

衬底温度对热壁外延 ZnSe 薄膜质量的影响

吕宏强 王杰 沈军 刘咏 王迅
复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

王昌平 王建宝 李晨
复旦大学物理系, 上海 200433

沈孝良
复旦大学分析测试中心, 上海 200433
1991 年 7 月 8 日收到

用热壁外延法在不同衬底温度条件下生长一系列 ZnSe 薄膜, 并通过 X 射线衍射、喇曼散射以及光致发光技术对 ZnSe 薄膜质量作了研究. 实验结果表明, 随着衬底温度下降, ZnSe 薄膜质量逐渐变差; 当衬底温度低于 300°C 时, (100) ZnSe 薄膜中有 (111) 孪晶出现; 但同时发现衬底温度大于 375°C 时, 衬底 Ga 原子对 ZnSe 外延层扩散严重.

PACC: 6855; 8115G; 6110; 7830; 7855

ZnSe 作为宽禁带的 II-VI 族化合物半导体, 在蓝光波段的光电器件上有很大的应用潜力. 但这种潜力是与能否获得高质量的 ZnSe 单晶材料紧密联系着的.

外延技术是获得高质量半导体薄膜的重要手段. 其中衬底温度又是一个关键性的因素. 不同的衬底温度直接影响形成薄膜的原子在衬底上的粘附系数, 生成物在衬底表面的反应机理, 生成物的化学配比, 晶格完整性以及生长速率等等. 所以研究衬底温度对 ZnSe 外延生长的影响是非常重要的. 这方面在分子束外延技术中已有比较详尽的研究^[1-3], 但关于热壁外延中衬底温度作用的研究依然很少^[4]. 作为依靠在准热平衡状态下生长高质量薄膜的热壁外延技术^[5], 不同衬底温度将直接影响到体系对热平衡状态的偏离程度, 偏离越大, 热壁外延的优点就丧失得越多. 为此, 用自制的热壁外延设备在不同衬底温度下生长一系列 ZnSe 薄膜, 并通过 X 射线衍射、喇曼散射、光致发光技术对不同衬底温度下所生长薄膜的晶格完整性、杂质、位错等情况作比较详细的对比研究.

实验用纯度为 6N 的 ZnSe 多晶粉末作为源材料, 衬底选用半绝缘 (100) GaAs 材料. 为了得到清洁的 GaAs 表面, 衬底先在分析纯的无水乙醇中作超声清洗, 然后放入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$ 的溶液中腐蚀 10s, 再在 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ 的溶液中漂洗 1s, 用去离子水反复冲洗. 衬底放入生长室后, 再在 10^{-4}Pa 真空度下加热至 650°C 处理 15min 以除去表面的氧化层.

生长过程中真空度保持在 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 壁温度和源温度都固定在 750°C, 改变衬底

温度从 250°C 至 400°C, 每次生长 4h, 得到一系列以衬底温度为参数的 ZnSe 外延薄膜, 具体实验设备和实验过程见文献[6].

X 射线衍射技术是了解薄膜结晶质量最常规的方法. 图 1 为 ZnSe 薄膜的 X 射线衍射谱. 当衬底温度高于 275°C 时, 图谱中仅在 $2\theta = 32.0^\circ, 66.5^\circ, 109.5^\circ$ 处有衍射峰存在, 分别对应于 ZnSe 或 GaAs 的 (200), (400), (600) 晶面的衍射峰. 对最强的 (400) 峰细分辨测量发现此峰实际上是由彼此间隔很小的三个峰组成, 如图 2 所示, 其中峰 1 为 ZnSe (400) 晶面对 $\text{CuK}\alpha_1$ 线的衍射峰, 峰 2 为 ZnSe (400) $\text{CuK}\alpha_2$ 和衬底 GaAs (400) $\text{CuK}\alpha_1$ 衍射混合峰, 峰 3 为 GaAs (400) $\text{CuK}\alpha_2$ 的衍射峰. (600) 衍射峰也给出与 (400) 峰相似的三峰结构. 由于谱中只存在与 ZnSe ($h00$) 晶面有关的衍射峰, 表明衬底温度高于 275°C 时生长得到的 ZnSe 薄膜很可能为 ($h00$) 单晶薄膜; 为了证实这一点, 对这种条件下生长的样品作低能电子衍射 (LEED) 实验, 在样品表面不同点均得到清晰一致的 LEED 照片, 如图 3 所示, 这说明外延生长的确得到 ZnSe 单晶薄膜. 当衬底温度降至 275°C 时, 如图 1 所示, 发现除了与 ZnSe ($h00$) 晶面有关峰外, 在 ZnSe (111) 衍射峰位置也有一小峰存在, 表明当衬底温度低于 275°C 时外延得到的 ZnSe ($h00$) 薄膜中有少量 (111) 孪晶存在. Hingerl 等人^[4] 在用双源 (Zn 源和 Se 源) 热壁外延方法在 GaAs (100) 衬底上生长 ZnSe 也遇到相似结果. Hingerl 解释为由于衬底温度低, Se 容易淀积到 GaAs (100) 热处理后的富 Ga 表面, 从而反应生成 Ga_2Se_3 , 在表面形成一种六角结构, 使接下去的外延生长易在 $\langle 111 \rangle$ 方向进行. 但在喇曼散射谱中没有发现与 Ga_2Se_3 模式有关的峰, 何况, 不仅是用 GaAs, 而且用 Ge, Si 等材料作衬底的 ZnSe 外延生长中, 都发现在低衬底温度有 $\langle 111 \rangle$ 孪晶出现. 所以可以认为 $\langle 111 \rangle$ 孪晶出现主要是由于衬底温度下降, 使人射到表面的原子在表面的扩散长度减小, 其中一部份原子没能够扩散到表面自由能最小位置成键, 这部份原子将偏离 $\langle 100 \rangle$ 晶向而沿着面密度更大晶向堆积起来, 由于 (111) 晶面是密堆积晶面, 所以 $\langle 111 \rangle$ 孪晶首先出现.

