

硅基 PbSe/BaF₂/CaF₂ 薄膜及其光电特性*

金进生¹⁾ 吴惠楨¹⁾ 常勇²⁾ 寿翔¹⁾ X. M. Fang³⁾ P. J. McCann³⁾

(¹⁾浙江大学物理系, 浙江, 杭州, 310028;

(²⁾中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海, 200083;

(³⁾School of Electrical & Computer Engineering, The University of Oklahoma, Norman, OK 73019, USA)

摘要 采用分子束外延方法在 Si(111) 衬底上生长了 PbSe/BaF₂/CaF₂ 薄膜, 扫描电镜和 X-光衍射分析显示, 通过生长 BaF₂/CaF₂ 缓冲层的方法, 在 Si(111) 衬底上外延的 PbSe 薄膜晶体质量高, PbSe 表面光亮, 无开裂现象发生, X-光衍射峰峰宽窄 (153 arcs). 外延生长的 PbSe 薄膜被应用于制作光电二极管, 首次采用热蒸发金属铝膜在 PbSe 表面形成 Al-PbSe 肖特基结光电二极管, 获得了比 Pb-PbSe 肖特基结更为稳定和理想的电流-电压特性曲线。
关键词 PbSe 薄膜, BaF₂/CaF₂ 缓冲层, 肖特基结, *I-V* 特性。

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF PbSe/BaF₂/CaF₂ FILMS ON Si(111)*

JIN Jin-Sheng¹⁾ WU Hui-Zhen¹⁾ CHANG Yong²⁾

SHOU Xiang¹⁾ X. M. Fang³⁾ P. J. McCann³⁾

(¹⁾Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310028, China;

(²⁾National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

(³⁾School of Electrical & Computer Engineering, The University of Oklahoma, Norman, OK73019, USA)

Abstract PbSe films were grown on Si(111) by incorporation of BaF₂/CaF₂ buffers using molecular beam epitaxy. The measurements of both scanning electronic microscopy and high-resolution X-ray diffraction showed high crystalline quality of the PbSe films. The surface of PbSe was mirror-like and no cracks were observed. The full width at half-maximum of PbSe diffraction peak was only 153 arcsec. The epitaxial PbSe films were used to fabricate photodiodes. For the first time, metallic aluminum was used to form Al-PbSe Schottky diodes, which demonstrated better and more stable current-voltage characteristics than that obtained from Pb-PbSe Schottky diodes.

Key words PbSe films, BaF₂/CaF₂ buffer, Schottky diode, current-voltage characteristics.

引言

PbSe 及其相关材料是中红外波段 (3~30 μ m) 光探测器和激光二极管的理想材料之一^[1,2]。虽然 PbSe 与 Si 的晶格失配高达 14%, 但近年来, 通过生长缓冲层方法, 在 (111) 取向的 Si 衬底上生长出了高质量的 PbSe 外延膜和相关材料^[3,4], 其原因是 BaF₂/CaF₂ 缓冲层在 PbSe 外延层的生长中起了重要作用。PbSe 具有铅盐矿晶体结构, CaF₂ 和 BaF₂ 都为面心立方晶体, CaF₂ 与 Si 晶格匹配较好, 而且 BaF₂ 与 PbSe 的晶格失配也只有 ~1%。在 Si 衬底

上外延 BaF₂/CaF₂ 缓冲层的主要作用是其良好的兼容性, BaF₂/CaF₂ 缓冲层可以帮助克服 Si 与 PbSe 材料间的晶格失配。另一方面, 虽然 CaF₂ 和 BaF₂ 之间存在较大的晶格失配, 加上 PbSe 与 Si 衬底的热膨胀系数差异高达 700%, 当外延膜从生长温度冷却到室温时, 会产生很大的应变, 但是, 高质量的氟化物可以通过位错线的形成和滑移释放出由于各种材料间的晶格常数和热膨胀系数的差异引起的机械应变, 在这里应力的释放是通过塑性形变来完成, 而不是出现裂纹, 这已经被实验观察所证实^[5]。

本文采用分子束外延 (MBE) 方法在 Si(111) 衬

* 浙江省自然科学基金 (No. 696027) 资助项目

稿件收到日期 1999-09-07, 修改稿收到日期 2000-10-17

* The project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China.

