

文章编号:1001-5078(2022)05-0726-04

· 红外材料与器件 ·

MEE 生长参数对复合衬底材料质量的影响

李 震, 高 达, 王 丛, 胡雨农
(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: Si 基 CdTe 中 ZnTe 缓冲层的生长影响着材料表面粗糙度和半峰宽。本文为了验证分子束外延 Si 基 CdTe 中采用迁移增强外延(MEE)技术生长的 ZnTe 缓冲层的生长参数对复合衬底材料表面粗糙度和半峰宽的影响, 对涉及到的 MEE 生长过程中的主要参数包括: Zn 与 Te 数值比、MEE 生长温度、Zn 与 Te 束流强度值进行研究, 设计了三组实验, 并使用高分辨 X 光衍射仪、白光干涉仪和红外傅里叶光谱仪测试外延薄膜生长结果, 总结 MEE 生长参数对复合衬底材料质量影响, 通过实验得到最优的外延工艺条件, 提高材料质量。

关键词: 碲化锌; 碲化镉; 迁移增强外延; 粗糙度; 半峰宽

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2022.05.016

The influence of MEE growth parameters on the quality of composite substrate materials

LI Zhen, GAO Da, WANG Cong, HU Yu-nong
(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015)

Abstract: The growth of the ZnTe buffer layer in Si-based CdTe affects the surface roughness and FWHM of the material. In this paper, in order to verify the influence of the growth parameters of the ZnTe buffer layer grown by the migration-enhanced epitaxy (MEE) technology in the molecular beam epitaxy Si-based CdTe on the surface roughness and FWHM of the composite substrate material, the main parameters involved in the MEE growth process including Zn to Te numerical ratio, MEE growth temperature, Zn and Te beam intensity value are investigated. Three sets of experiments are designed, and high-resolution X-ray diffractometer, white light interferometer and infrared Fourier spectrometer are used to test the growth results of the epitaxial film and the influence of MEE growth parameters on the quality of composite substrate materials is summarized. The optimal epitaxial process conditions are obtained by experiments to improve the material quality.

Keywords: ZnTe; CdTe; migration-enhanced epitaxy; roughness; FWHM

1 引 言

Si 基 HgCdTe 薄膜材料目前正在向着更大面积以及高晶体质量的方向发展^[1]。分子束外延(MBE)Si 基 CdTe 复合衬底材料表面粗糙度(Ra)和半峰宽(FWHM)对 HgCdTe 最终材料质量影响较大。为了降低 Si 与 HgCdTe 之间达到 19.3 % 的晶格失配, 必须在 Si 与 HgCdTe 之间生长一层 CdTe 缓

冲层^[1-3]。据报道, 在 Si 与 CdTe 之间, 外延一层 ZnTe 缓冲层, 可以保证 CdTe 层晶向不发生偏转, 降低材料密度, 促进二维生长, 并减少缺陷的产生。因为 ZnTe 与 CdTe 的晶格结构相同, 晶格尺寸介于 Si 与 CdTe 之间, 减小了 Si 与 CdTe 之间的晶格失配, 有效的抑制了孪晶早期的生长, 保持了 ZnTe/Si 的晶格取向一致。此外 ZnTe 还具有阻挡位错, 防止位

错延伸到 CdTe 外延层中的作用^[4]。

日本东京 NTT 电气通讯研究所 Horikoshi 等人为了在较低的温度下生长高质量的外延片,开发了 MEE 技术。MEE 的原理为金属原子分别依次地由源射向衬底,保证吸附原子在生长表面上的快速迁移^[5]。增强表面吸附原子迁移的关键是当金属原子射向衬底时其他的源挡板是关闭的,这样就可以周期地形成稳定的金属表面。这种技术最先用于生长 AlGaAs-GaAs 单量子阱结构,之后被应用在 Si 基 HgCdTe 材料生长中。

采用 MEE 技术生长 ZnTe 缓冲层,根据其材料体系,这种工艺有利于促进二维层状生长、降低缺陷的产生和伴随 3D 岛状生长的增殖^[5]。Si 基衬底在高温脱氧后向生长 ZnTe 温度降温过程中,需要向 Si 的表面喷一层 As 以饱和 Si 表面的悬挂键,形成 As-Si 单原子钝化层,保证层状生长,如图 1 所示^[4,6]。As 钝化后使用 MEE 生长 ZnTe 缓冲层,最后通过分子束外延在不同温度生长多层 CdTe 薄膜来过滤失配位错,获得高质量的 CdTe 复合衬底^[7]。MEE 外延 ZnTe 缓冲层的厚度控制在 60 个 Zn 和 Te 交替层。在外延 ZnTe 过程中,由于生长温度和 Zn 和 Te 束流值等原因会造成材料质量下降。束流值过小会造成每单层原子迁移不均匀,无法铺满整个 Si 片,产生空位;束流值过大导致表面迅速铺满,无空位,固定的生长时间内多原子聚集后形成岛状缺陷,增加材料表面粗糙度。

