

文章编号: 1672-8785(2023)03-0008-06

CdSeTe 分子束外延技术研究

何 温 王 丛 高 达 邢伟荣 柏 伟 杨海燕 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 对 HgCdTe 红外探测器 CdSe_xTe_{1-x} 衬底材料的分子束外延生长条件、组分调整等进行了简单介绍。生长条件包括生长结构(主要有 CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/ZnTe/Si、CdSe_xTe_{1-x}/ZnTe/GaAs 等)、生长温度(300°C 左右)、生长厚度(5 μm 左右)等。组分调整包括分析 Se 组分随 $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$ 和 $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ 的变化。 $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ 值较小时, Se 组分较难融入外延层; $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ 值较大时, Se 组分增长较迅速。同时, 若 $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ 值较小, 则 Se 组分增长趋势相对较易控制。当 $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ 值一定时, Se 组分随着 $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$ 的减小而增大。Se 组分变化的突增点随 $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$ 值的减小而增大。本文可为高性能 HgCdTe 红外探测器的制备提供一定的参考。

关键词: CdSe_xTe_{1-x}; 分子束外延; 组分调整

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.03.002

Research on CdSeTe_{1-x} Molecular Beam Epitaxy Technology

HE Wen, WANG Cong, GAO Da, XING Wei-rong, BAI Wei, YANG Hai-yan, SHE Wei-lin

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: The molecular beam epitaxial growth conditions and component adjustment of CdSe_xTe_{1-x} substrate material for HgCdTe infrared detectors are briefly introduced. Growth conditions include growth structure (mainly CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/ZnTe/Si, CdSe_xTe_{1-x}/ZnTe/GaAs, etc.), growth temperature (about 300°C), and growth thickness (about 5 μm), etc. Component adjustment includes analyzing the changes of Se components with $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$ and $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$. When the $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ value is small, it is difficult for the Se component to incorporate into the epitaxial layer. When the $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ value is large, the Se component increases rapidly. At the same time, when the $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ value is small, the growth trend of the Se component is relatively easy to control. When the value of $J_{Se}/(J_{Se} + J_{Te})$ is constant, the Se component increases with the decrease of $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$. The sudden increase point of Se component change increases with the decrease of $(J_{Se} + J_{Te})/J_{Cd}$ value. This paper can provide some reference for the preparation of high-performance HgCdTe infrared detectors.

Key words: CdSe_xTe_{1-x}; molecular beam epitaxy; composition adjustment

收稿日期: 2022-10-09

作者简介: 何温(1981-), 女, 河北石家庄人, 博士, 主要从事红外材料研究。

E-mail: sunny_cloud@sina.com

0 引言

生长高性能 HgCdTe 红外探测材料是目前红外领域亟需解决的问题^[1-5]。考虑到晶格匹配、位错密度、透过率、价格等因素, HgCdTe 外延生长的常用衬底材料主要有 CdZnTe、GaAs、Si 等^[6-7]。由于晶格匹配度高, CdZnTe 很适合用作长波 HgCdTe 的基底。但是, CdZnTe 衬底材质软脆且表面活性较强, 其表面质量较难控制; CdZnTe 衬底的位错密度较高, 内部夹杂的缺陷较多, 与 Si 电路存在较大的热膨胀系数差异。因此, CdZnTe 基底上生长的 HgCdTe 无法满足高性能器件的需要。与 CdZnTe 衬底相比, Si 衬底更容易获得更大尺寸的材料, 且有较强的耐用性和较可靠的热循环; 可外延制备大尺寸的 HgCdTe 材料, 用于制作大规模、高分辨率、低成本的红外阵列探测器。但由于 Si 衬底的晶格匹配度较低, 即使加上缓冲层(如在 Si(211)/CdTe 上生长的 HgCdTe 材料), 位错密度仍较高。由于较小带隙的长波红外探测器对材料缺陷更敏感, 缺陷会导致器件性能较差^[8], 所以 Si 衬底上生长的 HgCdTe 材料不适用于长波 HgCdTe 器件。因此, 寻找更优的缓冲层材料以获得高性能 HgCdTe 材料是红外领域迫切需要解决的问题。

CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/ZnTe/Si(CdSe_xTe_{1-x}/ZnTe/GaAs 等)比 CdZnTe 有更好的表面形貌和

更少的材料缺陷、位错等。通过分子束外延生长的 CdSe_xTe_{1-x}被认为与长波探测 HgCdTe 材料晶格更匹配。通过调整 Se 的组分可以提高晶格匹配度^[9-10]。2004 年, Wijewarnasuriya P S 等人报道了 CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/Si 相关研究。CdSe_xTe_{1-x}是一种更有潜力的三元材料^[9-10]。2010 年, Wijewarnasuriya P S 等人发现分子束外延生长的三元半导体体系 CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/ZnTe/Si(211)可以代替 CdZnTe 用作 HgCdTe 生长的基底^[8]。本文对 CdSe_xTe_{1-x}分子束外延生长技术的研究现状(包括生长条件、组分调整等)进行简单介绍, 旨在促进高性能红外探测器的高效发展。

1 CdSe_xTe_{1-x}分子束外延的生长条件

基于日本京都工艺纤维大学、美国陆军实验室、美国利哈伊大学等研究机构在 CdSe_xTe_{1-x}分子束外延材料方面的研究, 对 CdSe_xTe_{1-x}的生长条件(包括材料结构、生长温度、生长厚度等)进行简单介绍^[9,11-13], 旨在为高性能 HgCdTe 红外探测器 CdSe_xTe_{1-x}衬底材料的分子束外延研究提供参考。

日本京都工艺纤维大学的 Matsumura N 等人报道了通过分子束外延在 GaAs(100)基底上生长的 CdSe_xTe_{1-x}层。基底用 GaAs(100), 原材料用 6 个 9 纯度等级的 Cd、Se 和 Te 单质。生长温度是 300℃, 生长速率约为 0.5 μm/h, 生长时间是 2 h。在基底 GaAs(100)上

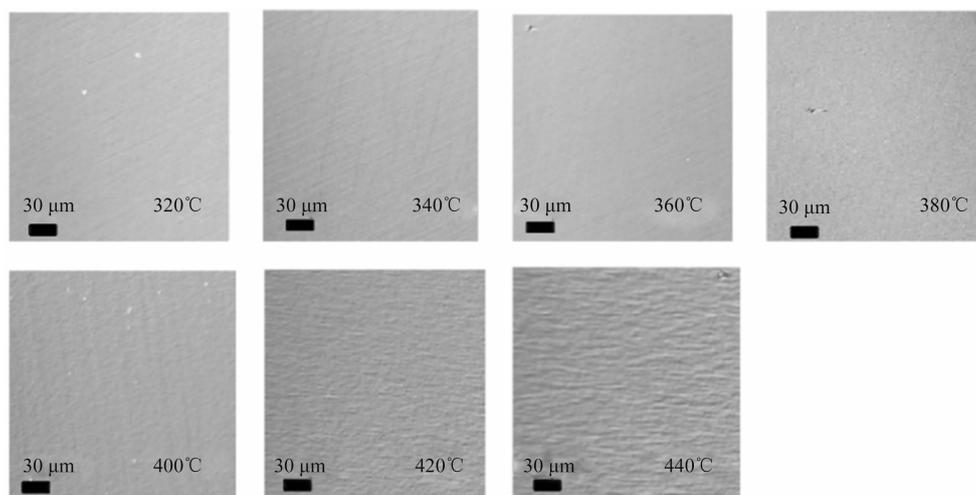


图 1 不同温度下生长的 CdSe_xTe_{1-x}的表面形貌图^[14]

先生长薄的 ZnSe 缓冲层, 再生长 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 外延层^[11]。

