

文章编号: 1672-8785(2025)05-0011-06

基于分子束外延的 6 in 短波硅基碲镉汞材料的表面缺陷研究

李 震 王 丹 姜梦佳 管崇尚 邢伟荣 折伟林 牛佳佳

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 由于大规模碲镉汞红外焦平面探测器对大尺寸硅基碲镉汞材料的需求日益增长, 针对基于分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)的 6 in 短波硅基碲镉汞材料的表面宏观缺陷密度进行研究。使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)对材料表面缺陷进行分析, 确定了缺陷种类及产生原因。通过对外延温区均匀性、束流均匀性和源炉稳定性进行改进, 提高了材料的组分均匀性; 通过材料表面缺陷控制及材料工艺参数优化, 改进了基于分子束外延的 6 in 短波硅基碲镉汞材料制备技术, 批量产出高均匀性和低表面缺陷密度的高质量 6 in 短波硅基碲镉汞材料。结果表明, 材料中心处与边缘处的组分差距小于等于 3.0%, 表面宏观缺陷(大于 $2\text{ }\mu\text{m}$)密度小于等于 70 cm^{-2} 。

关键词: 分子束外延; 碲镉汞; 表面缺陷

中图分类号: TN215; TB30 **文献标志码:** A

DOI: 11.3969/j.issn.1672-8785.2025.05.002

Study on Surface Defects of 6-in Short-Wave Silicon-Based HgCdTe Based on Molecular Beam Epitaxy

LI Zhen, WANG Dan, JIANG Meng-jia, GUAN Chong-shang,

XING Wei-rong, SHE Wei-lin, NIU Jia-jia

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

Abstract: Due to the growing demand for large-scale silicon-based HgCdTe materials for large-scale HgCdTe infrared focal plane detectors, the surface macroscopic defect density of 6-in short-wave silicon-based HgCdTe materials based on molecular beam epitaxy (MBE) is studied. The surface defects of the materials are analyzed using scanning electron microscopy (SEM), and the types of defects and their causes are determined. The composition uniformity of the materials is improved by improving the uniformity of the epitaxial temperature zone, the beam uniformity, and the stability of the source furnace. The preparation technology of 6-in short-wave silicon-based HgCdTe materials based on molecular beam epitaxy is improved by controlling the surface defects of the materials and optimizing the material process parameters, and high-quality 6-in short-wave sili-

收稿日期: 2024-11-01

作者简介: 李震(1995-), 男, 北京人, 工程师, 主要从事分子束外延碲镉汞材料研究。

E-mail: 15810084630@163.com

con-based HgCdTe materials with high uniformity and low surface defect density are mass-produced. The results show that the composition difference between the center and the edge of the material is less than or equal to 3.0%, and the surface macroscopic defect (larger than 2 μm) density is less than or equal to 70 cm^{-2} .

Key words: molecular beam epitaxy; HgCdTe; surface defect

0 引言

目前大面积碲镉汞红外焦平面探测器阵列越来越受重视,且需求也在持续增长。探测器的最终尺寸取决于探测器晶圆的尺寸,较大的晶圆可以实现较大面积的探测器阵列。国外对硅基碲镉汞材料研究较多的是美国 Raytheon 公司,其采用 MBE 法在大尺寸(8~12 in)硅晶圆上外延生长碲镉汞材料,目前已完成像元间距为 15 μm 的 8k $\times$ 8k 红外阵列,长期目标是最终生产出 14k $\times$ 14k 红外阵列^[1]。随着第三代红外焦平面探测器技术的发展,能够更容易生长先进碲镉汞结构和在大尺寸异质外延衬底上外延的 MBE 技术在碲镉汞材料生长领域占据了越来越重要的地位。利用 MBE 技术可以在超高真空条件下进行材料外延,在合适的生长条件下能实现二维层状生长。该方法不仅可以精确控制单原子层厚度的生长,获得原子级的平整表面和界面,而且还可以任意改变外延层的组分、掺杂和连续生长复杂的多层异质结构。但随着材料尺寸的增大,外延温区均匀性、束流均匀性和源炉稳定性等因素会导致碲镉汞材料出现表面宏观缺陷(包括硅片表面清洗后引入的缺陷)。这些缺陷种类更多,处理起来也更加困难^[2-3]。

