

半导体薄膜 光谱学

薛晨阳 张文栋 等 编著



科学出版社
www.sciencep.com

半导体薄膜光谱学

薛晨阳 张文栋 等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

光谱技术是研究半导体薄膜材料表面特性、界面特性与成膜质量的重要工具。本书主要介绍了半导体薄膜光谱学的理论基础和实验基础知识,从实验原理、实验装置、实验结果分析等方面详细介绍了拉曼光谱、光致发光和光调制反射几种实验方法,并结合一系列实验结果,具体分析了CuGaSe₂薄膜的结构特性与光学特性,使读者能够全面、系统地了解半导体薄膜光谱技术的测试方法和分析方法。

本书内容新颖,深入浅出,有助于高年级本科生、研究生和科研人员在半导体薄膜光谱学学习研究中掌握基本原理和方法。本书可作为教学和科研的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

半导体薄膜光谱学/薛晨阳、张文栋等编著。—北京:科学出版社,2008
ISBN 978-7-03-022352-4

I. 半… II. ①薛… ②张… III. 半导体膜:薄膜-光谱学-研究
IV. TN304.805.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 090783 号

责任编辑:张 静 王飞龙/责任校对:郑金红
责任印制:赵德静/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)
2008 年 4 月第一次印刷 印张: 14 1/4
印数: 1—2 000 字数: 268 000

定价: 42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新蕾〉)

前 言

随着半导体与微电子高科技产业的迅速发展,薄膜科学和技术越来越受到重视.薄膜的研究和开发为微电子学、光电子学、磁电子学等新兴交叉学科的发展提供了材料基础,开发高质量薄膜的生长工艺、研究有关薄膜的组成、晶体结构和物理性能成为发展这些新学科的重要组成部分.而对先进材料充分而细致的测试是研究先进薄膜材料过程中的必由之路,研究先进的测试方法,对先进半导体材料研究及半导体产业的发展有重要的推动作用.

光谱学作为测试材料的主要方法,具有无损性、灵敏性、方便与外界扰动(温度、压力)相耦合等优点.本书介绍了光谱学的理论和实验的基础知识,从实验原理、实验装置、实验结果分析等方面详细介绍了拉曼光谱、光致发光和光调制反射几种实验方法,并结合一系列实验结果,具体分析了 CuGaSe_2 薄膜的特性(能级结构、温度特性等),使读者能够全面系统地了解光谱学这种测试方法.

本书详细介绍了光谱学的理论基础和实验基础,结合作者的一系列实验结果,系统地分析了拉曼光谱散射、光致发光、光调制反射等光谱学测试方法,并讨论了如何通过这些方法研究半导体薄膜的材料特性.全书分为6章:第1章介绍半导体薄膜及其生长方法;第2章介绍电磁辐射;第3章介绍光谱学主要仪器;第4章介绍光学表征方法;第5章介绍 CuGaSe_2 薄膜结构和光学特性研究;第6章介绍拉曼光谱的扩展应用.

本书论述详实,语言深入浅出,结合作者的科研工作,给出了光谱学在先进半导体薄膜测试的具体实例,大部分研究成果都已发表在*Journal of Physics Apply*, *Thin Solid Films*, *Journal of Raman Spectroscopy*等期刊上,并被多次引用.

本书结合作者一系列的实验结果进行分析,注重光谱学的实践和应用,着眼于提高读者的实验能力和分析能力.它可以作为凝聚态物理、材料科学和有关薄膜科学技术的专业的研究生教材,也可以作为有关专业高年级大学生的教学参考书,对于从事薄膜研制和生产的专业人员也有参考价值.

本书第1章、第5章由薛晨阳、张文栋编写;第2章由杨玉华编写;第3章由闫树斌编写;第4章由徐宏妍编写.第6章由菅傲群编写.研究生杜文龙和刘毅在资料搜集、整理及校对等方面做了大量工作.本书第6章的相关研究得到国家“863”项目和国家自然科学基金支持(50535030, 50730009),作者在此表示衷心的感谢.同时对本书所引用的论文、图表和书籍的作者致以深切的谢意.

由于作者水平有限,如有缺漏在所难免.恳请读者不吝赐教.