X 射线衍射峰的半峰宽 (FWHM) 是反映薄膜结晶质量的一个重要参数. 根据衍射理论, 薄膜结晶越好, 各种缺陷、位错、杂质越少, 则衍射峰的 FWHM 越小. 对于结晶质量, 有一近似公式 $D = k\lambda / (B \cos \theta)$ ^[7], 其中 D 为微晶尺度, B 为半峰宽, θ 为布喇格角,

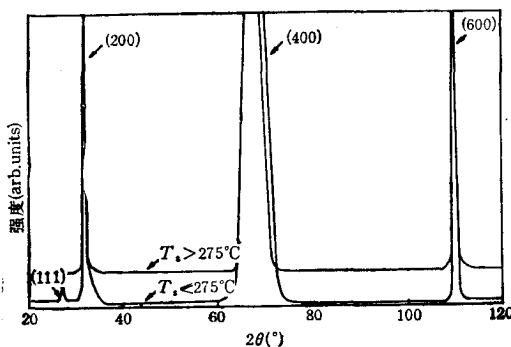


图 1 ZnSe/GaAs X 射线衍射谱

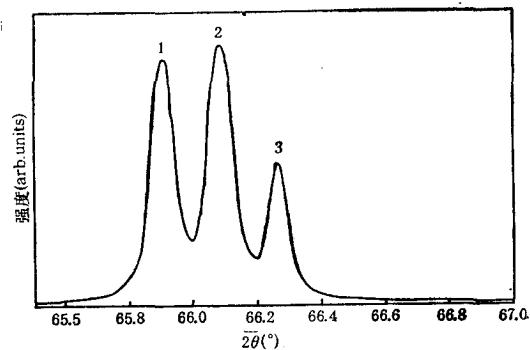


图 2 ZnSe/GaAs (400) X 射线衍射峰
 $T_s = 375^\circ\text{C}$



图3 ZnSe 外延薄膜的 LEED 图
 $T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$; $V_p = 76\text{eV}$

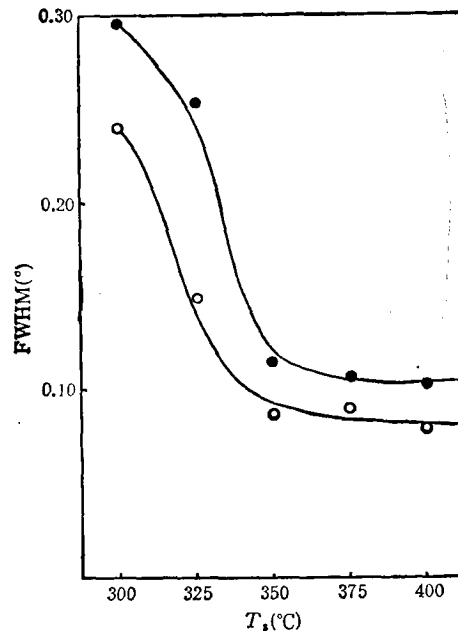


图4 不同衬底温度生长的 ZnSe 薄膜 X 射线
 (400), (600) $\text{CuK}\alpha_1$ 衍射峰半峰宽 \circ 为 ZnSe
 (400); \bullet 为 ZnSe (600)

