

GaAs (100) 衬底上 ZnSe 薄膜的热壁束外延生长

毛 杰 吕宏强 刘 咏 王 迅

复旦大学物理系, 上海 200433

姚 文 华 沈 孝 良

复旦大学分析测试中心, 上海 200433

1991年11月11日收到

介绍热壁束外延法生长 ZnSe/GaAs 异质结工作。低能电子衍射和俄歇电子能谱对样品的原位检测表明, 用此方法可以在 GaAs (100) 衬底上外延得到单晶的 ZnSe (100) 薄膜。当外延生长速率大时, ZnSe 薄膜质量下降, 样品的 Raman 谱中出现 TO 模。X 射线衍射实验结果表明, 这种外延膜质量的退化主要是由于在 ZnSe (100) 薄膜体内存在 $\langle 111 \rangle$ 方向的晶核。

PACC: 6955; 6114H; 3220F

一、引 言

热壁束外延 (HWBE)^[1] 是一项新颖的外延生长技术。它同传统的热壁外延 (HWE)^[2,3] 相比, 主要有三个方面的改进; (1) 将 HWE 严格的闭口生长, 改为近似闭口生长, 衬底离管口有几毫米距离, 但这距离远小于管口的长度, 因此 HWBE 仍能基本上保持准热平衡生长条件。(2) 将 HWE 的高真空改进为超高真空, 生长环境的本底压强优于 1×10^{-7} Pa。(3) 在生长室中引进一些测试手段, 如: 俄歇电子能谱 (AES)、四极质谱 (QMS)、反射式高能电子衍射 (RHEED) 和低能电子衍射 (LEED), 可在外延生长同时对样品作原位检测。HWBE 特别适合生长大面积、高均匀性的 II-VI 族化合物薄膜。Humenberger 等人^[4] 在没有使用旋转样品架的情况下, 用此技术在 GaAs (100) 衬底上生长直径达 5.08 cm 的高质量单晶 CdZnTe 和 CdTe 薄膜。

本文报道用 HWBE 方法在 GaAs (100) 衬底上外延 ZnSe 单晶薄膜的工作, 着重讨论 ZnSe/GaAs 样品 Raman 谱图中 TO 峰的出现机理, 提出了不同于 Pagès 等人的观点。

1) J. Humenberger *et al.*, unpublished.

二、外 延 生 长

HWBE 生长系统与传统的 HWE 装置基本相同,热壁管内径为 8 mm,长度为 120 mm,生长时管口离衬底约有 3 mm 距离。真空系统用一台无油 400 l/s 的离子泵作主泵,以钛升华泵为辅泵,系统的本底真空度优于 5×10^{-8} Pa,生长时系统的真空度优于 5×10^{-6} Pa。生长室中配备有 Varian 公司生产的 LEED 装置,沈阳科学仪器厂生产的 AES 和南京分析仪器厂生产的 SZ-001A 型 QMS,其中 LEED, AES, QMS 和生长装置在同一水平面上。衬底固定在 Huntington 公司生产的多头样品架上,衬底与热壁管口之间装有挡板,生长过程中可以在不改变源温、壁温和衬底温度条件下,用挡板暂时停止生长,转动样品进行 AES, LEED 测试,测试结束后仍可恢复原来生长。

将 6N 的粉末状 ZnSe 材料作为源材料。衬底采用半绝缘的 GaAs(100) 单晶片子,在进真空室前, GaAs 首先分别用分析纯的乙醇和丙酮进行超声清洗,然后用氮气吹干后放入 $5\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 溶液中腐蚀,腐蚀后再用大量去离子水冲洗干净,最后再用氮气吹干后装进真空室。生长前 GaAs 衬底在超高真空条件下进行 600℃ 高温处理,处理时间约为 15 min。进行这样处理后,用 AES 和 LEED 检测 GaAs(100) 表面,在 AES 检测灵敏度之内没有发现 C, O 等杂质,见图 1; LEED 显示出衬底 GaAs(100) 有一个富 Ga 的 (4×1) 再构,如图 2(a) 所示。样品的生长条件如表 1 所示。

样品 A, B, C 有相同的 AES 结果,如图 1 所示。从图 1 中可以看到,薄膜样品除了有 Zn 和 Se 峰以外,没有其他杂质峰出现。HWBE 的主要优点之一是:生长时热壁管内的生长环境比管外更清洁;而生长时,整个系统又处于超高真空情况下,因此薄膜中杂质含量少是一个应有的结果。

