

分子束外延生长 [111] 晶向 CdTe 的研究*

张兵坡 蔡春锋 才玺坤 吴惠桢[†] 王淼

(浙江大学物理学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2011年4月17日收到; 2011年6月13日收到修改稿)

本文采用分子束外延 (MBE) 方法在 BaF₂ 衬底上直接外延生长了 CdTe(111) 薄膜. 反射高能电子衍射 (RHEED) 实时监控生长表面, 衍射图样揭示了 CdTe(111) 在 BaF₂ 表面由二维生长向三维生长的变化过程. XRD 表征验证了外延生长的 CdTe 薄膜的单晶性质. 由红外透射光谱测量和理论拟合相结合, 得到了 CdTe 外延薄膜室温带隙宽度 $E_g = 1.511$ eV.

关键词: CdTe, 分子束外延 (MBE), RHEED, XRD

PACS: 68.55.ag, 61.05.jh, 61.05.cp, 78.66.Hf

1 引言

CdTe 属于 II-VI 族半导体材料, 具有闪锌矿晶体结构, 在光电子器件领域的应用广泛, 例如, 基于它的三元合金材料 CdHgTe 和 CdMnTe 在光电器件和磁敏器件中有着重要的应用^[1,2]. 而且由于其在可见光范围内具有较大的光吸收系数和室温带隙接近理想光伏材料等特点, 在太阳能电池领域的作用也举足轻重^[3-7]. 不仅如此, CdTe 晶体 (晶格常数 0.648 nm) 与 IV-VI 族窄带隙半导体材料 PbTe (室温带隙 0.32 eV, 晶格常数 0.642 nm), PbSe (室温带隙 0.278 eV, 晶格常数 0.6124 nm) 等晶格失配率低, 是 IV-VI 族半导体材料的理想势垒材料 (CdTe 室温带隙 ~ 1.52 eV), 可用来制作量子阱和量子点等结构及其相关器件^[8-10].

已经有人在 GaAs(100) 面上用 MBE 方法生长出了单晶 CdTe 材料^[11], 并在此基础上研究了 GaAs(100) 衬底上的 PbTe/CdTe 单量子阱材料的物理性质^[9]. MBE 方法外延生长的 PbTe/CdTe(111) 异质结也已有报道^[12]. BaF₂(111) 是外延生长 PbTe, PbSe 等窄带隙半导体异质结构的最佳衬底, 但是在 BaF₂(111) 衬底上直接外延生长优质 CdTe 晶体薄膜的尝试却很少^[13], 对 CdTe(111) 薄膜外

延生长过程中表面 RHEED 图样的解读也不多, 这在某种程度上限制了 [111] 方向上 PbSe, PbTe 等窄带隙半导体材料的量子阱和量子点结构的生长及其物理特性的研究.

本文研究采用 MBE 技术在 BaF₂(111) 衬底上生长的 CdTe 外延薄膜的性质, 通过 RHEED 图形的变化分析表面生长模式, 并通过 XRD 表征验证了外延膜的单晶特性. 同时利用近红外透射光谱测量和理论拟合, 获得了室温下 CdTe 外延薄膜材料的带隙. 这些结论为以 CdTe 为势垒的 IV-VI 族窄带隙半导体材料的量子阱和量子点结构的后续研究工作提供很好的研究基础.

2 实验

利用实验室 MBE 设备生长 CdTe 薄膜, 衬底采用新解理的 BaF₂ 晶体的 (111) 解理面. 反射高能电子衍射仪 (RHEED, STAIB INSTRUMENTS) 的电子枪工作电压 15 keV, 灯丝电流 1.4 A, CCD 摄像头 (Teli CS 8620 Ci) 进行 RHEED 衍射图样摄像, 对薄膜生长表面提供实时监控.

BaF₂(111) 衬底经过进样室和预处理室中一系列表面除气净化处理, 转移到生长室 (本底气压 1×10^{-7} Pa), 在进行生长前, BaF₂ 衬底以高于

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974174 和 91021020) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Z6100117, Z111057) 资助的课题.

