

热壁外延 ZnSe/GaAs 薄膜生长机理的研究*

王杰 李喆深 蔡群 陆春明 沈军 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海, 200433)

1990年12月25日收到。1991年4月9日修改定稿

本文用四极质谱(QMS)、X射线光电子谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)等手段, 对单源热壁外延(HWB) ZnSe/GaAs 薄膜的生长机理作了一些研究。这些研究主要包括 ZnSe 源的蒸发情况以及在不同衬底温度条件下, 外延薄膜的化学配比状态。

PACC: 6855, 6110, 0780

一、引言

热壁外延技术^[1]是外延生长 II-VI 族化合物半导体薄膜的一种手段, 但由于不能在生长同时对蒸气束的成份、强度以及淀积到基片上的薄膜结构、组份进行测试, 因而对此技术缺乏较为详细的研究。

本文从研究 ZnSe 源蒸发状态着手, 试图对蒸发过程、蒸气束强度比等问题进行一些探讨, 并首次报道在不同衬底温度条件下, 单一源热壁外延所长薄膜的化学配比状态。

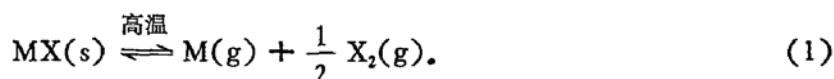
二、ZnSe 源蒸发状况研究

多晶块状 ZnSe 源材料被放入超高真空系统中加热, 温度从室温逐渐上升到 700℃。在此过程中, 用四极质谱分别检测 Zn^+ 、 Se^+ 、 Se_2^+ 以及 $(ZnSe)^+$ 。图 1 是源在 625℃ 时所测的谱图。实验所用仪器是南京分析仪器厂生产的 SZ-001A 型四极质谱仪。仪器测量范围 0—200 原子质量单位, 最小可检分压强 $P_{min} \leqslant 5 \times 10^{-12} Pa$, 实验时系统的本底真空度为 $2 \times 10^{-7} Pa$ 。

图 1 中有 Zn^+ 和 Se^+ 存在, 而没有 $(ZnSe)^+$ 和 Se_2^+ , 谱图中 Zn^+ 和 Se^+ 附近的小峰是 Zn 和 Se 的同位素峰; 在质量数 130—140 出现的峰群则是定标用的氩气峰。实际上, 当 ZnSe 源被加热至 200℃, 在 QMS 谱图上已测得 Zn^+ , 当温度上升至 500℃ 开始发现有 Se^+ 峰出现。但直到温度上升到 700℃, 始终未能探测到 $(ZnSe)^+$ 和 Se_2^+ 。 Zn 和 Se 元素的蒸气分压强同温度的关系如图 2 所示。

由于未探测到 $(ZnSe)^+$, 我们认为蒸发时 ZnSe 发生分解。但究竟分解成何种形式, Goldfinger^[2] 等人认为所有 II-VI 族化合物除了 HgSe 外均应分解成:

* 国家自然科学基金资助项目。



其中 M 为金属, 而 X 是硫属化合物, s 和 g 则分别表示固态和气态。如果式(1)是正确的, 在四极质谱图上应该能测到 Se_2^+ 信号, 但在整个蒸发温度范围内, 尤其当温度达到 700°C 时, Se_2^+ 信号已经非常强, 却仍未测到 Se_2^+ 信号, 这就使我们对式(1)的分解形式产生疑问。