硅基碲镉汞材料的表面宏观缺陷是指薄膜表面上尺寸在微米量级的缺陷,包括由衬底导致的缺陷、缺汞和富汞缺陷等。宏观缺陷会导致焦平面器件产生盲元,严重制约器件性能,因此缺陷的形成机理及抑制方法一直是碲镉汞外延过程中关注的重点。本文报道了在外延 6 in 短波硅基碲镉汞材料中遇到的相关缺陷,对缺陷的形貌及结构进行了表征,并对如何抑制表面缺陷进行了研究,完成了低表面宏观缺陷密度的材料生长。

1 实验

实验所用的 MBE 系统配有 CdTe 源、Te 源和阀控 Hg 源。首先,在硅片上外延生长碲化镉复合衬底。采用无钢粘接钼托的方式将其固定。外延表面温度通过热偶、高温计测温系统共同标定。在碲镉汞材料生长工艺中,通过反射式高能电子衍射仪(Reflective High-Energy Electron Diffractometer, RHEED)实时监控生长的晶体情况,以便及时更改生长条件。更多关于硅基碲镉汞材料的生长细节在之前的文章中均有所体现,而且其他研究机构的相关实验参数也早已报道过^[3]。使用全自动晶圆清洗设备清洗 6 in 硅片。基于清洗后的硅片进行复合衬底生长以及碲镉汞材料生长。将材料从腔体取出后,肉眼观察到薄膜表面分散排布着规则的圆形缺陷(尺寸既有毫米级也有微米级),也存在着大面积分布不规则的缺陷导致的表面发白现象。

使用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)对 6 in 硅基碲镉汞材料进行表征测试。在连续 8 mm 间隔的径向方向上测量 6 in 材料从中心到边缘的薄膜厚度和组分变化。借助聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)刻蚀和解理获得薄膜截面,然后使用 SEM 观察不同位置处的缺陷截面形貌,并研究缺陷在薄膜内的结构与起源分布。