作 者

2008年3月

目 录

前言

第 1 章 半导体薄膜及其生长方法	1
1.1 半导体薄膜概述.....	1
1.2 半导体薄膜生长方法.....	2
1.2.1 化学气相传输法.....	2
1.2.2 金属有机物化学气相沉积法.....	3
1.2.3 分子束外延法.....	4
1.2.4 外延 CuGaSe ₂ 生长过程举例.....	6
参考文献.....	9
第 2 章 电磁辐射理论	11
2.1 电磁波的麦克斯韦理论.....	11
2.2 介电函数.....	14
2.2.1 光学常数和 Kramers-Kronig 关系.....	15
2.2.2 由实验决定的介电函数.....	18
2.3 可见光和近可见光光谱学.....	20
2.3.1 光吸收的量子解释.....	21
2.3.2 半导体激发态的光吸收.....	22
2.3.3 局部态跃迁的吸收.....	27
2.3.4 局部态吸收的理论描述.....	30
参考文献.....	34
第 3 章 光谱学主要仪器	36
3.1 光源.....	36
3.1.1 黑体辐射和气体放电灯.....	36
3.1.2 光谱灯和谱线的形状.....	38
3.1.3 同步加速辐射.....	41
3.1.4 激光辐射源.....	47
3.2 光学器件.....	63
3.2.1 光学基础器件.....	63
3.2.2 分光仪和光谱仪.....	68
3.2.3 干涉仪.....	74

3.3 电磁辐射的检测	80
3.3.1 信号与噪声	80
3.3.2 光电倍增管	81
3.3.3 光电探测器	84
参考文献	90
第 4 章 光学表征方法	92
4.1 拉曼光谱和显微拉曼光谱	95
4.1.1 拉曼散射原理	95
4.1.2 拉曼张量和选择定则	97
4.1.3 温度效应	99
4.1.4 拉曼光谱对应变的表征	102
4.1.5 拉曼光谱和微拉曼光谱的实验装置	103
4.2 光致发光光谱	105
4.2.1 半导体对光的吸收	105
4.2.2 光致发光光谱	107
4.2.3 半导体材料的光致发光	108
4.2.4 激变光致发光光谱和变化激励源光致发光光谱	111
4.2.5 光致发光光谱的实验装置	112
4.3 调制光反射光谱	112
4.3.1 调制光谱和电介质函数	112
4.3.2 Franz-Keldysh 效应	114
4.3.3 低场极限下的光反射光谱	117
4.3.4 光反射光谱的应力特征	117
4.3.5 调制光反射光谱的实验装置	120
4.4 各向异性反射光谱	121
4.4.1 偏振光椭圆光谱和各向异性反射光谱	121
4.4.2 各向异性反射光谱仪的实验装置	123
4.4.3 各向异性反射光谱的应用	125
参考文献	126
第 5 章 CuGaSe₂ 薄膜结构中的光学特性研究	129
5.1 拉曼光谱实验与分析	129
5.1.1 CuGaSe ₂ 薄膜的晶格振动	129
5.1.2 随组分变化的拉曼模	139
5.1.3 拉曼模的温度特性	146

5.1.4 富 Cu 的 CuGaSe_2 薄膜的定位效应	150
5.2 CuGaSe_2 样品的光致发光光谱分析	155
5.2.1 富 Cu CuGaSe_2 样品	156
5.2.2 富 Ga CuGaSe_2 样品	165
5.3 调制光发射光谱的应用	167
5.3.1 均匀组分 CuGaSe_2 调制光反射光谱	168
5.3.2 随成分变化的调制光反射光谱	171
5.3.3 调制光反射光谱的温度特性	176
5.4 反射各向异性光谱实验与分析	180
5.4.1 GaAs 反射各向异性光谱	180
5.4.2 CuGaSe_2 反射各向异性	181
5.4.3 RAS 和 PR 光谱的比较	185
参考文献	186
第 6 章 拉曼光谱的扩展应用	192
6.1 拉曼光谱在 MEMS 器件应力测试方面的应用	192
6.1.1 MEMS 器件残余应力测试	192
6.1.2 MEMS 器件动态应力测试	202
6.2 远程拉曼光谱仪在深空探测中的应用	208
参考文献	211
附录 1 基本物理常量和单位换算表	213
附录 2 专有名词英汉对照	215

第 1 章 半导体薄膜及其生长方法

1.1 半导体薄膜概述

薄膜的历史已有 1000 多年了, 薄膜科学与技术学科的形成还是近 30 年来的事情. 时至今日, 薄膜材料已是材料科学领域中的一个重要分支, 涉及物理、化学、电子学、冶金学等学科, 在国防、通信、航空、航天、电子工业等方面, 有着十分广泛的应用.

薄膜材料大致分为电学薄膜、光学薄膜、有机分子薄膜、装饰膜、包装膜等, 本书主要介绍半导体薄膜材料. 半导体薄膜材料具有以下特点: 可以在衬底上形成薄膜材料^[1]; 容易实现大面积化, 而且不受形状的限制; 制备工艺简单, 造价低廉; 有优异的光学和电学性能.

