

分子束外延生长晶格匹配 HgSe/ZnTe 超晶格

彭中灵 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘要 提出并生长了晶格匹配的 HgSe/ZnTe 超晶格系统, 红外透射测试表明其禁带宽度落在红外波段的能量范围, 将 Zhu 的关于 ZnSe MBE 生长模型加以推广, 讨论了生长温度和束流条件对 HgSe MBE 生长的影响, 并用分子束外延方法在 160~180°C 下生长了 HgSe 单晶薄膜.

关键词 分子束外延, 超晶格, 红外材料, HgSe/ZnTe.

引言

HgTe/CdTe 超晶格作为一种长波红外探测器材料, 理论上具有比 HgCdTe 更好的截止波长可控性和更大的载流子有效质量, 但在生长温度或更高的处理温度下, HgTe 和 CdTe 层间互扩散会导致截止波长减少, 并使载流子浓度、迁移率及寿命等电学性能发生变化. 对于 185°C 生长温度和 2h 生长时间, 最先生长的 HgTe/CdTe 界面估计互扩散深度为 15 Å^[1], 这是因为 Cd 替代 Hg 形成 Cd-Te 键时削弱了 Hg-Te 键^[2]. 有人提出^[3]生长 HgTe/ZnTe 超晶格, 因为 Zn-Te 键长 (2.643 Å) 较 Cd-Te 键长 (2.794 Å) 为短, 当 Zn 替代 Hg-Te 晶格的 Hg 位置后, 形成的 ZnHgTe 较为稳定^[4], 使扩散系数减小, 因而可以在多层结构中形成更陡峭的界面. 但由于 HgTe/ZnTe 的晶格失配率达 6.4%, 这一系统的生长实际上存在许多问题.

我们首次提出 HgSe/ZnTe 系统. 首先, HgSe 同 HgTe 均为零禁带材料, 因而由 HgSe 和 ZnTe 组成的超晶格也是一种可能的红外材料; 其次, 它们是 II-VI 族材料中不多见的几个晶格匹配系统之一, 具有材料生长上的优势; 此外, 由于 Hg-Se 键的强度比 Hg-Te 键要大, 可以预料 HgZnSe 和 HgZnTe 都会比 HgCdTe 稳定, 因此可望获得结构相对稳定的超晶格系统.

有初步的证据表明这是一个 II、III 类能带排列并存的系统. 第 II 类能带排列减少了电子和空穴波函数在空间上的交迭, 使吸收系数减少, 但电子-空穴的复合时间却有一个相应的增加, 可以改善探测器的响应. 因此, 只要恰当地控制超晶格的单层厚度, 使因吸收系数减少而要求的超晶格的总厚度不至于达到不合理的程度, 同时也不使探测器的响应时间过分增加, 第 II 类能带排列的负面效应就可能被克服.

独特的能带排列和既不共阴离子又不共阳离子的化合物的组合,使该系统也可能成为超晶格物理感兴趣的研究课题.

我们这里首次报导晶格匹配 HgSe/ZnTe 超晶格的分子束外延生长,红外透射表明超晶格的禁带宽度落在红外波段的能量范围.

1 HgSe 的分子束外延生长

含汞化合物的 MBE 生长与 III-V 族化合物的生长有相似之处,即化合物的平衡蒸汽压处于两个单质源的平衡蒸汽压之间.在 HgSe 情形下, HgSe 的平衡蒸汽压低于 Hg 元素,但高于 Se 元素的平衡蒸汽压.同 HgTe 一样,满足化学计量比的 HgSe 晶膜只能在过量的 Hg 束流下才能得到.

1.1 定性的模型计算

Zhu^[5~7]等人在研究 ZnSe 的分子束外延生长时提出了一个 ZnSe MBE 生长模型,在一定程度上解释了他们的实验结果,如生长速率、脱附与吸附等表面过程与生长参数的关系等.该模型考虑了 4 个基本的表面过程:组份原子淀积成迁移性很强的表面物理吸附态,原子从物理吸附态的反蒸发(脱附),物理吸附的原子与表面相对原子化合而形成化学吸附的结晶态(化学吸附),表面结晶态的离解(升华).设每个晶格原子上的 Zn 和 Se 的浓度分别为 N_{Zn} 和 N_{Se} ,组份原子的束流(以每个晶格位置上到达的原子数为单位)为 J_{Zn} 和 J_{Se} ,可得出如下方程:

