

文章编号: 1000-324X(2000)06-1127-04

ZnS 薄膜的溅射沉积及其 XPS 研究

周咏东¹, 方家熊², 李言谨², 龚海梅², 汤定元²

(1. 苏州大学物理系, 苏州 215006; 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要: 用 Ar^+ 束溅射沉积技术在 HgCdTe 表面实现了 ZnS 的低温沉积. 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对上述 ZnS 薄膜以及热蒸发 ZnS 薄膜中的 Zn 、 S 元素的化学环境进行了对比实验研究. 实验表明: 离子束溅射沉积 ZnS 薄膜具有很好的组份均匀性, 未探测到元素 Zn 、 S 的沉积.

关 键 词: ZnS ; 离子束溅射沉积; XPS; HgCdTe ; 表面抗反射膜

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

由于 HgCdTe (MCT) 卓越的性能, 至今一直统治着红外领域^[1,2]. 但是到目前为止, HgCdTe 器件的工艺重复性、成品率均不理想, 成本居高不下, 待解决的问题很多. 与介质膜有关的主要有: 器件表面钝化、表面抗反射. ZnS 是一种优良的红外窗口材料、表面钝化材料, 且还是目前首选的 HgCdTe 器件表面抗反射光学薄膜材料. HgCdTe 器件工艺要求介质膜必须在低温下生长 (低于 90°C), 且器件必须能经常承受 77K 的低温冲击, 给薄膜的制备带来了较大困难. 热蒸发 ZnS 在所述方面已经开始应用, 但薄膜本身致密性不很理想, 特别是热蒸发 ZnS 与 HgCdTe 衬底的粘附性不好, 薄膜很难长厚, 很难满足最重要的长波 HgCdTe 器件应用需要 ($8\sim 14\mu\text{m}$ 长波器件表面抗反射薄膜厚度约为 $1\mu\text{m}$)^[3].

离子束溅射技术已被成功引入了 HgCdTe 器件工艺线^[4,5]. 但是溅射沉积对于多组份 (化合物) 材料的生长容易带来组份偏析, 造成元素沉积, 影响薄膜性能和应用.

本文用 Ar^+ 束溅射沉积技术在 HgCdTe 表面实现了 ZnS 介质膜的低温生长, 用 XPS 对比研究了热蒸发 ZnS 和溅射沉积 ZnS 样品表面的 Zn 原子、 S 原子数比及其化学环境. 实验表明: 溅射沉积 ZnS 具有很好的组份均匀性, 未探测到元素 (Zn 、 S) 沉积.

2 实验

2.1 ZnS薄膜的制备

2.1.1 热蒸发

热蒸发在国产 GDM-300B 型真空镀膜机中进行. 样品室真空度: $1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$, ZnS 源纯度: 99.9%, 样品架旋转速率: 0.5 周/s, 生长速率: 1nm/s 左右; 膜厚用光干涉法进

收稿日期: 1999-12-16, 收到修改稿日期: 2000-02-24

基金项目: 国家高技术航天领域青年基金资助 (863-2.00.4); 江苏省教委自然科学基金资助 (98KJB430001)

作者简介: 周咏东 (1965-), 男, 博士, 副教授.

行实时监控.

2.1.2 Ar⁺束溅射沉积

离子束溅射系统为国产 LDJ-2A 双离子束系统. 样品室真空度: 1.1×10^{-3} Pa. 生长过程中 Ar 气压: 1.9×10^{-2} Pa, HgCdTe 衬底温度: 低于 26°C (采用 11°C 的冷却水制冷靶台和样品架). 样品架旋转, 以保证材料均匀生长. 溅射沉积条件为: Ar⁺ 束能量 400 eV, 束流 55 mA. ZnS 靶用纯度达 99.5% 的 ZnS 晶粒经 800°C 高温高压压制而成.

2.2 XPS 实验

X 射线光电电子能谱仪为美国 ϕ 公司的 PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪. X 射线源: Mg K α 线, 功率: 180 W, 通能: 100 eV, 能量分析器功函数: $\phi_{sp}=5$ eV. 样品导电性差异采用其表面吸附的 C 元素 C_{1s} 峰 (电子束缚能是 284.6 eV^[6]) 进行校正.