[†] E-mail: hzwwu@zju.edu.cn

生长温度 20 °C 的温度除气 20 min, 接着降衬底温度到生长温度 (连续生长三个样品, 生长时衬底温度分别为 $T_{\text{sub}} = 130\text{ °C}, 180\text{ °C}, 230\text{ °C}$), 记录生长前衬底表面的 RHEED 图样, 然后开始生长过程. 生长时间 30 min, 生长过程中生长室内气压约 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$, CdTe 束流强度 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$, 考虑到 Cd 的饱和蒸气压比 Te 略高, 因此生长过程中没有附加 VI 族 Te. 生长后测得 CdTe 膜厚为 400 nm. 转靶晶体 XRD(型号 D/max-rA, 日本 Rigaku 公司) 2θ 扫描范围为 $5^\circ\text{--}80^\circ$. CdTe 薄膜近红外透射光谱由 UV-3150 型分光光度仪 (日本岛津公司, 波长范围 220—2600 nm, 分辨率优于 0.1 nm) 获得, 选择光谱测试波段为 500—1500 nm.

3 结果与讨论

3.1 RHEED 图样结果分析

通过旋转衬底, 改变高能电子束相对衬底表面掠入射的方向, 可观察到共有两套不同间距的衍射条纹. 生长时衬底温度分别为 130 °C, 180 °C, 230 °C 时, RHEED 图形变化情况大致相同. 图 1(a) 为生长前衬底的典型 RHEED 窄间距条纹; 图 1(b),(c) 对应生长初期 6 ML, 36 ML 时窄间距条纹的衍射图样, 可看到生长 6 ML 时衍射图样仍为线状, 并同时 在原条纹正中间出现 1/2 级衍射线 (图 1(b) 中箭头所示), 当生长到 36 ML 的时候 (图 1(c)), 衍射条纹开始有断裂迹象, 并有点状特征显现; 图 1(d) 为生长后期 RHEED 图样, 可看到纹线已经断裂成规则点状, 同时 1/2 级衍射条纹消失, 图中成对出现的衍射点可能是因为 BaF₂ 单晶衬底往往存在孪晶所致.

BaF₂ 在 (111) 面内有 [11 $\bar{2}$] 和 [1 $\bar{1}$ 0] 两个相互垂直的重要晶向, 根据晶面距公式 $d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, (1 $\bar{1}$ 0) 面间距 $d_{(1\bar{1}0)}$ 和 (11 $\bar{2}$) 面间距 $d_{(11\bar{2})}$ 之间有关系为 $\frac{d_{(1\bar{1}0)}}{d_{(11\bar{2})}} = \sqrt{3}$. 而实际观察到的两套间距不同的条纹宽度 d_1, d_2 , 二者之间的比例可简单地通过图像处理软件以像素为单位得出, 这里我们得到 $\frac{d_1}{d_2} = 1.73 \approx \sqrt{3}$, 根据 RHEED 的工作原理, 这足以说明所得到的 RHEED 图样中宽间距条纹对应晶面间距小的 (11 $\bar{2}$) 面, 而窄间距条纹对应晶面间距较大的 (1 $\bar{1}$ 0) 面, 与文献中所述

一致 [13], 这同时也提供了一个较简单的从 RHEED 图样判断晶向的方法.

生长开始时 RHEED 图样呈等间距条纹状, 说明 BaF₂/CdTe 异质界面的外延开始时表面是二维层状生长模式. 生长到第 6 ML 时候, 窄间距条纹间出现 $\frac{1}{2}$ 级衍射条纹, 说明表面 [1 $\bar{1}$ 0] 晶向原子周期变为相同晶向内部原子的 2 倍, 出现 2×1 再构, 与 GaAs(100) 上生长 CdTe 出现的现象相似 [14]. 生长进行到 36 ML 后, 衍射条纹出现亮度明暗不均的断裂迹象, 并隐约出现斑点状结构, 表明样品表面粗糙度增加, 二维生长已经不能维持. 生长后期 RHEED 图形已经完全从纹线转变为点状样式, 说明薄膜最后的生长已经是三维模式.