2 结果与分析

2.1 缺陷来源及分析

2.1.1 清洗缺陷

选取完成外延的材料片作为样品,利用光学显微镜对薄膜表面上分散排布的规则圆形缺陷进行观察(结果见图 1)。图 1(a)所示为水滴状

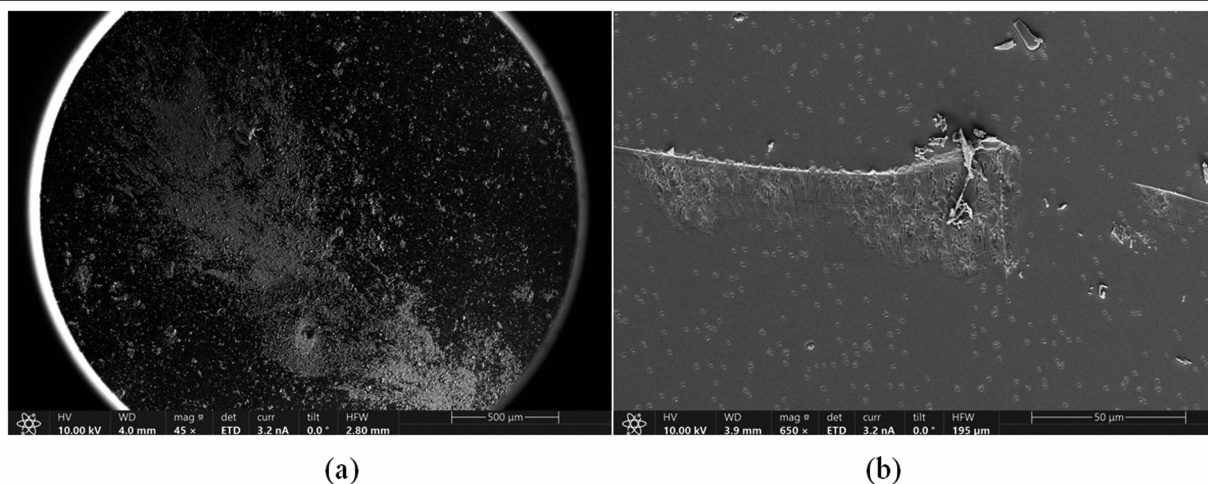


图 1 由清洗产生的缺陷

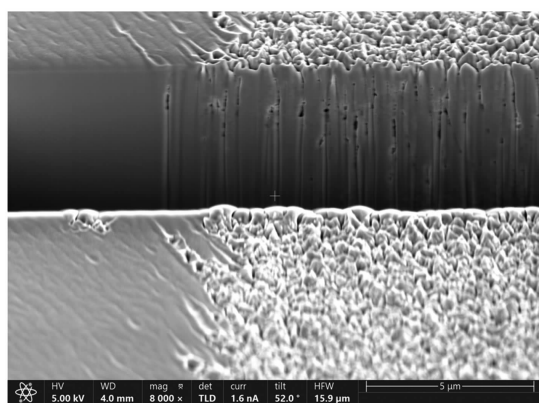


图 2 由清洗产生缺陷的横截面

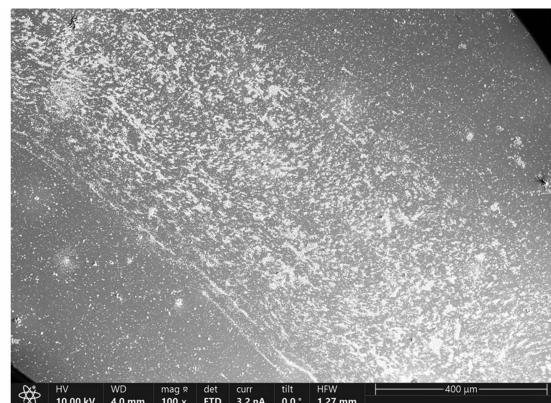


图 3 不规则状缺陷

大缺陷, 其直径小于等于 5 mm, 属于标准的水滴形。通过 FIB 对其进行截面观察, 结果如图 2 所示。缺陷产生在硅片表面: 由硅片在清洗完成甩干的过程中引入, 并经外延过程中的热处理环节残留在硅片表面。随着材料的生长一直从硅片表面延伸到样品表面, 可以确定是由于清洗过程中清洗试剂溅射引入的。针对图 1(b) 所示的絮状物形状缺陷 (尺寸约为 20 μm), 通过上述方法进行分析, 可以确定它们是在硅片装至腔室的过程中引入的杂质类缺陷。

此外, 在样品表面还观察到不规则状缺陷, 如图 3 所示。此类缺陷的覆盖面较大, 在缺陷中心汇聚并向四周发散。发散的缺陷虽然不是直接由复合衬底引入, 但也是由中心区域的缺陷引起的, 无法有效通过相关设备进行分析, 推测可能是因为表面存留未能去除干

净的试剂或者清洗过程中引入试剂残留。

2.1.2 缺 Hg 和富 Hg 缺陷

相关研究表明, 碲镉汞生长过程中产生的缺陷主要可以分为两类: 缺 Hg 和富 Hg 缺陷。Hg 缺乏的原因可能是外延温度过高, 或者是 Hg 束流相对于 Te 束流较低。在 Hg 缺乏的情况下, 产生的通常为空洞缺陷, 其尺寸随着汞缺乏的程度而增大。对于富 Hg 缺陷, 研究认为此类微孔与微孪晶的形成有关, 微孪晶的产生可能是由于生长温度低或者 Te 束流相对于 Hg 束流较低导致的^[4]。微孪晶引起的缺陷倾向于以 [211] 方向偏转角生长, 通常表现为金刚石状的缺陷。图 4 所示为碲镉汞生长中产生的两种典型缺陷。