近年来, 薄膜技术得到很大的发展, 各种新的成膜方法不断涌现, 特别是以等离子体反应方法为代表的新技术得到发展, 制膜质量也得到大大改善. 传统的镀膜已从单一的真空蒸镀发展到包括蒸镀、离子镀、溅射镀膜、化学气相沉积、PCVD、MOCVD、分子束外延^[2]、液相生长、微波法及 MWECD 法等在内的成膜技术; 包括离子刻蚀、反应离子刻蚀、离子注入和离子束混合改性等在内的微细加工技术; 以及薄膜沉积过程检测控制、薄膜检测、薄膜应用在内的内容十分丰富的薄膜技术, 并逐渐成为一门高新技术产业.

薄膜技术与薄膜材料属于交叉学科, 它的发展涉及几乎所有前沿学科, 它的应用与推广已渗透到各个学科以及应用技术的领域. 至今, 薄膜技术与薄膜材料已涉及电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空航天、核工业等各个领域. 不同专业的科学工作者, 不同行业的技术人员已经或正在打破学科的界限, 开展薄膜技术与薄膜材料的研究开发工作.

现今薄膜技术与薄膜材料所涉及的理论基础, 无论从广度和深度上都远不同于十余年前, 除涉及真空技术与材料科学之外, 还有气体放电、等离子体物理、离子溅射、表面科学、薄膜生长理论、半导体物理、电磁理论、光电子学、固体物理等范围十分广泛的学科领域. 随着科学技术的发展, 各种特殊用途对薄膜技术与薄膜材料提出了各种各样的要求. 从尺寸上讲, 厚度从几纳米到几十微米, 长度从纳米、微米级 (如超大规模集成电路的图形宽度) 到成千上万米 (如磁带). 有的要求样品表面尺寸稳定, 有的要求严格控制厚度; 从成分讲, 有金属、合金、非金属、半导体、化合物、陶瓷、塑料. 有些对纯度、合金的配比和化合物的组分比有严格的要

求。从膜的结构讲,有多晶的、单晶的、非晶态的、纳米晶的、超晶格的、多层膜的、按特定方向取向的、外延生长的;从表面形貌讲,有的对表面凹凸有极高的要求,如光导膜表面要控制在小于 1nm 之内。同时,有的还要求膜层和基体的结合十分牢固,膜层质量高等。为了满足这些要求,利用整体大块的材料,采用常规工艺显然是不可能的,用一般的非真空技术也是不现实的。实际上,真空薄膜沉积过程可以看成是原子量级的铸造工艺,干法刻蚀可以看成是原子量级的表面加工工艺,离子注入、离子束混合等可以看成是发生在近表面层的原子量级的材料改性工艺。显然,要满足上述复杂而严格的要求,非取此而不能求其他。

在我国,薄膜行业已具有相当的规模。目前直接或间接从事薄膜科学与工程技术的工程技术人员、科技工作者人数很多,跨越机械、电子、能源、材料、信息、航空航天等各个行业,而且这支队伍正在迅速扩大。目前在许多高校都开设有“薄膜科学与技术”方面的课程,加强高水平人才的培养。在膜系开发、工艺研究、设备研制、检测与机理研究等方面都取得了可喜的成绩。相信在不远的将来,中国将会成为薄膜科学与技术领域研究和开发的大国。

1.2 半导体薄膜生长方法

1.2.1 化学气相传输法

化学气相传输法 (CVT) 是 1971 年由 Schafer 提出的一种制备方法,主要应用于新化合物合成、单晶生长和化合物的提纯。反应管的温度高的一端装有反应物 A,在抽成真空并充以气相传输剂 B 后,物质 A 和 B 互相反应,生成气态化合物 AB,将化合物 AB 传输到反应管温度低的一端,将会分解成原来的物质 A 与 B,物质 A 在低温下沉积,物质 B 仍为气态。这种方法对设备的主要要求是加热炉必须具有温度梯度,也就是说,加热炉要为气态化合物 AB 的分解以及物质 A 的沉积提供必需的温度环境。

图 1.1 中实验用 AlCl_3 经真空升华纯化获得。将纯度为 98% 的分析纯无水 AlCl_3 与适量的镁屑混合,装入一端密封的石英管中,石英管抽真空后,放入恒温炉中,装有 AlCl_3 与适量镁屑的一端温度控制在 $160\sim 180^\circ\text{C}$,另一端以水冷却。 AlCl_3