图 2(b) 为 ZnSe 薄膜样品的 LEED 图样,尽管生长速率有所不同,但样品 A, B, C 生长结束后均有非常清晰的 $C(2 \times 2)$ 表面再构斑点。据我们所知,由于各种热壁法生长技术缺乏原位检测手段,到目前为止尚未见任何热壁法外延生长样

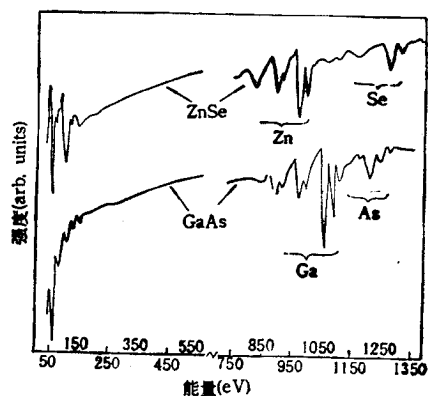
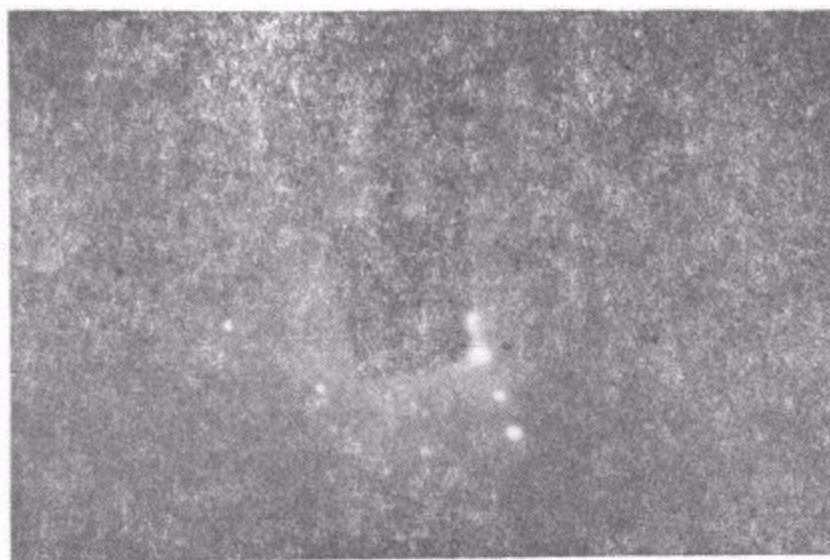


图 1 GaAs 衬底和 ZnSe 薄膜样品的 AES 谱图

表 1

编号	源温(℃)	壁温(℃)	衬底温度(℃)	薄膜厚度(μm)	生长时间(h)
A	725	725	325	0.5	1
B	750	750	325	1.2	1
C	775	775	325	1.7	1



(a) GaAs (100) 衬底 LEED 图样 $E_p = 109\text{eV}$



(b) ZnSe (100) 薄膜样品 LEED 图样 $E_p = 56\text{eV}$

图 2

品的原位测量结果报道,这给生长带来许多猜测性因素,使人们尚未搞清热壁法的生长机理,这也是这项技术发展缓慢的原因之一。得到如此清晰的 ZnSe (100) 薄膜样品的原位 LEED 图样,这既说明我们所长样品有非常完美的晶格,同时也进一步确定了热壁法外延技术的可行性,为热壁法生长机理的研究提供了重要的、直接的实验数据。

三、样品 Raman 测量与结果分析

Raman 测量在室温下以背散射方式进行,用波长为 514.5 nm 的 Ar^+ 离子激光激发,其单线输出功率为 600 mW,用配有光子计数器的 SPEX 1403 双单色仪和第三单色器分光,单色仪的分辨率为 4.8 cm^{-1} 。

