

文章编号: 1001-9014(2005)04-0245-05

分子束外延 CdTe(211)B/Si 复合衬底材料

陈路^{1,2}, 王元樟^{1,2}, 巫艳¹, 吴俊¹, 于梅芳¹, 乔怡敏¹, 何力¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 半导体材料器件研究中心及国家红外物理重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100864)

摘要:报道了用 MBE 的方法, 在 3 英寸 Si 衬底上制备 ZnTe/CdTe(211)B 复合衬底材料的初步研究结果, 该研究结果将能够直接应用于大面积 Si 基 HgCdTe IRFPA 材料的生长. 经过 Si(211) 衬底低温表面处理、ZnTe 低温成核、高温退火、高温 ZnTe、CdTe 层的生长研究, 用 MBE 方法成功地获得了 3 英寸 Si 基 ZnTe/CdTe(211)B 复合衬底材料. CdTe 厚度大于 10 μm, XRD FWHM 平均值为 120 arc sec, 最好达到 100 arc sec, 无 (133) 孪晶和其他多晶晶向.

关键词:分子束外延; 碲化镉; 硅基

中图分类号: TN3 **文献标识码:** A

MOLECULAR BEAM EPITAXIAL GROWTH OF CdTe(211)B COMPOSITE SUBSTRATES ON SILICON

CHEN Lu^{1,2}, WANG Yuan-Zhang^{1,2}, WU Yan¹, WU Jun¹, YU Mei-Fang¹,
QIAO Yi-Min¹, HE Li¹

(1. Research Center for Advanced Materials and Devices, and National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200083, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: The preliminary results on molecular beam epitaxial growth of ZnTe/CdTe(211)B composite substrates on silicon for HgCdTe FPAs applications were described. Si/ZnTe/CdTe(211)B composite substrate on 3-inch Si was obtained by the improvements in low temperature treatment on Si(211), low temperature ZnTe nucleation, high temperature annealing as well as high temperature ZnTe or CdTe growth. (133) twin-free CdTe(211)B layers were obtained. The CdTe thickness was larger than 10 μm. An averaged XRD FWHM of 120 arc sec with a minimum value of 100 arc sec was achieved.

Key words: MBE; CdTe; Si substrate

引言

在第三代红外焦平面阵列 (IRFPAs) 技术向大像素规模、高性能、高可靠的发展进程中, HgCdTe 材料外延技术面临扩大外延面积、保证良好热匹配性能等严峻技术挑战. HgCdTe IRFPA 通过由 HgCdTe 红外探测材料制成的敏感元阵列与 Si CMOS 读出电路, 用 In 柱互连混成的方式构成. HgCdTe IRFPA 材料通常采用晶格匹配的 CdZnTe 或晶格失配的大面积 GaAs 材料作为外延衬底, 由于这些材料与 Si CMOS 读出电路之间存在较大的热膨胀系数差异或热失配, 所产生的热应力导致器件在温度冲击、循环下的可靠性较差, 并将器件尺寸

限制在 13mm 线度内, 最大规模为 640 × 480^[1]. 与 Si 读出电路的热失配问题是限制 HgCdTe IRFPA 的可靠性以及像素规模进一步提高的关键问题.

采用与读出电路热匹配的 Si 基 HgCdTe 材料外延技术制备 HgCdTe 探测器芯片是解决上述问题的根本方案^[2]. 与 CdZnTe 衬底材料相比, 采用 Si 衬底的 HgCdTe 外延技术除了具备与读出电路热匹配的优点之外, 还具备极其廉价、晶体质量高、衬底杂质少、机械强度和热导率高 (提高 4 倍) 等特点, 从而极大提高焦平面器件均匀性.