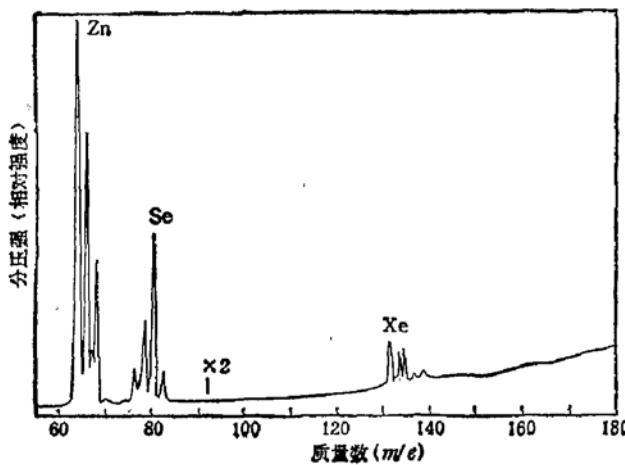


图 1 625°C ZnSe 源蒸气的 QMS 谱图

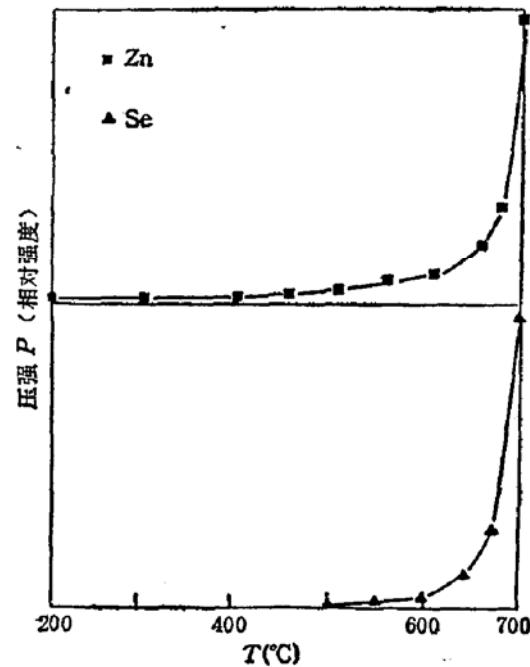
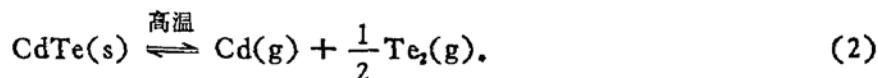


图 2 Zn 和 Se 蒸气压随温度的变化

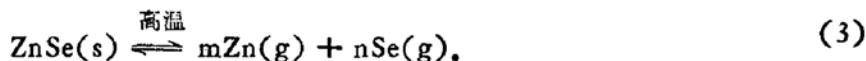
Humenberger^[3] 等人为了搞清热壁外延生长机理, 在一个半封闭的热壁管口放上一个四极探头, 加热管中的 CdTe, 检测管内蒸气成份, 发现管中存有 Cd^+ 、 Te^+ 和 Te_2^+ 。他们认为 CdTe 的分解形式仍如(1)式所示, 即:



出现 Te^+ 是由于四极探头在将气体电离过程中, 把 Te-Te 键打断的结果。这种推测似乎可以解释我们实验中出现 Se 原子的现象, 但其不能解释实验时没有 Se_2^+ 信号。就象在真空室中存在 O_2 , QMS 谱图在质量数 32(O_2^+) 和 16(O^+) 处能同时测到信号。尽管部份 O_2 分子被四极探头打碎成为 O 原子, 但还是有 O_2^+ 信号存在。 Se_2 分子比 O_2 分子结合的更牢固, 因此同 O_2^+ 相比, Se_2^+ 应该更容易测得。

再从分子生成热考虑这个问题, ZnSe 分子的生成热为 101 kcal/mol, Se_2 分子的生长热为 35 kcal/mol。因此 Se_2 分子比 ZnSe 分子更容易分解。既然已经证明在蒸气中不存在 ZnSe 分子, 那么在蒸气中也不应存在 Se_2 分子。

综上分析, 我们认为 ZnSe 的分解形式应该是:



在 Humenberger 实验中出现的 Te_2 分子, 可能是 CdTe 分解时, 热壁管中的 Te 气压较高, 两个 Te 原子碰撞后形成 Te_2 。我们的实验在超高真空中进行, Se 原子很少机

会碰撞形成 Se_2 分子，因此探测不到 Se_2^+ 信号。

三、AES、XPS 对薄膜化学配比研究

QMS 已经证实当 ZnSe 源材料被加热至高温时，蒸气中含有两种成份：Zn 和 Se。但 QMS 并没有确定蒸气中 Zn 和 Se 的含量比。同时，即使 Zn 和 Se 的含量比为 1:1，也并不能肯定 Zn 和 Se 以 1:1 淀积到衬底上，因而有必要做进一步研究。