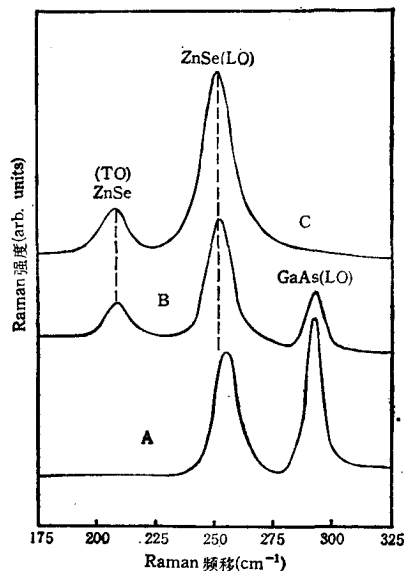


图3 ZnSe/GaAs 样品 Raman 谱图

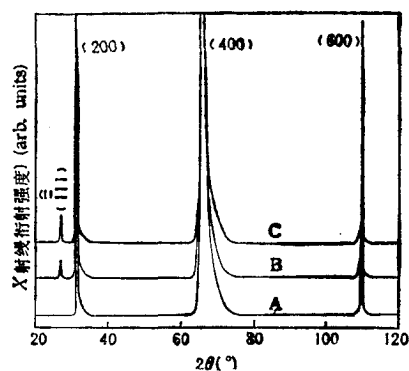


图4 ZnSe/GaAs 样品X射线衍射图谱

图3为样品 A, B, C 的室温 Raman 谱,其中 291 cm^{-1} 附近, 253 cm^{-1} 附近和 205 cm^{-1} 附近这些峰,分别对应于 GaAs 衬底 LO 声子模, ZnSe 外延膜 LO 声子模和 TO 声子模。按照 Loudon 对于 Raman 张量的描述,具有闪锌矿结构的 ZnSe 材料从 (100) 作背散射 Raman 测量时, LO 声子是允许的, TO 声子应该是禁戒的;对于 (110) 面则 TO 声子是允许的,而 LO 声子应禁戒;而 (111) 面这两种声子都是允许的。

从图3中不难看出,样品A仅出现 ZnSe 的 LO 声子模,而样品 B, C 均出现应禁戒的 TO 声子峰,并且样品C的 TO 峰更强。随着 TO 峰的强度增大,样品的 LO 峰的半峰宽也相应地增大。ZnSe (100) 薄膜应禁戒的 TO 峰的出现和 LO 峰线宽增大,均说明晶体中晶格完整性的破坏,也就是说随着生长速率的增加,样品的质量有所下降。

Pagés 等人^[4]用 MOVPE 在 GaAs (100) 衬底上生长不同厚度的 ZnSe 薄膜。他们发现当薄膜长厚或生长速率过大时,所长 ZnSe (100) 样品的 Raman 谱图中也出现 TO 峰。Pagés 认为出现 TO 峰是由于 ZnSe (100) 样品表面出现小面,变粗糙,以致在 ZnSe (100) 表面上有 $\langle 110 \rangle$ 方向的结构。

我们对样品出现 TO 峰的解释与 Pagés 不同,尽管样品 B,C 也出现 TO 峰,但这些样品仍有非常清晰的 LEE0 图样,如图 2(b) 所示,根本没有什么小面的存在。同时对样品 A,B,C 的 X 射线衍射实验发现,样品 A 仅有 (200), (400), (600) 衍射峰,而样品 B,C 除了出现这些衍射峰外,均发现有 (111) 衍射峰,但没有发现有关于 (110) 结构的衍射峰(见图 4)。所以我们认为出现 TO 峰是由于样品体内,不是表面,夹杂着 $\langle 111 \rangle$ 晶向的成分。

Simpson^[5] 和 Hingerl^[6] 等人分别用光诱导 MOCVD 和 HWE 方法在 GaAs (100) 衬底上生长 ZnSe 薄膜。他们发现 ZnSe 晶体生长非常容易偏离 $\langle 100 \rangle$ 晶向朝 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长。Hingerl 甚至在 GaAs (100) 衬底上长出 ZnSe (111) 单晶薄膜。Simpson 和 Hingerl 对出现这种现象的解释完全不同。Hingerl 认为是由于在 ZnSe 和 GaAs 界面处形成 Ga_2Se_3 界面层,这层界面层是导致以后产生 ZnSe (111) 的直接原因。而 Simpson 认为 (111) 结构的 ZnSe 不是直接形成在界面处,是由于在 ZnSe (100) 生长过程中,外延受到某种干扰,使原来 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的限制暂时丧失,ZnSe 晶体朝着更容易生长的 $\langle 111 \rangle$ 方向生长。