在 Si 衬底上制备 ZnTe/CdTe(211) 复合衬底材料的技术挑战在于 Si 表面的低温清洁化问题、在 Si 金刚石结构上外延 CdTe 闪锌矿结构的面极性控制

收稿日期: 2004-07-07, 修回日期: 2005-01-14

Received date: 2004-07-07, revised date: 2005-01-14

基金项目: 中国科学院上海技术物理研究所创新资助项目, 国家基金创新群体项目 (60221502)

作者简介: 陈路 (1977-), 女, 福建福州人, 博士生, 主要从事 HgCdTe 材料分子束外延研究.

问题, Si 与 CdTe 之间高达 19.3% 的大晶格失配所导致的多晶、孪晶抑制问题以及外延层晶体质量问题. 本文报道我们用分子束外延 (MBE) 的方法, 在 3 英寸 Si 衬底上制备的 CdTe(211) 复合衬底材料的初步研究结果.

1 实验

ZnTe/CdTe(211) B 复合衬底材料是在 3 英寸 Si (211) 衬底上, 采用 MBE 技术制备的 ZnTe、CdTe 多层薄膜, 材料生长是在 Riber 32P MBE 系统中进行的.

Si(211) 衬底制备经过①有机清洗、②化学腐蚀去除表面 C 等杂质, 即采用 Ishizaka 方法^[3]人工生长和去除氧化层、③Si 表面的 Cl 钝化处理, 以形成低温可去除的氧化层, 保护表面不受粘污. 在环节②分别实验了两种氧化层人工生长工艺, 其中方法 1 (图 2 中称为 method 1) 为: 分别用 HNO₃ 和 NH₄OH:H₂O₂:H₂O 溶液各人工生长氧化层一次; 方法 2 (图 2 中称为 method 2) 为: 用 HNO₃ 溶液反复 3 次制备人工氧化层. Si 衬底表面处理完成后, 迅速传入超高真空生长室, 以减少表面粘污. 在分子束外延生长室内通过加热至 740 ~ 850℃, 去除表面氧化层, 获得原子级清洁表面.

Si 材料是金刚石结构, 没有面极性, 如果在 Si 上直接生长 CdTe 等具有闪锌矿结构的 II-VI 族材料, 由于材料结构的不同将导致多畴缺陷、多晶的发生^[4]. 因此在 Si 金刚石结构上外延生长有极性的 II-VI 族闪锌矿结构材料, 首先必须对 Si 衬底进行极性控制, 满足外延 B 面 (Te 面) 生长模式. 由于洁净的 Si 表面具有较强的反应性, 十分容易与 Te 原子反应成键, 在表面形成 SiTe₂, 阻碍 B 面生长. 为了实现单晶闪锌矿结构的 B 面生长, 实验采用了用 As₄ 照射 Si 表面的方法^[5], 形成 As-Si 单原子层^[6]. 在实验中通过高能电子衍射 (RHEED) 观察了 As 钝化过程.

在 Si 衬底上外延生长 CdTe 复合衬底材料的另一个技术难点是 19.3% 的巨大的晶格失配度. 十分大的晶格失配度引发较大的表面能^[7], 易于产生多晶或孪晶, 严重影响晶体质量, 并导致三维生长模式, 难以获得原子级的平整表面. 为此, 研究了利用低温下容易维持 layer by layer 的生长特性, 采用低温下材料初始成核数十个原子层后, 然后进行高温退火. 为了澄清晶格失配度对初始成核晶向的影响, 研究了 ZnTe 材料的低温成核过程. ZnTe 的初始成

核层厚度为 25 ~ 100 Å, 成核温度为 156℃、200℃、220℃、250℃ 和 280℃. 后续高温退火温度为 380℃, 退火时间为 15 min.

高温退火完成后, 进行了常规高温 ZnTe 或 CdTe 的生长, ZnTe 的生长温度为 320℃, 厚度 2 μm; CdTe 的生长温度为 280℃, 厚度为 3 ~ 12 μm. 晶体质量用 MBE 10 keV RHEED、x 射线高分辨衍射 (XRD) 分析仪 (Philips x'Pert Pro) 进行了分析, XRD 采用 Cu Kα1 特征谱线, 进行高分辨率分析时采用了四晶 Ge(220) 单色器.