Received 1999-09-07, revised 2000-10-17

底上外延生长了 PbSe 薄膜, 为了降低 PbSe 薄膜中的位错密度, BaF₂ 缓冲层和 PbSe 外延层均生长得较厚, 这样在 PbSe 表面上制作光电器件时就可以克服失配位错密度高的缺点. 扫描电镜和 X-光衍射分析显示通过生长 BaF₂/CaF₂ 缓冲层在 Si(111) 衬底上外延生长 PbSe 晶体薄膜质量高. 我们在 PbSe 外延膜表面上制成了肖特基光电二极管, 获得了较为理想的电流-电压特性曲线.

1 实验

在 Si(111) 衬底上外延生长 PbSe/BaF₂/CaF₂ 结构是在一个 Intevac Moduler GEN II MBE 系统上完成的. 直径为 91.4mm 的 p⁺ 型 (电阻率为 0.005—0.025Ω·cm) Si(111) 衬底经用改进的 Shiraki 方法进行清洗后^[6], 再在 HF 溶液中浸泡后装入缓冲室, 去除 Si 表面氧化物. 这一步骤使高温烘烤清洁的温度下降了 300 °C, 避免了出现 Se 和 Si 的反应. Si 衬底在缓冲室中 200 °C 温度下烘烤 2h, 然后移入生长室中, 并在 800 °C 温度下, 去除 Si 表面氧化物.

CaF₂ 和 BaF₂ 的生长是通过加热泻流盒中的 CaF₂ 和 BaF₂ 多晶体, 其温度分别为 1270 °C 和 1165 °C. CaF₂ 的生长速率为 8 Å/min, BaF₂ 的生长速率为 40 Å/min. PbSe 的生长是通过蒸发低温泻流盒中的 PbSe 完成的, 泻流盒的温度调节在 635 °C~710 °C 之间. 生长速率为 0.8 μm/h. 为了得到 p-型掺杂, 我们附加了一个 Se 源. 生长速率由反射高能电子衍射仪 (RHEED) 和光学椭圆仪测得.

20 Å 厚的 CaF₂ 薄膜首先沉积在通过加热清洗后的 Si(111) 衬底上, 生长温度为 700 °C, 然后生长一层 6000 Å 厚的 BaF₂ 层, 衬底温度为 320 °C. (1×1) RHEED 图案显示 Si(111) 上生长的 BaF₂/CaF₂ 为二维平面模型生长. PbSe 的生长温度为 300 °C, 厚度为 ~3 μm. 霍尔效应测量表达明 PbSe 外延膜具有 p-型导电性.

2 结果和讨论

PbSe 外延膜表面光亮如镜, Nomarski 光学显微镜观察显示样品表面平整, Tencor P-1 Long Scan Profiler 测量表明峰谷值仅为 ~100 Å. 用高分辨率扫描电镜和原子力显微镜对薄膜表面作进一步观察, 都可以发现三组对称的滑移线, 它们是 {100} 滑移面内的位错线沿 (011) 方向滑移后在 PbSe (111) 表面形成的原子层级的台阶^[4]. 由于 PbSe 与

Si 衬底的热膨胀系数差异高达 700%, 外延膜从生长温度冷却到室温过程中会产生很大的热应变, 正是这种应变能通过形成位错线的形式获得释放, 便形成了滑移线.