$$dN_{Zn}/dt = J_{Zn} - G_{Zn} - N_{Zn}D_{Zn}, \quad (1)$$

$$dN_{Se}/dt = J_{Se} - G_{Se} - N_{Se}D_{Se}, \quad (2)$$

$$G_{Zn} = k_{Zn}\theta_{Se}N_{Zn} - \theta_{Zn}D_{ZnSe}^{Zn}, \quad (3)$$

$$G_{Se} = k_{Se}\theta_{Zn}N_{Se} - \theta_{Se}D_{ZnSe}^{Se}, \quad (4)$$

$$\theta_{Se} + \theta_{Zn} = 1. \quad (5)$$

其中 θ_{Se} 、 θ_{Zn} 为原子的表面覆盖度. G_{Zn} 、 G_{Se} 为生长速率; k_{Zn} 、 k_{Se} 分别为处于物理吸附态的原子化学吸附系数, D_{Zn} 、 D_{Se} 、 D_{ZnSe}^{Zn} 和 D_{ZnSe}^{Se} 分别为相应的物理脱附和化学脱附速度常数.式(1)~(5)是常微分方程组,给定初始条件(对应于不同的表面过程),可用数值方法求解.以下我们将这一模型加以推广以讨论生长温度和束流条件对 HgSe MBE 生长的影响.

根据 J. Singh^[8]在用 Monte Carlo 方法进行 HgTe 生长的模拟计算时所给出的(100)表面 Hg 原子的反蒸发速率,并结合元素和化合物的饱和蒸汽压数据,我们近似得出 Hg 和 Se 原子的物理和化学脱附速率分别为: $D_{Hg} \approx 3.1 \times 10^7 \exp(-0.64/KT)$, $D_{Se} \approx 4.54 \times 10^7 \exp(-1.13/KT)$, $D_{HgSe}^{Hg} \approx 4.86 \times 10^7 \exp(-1.38/KT)$, $D_{HgSe}^{Se} \approx 900 \exp(-1.38/KT)$,并将 k_{Hg} 和 k_{Se} 分别取为 0.02 和 2.同样可以得到 HgTe 生长时 Hg 和 Te 原子的物理和

化学脱附速率分别为: $D_{\text{Hg}} \approx 3.1 \times 10^7 \exp(-0.64/KT)$, $D_{\text{Te}} \approx 2.0 \times 10^8 \exp(-1.43/KT)$, $D_{\text{HgTe}}^{\text{Hg}} \approx 4.86 \times 10^7 \exp(-1.3/KT)$, $D_{\text{HgTe}}^{\text{Te}} \approx 900 \exp(-1.3/KT)$.

图 1 为 Hg 束流等于每晶格位置 300 at/s 时, 不同温度下生长速率 R 与阴离子束流的关系 (用阴离子束流 J_a 与 Hg 束流 J_{Hg} 之比 γ 表示), 其中虚线对应于 HgTe MBE 生长的情形. 从图中可以看出: 给定某一温度, 生长速率随 Se 束流的增大而增大, 而当 Se 束流大于一定值 (对于 160°C, Se/Hg 比约为 10^{-2}) 后, 生长速率则趋于恒定; 随着温度升高, 生长速率下降很快; 对于 HgTe, 达到恒定速率所需的 Te 束流随温度升高相应减少, 而对于 HgSe, 当温度大于 240°C 后, 这一趋势已不明显, 并且生长速率与 HgTe 相比有明显减少. 由前述两组物理和化学脱附速率值不难理解上述结果: 由于 Hg 的脱附速率很大, 阴离子束流达到某一值后 (小于 Hg 束流的 3%), 再增加束流, 表面就不再有多余的 Hg 原子与之化合, 生长速率就饱和了, 在这种情况下, 尽管 Hg 束流依然较大, 但生长已是阳离子限制的了. 由于 Se 的脱附速率比 Te 大, 当温度大于 240°C 后, 这一差别越来越明显, 因此 HgSe 的生长速率与 HgTe 的相比明显减少. 图 2 给出了固定 Se(Te)/Hg 为 0.01 时, 不同温度下生长速率随 Hg 束流的变化关系, 随着温度的升高, HgSe 和 HgTe 生长的差别也是越来越明显. 对于高于 200°C 的生长温度, 分别有一相应的最小束流, 在这一束流以下, 生长将不能进行. 对于 HgSe, 240°C 和 300°C 下的 Hg 的最小束流分别为 3 和 85.