3 结果和讨论

图 1 为 MCT 表面热蒸发 ZnS 样品的 X 射线光电电子能谱图. 从图中可以看到样品表面所含各元素的 X 射线光电电子能谱峰: Zn_{2p_{1/2}}、Zn_{2p_{3/2}}、S_{2p}、O_{1s}、C_{1s} (O、C 为样品表面暴露于大气后的沾污元素) 以及一些上述元素的俄歇电子能谱峰 (如: Zn_(LMM)). 总的来说样品表面除 O、C 沾污外, 没有探测到其它元素.

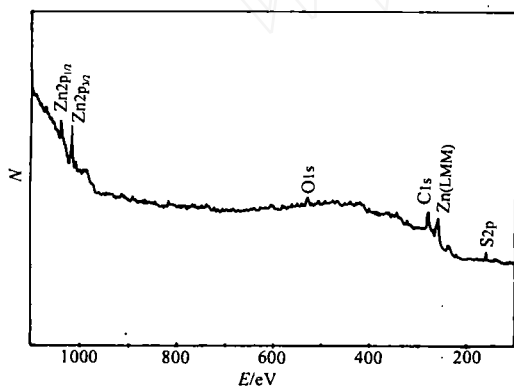


图 1 MCT 表面热蒸发 ZnS 材料的光电子能谱全谱图

Fig. 1 XPS spectrum of the evaporating ZnS film on the HgCdTe surface

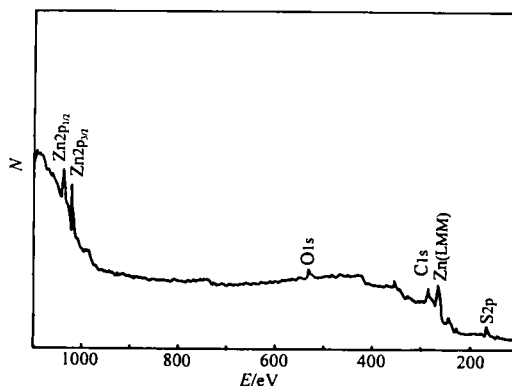


图 2 MCT 表面溅射沉积 ZnS 材料的光电子能谱全谱图

Fig. 2 XPS spectrum of the sputtering ZnS film deposited on the HgCdTe surface

通过计算机对上述各谱峰的详细采样分析可知: Zn 元素 2p_{3/2} 峰峰值位置为 1021.91 eV, 强度为 1917, 积分强度为 3760, 半高宽为 1.84 eV, 高斯分布百分数为 100; S 元素 2p 峰峰位为 161.67 eV, 强度为 338, 积分强度为 720, 半高宽为 1.84 eV, 高斯分布百分数为 81.7; Zn 原子 L₃M₄₅M₄₅ 俄歇峰峰位为 264.1 eV, 因此俄歇电子的动能为 984.5 eV.

图 2 为 MCT 表面溅射沉积 ZnS 薄膜的 X 射线光电电子能谱图. 与图 1 样品中相同, 可以看到各元素的 XPS 峰: Zn_{2p_{1/2}}、Zn_{2p_{3/2}}、S_{2p}、O_{1s}、C_{1s} 以及一些上述元素俄歇峰 (Zn_(LMM)), 除 O、C 外, 同样没有探测到其它元素.

计算机采样分析表明: Zn 元素 2p_{3/2} 峰峰位为 1021.97 eV, 强度为 10545, 积分强度为

21715, 半高宽为 1.91eV, 高斯百分数为 97.7; S 元素 2p 峰峰值位置为 161.48eV, 强度为 1523, 积分强度为 3433, 半高宽为 2.12eV, 高斯百分数为 100; Zn 元素 $L_3M_{45}M_{45}$ 俄歇峰峰值位置为 263.7eV, 俄歇电子的动能为 984.9eV.