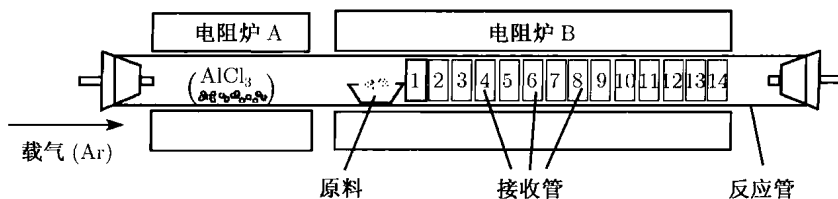


图 1.1 稀土混合精矿的 CVT 实验装置图

因而升华纯化。

1.2.2 金属有机物化学气相沉积法 (MOCVD 法)

MOCVD 法是用氢气把有机物蒸气和气态非金属氢化物送入反应室, 然后利用热能来分解化合物, 其原理与利用硅烷 (SiH_4) 热分解得到硅外延生长的技术相同。因此作为含有化合物半导体元素的原料化合物必须满足以下条件:

- (1) 在常温下较稳定且容易处理。
- (2) 反应生成的副产物不应妨碍晶体生长, 不应污染生长层。
- (3) 为适应气相生长, 在室温附近应具有适当的蒸气压 ($\geq 133.322\text{Pa}$)。

MOCVD 系统和一般气相外延生长一样, 分为卧式和立式两种。加热方式有高频感应加热和辐射加热。根据反应室的工作压力可以分为常压 MOCVD(AP-MOCVD) 和低压 MOCVD(LP-MOCVD)。MOCVD 系统主要包括气体处理系统、反应室和尾气处理系统。

气体处理系统的功能是向反应室输送各种反应剂, 并精确控制其浓度、送入时间和顺序以及流过反应室的总气体流速等, 改变生长特定成分与结构的外延层。

反应室是原材料在衬底上进行外延生长的地方, 它对外延层厚度、组分的均匀性、异质结的结果及梯度、本底杂质浓度以及外延膜产量有极大的影响。一般反应室的要求是: ① 不要形成气体湍流, 保持层流状态; ② 基座本身不要有温度梯度; ③ 尽可能减少残留效应。通常反应室由石英玻璃制成, 近年也有部分或者全部由不锈钢制成的工业型反应器。由于 MOCVD 使用的原材料大多数是容易自燃及有毒的, 因此在反应室排出的尾气中含有大量有毒和危险物质, 在向大气排放前必须经过处理。常用的去掉有毒气体的方法有: 利用物理吸附作用的活性炭过滤器; 利用化学反应吸收毒气的干式或湿式过滤器, 以及通过热分解或燃烧使毒气转化为粉尘再过滤的方法; 也可将它们组合起来使用。

目前, MOCVD 法已成为多用途的生长技术, 日益受到人们的广泛重视。它具有下列显著特点。

(1) 可以合成组分按任意比例组成的人工合成材料, 形成厚度精确控制到原子级的薄膜, 从而又可以制成各种薄膜结构型材料, 如量子阱、超晶格材料。从理论上讲, 有机物能同元素周期表上的全部元素, 包括金属和非金属元素化合物, 形成有机化合物, 而反应产物除合成的材料外均为挥发性气体。因此, 可以通过精确控制各种气体的流量来控制外延层的成分、导电类型、载流子浓度、厚度等特性, 从而生长薄到零点几纳米到几纳米的薄层和多层结构。

(2) 可制成大面积均匀薄膜, 是典型的容易产业化的技术。例如, 超大面积太阳能电池和电致发光显示板等。

(3) 纯净的材料生长技术, 不使用液体容器及低温生长的气相反应, 使得污染

源减到了最少,而且有机源特有的提纯技术使得 MOCVD 技术比采用其他半导体材料技术生长的材料纯度提高了 1 个数量级。

(4) 低气压外延生长是 MOCVD 技术中很有特色的技术,低气压外延生长提高了生长薄层的控制精度,能减少外延掺杂;有希望在重掺 Te 衬底上进行窄过度层的外延生长,能减少外延生长过程的存储效应和过度效应,从而获得衬底-外延层界面杂质分布更陡的外延层;低压下,减少某些气象中的化学反应,便于生长 InP、GaInAsP 等含 In 组分的化合物外延层。

MOCVD 法的重要缺陷是缺乏实时原位监测生长过程的技术。最近提出的用表面吸收谱来实现原位监测的技术,虽然由于设备昂贵,还不能广泛应用,但它已为 MOCVD 发展垫定了基础。

