

PbS 分子束外延

杨永年 冷 静 郑亚明 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——本文介绍了一种自行设计的、能连续制备多层外延膜的简易分子束外延装置,并用此装置在 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 衬底上生长了 PbS 单晶薄膜。利用扫描电镜、X-射线分析,红外反射光谱等检测手段,对单晶膜的表面形态及结晶质量进行了观察和测试分析。

一、引 言

分子束外延(MBE)是在超高真空条件下,通过蒸发,将成束的分子输送到衬底表面,经表面反应形成外延层的外延淀积方法。由于 IV-VI 族化合物半导体材料在 1000 K 以下具有相当可观的蒸气压 ($>10^{-9}$ Torr)^[1],而且与 III-V 族材料不同,它们在蒸发过程中很少分解,基本上以化合物分子的形式蒸射到衬底,因而 IV-VI 族化合物的分子束外延技术自 1975 年以来进展很快^[2,3,4]。最具有代表性的是 Perkin-Elmer 公司采用标准的 MBE 系统,在 BaF_2 衬底上生长 PbSnTe ,并制成 25 元肖特基阵列器件;林肯实验室也用 MBE 方法制成了 $\text{PbTe}/\text{PbSnTe}/n\text{-PbTe}$ 异质结波导,以及双异质结与单异质结激光器等^[5,6,7]。

分子束外延就其输运方式来说也是一种蒸发外延,它与早期的蒸发外延的重要区别在于 MBE 要求真空系统中残余气体分子与衬底碰撞的干扰小到可忽略不计。所以分子束外延必须在超高真空条件下进行。但对不同的生长材料及不同的残余气体成份,其真空条件允许有所差异。对钛泵无油机组来说,残余气体主要是 CO 、 N_2 、 H_2 、 H_2O 等,它们对 PbS(100) 面的凝聚系数很小^[8],当外延生长速率为 $2\mu\text{m}/\text{h}$ 时,可以算得,对于有些 IV-VI 族材料,即使在 $10^{-7}\sim 10^{-8}$ Torr 的真空条件下,也可以实现分子束外延。

分子束外延具有超薄层生长、表面平整、各层组份灵活可变、生长温度低、扩散影响小等优点,因此受到世界各国的重视。其缺点是设备庞大、价格昂贵。分子束外延设备根据不同的要求有所差异,用于研究外延生长机理与表面反应的分子束外延,其外延设备中须安装俄歇电子谱仪(AES)、低能电子衍射仪(LEED)、甚高能电子衍射仪(RHEED)等监测仪器;为制备器件而生长外延膜,则设备可以大为简化,除超高真空之外,只要石英晶体测厚仪与四极质谱仪就可以了。本工作属于后一种情况。我们用一套比较简单的分子束外延装置,在 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 衬底上生长 PbS 单晶薄膜,并对表面形态、结晶质量,载流子浓度等进行了观察和测试分析。

二、实验仪器和工艺条件选择

我们在一台超高真空机组的基础上，建立了一套能连续制备多层外延膜的简易分子束外延装置，该装置主要包括以下几个部分：

1. JCW-350 超高真空机组。它包括三级式溅射离子泵(抽速 350 l/s)，钛丝升华泵(抽速 1000 l/s)和分子筛吸附泵，泵体极限真空为 10^{-10} Torr。

2. 外延生长室。这是一个直径为 500 mm，高为 640 mm 的不锈钢钟罩，它与真空机组之间用 $\phi 200$ mm 的插板阀连接，以保证更换样品时机组也保持超高真空。