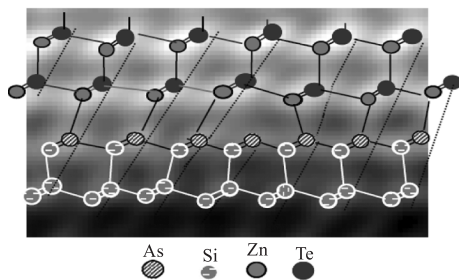


图1 Si 表面生长 ZnTe 缓冲层的晶向控制技术

Fig.1 Crystal orientation control technology of ZnTe buffer layer grown on Si surface

Lovergine 等人^[8]的研究表明,通过优化衬底温度、源束流值大小等生长参数,可以生长表面形貌平坦的 ZnTe 外延层。根据前期实验的基础,我们推测 MEE 过程中影响材料质量的重要因素为 MEE 生

长温度和 Zn/Te 比。其中 Zn/Te 比为保持 Te 束流值不变,只调整 Zn 束流值的大小来改变数值比; MEE 生长温度选取间隔 20 °C 的温度生长,使实验覆盖更大的温度区间,结果更具有代表性。本文针对这两个因素设计实验进行验证,通过实验了解 MEE 生长温度和 Zn/Te 比对复合衬底质量的影响,根据测试结果分析如何提高材料质量。

2 实验

实验所使用的 MBE 外延系统,在超高真空腔体内配备了高纯度的固态 CdTe、Zn 和 Te 源。使用反射式高能电子衍射仪(RHEED)实时监测衍射条纹变化情况来确定外延薄膜的生长质量。实验用双面抛定制 Si(211)片。Si 片在实验前采用改进的 RCA 湿化学清洗工艺进行清洗,减少表面微粒,去除表面的自然氧化层,并用 HF 进行钝化后在 Si 片表面形成一层 H 钝化层。H 钝化层需在高温环境下才能完全脱附。生长流程如下:衬底在高温去除 H 钝化层,As 钝化后,生长一薄 ZnTe 层,随后再生长 CdTe 层,在 CdTe 的生长过程中,采用周期退火提升外延膜材料质量。

使用白光干涉仪进行表面粗糙度测试,选取 9 个点的 Ra 值,取平均得到 $\overline{Ra}$;使用高分辨 X 光衍射仪进行半峰宽测试,选取 5 个点的 FWHM 值,取平均得到 $\overline{FWHM}$ 。下面所列测试数据都是取得的平均值。CdTe 层厚度使用红外傅里叶光谱仪进行测试。

3 结果与分析

下列测试结果图中测试结果较差的数值用方块(■)表示,测试结果最优的一个用圆形(●)表示。材料的 FWHM 与薄膜厚度有一定相关性。如图 2 所示^[3],CdTe 厚度越厚对 FWHM 的影响越小,而厚度过低则会导致 FWHM 过大。因此实验结果应该保证在 CdTe 厚度相同的情况下进行比较,但是由于复合衬底的外延工艺周期特别长,想要精确得到同样厚度的材料几乎不可能^[9],所以本系列实验我们选取的外延片厚度都保持在一定范围内。MEE 生长温度、Zn/Te 比等生长条件同时影响着衬底的 Ra 和 FWHM,因此实验时另外一个生长条件保持不变,之后从测试结果选取相对的最优值。

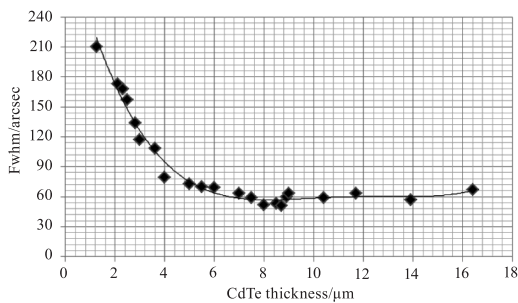


图2 CdTe(211)/Si 样品 FWHM 与外延层厚度的关系
Fig. 2 The relationship between the FWHM of the CdTe(211)/Si sample and the thickness of the epitaxial layer