图 1 给出了 PbSe/BaF₂/CaF₂/Si(111) 异质结构的 ω/2θ 高分辨率 X-射线摇摆曲线. PbSe, BaF₂ 和 Si(111) 衬底的衍射峰分别在图 1 中给出. 位于 12.60° 主峰是 3 μm 厚的 PbSe 衍射. BaF₂(111) 的衍射峰位于 12.44°, Si(111) 的衍射峰位于 14.26°, 它们均比较弱, 这是因为 PbSe 外延层有 3 μm 厚的原因. 在图 1 中没有看到任何其它峰位, 说明晶体是完全按 (111) 晶向生长的. PbSe 主峰的线宽为 153 arcs, 它说明样品具有高的晶体质量. 比较 PbSe (111) 与 Si(111) 衬底衍射峰衍射角的差别, 不难得出 PbSe 外延膜几乎是完全弛豫的. 另外, 因 CaF₂ 缓冲层只有 20 Å, 其衍射峰没有被观察到.

作为一个演示性实验我们制作了肖特基光电二极管, 肖特基结和欧姆接触电极均制作在 PbSe 表面上, 肖特基光电二极管的制作是直接通过在真空中热蒸发金属到 PbSe 表面来实现. 制作欧姆接触的金属材料为 Au, Ag 等. 电极的尺寸为 0.5mm, 两电极间隙是 0.5mm. 在这里, 肖特基结的制作是关键. 通常, 制作肖特基势垒层的金属材料是采用 Pb, 而且须在高真空的 MBE 腔内完成^[7]. 在我们的实验中, 肖特基势垒层的沉积是在扩散泵抽真空的热蒸发镀膜机上完成的, 用液氮作冷却, 真空度可达 ~

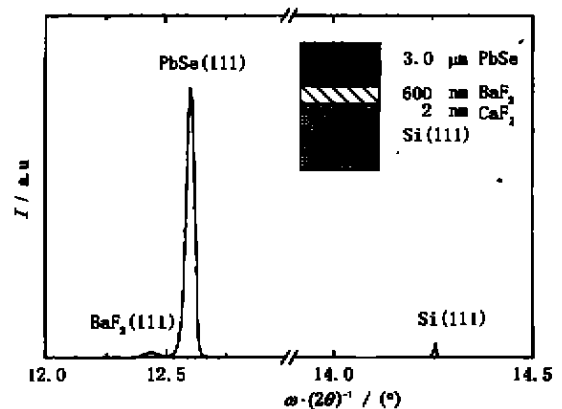


图 1 PbSe/BaF₂/CaF₂/Si(111) 结构的高分辨率 X-衍射 (111) 摇摆线 (ω/2θ), X-光光源是 CuKα 线, 窄的 PbSe (111) 衍射峰宽表明 Si(111) 衬底上生长的 PbSe 具有高的晶体质量

Fig. 1 High-resolution X-ray diffraction (111) rocking curve, ω/2θ, for the PbSe/BaF₂/CaF₂/Si(111) heterostructure. The narrow line-width of the PbSe (111) peak shows the high quality of PbSe films grown on Si (111) substrate

2.5×10^{-4} Pa. 实验发现热蒸发的 Pb 膜作为肖特基势垒层时,对 PbSe 表面的清洁强度、表面的氧化等因素均较敏感,肖特基结的稳定性较差,常常制成的肖特基结二极管特性是好的,但是,经过几次变温的 I - V 特性测量后,二极管的结特性变差,逐渐变成了欧姆接触.这样 I - V 特性曲线的重复性差,这种现象可能与 Pb 的容易氧化和粘性较差等性质有关.经试验,改用金属铝(Al)作为肖特基势垒层的金属材料后,肖特基结的稳定性得到了显著改善.图 2 给出了测量的 I - V 特性.在 0 偏压附近的微分电阻,在室温下为 $3.4\text{k}\Omega$;当温度下降到 150K,微分电阻为 $1.1\text{k}\Omega$.在正向偏置下,室温和 150K 时对应的微分电