2 结果与讨论

2.1 Si 衬底低温清洁化

衬底表面的处理对后继材料的外延生长、晶体质量有至关重要的影响. Si 表面的自然氧化层十分稳定, 脱氧温度较高, 不适合 Si 基异质外延生长. 如何通过衬底前道清洁工艺将脱氧温度降到 900℃ 以下是非常必要的. 人们研究了多种低温衬底表面处理工艺方法, 如离子溅射、激光退火、超高真空环境中在 Ga 气氛下的喷 Si 工艺等. 但是上述方法都无法彻底去除表面碳化层, 且各有其局限性. 本实验以 Ishizaka 方法为基础, 通过改变人工氧化层生长方法以及 HF 腐蚀时间, 确定了降低脱氧温度的合适衬底制备工艺.

图 1 为脱氧前后的 RHEED 衍射图形. (a) 为 Si (211) 衬底临近脱氧前, 电子入射线沿 [0 - 11] 方向的 RHEED 衍射, (b) 为脱氧过程中 [0 - 11] 方向的 RHEED 衍射图形. 当衬底温度达到脱氧温度后, 随着氧化层的脱附, 表面电子衍射图形变得逐渐清晰, Si 表面原子在 [0 - 11] 形成二重再构, 表明表面达到原子级清洁.

图 2 为不同衬底处理工艺与脱氧温度的变化关系. 表面处理分别为硝酸以及氨水溶液的氧化层顺序生长各 1 次 (Method 1) 和单独用硝酸形成氧化层反复循环 3 次 (Method 2), 相应的氧化层 HF 腐蚀时间从 15s 到 30s. 从图 2 可见, 采用 Ishizaka 方法脱氧温度均低于 850℃; 增加氧化层生长循环、腐蚀次数有助于表面杂质的彻底去除, 降低脱氧温度; 延长 HF 腐蚀时间, 进行深度腐蚀, 有助于表面氧化层和杂质的去除, 实现脱氧温度的进一步降低. 同时, 还可看出 HF 腐蚀时间大于等于 25s 的样品脱氧温度可以稳定控制在 800℃ 以下. 进一步延长 HF 腐蚀时间容易引起 Si 表面的过度腐蚀, 因此本实验的样品采用 HF 腐蚀时间 25s 的低温表面处理工艺.

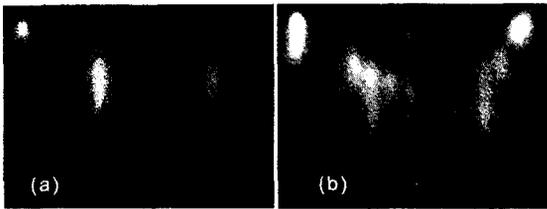


图1 Si(211)脱氧过程 RHEED 衍射图形 (a) Si(211)衬底临近脱氧前,电子入射线沿 $[0-11]$ 方向的 RHEED 衍射 (b)脱氧过程中 $[0-11]$ 方向的 RHEED 衍射图形

Fig.1 RHEED patterns on Si(211) during deoxide (a) RHEED patterns in $[0-11]$ direction before deoxide (b) RHEED patterns in $[0-11]$ direction after deoxide.

