

摘要

在当前大规模红外焦平面器件的研制中，高性能器件的制备需要高质量、大面积、组分均匀的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料。Si 基 HgCdTe 材料由于 Si 衬底具有面积大、晶体质量高、杂质少、成本低、机械强度高、与 Si 读出电路热匹配等优点而广受重视。但是 Si 衬底与 HgCdTe 外延材料之间 19.3% 的晶格失配以及很大的热失配 ($\sim 37.5\%$) 将导致大量的位错增殖，严重影响红外焦平面器件的工作性能。ZnTe/CdTe 缓冲层材料的生长可以比较有效地抑制界面处产生的失配位错并阻止由此而产生的穿越位错进入 HgCdTe 层中。CdTe/HgCdTe 外延薄膜的生长和评价则是制备高性能 Si 基红外焦平面器件的重要组成部分。本论文的研究目的主要是通过通过对在 Si(211) 上外延 HgCdTe/CdTe 进行评价与表征，分析不同结构、生长条件对材料质量的影响，以优化生长条件和材料结构设计，获得适用于红外焦平面器件制备的材料。

一、高能电子衍射 (RHEED) 图案显示，晶格过渡的 ZnTe/CdTe 低温缓冲层生长能显著抑制多晶、孪晶的产生；高分辨率 X 射线双轴衍射和红外透射光谱拟合结果显示在对 Si(211) 衬底偏角进行优化后获得了高晶体质量、组分均匀的 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料。

二、采用高分辨率 X 射线三轴衍射，对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料进行 $\Delta\omega/2\theta-\omega$ 联动扫描，获得 (422) 对称衍射面、(333) 和 (511) 非对称衍射面以及 (422) 对称衍射面、(440) 和 (404) 非对称衍射面两组倒易空间图；运用晶体弹性理论建立外延层应变模型，计算了在不同倾角的 Si(211) 衬底上分子束外延 CdTe 在 $[1-1-1]$ 和 $[01-1]$ 两个互相垂直方向上的剪切角与应变，证实采用合适的衬底倾角能有效降低 $\gamma_{[1-1-1]}$ ，并且在 $[1-1-1]$ 、 $[01-1]$ 方向上的应变均较小。在 $[1-1-1]$ 、 $[01-1]$ 两个方向上的 CdTe 材料的应变为正值，该应变源于 CdTe 和 Si 热胀系数的差异所造成的热失配。在适当倾角的 Si(211) 衬底上外延的厚度为 $7.42\ \mu\text{m}$ 的 CdTe 材料测得的晶格常数已接近体晶材料值，证实随着 CdTe 厚度的增大，表层的残余热应变变小。采用双轴应力模型计算了 $[1-1-1]$ 、 $[01-1]$ 两个方向的轴向应力，发现对于同一样品， $[1-1-1]$ 方向上的张应力均大于 $[01-1]$ ，亦表现出各向异性；经过 Si(211) 衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 $[1-1-1]$ 、 $[01-1]$ 方向上的应力减小。

三、计算 HgCdTe/CdTe/Si(211) 异质结构的应变和应力分布以及曲率半径，发现对于生长方向为不具有对称特性的 $[211]$ 晶向，由于弹性模量的各向异性，平行表面的两个晶向方向 $[1-1-1]$ 和 $[01-1]$ 的应变和应力分布存在差异，并且二者的曲率半径也具有相应特性。对于 Si 衬底的厚度为 $500\ \mu\text{m}$ ，CdTe 缓冲层厚度为 $10\ \mu\text{m}$ ，HgCdTe 层厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的异质结构，

液氮温度 77K 时衬底与外延层的应变均为负值，外延层和衬底的最大应力值均在界面处，外延层中均为张应力，Si 衬底在靠近界面处为压应力，远离界面逐渐过渡为张应力，存在一应力为零的中性轴位置。

关键词：分子束外延，HgCdTe/CdTe/Si，孪晶，剪切应变，热应变

作者：王元樟

专业：微电子学与固体电子学

导师：何力 研究员

完成时间：2006 年 5 月

字数：40,000

Abstract

Yuan-zhang Wang (Solid electronics and microelectronics)

Directed by Prof. Li He

The infrared technology requires focal-plane arrays (FPAs) of increased formats with higher quality. To meet these requirements, larger area and uniform HgCdTe are developing. Si becomes much more attractive substrate for HgCdTe MBE growth, because of its larger available size and thermal matching with Si readout chip. Due to the large lattice-mismatch of 19.3%, great deal of misfit dislocations are generated at the interface of Si substrates and in HgCdTe epilayers, which will greatly impact on the performance of FPAs. Pre-growth of CdTe/ZnTe buffer layer can effectively block great deal of mismatch dislocations in Si/HgCdTe interface. HgCdTe/CdTe material growth and assessments of material's performance are two important aspects in the manufacture technique of infrared FPAs. In order to obtain high quality HgCdTe, different structures and different growth conditions were studied in this work.

The twins and polycrystalline could be distinctly suppressed by lattice graded buffer growth of initial ZnTe/CdTe layer, which were indicated by RHEED patterns. HgCdTe/CdTe/Si film with high quality and good uniformity were obtained, which were confirmed by high resolution x-ray two axes diffraction and FTIR measurement.

By high resolution x-ray triple axes diffraction, HgCdTe/CdTe/Si were scanned with $\Delta\omega/2\theta-\omega$ mode. Two groups of reciprocal map were respectively achieved, one was (422) symmetrical diffraction plane, (333) and (511) asymmetrical diffraction planes; the other was (422) symmetrical diffraction plane, (440) and (404) asymmetrical diffraction planes. The strain model of heteroepitaxy system was derived by using the crystal elasticity theory. The shear strain angle and strain along [1-1-1] and [01-1] orientation of CdTe(211) epilayer growth on the different tilted Si substrates were figured out respectively. It was found that $\gamma_{[1-1-1]}$ could be effectively decreased by the proper tilted angel of substrates. Furthermore, the strains were less in both [1-1-1] and [01-1] direction. The strains of CdTe epilayer on [1-1-1] and [01-1] direction were positive, which were caused by the difference of thermal expansion between Si and CdTe. The lattice parameter of 7.42 Å CdTe(211) on a proper tilted Si substrate was closed to the value of bulk CdTe. It also indicated that the residual strain by thermal mismatch was decreased with the increased CdTe thickness. The stress of CdTe epilayer on [1-1-1] and [01-1] direction are also estimated by using the method of the equilibrium of combination girders with the boundary conditions of the biaxial symmetry. The results showed that the stress on [1-1-1] direction larger than the one in [01-1] direction for the same sample. It also indicated that the stress on [1-1-1] and [01-1] direction were reduced by the proper tilted angel of substrates.

The strain and stress distributions in HgCdTe/CdTe/Si heterostructure (Si 500 μm , CdTe 10 μm , HgCdTe 10 μm) are described by theoretical calculation. The results show that the strain and stress profiles and curvature radius of HgCdTe/CdTe/Si oriented in asymmetry [211] direction, are asymmetric along in-plane direction. The strain of epilayer and substrate are both negative at 77K. The stress at the interface is the largest in this heterostructure. The stress in epilayer is tensile while in substrate it is compressive on the side of interface and tensile on the other side. The neutral surface of stress profile is in the Si substrate.

Keywords MBE, HgCdTe/CdTe/Si, twin, shear strain, thermal strain

第一章 引言

1.1 Hg_{1-x}Cd_xTe 红外焦平面技术的发展趋势

碲镉汞 (Hg_{1-x}Cd_xTe) 三元合金化合物半导体是一种重要的红外材料, 可以通过调节其组分 x 值的大小连续改变其禁带宽度 (从 0-1.6eV), 从而获得几乎覆盖整个红外区域的响应波长。Hg_{1-x}Cd_xTe 焦平面红外探测器从本世纪八十年代开始研制¹, 如今已进入实用化的开发阶段, 在导弹的精确制导系统、导弹防御系统以及目标的侦察和监视等国防体系的应用充分体现出它的优势^{2,3}。同时, 碲镉汞焦平面还被应用于地球资源的探测、气象和灾害监测和预报等涉及国民经济发展的重大项目。其发展趋势呈现以下几个特点:

1. 更大规模的焦平面像元素

为满足更远探测距离、更高空间分辨率的要求, 目前的红外焦平面器件已开始向 2048×2048 以上更大的规模发展。美国提出了第三代 FLIR 探测器系统概念; “美军 2010” 以及 “下一代美军” 计划下的高性能红外焦平面探测系统的发展计划瞄准下一代武器系统的需求, 研制更高性能、更高工作温度 (120K)、更高速 (480Hz 帧速) 工作的大规模碲镉汞焦平面探测器。

2. 多光谱探测目标特征

随着红外探测技术的不断发展, 红外隐身技术也在不断提高, 通过使在特定波段上目标与环境背景具有相似的发射率, 从而导致红外目标对比度下降, 难以识别。由于地球大气有 1-2.5 微米、3-5 微米和 8-14 微米三个红外辐射窗口, 若一个热成像系统能在多波段对目标和环境的辐射特征进行同时探测, 通过对比不同辐射波长下的辐射特征, 就可以对复杂的背景进行抑制, 实现红外探测不受环境的制约, 准确地提取目标

特征⁴，在预警、搜索和跟踪系统中能大大地降低虚警率，提高探测效率。随着材料、器件和系统技术的进步，焦平面探测器还将向更多的光谱波段发展，既包括拓宽光谱波段，也包括将光谱波段划分成更为细致的波段，以获得目标的“彩色”热图像，更丰富、更精确和更可靠地获得目标信息⁵。

3. 微型、智能化集成

多色探测器共用一个读出电路，实现芯片内或近芯片的信号预处理，大大加快信号处理速度，为实现多目标跟踪、侦查的红外焦平面探测器优化技术。这种探测系统不但保证了不同波段图像的空间一致性，而且大大地减少了系统尺寸、复杂性和制冷的要求⁶。

4. 降低成本

采用较为廉价的衬底降低材料制备成本，提高探测器件的工作温度以降低系统的制冷要求或制备非制冷型焦平面器件等。

在当前大规模红外焦平面器件的研制中，高性能器件的制备需要高质量、大面积、组分均匀的碲镉汞材料。由于与碲镉汞外延层晶格失配较小的 ZnCdTe 衬底的价格昂贵、与 Si 读出电路的热匹配问题以及 ZnCdTe 面积的局限等问题，近年来，国外围绕大面积碲镉汞外延技术进行了大量研究，代表性的研究成果如采用 Ge 衬底的 3 英寸碲镉汞 MBE 研究⁷，采用 GaAs 衬底的 3 英寸碲镉汞 MBE 研究^{8,9}，采用 Si 衬底的 3 英寸以及 4 英寸生产型碲镉汞 MBE 技术研究^{10,11,12}。

1.2 异质衬底上的 II-VI 族分子束外延

随着高性能红外焦平面的发展，器件对碲镉汞材料的面积、均匀性和电学性质等参数的要求也迅速提高。与其他的外延技术相比，分子束外延技术由于其低温生长方式，在表面形貌的质量、组分厚度均匀性上

具有独到的优势^{13,14}, 并且这种优势随着焦平面器件规模的不断扩大, 光敏元尺寸进一步减小而显得越来越重要。为了克服异质衬底同碲镉汞外延层存在较大的晶格失配所带来的孪晶、高密度位错等一系列问题, 往往采用先在衬底生长晶格常数介于二者之间的 II-VI 族缓冲层, 再外延生长碲镉汞的技术^{15,16}。随着原子束外延、化学束外延等其他衍生技术的发展, 借鉴其他生长方式的优点, 在生长过程中, 根据不同的需要改变生长温度¹⁷; 缓冲层的生长采用超晶格或组分阶变的方法以阻挡位错向外延层蔓延, 生长多层异质结结构^{18,19,20,21}等等。这些灵活的生长方式都为大晶格失配的异质外延提供了可能。并且分子束外延具有实时精确监控及灵活的掺杂手段, 在当前正在发展的双色焦平面和未来将要发展的多功能集成光电子器件的应用上拥有巨大的发展前景²²。

1.3 异质衬底的选择

用于外延生长碲镉汞的衬底材料主要有 Si、GaAs 和 ZnCdTe。其中 Si 与碲镉汞的晶格失配最大为 19.3%, GaAs 为 14.6%, ZnCdTe 的晶格常数和碲镉汞的基本匹配。由于衬底与外延材料的晶格失配将导致大量的位错增殖, 严重影响红外焦平面器件的工作性能, 用晶格匹配的 ZnCdTe 作衬底外延生长出来的碲镉汞薄膜位错密度通常比另两种衬底的低 1~2 个数量级。但是 ZnCdTe 衬底成本昂贵, 难以满足焦平面器件向着大规模、低成本方向发展的需要。GaAs 衬底材料具有廉价、大面积、机械强度较好等特点; 其光谱透过范围宽, 覆盖短波到热红外长波段, 热胀系数与白宝石基板接近²³, 衬底表面容易处理, 更好地适于各种波段的长线度 ($<13\text{ mm}$), 采用宝石为基板的间接混成线列焦平面器件。GaAs 作为衬底外延出的 HgCdTe 材料位错密度在 10^6 cm^{-2} 量级范围²⁴, 适用于短波、中波以及高背景环境使用的长波焦平面器件的应用。但是随着焦平面芯片规模的进一步扩大, 碲镉汞焦平面器件与 Si 读出电路

之间的热胀系数的差异所引发的内部应力对焦平面器件性能、可靠性的影响日趋显现。表 1.1 列出的几种材料晶格常数和热胀系数,可见 ZnCdTe、GaAs 的热胀系数与 HgCdTe 接近,与 Si 的差异较大。对于背入射式焦平面器件,碲镉汞探测芯片与硅读出电路通过 In 柱混成互连而成,由于 HgCdTe 芯片热胀系数与 Si 读出电路的相差很大,因此当探测器从室温下降到工作温度时,器件芯片与读出电路之间较大的热应力导致芯片与读出电路剥离或使芯片破裂而失效。

表 1.1 几种材料晶格常数和热胀系数比较^{25,26}

材料	Zn _{0.05} Cd _{0.95} Te	GaAs	Si	CdTe	Hg _{0.7} Cd _{0.3} Te
晶格常数(Å)	6.4650	5.6537	5.4309	6.4827	6.4663
热胀系数(K ⁻¹)	5.0? 0 ⁻⁶	5.7? 0 ⁻⁶	2.5? 0 ⁻⁶	4.96? 0 ⁻⁶	4.0? 0 ⁻⁶

采用与读出电路热匹配的Si基碲镉汞材料技术制备探测器芯片是解决上述问题的解决方案,也是国际上近十年来不断追求的目标。Si衬底除了上述优点之外,与其他衬底相比(如GaAs, ZnCdTe)还具有廉价、热导率高,机械强度高以及晶体质量高、衬底杂质少等特点。国外从上世纪90年代开始,美国、法国、日本等多家研究机构已经开始了Si基碲镉汞外延的研究工作,目前已经达到4英寸Si基碲镉汞分子束外延的规模,并成功应用在碲镉汞焦平面器件实际使用中²⁷,获得了2048×2048规模以上的中波、短波、长波混成碲镉汞焦平面器件,其性能已经达到采用碲锌镉衬底外延碲镉汞材料制备的器件同等水平。在Si读出电路上直接制备焦平面探测器的工作也取得较大进展。目前国外的主要研究方向为双色焦平面器件及针对长波焦平面器件进一步降低材料位错密度等等,最终研制出单片集成的红外探测器。

1.4 失配外延晶体的x射线衍射评价

HgCdTe外延材料的评价与表征是高性能红外焦平面器件制备中必不可少的环节,获得的信息不仅可以反馈给材料制备者用于优化材料生长条件,还为模拟和评价器件性能提供必要的参数。常用的表征和评价HgCdTe外延材料的测试手段有:X射线衍射、XPS、X射线貌像术、红外透射光谱 (FTIR)、EDS (Energy Dispersive X-ray Microanalysis)、光反射 (Optical reflectance)、EPD (etch pit density)、光学显微镜、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、光致发光 (PL)、喇曼光谱 (Raman Scattering)、和SIMS 等^{28,29,30,31,32,33}。

1.4.1 x射线衍射评价方法

X射线衍射分析是一种非接触、无破坏的晶体质量检测技术,广泛应用于研究晶体中的缺陷,进而控制和提高晶体的生长质量。晶体物质是由原子、离子或原子集团在三维空间内周期性地规则排列而成。这些规则排列的质点对具有适当波长的辐射波的弹性相干散射,当条件满足下式(1)布拉格定律时,将产生衍射现象,在某些确定的方向上,散射波因位相相同而彼此加强,而在其他方向上散射波的强度很弱或等于零。当晶体中存在缺陷或某种晶各畸变,衍射规律将发生改变,我们根据测量到的物理变化量,可以对晶体中的缺陷进行精确分析。

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1.1)$$

其中: λ 为入射光波长; d_{hkl} 为晶面间距, hkl 为面指数; θ 为衍射角,即入射束与样品晶面法线的夹角。

常见的 X 射线衍射技术有物相分析、双晶衍射、X 射线貌像等。以化学组成和结构相区别的物质被称为不同的物相。化学成分不同的是不同的物相。化学成分相同而内部结构不同的也是不同的物相,因此 x 射线物相分析可以用来检测单一晶向衬底上的外延层是否存在与衬底晶向

不同的其他晶向。双晶衍射一般被用来检测晶体材料的完整性。当 x 射线的波长不变时，通过对式(1.1)进行微分，可以得到下式：

$$\Delta d \sin \theta + d \cos \theta \cdot \Delta \theta = 0, \quad \Delta \theta = -\tan \theta \cdot \Delta d$$

由此可见,当晶体中某一区域的反射面面间距 d 发生了 Δd 的变化时,布拉格角 θ 也相应发生 $\Delta \theta$ 的变化;当晶体中存在宏观的弹性应变或位错等晶体缺陷时,X 射线衍射角度也在一定大小范围内发生变化,于是除了引起 X 射线回摆曲线半峰宽增加外,还使入射角为布拉格角的入射线的反射本领降低,从而降低了衍射峰的强度。X 射线貌像术则具有视场面积大和对样品无破坏性的优点,它能快速评价晶片的晶体质量,主要用于测定晶片中的位错、沉淀物、堆垛层错和孪晶等缺陷³⁴。

目前高分辨率 X 射线衍射技术已得到了越来越广泛的应用。双轴衍射 DAD (Double axis diffraction) 是在双晶衍射的基础上发展起来的一种高分辨率 X 衍射单晶检测技术³⁵。双轴衍射的基本原理如图 1.1。双轴衍射的第一个轴是 X 射线单色器。X'pert-MRD 的四晶单色器是由两块 U 型高规整的锗单晶组成的,每一块被切成(+, -), 都有双晶衍射的效果。当 X 射线入射到晶体 1 时,波长符合布拉格公式的 X 射线被反射,这部分波长的 X 射线再被晶体 2 反射,成为晶体 3 的入射光线。晶体 1、2 是同种晶体,且互相平行,为(n, -n)排列,故为无色散排列,被晶体 1 所反射的 X 射线,完全被晶体 2 反射。晶体 2 与 3 之间的排列是(n, +n)排列,为有色散排列,只能反射宽度为 $\Delta \lambda$ (一般宽度只有几弧秒到十几弧秒)的很小范围的 X 射线,再经过晶体 4 的反射,改变方向后,照射到样品 5 上。用此束 X 射线进行双晶衍射分析,即得到了单色、准直的 X 射线。

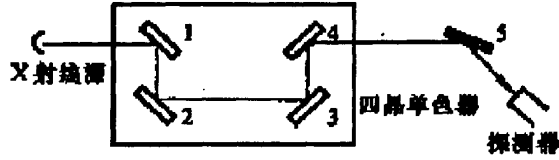


图 1.1 X 射线双轴衍射示意图

双轴衍射与双晶衍射的区别就在于双轴衍射把双晶衍射的参考晶体换成了一组晶体作为四晶单色器,这样双轴衍射的应用范围就更加广泛,不受双晶衍射的样品必须与参考晶体为同种晶体和相同反射面等苛刻条件的限制。经过单色的 X 射线,入射到样品,样品即为双轴衍射的第二个轴,即 ω 轴。在五晶 X 射线衍射条件下,四晶单色器通过的波长范围与第三晶体的固有反射回摆曲线宽度有关。对 Ge(440) 反射来说,它的布拉格固有回摆曲线宽度为 5 弧秒,允许特征谱线 $K\alpha_1$ 的 5% 通过。对 Ge(220) 的配置,其固有布拉格宽度为 12 弧秒,允许特征谱线 $K\alpha_1$ 的 25% 通过。显然,后一种情况的分辨率稍差一些,但衍射强度大得多。双轴衍射的 X 射线探测器是开口的、具有大的接收角,可以接受来自样品某晶面布拉格角附近的所有的 X 衍射线。双晶摇摆曲线就是把探测器固定在样品某晶面的散射角附近,同时该样品在该晶面布拉格角附近作一定角度的旋转所得到的强度随角度的变化曲线。完整晶体的双晶半峰宽的是很窄的,由于样品或多或少存在着缺陷,所以,一般所测晶体的半峰宽都比理论值要大一、二个数量级。实际所用的双轴衍射仪, X 射线管和单色器一般是固定的,而样品和探测器分别可以作 ω 和 2θ 的扫描,这里的 ω 角为入射 X 射线与样品表面之间的夹角, 2θ 为样品某个衍射面的散射角。由于双轴衍射是在双晶的基础上发展起来的,所以该衍射

曲线仍沿用了双晶的定义。图 1.2 为 X'pert-MRD 双轴衍射系统的样品台支架示意图。在电动马达的驱动下, 样品台 (mounting disk) 可在 X、Y、Z、 Φ 、 Ψ 、 Θ 六个方向进行调整、优化, 如图 1.3。此衍射系统的测角精度已达到 0.0001° , 重复精度为 0.001° , 位移精度为 $1\mu m$ 。