λ 为 X 射线波长, k 为常数。由公式可知, 半峰宽越小, 微晶尺寸就越大, 结晶质量就越好。图 4 为不同衬底温度生长的样品 (400), (600) $\text{CuK}\alpha_1$ 衍射峰的 FWHM。由图 4 可见, 衬底温度 300°C 时所长样品的 FWHM 最大, 表明这时生长得到的薄膜质量最差。随着衬底温度的升高, 衍射峰的 FWHM 迅速减小, 当衬底温度超过 350°C 时, FWHM 趋于稳定。这时 ZnSe (400) 的 FWHM 都小于 0.09° , 而 Wright 等人^[8]用金属有机化学汽相外延 (MOCVD) 生长的 ZnSe (400) 衍射峰半宽约有 0.1° , 这表明衬底温度较高条件下 ($\geq 350^\circ\text{C}$) 热壁外延技术完全可以制备出结晶质量优良的 ZnSe 薄膜。总之, 从 X 射线衍射中得出: 衬底温度高于 350°C 时, 薄膜单晶质量好; 随着衬底温度下降, 薄膜结晶质量逐渐变差; 当衬底温度低于 300°C , ZnSe (400) 外延薄膜中开始有 $\langle 111 \rangle$ 孪晶出现。

喇曼光谱主要是通过光子与声子的相互作用来获得晶体内部结构的信息。图 5 为 ZnSe 薄膜的喇曼散射谱。谱中位于 253cm^{-1} 的锐峰对应于 ZnSe 薄膜喇曼散射的纵向光学声子模 (LO), 位于 204 和 140cm^{-1} 的小峰分别为 ZnSe 横向光学声子散射峰 (TO) 和 ZnSe 二级散射模 (TO-TA)^[9]。根据 Loudon 理论计算^[10], 具有闪锌矿结构的 ZnSe 材料对 (100) 晶面的喇曼散射, 一级散射模只允许有 LO 峰, 而 TO 峰根据对称性是被禁戒的。谱中 TO 峰的出现是由于杂质、缺陷等因素破坏了晶体内部对称性引起的解禁。因此谱中 TO 峰与 LO 峰的相对强弱是反映 ZnSe 内部质量的重要参数。从图 6 可见, 衬底温度越高时, LO 峰与 TO 峰强度比很大, 表明这时 TO 峰很弱。随着衬底

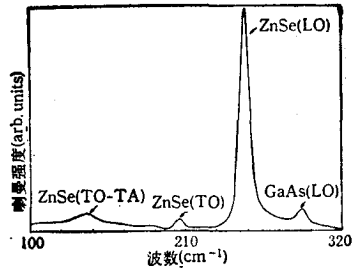


图5 ZnSe/GaAs 喇曼散射谱
 $T_s = 400^\circ\text{C}$

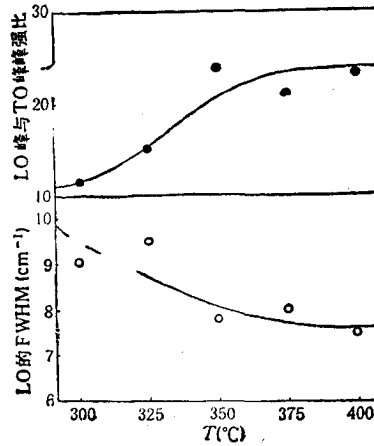


图6 不同衬底温度下生长的 ZnSe 薄膜喇曼谱中 LO 峰的半峰宽及 LO 峰与 TO 峰峰强比

温度下降, TO 峰逐渐增强,表明此时薄膜内部缺陷增多,晶格完整性变差。当衬底温度低于 300°C 时,薄膜中已经出现 $\langle 111 \rangle$ 晶向孪晶,原先规律不再适用。

根据文献[11],对于完整晶体,声子相干长度为无穷大,这时喇曼峰的峰宽为它的本征宽度。但如果晶体中有位错、杂质等破坏晶格完整性因素存在,声子的相干长度则变成有限,声子寿命减小;同时光学声子动量 $k = 0$ 的限制被解除,引起 LO 峰峰形增宽并有低能尾出现。在我们这一系列样品中没有发现 LO 峰低能尾,但峰形随着衬底温度的降低而增宽,与 X 射线衍射实验结果一致,如图 6 所示。当衬底温度大于 350°C 时,所长样品的喇曼半峰宽基本不变,扣除仪器本身分辨率,发现此时样品实际半峰宽约为 7cm^{-1} ,而 Matsumoto 等人^[12]用分子束外延生长的 ZnSe 薄膜,其实际半峰宽与本文结果相近。这又一次说明了衬底温度较高时用热壁外延能得到成晶优良的 ZnSe 薄膜。