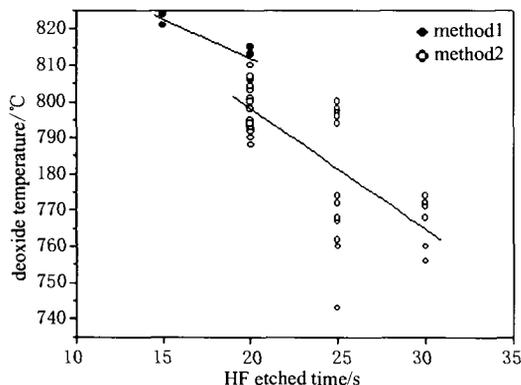


图2 不同衬底腐蚀工艺与脱氧温度的变化关系
Fig.2 The relation between different substrate etch methods and deoxide temperature

2.2 外延层面极性以及(133)孪晶抑制

为了实现 B 面 ZnTe、CdTe 等 II-VI 族闪锌矿结构材料生长,在脱氧结束后对 Si 表面进行 As 原子照射,形成 As-Si 单原子钝化层.如图 3(a)所示,As 在 Si 表面的吸附过程导致 RHEED 衍射强度略微降低,表面的 2 重再构并不发生变化.对经过 As 钝化后生长的材料进行面极性腐蚀分析表明,B 面极性可通过表面 As 钝化得到有效的控制.

为了降低晶格失配对晶体质量的影响,在研究中采用了 ZnTe 层作为 Si 与 CdTe 之间的晶格缓冲层,ZnTe 层晶格常数介于 Si 和 CdTe 之间,与 Si 和 CdTe 的晶格失配度分别为 13%、6.2%,是比较理想的晶格缓冲材料.采用不同的缓冲层材料以及不同的缓冲层生长方式对后续生长 CdTe 层的晶体质量有密切的关系,详细讨论将另文给出.

图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)分别为在生长 ZnTe 的不同阶段,电子沿 $[0-11]$ 入射方向的 RHEED 图形变化.ZnTe 初始层的低温成核温度为 200°C ,厚度

为 100\AA . ZnTe 低温成核后,RHEED 图形变得十分模糊,对比度大幅度下降,正常衍射点变暗、变粗,孪晶(133)衍射点以及多晶衍射点明显可见.

由于 ZnTe 低温初始层的成核温度较低,限制了原子的表面迁移速度,在成核阶段易于产生多晶是显而易见的.事实上,在实验中进一步降低成核温度,多晶的出现愈加明显.高温退火对多晶有明显的抑制效果.由于低温成核层的厚度较薄,高温下原子进行再排列所需的能量相对较低.如图 3(b)和图 3(c)所示,ZnTe 经过 380°C ,15 min 退火后,RHEED 对比度、衍射强度明显提高,多晶衍射消失,晶体质量得到明显改善.必须指出,高温退火对改善晶体质量的效果是有一定限度的,如果成核温度过低或初始层过厚,初始层中多晶比例过高,则高温退火难以将其完全恢复到单晶状态.

(133)衍射起源于晶体在(111)面排序变化引起的(255)孪晶^[8], (133)衍射的强弱反映了晶体中孪晶的多少,与晶格失配密切相关.失配越大,界面能量越高,外延层生成孪晶以降低表面能量的几率越高.实验发现成核温度对(133)衍射的抑制效果有明显的影响,成核温度越高,原子表面运动速度越快,表面越趋近于能量低的平衡态,孪晶的发生几率越高,(133)衍射越强,事实上对应于 250°C 成核温度所生长的 ZnTe 层,XRD 分析显示外延层中(133)占主导地位.图 3(b)和图 3(c)可见,高温退火对(133)衍射的抑制没有十分明显的效果,一旦(133)形成后,在初始层中很难消除.

综上所述,选取合适的成核温度是抑制外延层

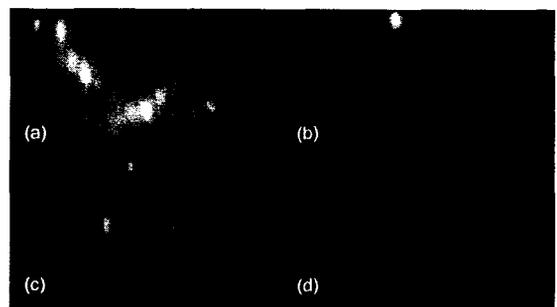


图3 在 ZnTe 生长过程中, Si/ZnTe(211)B 上电子入射方向沿 $[0-11]$ 的 RHEED 图形变化 (a) ZnTe 低温成核前 As 钝化后 (b) 200°C 低温成核生长 ZnTe (c) 高温退火 (d) 320°C 外延生长高温 ZnTe
Fig.3 RHEED patterns in $[0-11]$ direction of Si/ZnTe(211)B during ZnTe growth (a) after As passivation and before low temperature ZnTe nucleation (b) low temperature ZnTe nucleation at 200°C (c) high temperature annealing (d) ZnTe growth at 320°C