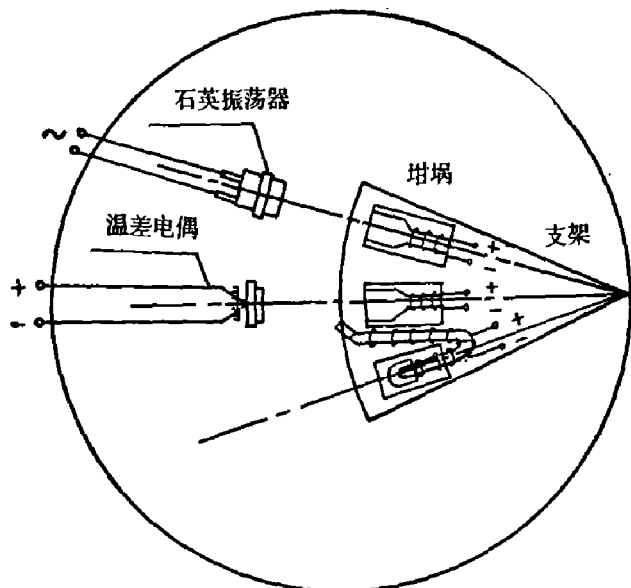


图 1 外延装置示意图(俯视图)

3. 蒸发源组件。将三个蒸发源装到一个不锈钢支架上，利用波纹管传动机构，使整个支架连同蒸发源一起转动(见图 1)，构成为蒸发源组件，每个蒸发源都可任意地置于下述状态：对准挡板，加温烘烤除气；对准石英晶体，监测生长速率；对准衬底，进行外延。当外延 PbS 时，PbS 源和补充的 S 源喷口必须能同时对准衬底。

4. 坩埚。选用高纯石英制成，采用夹套形式，加热线圈是双螺旋铼钨丝，线圈及温差电偶的出口与源喷射口方向相反，以减少沾

污。坩埚外面用多层钽箔包裹，抗辐射效果好。蒸发补充 S 时，坩埚用一支细颈的石英弯管制成，以便于控制 S 的蒸发速率。

5. 衬底支撑加热组件。用一石英支架支撑衬底，用厚的铂片或钽片作为加热基座，用 Ga 将衬底粘在基座正面，同时插入槽内，可将衬底加热至 500°C 左右，熔化的 Ga 膜在衬底与加热基座之间形成良好的热接触。

6. 生长速率监控。用一只共振频率为 7 MHz 的石英晶体装在不锈钢的晶体振荡盒内，中心开孔 $\phi 8$ mm，与蒸发源相距 4~10 cm，并用 E324 A 数字频率计监测石英晶体振荡频率以推算淀积速率，然后再同反射光谱的干涉条纹校对。衬底竖直放置，蒸发源在其对面水平喷射，相距 4 cm，补充 S 源从斜上方对准衬底喷射，石英晶体在衬底的另一侧，间隔距离适当。

为保证外延层的结晶质量良好，我们采用了以下工艺条件：

1. 衬底。用汽相生长法得到 *p* 型 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 单晶，按(100)方向切割后、经磨、抛，再用 Norr 腐蚀液电解抛光、清洗，然后用氮气吹干。衬底外延温度的选择应考虑两个因素：在热腐蚀的限度上决定温度上限；在保证适当生长速率和结晶完整性的基础上决定温度下限。图 2 为理论计算的 PbS 再蒸发速率。取生长速率为 $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ ，热腐蚀的再蒸发速率为 $0.1\ \mu\text{m}/\text{h}$ ，则外延温度可在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间(本实验取 380°C)。

2. PbS 源。采用大的块状料。因为 PbS 在平衡蒸发时，只在很窄的条件范围内才保持等组份蒸发，所以用大开口的坩埚代替平衡蒸发的 Knudsen 炉并采用块状料，此时，蒸发以

逐层消耗的方式进行, 由于固相扩散的速度远小于蒸发的速度, 故有利于保证等组份蒸发^[4], 分子束中S/Pb比较稳定, 又考虑到Pb与S的粘附系数相差较大, 需要再补充一S源以控制载流子浓度。