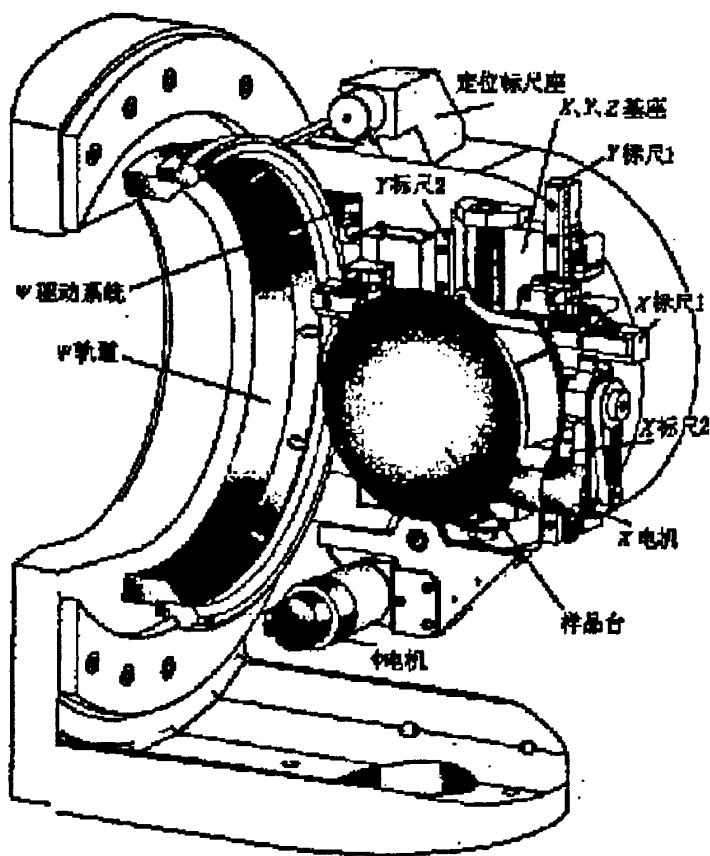


图 1.2 样品台支架 (MRD Cradle) 示意图

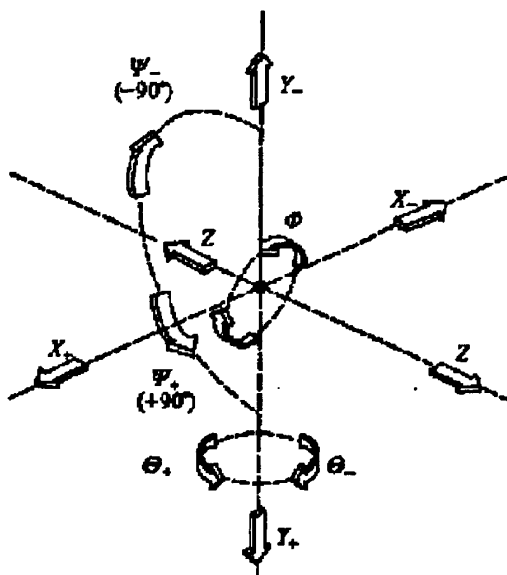


图 1.3 样品台 (Cradle) 的六种移动方式

经过调整优化之后，使样品的位置处于最佳观测位置，进行衍射扫描，就得到摇摆曲线 (Rocking Curve)。通过对对称衍射和非对称衍射摇摆曲线的测定，可以定量地给出外延材料的晶格失配、晶格弛豫、倾斜、位错密度、膜厚以及外延薄膜组分等参数，同时，运用 X 射线衍射动力学或运动学理论进行计算机模拟，可给出外延薄膜材料质量的综合评价。表 1.2 列出了衬底和外延薄膜特征参数对双轴摇摆曲线的影响，根据摇摆曲线的特征，可获得描述外延薄膜特性的相关参数³⁵。

表 1.2 衬底和外延薄膜特征参数对双轴摇摆曲线的影响

Material parameters	Effect on rocking curve	Distinguishing features
Mismatch	Splitting of layer and substrate peak	Invariant with sample rotation
Misorientation	Splitting of layer and substrate peak	Changes sign with sample rotation
Dislocation content	Broadens peak	Broadening invariant with beam size No shift of peak with beam position on sample
Mosaic	Broadens peak	Broadening may increase with beam size, up to mosaic cell size No shift of peak with beam position on sample
Curvature	Broadens peak	Broadening increases linearly with beam size Peak shifts systematically with beam position on sample
Relaxation	Changes splitting	Different effect on symmetrical and asymmetrical reflections
Thickness	Affects intensity of peak Introduces interference fringes	Integrated intensity increases with layer thickness, up to a limit Fringe period controlled by thickness
Inhomogeneity	Effects vary with position on sample	Individual characteristic may be mapped

本文中的研究采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 射线衍射仪，图 1.4 (a)，(b) 分别为其外观与内部设置。



图 1.4 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 型高分辨 X 射线衍射仪
(a) 仪器全貌; (b) 内部设置

1.4.2 晶体质量的 x 射线衍射评价

目前国外主要是把 X 射线衍射作为异质衬底外延 HgCdTe 材料的常规测试手段, 如双晶衍射测半高宽表征晶格完整性、物相分析确定外延层晶体取向等。M.D.Lange 等³⁶对 CdTe/GaAs(211)B 分子束外延异质结的晶向倾角进行了测量, 发现 CdTe(211)相对 GaAs(211)B 衬底绕 CdTe[0-11]/GaAs[0-11]重合轴倾斜了 3° 。Sasaki 等人³⁷研究了晶向倾角同 CdTe 外延层生长温度的关系, 发现当生长温度低于 290°C 时,

CdTe(211)外延层同 GaAs 衬底存在 $3 \pm 1^\circ$ 的倾角, 偏向[1-1-1]。T.J. de Lyon 等人³⁸研究了 CdTe(112)外延层朝[111]方向倾角与 Si(112)衬底朝[111]方向倾角的关系, 得到经验公式: $\Phi_{\text{CdTe}} = 0.957 \cdot \Phi_{\text{Si}} - 2.02^\circ$ 。S. Rujirawat 等人³⁹将不同温度下生长的 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)进行了对比, 发现在大约 250°C 时, 出现 CdTe(211)和 CdTe(133)孪晶, CdTe(133)几乎平行于 Si (211), CdTe (211) 则同 Si (211) 存在 $2-3^\circ$ 的倾角。T.J. de Lyon 等人针对在不同厚度的 ZnTe 起始生长的 CdTe 薄膜的半峰宽进行了一系列的研究⁴⁰, 得出如下关系图 (图 1.5), 其研究表明, 如果没有初始的 ZnTe 过渡层, CdTe 薄膜的半峰宽上升到 100-200 弧秒, 晶体质量下降。

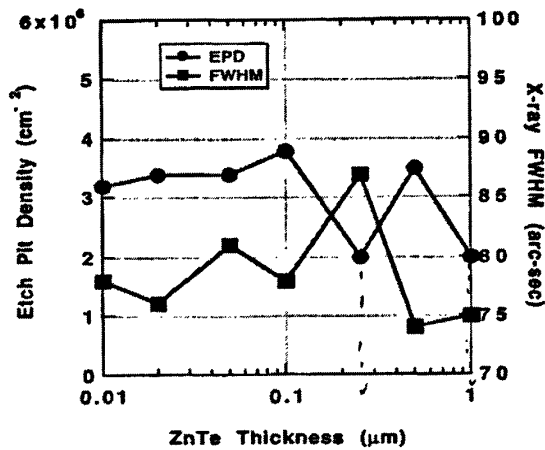


图1.5 CdTe的腐蚀位错密度 (EPD) 和半峰宽 (FWHM) 同初始生长在Si(112)衬底上的ZnTe外延层厚度的关系

T.J. de Lyon等人还针对在不同偏角取向放置的Si(112)衬底上生长的 ZnTe外延层进行了半峰宽的测量 (图1.6)⁴⁰, 发现当Si(112)衬底取向与[11-1]方向偏角为 -5° 和 0° 时, 得到的是在ZnTe (552) 的 (331) 反射摇摆曲线; 当Si(112)衬底取向与[11-1]方向偏角为 $+5^\circ$ 和 $+10^\circ$ 时, 得到的是ZnTe

(112) 的 (224) 反射摇摆曲线。这一研究结果表明, 通过选择 Si(112) 衬底的不同偏角取向放置, 可以控制外延层的晶向。该结果得到 X 射线 ω -2 θ 联动扫描的物相分析结果的进一步证实, 见图 1.7。

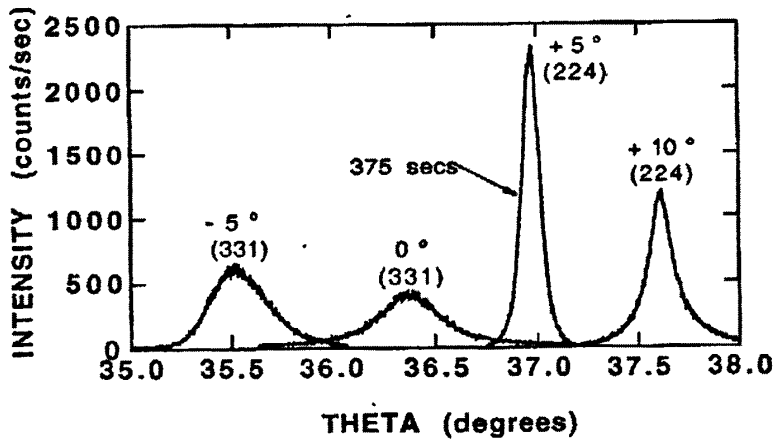


图 1.6 不同偏角取向放置的 Si(112) 衬底上生长的 ZnTe 的 X 射线摇摆曲线图 (ZnTe 厚度为 2.6 μ m)

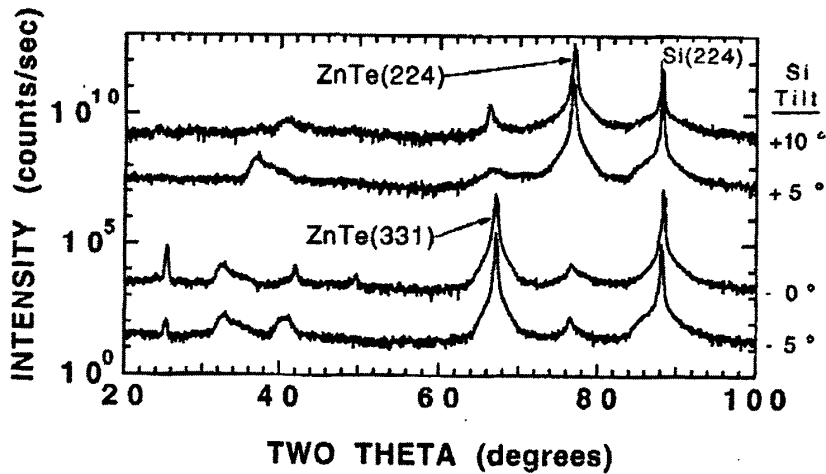


图 1.7 四组在不同倾角的 Si(112) 衬底上 320 埃生长的 ZnTe (厚度为 2.6 μ m) X 射线 ω -2 θ 联动扫描图

目前国外已报道的Si基CdTe (224) 的X射线摇摆曲线的半峰宽最好水平为63弧秒⁴¹, Si基HgCdTe最好水平为64弧秒⁴²。

中国科学院上海技术物理所是国内第一家开展Si基HgCdTe分子束外延技术研究的单位。由于Si与HgCdTe材料之间存在高达19.3%的较大晶格失配, 直接在Si衬底上外延HgCdTe会引发大量的位错增殖, 极大影响HgCdTe材料的电学性能, 在Si衬底上外延生长与HgCdTe晶格常数相近的CdTe/ZnTe缓冲层材料, 可以比较有效的避免在界面处产生失配位错以及阻止由此而产生的穿越位错进入HgCdTe层中, 因此前期Si基HgCdTe材料的晶体评价与表征研究主要是在GaAs基HgCdTe/CdTe外延的基础上围绕CdTe缓冲层材料外延展开。研究发现, 过高的温度下成核将导致孪晶生成, 过大的Te/Zn束流比将导致多晶; 通过调节生长温度和合适的束流比可以获得单一晶向的CdTe外延层, 见图1.8(a)、(b)、(c)、(d)⁴³。

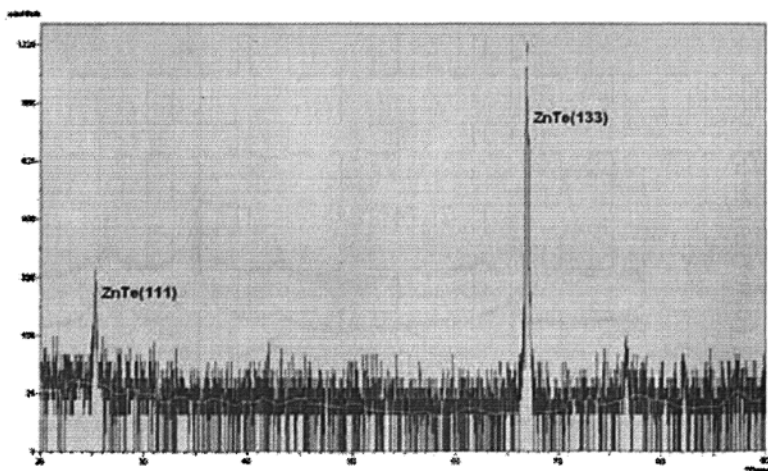


图 1.8 (a) ZnTe (111) 和 ZnTe (133), 衬底为 Si (211)

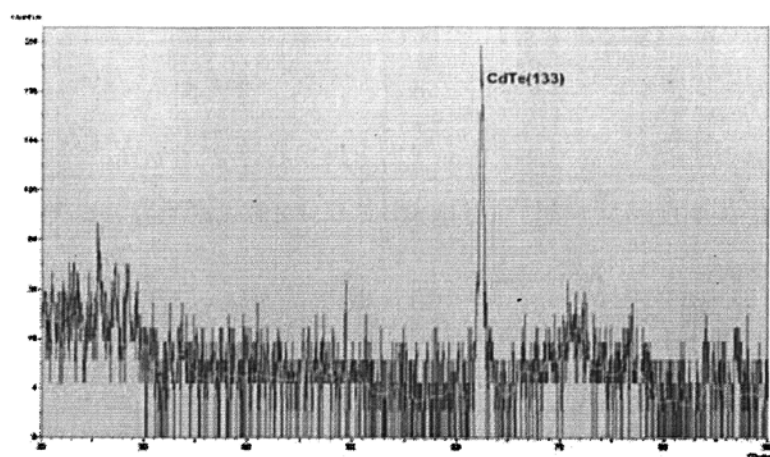


图 1.8 (b) CdTe (133), 衬底为 Si (211)

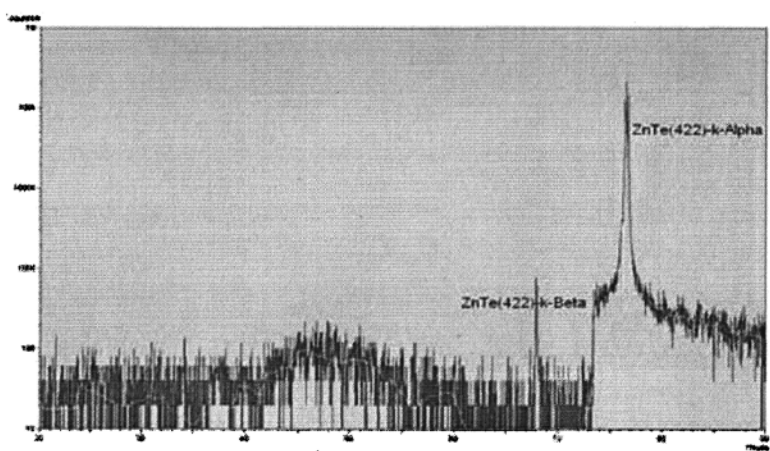


图 1.8 (c) ZnTe (422), 衬底为 Si (211)

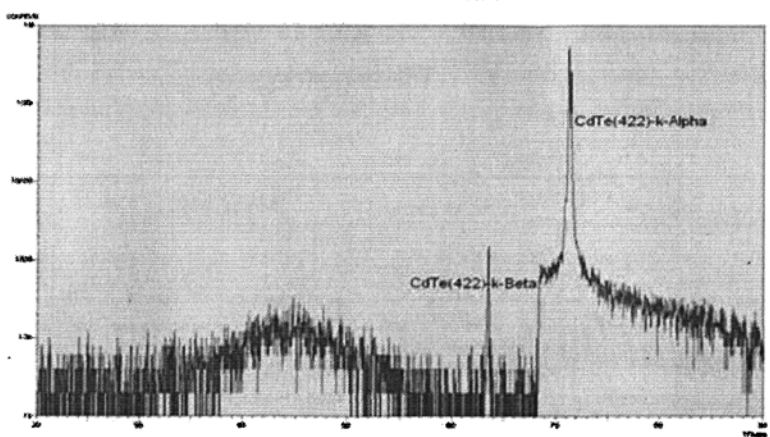


图 1.8 (d) CdTe (422), 衬底为 Si (211)

在对Si基CdTe/ZnTe材料与GaAs基CdTe/ZnTe材料的晶向偏角进行研究后发现, 对于晶格失配的异质外延CdTe/Si, 大失配引发界面处较高的表面能, 体系将向着降低系统能量的方向偏转(即向着表面能较低的晶面生长), 失配度越大, 偏转角度越大, 这已获X射线双轴衍射二次测量法测量结果的证实⁴⁴, 见图1.9。

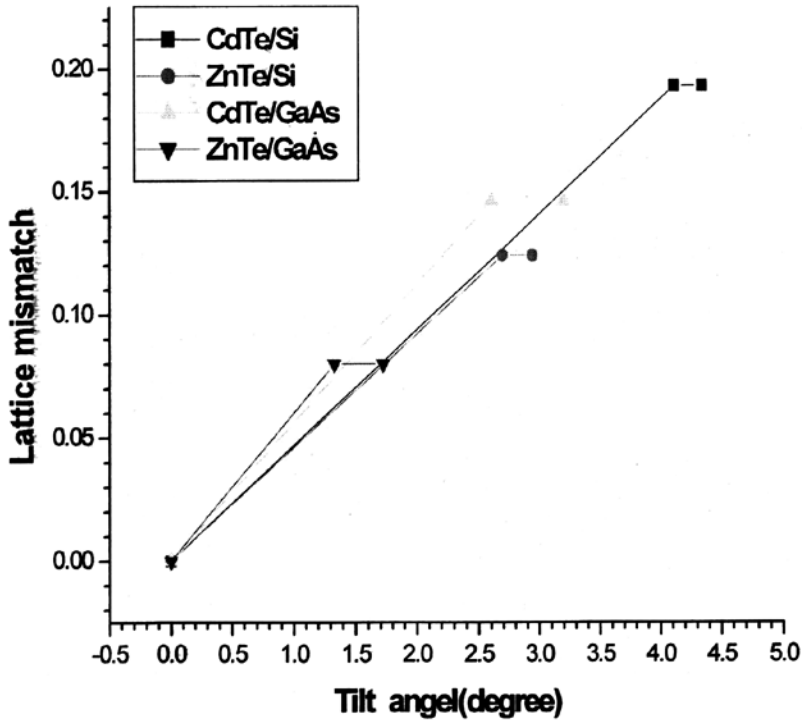


图 1.9 衬底与外延层晶格失配大小同晶向偏转角的关系

使用高分辨率 X 射线衍射技术对 Si 基 CdTe/ZnTe 材料与 GaAs 基 CdTe/ZnTe 材料的晶格应变进行了研究。采用 W. J. Bartels 和 W. Nijman 给出的不同晶面的 $(\Delta a/a)_{\text{relax}}$ 校正因子的计算方法, 通过测量获得的(422)面间距获得了 CdTe 外延薄膜平行衬底方向的晶格常数 $a_{//}$, 研究发现, 对于 GaAs 衬底, CdTe 外延薄膜在 xy 面 (平行于衬底) 存在压应力, 平

行衬底方向晶格常数略有变小;对于 Si 衬底, CdTe 外延薄膜在 xy 面(平行于衬底)存在张应力, 平行衬底方向晶格常数变大⁴⁵。

1.5 论文内容构成

Si基HgCdTe分子束外延技术的主要问题就在于Si基CdTe缓冲层的生长, 如何对Si衬底进行表面处理以降低脱氧温度、如何在无极性金刚石结构的Si衬底上外延有极性的闪锌矿结构的CdTe材料并获得适宜HgCdTe外延的B面生长模式、如何抑制因较大失配引起的孪晶和穿越位错等等, 都是需要解决的关键技术。本论文的研究目的就是在先前研究的基础上, 通过对在Si(211)上分子束外延HgCdTe/CdTe材料进行评价与表征, 以进一步优化生长条件和材料结构设计, 获得适合用于红外焦平面器件制备的材料。本论文分为以下几个部分:

第一章: 引言。介绍Si基分子束外延HgCdTe材料研究的意义及国内外的状况; 介绍异质外延晶体评价与表征的手段, 着重讲解高分辨率X射线衍射的原理和应用, 并介绍以往的x射线衍射评价研究结果; 阐明本论文的研究目的和结构安排;

第二章: 介绍采用的RIBER 32P分子束外延设备及配套系统以及降低Si脱氧温度和实现B面生长的解决方案;

第三章: 摸索ZnTe低温成核、CdTe低温成核、采用有倾角的Si衬底等工艺条件的优化, 并使用高能电子衍射(RHEED)、高分辨率X射线双轴衍射和红外透射光谱拟合对Si基HgCdTe/CdTe材料进行评价与表征;

第四章: 采用Philips公司生产的X'pert Pro MRD高分辨X射线三轴衍射对在Si(211)衬底上外延的HgCdTe/CdTe缓冲层进行测量, 获得对称衍射和非对称衍射的倒易空间图, 并运用晶体弹性理论对HgCdTe/CdTe缓冲层的剪切应变进行计算分析; 计算外延CdTe的晶格常数, 获得缓冲层的应变信息;

第五章：通过建立Si基HgCdTe/CdTe多层异质结构的应变和应力分布模型计算应变和应力分布，以适应焦平面器件制备需要，优化异质外延材料的结构设计；

最后一章总结。

参考文献

- ¹ J.M. Arias, *et al.*, J.Appl.Phys., 1989, 65: 1747.
- ² Antoni Rogalski. Infrared detectors: an overview. Infrared Physics and Technology, 2002,43:187-220.
- ³ Antoni Rogalski. Infrared detectors: status and trend. Progress in Quantum Electronics, 2003, 27: 59–210.
- ⁴ Paul R. Norton, “Status of infrared detectors”, SPIE, 1998, 3379:102-114.
- ⁵ Antoni Rogalski, “Dual-band infrared detectors”, SPIE, 2000, 3948:17-30.
- ⁶ R.D.Rajavel, D. M. Jamba, J. E. Jensen, “Molecular Beam Epitaxial Growth and Performance of HgCdTe-Based Simultaneous-mode Two-color Detectors”, J. E. Materials, 1998,27: 747.
- ⁷ P. Ferret, J.P. Zanatt, R. Hamelin, *et al.* Status of the MBE technology at Leti LIR fir the manufacturing of HgCdTe focal plane arrays, J. E. Matterials, 2000,29: 641
- ⁸ L.He, Y.Wu, L.Chen, S.L.Wang, M.F.Yu, Y.M.Qiao, J.R.Yang, Y.J.Li, R.J.Ding, Q.Y.Zhang, Composition control and surface defects of MBE-grown HgCdTe, J.Crystal Growth, 2001,227-228:677
- ⁹ 陈路, 巫艳, 于梅芳, 吴俊, 乔怡敏, 杨建荣, 何力, 分子束外延生长 3 英寸 HgCdTe 晶片, 红外与毫米波学报, 2002, 21(1):67
- ¹⁰ T.J. de Lyon, J.E. Jensen, M.D. Gorwitz, *et al.* MBE growth of HgCdTe on silicon substrates for large-area infrared focal plane arrays: a review of recent progress, J. Electronic Materials, 1999,28: 705

- ¹¹ G. Brill, S. Velicu, P. Boieriu, *et al.* MBE growth and device processing of MWIR HgCdTe on large area Si substrates, J. ELECTRONIC Materials, 2001, 30: 717
- ¹² J.B. Varesi, R.E. Bornfreund, A.C. Childs, *et al.* Fabrication of High-performance large-format MWIR focal plane arrays from MBE-grown HgCdTe on 4" silicon substrates, J. Crystal Growth, 2001,30:566
- ¹³ 杨建荣等“碲镉汞分子束外延柔性制造技术”,《红外光电技术的发展》。
- ¹⁴ 何力“全自动分子束外延技术”,《红外光电技术的发展》。
- ¹⁵ David J.Smith, S.-C.Y.Tsen, D. Chandrasekhar, *et al.* Growth and characterization of CdTe/Si heterostructures – effect of substrate orientation, Materials Science and Engineering, 2000, B77: 93-100
- ¹⁶ T. Sasaki, M. Tomono, and N. Oda, Study of CdTe epitaxial growth on (211)B GaAs by molecular beam epitaxy, J.Vac.Sci.Technol, Jul/Aug,1992, B 10(4):1399
- ¹⁷ M.D. Lange, R. Sporken, K.K. Mahavadi, *et al.* Molecular beam epitaxy and characterization of CdTe(211) and CdTe(133) films on GaAs(211)B substrates, Appl. Phys. Lett. 1991, 58 (18): 1988-1990
- ¹⁸ S. Rujirawat, David J. smith, J.P. Faurie, *et al.* Microstructural and Optical Characterization of CdTe(211)B/ZnTe/Si(211) Grown by Molecular Beam Epitaxy, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 1998, Vol.27, No.9:1047-1052
- ¹⁹ G. Brill, Y. Chen, N.K. Dhar, *et al.* Nucleation of ZnTe/CdTe Epitaxy on High-Miller-Index Si Surface, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 2003, Vol.32, No.7:717-722
- ²⁰ A. Million, N.K. Dharm J.H. Dinan, Heteroepitaxy of CdTe on {211}Si substrates by molecular beam epitaxy, J. Crystal Growth, 1996, 159:76-80
- ²¹ R. Ashokan, S. Sivananthan, Characteristics of MBE-grown heterostructure HgCdTe/CdTe/Si materials and planar photovoltaic devices, Materials Science and Engineering, 1999, B67:88-94
- ²² 姬荣斌. II – VI 族化合物半导体的分子束外延与评价. 上海技术物理所博士后工作报告, 1998
- ²³ J. Ziegler, M. Finck, R. Kruger, *et al.* Long linear HgCdTe arrays with

superior temperature-cycling-reliability, SPIE, 2000,4028:380

²⁴ L. He, J.R. Yang, S.L. Wang, *et al.* A study of MBE growth and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe, J. Crystal Growth, 1997,175/176:677

²⁵ Peter Capper, "Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds", Short Run Press Ltd, England ,1994,399-407

²⁶ Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functionnal Relationships in Science and Technology Crystal and Solid State Physics, Vol. 22, Springer, Berlin, 1984, Group III, Vol. 22, Pts. Springer, Berlin, 1987.