1.2.3 分子束外延法

分子束外延法 (MBE 法) 主要是一种可以在原子尺度上精确控制外延厚度、掺杂和界面平整度的超薄层薄膜制备技术,它推动了以半导体超薄层结构材料为基础的新一代半导体科学技术的发展。分子束外延技术常被用来生长异质结化合物生长的 GaAlAs、InGaAs、GaAsP、GaSbAs 等薄膜。分子束外延技术制备的半导体超晶格和量子阱材料也是近十几年来半导体物理学和材料科学中的一个重大突破。这种完全由人工合成的新结构显示了天然晶体中所不存在的许多新现象和技术上的重要性。因此,分子束外延技术目前在固态微波器件、光电器件、超大规模集成电路、光通信和制备超晶格结构新材料及纳米材料等领域有着广泛的应用。

图 1.2 与图 1.3 所示为中科院沈阳科仪中心生产的 MBE 分子束外延设备。此设备具有目前较先进的装片室和生长室两室结构。工作时,装片室的压强为 10^{-4} Pa 左右,生长室的压强由材料生长所需的真空度和现有设备的能力决定,一般为 10^{-9} Pa 左右。由于有装片室,生长室可不与外界直接接触,受外界污染的程度大大减小,同

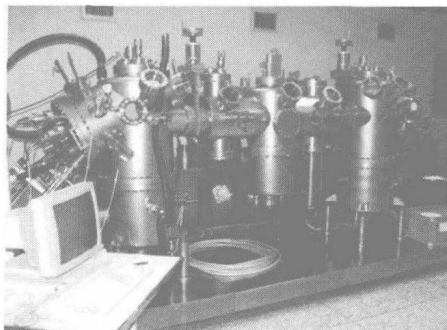


图 1.2 分子束外延设备

时, 抽真空所用的时间也减少了. 生长室内装有原位表面处理、分析测试及控制装置, 可现场实时分析、测量材料的性质和生长状况, 从而可实时控制材料的生长, 为生长高质量的外延材料创造了有利条件.

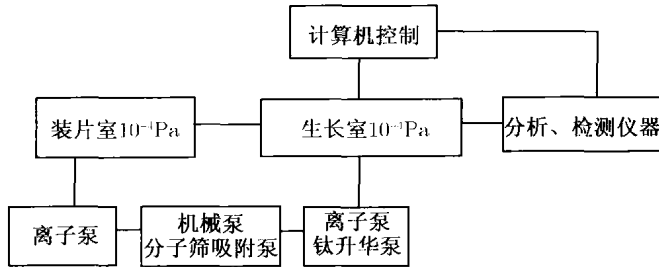


图 1.3 MBE 设备结构框图

分子束外延设备应用于研究和确定晶体生长机理及开展表面物理研究, 并可生长各种半导体材料. 可精确控制外延薄膜的厚度、成分和掺杂浓度, 外延生长时可做原位分析与检测, 实现原子尺度的外延生长.

所谓“外延”就是在一定的单晶体材料衬底上, 沿着衬底的某个指数晶面向外延伸生长一层单晶薄膜. 外延单晶薄膜在纯度和性能上有可能比单晶体材料有明显的改善, 而且用外延术可以制造很难用其他方法制造的大面积或特殊材料的单晶薄膜. 此外, 外延单晶工艺可以把材料和器件制造工艺统一安排, 有利于提高器件的成品率和稳定性, 并为研制新的电子器件提供了新的途径. 近 30 年来发展了多种外延薄膜的制备技术, 主要有气相外延、液相外延和分子束外延.

MBE 的生长是按照动力学方式进行的. 从分子束喷射出的分子到达衬底表面时, 由于受到表面力场的作用而被吸附于衬底表面, 经过在表面上的迁移、再排列等若干动力学过程, 最后在适当的位置上释放出气化热, 形成晶核或嫁接到晶格结点上, 形成外延薄膜. 但是也有可能因其能量大而重新返回到气相中. 因此, 在一定的温度下, 吸附与解吸处于动态平衡. 当分子到达衬底的速率 (分子到达率) 小于衬底温度下的再蒸发速率时, 衬底上就得不到外延沉积, 只有分子到达率大于再蒸发速率时才会有沉积.

MBE 生长过程是在非热平衡条件下完成的, 受基片的动力学制约, 具有如下特点.

(1) MBE 系统的真空高达 10^{-8} Pa, 系统内残余分子数目要小得多, 从喷射炉射出的分子在到达衬底前与残余分子的碰撞概率基本上可以忽略不计. 因此, 外延薄膜受污染的机会比较小, 外延薄膜生长速率可以控制得足够低, 这样不仅有利于获得原子级厚度和平整度的外延膜, 而且可以精确控制厚度.