2.2 缺陷抑制研究

2.2.1 清洗类缺陷

对衬底的湿化学预处理过程进行优化。主

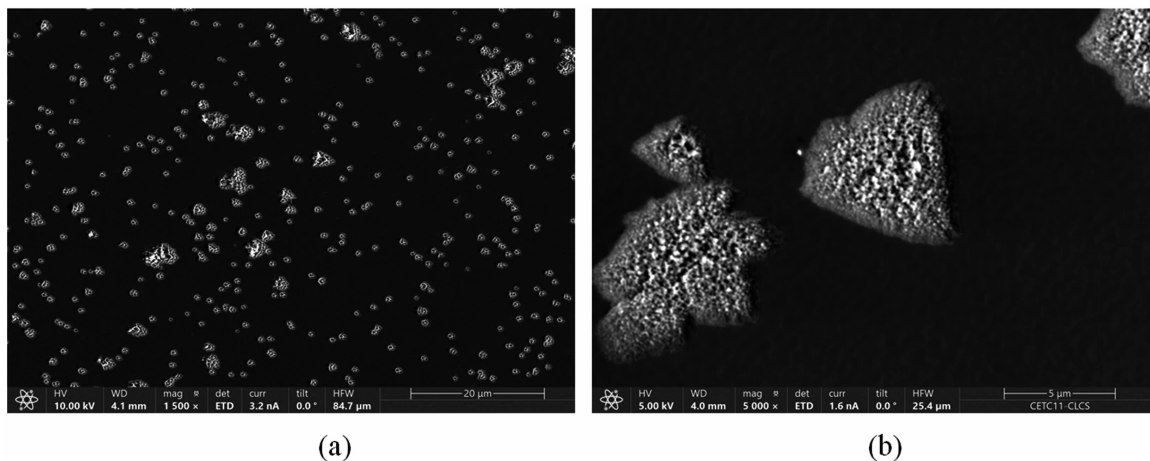


图 4 碲镉汞表面缺陷的 SEM 图: (a) 富 Hg 缺陷; (b) 缺 Hg 缺陷

要工作包括湿化学试剂配比, 清洗步骤改进, 自动清洗设备安装、调试及改进。硅衬底在生产、储存、运输过程中, 表面不可避免地受到外界环境污染, 比如颗粒污染、有机物沾污、金属及其氧化物污染。这些污染将造成硅片上缺陷的产生。

通过对清洗设备及工艺进行改进, 外延后材料表面的圆形缺陷明显减少。针对絮状物形状缺陷, 通过避免转移过程中的杂质污染可得到有效抑制。对由硅片清洗导致材料表面水痕状缺陷进行了分析, 并对去离子水的冲洗时间及步骤顺序进行了调整, 旨在减少因干燥不完全而残余在硅表面的水。改进上述问题后, 对该硅片进行复合衬底生长。取出样品后发现, 材料表面没有由清洗产生的痕迹, 整片衬底光亮如镜面。综上所述, 通过对清洗后硅片生长的复合衬底产生的缺陷类型进行研究, 可知产生的缺陷与硅片清洗有直接联系。研究清洗反应机理后, 通过设备及工艺改进解决了由清洗残留导致的缺陷问题。

2.2.2 缺 Hg 和富 Hg 缺陷

对相同生长周期的系列样本进行计数, 以排除设备因素的影响。选取 10 个样品来计算材料组分和薄膜厚度, 并对表面缺陷密度进行深入研究。图 5 所示为 6 in 硅基碲镉汞材料组分的分布情况。可以看出, 110 mm 范围内材料组分分布均匀。图 6 列出了 10 个样品的组分, 其中心处与边缘处的组分差距控制在 3.0% 以内。

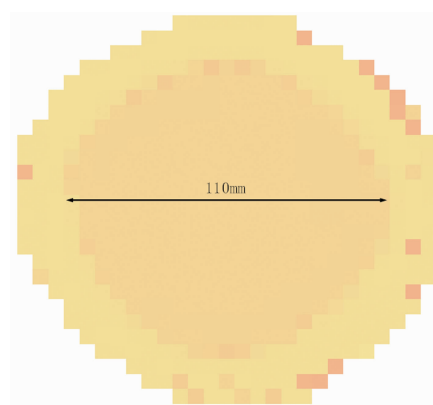


图 5 6 in 硅基碲镉汞材料组分分布

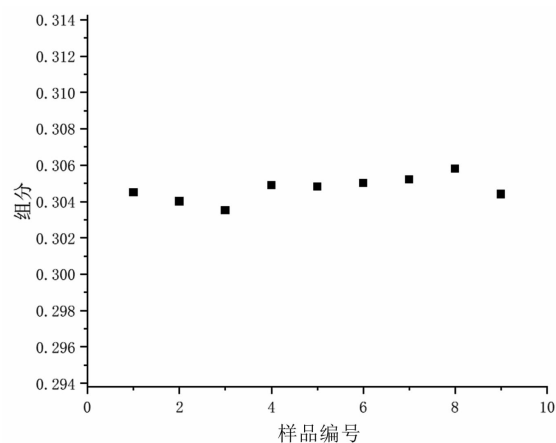


图 6 6 in 硅基碲镉汞材料组分

在实现 MBE 碲镉汞材料的外延过程中, 外延表面温度的变化会对晶体质量产生很大的影响。外延表面温度过高或过低, 均容易形成多晶或孪晶结构。另外, 外延表面温度改变, 原子(尤其汞原子)的粘附系数随之大幅改变, 使得材料的化学配比必然发生变化;