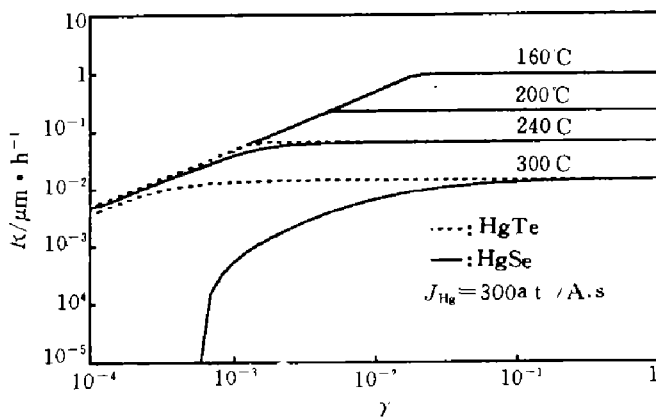


图 1 不同温度下生长速率与阴离子束流的关系 (虚线对应于 HgTe MBE 生长的情形)

Fig. 1 Dependence of growth rate on anion flux beam intensity at different temperature (the dashed lines correspond to the growth situation of HgTe by MBE)

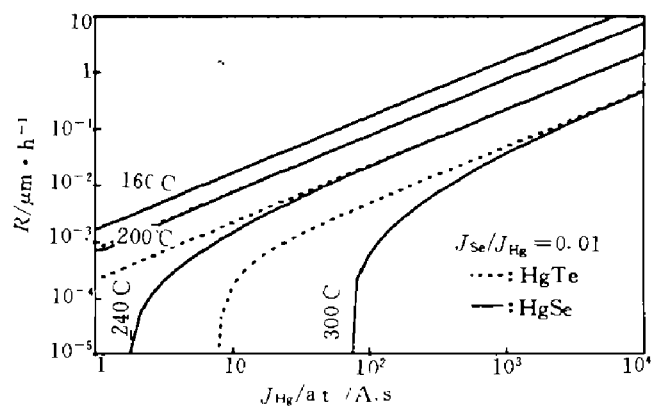


图 2 不同温度下生长速率随 Hg 束流的变化关系 (虚线对应于 HgTe MBE 生长的情形)

Fig. 2 Dependence of growth rate on Hg flux beam intensity at different temperature (the dashed lines correspond to the growth situation of HgTe by MBE)

根据以上计算我们可以得出结论: Se 与 Te 脱附速率的差别对 HgSe MBE 生长的影响在低于 200°C 的温度下并不象我们想象的那么大, 因此 HgSe 的 MBE 是可以在通常 HgTe 的生长温度下 (160~180°C) 进行的. 必须指出的是: 以上计算中有关脱附速率和化学吸附速率的选取具有相当的任意性, 因此上述结论只能是定性的. 不过, 即使 Se 原子较高的脱附速率使得 HgSe 的生长速率下降, 我们也可以通过加大 Se 束流来维持较高温度

下 (160~180°C, 以便与 ZnTe 的生长温度尽可能匹配) 一定的生长速率, 如图 1 中 300°C 时的情形. 实际上, 计算 300°C 下 HgSe 的 MBE 生长参数是没有意义的, 因为对于 HgSe 和 HgTe 来说, 当温度大于 200°C 后, 外延膜会发生显著的非同成份蒸发, 这时将不可能得到满足化学计量比的 HgSe 和 HgTe 晶膜.

1.2 HgSe 的分子束外延生长

HgSe 外延膜是淀积在 GaAs (100) 衬底上的. 在生长 HgSe 之前, 先生长一层大于 1 μm ZnTe 缓冲层, 衬底温度、Se 束流以及 Hg/Se 束流比分别在 80~220°C、 $1.33 \sim 5.32 \times 10^{-4}$ Pa 和 60~140 之间变化.

实验发现当 Se 束流小于 2×10^{-4} Pa (大气压)、衬底温度大于 120°C 时, 基本上不能进行 HgSe 生长. 而若 Se 束流大于 4×10^{-4} Pa 后, HgSe 在 80~180°C 下均能生长, 生长速率随温度降低而增大. 在上述温度范围里的生长 RHEED 都呈现很好的条纹, 说明是二维生长. Hg/Se 比对生长的影响并不十分明显, 只是在较低的生长温度时, 太大的 Hg/Se 比导致 RHEED 条纹上出现亮点, 表明这时 Hg 已过量. 在较高温度下生长的 HgSe 晶膜与较低温度下的相比, RHEED 图样有较清晰的菊池线, 说明前者结晶质量较后者为好. 表 1 列出了 HgSe 外延膜在 300 K 和 77 K 下电子浓度和迁移率的典型值, 该样品的生长温度为 $170 \pm 10^\circ\text{C}$.