中多晶、孪晶的关键,生长温度过低容易引起多晶的产生,生长温度过高则导致孪晶的产生,这与 Ru-jirawat 等人的报道一致.对(133)孪晶的抑制途径为合适的低温成核以及高温生长条件,与高温退火过程没有明显的对应.

ZnTe 高温生长方法可以明显抑制(133)孪晶的发育,获得良好的晶体质量.图 3(d)为 320℃,ZnTe 生长厚度为 1.71 μm 时的 RHEED 图形.可见(133)衍射点完全消失,RHEED 呈现出良好的衍射线和清晰的对比度,表明了单晶(211)B 面的 2D 生长模式,该结果也得到了 XRD 测试分析的进一步证实.

与高温 ZnTe 生长效果相同,在合适的低温 ZnTe 初始层上,高温生长 CdTe 层也可得到类似的结果.图 4 为在 Si/ZnTe/CdTe (211) B 结构样品(SCT030)上获得的 XRD 测试结果.样品的高温 CdTe 厚度为 5.5 μm,生长温度为 280℃.低温 ZnTe 初始层厚度约为 250 Å,成核温度为 220℃.从图 4 可见,样品仅有 2θ 为 71.21°的 CdTe(422)_{K_{α1}} 单一衍射峰,没有观测到(133)孪晶衍射(2θ 为 62.39°)和其他晶向的衍射峰,与 RHEED 观察一致,证实了良好的单晶性.图 4 中 2θ 为 63.488°的衍射峰为 CdTe(224) K_β 特征衍射,2θ 为约 45°处宽峰对应波长约 1 Å 的 x 射线背景衍射形成的,没有实际意义.

必须指出,(133)孪晶的抑制与合适的 ZnTe 低温成核温度以及合适的高温 ZnTe 或 CdTe 生长条件密切相关.实验表明,当 ZnTe 低温成核温度在 230℃以上时,(133)孪晶得到充分发育,后续的高温生长方法已经无法对孪晶实现充分的抑制.综合考虑多晶、孪晶的产生条件,优化的低温成核温度

为 200℃.高温生长条件的优化对于抑制(133),获得高晶体质量同样有重要的影响.

2.3 晶体质量

XRD 半峰宽(FWHM)是评价晶体质量的重要参数,是材料体内不同厚度下晶体质量的综合反映,与晶体中的位错密度密切相关.图 5 给出了在低温初始层 Si/ZnTe 上,采用初步优化后的相同外延条件生长的不同厚度 CdTe 样品(SCT)的 FWHM 的关系.从图 5 中可见,当 CdTe 厚度较小时(2~5 μm,该厚度已远远超过 Si/ZnTe 与 CdTe 的临界厚度),界面处因晶格失配产生的较高应变能通过高密度失配位错释放出来,导致该厚度范围内晶体位错密度很高,对 FWHM 有十分大的影响,随着厚度的进一步增大,材料体内的部分穿越位错相交形成闭合环,FWHM 急剧下降至约 200 arc sec 以下.当 CdTe 厚度大于约 5.5 μm 后,由于位错密度的减小,穿越位错相交形成闭合环的几率也减小,因此 FWHM 缓慢下降,当高温 CdTe 厚度达到 10~12 μm 后,FWHM 趋于饱和.为了比较晶格失配度对 FWHM 的影响,图 5 还给出了在 GaAs 衬底上生长 CdTe(GACT)的 XRD 测试结果.由于 GaAs 和 CdTe 之间的晶格失配相对较小(14.6%),故外延层厚度达到 4 μm 后,FWHM 就基本达到饱和.由此可见,晶格失配度对晶体质量有重大的影响,优化 CdTe 层厚度对于提高晶体质量有重要的意义.从图 5 中可见,对于 Si 衬底上的厚度为 10~12 μm 的 CdTe 复合衬底的平均 FWHM 为 120 arc sec,最小达到 100 arc sec.

