

文章编号:1001-5078(2022)03-0388-04

· 红外材料与器件 ·

大尺寸碲锌镉基碲镉汞材料分子束外延技术研究

高 达, 李 震, 王 丹, 徐强强, 刘 铭
(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要:针对高质量、大规模碲镉汞红外焦平面探测器需求的持续增加, 本文开展了使用分子束外延方式在 50 mm × 50 mm (211) B 碲锌镉衬底上外延碲镉汞材料技术的研究。通过对碲锌镉衬底改进湿化学腐蚀、碲锌镉衬底预处理、碲锌镉衬底缓冲层生长、碲锌镉基碲镉汞材料工艺开发等方面的研究, 开发出了能够稳定获得碲锌镉基碲镉汞材料的工艺。材料质量、工艺重复性良好, 获得的碲锌镉基碲镉汞材料双晶衍射半峰宽 (35 ± 5) arcsec, 组分平均值为 0.2160; 碲镉汞薄膜材料厚度平均值为 6.06 μm 。

关键词:碲锌镉, 碲镉汞, 分子束外延

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2022.03.013

Research on molecular beam epitaxy growth of HgCdTe large CdZnTe substrate

GAO Da, LI Zhen, WANG Dan, XU Qiang-qiang, LIU Ming
(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: As the increasing demand of high quality and large-scale HgCdTe Infrared detectors, the study on the growth of HgCdTe on 50 mm × 50 mm CdZnTe (211) B substrate by molecular beam epitaxy is carried out. Through the research on the improvement of wet chemical pretreatment, pretreatment, growth of buffer layer, growth condition of HgCdTe, a stable process for obtaining HgCdTe growing on CdZnTe was developed. The material quality and process repeatability are good. The HgCdTe growing on CdZnTe substrate by the molecular beam epitaxy has a Full Width at Half Maximum (FWHM) of (35 ± 5) arcsec, a composition of 0.2160, and a thickness of 6.06 μm .

Keywords: CdZnTe; HgCdTe; molecular beam epitaxy

1 引 言

碲锌镉 (CdZnTe) 材料和碲镉汞 (HgCdTe) 材料具有相同的闪锌矿晶体结构, 外延生长晶格失配小、对红外波段完全透过、热膨胀系数相近, 因此, 碲锌镉衬底是制备第三代碲镉汞红外焦平面阵列探测器不可或缺的衬底材料^[1]。目前, 碲镉汞材料常用的生长方法为外延生长, 特别是分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 因其在低温下生长 (185℃ 左右) 并且能够实现多层异质结生长并实现精确在线控制, 所以 MBE 方法是生长高性能、双色及高温工

作碲镉汞材料的首选外延方法^[2-3]。

当前, 第三代碲镉汞红外焦平面正朝着大面阵、高性能、双多色集成的方向发展^[4], 国际上的第三代碲镉汞红外焦平面已达到了 4 k × 4 k 的规模^[5]。为实现第三代碲镉汞红外焦平面探测器技术发展, 需要研究使用分子束外延的方法在大尺寸碲锌镉衬底上外延碲镉汞材料的技术。

本文通过对碲锌镉衬底湿化学腐蚀、碲锌镉衬底预处理、碲锌镉衬底缓冲层生长、碲锌镉基碲镉汞材料工艺开发、碲锌镉基碲镉汞材料缺陷分析等方

面的研究,开发出了能够稳定获得 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ (211)B 碲锌镉基碲镉汞材料的分子束外延工艺。

2 实验

实验使用高质量 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ (211)B 碲锌镉衬底由华北光电技术研究所制备,该碲锌镉衬底采用 0.01 vol % 溴甲醇腐蚀,相对较高浓度的溴甲醇腐蚀,0.01 vol % 溴甲醇能够获得粗糙度更低的碲锌镉衬底表面,能够有效地提高碲锌镉基碲镉汞材料质量与工艺重复性。衬底清洗、吹干后直接转入分子束外延系统。^[3]

实验使用的分子束外延设备为芬兰 DCA 分子束外延系统,系统配有 CdTe 源、Te 源和阀控 Hg 源,采用无钢粘接钼托的方式固定,外延表面温度通过热偶、BandiT 温度测量系统共同标定。外延表面质量通过反射式高能电子衍射仪(Reflective High Energy Electron Diffraction, RHEED)监控。碲锌镉衬底转入腔室后首先需要加热到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 去除表面富 Te 层,然后生长 100 nm CdTe 缓冲层进一步降低衬底表面粗糙度,提升衬底表面质量。