PbS的分子量为239.28, 淀积速率 $I=1 \mu\text{m/h}=5.3 \times 10^{14} \text{ mols/s}$, $\frac{A_d}{A_r}=10$, 其中 A_d 是淀积面积, A_r 是喷口面积, 则蒸气压为

$$P = \frac{A_d}{A_r} \cdot I \sqrt{2\pi mkT} = 3 \times 10^{-3} \sqrt{T};$$

再与蒸气压方程 $\log P = a - b/T^3$ 联立, 得到 $T \approx 780 \text{ K} = 507^\circ\text{C}$, 可见PbS源的蒸发温度在 500°C 左右。补充S源的温度在几十度范围内。

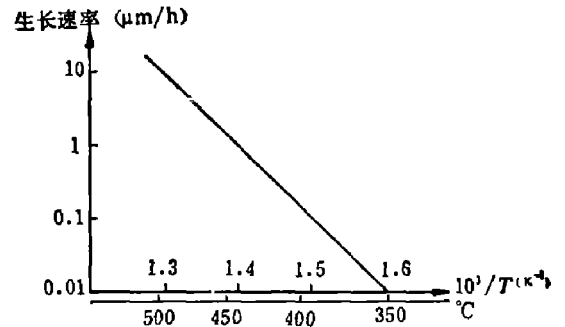


图2 PbS薄膜再蒸发速率(计算值)

三、外延PbS单晶膜的质量检验

1. 表面形态

如果从外延生长一开始就保证入射分子束中有足够的S/Pb比, 则不会出现Pb过剩分凝现象, 如图3所示(图中横线是电子束扫描线, 中间污渍作为表面参考物)。外延PbS表面是平坦无特征的。

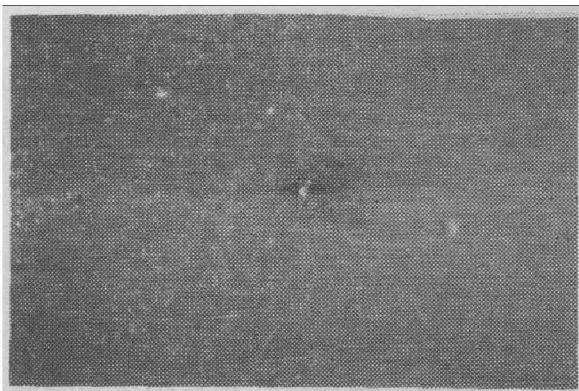


图3 No-08样品表面扫描电镜照片(1200×)

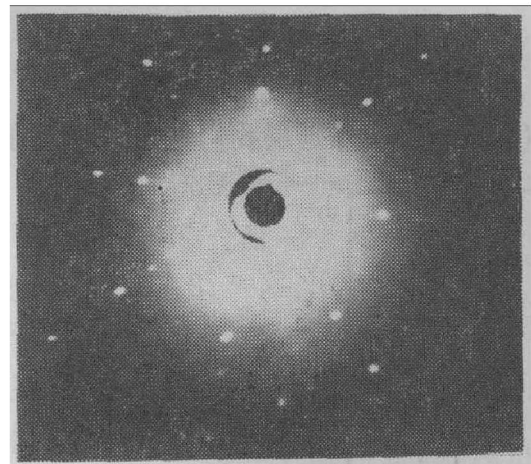


图4 No-08样品劳厄相(PbS/PbSnTe外延片)

2. X-射线分析

图4给出了样品的劳厄相, 图5及图6是X-射线衍射光谱, 图7是M. Paic在1972年报道的X-射线光谱, 他们将Cu-K α (200)衍射峰上出现的精细结构归因为PbSO₄·PbO和PbSO₄·2PbO, 并认为这是由于PbS源与石英坩埚反应所造成。我们也使用石英坩埚, 但据我们分析, 不可能与石英坩埚反应而生成PbSO₄·PbO和PbSO₄·2PbO, 因为:

(1) 实验中, CuK α , K β , PbS(200)衍射峰均无精细结构(见图6);

(2) 经分析表明, 在石英管中合成的PbS(1100°C, 4h)含硅12ppm, 含氧低于10⁻⁴; 故在550°C以下蒸发时, PbS-SiO₂反应造成的沾污必定是极微小的, 不可能达到X-衍射所能分辨的程度;