美国陆军实验室的 Chen Y P 等人发现 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ 生长的 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的表面形貌对温度比较敏感。当温度升高时, 其表面的粗糙度显著增加(最佳生长温度为 $340\sim 380^\circ\text{C}$)。图 1 为 $320\sim 440^\circ\text{C}$ 下 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的形貌图, 其粗糙度随温度的升高而逐渐增大。此外, 与 HgCdTe 晶格匹配较好的含 4% Se 的 CdSeTe 表现出较好的表面形貌、低的缺陷密度和小的半峰宽等^[14]。

美国利哈伊大学的 Campo E M 等人报道了通过分子束外延生长, 在 Si (211) 基底上制备的 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 。在长波红外探测器材料 HgCdTe 外延生长中, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{Si}$ 基底可以替换 CdZnTe/Si 基底。 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 比 CdZnTe 有更好的表面形貌和更少的混晶无序现象。 340°C 下, 通过分子束外延, 在 Si (211) 基底上生长了约 $5\ \mu\text{m}$ 厚的 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 。其中, Si 生长在以 ZnTe 为子晶层的约 $6\ \mu\text{m}$ 厚的 CdTe 上^[10]。

美国陆军实验室的 Wijewarnasuriya P S 等人报道了 HgCdTe 长波探测器材料的基底材料 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的生长工作(见图 2)。 CdTe 层和 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 层一般生长 $5\ \mu\text{m}$ 厚左右, 并且 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 没有经过退火。同时, 在 Si 层和 CdTe 层中间生长了缓冲层。当生长温度为 $330\sim 360^\circ\text{C}$ 时, 发现 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=4\%$) 生长得最好; 在这个温度范围内没发现明显的生长状态差异, 且表面缺陷密度小于 $400\ \text{cm}^{-2}$ ^[9]。

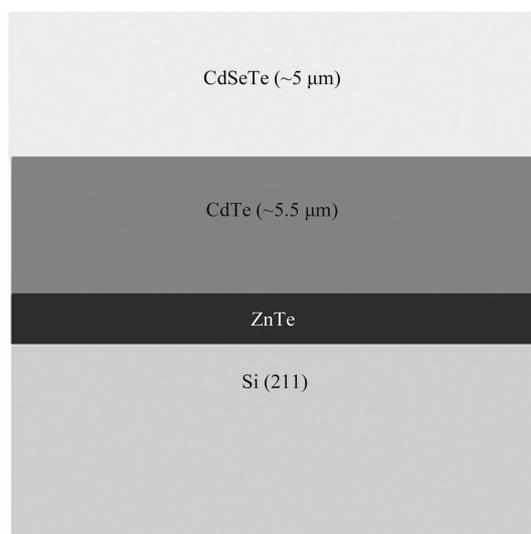


图 2 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ 的生长图^[9]

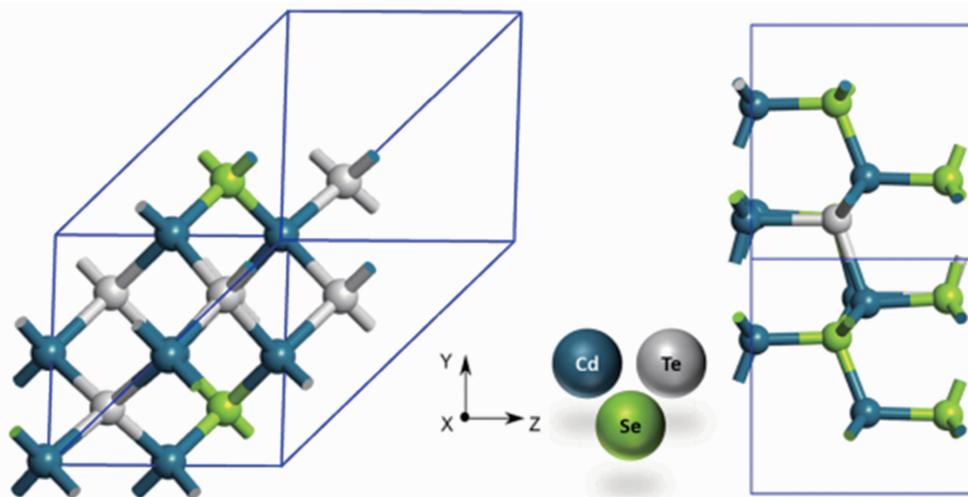
表 1 列出了以上研究机构所制备 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 材料的生长参数。可以看出, 美国陆军实验室做了较多高性能 HgCdTe 探测器 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 衬底材料生长的工作。 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 生长大多有衬底和缓冲层支持, 生长的最佳温度在 300°C 左右, 生长厚度多在 $5\ \mu\text{m}$ 左右。根据文献描述, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 衬底有较好的表面形貌和较低的缺陷密度, 有利于生长出高性能的长波 HgCdTe 探测器材料。