光致发光 (PL) 是通过材料受激发光的方法来研究材料成晶质量、纯度、杂质成份等。本文 ZnSe 的 PL 谱是采用高压汞灯为激发光源,样品放在液氮温度 (77K) 测量得到的。从实验结果看,在衬底温度较高 ($\geq 350^\circ\text{C}$) 的三块样品的 PL 谱近带边发光位置 (约 445nm), 都有一小峰存在,如图 7 所示。根据其能量可以断定是自由激子发光 (EX), 由于自由激子发光和晶体质量密切相关, ZnSe 外延层结晶完整性越高,那么在光激发下晶体中单位体积内自由激子数目就越多,自由激子发光就越强,所以高衬底温度下自由激子发光峰的存在又一次证实,热壁外延中较高衬底温度对获得高质量 ZnSe 薄膜的重要性。在比自由激子发光能量稍低的位置还存在一个峰,其波长为 446.6nm , 这峰一般认为是施主束缚激子发光 (DX), 在生长的所有样品谱中都可以发现这个峰,估计在高衬底温度时,其施主原子很可能是来自衬底的 Ga 原子。在 ZnSe 的 PL 谱中 450 至 480nm 范围内还可以发现一些峰存在,如图 8 所示。衬底温度为 400°C 时在 466nm 波长有一很强很宽的峰,这峰是由于施主受主对复合发光 (DAP) 产生的。很大的峰宽表明引起发光杂质原子不止一种,但根据文献[13]的结论可以认为,衬底 Ga 原子是主要

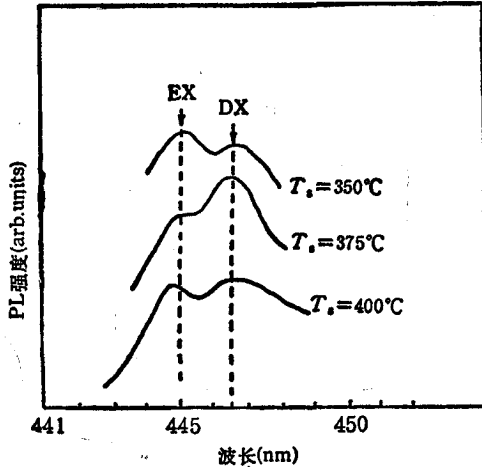


图7 ZnSe 光致发光谱

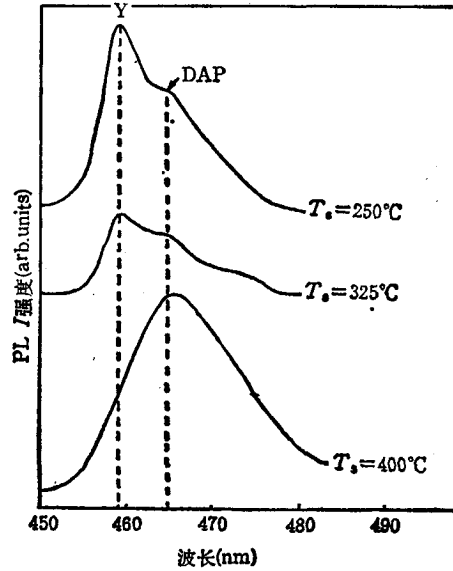


图8 ZnSe 光致发光谱

施主杂质原子。随着衬底温度下降,此峰强度逐渐变小,而在 459nm 又有一峰出现,并随衬底温度下降而迅速上升,在低衬底温度明显占主导地位。这峰产生是与锌空位 (V_{Zn}) 及其他晶体缺陷的发光机制有关。

从图 8 所示 PL 谱结果中可以得到以下结论: 衬底温度很高时样品有很强的 DAP 发光,表明衬底温度高($\geq 400^\circ\text{C}$)时,衬底原子及其他杂质对 ZnSe 外延层沾污逐渐变得严重,使薄膜纯度下降,而过多的杂质沾污必然会恶化样品的成晶质量及其光学、电学特性,所以过高提高衬底温度对薄膜质量也有不利影响。但衬底温度过低时与缺陷有关的 Y 峰的增强,表明这时 ZnSe 薄膜的质量也是不理想,所以衬底温度置于 350°C 附近比较合适。