(2) MBE 的衬底温度一般比 VPE 和 LPE 的衬底温度低, 因此降低了界面上

热膨胀引起的晶格失配效应和衬底杂质向外延层中的扩散. 所以 MBE 外延层界面清晰, 可以形成界面处突变的超精细结构.

(3) 可以根据需要在喷射室内安放多个喷射炉, 分别调制各个组分的分子束流, 可同时精确控制生长层的厚度、组分和掺杂分布. 因此采用 MBE 再结合适当的控制技术, 可生长二维和三维图形结构的薄膜或者器件.

(4) MBE 生长是一个动力学过程, 可以用来生长按照普通热平衡生长方法难以生长的薄膜.

(5) MBE 是在超高真空环境中进行的, 而且衬底和分子束源相隔较远, 因此可用多种表面分析仪器实时观察生长面上的成分、结晶结构和生长过程, 进行生长机制的研究和实现实时监控和测试.

1.2.4 外延 CuGaSe₂ 生长过程举例

外延 CuGaSe₂ 层通过金属有机物气相淀积 (MOVPE) 方法生长在 GaAs (001) 衬底上, 采用卧式石英反应堆 (AIX 200 SC), 从图 1.4 可以看到. 原料采用 CpCuCNtB [C₅H₅CuCNC(CH₃)₃]、TEGa [Ga(C₂H₅)₃] 和 DTBSe ([(CH₃)₃C]₂Se), 以氢气为载气将这些原料送入反应炉. 在 570 °C 的衬底温度和 50mPa 的反应压力下这些分子将被分解. 金属 Cu、Ga 和 Se 将沉积到衬底上, 从而生成 CuGaSe₂ 薄膜, 与此同时, 剩余的有机物被排出炉外.

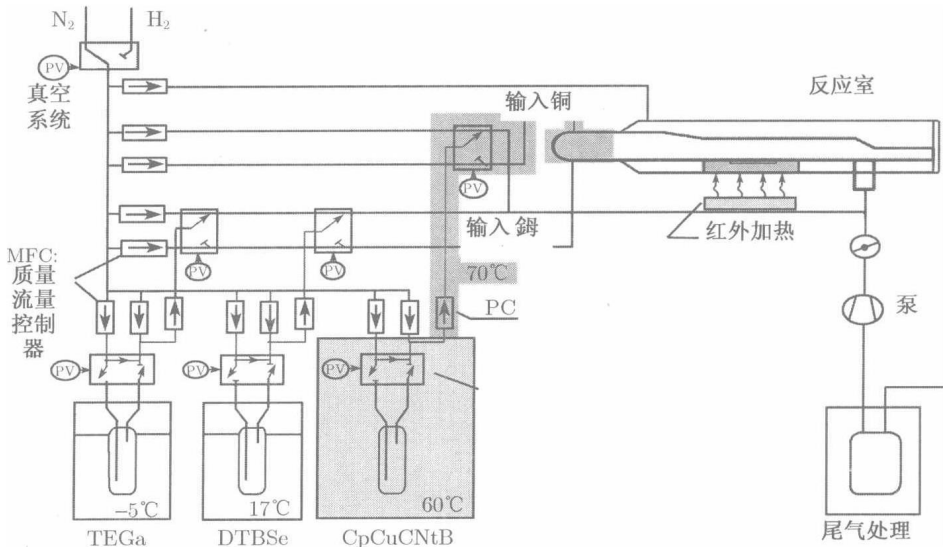


图 1.4 金属有机物化学气相淀积法生长 Cu_xGa_ySe₂ 层的示意图

MOVPE 方法可以通过改变通入气体的物质的量比来精确控制薄膜成分. 为

了得到不同化学成分 $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ 外延层, 可以选择两种方式: 第一, 在一系列的 MOVPE 实验中, 使通入气体 CpCuCNtB/TEGa ($p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$) 的物质的量比值不同, 并伴有过量 DTBSe (p_{VI}), 同时 $p_{\text{VI}}/(p_{\text{I}} + p_{\text{III}})$ 值保持不变^[3]. 这种薄膜生长实验适合于在转炉中进行. 第二, 不使用转炉, 反应气体以固定的 $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ 和 $P_{\text{VI}}/(p_{\text{I}} + p_{\text{III}})$ 值从入气口通入炉内, 样品倾斜放置于炉内, 这样放置的原因是为了减少气相淀积过程中 Cu 的损耗.

最终外延层的化学成分由 EDX 决定. 在以不同的 $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ 值生长的 $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ 外延层, 固体中的摩尔分数 x/y 与气体中的分压比 $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ 的线性相关已经发现. 本文给出了在三元黄铜矿相衬底上生长的外延层的 $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ 的比值 (x/y). 实际上, 对于 $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] > 1$, 在与近化学当量三元 CuGaSe_2 相分离的 Cu_xSe 中, 会产生准均匀组分的三元 CuGaSe_2 相和 Cu_xSe 相.