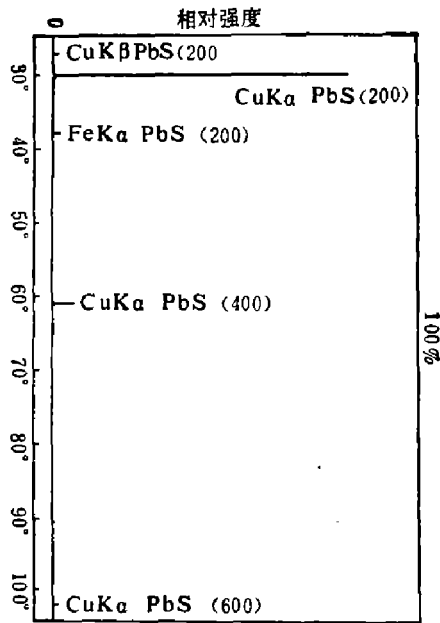


图5 No-14-1样品 X-射线背反射光谱

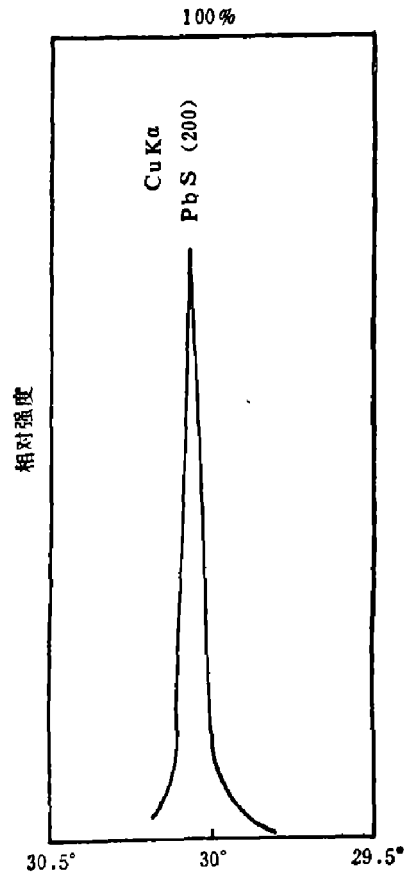


图6 No-14-1样品扩展的 CuKαPbS(200)衍射峰

(3) 对 PbS 外延层我们做了二次离子质谱分析(SIMS), 其中含氧量是痕量的, 如果其中 $PbSO_4 \cdot PbO$ 和 $PbSO_4 \cdot 2PbO$ 含量较多, 其氧峰必定要超过观测值。

3. 红外反射光谱^[10]

为了确定 PbS 外延层的载流子浓度和厚度, 我们用 IFS-113 V 光谱仪测量了它的反射光谱, 波段范围是 $300 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 。

根据等离子体反射的基本原理, 半导体中等离子体与光波共振时引起反射光谱中出现明晰的极小值, 由这个反射率极小值所对应波数 ν_{\min} , 可以确定载流子浓度。在略去纵光学声子与等离子体振荡耦合的情况下, 可以得到:

$$\nu_{\min} = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{G}{\nu_0} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{G}{\nu_0} \right)^2 + \frac{9}{16} \left(\frac{G}{\nu_0} \right)^3}$$

其中 $\nu_0 = \nu_p / \sqrt{\epsilon_\infty - 1}$, $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c}$, $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\epsilon_{am}^*}}$ 是等离子体振荡频率, n 为载流子浓度, ϵ_∞ 是高频介电常数, m^* 是电极化有效质量, $G = \frac{1}{2\pi c \tau}$, τ 为自由载流子的散射弛豫时间。