²⁷ J.B. Varesi, R.E. Bornfreund, *et al.*, Fabrication of high-performance large-format MWIR focal plane arrays from MBE-grown HgCdTe on 4" Si substrates, J. Electron. Mater., 2001,30: 566.

²⁸ V. Holy, U. Pietsch. T. Baumbach. High resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer-Verlag, 1999.

²⁹ T. Skauli, T. Colin, S. Lovold. Mapping of CdZnTe substrates and HgCdTe epitaxial layers by X-ray diffraction. Journal of Crystal Growth,1997,172: 97.

³⁰ Stephen L Price and Philip R boyd. Overview of compositional measurement techniques for HgCdTe with emphasis on IR transmission, energy dispersive x-ray analysis and optical reflectance. Semicond.Sci.Technol., 1993, 8:842-859.

³¹ K. H. Herrmann, D. Genzow, A. F. Rudolph *et al.* Compositional grading in epitaxial layers (Hg, Cd)Te/CdTe – consequences for reflectance, transmittance and photodiodes special characteristics. Super-lattices and Mircro-structures, 1991, 9(3): 275-279.

³² K. H. Herrmann, M. Happ, H. Kissel *et al.* A new model for the absorption coefficient of narrow-gap Hg, Cd)Te/CdTe that simultaneously considers band tails and band filling. J. Appl. Phys. 1993,73(7): 3486-3492.

³³ M.Boukerche, P.S. Wijewarnasuriya, J. Reno, *et. al.* Electrical properties of molecular beam epitaxy produced HgCdTe layers doped during growth, *J.Vac.Sci.Technol.*, A3 (1986) 2072.

³⁴ B. K. Tanner. X 射线衍射形貌术. 科学出版社, 1985

- ³⁵ D..Keith.Bowen and Brian K. Tanner. High resolution X-ray diffractometry and Topography, Reprinted by Taylor & Francis Ltd. 2001
- ³⁶ M.D.Lange,R.Sporcken,K.K.Mahavadi, *et al.* Molecular beam epitaxy and characterization of CdTe(211) and CdTe(133) films on GaAs(211)B substrates, Appl. Phys. Lett. 1991, **58** (18): 1988-1990
- ³⁷ T.Sasaki, M.Tomono,and N.Oda, Study of CdTe epitaxial growth on (211)B GaAs by molecular beam epitaxy, J.Vac.Sci.Technol, Jul/Aug,1992, B **10**(4):1399
- ³⁸ T.J. de Lyon and D.Rajavel,S.M.Johnson and C.A.Cockrum, Molecular-beam epitaxial growth of CdTe(112) on Si(112) substrates, Appl.Phys.Lett.1995,**66**(16):2119-2121
- ³⁹ S.Rujirawat,David J.smith,J.P.Faurie, *et al.* Microstructural and Optical Characterization of CdTe(211)B/ZnTe/Si(211) Grown by Molecular Beam Epitaxy, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 1998, Vol.27, No.9:1047-1052
- ⁴⁰ T. J. de Lyon, R. D. Rajavel, J. E. Jensen, O. K. Wu, J. A. Vigil, S. M. Johnson, C. A. Cockrum, and G. M. Venzor. MBE Growth of HgCdTe IR Detector Structures on Si Substrates: Recent Advances & Future Prospects, SPIE Vol. 2816, p29
- ⁴¹ T. J. de Lyon, R. D. Rajavel, J. A. Vigil, J. E. Jensen, O. K. Wu, C. A. Cockrum, S. M. Johnson, G. M. Venzor, S. L. Bailey, I. Kasai, W. L. Ahlgren, and M. S. Smith. J. Electronic. Materials, 1998, Vol.27, No.6:550.
- ⁴² M. Kawano, A. Ajisawa, and N. Oda, "HgCdTe and CdTe (-1-1-3)B growth on Si(112) 5° off by MBE", Appl. Phys. Lett. 69(19),2876.
- ⁴³ 王元樟. 异质衬底 MBE HgCdTe 过渡层及 X 射线衍射分析. 硕士学位论文.
- ⁴⁴ WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Tilting Angels of ZnTe and CdTe Epilayers Grown on Si(211) and GaAs(211)B Substrates by MBE. [J]. Journal of Synthetic Crystals(王元樟,陈路,巫艳,等. Si 和 GaAs 衬底上的 ZnTe、CdTe 分子束外延材料的晶向倾角. 人工晶体学报), 2005,**34**:649.
- ⁴⁵ WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Lattice Strain in MBE Grown CdTe Films on Si and GaAs substrates. [J]. Journal of Synthetic

Crystals(王元樟,陈路,巫艳,等. 在 Si 和 GaAs 衬底上分子束外延 CdTe 的晶格应变. 人工晶体学报), 2005,34:729.

第二章 Si 衬底上的 HgCdTe/CdTe 分子束外延

Si 基 HgCdTe/CdTe 外延材料的获得是一项复杂的系统工程, 需要解决一系列技术问题, 例如如何对 Si 衬底进行表面处理以降低脱氧温度、如何在无极性金刚石结构的 Si 衬底上外延有极性的闪锌矿结构的 CdTe 材料并获得适宜 HgCdTe 外延的 B 面生长模式、如何抑制因较大失配引起的孪晶和穿越位错等等。本章首先介绍采用的分子束外延设备及配套系统, 探讨降低 Si 脱氧温度和实现 B 面生长的解决方案。抑制 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料孪晶和失配位错的技术将在下一章结合高能电子衍射 (RHEED) 与高分辨率双轴 X 射线衍射结果及外延材料的生长条件控制进行探讨。

2.1 RIBER 32P MBE 生长系统介绍

Si 衬底上的 HgCdTe/CdTe 分子束外延包括衬底处理, 生长过程控制及后道工艺。每一部分又由许多道工序组成, 例如在衬底处理工艺中, 就包括了衬底的选片、抛光、清洗、腐蚀、装片、预除气等环节。这些工序构成了一个完整的 MBE 材料生长过程。本课题研究的 Si 基 HgCdTe/CdTe 外延材料是在 RIBER 32P 3 英寸衬底 MBE 系统中制备的, 该套系统主要由一个预处理室>Loading Chamber)、一个过渡室(Transfer Chamber)、一个生长室(Growth Chamber)组成。预处理室用于完成衬底的进样和预除气; 过渡室用于样品的传递或暂存; 在生长室中则主要完成样品的高温脱氧、外延层的生长。进样室和过渡室采用溅射离子泵, 真空度可以达到 10^{-10} Torr。生长室的真空由低温泵和冷阱来维持, 外延生长时真空度保持在 10^{-9} Torr 的水平。生长室的装置如图 2.1 所示, 主要包括束源炉、液氮冷却系统、衬底加热装置、真空检测系统以及束源炉和衬底的温度监测控制系统。样品架具有旋转机构, 以保证外延材料组分和厚度的均匀性, 其中心位置装有非接触式测温热电偶, 另外在样品架的对面装有红外辐射测温仪用的窗口。我们生长

所用的源材料为高纯的 $\text{Te}_2(7\text{N})$, $\text{CdTe}(7\text{N})$, $\text{Zn}(7\text{N})$ 。超高真空环境结合高纯源材料, 保障了其他材料杂质含量较少, 避免了引入不必要的杂质掺杂。

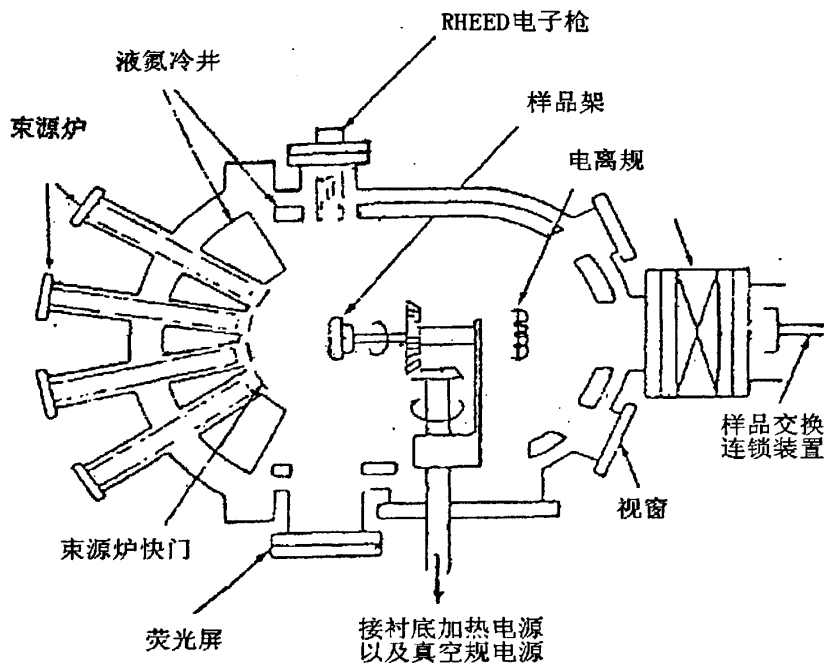


图 2.1 生长室装置示意图

2.2 装片方式

如图 2.2, 衬底被固定在一个可以安装到样品架上去的活动钼块上。衬底的装片模式主要有两种, 一种是有 In 装片方式 (如图 2.2a), 即 2 英寸或面积更小的衬底靠 In 液态下的表面张力作用粘连在 3 英寸钼块上, 通过 In 的热传导保证衬底温度的横向均匀性。这种方法具有可以采用红外辐射温度计监控生长温度的优点, 实验证明对于小面积的衬底而言是一种较好的装片方式。但随着衬底面积的增大, In 固定方式难以保证大面积衬底的横向温度均匀性, 很容易因为操作不当引入 In 杂质粘污, 同时, 由于衬底材料与 Mo 制衬底架之间热胀系数的差异,

还将在材料内造成较大的热应力, 此外, In 易与 GaAs 衬底反应生成不平整的 In-Ga-In 合金, 使随后的器件制作工艺比较困难, 从而发展了另一种无 In 装片方式 (如图 2.2b), 即将 3 英寸衬底直接装配在无 In 钼环上。本课题的研究采用了 3 英寸无 In 衬底架, 由图可见, 衬底在衬底架内自由放置, 依赖于背后加热器的辐射加热, 无热应力问题, 并可保证衬底材料的横向温度均匀性。

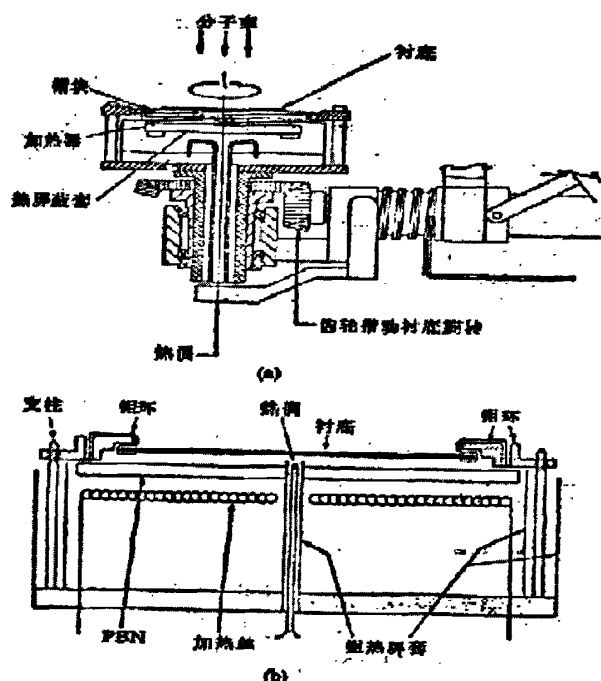


图 2.2 衬底的加热和旋转示意图 (a) 粘 In 方式 (b) 不粘 In 方式

2.3 外延生长条件的测量和控制

分子束外延生长技术的灵活性就体现在可以根据不同的需要随时调整生长不同组分的外延薄膜或多层异质结结构, 外延出的材料具备很高的晶体质量。所有这些都依赖于合适的外延生长条件, 主要包括合适的束流配比、合适的晶体成核和长晶温度。束流可通过束流规 (Pressure Gauge) 测得。在生长过程中主要

依靠热电偶和红外测温仪进行精确的衬底温度测量。通过热电偶测得的电信号反馈到控温仪，由控温仪来控制加热丝的电压或电流，达到控温的目的。一般情况，热电偶放在样品头中心位置，热电偶和钼块之间留有一定的空间，保证钼块转动时，不会碰到热电偶，由于钼块和热电偶不接触，因此，热电偶测得的温度与钼块的实际温度有一定的偏差。红外测温仪用于对 HgCdTe 表面温度进行监测，根据红外辐射的原理分析表面温度的变化趋势，可以很好地控制生长温度；对于采用 3 英寸无 In 衬底架装片的样品，由于衬底为红外透明材料，测温仪受到衬底加热器的热辐射干扰，无法获得衬底材料表面的真实温度，这时介于样品和加热器之间的热电偶测量信号将发挥重要的温度测量和指导温度控制的作用。

2.4 高能电子衍射 (RHEED) 监控

反射式高能电子衍射 (RHEED) 是分子束外延生长过程中一个最基本的检测手段，它可用在生长的原位实时观察样品表面的清洁度、平整度、样品的表面结构，利用它对晶体生长动力学和表面结构进行研究，确定合适的生长条件。高能电子衍射装置由高能电子枪和荧光屏两部分组成，从电子枪发射出来的具有一定能量的电子束以 $1-2^\circ$ 的掠入射形式射到样品表面，在这种情况下，由于电子垂直于样品表面的动量分量很小，又受到库仑场的散射，所以电子束的透入深度仅 1-2 个原子层，因此所反映的完全是样品表面的结构信息。同时高能电子的掠入射不影响垂直入射的束流，两者在几何位置上是高度兼容的，可以完成实时检测。从 RHEED 图象的衍射条纹的位置和形状，可以了解材料表面的再构形态。RHEED 图象强度和形状的变化反映了晶体生长的动力学过程。通过观察这一现象，我们可以对 MBE 生长机理以及动力学问题进行研究，摸索出合适的异质衬底上的 II-VI 族分子束外延生长条件。

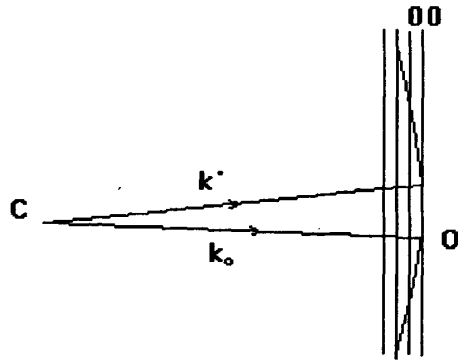


图 2.3 Ewald 球示意图

在 RHEED 检测材料生长过程中，入射电子的能量一般在 0—40keV 左右，相应的电子德布罗意波长在 0.17—0.06nm 左右，远小于晶格的原子间距，当入射电子以掠角 ($0 < \theta < 5^\circ$) 入射到样品上，样品的晶格排列对它起到衍射光栅的作用，这样在一定方向上便会出现衍射花样，这便是 RHEED 图样，电子衍射强度的变化与晶格结构及方向有关。电子于晶体相互作用在荧光屏上可以显示出形成的衍射图形，高能电子衍射和 x 射线衍射一样，可用晶体的倒易点阵与 Ewald 球说明 RHEED 图样。如图 2.3 Ewald 球示意图，三维晶体的倒易点阵与半径为 $1/\lambda$ 的 Ewald 球的交点代表电子衍射束的方向。衬底上的原子排列情况和荧光屏上所看到的衍射图形之间的关系如图所示。二维晶面的倒易点阵是一系列与实空间晶面相互垂直的倒易杆，倒易杆与 Ewald 球相交，在荧光屏上呈现条状衍射图形。因此，在 MBE 生长过程中，随着表面的平整化，衍射图形会由点逐渐变成线，进而还有可能会在由点拉长的线之间出现附加的线，这些信息可以用来确定合适的生长条件。

2.5 Si 基 HgCdTe/CdTe 分子束外延

衬底表面的杂质将阻止正常的单晶生长并成为外延层内缺陷的主要起因。因此外延生长前，必须经过高温脱氧将衬底表面吸附的原子级杂质去除干净，才能

继续外延生长。Si 表面的原子级杂质主要是氧化层和碳化层, Lander 和 Morrison 报道了当 Si 衬底加热至 800-1000℃时氧化层可完全去除¹, 而去除碳化层的温度却要高达 1200℃以上^{2,3}。这样的高温将引起杂质的互扩散, 改变 Si 衬底中的掺杂浓度, 除此之外还将增加晶体缺陷如位错和层错, 在衬底中产生滑移线, 而且 RIBER 32P MBE 的衬底加热能力有限, 如何通过衬底前道清洁处理工艺把 Si 脱氧温度降到 900℃以下, 是首先要解决的问题。本文采用的是以 Ishizaka 方法⁴为基础, 通过改变人工氧化层生长方法以及 HF 腐蚀时间, 降低脱氧温度的合适衬底制备工艺⁵: 先用硝酸溶液形成氧化层, 在 2.5%HF 溶液中腐蚀 25 秒以去除氧化层, 反复循环 3 次后对 Si 表面进行 Cl 钝化处理, 人为生长氧化保护层, 利用不活跃原子如 Cl 占据氧化膜表面的杂质捕获阱, 阻挡碳化层的形成, 同时该氧化层能够在 900℃以下脱附, 达到表面的原子级洁净。处理后的 Si 衬底用去离子水冲洗 10 分钟, 高纯氮气吹干, 传入预除气室, 400℃预除气 60 分钟。经过以上程序处理的 Si 衬底脱氧温度可以稳定控制在 800℃以下。在无面极性的 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, 由于结构的不同将导致反畴缺陷、多晶的产生⁶, 因此在脱氧结束后采用了 As₄ 束流照射 Si 表面的方法⁷, 形成 As-Si 单原子钝化层^{8,9}, 可以保证后继的 B 面外延生长。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¹⁰。Si 衬底在经过高温脱氧和表面 As₄ 原子照射处理后, 为降低晶格失配, 先进行 ZnTe 初始层的低温成核, 成核温度 200℃, 厚度为 25 nm 左右。后续的 380℃高温退火进一步抑制多晶, 退火时间为 15 分钟。ZnTe 高温退火完成后, 再进行 CdTe 低温成核进一步降低晶格失配, 成核温度 190℃, 时间 2 分钟, 然后再进行 15 分钟 345℃的高温退火。接着进行常规高温 CdTe 生长, 生长温度为 280-295℃, 厚度 10 nm 左右。最后按照器件设计的需要, 生长 HgCdTe 材料。

2.6 小结

本章介绍了分子束外延设备和监测控制材料生长条件的关键工艺, 并对 Si

基 HgCdTe/CdTe 材料的生长过程进行了简要描述。下一章将结合晶体评价和表征结果对生长过程进行技术分解, 阐明每一步骤对于获得高质量的 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料的优化作用。

参考文献

- ¹ T. J. Lander and J. Morrion, J. Appl. Phys, 1962, 33,2089.
- ² G. E. Becker and J. C. Bean, J. Appl, Phys, 1977, 48,3395.
- ³ Y. Shiraki, Y. Katayama, et al, J. Crystal. Growth, 1978, 45,287.
- ⁴ Ishizaka A and Shiraki Y. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE [J]. *J.Electrochem. Soc*, 1988,133:666.
- ⁵ L. Chen, Y.Z. Wang, Y. Wu, J. Wu, M. F. Yu, Y. M. Qiao, and L. He, Proceedings of the SPIE, 5640 (2004) 684
- ⁶ 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.
- ⁷ 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]. *Phy.Rev*, 1992,45:13400.
- ⁸ 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.
- ⁹ C. Fulk, R. Sporken, J. Dumont, et al. Arsenic Deposition as a Precursor Layer on Silicon(211) and (311) Surfaces. [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005,34:846.
- ¹⁰ 陈路. 大面积 Si 基 CdTe 复合衬底分子束外延研究. 博士学位论文.