经过 Si(211)衬底低温表面处理、ZnTe 低温成核、高温退火、高温 ZnTe、CdTe 层的生长研究,用

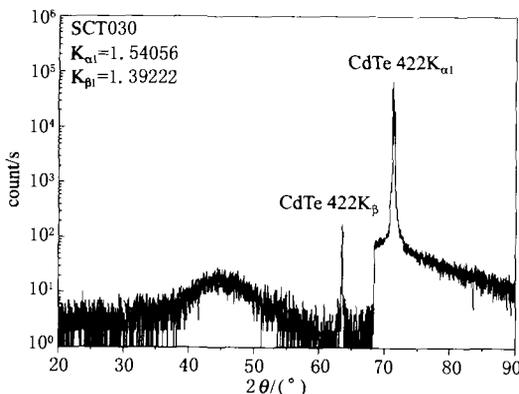


图 4 CdTe 生长温度为 280℃的 Si/ZnTe/CdTe(211) B 样品的 x 射线 $\theta - 2\theta$ 扫描结果
Fig.4 $\theta - 2\theta$ x-ray scan for Si/ZnTe/CdTe (211) B growth at 280℃

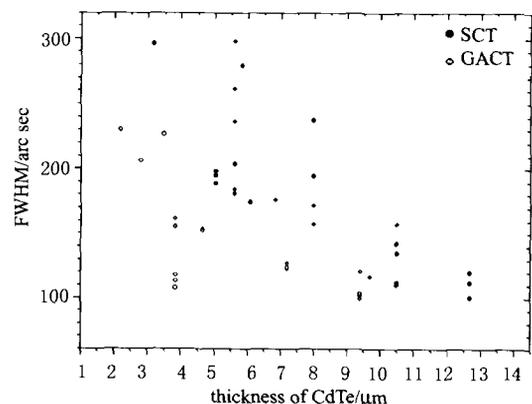


图 5 双晶半峰宽(FWHM)与外延层厚度的关系
Fig.5 Double crystal x-ray rocking curve (FWHM) vs thickness of layer

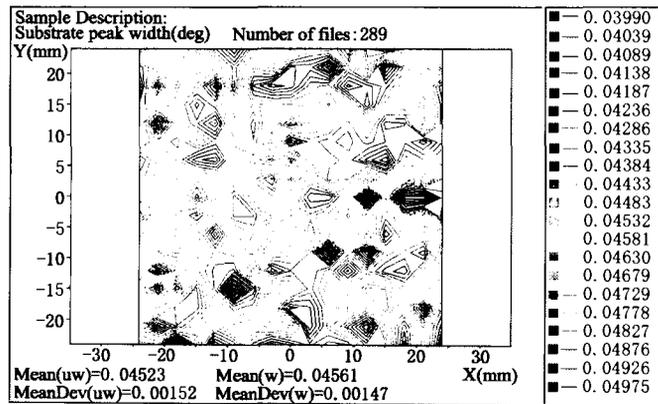


图6 3英寸2.7 μm Si/ZnTe(211)B x射线双晶衍射半峰宽的面分布图

Fig.6 The wafer mapping of double crystal x-ray rocking curve(FWHM) on 3-inch 2.7 μm Si/ZnTe(211)B

MBE方法成功地获得了3英寸Si基ZnTe/CdTe(211)B复合衬底材料.图6为3英寸2.7 μm Si/ZnTe(211)B x射线双晶衍射半峰宽的面分布图,反映了该样品的晶体质量的面分布均匀性:FWHM的分布范围为0.0399~0.0498°,即143.64~179.28 arc sec;算术平均值为0.0452°,即162.72 arc sec;平均偏差为0.0015°,即5.4 arc sec,仅为3.32%.