图 8 给出的 PbS 的 $\nu_{\min}-n$ 和 ν_p-n 的关系曲线就是按上式计算的结果。

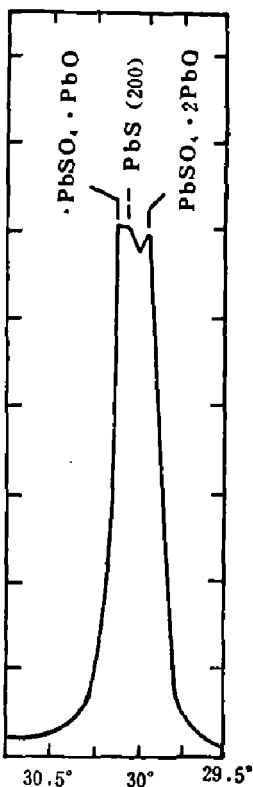


图7 M. Paic 的衍射峰

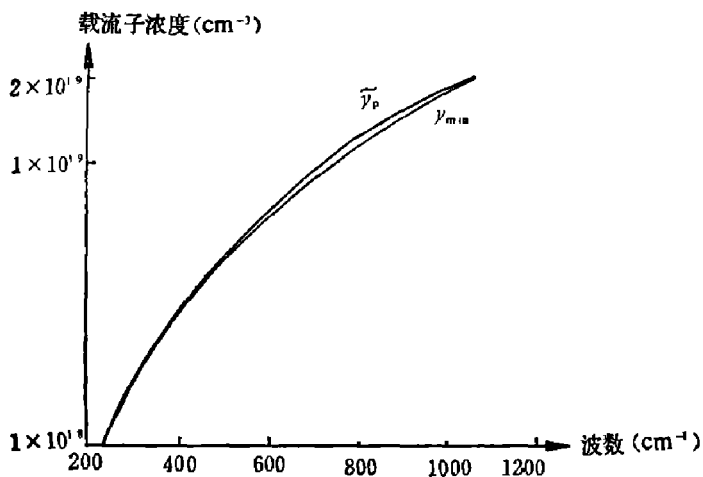


图8 PbS 的 ν_{\min} 和 ν_p 与载流子浓度的关系

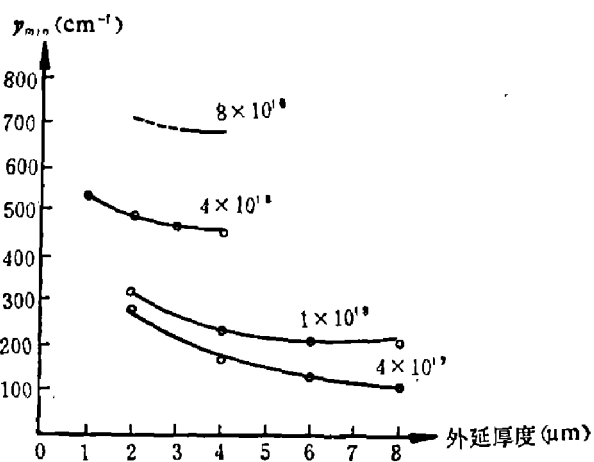


图9 不同浓度的 ν_{\min} 随外延层厚度的变化

对于 p/p^+ 的外延层,在用上述方法求载流子浓度时需考虑厚度影响的修正,但根据 PbS 外延层反射光谱的计算可见(图9),当 $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,只要厚度 $\geq 3 \sim 4 \mu\text{m}$, 这项修正就可以忽略,即可以用图10给出的关系确定浓度。

图10给出了这种外延膜的典型红外反射光谱,反射极小值明确、尖锐,说明外延层载流子浓度均匀,无明显应力。图11是一个多层外延样品的光谱,PbS层很薄, $n\text{-PbS}$ 约 $0.6 \mu\text{m}$, $p\text{-PbS}$ 约 $2.8 \mu\text{m}$,光谱曲线形状显示出表面薄层内浓度急剧下降。