Zn/Te 比选取比值从 0.4 到 2,实验结果的 Ra 与 FWHM 关系如图 3 所示,表内列出了 5 次实验测试结果。从测试结果可以看出,随着比值的升高,CdTe 材料 Ra 先升高后降低,之后逐渐升高;FWHM 则是与比值呈线性关系。总体来看,在比值为 0.8 时,FWHM 为 73.2 arcsec, Ra 为 0.67 nm 样品的测试结果在所有样品中最为合适。根据 MEE 原理分析粗糙度变大是由于比值为 0.4 时 Zn 束流过小,Te 束流过大导致在 Si 片表面出现岛状聚集,比值为 0.8 时两个源束流最为合适,保证了稳定的表面状态,所以粗糙度较小。比值过大,Zn 亦会出现岛状聚集。

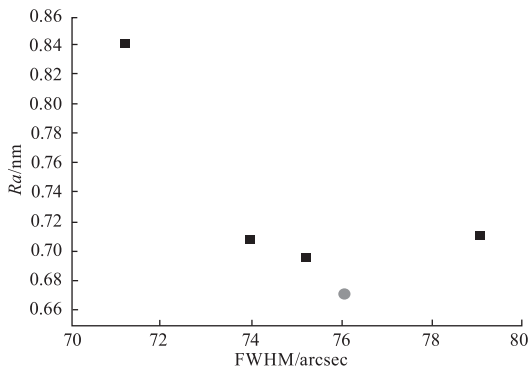


图3 Zn/Te 比实验测试结果
Fig. 3 Test results of Zn/Te ratio experiment

MEE 生长温度选取 275 ℃ 到 355 ℃,实验结果的 Ra 与 FWHM 关系如图 4 所示,从测试结果可以得出:在 295 ℃ 时,FWHM 为 70.4 arcsec, Ra 为 0.74 nm 样品的材料表面结果在所有样品中最好,其工艺参数对材料质量优化是最优选择。生长温度过低导致源束流附着不足,产生大量空位,Zn 与 Te 束流比发生变化,导致材料质量较差。

为了补充验证束流值对材料质量的影响,增加了一组调整 Zn 源与 Te 源束流值大小的实验。按照上述最优比值同时调整 Zn 和 Te 束流值大小进行第三组实验。

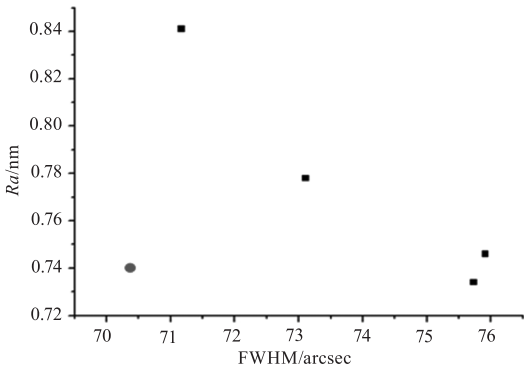


图4 MEE 生长温度测试结果
Fig. 4 MEE growth temperature test results

Zn 值对比的 Ra 与 FWHM 关系如图 5 所示,从测试结果可以得出:总体来看,这一系列实验因实验数据不足得出的结果毫无规律,不能验证改变束流强度值是否会影响材料表面质量。但是从另一个角度看,这一实验验证了 Zn/Te 比值是影响材料质量的其中一个因素,后续可以对这一方向进行更深的研究。

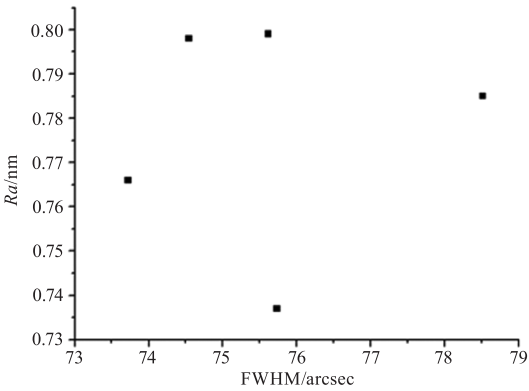


图5 Zn 与 Te 束流强度值测试结果
Fig. 5 Zn and Te beam intensity test results

从以上三组外延实验的结果来看,虽然样本较少,但是对影响 MEE 过程中材料质量的两个因素得到了验证,综合对半峰宽和表面粗糙度两个目标值的分析,通过测试结果对比,兼容两者的最优值,该系列实验最优的外延工艺参数,如表 1 所示。

表 1 最优生长参数		
Tab. 1 Optimal growth parameters		
因素	Zn/Te 比值	MEE 生长温度/℃
参数值	0.8	295