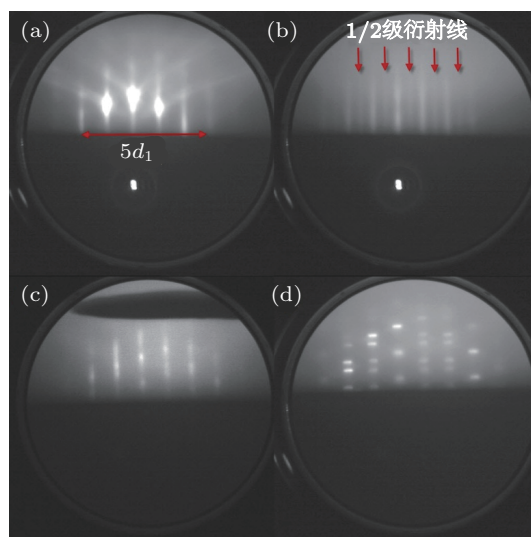


图 1 RHEED 图样 (a) 是除气后 BaF₂(111) 衬底表面窄间距衍射线图样; (b),(c) 分别是生长初期 6 ML, 36 ML 时窄间距衍射线图样; (d) 为生长后期图样

CdTe/BaF₂ 异质界面晶格常数存在失配, 失配率为 +4.5%, 这会产生面内的压应力. 当外延层较薄时应力较小, 并且由于表面能 BaF₂ 大于 CdTe, 使得薄膜表面能够进行二维生长. 膜厚随着外延生长而增大, 相应的面内压应力也逐渐积累, 当厚度达到临界厚度 (36 ML, 约 13 nm) 处, 应力增大到一定程度使得二维生长不能继续, 积累的应力发生弛豫, 表面形成岛状结构, 粗糙度急剧增加, 对应于图 1(c) 中 RHEED 图样出现的现象. 生长后期, 表面三维岛状结构密度增多, 而且尺寸变大, RHEED 图像的纹线完全断裂而形成分立点状. 在生长后期 RHEED 的纹线完全变为点状的现象, 也可能是 Te 在薄膜表面的凝聚造成的, 这源于 Cd 的饱和蒸气压较 Te 的蒸气压大, 相同温度下, Cd 更容易从

薄膜表面蒸发, 留下多余的 Te 在表面沉积, 因而表面粗糙度会相应增加.

3.2 XRD 结果分析

XRD 表征表明三个不同温度下生长的样品 XRD 谱线的峰位相同. 图 2 中的插图扫描范围 $5^\circ - 80^\circ$ 的全谱图, 可以看出仅有 3 个衍射强度大的峰出现. 为便于分析, 将 $25.5^\circ - 50.6^\circ$

和 $51.5^\circ - 80^\circ$ 之间没有特征峰的部分在放大图中略去. 软件分析图中各峰位对应的晶面间距发现, 与利用晶面间距公式 $d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, 及 Bragg 衍射条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ (一般 $n = 1$ 的一级衍射峰较强, $n > 1$ 的次级衍射峰几乎观察不到) 计算的 CdTe(111), BaF₂(111) 和 BaF₂(222) 晶面间距结果符合得很好, 标注在图 2 中. XRD 谱图中没有出现其他晶面方向的衍射峰, 说明外延生长的 CdTe 薄膜材料为单晶.