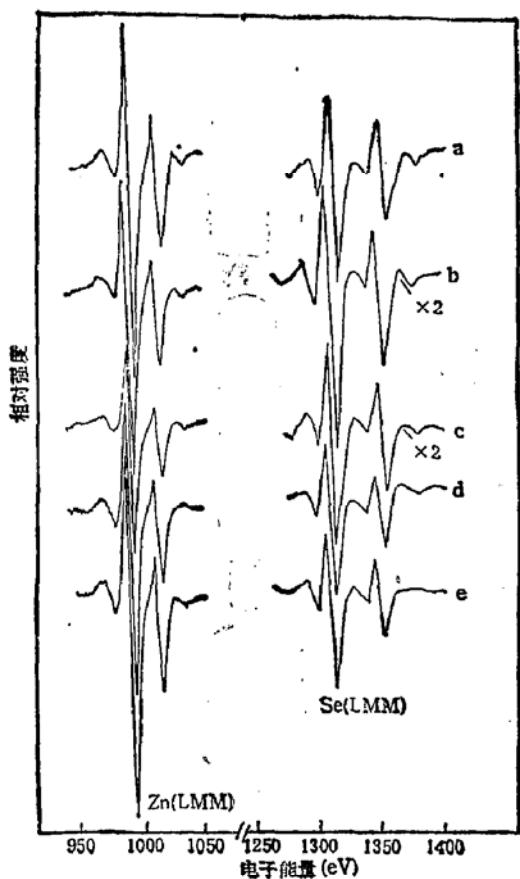


图 3 AES 谱图

实验在 ESCA-LAB 5 多功能电子能谱仪上进行。测谱前对样品先进行氩刻，直至在 AES 谱图上测不到杂质为止。由于氩刻有择优刻蚀问题，同时每台仪器的灵敏度因子又有差异，这样对定量分析会造成误差。为了减少这种误差，实验时先对一块标准的 ZnSe 样品进行类定标似的测量，然后在相同实验条件下进行其他样品测试。实验结果如图 3、4 所示。其中 a 为标准样品谱图，b 为块状经 700°C 高温处理后的 ZnSe 样品谱图，c、d、e 分别为衬底温度为 250°C、325°C、400°C 所长 ZnSe/GaAs 薄膜样品的谱线。实验数据如表 1 和 2 所示。a 是标准 ZnSe 样品，所以 a 样品中 $\text{Zn}:\text{Se} = 1:1$ 。而样品 b，表 1 中 b 样品 K_b 值和表 2 中 K'_b 值均略高于标准值，这似乎说明 b 样品表面富 Zn；如果如此，则在 b 样品表面会产生单质 Zn 岛，而单质 Zn 蒸发温度远远低于 ZnSe，因而当温度高达 700°C 时，ZnSe 已经大量被蒸发出来，此时在 ZnSe 样品表面不会存在单质 Zn。同时 b 样品的 K_b 值和 K'_b 值同标准值之差也在实验误差范围内，从而可认为经 700°C 高温处理后，ZnSe 体材料表面 $\text{Zn}:\text{Se} = 1:1$ ，即 Zn 束和 Se 束以 1:1 从 ZnSe 源中蒸发出来，式(3)中 m、n 均为 1。

对 C 样品的数据，表 1 中样品 C 的 K_b 值大于标准值，但表 2 中样品 C 的 K'_b 值却小于标准值，并且它们同标准值之差也在实验合理误差之内，故样品 C 中 $\text{Zn}:\text{Se} = 1:1$ 。样品 d、e 出现同样情况。这样我们得出结论：在衬底温度 250—400°C 范围内，尽管 ZnSe 源受热分解，但用单一源 HWE 方法外延的 ZnSe/GaAs 薄膜符合化学配比。

Yao^[4] 等人用 MBE 法在 GaAs 上生长 ZnSe 和 ZnTe 薄膜，他们提出一个极为简单但又引起争议的模型：一切 II(VI) 族束中的原子与表面 VI(II) 族原子之间的碰撞均会形成 II-VI 族化合物键，而一切 II(VI) 族束上的原子与表面 II(VI) 族原子的碰撞都会使人射原子立刻脱附。我们的实验结果支持了他们的模型。

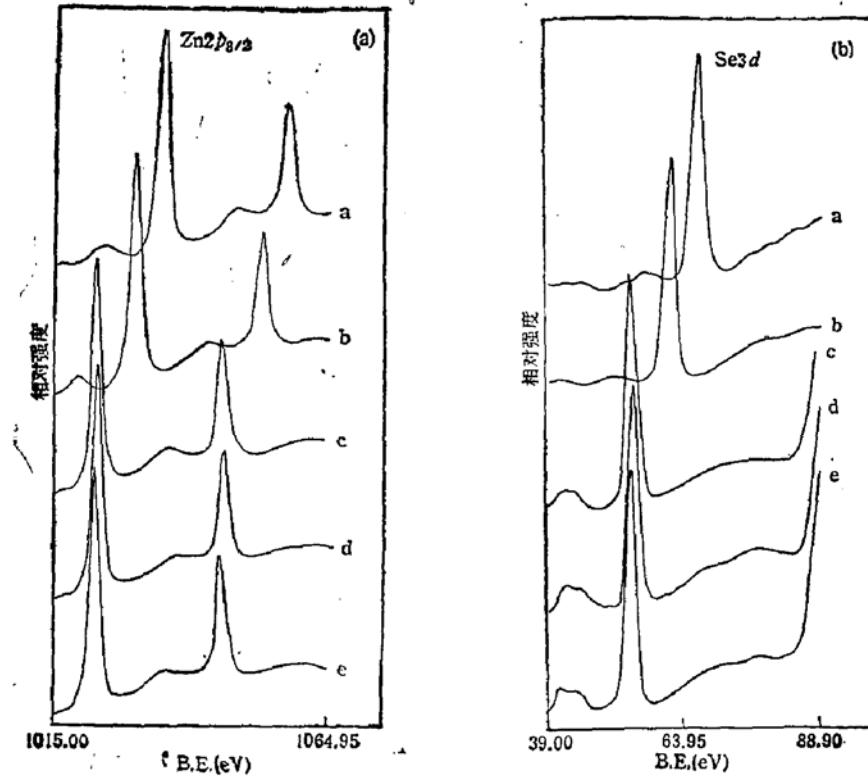
图 4(a) Zn $2p$ XPS 谱图图 4(b) Se $3d$ XPS 谱图