3 结论

本文报道了用MBE的方法,在3英寸Si衬底上制备ZnTe/CdTe(211)复合衬底材料的初步研究结果.经过Si(211)衬底低温表面处理、ZnTe低温成核、高温退火、高温ZnTe、CdTe层的生长研究,用MBE方法成功地获得了3英寸Si基ZnTe/CdTe(211)B复合衬底材料.CdTe厚度大于10 μm,XRD FWHM平均值为120 arc sec,最好达到100 arc sec,无(133)孪晶和其他多晶晶向.

研究发现采用Ishizaka方法脱氧温度均低于850°C;增加氧化层生长循环、腐蚀次数有助于表面杂质的彻底去除,降低脱氧温度;适当延长HF腐蚀时间,进行一定深度腐蚀,有助于脱氧温度的进一步降低.

研究证实了As钝化对CdTe面极性的控制效果.发现(133)孪晶的抑制与合适的低温成核温度以及合适的高温生长条件密切相关,与高温退火没有明显的对应关系.在优化的生长条件下,能够实现无(133)晶向的完整(211)B面CdTe生长.

研究结果将能够直接应用于大面积Si基HgCdTe IRFPA材料的生长制备,对提高HgCdTe IRFPA的可靠性,增大规模尺寸具有重要价值.

致谢 本项工作得到上海技术物理研究所半导体材料器件研究中心徐非凡、王正官、方维政、贺志良、杨建荣、杜美蓉的技术支持,作者表示衷心感谢.

REFERENCES

- [1] Ziegler J, Finck M, Kruger R, *et al.* Long linear HgCdTe arrays with superior temperature-cycling-reliability [J]. *SPIE*, 2000, **4028**:380—385.
- [2] Wijewarnasuriya P S, Zandian M, Edwall D D, *et al.* MBE P-on-N Hg_{1-x}Cd_xTe Heterostructure Detectors on Silicon Substrates [J]. *J. Electron. Mater.* 1998, **27**:546—555.
- [3] Ishizaka A, Shiraki Y. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **133**:666—671.
- [4] Chen Y P, Sivananthan S, Faurie J P. Structure of CdTe(111)B Grown by MBE on Misoriented Si(001) [J]. *J. Electron. Mater.* 1993, **22**:951—957.
- [5] Bringans R D, Biegelsen D K, Swartz L E, *et al.* Effect of interface chemistry on the growth of ZnSe on the Si(100) surface [J]. *Phys. Rev.*, 1992, **45**:13400—13406.
- [6] Xin Y, Rujirawat S, Browning N D, *et al.* The effect of As passivation on the molecular beam epitaxial growth of high-quality single-domain CdTe(111)B on Si(111) substrates [J]. *Appl. Phys.*, 1999, **75**:349—351.
- [7] FANG Wei-Zheng, WANG Yuan-Zhang, WU Yan, *et al.* Strain and relaxation of MBE-HgCdTe films [J]. *J. Infrared Millim Waves*(方维政,王元樟,巫艳,等. HgCdTe分子外观薄膜的发变豫. *红外与毫米波学报*), 2004, **25**(5): 325—329.
- [8] Johnson S M, Ames J B, Ahlgren W L, *et al.* Long wavelength semiconductor devices [J]. *Materials and Processes, Materials Research Society Symposium Procd*, 1991, **216**: 141—149.
- [9] Rujirawat S, Smith D J, Faurie J P, *et al.* Microstructural and optical characterization of CdTe(211)B/ZnTe/Si(211) Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *J. Electron. Mater.* 1998, **27**:1047—1052.