上述三种测试手段从不同的角度对 ZnSe 薄膜质量作了研究,得到几乎相同的结果: 从总的趋势来看,衬底温度高生长的 ZnSe 成晶质量优于衬底温度低时生长的样品。对以上结果可作如下两方面解释: 1) 当衬底温度较高时,入射到衬底表面 Zn 和 Se 原子在表面扩散长度长,选位次数多,容易到达表面自由能最小位置成键。即使一部份原子没能在能量最低位置成键,这部份原子结合能较其他原子小,在高衬底温度下有较大的脱附概率,所以这部份原子很容易再蒸发,这时容易得到完整的晶格。随着衬底温度下降,表面原子的堆垛层错容易发生,使缺陷、位错逐渐增多,当衬底温度继续下降至一定程度便会出现孪晶。2) 根据 ZnSe 生长机理^[4],如果要生长符合化学计量比的 ZnSe 薄膜,蒸发源中锌蒸气压 P_{Zn} 要远大于硒蒸气压 P_{Se} ,但从我们以往对热壁管中锌分压和硒分压的测量中发现^[5],用 ZnSe 单源蒸发得到的蒸气中, P_{Zn} 和 P_{Se} 基本上相同。所以用单源 ZnSe 热壁外延生长 ZnSe 薄膜时,材料往往显示锌组分不足,这时会出现锌空位 V_{Zn} 。当衬底温度高时,在衬底上多余的硒容易再蒸发,从而减少 V_{Zn} 。并且当衬底温度低时, V_{Zn} 等缺陷容易聚集形成复合缺陷,如 V_{Zn} 和周围杂质 Ga 原子形成 V_{Zn} -Ga 络

合物, 这不光会影响薄膜结晶质量, 而且会恶化薄膜的电学、光学性质。所以适当提高衬底温度可优化薄膜质量。但并非衬底温度越高越好, 从实验结果看, 当衬底温度大于 350°C 后, ZnSe 微晶尺寸基本上不再增加, 更重要的是衬底温度过高会加重衬底原子对 ZnSe 外延层的扩散沾污^[12], 这在 400°C 的 PL 谱中已明显观察到; 而且, 由于与 GaAs 衬底有 0.27% 的晶格失配, 会在界面形成失配位错, 这些位错随着衬底温度的升高会加剧对外延层的扩散, 从而影响结晶完整性。

综上所述, 衬底温度置于 350°C 对热壁外延在 (100) GaAs 上生长 ZnSe 薄膜是最合适的。

- [1] Ziqiang Zhu *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **95**(1989), 529.
- [2] Ziqiang Zhu *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **96**(1989), 513.
- [3] Takafumi Yao, *J. Cryst. Growth*, **72**(1985), 31.
- [4] K. Hingerl and H. Sitter, *J. Cryst. Growth*, **101**(1990), 180.
- [5] A. Lopez Otero, *Thin Solid Film*, **49**(1978), 3.
- [6] 王杰、王迅等, *真空科学与技术*, **10**(4)(1990), 240.
- [7] Akio Kuroyanagi, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 5567.
- [8] P. J. Wright and B. Cockayne, *J. Cryst. Growth*, **59**(1982), 148.
- [9] A. Krost, Richter and D. R. T. Zahn, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(19) (1990), 5.
- [10] R. Loudon, *Adv. Phys.*, **13**(1964), 423.
- [11] Fred, H. Pollak, SPIE Vol. 452 Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology, (1983).
- [12] T. Matsumot *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1990), L576.
- [13] T. Muranoi, M. Furokoshi, *Thin Solid Film*, **86**(1981), 307.
- [14] 王季陶、刘明登, *半导体材料*, 高等教育出版社, 北京, (1990), 554 页。
- [15] 王杰等, *半导体学报*, **13**(1992), 90.

EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON ZnSe FILMS GROWN BY HOT WALL EPITAXY

LÜ HONG-QIANG WANG JIE SHEN JUN LIU YONG WANG XUN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433

WANG CHANG-PING WANG JIAN-BAO LI CHEN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

SHEN XIAO-LIANG

Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 8 July 1991)

ABSTRACT

In this paper, we report the results of the growth of a series of ZnSe films on (100) GaAs at different substrate temperatures by hot wall epitaxy. The quality of ZnSe films has been studied by X-ray diffraction, Raman scattering and photoluminescence. The results show that: 1) We have got (100)-oriented single crystal films, but the quality becomes worse when lowering the substrate temperature. When the substrate temperature is below 300°C there appears the (111)-oriented twins in the (100)ZnSe. 2) When the substrate temperature is 350°C, Ga atom diffusion from the substrate to the ZnSe epitaxial layer is serious.

PACC:6855; 8115G; 6110; 7830; 7855