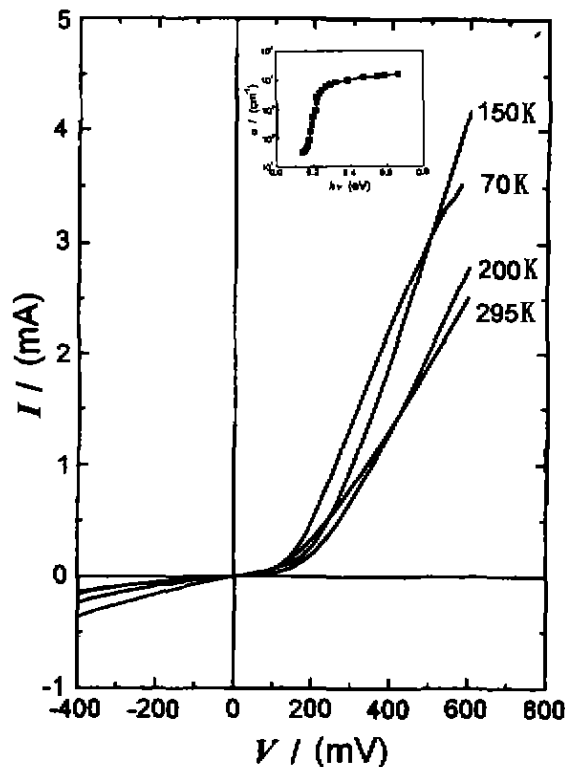


图 2 不同温度下 Al-PbSe 肖特基结的电流-电压特性曲线.内插图给出了 PbSe 晶体薄膜光学吸收系数 α 与光子能量的关系

Fig. 2 Current-voltage (I - V) characteristics of a Schottky diode of Al-PbSe on PbSe/BaF₂/CaF₂/Si(111) structure at different temperatures. The inset shows the absorption coefficient α vs. photon energy of PbSe film at 300K

阻分别为 160Ω 和 96Ω .可见随着温度的升高,微分电阻下降.我们注意到 I - V 特性随着温度的下降有所改善,但是当温度为 70K 时, I - V 特性曲线的二极管特性变差,均可能是随着温度下降位错线滑移在表面形成的滑移线使金属 Al 与 PbSe 接触的肖特基结性能变差.内插图给出了室温下 PbSe 晶体薄膜光学吸收系数与光子能量的关系,其吸收边在 0.28eV 附近.

综上所述,扫描电镜和 X-光衍射分析显示通过生长 BaF₂/CaF₂ 缓冲层能在 Si(111)衬底上外延高质量的 PbSe 晶体薄膜,生长的 PbSe 表面光亮如镜,无裂隙现象发生. X-光衍射峰半高宽只有 153arcs ,比没有生长 BaF₂/CaF₂ 缓冲层的 PbSe 外延膜的峰宽低得多.我们第一次采用了热蒸发金属铝膜形成 Al-PbSe 肖特基结,获得了 Pb-PbSe 肖特基结更为稳定和理想的电流-电压特性曲线.肖特基二极管的制成为 PbSe/BaF₂/CaF₂/Si(111)异质结构在中红外光探测器中的应用打下了基础.

REFERENCES

- [1] Feit Z, McDonald M, Woods R J, *et al.* Low threshold PbEuSeTe/PbSe separate confinement buried heterostructure diode lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69** (4): 2882
- [2] Shi Z, Tacke M, Lambrecht A, *et al.* Mid-infrared lead salt multi-quantum-well diode lasers with 282K operation. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(19): 2537
- [3] Zogg H, Blunier S, Fach A, *et al.* Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂, and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si(111) after many temperature cycles. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(15): 10801
- [4] Wu H Z, Fang X M, Salas Jr R, *et al.* MBE growth of PbSe on BaF₂-coated Si(111) and observation of the PbSe growth interface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, **17** (3): 1263
- [5] Muller P, Zogg, H, Fach A, *et al.* Reduction of threading dislocation densities in heavily lattice-mismatched PbSe on Si(111) by glide. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78** (15): 3007
- [6] McCann P J, Fang X M, Liu W K, *et al.* MBE growth of PbSe/CaF₂/Si(111). *J. Cryst. Growth.*, 1997, **175/176**: 1057
- [7] Zogg H, Maussen C, Masek J, *et al.* Photovoltaic infrared sensor arrays in monolithic lead chalcogenides on silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 1991, **6**: C36