在碲镉汞材料生长工艺中,由于碲锌镉衬底采用无钢粘接钼托方式固定,通过衬底背面加热器热辐射加热,且随着碲镉汞材料厚度增加,外延片发射率发生变化,因此需要通过 BandiT 测温系统实时表征外延表面温度,通过衬底加热温度控制外延表面温度,使外延表面温度保持在碲镉汞材料生长温度窗口内。

碲镉汞材料组分及厚度采用傅里叶红外透射光谱仪表征,双晶衍射半峰宽采用高分辨率 X 射线衍射仪表征,缺陷与表面质量采用扫描电子显微镜与光学显微镜表征。

3 结果与讨论

(211)B 碲锌镉衬底表面粗糙度直接影响碲镉汞外延材料的质量,甚至直接影响分子束外延工艺的成败。我们选取采用 0.01 vol % 浓度的溴甲醇的腐蚀液,湿化学腐蚀 30 s,如图 1 所示为其中腐蚀时间为 30 s 的(211)B 碲锌镉衬底腐蚀前后的原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图。腐蚀后表面粗糙度约为 1.1 nm,表面形貌均匀。^[3]

如图 2 所示为衬底腐蚀后的表面 RHEED 衍射图样,RHEED 衍射条纹的出现表明衬底表面晶体质量、粗糙度良好,表明在溴甲醇溶液腐蚀(211)B 碲

锌镉衬底表面状态达到分子束外延碲镉汞材料的要求^[3]。

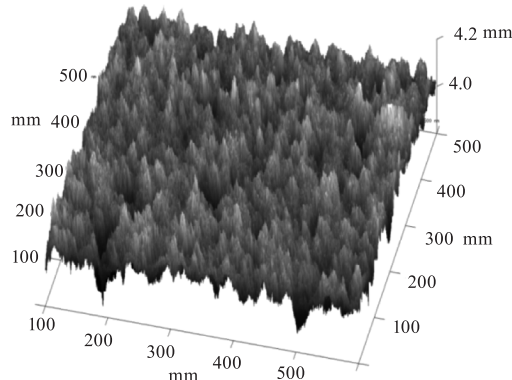


图 1 0.01 vol % 溴甲醇腐蚀 30s 后(211)B 碲锌镉衬底表面 AFM 图^[3]

Fig. 1 The AFM image of CdZnTe(211)B substrate after etched 30 s by 0.01 vol % bromine methanol

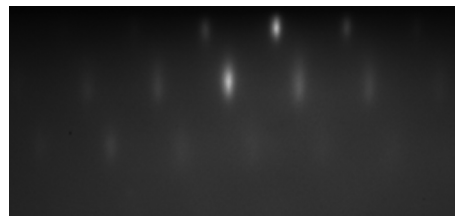


图 2 0.01 vol % 溴甲醇腐蚀(211)B 碲锌镉衬底后表面 RHEED 衍射图样

Fig. 2 The RHEED patterns of CdZnTe(211)B substrate after etched by 0.01 vol % bromine methanol

碲锌镉衬底经过湿化学腐蚀,转移至分子束外延系统。在生长碲镉汞材料之前需要对衬底经过一系列的预处理。将衬底温度升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 Te 束流保护下进行富 Te 层去除,通过 RHEED 图像分析富 Te 层去除效果。

经过前期碲锌镉衬底腐蚀工艺优化,衬底表面 RHEED 条纹已经较为清晰,代表表面晶体质量、粗糙度处于一个较高的水平。此时富 Te 层去除的 RHEED 图像较难分辨,如图 3 所示,与去富 Te 层之前比条纹稍微变长变细。

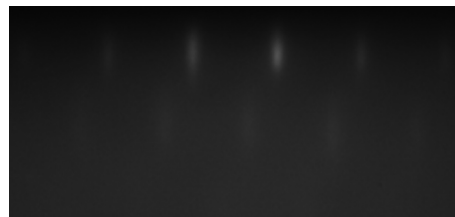


图 3 (211)B 碲锌镉衬底富 Te 层去除 RHEED 衍射图样
Fig. 3 The RHEED patterns of CdZnTe(211)B substrate after removing the Tellurium layer