2 组分调整

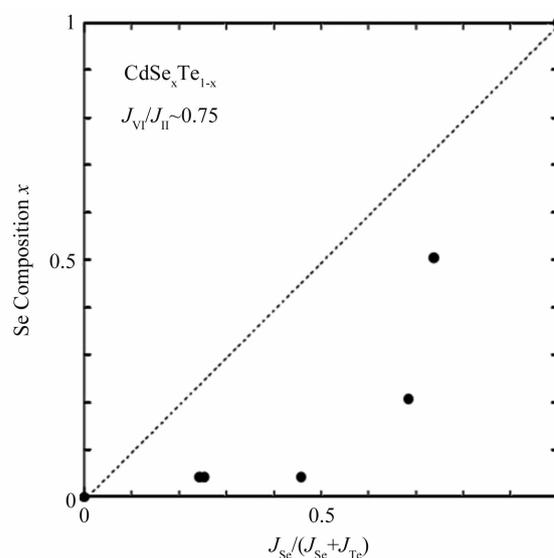
图 3 是闪锌矿和纤锌矿 $\text{CdSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ 的结构示例图。 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的晶格常数会随着 Se 组分的变化而变化^[15]。为了满足 HgCdTe 红外探测器性能的需要, 可通过改变 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 束流强度比来调整 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 组分(调整 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的晶格常数), 从而提高其与 HgCdTe 的晶格匹配度。

表 1 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 材料的生长参数总结^[9-14]

研究机构	生长衬底	生长温度	生长厚度	材料表面状态	研究重点
日本京都工艺纤维大学	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}$	300°C	$5\ \mu\text{m}$ 左右	—	—
美国陆军实验室	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$	300°C 左右	—	较好的表面形貌、低的缺陷密度	表面形貌、缺陷密度、生长温度等
美国利哈伊大学	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$	340°C	$5\ \mu\text{m}$ 左右	比 CdZnTe 的表面形貌更好, 缺陷较少	表面形貌等

图 3 闪锌矿(左)和纤锌矿(右)结构 $\text{CdSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ 的结构示意图^[15]

根据 Sandroff T 的相关研究, 在生长表面富 Cd 束流条件下, 束流强度比 $J_{\text{VI}}/J_{\text{II}}((J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})/J_{\text{Cd}})$ 为 0.05~0.75。同时, 可以通过变化的束流强度比 $(J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}}))$ 来调整 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 的组分^[12]。图 4 是 $J_{\text{VI}}/J_{\text{II}}((J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})/J_{\text{Cd}})$ 为 0.75 时 Se 组分在 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 外延层中随束流强度比 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 的变化图。虽然在 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 大于 0.7 的条件下, Se 原子组分会很快增加, 但在 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 小于 0.6 时, Se 原子较难融入 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 外延层。通常考虑表面有两个吸收过程: 首先是物理吸附, 然后是化学吸附。原子被物理吸附到表面的键(范德华键)能比较弱, 一些较不稳定的物理吸附原子在化学吸附前就从表面解离了。有观点认为, II-VI 族化合物的分子束外延生长的化学原子不从表面解离的原因是, 在相对低的基底温度(300℃)下有较强的化学键能。Te 原子和 Se 原子在表面的不同物理解离率解释了它们外延生长到 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 外延层的生长速率。在 300℃ 生长温度下, Se 的蒸气压大概是 1×10^{-1} Torr, 比 Te 的蒸气压(约 2×10^{-4} Torr)大得多。因此, Se 原子物理吸附的原子解离比 Te 原子要严重得多。影响化合物组成的主要因素有物理吸附解离和形成能等。在 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 体系中, CdSe 和 CdTe 的形成能相差相对较小。因此, Te 原子比 Se 原子优先