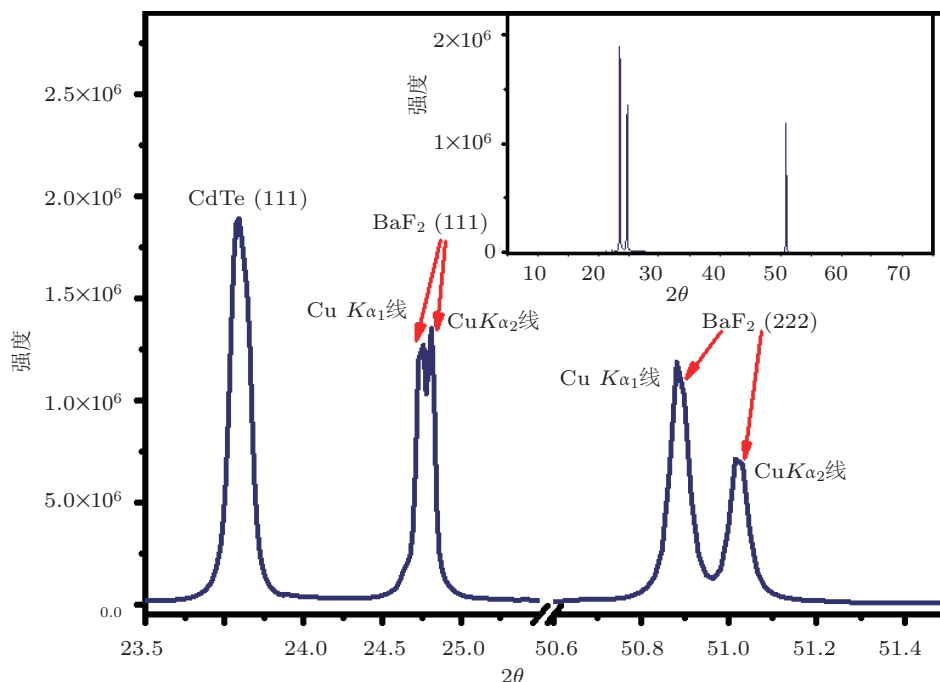


图 2 CdTe 外延薄膜的 XRD 衍射图

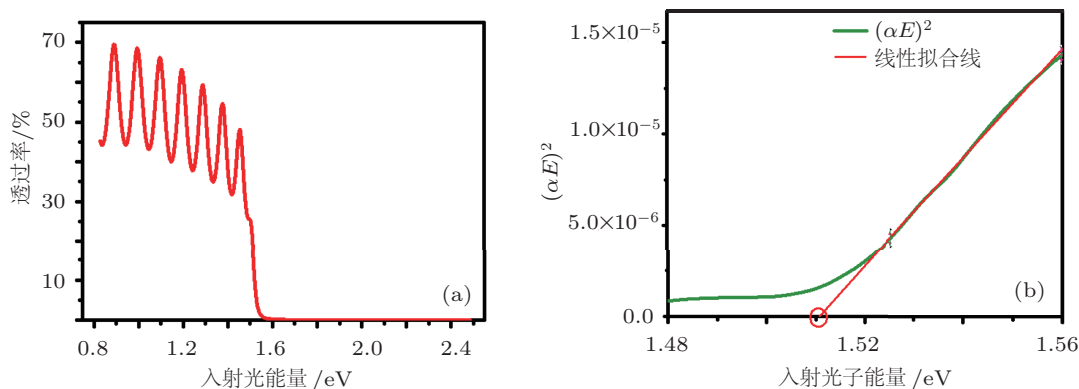


图 3 (a) 为原始透射谱图; (b) 为吸收边附近理论拟合图

由于实验中所用 X 射线来自 Cu 靶, 射线未经单色处理, 这样就有波长 $K_{\alpha 1} = 0.15405 \text{ nm}$

和 $K_{\alpha 2} = 0.15433 \text{ nm}$ 两条靠很近的线, 当 θ 很小时, 两条线的同晶面衍射峰位靠得很近, 几乎不能

区分开,但随着 θ 变大,同晶面峰位相差越来越大,最后完全分开,如 $\text{BaF}_2(222)$ 的衍射峰.

3.3 近红外透射光谱结果分析

不同衬底温度下生长的 CdTe 薄膜样品,光学透射谱也基本相同. 一个典型的透射谱如图 3(a) 所示,入射光能量大于 1.55 eV 时,透射率趋于 0,而能量小于 1.55 eV 时,透射率几乎直线上升,说明 CdTe 吸收边在 1.55 eV 附近. 图中还可以看到在透射率较大的区域,由于薄膜的干涉效应而产生一系列的干涉峰. 能量的不确定展宽和声子散射导致吸收带尾出现,使得透射谱在吸收边附近有一定斜率,这为直接确定带隙 E_g 带来一定难度. 这里在吸收边附近利用公式^[15,16]

$$T = e^{-\alpha d}, \quad (1)$$

$$\alpha E = A(E - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

来拟合透射谱实验数据,其中 T 为透射率, α 为吸收系数, d 为薄膜厚度, E 为入射光子能量, A 为常数. 图 3(b) 为 $(\alpha E)^2$ 与 E 之间的关系,通过线性拟合得到图中所示的浅色斜线,该线与横坐标的交点能量即为所求带隙(图中圆圈标记),我

们得到 $E_g = 1.511$ eV. CdTe 0 K 带隙为 1.61 eV,具有负的温度系数 $\frac{dE_g}{dT} = -3 \times 10^{-4}$ eV/K^[9],这样室温(300 K)带隙约为 1.52 eV,与本实验中得出的 1.511 eV 很接近.