我们根据实验结果,更多地赞同 Simpson 的观点。我们认为当生长速率大时,淀积到衬底上的某些原子没有足够的时间迁移到表面能量最低的位置成键,以致在能量次低或更高的位置上暂时成核,这就使生长偏离 $\langle 100 \rangle$ 方向,形成 $\langle 111 \rangle$ 方向的晶核。值得注意的是,只要生长速率不是太快, $\langle 111 \rangle$ 晶向的晶核密度和尺寸不是太大,淀积到这些晶核上的原子可以“穿透”这些晶核而看到正确的晶体取向,使 $\langle 111 \rangle$ 错误晶向生长很快得到纠正,外延又朝 $\langle 100 \rangle$ 方向进行。因此 $\langle 111 \rangle$ 晶向的成分绝大多数被“埋”在薄膜中,只要这些“生长扰动”不发生在表面,体内的 $\langle 111 \rangle$ 晶核对表面不会产生什么影响。由于 LEED 只对晶体表面灵敏,而 Raman 谱能反映出几千甚至上万 Å 厚度外延层信息,所以我们所长的样品 A, B, C 有相同的 LEED 图样,不同的 Raman 曲线。

在外延过程中,如果生长所受的“扰动”次数过多,强度过大,产生的错误取向晶核的密度和尺寸都过大,使外延生长难以恢复到 $\langle 100 \rangle$ 取向。在这种情况下,可能会导致晶体质量的恶化,晶体体内的各种位错、缺陷扩散到表面,使表面变粗糙,这时在样品的表面和体内均可能有 $\langle 110 \rangle$ 结构成分,但对这种“多晶”状的样品的 X 射线衍射实验,我们仍发现,尽管在 X 射线衍射图谱中出现 $\langle 110 \rangle$ 的峰,但 $\langle 111 \rangle$ 的衍射峰远远大于 $\langle 110 \rangle$ 的衍射峰,扣除灵敏度等因素,经计算表明,这种“多晶”状的 ZnSe 薄膜体内所出现的错误取向, $\langle 111 \rangle$ 方向仍占有绝对优势。

四、结 论

本文介绍用 HWBE 法外延 ZnSe/GaAs 工作,原位的 AES 和 LEED 对样品测量结果表明,HWBE 方法可以成功地在 GaAs (100) 上外延 ZnSe (100) 单晶薄膜。着重讨论了生长速率对外延膜质量的影响。ZnSe/GaAs 的 Raman 谱反映出,当生长速率大时,外延膜质量有所下降。LEED 和 X 射线衍射实验结果证实,外延膜质量下降的主要原因是外延膜体内夹杂有 $\langle 111 \rangle$ 晶向的成分。

- [1] M. A. Herman and H. Sitter, in: MBE-Fundamentals and Current Status, Springer Series in Materials Science (Springer Verlag, 1989), Vol 7, p.44—48 and p. 108—113.
- [2] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, **49**(1977), 3.
- [3] 王杰等, 真空科学与技术学报, **10**(1990), 240.
- [4] O. Pagés, M. Renucci, O. Briot, N. Tempier and R. L. Aulombard, *J. Cryst. Growth*, **107** (1991), 670.
- [5] J. Simpson and J. O. Williams, *Appl. Surf. Sci.*, **46**(1990), 27.
- [6] K. Hingerl and H. Sitter, *J. Cryst. Growth*, **101**(1990), 180.

HETEROEPITAXIAL GROWTH OF ZnSe ON GaAs(100) SUBSTRATE BY HOT WALL BEAM EPITAXY

WANG JIE Lü HONG-QIANG LIU YONG WANG XUN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

WAO WEN-HUA SHEN XIAO-LIANG

Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 11 November 1991)

ABSTRACT

ZnSe (100) single crystal films are grown by hot wall beam epitaxy on GaAs (100) substrate. The quality of films are examined by LEED and AES in situ. The films show sharp C(2×2) LEED pattern. When sample are prepared with high growth rate, the Raman spectra show that there are TO modes which are usually forbidden in ZnSe (100) films. ZnSe(100) films with <111> twin can be explained by the TO modes in the Raman spectra. This interpretation is supported by the result of XRD.

PACC: 6955; 6114H; 3220F