第三章 Si 基分子束外延 HgCdTe/CdTe 晶体完整性研究

在解决对 Si 衬底进行表面处理以降低脱氧温度和在无极性金刚石结构的 Si 衬底上外延有极性的闪锌矿结构的 II-VI 族材料并获得适宜 HgCdTe 外延的 B 面生长模式这两大技术问题之后, 如何抑制因较大失配引起的孪晶和失配位错成为获得高质量 Si 基 HgCdTe/CdTe 外延材料的关键。对 Si 基 HgCdTe/CdTe 外延材料进行评价与表征的目的正是为了验证上述问题的解决程度, 为优化生长条件提供反馈。本章将结合高能电子衍射 (RHEED) 和高分辨率 X 射线双轴衍射结果对优化 Si 基 HgCdTe/CdTe 外延材料的生长条件控制进行探讨。

3.1 孪晶的产生和抑制方法

对于存在晶格失配的异质外延, 较大失配将引发界面处较高的表面能, 体系将向着降低系统能量的方向偏转(即向着表面能较低的晶面生长)¹。失配度越大, 偏转角度越大, 更易于产生多晶或孪晶, 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^{2,3}。因此较大的晶格失配引发高界面能是孪晶形成的主要原因。要抑制孪晶, 降低界面能是一种有效手段。

降低界面能有以下几种途径:

- 一、增加晶格过渡层, 减小晶格失配度从而降低体系能量;
- 二、先在较低的温度下成核, 降低界面能, 使孪晶在生长初期得到有效的抑制;
- 三、从衬底入手, 采用有倾角的衬底来降低表面能。

对于采用 Si(211)衬底的 HgCdTe/CdTe 外延, 由于晶格失配高达 19.3%, 直接外延生长将不可避免地引发孪晶和三维岛状生长。ZnTe 的晶格常数介于 CdTe 与 Si 之间, 与 Si 和 CdTe 的晶格失配度分别为 12.3%和 6.2%, 与 CdTe 同为闪锌矿结构, 适合作为 Si 与 CdTe 之间的晶格过渡层。图 3.1 为 HgCdTe/CdTe/ZnTe/Si 结构示意图。先前的研究表明, 在 Si(211)衬底上外延 ZnTe/CdTe 存在晶向倾角,

外延层的[211]均绕外延层与衬底的[0-11]复合轴朝[111]倾斜，晶向倾角和晶格失配大致呈线性关系，并验证了 X 射线衍射探测到的[133]峰代表[211]关于[111]旋转 180° 的[255]孪晶向⁴。本研究采用朝[111]倾斜 0~10° 的 Si(211)衬底，分别生长 4 微米左右厚度的 CdTe 外延层进行分析比较，以获得能充分抑制孪晶和降低外延层位错密度的合适倾角。高能电子衍射（RHEED）具有实时观察能力，从 RHEED 图象的衍射条纹的位置和形状，可以了解材料表面的再构形态。下面就高能电子衍射（RHEED）结果和高分辨率双轴 X 射线衍射结果讨论上述三种途径对孪晶的抑制效果。

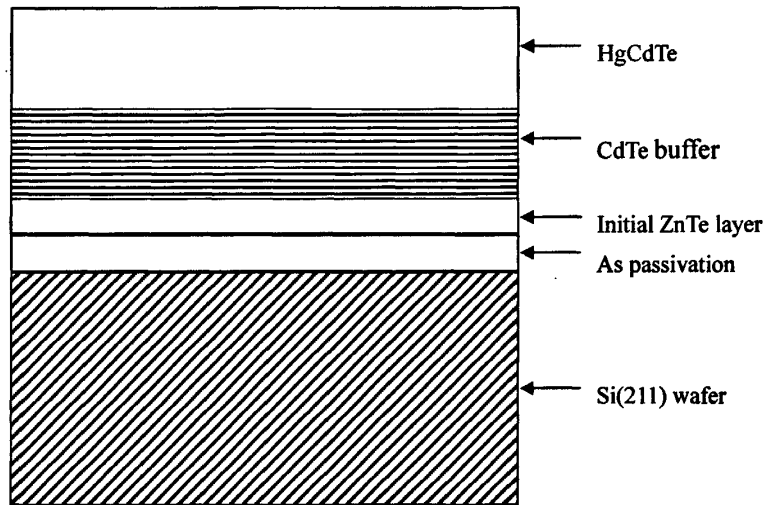


图 3.1 HgCdTe/CdTe/ZnTe/Si(211)结构示意图

3.2 ZnTe 低温成核及高温退火

本研究利用低温下容易维持原子层逐层生长的生长特性，在 Si 衬底脱氧结束后进行 As 钝化之后，低温成核生长 25 nm 左右厚度的 ZnTe，并利用高能电子衍射（RHEED）研究了不同温度下的 ZnTe 低温成核过程，并研究了高温退火对孪晶的抑制作用。参见图 3.2，(a)(c)为 200℃ 和 156℃ 下低温成核后的 RHEED 衍射图案，由于成核温度较正常生长温度降低了 100℃ 以上，原子在表面的迁移速度

受到限制, RHEED 衍射图案显示不同程度的多晶和孪晶衍射。(c)图由于低温成核温度过低, RHEED 衍射图案变得十分模糊, 对比度大幅度下降, 正常衍射点变暗、变粗, 孪晶衍射点、多晶衍射点以及正常格点无法明显区分。(b)(d)为 380℃ 高温退火 10 分钟后拍摄的 RHEED 衍射图案。可以看出 ZnTe 高温退火对多晶有明显的抑制效果, 对抑制孪晶也有一定作用, 但效果并不显著。

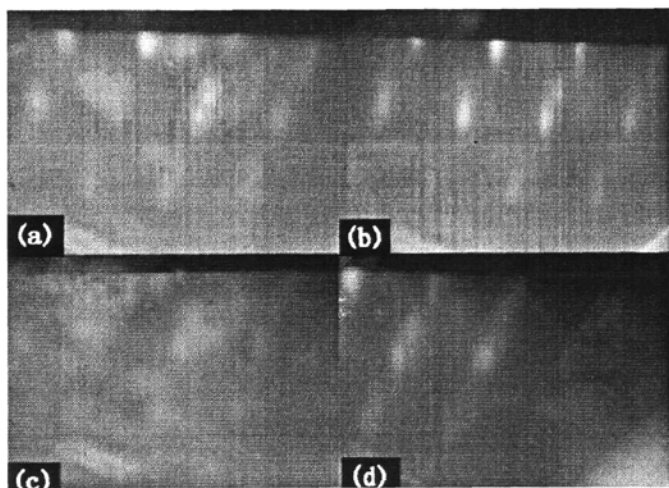
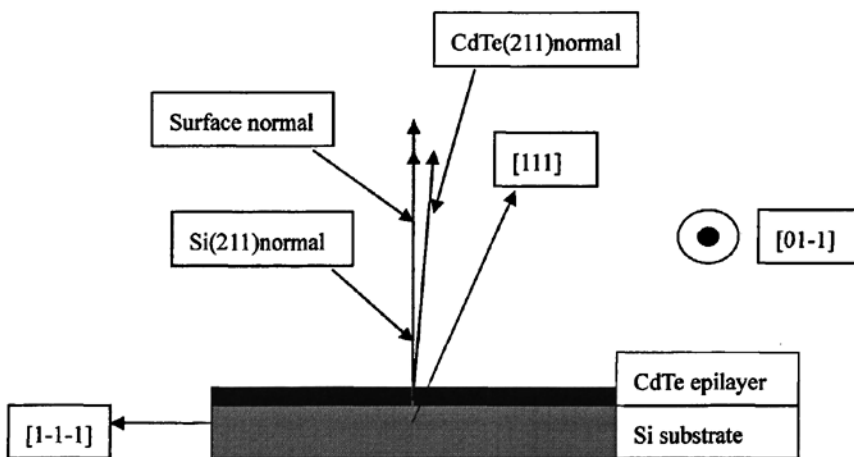


图 3.2 Si(211)上进行不同温度低温成核 ZnTe 及后续高温退火的 RHEED 图形比较, 电子入射方向沿[0-11]。(a) ZnTe 200℃成核后; (b) ZnTe 380℃高温退火 10 分钟后; (c) ZnTe 156℃成核后; (d) ZnTe 380℃高温退火 10 分钟后。(a)(b)为样品一。(c)(d)为样品二。

3.3 在倾斜的 Si(211)衬底上外延 CdTe/ZnTe

在增加 ZnTe 晶格过渡层和降低成核温度的基础上⁵, 采用朝[111]倾斜的 3 英寸 Si(211)衬底有助于进一步降低系统能量, 消除孪晶, 获得高质量的外延层。图 3.3 为 Si(211)衬底与 CdTe 外延层晶向偏角示意图, (a)为无偏角的 Si(211)衬底外延 CdTe; (b)为朝[111]倾斜的 Si(211)衬底。为了便于比较, 不同倾角 Si(211)衬底上外延的 CdTe 厚度控制在 4.2-4.5 μm 。高分辨率 X 射线双轴衍射测试条件

如下: 室温 20 摄氏, X 射线的激励电压和电流为 40kV/20mA, 经过四晶准直单色后的出射光斑为 2mm $\times$ 2mm, 接收器前光阑线宽 1mm, ω 扫描的步进为 0.001 $^\circ$ 。X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 结果见图 3.4, 在厚度趋于一致的前提下, 随着 Si 衬底倾角的增大, CdTe(211)与 Si(211)在(01-1)面内的夹角从 4.17 $^\circ$ 降至 2.12 $^\circ$ 。表征晶体质量的 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 在 CdTe(211)与 Si(211)夹角为 2.76 $^\circ$ 出现 83 弧秒的最小值。CdTe(211)与 Si(211)夹角的降低可以看作是界面能降低的表现。由此可见, 衬底倾角的增大, 有助于释放界面处的应力, 降低表面能, 减少失配位错的产生。



(a)

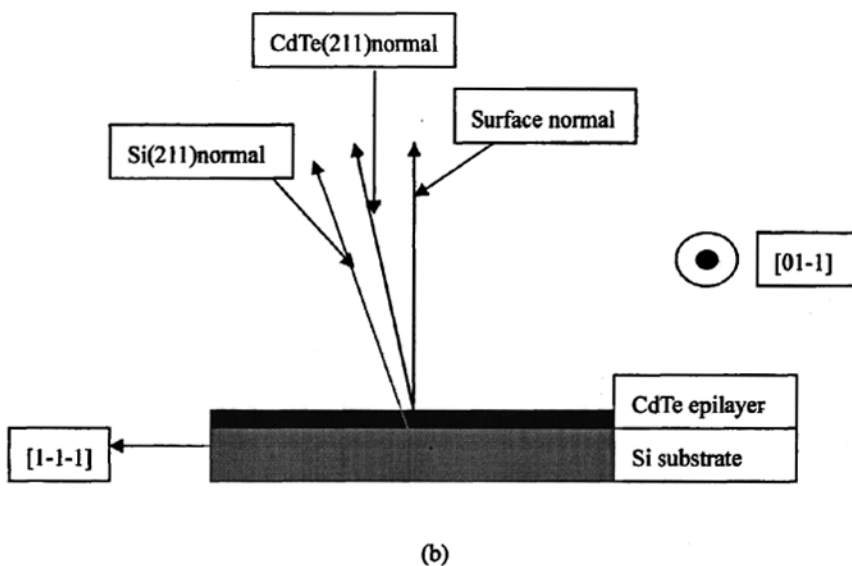
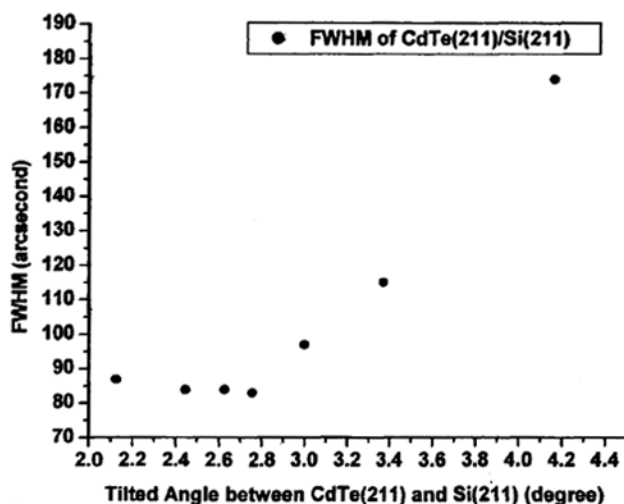


图 3.3 Si(211)衬底与 CdTe 外延层晶向偏角示意图


 图 3.4 不同倾角 Si(211)衬底上外延 CdTe(211)的 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM. CdTe 厚度为 4.2-4.5 μm

在此基础上，我们进一步获得了厚度为 $7.4 \mu m$ 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品，其与 Si(211)夹角为 2.77° 。图 3.5 为对该样品采样 169 点进行高分辨率 X 射线双轴衍射测量所得到的 wafer mapping，半峰宽 FWHM 最小值仅为 60 弧秒，最大值为 72 弧秒，平均值为 65 弧秒，半峰宽较差的点均处在 wafer 边缘位置，显示出良好的晶体质量均匀性。图 3.6 为该样品 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 数值分布，在 62~67 弧秒区间分布了 60%以上的测试点。

RHEED 衍射图案也证实孪晶得到了有效抑制。图 3.7(a)为图 3.5 所示样品 ZnTe 低温成核后所拍摄的照片，主点阵清晰，孪晶衍射点可见；3.7(b)为 380°C 高温退火 15 分钟后拍摄的 RHEED 衍射图案，同图 3.2(b)相比，主点阵有拉成线的趋势，孪晶点已不明显，只是隐约可见。

在增加 ZnTe 晶格过渡层和降低成核温度并采用优化倾角的 Si(211)衬底的基础上，为了进一步降低 CdTe 与 ZnTe 之间 6.2%的晶格失配引发的界面能，在进行常规 CdTe 外延之前先在 190°C 生长一层 $20 \mu m$ 左右的 CdTe 低温成核层，并进行 15 分钟 340°C 高温退火。图 3.8(a)为 CdTe 低温成核后所拍摄的照片，主点阵清晰，孪晶衍射隐约可见；3.8(b)为 340°C 高温退火 15 分钟后拍摄的 RHEED 衍射图案，主点阵线状明显，孪晶衍射已完全消失。

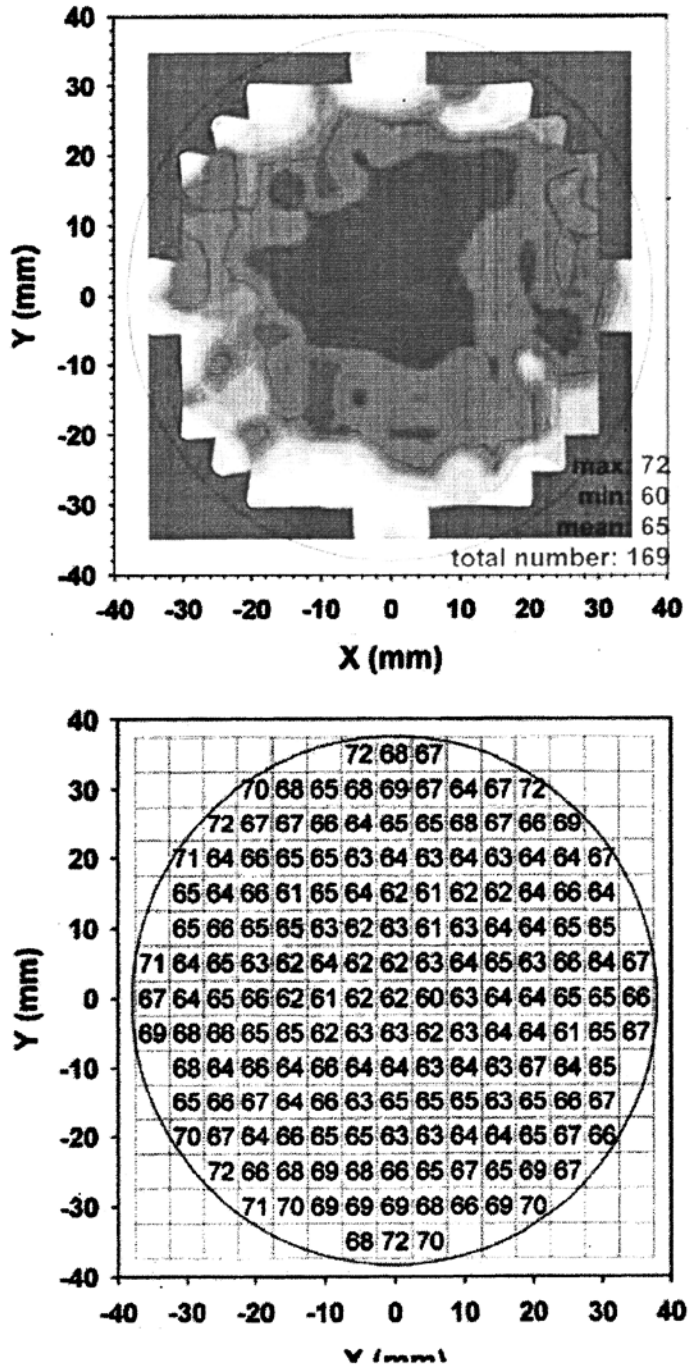


图 3.5 厚度为 $7.42 \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211)/ZnTe/Si 样品 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 的 wafer mapping

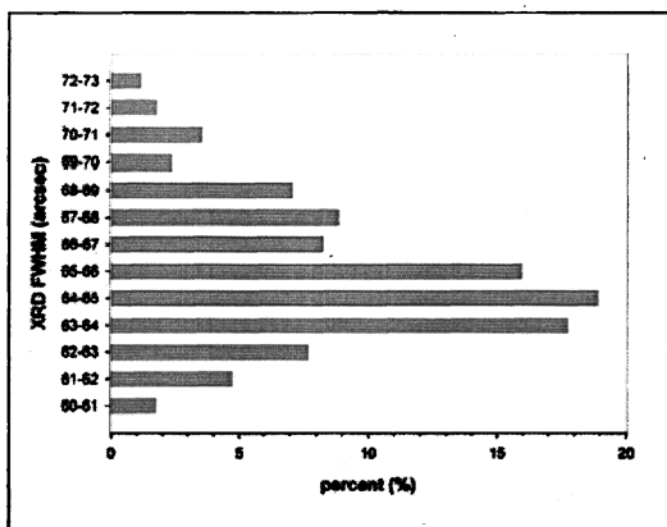


图 3.6 厚度为 $7.42 \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211)/ZnTe/Si 样品的 XRDCRC FWHM 数值分布

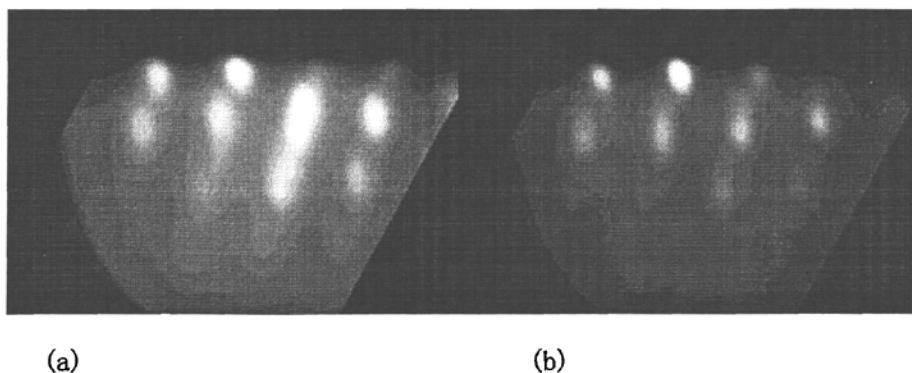


图 3.7 经过倾角优化的 Si (211) 上低温成核 ZnTe 及后续高温退火的 RHEED 图形比较. 电子入射方向沿 [0-11]. (a) ZnTe 190°C 成核后; (b) ZnTe 380°C 高温退火 15 分钟后.

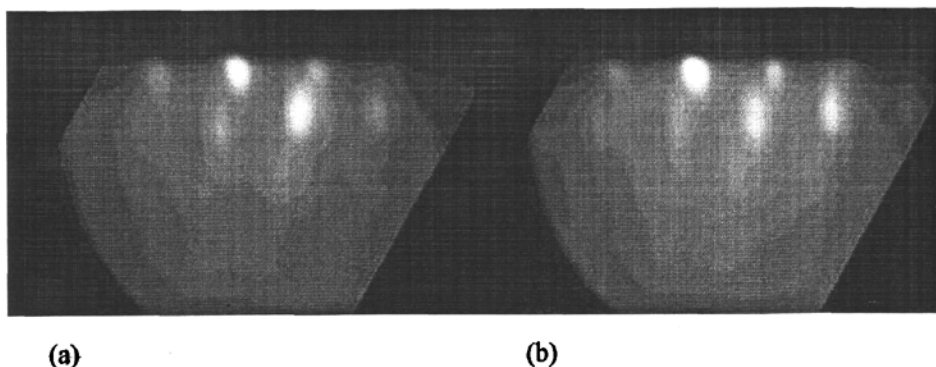


图 3.8 经过倾角优化的 ZnTe/Si (211) 上低温成核 CdTe 及后续高温退火的 RHEED 图形比较. 电子入射方向沿 [0-11]. (a) CdTe 190°C 成核后; (b) CdTe 340°C 高温退火 15 分钟后.