针对晶格匹配, 选取 GaAs 做衬底材料. CuGaSe_2 外延层和 GaAs 衬底的结构和热性质的比较结果见表 1.1. 本测试结果中, 衬底采用 Zn 掺杂的 GaAs (001), 其中载流子浓度 $p = (1 \sim 8) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 迁移率 $\mu = 90 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ ^[5].

表 1.1 CuGaSe_2 和 GaAs 的晶格常数 a 和 c , 以及线性热膨胀系数 α_a 和 α_c ^[4]

材料	晶体结构	a/nm	c/nm	$\alpha_a \times 10^{-6}/\text{K}$	$\alpha_c \times 10^{-6}/\text{K}$
CuGaSe_2	四方晶系	0.5614	1.1022	13.1	5.2
GaAs	立方晶系	0.5653	$c = a$	6.8	$\alpha_c = \alpha_a$

通过在 GaAs(001) 上异质外延生长, 采用电子通道花样分析技术 (ECP) 和 X 射线衍射技术 (XRD) 证实: 黄铜矿相 CuGaSe_2 层严格按照 GaAs 衬底的 c 轴方向生长^[4]. 通过对 MOVPE 法制作的 CuGaSe_2 层的 XRD 测试数据, 如图 1.5

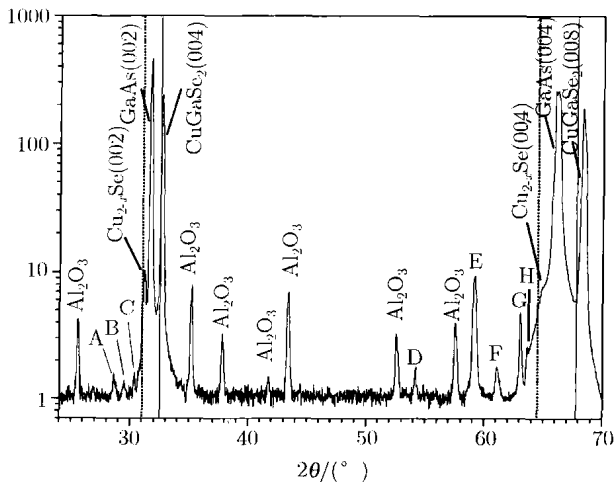


图 1.5 MOVPE 法在 GaAs (001) 上生长的 CuGaSe_2 层的 XRD 衍射图^[6]

所示: ① 生长的 CuGaSe_2 层的晶向与 GaAs 一致; ② 二级微晶向由富 Cu 层表面生成; 在 $2\theta = 31^\circ$ 和 $2\theta = 64.5^\circ$ 位置处的 XRD 峰值分别与立方晶系 Cu_{2-x}Se ($0.1 < x < 0.4$) 的 (002) 和 (004) 反射峰相对应。

此外, 通过不同成分的 CuGaSe_2 样品的 SEM 图看到 (图 1.6), 富 Ga 样品依照 Ga 的含量显示出结构上的改变, 同时, 富 Cu 样品由覆盖在表面的 CuGaSe_2 和 Cu_xSe 片状微晶组成 (按照过量 Cu 的量显示不同的密度)。

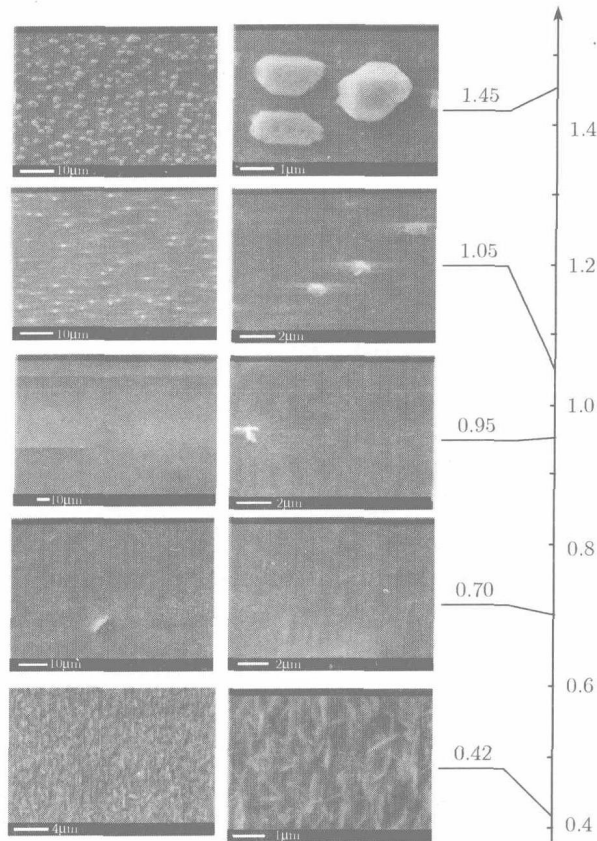


图 1.6 MOVPE 法制备 $\text{Cu}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜的 SEM 图