表 1 典型的 HgSe 外延膜的 Hall 数据
Table 1 Typical Hall data of HgSe epilayer

温度 (K)	77	300
电子浓度 (10^{17} cm^{-3})	3.2	7.4
迁移率 ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	13555	10287

最近 Lansari 等^[9]也进行了 HgSe 的 MBE 生长, 由于所采用的 Se 束流比较小 ($1.06 \sim 1.20 \times 10^{-4}$ Pa), 他们发现, 当衬底温度大于 125°C 后, HgSe 的生长速率基本上为 0, 这与我们上面的结论是一致的.

因此, 正如定性模型计算所指出的那样, 我们可以通过加大 Se 束流在较高的温度下进行 HgSe MBE 生长, 这样不仅能提高 HgSe 的晶体质量, 同时也使 HgSe 的生长温度尽量接近 ZnTe MBE 的生长温度, 从而实现 HgSe/ZnTe 超晶格的分子束外延生长.

2 HgSe/ZnTe 超晶格的分子束外延生长

我们在 160~180°C 的温度下进行 HgSe/ZnTe 超晶格的 MBE 生长, 仍采用 GaAs (100) 衬底, 首先在 300°C 下生长一层大于 1 μm 的 ZnTe 缓冲层, 让应变充分弛豫, 调节 Zn 和 Te 的束流使表面达到平整, 然后降低温度进行超晶格生长. 生长时采用 Hg 源、Se 源、Zn 源和 Te 源 4 个单质源, 层与层之间生长停顿若干秒, 在整个生长过程中 Hg 源保持常开, 并用反射式高能电子衍射 (RHEED) 实时监测. 生长期间, RHEED 图样的强度和再构都随 HgSe 和 ZnTe 层的生长呈 (2 \times 1) 和 C(2 \times 2) 的周期性地变化, 表明 HgSe 层和 ZnTe 层的交替生长. 实验发现随着 ZnTe 的生长, RHEED 条纹逐步收缩, 而长 HgSe

条纹时又很快拉长，同时随着整个超晶格生长的进行，RHEED 图样质量逐步变差，说明 ZnTe 在这样的温度下生长还存在一定的问题。加大 Zn 束流，上述现象可得到明显缓解，说明过量的 Zn 可以提供足够的富阳离子表面，增加 Zn 原子的表面迁移速率，从而可降低 ZnTe 的生长温度，同时也说明仅由 Hg 原子提供的富阳离子表面还不足以使 ZnTe 的生长温度降到 160~180 °C。

图 3 为样品 MS9 在 (200) Bragg 反射附近的 $\theta - 2\theta$ X 射线衍射曲线，其中强度为对数坐标，可以看到有直到 ± 3 级的卫星峰结构，证实了超晶格结构的存在。较差的衍射曲线说明晶体质量和界面平整性还存在一些问题，这主要是由于 ZnTe 的低温生长问题还没有完全解决。由卫星峰的角间距计算超晶格的周期为 51 Å，实验中 Te、Zn、Se、Hg 的束流分别为 0.9×10^{-4} 、 1.2×10^{-4} 、 3.33×10^{-4} 、 2.66×10^{-2} Pa，ZnTe 和 HgSe 的生长时间分别为 30 s 和 90 s。在上述束流条件下 ZnTe 的生长速率通常为 1 Å/s 左右，据此推算在这种情况下 HgSe 的生长速率为 0.063 $\mu\text{m}/\text{h}$ ，可见是很小的。图 4 是超晶格的室温红外透射曲线，图中显示样品的吸收呈阶梯状，对应高阶亚带之间的电子跃迁。与类似结构的 HgTe-CdTe 超晶格的透射曲线相比，HgSe-ZnTe 超晶格的吸收系数要小得多，这与该系统的 II 类能带排列结构是一致的。