富 Te 层去除后紧接着生长 100 nm CdTe 缓冲层,生长温度 250 ℃,生长速率 1 Å/s,此过程是为了进一步降低衬底表面粗糙度,提升衬底表面质量。如图 4 所示,通过 RHEED 衍射条纹表征能够发现 RHEED 条纹亮度增加,更为清晰,代表衬底表面晶体质量进一步的提升。

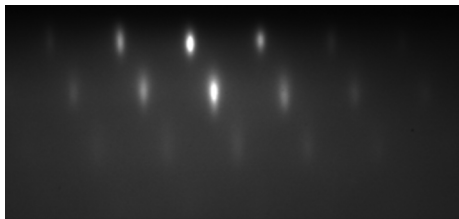


图 4 (211)B 碲锌镉衬底缓冲层生长后 RHEED 衍射图样
Fig. 4 The RHEED pattern of CdZnTe(211)B substrate
after buffer layer growth

在碲锌镉基碲镉汞材料生长工艺中,需要综合考虑外延发射率变化和碲锌镉衬底热导率,设置匹配碲镉汞材料组分与生长速率的降温曲线,从而使外延表面温度保持在碲镉汞材料生长温度窗口内,如图 5 所示,在碲镉汞生长前期主动的变化衬底加热器温度设定值,使外延表面温度处于碲镉汞生长温度窗口内,使用 BandiT 温度测量系统表征外延表面温度。另外,使用无钢粘接钼托的技术路线下将碲锌镉衬底尺寸从常用的 20 mm × 25 mm 提升至 50 mm × 50 mm,需要注意外延表面的温度均匀性和束流均匀性,我们采用双温区的衬底加热器解决温度均匀性问题,采用改进型的坩埚结构和原料形状解决束流均匀性问题,与同期 4 in 硅基碲镉汞材料验证结果来看,能够获得较好的碲镉汞材料参数均匀性^[6]。

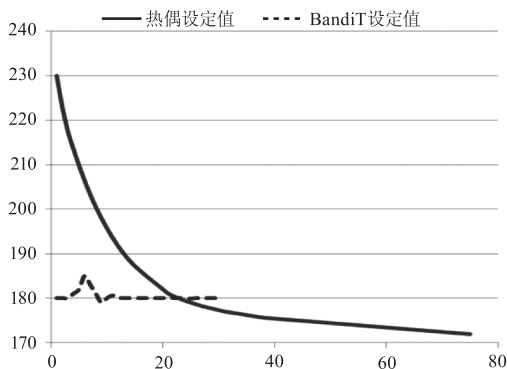


图 5 碲锌镉基碲镉汞材料工艺降温曲线
Fig. 5 The temperature curve of MCT grow on CdZnTe
(211)B substrate

在束流方面,碲锌镉基碲镉汞与其他衬底材料体系所使用的 Hg/Te 比,CdTe/Te 比完全相同,因此

不在这里赘述。如图 6 所示,通过 RHEED 衍射条纹分析,条纹清晰,衍射条纹长,条纹上有亮点,代表碲镉汞晶体材料质量整体较好,但稍微有些富汞。

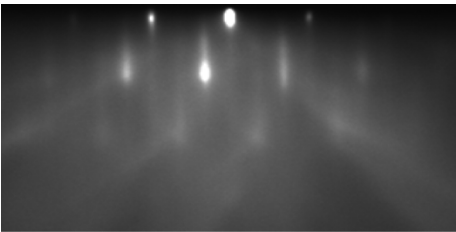


图 6 碲锌镉基碲镉汞材料生长后 RHEED 衍射图样
Fig. 6 The RHEED pattern of MCT grow on CdZnTe
(211)B substrate

生长结束后碲锌镉基碲镉汞材料组分及厚度采用傅里叶红外透射光谱仪表征如表 1 和图 8 所示,缺陷与表面质量采用扫描电子显微镜与光学显微镜表征如图 8 ~ 10 所示,双晶衍射半峰宽采用高分辨率 X 射线衍射仪表征如图 11 所示。

表 1 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料 FTIR 测量结果

Fig. 1 The FTIR measurement of MCT material on
50 mm × 50 mm CdZnTe(211)B substrate