坐标表示 $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ 的比例

在透射电子衍射图像研究中发现, 除了 MOPVE 法生长 CuGaSe_2 外延层的黄铜矿类, CuPt 或者 CuAu 类^[4] 都没有发现. 金属相位混合效应^[7] 显示了在黄铜矿结构中进行半导体合成按照 $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ 型化合物 (CuInS_2 、 CuInSe_2 和 CuGaSe_2), 作为一种不同规则结构的共存体. 然而这也是一种理论上的预测, 类似 CuAu 相存在于 CuGaSe_2 中的概率不比 CuInS_2 或者 CuInSe_2 中少。

用物理气相沉积系统 (PVD) 方法制备 CuGaSe_2 薄膜采用两个热扩散管内充满 Cu 和 Ga. Se 通过坩埚蒸发, Se 流量通过适应监视控制器来控制原料的量. 蒸发腔的基底压力低于 10^{-6}mbar ^①, 在生长过程中压力会低于 $5 \times 10^{-6}\text{mbar}$. 一个 10kW 的卤素加热系统用来快速加热倾斜的钠钙玻璃 (SLG) 基底. 为了制备均匀的薄膜, 基底托盘是旋转的. 16 个均匀的面积 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的样品以同样的沉积过程制备. CuGaSe_2 膜沉积在 SLG/Mo 上作为太阳能电池板, 沉积在无涂覆层的 SLG 上作为光电检测仪.

样品的 $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ 由高精度波长散射 X 射线荧光分析 (XRF) 决定.

采用 PVD 方法生长 CuGaSe_2 薄膜的 XRD 测试数据如图 1.7 所示. 从图中的几个峰值看出, 该薄膜包含无定相微晶.

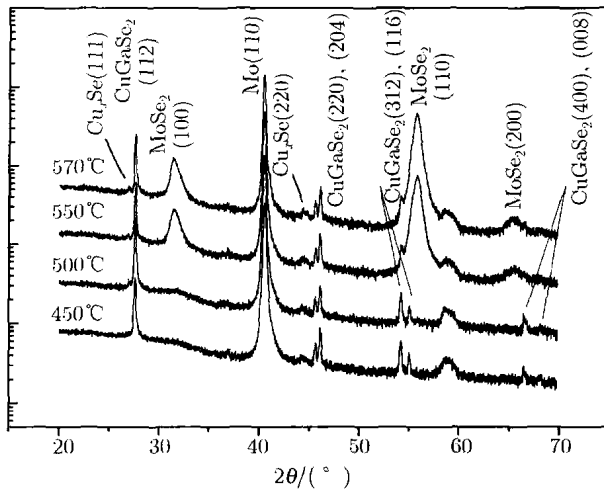


图 1.7 不同温度下在 SLG 衬底上采用 PVD 方法加工的 CuGaSe_2 薄膜的 XRD 光谱图^[5]

参考文献

- [1] Haji L, Joubert P. Mode of growth and microstructure of polycrystalline silicon obtained by solid-phase crystallization of an amorphous silicon film. *J Appl Phys*, 1994, 75:3944
- [2] 张喜田, 肖芝燕, 张伟力等. 高质量纳米 ZnO 薄膜的光致发光特性研究. *物理学报*, 2003, 52: 740
- [3] Bauknecht A, Siebentritt S, Albert J, Lux-Steiner M Ch. Radiative recombination via intrinsic defects in $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4391
- [4] Bauknecht A. Ph D thesis. Berlin: Freie Universität, 1999: 147
- [5] Fiedeler U. Ph D thesis. Berlin: Freie Universität, 2002: 86

① 1 bar= 10^5Pa , 下同.

-
- [6] Mikkelsen J C, Jr and Boyce J B. Extended-X-ray-absorption-fine-structure study of $\text{Ga}_{2/3}\text{Se}$ polymorphs and $\text{GaAs-Ga}_{2/3}\text{Se}$ solid solutions. *Phys Rev B*, 1981, 24: 5999
- [7] Furthmüller J, Hahn P H, Fuchs F, et al. Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects. *Phys Rev B*, 2005, 72: 205106