图 4 在 $J_{\text{VI}}/J_{\text{II}}((J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})/J_{\text{Cd}})$ 为 0.75 的条件下, Se 组分在 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 中随 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 束流强度比的变化图^[12]

融入外延层的原因主要是在形成化合物的过程中, Se 原子的饱和蒸气压大于 Te 原子, 从而 Te 原子较容易生长到 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 外延层^[12]。

图 5 所示为 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 分子束外延过程中, $J_{\text{VI}}/J_{\text{II}} = 0.02$ 时 Se 组分随 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 值的变化情况。组分 Se 在 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 约为 0.9 时急剧增加。由于 $J_{\text{Se}}/J_{\text{Te}}$ 的值很大, J_{Se} 和 J_{Te} 的解离对 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 影响较小。因此, 在整个过程中, 通过束流强度比 $J_{\text{Se}}/(J_{\text{Se}} + J_{\text{Te}})$ 可以较好地调控 Se 的组分^[12]。

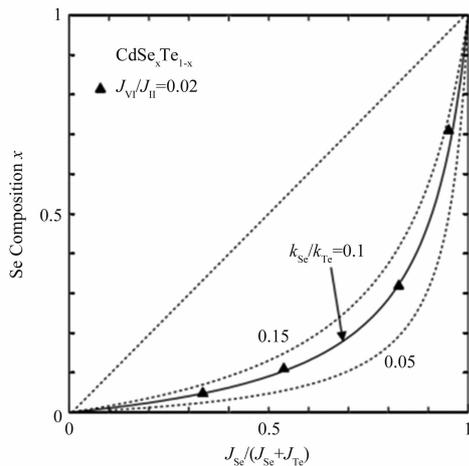


图 5 $J_{VI}/J_{II}=0.02$ 时 Se 组分随 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})$ 值的变化情况(k 表示粘滞系数) [12]

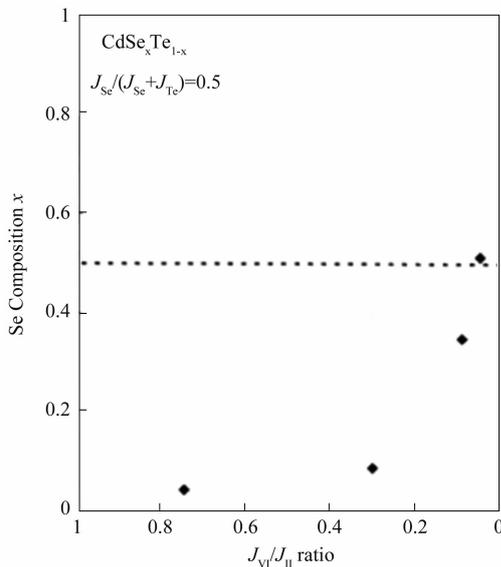


图 6 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})=0.5$ 时, x 值(Se 组分值)随 $J_{VI}/J_{II}((J_{Se}+J_{Te})/J_{Cd})$ 值的减小而增大 [11]

根据图 4 和图 5, $J_{VI}/J_{II}=0.02$ 时 x 值(即 Se 组分值)的增长趋势比 $J_{VI}/J_{II}=0.75$ 时更好控制, 且有相关文献报道 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})=0.5$ 时 x 值随 J_{VI}/J_{II} 值的减小而增大, 如图 6 所示 [11]。从图 4 和图 5 中可以看出, $J_{VI}/J_{II}=0.02$ 时 x 值增速比 $J_{VI}/J_{II}=0.75$ 时小, 相对比较好控制。这与图 6 中的数据变化趋势相一致。