组分		标准偏差=0.0002			组分均值=0.2160	
步长/mm		X=10	X=20	X=30	X=40	X=50
Y=40		0.2166	0.2160	0.2160	0.2159	0.2157
Y=30		0.2167	0.2159	0.2159	0.2161	0.2158
Y=20		0.2165	0.2158	0.2163	0.2160	0.2159
Y=10		0.2166	0.2158	0.2159	0.2160	0.2157
厚度/μm		标准偏差=0.0831			厚度均值=6.0632	
步长/mm		X=10	X=20	X=30	X=40	X=50
Y=40		6.2139	6.0102	6.0102	6.0102	6.2139
Y=30		6.2139	6.0102	6.0102	6.0599	6.2139
Y=20		6.2139	6.0102	6.0102	6.0599	6.0102
Y=10		6.2139	6.0102	6.0102	6.0102	6.2139
截止波长/μm		标准偏差=0.0373			截止波长均值=11.3919	
步长/mm		X=10	X=20	X=30	X=40	X=50
Y=40		11.2915	11.3905	11.3891	11.4033	11.4320
Y=30		11.2778	11.4007	11.3985	11.3734	11.4313
Y=20		11.3060	11.4164	11.3423	11.3829	11.4007
Y=10		11.2823	11.4220	11.4014	11.3875	11.4372

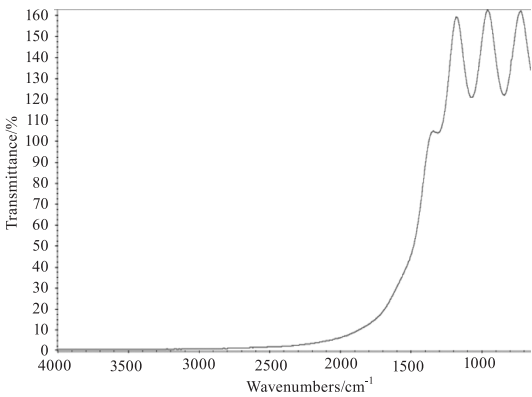


图 7 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料红外透过光谱
Fig. 7 The FTIR pattern of MCT material on 50 mm × 50 mm
CdZnTe(211)B substrate

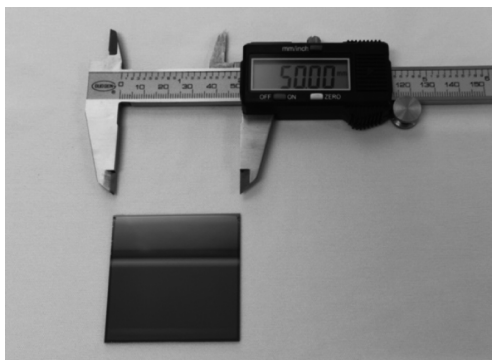


图8 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料照片
Fig. 8 Image of HgCdTe material by MBE on 50 mm × 50 mm
CdZnTe(211)B substrate

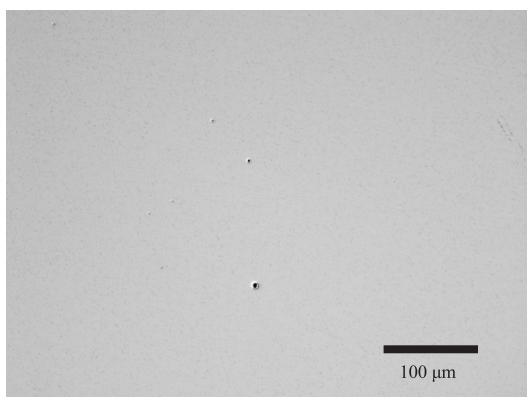


图9 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料
光学显微镜200倍下成像照片
Fig. 9 Image of HgCdTe on 50 mm × 50 mm CdZnTe(211)B
substrate under 200 times optical microscope

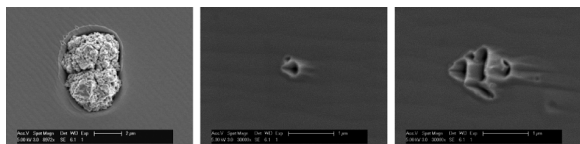


图10 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料扫描电镜下缺陷照片
Fig. 10 Images of HgCdTe on 50 mm × 50 mm CdZnTe(211)B
substrate under SEM