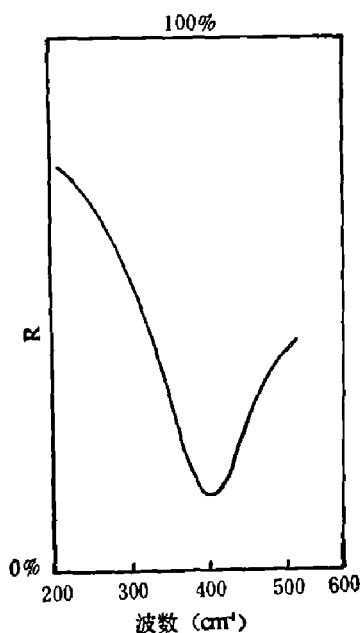


图10 $p\text{-PbS}/p^+\text{-Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 外延膜室温红外反射光谱

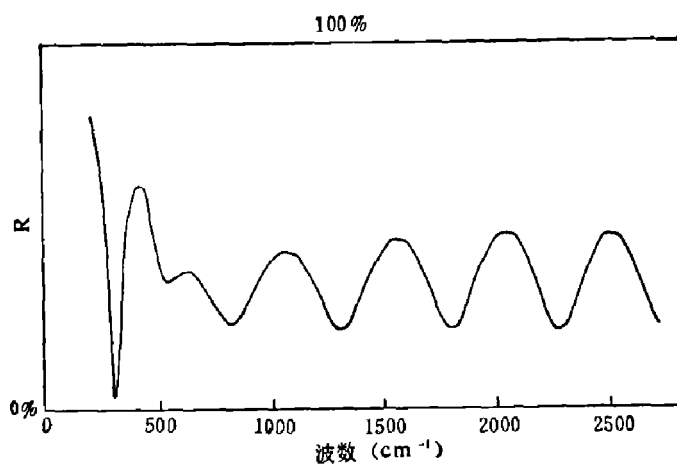


图11 $\text{Pb}/n\text{-PbS}/p\text{-PbS}/p\text{-Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 外延层红外反射光谱

四、结 论

1. 在国产 JOW-350 超高真空机组的基础上,以 10^{-8} Torr 的工作真空实现了 IV-VI 族化合物半导体的分子束外延。自行设计的简易装置可用于制备不同型号、不同载流子浓度的多层外延结构,并可连续蒸镀介质和金属。

2. 在 PbS 与 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 晶格失配达 6% 的情况下, 能用分子束外延的方法获得质量较好的单晶薄膜。

3. 用分子束外延生长的单晶薄膜表面平坦无特征, 结构均匀致密。

4. 实验证明, 外延层表面并无 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ 和 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ 相形成。

致谢——汤定元教授对本工作给予指导和支持, 150 组全体同志给予热忱协助, 电镜组陈伯良同志和上海计量局张龙生同志对单晶表面形态和 X-射线分析给予帮助, 复旦大学物理二系激光化学研究室于敏老师帮助测量了红外反射光谱, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Richard E. Honget al, *RCA Review*, **30**(1969), 285.
- [2] Ludmila Eckertova, *Phys. Thin Films*, **9**(1977), 78.
- [3] Bleicher M. et al., *J. Mat. Sci.*, **12**(1977), 312.
- [4] Holloway H., Walpole J. N., *Prog. Crystal Growth Charact.*, **2**(1979), 49.
- [5] Walpole J. N. et al., *Appl. Phys. Letter*, **26**(1976), 307.
- [6] Ralston R. W. et al., *Appl. Phys. Letter*, **26**(1975), 64.
- [7] Walpole J. N. et al., *Appl. Phys. Letter*, **28**(1976), 552.
- [8] Luscher P. E., *Prog. Crystal Growth Charact.*, **2**(1979), 15.
- [9] Green M. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **27**(1966), 797.
- [10] 冷静、杨永年、袁诗鑫, *半导体学报*, **3**(1982), 182.
- [11] Paic M., *J. Mat. Sci.*, **7**(1972), 1262.

MBE OF PbS

YANG YONGNIAN, LENG JING, ZHENG YAMIN, YUAN SHIXIN
(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A simple MBE apparatus for continuous growing of multilayer films, which is designed of our own, is reported. The crystal film of PbS based on the substrate of $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ has been grown in the apparatus. The surface morphology and the crystal quality of these films are observed and analysed by way of SEM, X-ray and IR reflection spectra.