经过以上几道生长工艺的优化, Si 与 CdTe 之间 19.3% 的晶格失配所引发的孪晶得到了有效抑制。在此基础上进行了常规 CdTe 分子束外延, 生长温度为 $290 \pm 5^\circ\text{C}$, 获得了不同厚度的样品。图 3.9 将几种不同生长工艺生长的不同厚度的 Si 基 CdTe 材料的 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 进行了比较。由于 X 射线双轴衍射摇摆曲线半峰宽直接与位错密度相关, 半峰宽展宽对应位错密度的增大, 因此图 3.9 也反映了不同生长工艺生长的 Si 基 CdTe 材料位错密度的变化。随着外延层厚度的增加, 不同生长工艺生长的 Si 基 CdTe 材料的 X 射线双轴衍射半峰宽都呈现出在一定厚度范围那迅速减小之后逐渐走平的趋势。这是由于受 X 射线穿透深度的限制, 随着外延层厚度的增加, 界面处的信息所占比例越来越小, 同时体内的穿越位错也会在外延过程中相交形成闭合环, 使位错密度降低, 因此在外延层厚度较小的区间内半峰宽急剧下降。当外延层厚度超过 X 射线的穿透深度后, 界面处高密度失配位错的信息所占比例逐渐减小。随着外延层厚度的进一步增加, 双晶半峰宽减小但变化幅度趋缓。这是由于通过陡降区位错密度的急剧减小, 材料体内位错间距增大, 穿越位错在运动过程中相交形成闭合环的几率大幅度减小, 位错密度不再有明显变化。从图 3.9 可以看出工艺优化后获得的不同厚度样品晶体质量均明显优于工艺优化前的结果。考虑到所用 X 射线剂量对 CdTe 的穿透深度为 3~4 μm , 对于 CdTe 厚度为 3~4 μm 样品的双晶结果能够真实

反映界面处的位错密度信息,因此大部分 CdTe 样品在此厚度期间就 ZnTe 低温成核条件的优化进行生长,从图 3.9 可见进行优化后半峰宽出现 70 弧秒左右的明显下降。将进行了 ZnTe、CdTe 低温成核优化和 Si 衬底倾角优化后的这组样品同未作生长条件优化的另一组样品进行对比,可以发现工艺优化前半峰宽随 CdTe 厚度增大而减小的趋势较工艺优化后明显,且双晶半峰宽随着厚度增大持续减小,当厚度为 13 μm 时仍未饱和。而工艺优化后 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)界面处的失配位错得到明显抑制,在体内形成的穿越位错密度大量减少,运动相交形成闭合环的几率也大幅度减小,所以随着厚度的增加半峰宽减小的趋势更缓,且在 CdTe 厚度为 7~8 μm 时便达到饱和。

对采用了以上优化工艺生长的 10.88 μm 厚的 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品也进行了 X 射线双轴衍射半峰宽的 wafer mapping,见图 3.10,半峰宽最小值仅为 54 弧秒,最大值为 75 弧秒,平均值为 61 弧秒,晶体质量得到进一步提高,半峰宽较差的点均处在 wafer 边缘位置,显示出良好的晶体质量均匀性。图 3.11 为该样品 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 数值分布,在 56~64 弧秒这个区间分布了 88%以上的测试点。

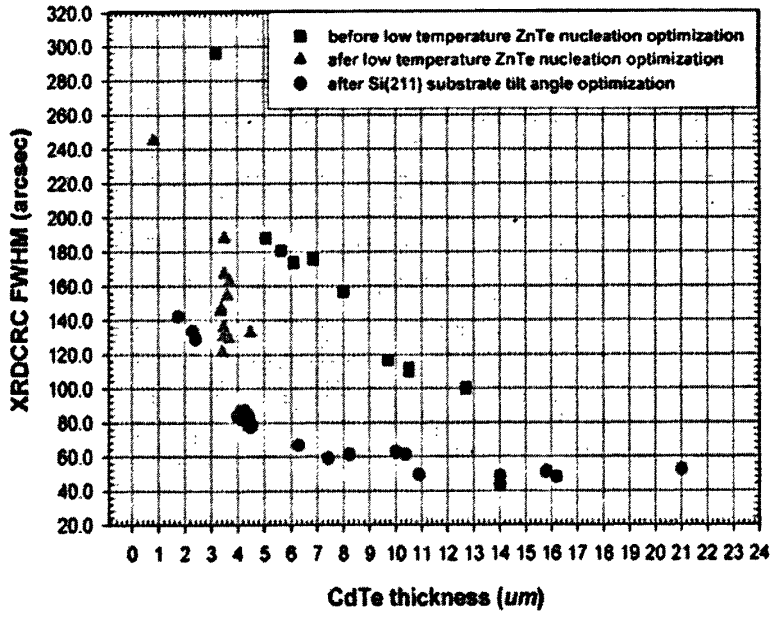


图 3.9 几种不同生长工艺生长的 Si 基 CdTe 材料的 X 射线双轴衍射摇摆曲线半峰宽.

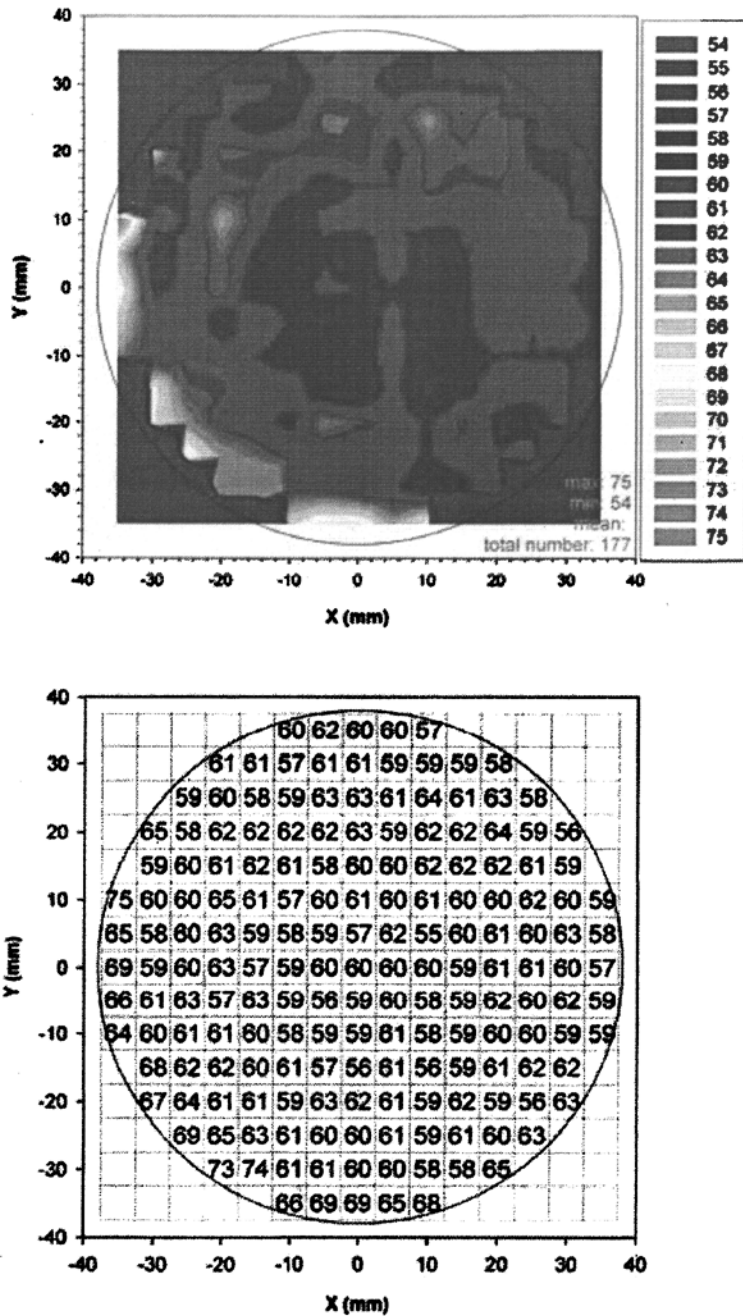


图 3.10 采用了 CdTe 低温成核并高温退火的 3 英寸 CdTe(211)/ZnTe/Si 样品的 wafer mapping

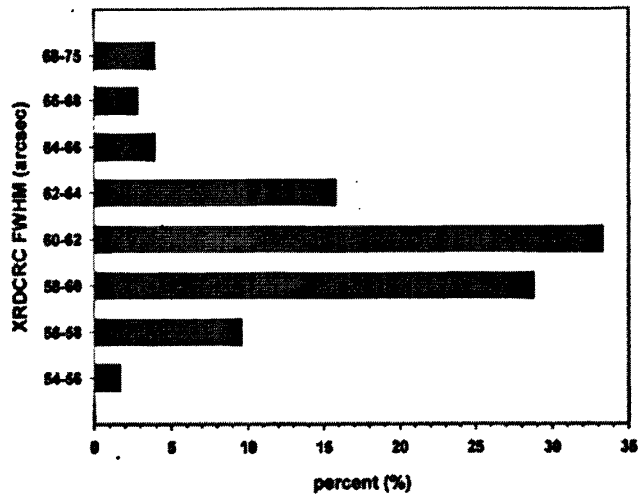


图 3.11 厚度为 $10.88\ \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si 的 XRDCRC FWHM 数值分布

3.4 Si 基分子束外延 HgCdTe 晶体评价

在优化了生长条件的 CdTe 缓冲层上可根据器件制备的需要外延不同组分的 HgCdTe 材料。本文采用高分辨率 X 射线双轴衍射和红外透射光谱测量对 HgCdTe 晶体质量及均匀性和组分均匀性进行评价。

高分辨率 X 射线双轴衍射测试条件与 3.3 相同，进行 177 点的 wafer mapping，结果见图 3.12。半峰宽最小值仅为 55 弧秒，最大值为 75 弧秒，平均值为 64 弧秒，显示出良好的晶体质量。图 3.13 为该样品 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 数值分布，在 59~69 弧秒这个区间分布了 75%以上的测试点。

红外透射光谱用 Nuxus 670 傅里叶红外光谱仪测量，测量范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，分辨率为 4cm^{-1} ，入射几何为正入射。图 3.14 为经过红外光谱拟合计算得到的该样品的 HgCdTe 组分分布。组分分布区间为 $0.3100\sim 0.3140$ ，在大部分可用面积上组分均匀性良好，基本能满足器件制备的需要。

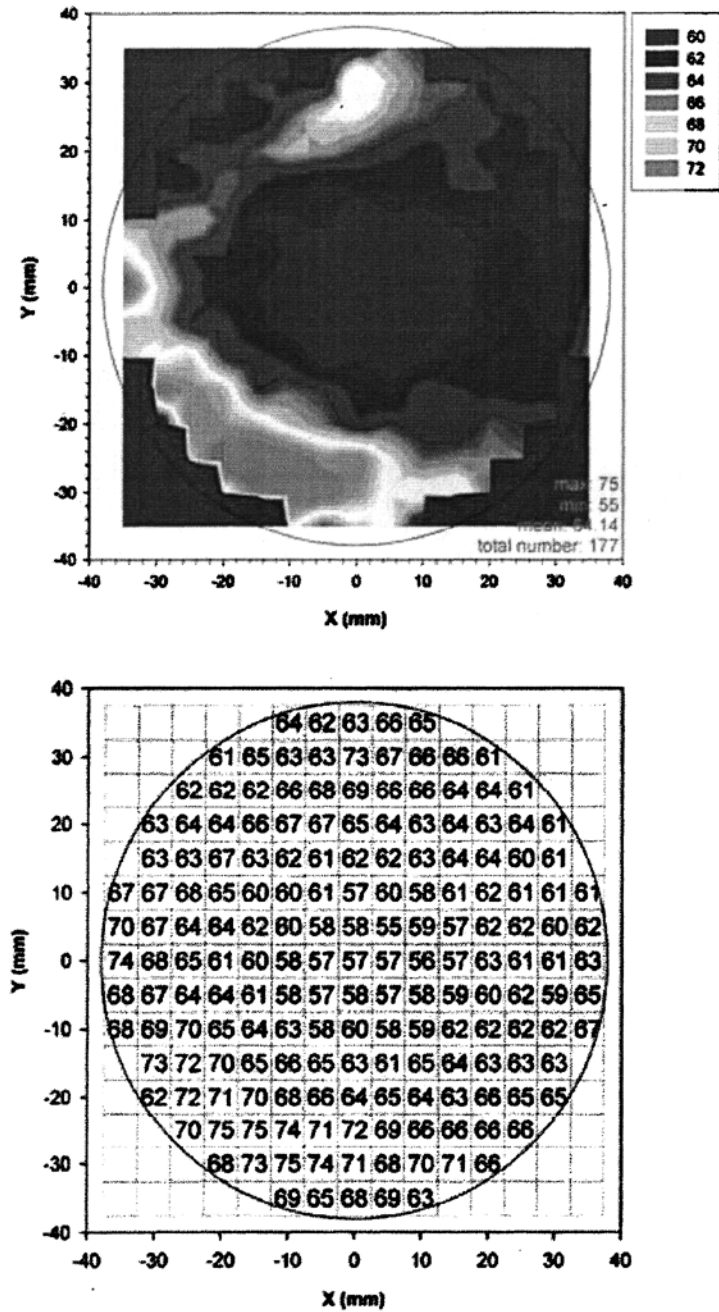


图 3.12 3 英寸 HgCdTe(211)B/ZnTe/Si 样品的 wafer mapping.中心区 HgCdTe 组分为 0.314, 厚度为 $10.05 \mu m$, CdTe 缓冲层厚度为 $8.60 \mu m$.

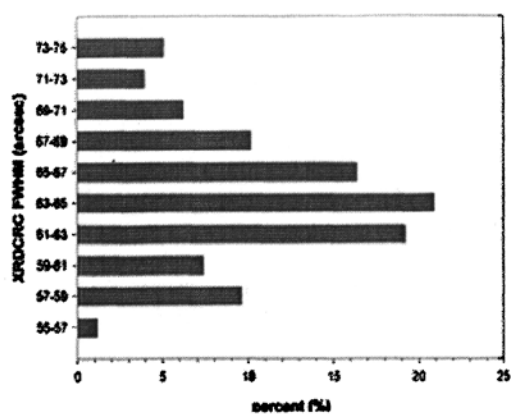


图 3.13 3 英寸 HgCdTe(211)B/ZnTe/Si 样品的 XRD/CRC FWHM 数值分布

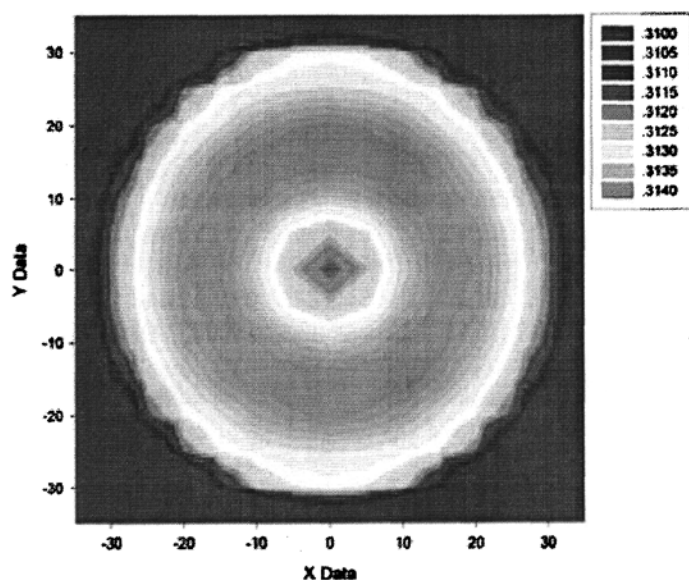


图 3.14 3 英寸 HgCdTe(211)B/ZnTe/Si 样品的组分分布

3.5 小结

在解决对 Si 衬底进行表面处理以降低脱氧温度和在无极性金刚石结构的 Si 衬底上外延有极性的闪锌矿结构的 II-VI 族材料并获得适宜 HgCdTe 外延的 B 面

生长模式的基础上，本章进一步摸索了 ZnTe 低温成核后高温退火、CdTe 低温成核后高温退火、采用有倾角的 Si 衬底等工艺条件的优化，并使用高能电子衍射（RHEED）、高分辨率 X 射线双轴衍射和红外透射光谱拟合对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料进行评价与表征，获得以下结果：

ZnTe 低温成核后高温退火能显著抑制多晶的产生，对孪晶的抑制效果并不显著；

在对 Si(211)衬底偏角进行优化后，ZnTe 低温成核后高温退火对孪晶抑制效果显著。获得了厚度为 $7.4\ \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 最小值仅为 60 弧秒，最大值为 72 弧秒，平均值为 65 弧秒；

进一步采用 CdTe 低温成核并高温退火的工艺后，孪晶得到完全抑制。获得了厚度为 $10.88\ \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 最小值仅为 54 弧秒，最大值为 75 弧秒，平均值为 61 弧秒；

在生长条件经过优化的 CdTe 缓冲层上外延生长了厚度为 $10.05\ \mu\text{m}$ 的 HgCdTe 样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽最小值仅为 55 弧秒，最大值为 75 弧秒，平均值为 64 弧秒；组分分布区间为 0.3100~0.3140，在大部分可用面积上组分均匀性良好，基本能满足器件制备的需要。

参考文献

- 1 D. J. Chadi, "Theoretical study of the atomic structure of silicon(211),(111),(331) surfaces", Phys. Rev. B29,785,1984.
- 2 N. K. Dhar, C. E. C. Wood, et al, "Heteroepitaxy of CdTe on {21} Si using crystallized amorphous ZnTe templates", J. Vac. Sci. Technol. B14(3),2366,1996.
- 3 G.Brill, Y.Chen, N.K.Dhar, et al. "Nucleation of ZnTe/CdTe Epitaxy on High-Miller-Index Si Surface", Journal of ELECTRONIC

MATERIALS,2003,Vol.32,No.7:717-722.

⁴ WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Tilting Angels of ZnTe and CdTe Epilayers Grown on Si(211) and GaAs(211)B Substrates by MBE. [J]. Journal of Synthetic Crystals(王元樟,陈路,巫艳,等. Si 和 GaAs 衬底上的 ZnTe、CdTe 分子束外延材料的晶向倾角. 人工晶体学报), 2005,34:649.

⁵ L. Chen, Y.Z. Wang, Y. Wu, et al. Molecular beam epitaxy growth of CdTe on Si(211). [J]. SPIE, 2004,5640:684.

第四章 Si 基 HgCdTe/CdTe 晶体应变研究

由于 Si 同 CdTe、HgCdTe 的晶格常数存在较大的晶格失配, 且热膨胀系数相差近一倍^{1,2}, 在材料生长、器件制备与应用中将产生应变。先前的研究表明, Si 基 CdTe 外延薄膜在 xy 面(平行于衬底)存在张应力, 平行衬底方向晶格常数变大³。De Caro 和 Tapfer^[4]的研究表明在非对称的高指数面上生长应变薄膜材料, 由于弹性模量的各向异性将会引发外延层的剪切形变^{4,5}。HgCdTe 材料中应力和缺陷将直接影响材料和器件的光电特性, 由于 Si 基分子束外延 HgCdTe/CdTe 采用的是(211)B 面的生长模式, 且晶格失配与热失配均较大, 因此对外延层的应变与剪切应变进行定量表征, 以指导材料生长工艺的优化, 具有十分重要的意义。高分辨率 X 射线三轴衍射技术能够探测出材料晶格的微小变化, 且属于无损伤探测, 是研究 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料应变状态的有效方法。本章的研究分为两个方面: 一是采用 Philips 公司生产的 X'pert Pro MRD 高分辨 X 射线三轴衍射对在 Si(211)衬底上外延的 HgCdTe 进行测量, 获得对称衍射和非对称衍射的倒易空间图, 对 HgCdTe 晶体质量、应变与剪切应变进行定性表征; 二是运用晶体弹性理论计算在不同倾角的 Si(211)衬底上外延 CdTe 缓冲层的剪切应变与正应变, 进行定量表征; 三是通过对[211]生长方向的 CdTe 晶格常数进行计算, 获得缓冲层晶格畸变信息。

4.1 高分辨率 X 射线三轴衍射技术介绍

三轴衍射 TAD (Triple axis diffraction), 也可称为三晶衍射。三轴衍射的基本原理如图 4.1。

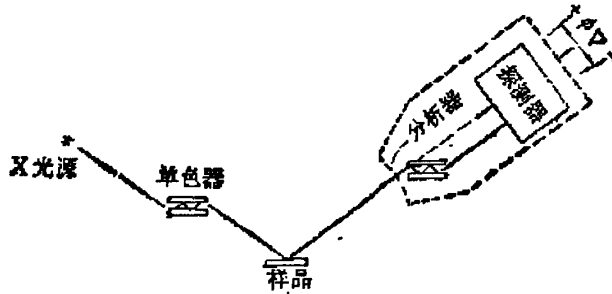


图 4.1 X 射线三晶衍射几何光路图

X 射线双晶衍射仪使用的是开放的探测器，可以接收到样品各个方向散射的强度，即沿 EWALD 球的积分强度，而 X 射线三晶衍射仪则在样品后、探测器之前增加了一个具有独自转轴并能与探测器一起转动的第三晶体作为分析器，该分析晶体就是三轴衍射的第三轴。这里的三晶即为单色器、样品和分析器。单色器和分析器采用单次或多次反射完美性非常好的平行晶体或槽型（channel cut）晶体。图 3-4 所示为三晶衍射的几何光路图。X'pert-MRD 三轴衍射的衍射几何为 $(+n, -n, -n, +n, +m, -n, +n, -n)$ 排列。双轴衍射由于采用的开口探测器，所收集到的探测器角度范围内所有的 X 射线，因此是一个综合的衍射效应，从而样品中的一些微观缺陷将无法分辨出来，如畸变和镶嵌结构。对于三轴衍射，当单色器、样品和分析器都放置在各自衍射面的布拉格衍射位置，假定样品也是完美晶体，则样品转动后，将偏离其布拉格衍射位置，探测器接收到的强度将迅速下降；如果样品重存在镶嵌结构或亚晶粒等取向缺陷时，则样品转动后，可能满足取向偏离的另外一个区域的布拉格衍射，从而使得样品转动过程中，不同取向的晶格先后满足其衍射条件，而使峰宽化。这时探测器接收到的是晶面间距相同但取向不同的衍射，因此可获得样品晶格取向差的信息。而当样品和分析器以 1:2 的速度联动扫描时，则探测器接收不到样品不同取向的衍射信号，因为对于相同的晶面间距，不同取向的晶格其衍射方向相同，即入射角和衍射角的夹角不变，而分析晶体转动后，原衍射线不再满足分析晶体的布拉格条件，接收不到原晶面间距

的晶格所产生的衍射。因此，样品和分析器以 1: 2 的速度扫描时，得到的是晶格常数变化的信息。当样品设定在其布拉格衍射角附近一定位置，并转动分析晶体时，则可探测到样品不同散射方向的强度分布，即强度沿 EWALD 球的变化，此时可分别探测到样品重完美晶体部分的动力学衍射和晶格遭破坏部分的动力学散射或热漫散射。在三轴衍射技术中，分析晶体的引入，使从样品衍射出的 X 射线只有满足分析晶体布拉格反射才能被探测器收集，从而减小了探测器的接收角，大大提高了角分辨率。对于 Ge (220) 单色器，其本征半峰宽仅为 12arcsec。在采用了四晶单色仪和分析晶体后，极大程度地限制了 X 射线波长发散和接收角的大小，因此能够探测到极小角度范围内的 Ewald 球与倒易点相交时的 x 射线衍射强度。这样，对于每个倒易点附近的 $2\theta/\omega$ 值，做一次 ω 扫描或对每一 ω 值，做一次 $\omega/2\theta$ 扫描，均能获得倒易点附近给定角度范围内衍射强度的分布，即倒易点二维图。通常，这种倒易点二维图在 ω 和 $2\theta/\omega$ 构成的平面内有着特殊的形状，对应着被测晶体的结构特性参数⁶：对于一个理想的体晶材料（动力学衍射条件），没有取向缺陷及晶格常数变化，其倒易点二维图将呈现出圆形结构；当片状样品存在弯曲、倾斜、镶嵌结构以及小角晶界等取向缺陷时，倒易点二维图将沿 ω 扫描方向（垂直于倒易矢量 $\mathbf{G}_{hkl}$ 方向）展宽，甚至出现分立的椭圆形结构；当片状样品存在组分梯度、应变等引起晶格常数变化的结构特性时，倒易点二维图将沿 $2\theta/\omega$ 扫描方向（平行于倒易矢量 $\mathbf{G}_{hkl}$ 方向）展宽，若晶格常数相差很大时还会出现分立的圆形或椭圆形结构；如果外延层厚度远小于 X 射线主消光长度时，在垂直样品表面方向，倒易点二维图将会出现展宽结构；另外，若外延层存在侧向晶粒边界时，分布图将沿平行于样品表面方向展宽。

