03-23

Abstract 13~20 nm monolayer high quality GaAs thin films have been deposited by radio frequency (RF) magnetron sputtering technique in the atmosphere with hydrogen. The effect of hydrogen passivation on the micro-structure and optical properties of GaAs films was reported. The GaAs thin films were studied by X-ray diffraction, atomic force microscope pattern, absorption and photoluminescence (PL) spectrum. Experimental results show that the GaAs thin films have fcc zinc-blende structure, larger the granular size and more coarseness morphology, when the substrate temperature is at 500°C~520°C with hydrogen or at 520°C without hydrogen, a clear exciton hump and blue shift phenomenon were observed in the absorption spectra as well as a stronger peak were found in the PL spectra. These results indicate that hydrogen has passivation effect on GaAs thin films significantly.

Keywords RF magnetron sputtering; GaAs film; Hydrogen passivation; Exciton hump; PL spectrum



Zhu Huiqun was born in 1965 in Guangdong Province. She graduated from Department of physics of Guang Zhou University and obtained the Bachelor's Degree. Now she is studying at Zhong Shan University for Master's Degree. Her research interests are nanometer materials and semiconductor device.