随着生长的进行, 碲镉汞材料的组分会产生波动, 造成材料组分不均匀。因此, 通过碲镉汞组分与禁带宽度的公式^[5]——式(1)和式(2)进行计算。对于 MBE 碲镉汞材料, 在考虑粘附系数修正的情况下, 依据式(3)进行组分设计及控制。

$$E_g = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4} T \times (1 - 2x) - 0.810x^2 + 0.832x^3 \quad (1)$$

$$\lambda_{co} = 1.24/E_g \quad (2)$$

$$x = \frac{BEP_{CdTe}}{BEP_{Te} + BEP_{CdTe}} \quad (3)$$

式中, E_g 表示禁带宽度, 单位为 eV; x 表示组分; T 表示测试环境温度, 单位为 K; λ_{co} 表示截止波长, 单位为 μm ; BEP 表示 MBE 设备离子规测试的源材料的等效压强。

设计正交试验, 分析外延温度、Hg/Te 束流比、生长速率与缺陷密度及缺陷尺寸之间的关系。表 1 列出了正交试验参数。比较正交试验的每个影响因素所对应的极值差值。根据正交试验的理论依据判断影响因素的主次。

图 7 所示为试验样品的缺陷测试结果。生长温度在外延碲镉汞材料中对缺陷密度起

表 1 正交试验参数

A: 外延温度	B: Hg/Te 束流比	C: 生长速率/ ($\mu\text{m}/\text{h}$)
340	1.5	1
360	1.8	2
380	2.1	3

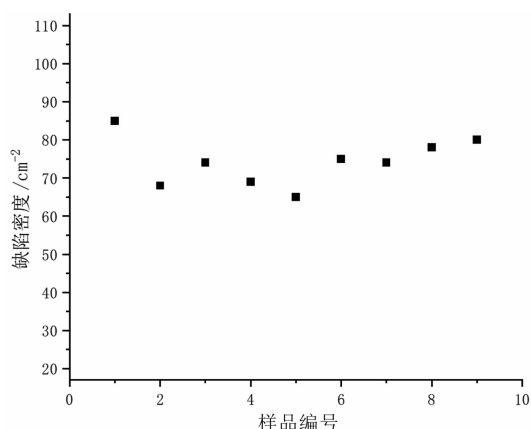


图 7 缺陷测试结果

决定性作用; 生长速率在材料缺陷密度的变化中起至关重要的作用。Hg 流量的变化对试验结果的影响最小, 表明其对材料缺陷产生的影响远小于生长温度和生长速率。因此, 在研究碲镉汞材料生长过程中, 重点应放在生长温度和生长速率上, 找到和应用适当的碲镉汞起点与终点温度, 并匹配降温曲线的工艺改进, 完成材料质量的提升^[6]。对于外延温度的控制, 仍采用稳定性高、控制性强的衬底背面热偶方式。

此外, 在样品表面发现一种直径为 10~20 μm 的大缺陷。通过 FIB 获得该缺陷的横截面(见图 8)。从图 8 中很明显地看出, 缺陷起源于衬底/外延层界面处, 且在碲镉汞生长过程中逐渐增加, 向外拓展并贯穿整个材料生长过程。缺陷不会随着条件的优化而被覆盖。利用 RHEED 观察材料生长, 判断此类缺陷产生的原因。用 RHEED 监控材料初期生长状态时发现, 若早期条纹是缺汞条纹(见图 9), 则会导致缺汞缺陷的产生。后续达到最佳生长条件后, 缺汞处由于缺失原子产生的凹坑会继续变大, 最终出现较多的大尺寸缺陷。因此, 为了避免此缺陷的产生, 在生长初期就要保证合适的汞压或温度, 通过增大汞流量和降低生长开始时的温度进行有效控制。