3 结束语

本文对 HgCdTe 红外探测器 $CdSe_xTe_{1-x}$ 衬底材料的分子束外延研究现状(包括生长条件

和组分调整)进行了简单介绍。 $CdSe_xTe_{1-x}$ 材料生长结构主要有 $CdSe_xTe_{1-x}/CdTe/ZnTe/Si$ 、 $CdSe_xTe_{1-x}/ZnTe/GaAs$ 等, 最佳生长温度在 $300^{\circ}C$ 左右, 典型生长厚度约为 $5\ \mu m$ 。 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})$ 值较小时, Se 组分较难融入外延层; $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})$ 值较大时, Se 组分增长较迅速。同时, 若 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})$ 处在较低数值段, 则 Se 组分增长趋势相对较易控制。当 $J_{Se}/(J_{Se}+J_{Te})$ 值一定时, Se 组分随着 $(J_{Se}+J_{Te})/J_{Cd}$ 的减小而增大。Se 组分变化的突增点随 $(J_{Se}+J_{Te})/J_{Cd}$ 值的减小而增大。在实际研发过程中, 可通过改变生长温度、束流密度等来调整 $CdSe_xTe_{1-x}$ 衬底材料的生长, 使 $CdSe_xTe_{1-x}$ 表面平整度、晶格常数等满足 HgCdTe 材料生长的需要。本文的研究结果可为 $CdSe_xTe_{1-x}$ 材料生长以及高性能 HgCdTe 红外焦平面器件研制提供一定的参考。

参考文献

- [1] Norton P. HgCdTe Infrared Detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2002, **10**(3): 159-174.
- [2] Rogalski A. HgCdTe Infrared Detector Material: History Status and Outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**: 2267-2336.
- [3] Kinch M A. HgCdTe: Recent Trends in the Ultimate IR Semiconductor [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(7): 1043-1052.
- [4] Tennant W E. Interpreting Mid-wave Infrared MWIR HgCdTe Photodetectors [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, **36**: 273-292.
- [5] Rogalski A. Progress in Focal Plane Array Technologies [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, **36**: 342-473.
- [6] He L, Wu Y, Chen L, et al. Composition Control and Surface Defect of MBE-grown HgCdTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **227**: 677-682.
- [7] Izhnin I I, Izhnin A I, Savytskyy H V, et al. Defects in HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy on GaAs Substrates [J]. *Opto-Electron Review*, 2012, **20**(4): 375-378.

- [8] Wijewarnasuriya P S, Chen Y, Brill G, et al. High-Performance Long-Wavelength Infrared HgCdTe Focal Plane Arrays Fabricated on CdSeTe Compliant Si Substrates [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2010, **57**(4): 782–787.
- [9] Wijewarnasuriya P S, Brill G, Chen Y P, et al. LWIR MBE HgCdTe Photovoltaic Detectors Grown on Si Composite Substrates [C]. *SPIE*, 2004, **5406**: 323–331.
- [10] Campo E M, Hierl T, Hwang J C M, et al. Comparison of Cathodoluminescence and Photoluminescence of CdSeTe Films Grown on Si by Molecular Beam Epitaxy [C]. *SPIE*, 2004, **5564**: 86–91.
- [11] Matsumura N, Sakamoto T, Saraie J. Composition Control of CdSeTe Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **237**: 1550–1553.
- [12] Matsumura N, Sakamoto T, Saraie J. Growth Conditions in Molecular Beam Epitaxy for Controlling CdSeTe Epilayer Composition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **251**: 602–606.
- [13] Campo E M, Hierl T, Hwang J C M, et al. Morphological Defects of Molecular Beam Epitaxy-grown CdTe and CdSeTe on Si [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 953–956.
- [14] Chen Y P, Brill G, Dhar N K. MBE growth of CdSeTe/Si Composite Substrate for Long-wavelength IR HgCdTe Applications [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**: 270–274.
- [15] Shah A, Munshi A H, Nicholson A P, et al. Atomistic Modeling of Energy Band Alignment in CdSeTe Surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2021, **544**: 148762.