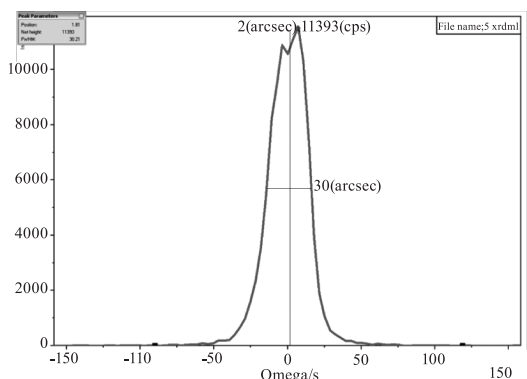


图11 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料双晶衍射半峰宽
Fig. 11 The XRD images of HgCdTe material by MBE
on 50 mm × 50 mm CdZnTe(211)B substrate
分子束外延碲锌镉基碲镉汞材料组分均值为

0.2160, 截止波长 11.39 μm , 厚度均值为 6.06 μm , 且材料均匀性良好; 材料表面光亮呈镜面, 表面缺陷密度(直径大于 2 μm 缺陷)在 2000 cm^{-2} 左右, 使用扫描电镜对缺陷形貌进行分析, 大部分缺陷类型为富汞缺陷, 与 RHEED 图像中反映的富汞生长条件相验证; 双晶衍射半峰宽在 (35 ± 5) arcsec 范围内, 表明获得的长波碲锌镉材料晶体质量良好。

4 结论

本文通过对碲锌镉衬底改进湿化学腐蚀、碲锌镉衬底预处理、碲锌镉衬底缓冲层生长、碲锌镉基碲镉汞材料工艺开发、碲锌镉基碲镉汞材料缺陷分析等方面的研究, 开发出了能够稳定获得碲锌镉基碲镉汞材料的工艺。材料质量、材料参数均匀性达到较高水平, 表明大尺寸 50 mm × 50 mm 碲锌镉基碲镉汞材料工艺开发成功。

在后续的研究中, 需要继续深入研究在生长过程中的碲镉汞材料组分控制、碲镉汞材料缺陷控制两个问题, 以期获得组分控制精确、材料质量更高的大尺寸长波碲锌镉基碲镉汞外延材料。

参考文献:

- [1] Gong Feng, Zhou Liqing, et al, Research on growth and properties of CdZnTe single crystal[J]. Laser & Infrared, 2004, 34(5): 362-363. (in Chinese)
巩锋, 周立庆, 等. 优质碲锌镉单晶的生长及性能测试[J]. 激光与红外, 2004, 34(5): 362-363.
- [2] Wu Liangliang, Hou Xiaomin, et al, Analysis on the influence of CZT(211)B substrate on HgCdTe grown by MBE[J]. Laser & Infrared, 2015, 45(6): 650-655. (in Chinese)
吴亮亮, 侯晓敏, 等. CdZnTe(211)B 衬底对 MBE 外延碲镉汞材料的影响分析[J]. 激光与红外, 2015, 45(6): 650-655.
- [3] Wu Liangliang, Wang Cong, et al. Pretreatment of CdZnTe(211)B substrates for MBE[J]. Laser & Infrared, 2019, 49(5): 571-576. (in Chinese)
吴亮亮, 王丛, 等. 分子束外延用碲锌镉(211)B 衬底湿化学预处理技术研究[J]. 激光与红外, 2019, 49(5): 571-576.
- [4] Gravrand O, Destefanis G, Bisotto S, et al. Issues in HgCdTe research and expected progress in infrared detector fabrication[J]. J Electron Mater, 2013, 42(11): 3349-58.
- [5] Reddy M, Peterson J M, Vang T, et al. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on large-area si and CdZnTe substrates[J]. J Electron Mater, 2011, 40(8): 1706-16.
- [6] Gao Da, Li Zhen, et al, Research on the technology of 4 in HgCdTe on silicon substrate by molecular beam epitaxy[J]. Infrared, 2021, 42(3): 6-10. (in Chinese)
高达, 李震, 等. 基于分子束外延的 4in 硅基碲镉汞材料工艺研究[J]. 红外, 2021, 42(3): 6-10.