通过用 RHEED 观察碲镉汞晶体质量变化来表征碲镉汞外延表面温度变化, 获得了低缺陷密度的 6 in 碲镉汞材料。质量良好的碲镉汞

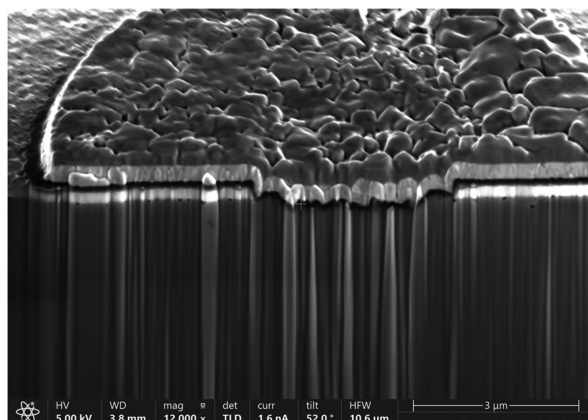


图 8 碲镉汞缺陷横截面的 SEM 图

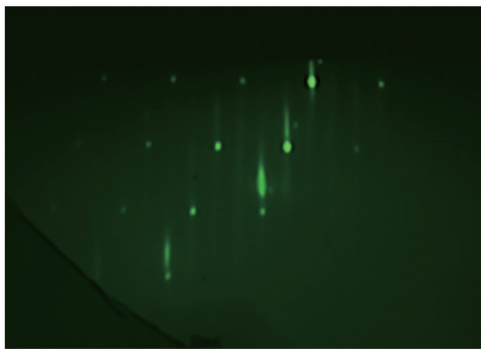


图 9 碲镉汞生长初期的 RHEED 图像

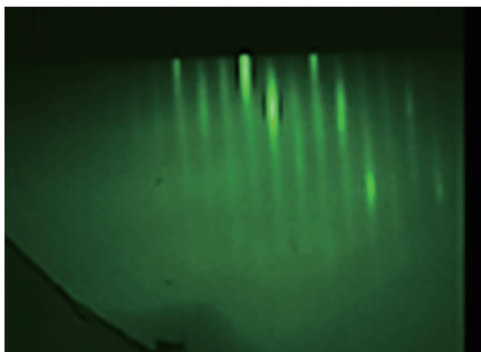


图 10 6 in 碲镉汞材料的 RHEED 图像



图 11 6 in 硅基碲镉汞材料

材料的 RHEED 图像如图 10 所示。图 11 展示了合格的 6 in 硅基碲镉汞材料。通过 6 in 硅基碲镉汞工艺优化, 利用光学显微镜统计的表面宏观缺陷(大于 $2\ \mu\text{m}$)密度小于等于 $70\ \text{cm}^{-2}$, 表明工艺水平达到较好的水准。

3 结束语

通过改进 MBE 设备和优化外延工艺, 6 in 短波硅基碲镉汞材料质量达到了较好的水平。经过材料生长过程监控及外延后材料表面测试, 确定了短波碲镉汞材料表面缺陷来源及种类, 并有针对性地进行了设备改进和工艺优化。SEM 测试结果表明, 碲镉汞材料表面缺陷 Hg 和富 Hg 缺陷主要与外延温区均匀性、束流均匀性以及源炉稳定性有关, 并且会导致材料组分发生变化。通过对以上问题进行分析和改进, 实现了稳定且质量较高的 6 in 硅基短波碲镉汞分子束外延材料工艺。与此同时, 我们也在对其他波段硅基碲镉汞材料以及更深入的材料表面缺陷分析进行研究。

参考文献

- [1] Reddy M, Jin X, Lofgreen D D, et al. Demonstration of high-quality MBE HgCdTe on 8-inch wafers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48**(10): 6040–6044.
- [2] 巩锋, 周立庆, 王经纬, 等. 3 英寸 Si 基碲镉汞分子束外延工艺研究 [J]. *激光与红外*, 2012, **42**(7): 781–785.
- [3] 王经纬, 高达. 硅基短波碲镉汞材料分子束外延生长研究 [J]. *激光与红外*, 2015, **45**(6): 646–649.
- [4] 王丹, 高达, 李震, 等. 分子束外延 HgCdTe/CdZnTe(211)B 表面缺陷研究 [J]. *红外*, 2021, **42**(10): 9–15.
- [5] Hanson G L, 左名光. 碲镉汞禁带宽度与合金组分和温度的关系 [J]. *红外技术*, 1983, **5**(6): 41–44.
- [6] 葛玉斌, 高达, 王经纬, 等. 基于正交试验方法的 Si 基碲镉汞工艺优化 [J]. *激光与红外*, 2019, **49**(2): 209–212.