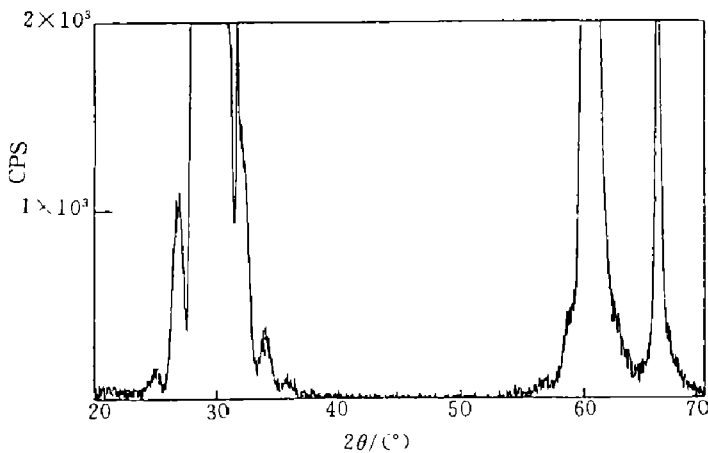


图 3 HgSe/ZnTe 超晶格 $\theta - 2\theta$ X 射线衍射曲线
Fig. 3 $\theta - 2\theta$ X ray diffraction spectrum of HgSe/ZnTe superlattice

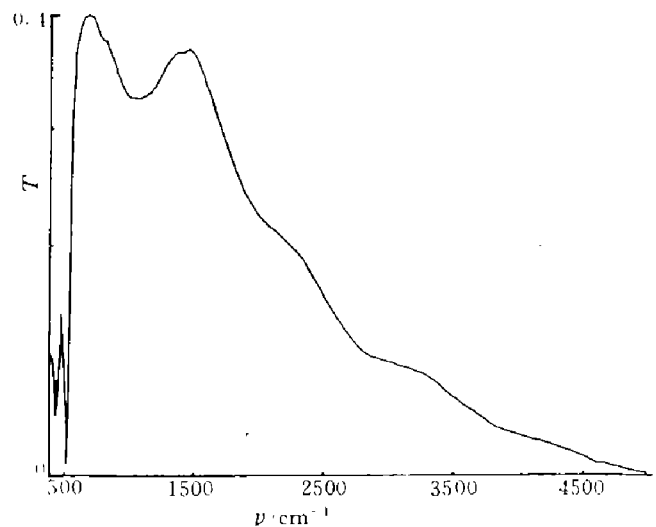


图 4 HgSe/ZnTe 超晶格的室温红外透射曲线
Fig. 4 Room-temperature infrared transmission spectrum of HgSe/ZnTe superlattice

3 结论

首次提出并生长了晶格匹配的 HgSe/ZnTe 超晶格系统，红外透射实验表明超晶格的禁带宽度落在红外波段的能量范围里。将 Zhu 的关于 ZnSe-MBE 生长模型加以推广，讨论了生长温度和束流条件对 HgSe MBE 生长的影响，并首次用分子束外延方法在 160~180 °C 温度下生长了 HgSe 单晶薄膜。

参考文献

- 1 Faurie J P. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986,**A4**:2096
- 2 Spicer W E, Silberman J A, Morgan J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1982,**49**:948
- 3 Clifton P A, Mullins J T, Brown P D *et al.* *J. Crystal Growth*, 1990,**99**:468
- 4 Triboulet R. *J. Crystal Growth*, 1989,**86**:79
- 5 Zhu Z, Nomura T, Miyao M *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1989,**96**:513
- 6 Zhu Z, Hagino M, Uesugi K *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989,**28**:1659
- 7 Zhu Z, Hagino M. *J. Cryst. Growth*, 1990,**99**:441
- 8 Singh J, Arias J. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989,**A7**:2562
- 9 Lansari Y, Baumann P K, Cook J W, Jr. *et al.* *J. Electron. Materials*, 1993,**22**:1033

MOLECULAR BEAM EPITAXIAL GROWTH OF LATTICE-MATCHED HgSe/ZnTe SUPERLATTICE

Peng Zhongling Yuan Shixin

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

Abstract Lattice-matched HgSe/ZnTe superlattice systems were proposed and grown for the first time. Infrared transmission measurement indicated that their band gaps fall in the infrared spectrum range. By extending Zhu's MBE growth model of ZnSe, the influence of growth temperature and flux condition on HgSe-MBE was discussed, and MBE-grown HgSe epilayers were first obtained at 160~180°C.

Key words molecular beam epitaxy, superlattice, infrared materials.