4.2 倒易空间图的获得

本研究采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 射线衍射仪，三轴衍射配置下的样品轴和分析晶体轴可分别旋转，也可以组合旋转得到不同衍射图谱，从而得到材料中不同结构的信息⁷。样品围绕晶面布拉格角旋转为 ω 扫描，

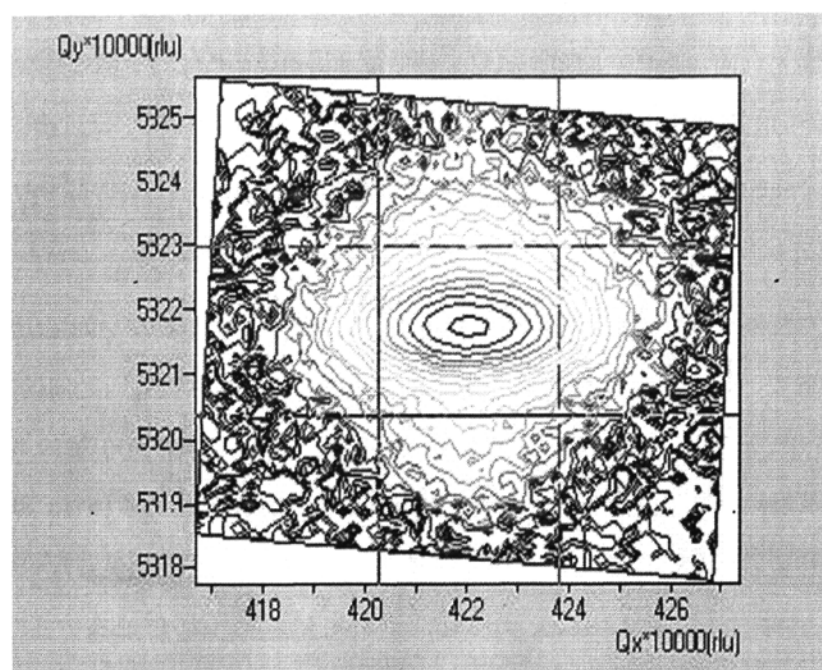
分析晶体沿 Ewald 球旋转为 2θ 扫描, 当样品 ω 轴与分析晶体 2θ 轴以 1:2 的速度进行旋转称为 ω - 2θ 扫描或 2θ - ω 扫描。当单色器、样品和分析晶体处于布拉格衍射位置时, 单独进行 ω 扫描, 样品中具有相同晶面间距而取向不同的镶嵌结构或亚晶粒将在满足布拉格衍射时引起三轴摇摆曲线的宽化, 从而得到材料中的晶格取向偏差。单独进行 2θ 扫描, 即探测到沿 Ewald 球的衍射强度变化, 此时可以分别得到样品中完美晶体部分的动力学衍射和晶格遭破坏部分的运动学散射和热漫散射。对于 ω - 2θ 扫描或 2θ - ω 扫描, 不同取向的晶格将不能满足布拉格衍射, 而具有不同晶面间距的晶格将会满足布拉格衍射, 从而得到材料内晶格参数的变化信息以及相应的晶格畸变。另外, 由于三轴衍射仪的载物台可作三维旋转, 因此, 可以派生更多的扫描模式, 如 $\Delta\omega/\omega$ - 2θ 组合扫描、 χ 扫描、 ϕ 扫描、 ω - $2\theta/\phi$ 扫描和 ω - $2\theta/\chi$ 扫描、 ϕ 扫描 (in-plane diffraction) 等。其中 $\Delta\omega/2\theta$ - ω 组合扫描是目前应用最多的一种扫描模式, 该扫描的含意为在某一个 ω 角, 进行一次 2θ - ω 扫描, 然后依次增加 $\Delta\omega$, 则进行一次 2θ - ω 扫描, 这样获得一系列在不同 ω 角的 2θ - ω 扫描。通过 $\Delta\omega/2\theta$ - ω 组合扫描模式可获得衍射面的倒易空间图, 倒易空间图是倒易晶格点附近散射强度的二维分布。倒易空间点坐标可根据布拉格衍射几何与 Ewald 球之间的关系得到:

$$Q_x = \frac{1}{\lambda} [\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)] \quad (4.1a)$$

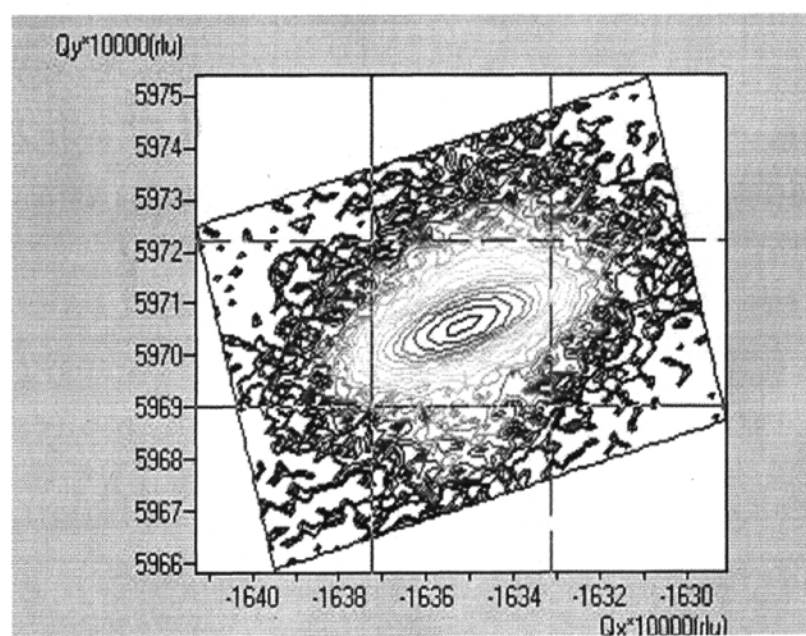
$$Q_y = \frac{1}{\lambda} [\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)] \quad (4.1b)$$

倒易空间图包含大量而详尽有关材料结构特性的信息, 根据倒易空间图的位置和形状直接可评价晶格中的缺陷、应力和应变、镶嵌结构以及界面匹配状况等有关晶格完整性的信息。倒易空间图在 Q_x 方向上的展宽归因于材料内的缺陷, 而应变将导致倒易空间图在 Q_y 方向的展宽。图 4.2(a)、(b) 和 (c) 为室温 2θ 簇下进行高分辨率 X 射线三轴衍射获得的 Si 基 HgCdTe 样品 (组分为 0.306, CdTe

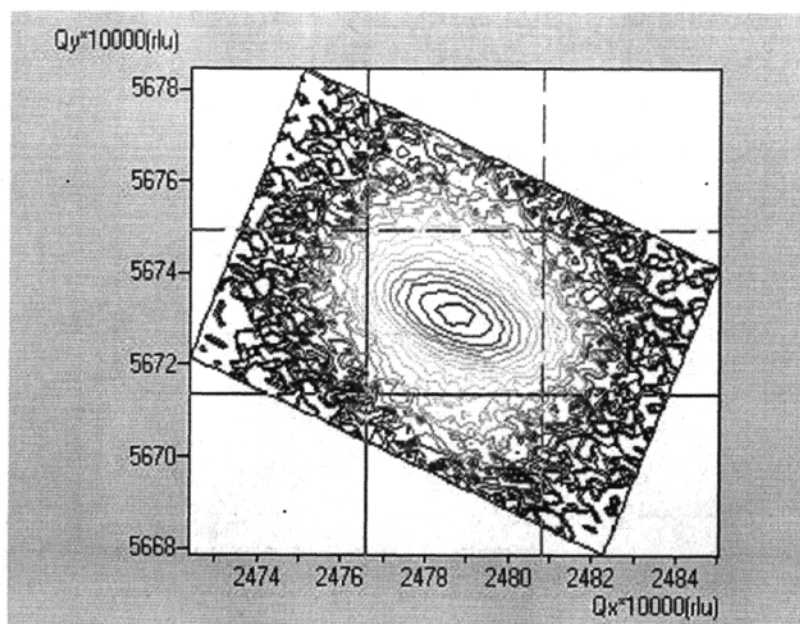
厚度为 $4.65 \mu m$ ，HgCdTe 厚度为 $7.68 \mu m$ 的 (422) 对称衍射面、(333) 和 (511) 非对称衍射面的倒易空间图，测量时衍射仪轴指向为 [01-1]，产生 X 射线的激励电压和电流为 40kV/30mA，X 射线经过四晶准直单色后的出射光斑为 $2mm \times 2mm$ ，测量时 ω 的步进为 0.001° ， $\omega/2\theta$ 扫描步长为 0.001° 。图 4.2 (a) 中 (422) 对称衍射面倒易空间图在 Q_x 方向上的展宽明显，说明材料中存在缺陷；倒易点的横坐标不为零，这是由于薄膜倾斜所致。由图 4.2 这一组倒易空间图，经过倾斜的修正，可以得到 (422) 对称衍射面和 (333) 非对称衍射面之间的夹角为 19.4551° ，(422) 对称衍射面和 (511) 非对称衍射面之间的夹角为 19.4624° 。对于具有闪锌矿结构的 HgCdTe/CdTe 薄膜，(422) 对称衍射面与 (511) 和 (333) 非对称衍射面之间的理论角度均为 19.4712° ，实验所测定的角度与理论角度的不同则说明外延层存在应变，而这两个测定角度的不同也证实分子束外延 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料在 [1-1-1] 方向存在剪切应变，剪切应变的大小与测定角度和理论夹角之差相关。图 4.3 (a)、(b) 和 (c) 为 Si 基 HgCdTe 样品的 (422) 对称衍射面、(440) 和 (404) 非对称衍射面的倒易空间图，测量时衍射仪轴指向为 [1-1-1]，与前一组相垂直。同样，可以得到 (422) 对称衍射面和 (440) 非对称衍射面之间的夹角为 29.9803° ，(422) 对称衍射面和 (404) 非对称衍射面之间的夹角为 29.9886° 。对于具有闪锌矿结构的 HgCdTe/CdTe 薄膜，(422) 对称衍射面与 (440) 和 (404) 非对称衍射面之间的理论角度均为 30° ，测定的夹角说明在 [01-1] 方向同样存在剪切应变。



(a)

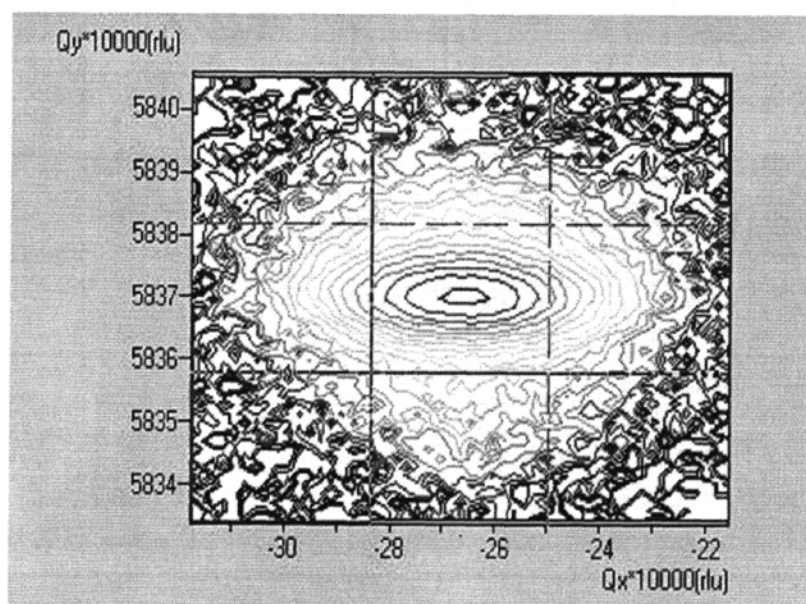


(b)

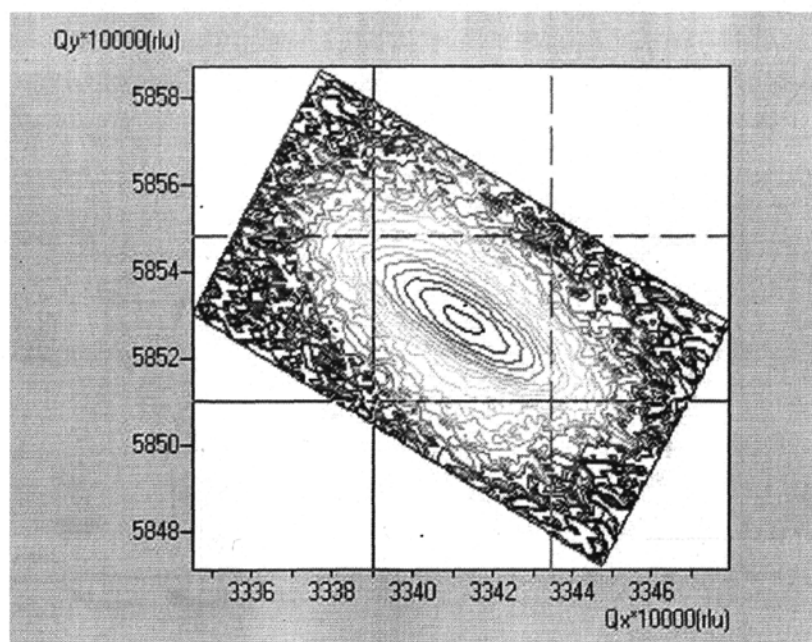


(c)

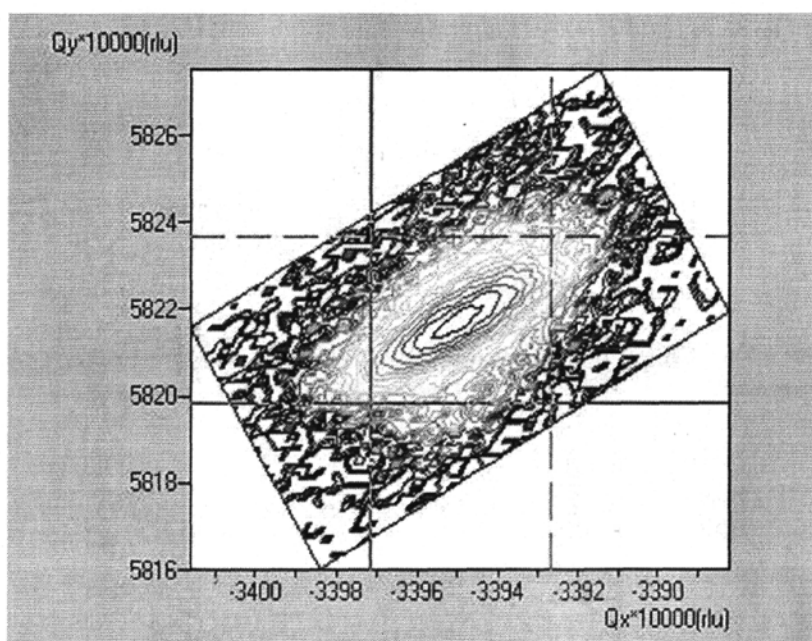
图 4.2 (a) Si 基 HgCdTe (422)对称衍射面倒易空间图; (b) (333)非对称衍射面倒易空间图;
(c) (511)非对称衍射面倒易空间图.



(a)



(b)



(c)

图 4.3 (a) Si 基 HgCdTe (422)对称衍射面倒易空间图; (b) (440)非对称衍射面倒易空间图;
(c) (404)非对称衍射面倒易空间图.

4.3 Si 基 CdTe 的剪切应变与应变

由于外延层与衬底间存在晶格失配和热失配, 外延层将处于应变状态, 图 4.4 为外延层同时存在正应变和剪切应变的示意图。OB 为生长面, OC 为表面法线, BC 和 DC 为与表面具有相同理论夹角的两个非对称衍射面, 线段 OC 为垂直晶面间距的一半, $O'P$ 和 $O'Q$ 为分别为这两个非对称衍射面的法线, 即为该衍射面的倒易晶格矢量方向。当薄膜内仅存在正应变时, $B'C'$ 和 $D'C'$ 分别代表 BC 和 DC 这两个非对称衍射面的位置, $O'P'$ 和 $O'Q'$ 为应变后这两个非对称衍射面的法线。同样, 当薄膜内同时存在正应变和剪切应变时, $B'C''$ 和 $D'C''$ 分别为 BC 和 DC 这两个非对称衍射面的位置, $O'P''$ 和 $O'Q''$ 为应变后这两个非对称衍射面的法线。

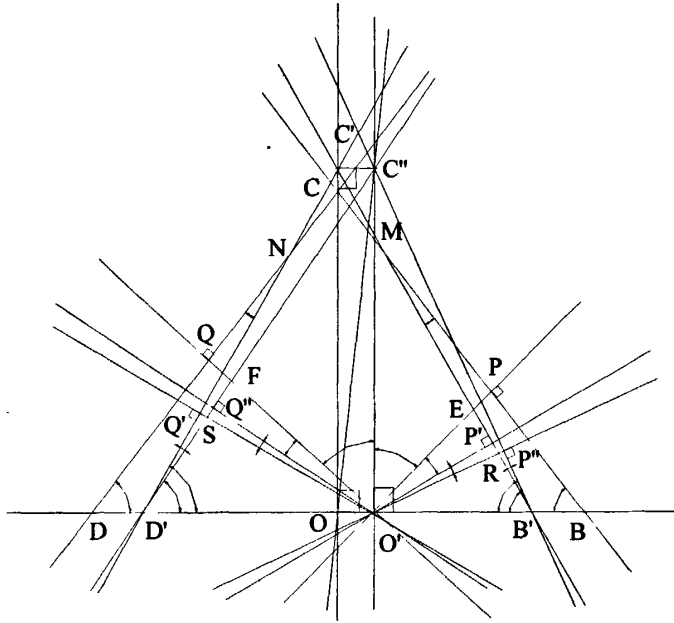


图 4.4 剪切应变和正应变示意图

由几何关系可知, $C'C'' \parallel OO'$, $\angle C'OC''$ 为剪切角。假定表面为 $x'y'$ 平面, OB 为 x' 方向, z' 方向为表面法线。设 $\angle C''O'P = \angle C''O'Q = \alpha_{x'}$,

$$\angle EO'P' = \angle FO'Q' = \theta_\sigma, \quad \angle RO'P' = \varphi_r, \quad \angle SO'Q' = \varphi_l, \quad \angle P''O'C'' = \alpha_{x'm-r},$$

$$\angle Q''O'C'' = \alpha_{x'm-l}. \text{ 由几何关系可知,}$$

$$\alpha_{x'l} + \theta_\sigma + \varphi_r = \alpha_{x'm-r} \quad (4.1)$$

$$\alpha_{x'l} + \theta_\sigma - \varphi_l = \alpha_{x'm-l} \quad (4.2)$$

$$\text{同时, 由三角几何关系可知, } \angle OBC = \angle ODC = \alpha_{x'l}, \quad \angle O'B'C'' = \alpha_{x'm-r},$$

$$\angle O'D'C'' = \alpha_{x'm-l}, \text{ 另外, 设 } \angle O'B'C' = \alpha_{x'\sigma-r}, \quad \angle O'D'C' = \alpha_{x'\sigma-l}, \text{ 则}$$

$$OO' = OB' - O'B' = OC' \cot \alpha_{x'\sigma-r} - O'C'' \cot \alpha_{x'm-r} \quad (4.3)$$

同理,

$$O'O = O'D' - OD' = O'C'' \cot \alpha_{x'm-l} - OC' \cot \alpha_{x'\sigma-l} \quad (4.4)$$

又因为,

$$OC'' = O'C'' \quad (4.5)$$

$$\angle EO'P' = \angle B'MB, \quad (4.6)$$

$$\angle FO'Q' = \angle DND', \quad (4.7)$$

和

$$\angle O'B'C' = \angle O'BC + \angle B'MB = \alpha_{x'l} + \theta_\sigma = \alpha_{x'\sigma-r} \quad (4.8)$$

$$\angle O'D'C' = \angle O'DC + \angle DND' = \alpha_{x'l} + \theta_\sigma = \alpha_{x'\sigma-l} \quad (4.9)$$

可得,

$$2 \cot(\alpha_{x'l} + \theta_\sigma) = \cot \alpha_{x'm-r} + \cot \alpha_{x'm-l} \quad (4.10)$$

因此,

$$\theta_\sigma = \cot^{-1} \left(\frac{\cot \alpha_{x'm-r} + \cot \alpha_{x'm-l}}{2} \right) - \alpha_{x'l} \quad (4.11)$$

$z'x'$ 平面内剪切角为,

$$\gamma_{z'x'} = \frac{OO'}{O'C''} = \cot(\alpha_{x'l} + \theta_\sigma) - \cot \alpha_{x'm-r} \quad (4.12)$$

或

$$\gamma_{z'x'} = \cot \alpha_{x'm-l} - \cot(\alpha_{x'l} + \theta_\sigma) \quad (4.13)$$

同理，也可以得到 $y'z'$ 平面内的剪切角。

x' 方向上的水平应变为，

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x'} &= \frac{d_{x'} - d_{x'r}}{d_{x'r}} = \frac{OB' - OB}{OB} \\ &= \frac{OC' \cot(\alpha_{x'l} + \theta_\sigma) - OC \cot \alpha_{x'l}}{OC \cot \alpha_{x'l}} \\ &= \frac{d_{z'} \cot(\alpha_{x'l} + \theta_\sigma)}{d_{z'r} \cot \alpha_{x'l}} - 1 \end{aligned} \quad (4.14)$$

其中， $d_{z'}$ 和 $d_{x'}$ 分别为外延薄膜 z' 和 x' 两个方向上的晶面间距， $d_{z'r}$ 和 $d_{x'r}$ 为外延薄膜在完全弛豫状态下两个方向上晶面间距。同理，也可得到 y' 方向上的水平应变。

运用上面的模型对上一章中述及的在不同倾角朝[111]倾斜的 Si(211)生长的厚度为 4.2-4.5 μm 的 CdTe 样品在[1-1-1]、[01-1]两个互相垂直方向的剪切角和应变进行了计算。(511)、(333)与(422)的夹角理论值 $\alpha_{x'l}$ 为 9.47122° (440)、(404)与(422)的夹角理论值 $\alpha_{x'l}$ 为 0° 两个非对称衍射面(511)、(333)与对称衍射面(422)的夹角和(440)、(404)与(422)的夹角 $\alpha_{x'm-r}$ 和 $\alpha_{x'm-l}$ 可通过本论文 4.2 中所介绍的倒易空间图进行倒易空间点坐标的倾斜修正后获得。将 $\alpha_{x'l}$ 、 $\alpha_{x'm-r}$ 和 $\alpha_{x'm-l}$ 代入式 (4.11) 可得 θ_σ ，由式 (4.12)、(4.14)、可求出[1-1-1]、[01-1]两个互相垂直方向的剪切角和应变。结果见表 4.1，其中 β 为 CdTe(211)与 Si(211)夹角。