根据表 1 的最优生长参数生长了只有一薄层 CdTe 材料的实验片。外延过程同上,CdTe 层设计

厚度 50 nm。粗糙度测试结果使用更为精细的原子力显微镜 (AFM) 进行测试,测试区域 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, R_a 为 0.53 nm。图 6 为 AFM 测试结果图,可以看到表面较为平整,粗糙度很低,证明上述得出的最优生长参数是可以提高材料质量的。

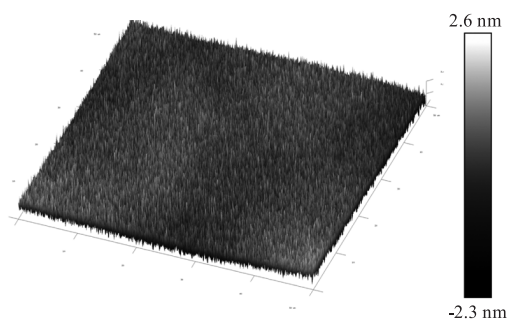


图 6 AFM 测试结果

Fig.6 AFM test results

4 结 论

对 MEE 过程中涉及到的影响材料质量的 MEE 生长温度和 Zn/Te 比进行研究,补充进行不同大小束流值实验,并对得出的生长参数进行验证,寻找到 MEE 生长参数对复合衬底材料质量的影响因素,优化了工艺参数。将来如果需要进一步提高材料质量,应该使用更加先进的生长方法,深入寻找影响材料质量的因素,这将在其他的文章中进行讨论。

参考文献:

- [1] Chen Lu, Fu Xiangliang, Wang Weiqiang, et al. Research progress of molecular beam epitaxy materials for HgCdTe infrared focal plane detector applications[J]. Science in China, Physics, Mechanics, Astronomy, 2014, 44(4): 341–349. (in Chinese)
陈路,傅祥良,王伟强,等.面向 HgCdTe 红外焦平面探测器应用的分子束外延材料研究进展[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2014,44(4):341–349.
- [2] Tsen S, Smith D J, Crozier P A, et al. Interface structure and Zn diffusion in the CdTe/ZnTe/Si system grown by MBE[J]. Mrs Proceedings, 1999, 589: 197.
- [3] Chen Lu, Wang Yuanzhang, Wu Yan, et al. Molecular beam epitaxy of CdTe(211)B/Si composite substrate materials[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2005, (4): 245–249. (in Chinese)
陈路,王元樟,巫艳,等.分子束外延 CdTe(211)B/Si 复合衬底材料[J].红外与毫米波学报,2005,(4):245–249.
- [4] Zhang Jiaqi, Zhao Jie, Liu Chao, et al. Low-temperature buffer layer improves the performance of MBE-grown ZnTe material[J]. Semiconductor Technology, 2012, 37(1): 37–41. (in Chinese)
张家奇,赵杰,刘超,等.低温缓冲层对 MBE 生长 ZnTe 材料性能的改善[J].半导体技术,2012,37(1):37–41.
- [5] Wu Guangheng. The new method of MBE—Migration-enhanced epitaxy technology[J]. Luminescence Express, 1987, (Z1): 52–53. (in Chinese)
吴光恒. MBE 的新方法—迁移增强外延技术[J].发光快报,1987,(Z1):52–53.
- [6] Shan Chongxin, Fan Xiwu, Zhang Jiying, et al. Method of growing II-VI group material thin film on silicon substrate; China, CN1507080[P]. 2004–06–23. (in Chinese)
单崇新,范希武,张吉英,等.硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法:中国,CN1507080[P]2004–06–23.
- [7] Wang Yuanzhang, Chen Lu, Wu Yan, et al. Lattice strain of CdTe by molecular beam epitaxy on Si(211) substrate[J]. Laser & Infrared, 2005, 35(11): 861–863. (in Chinese)
王元樟,陈路,巫艳,等.在 Si(211) 衬底上分子束外延 CdTe 的晶格应变[J].激光与红外,2005,35(11):861–863.
- [8] Lovergine N, Manno D, Mancini A M, et al. Surface structural and morphological characterization of ZnTe epilayers grown on {100} GaAs by MOVPE[J]. North-Holland, 1993, 128(1–4): 195–200.
- [9] Wang Cong, Qiang Yu, Gao Gao, et al. Optimization process experiment of Si-based composite substrate based on orthogonal design[J]. Laser and Infrared, 2019, 49(11): 1353–1356. (in Chinese)
王丛,强宇,高达,等.基于正交设计的 Si 基复合衬底优化工艺试验[J].激光与红外,2019,49(11):1353–1356.