4 结论

用 MBE 方法在 $\text{BaF}_2(111)$ 面上外延生长了 CdTe 薄膜,对生长过程进行 RHEED 实时监控. 分析 RHEED 图形的变化,了解到薄膜表面开始生长时为二维层状生长模式,并且在生长 6 ML 时出现 2×1 再构,随着生长继续膜厚增加,在 36 ML 时候表面应力开始弛豫而出现岛状结构,开始三维生长模式. 对生长样品进行了 XRD 测试,验证了外延薄膜的单晶性质. 最后对样品薄膜进行了近红外透射光谱测量,通过理论拟合得出了室温条件下 CdTe 带隙为 $E_g = 1.511$ eV. 衬底温度在 130°C — 230°C 之间变化,外延薄膜的基本物理性质变化不大. CdTe 是 IV-VI 族窄带隙半导体材料的理想势垒,本论文的结果为后续研究 IV-VI 族材料 [111] 方向的量子阱和量子点结构的工作提供很好的研究基础.

- [1] Sporcken R, Sivananthan S, Mahavadi K K, Monfroy G, Boukerche M, Faurie J P 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1879
- [2] Datta S, Furdyna J K, Gunshor R L 1985 *Superlatt. Microstruct.* **1** 327
- [3] Britt J, Ferekidis C 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2851
- [4] Romeo N, Basio A, Tedeschi R, Canevari V 2000 *Mater. Chem. Phys.* **66** 201
- [5] Wu X Z 2004 *Sol. Energy.* **77** 803
- [6] Novruzov V D, Fathi N M, Gorur O, Tomakin M, Bayramov A I, Schorr S, Mamedov N 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 3 730
- [7] Li Y J, Zheng J G, Feng L H, Li B, Zeng G G, Cai Y P, Zhang J Q, Li W, Lei Z, Wu L L, Cai W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0625 (in Chinese)[李愿杰, 郑家贵, 冯良桓, 黎兵, 曾广根, 蔡亚平, 张静全, 李卫, 雷智, 武莉莉, 蔡伟 2010 物理学报 **59** 0625]
- [8] Kazuto Koike, Takanori Hotei, Ryou Kawaguchi, Mitsuaki Yano 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 2102
- [9] Kazuto Koike, Takayoshi Honden, Isao Makabe, FengPingYan, Mitsuaki Yano 2003 *Journal of Crystal Growth* **257** 212
- [10] Xu T N, Wu H Z, Si J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2574(in Chinese)[徐天宁, 吴惠楨, 斯剑霄 2008 物理学报 **57** 2574]
- [11] Kazuto Koike, Takashi Tanaka, Shuwei Li, Mitsuaki Yano 2001 *Journal of Crystal Growth* **227**–**228** 671
- [12] Si J X, Jin S Q, Zhang H J, Zhu P, Qiu D J, Wu H Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 202101
- [13] Dziawa P, Taliashvili B, Domuchowski W, Kowalczyk L, Sakowska E, Mycielski A 2005 *phys. stat. sol.(c)* **2** 3 1167
- [14] Mitsuaki Yano, Kazuto Koike, Takeshi Furushou, TokuoYodo 1997 *Journal of Crystal Growth* **175/176** 665
- [15] Park S H, Park S E, Lee J C, Song P K, Lee J H 2009 *J. Kor. Phys. Soc.* **54** 1344
- [16] Zhang Q, Li X F, Li G F 2008 *Thin solid films* **517** 613

Study of growth of [111]-oriented CdTe thin films by MBE*

Zhang Bing-Po Cai Chun-Feng Cai Xi-Kun Wu Hui-Zhen[†] Wang Miao

(Department of Physics, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 17 April 2011; revised manuscript received 13 June 2011)

Abstract

In this study, CdTe(111) thin films were epitaxially grown on freshly cleaved BaF₂ substrate using molecular beam epitaxy (MBE). In situ characterization of reflection high energy electron diffraction (RHEED) reveals the growth mode of transition from 2D to 3D. XRD analysis results verify the single crystalline property of the as-grown films. Theoretical method is adopted to fit the measured near infrared transmission spectrum, revealing a CdTe energy gap of 1.511 eV at room temperature.

Keywords: CdTe, MBE, RHEED, XRD

PACS: 68.55.ag, 61.05.jh, 61.05.cp, 78.66.Hf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974174, 91021020), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China(Grant Nos.Z6100117, Z111057).

[†] E-mail: hzwwu@zju.edu.cn