表 1 两种方法生长的 ZnS 介质膜表面各元素的 XPS 实验分析结果

Table 1 XPS results of the sputtering ZnS film and the evaporating ZnS film

Sample	XPS peak	Peak position /eV	Integral intensity /a.u.	Intensity /a.u.	FWHM /eV	Gauss percentage	Atom percentage	Electron kinetic energy/eV
Evaporating ZnS film	S_{2p}	161.67	720	338	1.84	81.7	33.3	#
	Zn_{2p}	1021.91	3760	1917	1.84	100	66.7	#
	$Zn_{(LMM)}$	264.1	*	*	*	*	*	984.5
Sputtering ZnS film	S_{2p}	161.48	3433	1523	2.12	100	59.86	#
	Zn_{2p}	1021.97	21715	10545	1.91	97.7	40.14	#
	$Zn_{(LMM)}$	263.7	*	*	*	*	*	984.9

* Not simulated; # Not tested

表 1 中总结了两种 ZnS 薄膜样品表面各元素的 XPS 峰值位置、积分强度、半高宽以及 S、Zn 元素的相对含量分析结果.

对比两种 ZnS 样品 S_{2p} 峰峰位相差 0.19eV, Zn_{2p} 峰峰位相差 0.06eV, $Zn_{(LMM)}$ 峰峰位相差 0.4eV. 差别非常小, 可以认为两种 ZnS 薄膜中的 S 原子和 Zn 原子化学价态基本相同.

从 XPS 实验手册中可知^[6]: 单质硫 (S_8) 2p 电子束缚能为 163.8eV, SO_2 中 +4 价 S 的 2p 电子束缚能为 167.9eV, 而 Na_2S 中的 -2 价 S 的 2p 电子束缚能为 161.6eV; ZnS 中的 Zn 原子 2p 电子束缚能为 1022eV, 与本文实验结果仅相差 0.03~0.09eV; $Zn_{(LMM)}$ 俄歇电子动能值为 984.5eV, 与本文的实验结果吻合得也很好. 因此有较充分的理由认为这里的两种 ZnS 薄膜中 S 原子基本都是以 -2 价形态存在, Zn 原子基本都是以 +2 价形态存在.

对比两种方法生长的 ZnS 介质材料 S_{2p} 峰和 Zn_{2p} 峰高斯百分数可以得到同样的结论. 其半高宽的明显差异可能源于其结晶性的不同^[7]; S 原子、Zn 原子原子数比偏离 1:1 可能源于文中 ZnS 薄膜表面一般以 S 原子层在外层造成的测量系统误差. 总的来讲, 两种 ZnS 薄膜中的 S 原子、Zn 原子间的键合情况与一般 ZnS 化合物中的化学键结合情况应该相同.

4 结论

Ar^+ 束溅射沉积法生长的 ZnS 薄膜中的 S 原子和 Zn 原子化学价态分别是 -2 价和 +2 价, 化学环境与热蒸发 ZnS 薄膜情况相同; 未探测到元素 (Zn、S) 沉积; 薄膜质量可以满足 HgCdTe 红外探测器的表面钝化、表面抗反射薄膜制备工艺需要.

参考文献:

- [1] 汤定元, 童斐明. 见: 王守武主编: 半导体器件研究与进展 (二). 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] 王善力, 杨建荣, 郭世平, 等. 红外与毫米波学报, 1996, 15 (5): 333-337.

- [3] 叶华伟. “HgCdTe 探测器中 ZnS 膜的抗反效应及其影响”, 硕士学位论文. 中国科学院上海技物所, 1997.
- [4] 刘金生编著. 离子束技术及应用. 北京: 国防工业出版社, 1995.
- [5] 胡晓宁, 赵 军, 龚海梅, 等. 红外与毫米波学报, 1998, 17 (5): 397-400.
- [6] “HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY”, PERKIN-ELMER, Physical Electronics Division, December, 1978.
- [7] 周咏东, “HgCdTe 探测器芯片钝化介质的生长及其特性研究”, 博士学位论文. 中国科学院上海技物所, 1997.

Sputtering Deposition and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study for the ZnS Thin Film

ZHOU Yong-Dong¹, FANG Jia-Xiong², LI Yan-Jin², GONG Hai-Mei², TANG Ding-Yuan²

(1. Physics Department of Soochow University, Suzhou 215006, China; 2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

Abstract: The ZnS film was grown on HgCdTe surface by using the low-temperature ion beam sputtering technique. Zn and S elements in the sputtering ZnS film sample were studied and compared with those in the evaporating ZnS film by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. It is proved that the constituent elements are homogeneous, and the deposition of element Zn, S cannot be detected in the sputtering ZnS film.

Key words ZnS; ion beam sputtering deposition technique; XPS; HgCdTe; surface anti-reflection coat