表 4.1 CdTe/Si 的剪切角 γ 和应变 ε 与 CdTe(211)与 Si(211)夹角 β 的关系

β (度)	4.1651	3.3725	2.9981	2.7547	2.6244	2.4431	2.1232
CdTe 厚度(微米)	4.41	4.20	4.29	4.17	4.40	4.37	4.31
$\gamma_{[1-1-1]}(10^{-3})$	0.8	0.7	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
$\gamma_{[01-1]}(10^{-3})$	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3
$\varepsilon_{[1-1-1]}(10^{-4})$	7.9	5.4	5.6	4.5	5.3	5.2	6.5
$\varepsilon_{[01-1]}(10^{-4})$	8.3	5.4	4.9	4.8	5.4	4.9	4.4

在表 4.1 中可以看到剪切角 $\gamma_{[1-1-1]}$ 随着 β 的变小明显减小, $\gamma_{[01-1]}$ 同 β 无明显关联, 这表明进行朝 [111] 倾斜优化的 Si(211) 衬底倾角能有效降低 $\gamma_{[1-1-1]}$ 。在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的 CdTe 材料的应变为正值, 这是由于 Si 的热胀系数比 CdTe 的热胀系数小, 从生长温度降至室温, Si 衬底的收缩量小于 CdTe 外延层的收缩量, CdTe 层受张应力。由于弹性系数的各向异性, 同一样品两个方向上的应变并不完全相同。由表 4.1 同样可见, 经过 Si(211) 衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 [1-1-1]、[01-1] 方向上的应变均较小。

4.4 Si 基 CdTe 双轴应力计算

对于生长方向为 {001} 晶向族的异质结构, 可直接运用应力与应变的关系研究该结构的弹性性能, 但对于生长方向为 [211] 晶向的异质体系, 则必须要先建立在新坐标系内的应力与应变的关系。由晶体弹性理论可知, 对于晶向分别为 [100]、[010] 和 [001] 的 xyz 直角坐标系, 根据 Hooke's 定律, 应变和应力之间的关系为⁸,

$$(\sigma_i, \tau_{ij}) = C(\varepsilon_i, \gamma_{ij}) \quad (4.15)$$

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

σ_i ($i = x, y, z$) 和 τ_{ij} ($i, j = y, z, x$) 分别为正应力和剪切应力, ε_i ($i = x, y, z$) 和 γ_{ij} ($i, j = y, z, x$) 分别为正应变和剪切应变, c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为弹性系数。假定新坐标系为 $x'y'z'$, 如图 4.5 所示, 图中, l 、 m 和 n 分别为两个坐标系对应轴之间的夹角余弦, $\varepsilon_{//}$ 和 $\varepsilon_{\perp}$ 分别为平行和垂直界面的应变。根据弹性力学知识, 应力在 $x'y'z'$ 与 xyz 两个坐标系间的变换关系为,

$$(\sigma'_i, \tau'_{ij}) = T_{\sigma}(\sigma_i, \tau_{ij}) \quad (4.17)$$

其中,

$$T_{\sigma} = \begin{bmatrix} l_1^2 & m_1^2 & n_1^2 & 2m_1n_1 & 2n_1l_1 & 2l_1m_1 \\ l_2^2 & m_2^2 & n_2^2 & 2m_2n_2 & 2n_2l_2 & 2l_2m_2 \\ l_3^2 & m_3^2 & n_3^2 & 2m_3n_3 & 2n_3l_3 & 2l_3m_3 \\ l_2l_3 & m_2m_3 & n_2n_3 & m_2n_3 + m_3m_2 & n_2l_3 + n_3l_2 & l_2m_3 + l_3m_2 \\ l_3l_1 & m_3m_1 & n_3n_1 & m_3n_1 + m_1n_3 & n_3l_1 + n_1l_3 & l_3m_1 + l_1m_3 \\ l_1l_2 & m_1m_2 & n_1n_2 & m_1n_2 + m_2n_1 & n_1l_2 + n_2l_1 & l_1m_2 + l_2m_1 \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

矩阵 T_{σ} 为两个坐标系间的应力变换矩阵。同理, 应变在这两个坐标系下的变换关系为,

$$(\varepsilon'_i, \gamma'_{ij}) = T_{\varepsilon}(\varepsilon_i, \gamma_{ij}) \quad (4.19)$$

其中,

$$T_\varepsilon = \begin{bmatrix} l_1^2 & m_1^2 & n_1^2 & m_1 n_1 & n_1 l_1 & l_1 m_1 \\ l_2^2 & m_2^2 & n_2^2 & m_2 n_2 & n_2 l_2 & l_2 m_2 \\ l_3^2 & m_3^2 & n_3^2 & m_3 n_3 & n_3 l_3 & l_3 m_3 \\ 2l_2 l_3 & 2m_2 m_3 & 2n_2 n_3 & m_2 n_3 + m_3 m_2 & n_2 l_3 + n_3 l_2 & l_2 m_3 + l_3 m_2 \\ 2l_3 l_1 & 2m_3 m_1 & 2n_3 n_1 & m_3 n_1 + m_1 n_3 & n_3 l_1 + n_1 l_3 & l_3 m_1 + l_1 m_3 \\ 2l_1 l_2 & 2m_1 m_2 & 2n_1 n_2 & m_1 n_2 + m_2 n_1 & n_1 l_2 + n_2 l_1 & l_1 m_2 + l_2 m_1 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

根据式 (4.15) ~ (4.20), 在 $x'y'z'$ 坐标系下, 应力与应变之间的关系为,

$$(\sigma'_i, \tau'_{ij}) = C'(\varepsilon'_i, \gamma'_{ij}) \quad (4.21)$$

其中, $C' = T_\sigma C T_\varepsilon^{-1}$, c'_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为 C' 矩阵对应位置的元素。

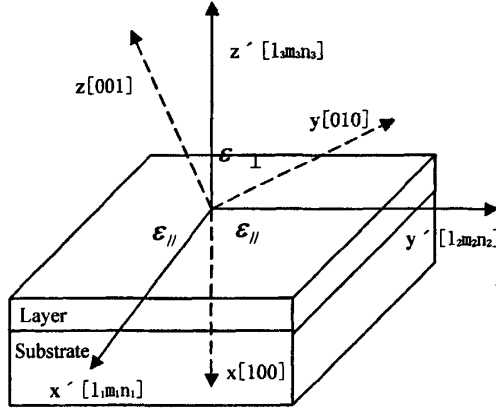


图 4.5 对于生长在任意晶向方向上薄膜/衬底异质结所建立的新坐标系 $x'y'z'$ 与 xyz 坐标系的关系

对于在任意晶轴方向上的异质外延, 可以采用双轴应力模型来研究薄膜/衬底异质结构的应力和应变状态。双轴应力模型的边界条件为,

$$\sigma_{x'}, \sigma_{y'}, \tau_{x'y'} \neq 0 \quad (4.22a)$$

$$\sigma_{z'}, \tau_{y'z'}, \tau_{z'x'} = 0 \quad (4.22b)$$

$$\varepsilon_{x'}, \varepsilon_{y'}, \varepsilon_{z'}, \gamma_{z'x'}, \gamma_{y'z'} \neq 0 \quad (4.22c)$$

$$\gamma_{x'y'} = 0 \quad (4.22d)$$

由式 (4.21)，再结合双轴应力模型的边界条件，可得到生长平面内的轴向应力与应变的关系，其可表达为，

$$\sigma_{x'} = K_{11}\varepsilon_{x'} + K_{12}\varepsilon_{y'} \quad (4.23a)$$

$$\sigma_{y'} = K_{21}\varepsilon_{x'} + K_{22}\varepsilon_{y'} \quad (4.23b)$$

其中，

$$K_{11} = c'_{11} - \frac{c'_{13}\text{SymCX1} - c'_{14}\text{SymCX2} - c'_{15}\text{SymCX3}}{\text{SymCB}} \quad (4.24a)$$

$$K_{12} = c'_{12} - \frac{c'_{13}\text{SymCY1} - c'_{14}\text{SymCY2} - c'_{15}\text{SymCY3}}{\text{SymCB}} \quad (4.24b)$$

$$K_{21} = c'_{21} - \frac{c'_{23}\text{SymCX1} - c'_{24}\text{SymCX2} - c'_{25}\text{SymCX3}}{\text{SymCB}} \quad (4.24c)$$

$$K_{22} = c'_{22} - \frac{c'_{23}\text{SymCY1} - c'_{24}\text{SymCY2} - c'_{25}\text{SymCY3}}{\text{SymCB}} \quad (4.24d)$$

其中，

$$\text{SymCB} = -c'_{34}c'_{43}c'_{35} - c'_{53}c'_{34}c'_{45} - c'_{33}c'_{44}c'_{55} + c'_{44}c'_{53}c'_{35} + c'_{43}c'_{34}c'_{55} + c'_{33}c'_{54}c'_{45} \quad (4.25a)$$

$$\text{SymCX1} = -c'_{34}c'_{45}c'_{51} + c'_{34}c'_{41}c'_{55} - c'_{35}c'_{54}c'_{41} + c'_{35}c'_{44}c'_{51} - c'_{31}c'_{44}c'_{55} + c'_{31}c'_{54}c'_{45} \quad (4.25b)$$

$$\text{SymCX2} = -c'_{33}c'_{45}c'_{51} + c'_{33}c'_{41}c'_{55} + c'_{43}c'_{35}c'_{51} - c'_{43}c'_{31}c'_{55} + c'_{45}c'_{53}c'_{31} - c'_{41}c'_{53}c'_{35} \quad (4.25c)$$

$$\text{SymCX3} = -c'_{43}c'_{34}c'_{51} - c'_{33}c'_{54}c'_{41} + c'_{33}c'_{44}c'_{51} - c'_{44}c'_{53}c'_{31} + c'_{54}c'_{43}c'_{31} + c'_{53}c'_{34}c'_{41} \quad (4.25d)$$

$$\text{SymCY1} = -c'_{32}c'_{44}c'_{55} + c'_{32}c'_{54}c'_{45} + c'_{34}c'_{42}c'_{55} - c'_{34}c'_{45}c'_{52} + c'_{35}c'_{44}c'_{52} - c'_{35}c'_{54}c'_{42} \quad (4.25e)$$

$$\text{SymCY2} = c'_{33}c'_{42}c'_{55} - c'_{33}c'_{45}c'_{52} + c'_{43}c'_{35}c'_{52} - c'_{43}c'_{32}c'_{55} + c'_{45}c'_{53}c'_{32} - c'_{42}c'_{53}c'_{35} \quad (4.25f)$$

$$\text{SymCY3} = c'_{33}c'_{44}c'_{52} - c'_{33}c'_{54}c'_{42} - c'_{44}c'_{53}c'_{32} - c'_{43}c'_{34}c'_{52} + c'_{53}c'_{34}c'_{42} + c'_{34}c'_{43}c'_{32} \quad (4.25g)$$

由 CdTe{001}弹性系数⁹ $C_{11}=5.38 \times 10^{10}$; $C_{12}=3.74 \times 10^{10}$; $C_{44}=2.018 \times 10^{10}$ 可推导出新坐标系下的 c'_{ij} ($i, j=1,2,3,4,5,6$), 代入式 (4.24)、(4.25) 可求得,

$$K_{11}=5.5415 \times 10^{10}, K_{12}=1.2665 \times 10^{10};$$

$$K_{21}=1.2665 \times 10^{10}, K_{22}=4.2553 \times 10^{10}.$$

进而由式 (4.23) 可以求出 CdTe[1-1-1]、[01-1]两个轴向上的应力, 结果见表 4.2, 其中 β 为 CdTe(211)与 Si(211)夹角。可见所有应力均为张应力, 对于同一样品, [1-1-1]方向上的张应力均大于[01-1], 表现出各向异性; 经过 Si(211)衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在[1-1-1]、[01-1]方向上的应力均较小。

表 4.2 CdTe/Si 的轴向应力与 CdTe(211)与 Si(211)夹角 β 的关系

β (度)	4.1651	3.3725	2.9981	2.7547	2.6244	2.4431	2.1232
CdTe 厚度(微米)	4.41	4.20	4.29	4.17	4.40	4.37	4.31
$\sigma_{[1-1-1]}$ (10^7 Pa)	5.4	3.7	3.7	3.1	3.6	3.5	4.2
$\sigma_{[01-1]}$ (10^7 Pa)	4.5	3.0	2.8	2.6	3.0	2.7	2.7

4.5 不同倾角的 Si (211)衬底上分子束外延 CdTe 的晶格常数

要测量分子束外延 CdTe 的晶格常数, 仪器的测量精度十分重要。本研究所采用的 Philips X'Pert MRD 各转动轴的可重复性为 0.0001°, 能满足晶格常数测量 1 ppm 的精度¹⁰。由于超过 0.5°C 的温度波动将引起晶格常数大约 1ppm 的波动, 本研究测量时室温为 20°C, 由此引起的晶格常数变化约为 2ppm。为此事先用 Si 标准晶体测定 X 射线衍射仪的精度, 在室温 (20±1°C), 两次时间相隔为 10h 所测定的 Si 标样 (333) 衍射面所获得的晶格参数分别为 5.43085Å 和 5.43083Å, Si 标准晶体的晶格参数为 5.43089 Å, 两次测定的晶格参数与标准晶格参数相比其偏差分别为 7ppm 和 11ppm, 两次测定 Si 标样晶格参数的偏差为 4ppm, 也就是说能保证所测得的 CdTe 晶格常数小数点后第四位数值的有效性。Philips X'Pert MRD 的载物台可以作三维旋转, 其 ω 角为入射 X 射线与样品表面之间的夹角, χ 为衍射面的法线偏离衍射仪平面的角度, ϕ 为围绕样品表面法线的

旋转角度， 2θ 为样品某个衍射面的散射角。在测定样品晶格参数时，通过调整 ω 、 χ 和 ϕ 可使衍射面垂直于衍射仪器平面，以减小衍射面的倾斜 (χ) 对散射角的影响。

在上一节中利用倒易空间图计算了在不同倾角朝 [111] 倾斜的 Si(211) 生长的厚度为 4.2-4.5 μm 的 CdTe 的样品在 [1-1-1]、[01-1] 两个互相垂直方向的剪切角和水平应变；而利用这两组倒易空间图中 (422) 对称衍射面的倒易点坐标，由布拉格衍射方程：

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (n \text{ 为自然数})$$

可求得 CdTe(211) 的 (422) 衍射面间距 d ，进而求得 [211] 方向上的晶格常数 a ，结果见图 4.6。对于同一样品，测试晶片 [1-1-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_1 和晶片 [01-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_2 并不完全一致。这是由于从 CdTe 生长温度 $290 \pm 5^\circ C$ 下降到获得倒易空间图的测量温度室温 $20 \pm 1^\circ C$ 存在较大的温差，而 Si 与 CdTe 的热胀系数相差近一倍，由此造成的热失配导致 Si 基 CdTe 这一异质结构发生弯曲，由于 Si 与 CdTe 材料在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的杨氏模量存在各向异性，导致两个方向上的曲率半径并不完全相同。室温 20 簇下 CdTe 体晶材料的晶格常数为 $6.4809 \text{ \AA}^{11}$ ，图 4.6 亦显示出对于不同倾角 Si(211) 衬底上外延的 CdTe 在 (211) 面法线方向的晶格常数均小于 CdTe 体晶材料，说明在 (211) 面内晶格存在张应变，该应变源于 CdTe 和 Si 热胀系数的差异所造成的热失配，不同夹角 β 的样品的晶格常数 a 大小之间的差异变化与表 4.1 中应变大小差异变化基本相符，即应变越大的，[211] 方向上的 CdTe 晶格常数偏离体晶材料值越多。在本论文 3.3 中，已证实在厚度基本相同的前提下，CdTe(211) 与 Si(211) 在 (01-1) 面内的夹角随着 Si 衬底倾角的增大而变小，CdTe 的 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 值出现显著下降，在 CdTe(211) 与 Si(211) 夹角为 2.76° 出现 83 弧秒的最小值，之后又略有回升，见图 3.4。由于 X 射线双轴衍射摇摆曲线半峰宽直接与位错密度相关，半峰宽展宽对应位错密度的增大，因此图 3.4 也反映了不同倾角的 Si 衬底上 CdTe 外延材料位错密度的变化。由于 X 射线在 CdTe 材料中的穿透深度深度

有限, 由三轴衍射只能获得距表面 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 范围内的应变信息, 结合图 4.6 与图 3.4, 可以发现对应 CdTe(211)与 Si(211)夹角为 4.17° X 射线双轴衍射半峰宽 174 弧秒为图 3.4 中最大值, 晶格常数 $6.4789\ \text{\AA}$ 为图 4.6 中最小值, 这一结果说明随着 Si 衬底倾角的增大, CdTe(211)与 Si(211)在(01-1)面内的夹角变小, CdTe 层中位错密度随厚度增加下降趋势更易于达到饱和, 使得热应变弛豫的临界厚度减小, 厚度为 $4.2\text{--}4.5\ \mu\text{m}$ 的 CdTe 表层的残余热应变减小。对于与 Si(211)夹角为 2.77° 厚度为 $7.42\ \mu\text{m}$ 的 3 英寸 CdTe(211), 测得晶格常数为 $6.4806\ \text{\AA}$, 已接近体晶材料值, 这一结果证实随着 CdTe 厚度的增大, 表层的残余热应变变小。由于高分辨率 X 射线三轴衍射对于所测晶片的弯曲应变并不敏感, 无法测量热失配所引起的晶片弯曲, 对于这个问题将在下一章进行理论分析和计算。

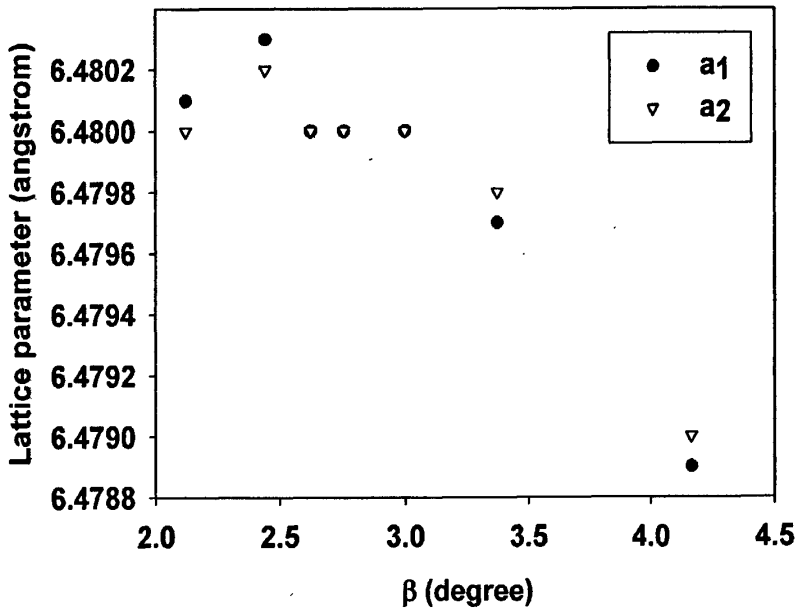


图 4.6 不同倾角 Si(211)衬底上分子束外延 CdTe 的晶格常数. a_1 为测试晶片 [1-1-1]与衍射仪轴重合时所测得; a_2 为晶片 [01-1]与衍射仪轴重合时所测得.

4.5 小结

Si 基 HgCdTe/CdTe 材料的应变状态直接影响材料和器件的光电特性。本章采用高分辨率 X 射线三轴衍射, 对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料进行 $\Delta\omega/2\theta-\omega$ 组合扫描, 获得 (422) 对称衍射面、(333) 和 (511) 非对称衍射面以及 (422) 对称衍射面、(440) 和 (404) 非对称衍射面两组倒易空间图, 获得以下研究结果:

Si 基 HgCdTe/CdTe(422)对称衍射面倒易空间图在 Q_x 方向上的展宽明显, 说明材料中存在缺陷, 在 Q_y 方向上的展宽说明外延层中存在应变; 非对称衍射面与对称衍射面的夹角同理论值存在偏差, 说明外延层中存在剪切应变;

运用晶体弹性理论建立外延层应变模型, 计算了在不同倾角的 Si(211)衬底上分子束外延 CdTe (4.2-4.5 μm) 在 [1-1-1] 和 [01-1] 两个互相垂直方向上的剪切角和 x、y、z 轴三个方向的应变, 证实采用合适的衬底倾角能有效降低 $\gamma_{[1-1-1]}$; 在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的 CdTe 材料的应变为正值, 并且由于弹性系数的各向异性, 同一样品两个方向上的应变并不完全相同, 经过 Si(211)衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的应变减小; 采用双轴应力模型计算了 [1-1-1]、[01-1] 两个方向的轴向应力, 发现对于同一样品, [1-1-1] 方向上的张应力均大于 [01-1], 亦表现出各向异性; 经过 Si(211)衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 [1-1-1]、[01-1] 方向上的应力减小。

由 CdTe(211)的 (422) 衍射面间距 d 求得 [211] 方向上的晶格常数 a , 发现对于同一样品, 测试晶片 [1-1-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_1 和晶片 [01-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_2 并不完全一致, 这是由于 Si 与 CdTe 材料在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的杨氏模量存在各向异性, 导致两个方向上由于热失配所形成的弯曲形变并不完全相同造成的; 不同倾角 Si(211)衬底上外延的 CdTe 在 (211) 面法线方向的晶格常数均小于 CdTe 体晶材料, 说明在 (211) 面内晶格存在张应变, 该应变源于 CdTe 和 Si 热胀系数的差异所造成的热失配, 不同夹角 β 的样品的晶格常数 a 大小之间的差异变化与由倒易空间点数据计算所得应变大小差异变化基本相符; 在适当倾角的 Si(211)衬底上外延的厚度为 7.42 μm 的 CdTe 材料测得的晶格常数

已接近体晶材料值，证实随着 CdTe 厚度的增大，表层的残余热应变变小。

参考文献

- ¹ Peter Capper. Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds, Short Run Press Ltd, England, 1994, p403.
- ² Yao T. Surface Physics. ed. X LI et al. Philadelphia: Gordon and Breach Sci Publ, 1992, 124.
- ³ WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Lattice Strain in MBE Grown CdTe Films on Si and GaAs substrates. [J]. Journal of Synthetic Crystals(王元樟, 陈路, 巫艳, 等. 在 Si 和 GaAs 衬底上分子束外延 CdTe 的晶格应变. 人工晶体学报), 2005, 34: 729
- ⁴ L. De Caro and L. Tapfer, Elastic lattice deformation of semiconductor heterostructures grown on arbitrarily oriented substrate surfaces. *Phys. Rev. B* 1993, 48: 2298
- ⁵ FANG Wei-Zheng, WANG Yuan-Zhang, WU Yan, et al. Strain and Relaxation of MBE-HgCdTe Films. [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2004, 23: 325
- ⁶ P.F. Fewster. X-ray scattering from semiconductors, Published by Imperial College Press, 2000
- ⁷ D. Keith Bowen and Brian K. Tanner. High resolution of diffractometry and topography. 2001
- ⁸ 陈纲, 廖理凡. 晶体物理学基础. 科学出版社, 1992, p208.
- ⁹ Peter Capper. Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds, Short Run Press Ltd, England, 1994, p406.
- ¹⁰ Paul F. Fewster and Norman L. Andrew, Thin Solid Films. 1998, 319: 1
- ¹¹ M.G. Williams, R.D. Tomlinson, and M.J. Hampshire, Solid State Communications. 1969, 7: 1831.