表 1 AES 实验数据

编 号	Zn 峰高 H_{Zn}	Se 峰高 H_{Se}	$K = H_{Zn} : H_{Se}$	$\Delta = \frac{(K_s - K)}{(K_s + K)} \%$
a	14.70	7.60	1.93	/
b	12.19	5.54	2.20	(-) 6.54%
c	8.58	4.26	2.01	(-) 2.03%
d	12.27	6.43	1.91	(+) 0.50%
e	15.15	6.55	2.31	(-) 8.96%

表 2 XPS 实验数据

编 号	Zn 峰面积 A_{Zn}	Se 峰面积 A_{Se}	$K' = A_{Zn} : A_{Se}$	$\Delta' = \frac{(K'_s - K')}{(K'_s + K')} \%$
a	2430.81	84.54	28.45	/
b	1573.37	53.79	29.34	(-) 1.55%
c	1508.41	52.58	25.85	(+) 4.77%
d	2025.74	78.37	26.688	(-) 0.42%
e	3770.33	137.96	27.33	(+) 2.00%

根据 b 样品数据的结论: ZnSe 源材料应以 Zn 束和 Se 束压强比为 1:1 状态从源中蒸发出来。但由于四极质谱对 Zn $^{+}$ 和 Se $^{+}$ 的探测灵敏度不同, 因此造成 200°C 已测得 Zn $^{+}$ 而在 500°C 才测到 Se $^{+}$ 的结果; 而图 2 中 Zn 和 Se 蒸气压随温度变化曲线基本一致这一结果, 又证实了对样品 b 数据所得出的结论。

图 4(a)、图 4(b) 中, 样品 a、b、c、d、e 的峰位均朝结合能大的方向移动。这是由带电效应所致。在做 XPS AES 实验时, 样品表面常会带有电荷, ZnSe 材料是半绝缘的, 这些电荷便聚积在样品表面。电荷的多少同样品的厚度、样品同金属样品架接触面积大小以及 XPS、AES 实验先后次序等有关。样品越厚, 它同样品架接触面积越小, 聚积其上的电荷越不易转移掉, 带电效应越明显, 因而测得的峰位朝结合能大的方向移动越厉害。样品 a、b 均为体材料, 其厚度远远大于样品 c、d 和 e, 所以样品 a、b 峰位移动大于样品 c、d 和 e。而样品 a、b 峰位移动的大小实际上是随机的, 如果样品 a 同金属样品架接触面积比样品 b 小, 则出现如图 4(a)、(b) 的结果, 反之则可能样品 b 的峰位移动比样品 a 大。仔细观察图 3, 也可发现 AES 谱图中样品的峰位有移动, 只是实验时先测 AES 谱, 此时电荷聚积较少, 所以峰位移动不明显。由于峰位移动对其组份比的计算影响不大, 故在此不作详细讨论。

四、结 论

用单一源热壁外延法生长 ZnSe/GaAs 薄膜时, 源在蒸发时发生分解, 分解成 Zn 和 Se 元素; 但这种分解在很宽的衬底温度范围内, 并不影响薄膜的化学配比。

参 考 文 献

- [1] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, 49(1), 3(1978).
- [2] P. Goldfinger, M. Jeuehomme, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2851(1963).
- [3] J. Humenberger, H. Sitter, *Journal of Crys. Growth*, 72(1), 80(1985).
- [4] T. Yao, Y. Miyoshi, Y. Makita, S. Meakawa; *Japan J. Appl. Phys.*, 16(2), 369(1977).
- [5] 杨玉琨; 物理, 19(8), 494(1990).
- [6] 王杰等; 真空科学与技术, 10(4), 240(1990).
- [7] 劳浦东, 姚文华, 王杰等; 半导体学报 12(7), 387(1991).

Growth Mechanism Study of Hot Wall Epitaxy ZnSe/GaAs Films

Wang Jie, Li Zheshen, Cai Qun, Lu Chunming, Shen Jun and Wang Xun

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract

The ZnSe/GaAs films were grown by hot wall epitaxy. The mechanism of growth is studied by QMS, AES and XPS. It is found that the source of ZnSe crack into Zn and Se atoms at high temperature, but Znse/GaAs films are still stoichiometric.

PACC: 6855, 6110, 0780