第五章 Si 基 HgCdTe/CdTe 异质结构的应变和应力分布模型研究

前面两个章节主要论述了高分辨率 X 射线衍射技术对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料晶体质量、缺陷以及晶格应变等微观物理特性的评价与表征。但是该技术无法给出 Si 基 HgCdTe/CdTe 这一异质结构应变和应力分布的宏观物理图像。目前 Si 基 HgCdTe 焦平面红外探测器仍然采用由 Si 读出电路、In 柱、HgCdTe 外延层、Si 衬底、组件基板和制冷头等通过一定方式固定在一起的复合结构封装在杜瓦中，工作温度大都为 77K，在使用过程中要经受降温升温的反复热冲击。由于 Si 和 HgCdTe/CdTe 存在较大的晶格失配和热失配，器件在经受热冲击时将产生宏观形变和内应力，若内应力超过极限值将导致器件断裂失效。建立 Si 基 HgCdTe/CdTe 多层异质结构的应变和应力分布模型，对于材料结构设计和器件制备封装，具有重要的指导意义。

Stoney 公式是计算薄膜应力的经典公式，但它无法给出异质结构中的应力分布状态，并且在运用该公式计算厚膜的应力时将产生很大的误差。Hsueh 采用组合杆的平衡条件给出了计算异质结构热失配应变和应力分布的公式¹，其前提是假定异质结构满足对称双轴应力的边界条件，而没有考虑材料的各向异性。对于在高对称性面上的异质外延，如[001]晶面，对称双轴应力模型确实能够满足实际情况，但对于在非对称面上的异质外延，如 Si(211)面，由于材料具有各向异性，异质结构并不满足对称双轴应力模型的边界条件，因此，必须建立新的物理模型以描述 HgCdTe/CdTe/Si 异质结构的应变和应力分布。

本章利用组合杆的平衡条件，在考虑材料各向异性的前提下，运用任意坐标系应力与应变的关系，建立了满足一般双轴应力模型边界条件的异质结构异质结构应变和应力分布的物理模型，并将其应用于 Si 基 HgCdTe/CdTe 多层异质结构的应变和应力分布研究，获得了该种材料结构的应力、应变和弯曲的特性。

5.1 组合杆的平衡条件

图 5.1 为多层异质结构的截面示意图，其中 t_s 为衬底的厚度， $t_i (i=1,2,3,\dots,n-1,n)$ 为各层外延薄膜的厚度，且从衬底表面到整个异质结构的表面依次为 $i=1,2,3,\dots,n-1,n$ 层。计算多层异质结构应变和应力分布的坐标系如图 5.1 所示，坐标系的 z 轴垂直于衬底表面，衬底的下表面为 z 轴的原点， x 和 y 轴分别为平行衬底表面的坐标轴，且两轴互相垂直。由于外延薄膜和衬底之间、外延薄膜与外延薄膜之间的失配力（晶格失配力、热失配力等）互成一对力偶，异质结构必然弯曲以平衡由外延薄膜/衬底失配力所产生的力矩，因此，该异质结构的应变可分为失配应变和弯曲应变，对应的应力则分别为失配应力和弯曲应力。

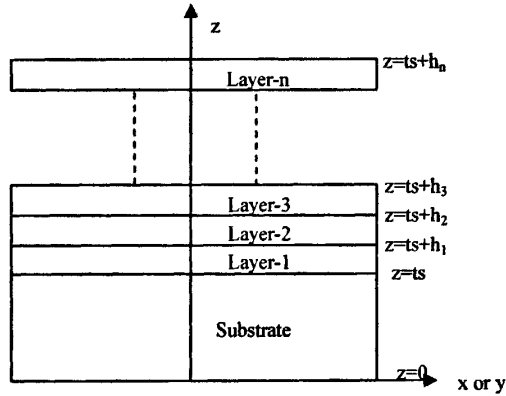


图 5.1 多层异质结构的截面示意图以及所采用的坐标系

假定异质结构的宽度为 w ，根据组合杆的平衡问题，其薄膜/衬底异质结构必然满足组合杆的三个平衡条件。首先，在 x 和 y 轴方向上，异质结构中总失配力均为零，

$$\sigma_{s,m} t_s w + \sum_{i=1}^n \sigma_{i,m} t_i w = 0 \quad (i=1,2,3,\dots,n-1,n) \quad (5.1)$$

其中, $\sigma_{s,m}$ 为衬底的失配应力, $\sigma_{i,m}$ 为各层薄膜的失配应力。同时, 在 x 和 y 轴方向上, 异质结构中总弯曲力也均为零,

$$\int_0^t \sigma_{s,c} w dz + \sum_{i=1}^n \int_{x+h_{i-1}}^{x+h_i} \sigma_{i,c} w dz = 0 \quad (5.2a)$$

其中, $\sigma_{s,c}$ 为衬底的弯曲应力, $\sigma_{i,c}$ 为各层薄膜的弯曲应力, 且

$$h_i = \sum_{j=1}^i t_j \quad (i = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, n) \quad (5.2b)$$

其中, $h_0 = 0$ 。另外, 异质结构中弯矩也必然满足组合杆的平衡条件,

$$\int_0^t \sigma_s w (z - t_b) dz + \sum_{i=1}^n \int_{x+h_{i-1}}^{x+h_i} \sigma_i w (z - t_b) dz = 0 \quad (5.3)$$

其中, σ_s 为衬底的弯曲应力, σ_i 为各层薄膜的弯曲应力, t_b 为异质结构的中性轴位置。

5.2 HgCdTe(211)B/CdTe/Si(211) 异质结构的应变和应力分布模型

5.2.1 在任意坐标系内应变与应力的关系

由晶体弹性理论可知, 对于晶向分别为[100]、[010]和[001]的 xyz 直角坐标系, 根据 Hooke's 定律, 应变和应力之间的关系为,

$$(\sigma_i, \tau_{ij}) = C(\varepsilon_i, \gamma_{ij}) \quad (5.4)$$

其中, σ_i ($i = x, y, z$) 和 τ_{ij} ($i, j = y, z, x$) 分别为正应力和剪切应力, ε_i ($i = x, y, z$) 和 γ_{ij} ($i, j = y, z, x$) 分别为正应变和剪切应变, c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为弹性系数。对生长在[211]晶向方向上的外延薄膜, 为分析薄膜的应变状态, 建立 $x'y'z'$ 新的直角坐标系。经过两坐标系之间的应力变换关系 T_σ 以及应变变换关系 T_ε 变换后, 所得到的 $x'y'z'$ 坐标系的应力和应变之间的关系为,

$$(\sigma'_i, \tau'_{ij}) = C'(\varepsilon'_i, \gamma'_{ij}) \quad (5.5)$$

其中, $C' = T_e C T_e^{-1}$, $\sigma'_i (i = x, y, z)$ 和 $\tau'_{ij} (i, j = y, z, x)$ 分别为正应力和剪切应力, $\varepsilon'_i (i = x, y, z)$ 和 $\gamma'_{ij} (i, j = y, z, x)$ 分别为正应变和剪切应变, $c'_{ij} (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ 为弹性系数。在任意坐标系下, 应变和应力之间的关系推导参见 4.4

5.2.1 一般双轴应力模型

对于在任意晶轴方向上的异质外延, 可以采用双轴应力模型来研究薄膜/衬底异质结构的应力和应变状态。双轴应力模型的边界条件为,

$$\sigma_{x'}, \sigma_{y'}, \tau_{x'y'} = 0 \quad (5.6a)$$

$$\sigma_{z'}, \tau_{y'z'}, \tau_{z'x'} = 0 \quad (5.6b)$$

$$\varepsilon_{x'}, \varepsilon_{y'}, \varepsilon_{z'}, \gamma_{x'x'}, \gamma_{y'y'} = 0 \quad (5.6c)$$

$$\gamma_{x'y'} = 0 \quad (5.6d)$$

由式 (5.5), 再结合双轴应力模型的边界条件, 可得到生长平面内的轴向应力与应变的关系,

$$\sigma_{x'} = K_{11}\varepsilon_{x'} + K_{12}\varepsilon_{y'} \quad (5.7a)$$

$$\sigma_{y'} = K_{21}\varepsilon_{x'} + K_{22}\varepsilon_{y'} \quad (5.7b)$$

其中,

$$K_{11} = c'_{11} - \frac{c'_{13}\text{SymCX1} - c'_{14}\text{SymCX2} - c'_{15}\text{SymCX3}}{\text{SymCB}} \quad (5.8a)$$

$$K_{12} = c'_{12} - \frac{c'_{13}\text{SymCY1} - c'_{14}\text{SymCY2} - c'_{15}\text{SymCY3}}{\text{SymCB}} \quad (5.8b)$$

$$K_{21} = c'_{21} - \frac{c'_{23}\text{SymCX1} - c'_{24}\text{SymCX2} - c'_{25}\text{SymCX3}}{\text{SymCB}} \quad (5.8c)$$

$$K_{22} = c_{22}' - \frac{c_{23}'SymCY1 - c_{24}'SymCY2 - c_{25}'SymCY3}{SymCB} \quad (5.8d)$$

其中,

$$SymCB = -c_{34}'c_{43}'c_{35}' - c_{33}'c_{34}'c_{45}' - c_{33}'c_{44}'c_{55}' + c_{44}'c_{53}'c_{35}' + c_{43}'c_{34}'c_{55}' + c_{33}'c_{54}'c_{45}' \quad (5.9a)$$

$$SymCX1 = -c_{34}'c_{45}'c_{51}' + c_{34}'c_{41}'c_{55}' - c_{35}'c_{54}'c_{41}' + c_{35}'c_{44}'c_{51}' - c_{31}'c_{44}'c_{55}' + c_{31}'c_{54}'c_{45}' \quad (5.9b)$$

$$SymCX2 = -c_{33}'c_{45}'c_{51}' + c_{33}'c_{41}'c_{55}' + c_{43}'c_{35}'c_{51}' - c_{43}'c_{31}'c_{55}' + c_{45}'c_{53}'c_{31}' - c_{41}'c_{53}'c_{35}' \quad (5.9c)$$

$$SymCX3 = -c_{43}'c_{34}'c_{51}' - c_{33}'c_{54}'c_{41}' + c_{33}'c_{44}'c_{51}' - c_{44}'c_{53}'c_{31}' + c_{54}'c_{43}'c_{31}' + c_{53}'c_{34}'c_{41}' \quad (5.9d)$$

$$SymCY1 = -c_{32}'c_{44}'c_{55}' + c_{32}'c_{54}'c_{45}' + c_{34}'c_{42}'c_{55}' - c_{34}'c_{45}'c_{52}' + c_{35}'c_{44}'c_{52}' - c_{35}'c_{54}'c_{42}' \quad (5.9e)$$

$$SymCY2 = c_{33}'c_{42}'c_{55}' - c_{33}'c_{45}'c_{52}' + c_{43}'c_{35}'c_{52}' - c_{43}'c_{32}'c_{55}' + c_{45}'c_{53}'c_{32}' - c_{42}'c_{53}'c_{35}' \quad (5.9f)$$

$$SymCY3 = c_{33}'c_{44}'c_{52}' - c_{33}'c_{54}'c_{42}' - c_{44}'c_{53}'c_{32}' - c_{43}'c_{34}'c_{52}' + c_{53}'c_{34}'c_{42}' + c_{54}'c_{43}'c_{32}' \quad (5.9g)$$

5.2.3 计算结果讨论与应用

由于 HgCdTe/CdTe 与 Si 衬底间的晶格失配很大, 因此, 对于制备器件所用的 $10\mu m$ 厚度的 HgCdTe, 可以认为外延层处于完全弛豫状态, 仅考虑外延层/衬底间的热失配。图 5.2 为异质结构热失配应变示意图。图 5.2(a)为薄膜/衬底异质结构生长温度时横截面示意图, 由于没有温差, 因此, 各层薄膜和衬底都处于无应力状态。当该异质结构降到室温或器件工作温度, 各层薄膜和衬底都将发生应变。如果异质结构的各层之间没有相互作用, 则各层的热应变分别为,

$$\varepsilon_{i,th} = \int_{T_0}^{T_i} \alpha_i dT \quad (5.10)$$

α_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, n$) 各层的热膨胀系数, T_0 和 T_i 分别为异质结构生长温度和所计算的温度。图 5.2(b)中 A_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, n$) 分别为各层由于温差而自由伸缩的位置。然而, 异质结构为了保证薄膜和衬底宏观尺寸的一致性, 必然中合各层的热应变, 而取应变状态的一个中间值, 如图 5.2(b)中 C 点位置。同时,

由于各层的厚度以及弹性常数的不一致性，必然导致异质结构弯曲，因此，异质结构中包含一致性热失配应变和弯曲应变。

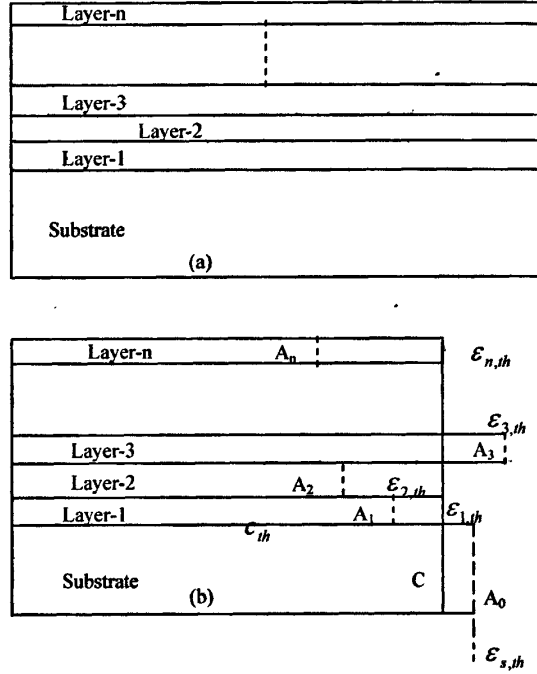


图 5.2 热应变时异质结构横截面示意图
(a) 生长温度 (b) 常温或工作温度

假定异质结构的应变状态为两种应变的线性叠加¹，结合图 5.1 中的坐标系，异质结构中的应变状态可表达为，

$$\varepsilon = c_{th} + \frac{z - t_{b,th}}{r_{th}} \quad (5.11)$$

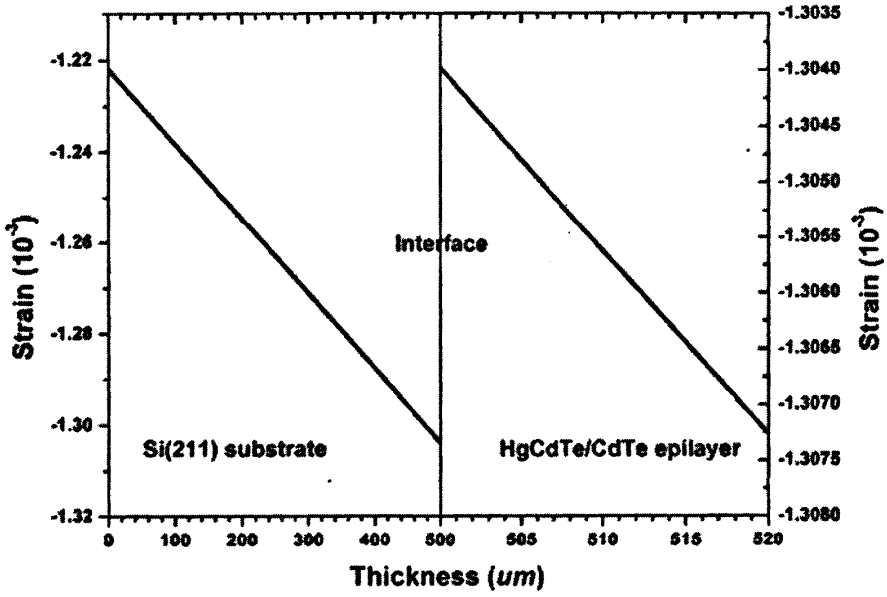
其中， c_{th} 为薄膜和衬底的一致性热失配应变， $t_{b,th}$ 和 $r_{b,th}$ 分别为异质结构的中性轴位置和曲率半径。结合式 (5.7a) 和 (5.7b)，可分别获得在 x 和 y 方向，异质结构中热失配应力、弯曲应力和总应力。再结合组合杆的平衡条件，则可以获得

式 (5.11) 中各个待定参数。

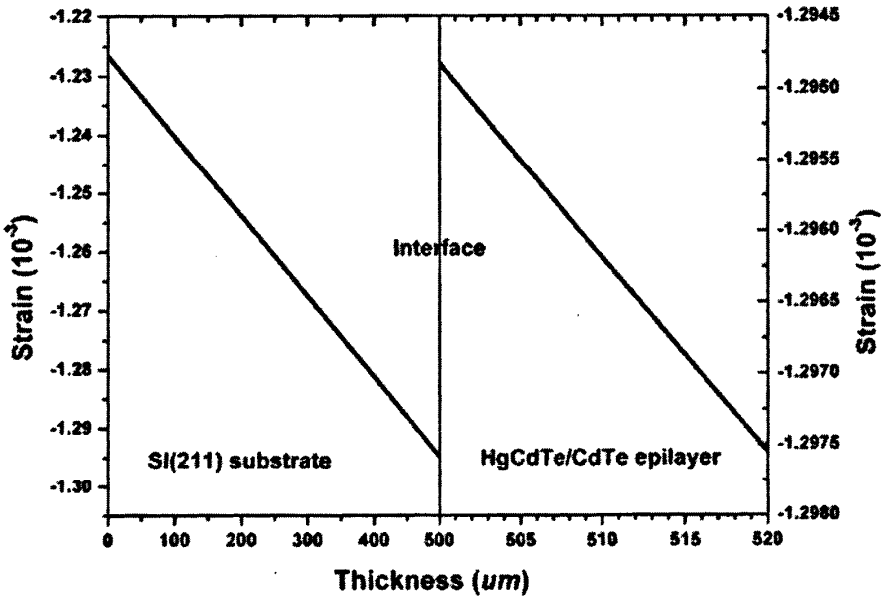
在模型应用时所考虑的温度区间上限为生长温度，下限为工作温度 (77-600K)。由于 HgCdTe 和 CdTe 的热胀系数相差很小²，可进一步将模型简化为双层异质结构。外延材料生长方向为 [211]，所建的新坐标系 x 轴为 [1-1-1]，y 轴为 [01-1]，z 轴为 [211]。计算所采用的 CdTe 和 Si 的弹性模量和热胀系数取自参考文献^{3,4,5,6,7}：

$$\begin{aligned} \text{CdTe: } C_{11} &= 5.38 \times 10^{10}; C_{12} = 3.74 \times 10^{10}; C_{44} = 2.018 \times 10^{10}; \\ \alpha_{\text{CdTe}} &= 6.64187 \times 10^{-7} + 2.327 \times 10^{-8} T - 4.06418 \times 10^{-11} T^2 + 2.52487 \times 10^{-14} T^3; \\ \text{Si: } C_{11} &= 6.387 \times 10^{10}; C_{12} = 16.563 \times 10^{10}; C_{44} = 7.955 \times 10^{10}; \\ \alpha_{\text{Si}} &= 3.725 \times (1 - \exp(-5.88 \times 10^{-3} (T - 124))) + 5.548 \times 10^{-4} T \times 10^{-6}; \end{aligned}$$

图 5.3 为采用上述热失配应变和应力分布模型所得到液氮温度 77K 时的 [1-1-1] 和 [01-1] 两个方向上的应变分布，Si 衬底的厚度为 500 μm ，CdTe 缓冲层厚度为 10 μm ，HgCdTe 层厚度为 10 μm 。(a)(b) 图中应变均为负值，在外延层和界面处 [1-1-1] 方向上的应变大于 [01-1] 方向上的应变；在衬底中 [1-1-1] 方向上的应变变化幅度大于 [01-1] 方向上的应变，应变表现为各向异性，这是两个方向上的弹性模量存在差别所致。图 5.4 为采用上述热失配应变和应力分布模型所得到液氮温度 77K 时的 [1-1-1] 和 [01-1] 两个方向上的应力分布，可见液氮温度 77K 时外延层和衬底的最大应力值均在界面处，外延层中均为张应力，Si 衬底在靠近界面处为压应力，远离界面逐渐过渡为张应力，在 Si 衬底中存在一应力为零的位置，即为该异质结构的中性轴位置 $t_{b,sh}$ 。对应外延层同一位置，[1-1-1] 方向上的应力均大于 [01-1] 方向上的应力，这也是由于两个方向上的弹性模量存在差别所造成的。

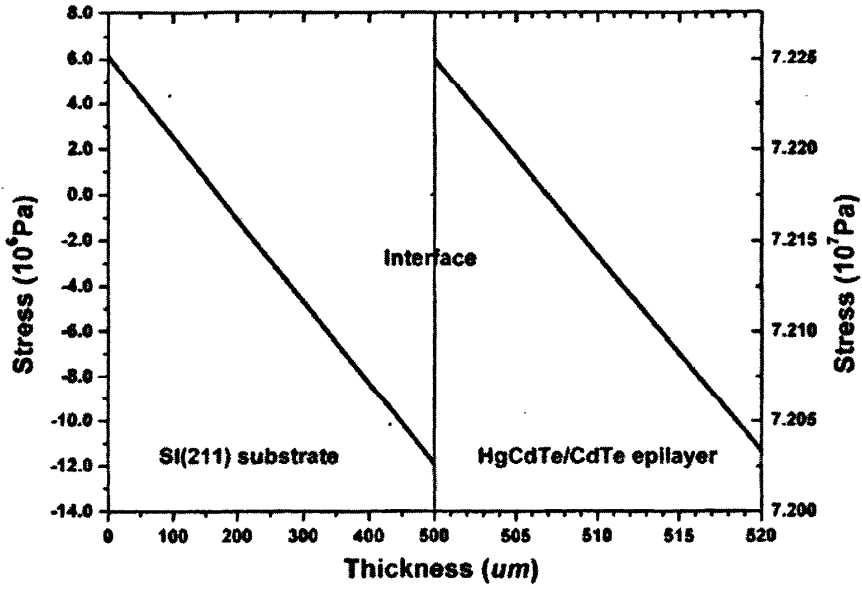


(a)

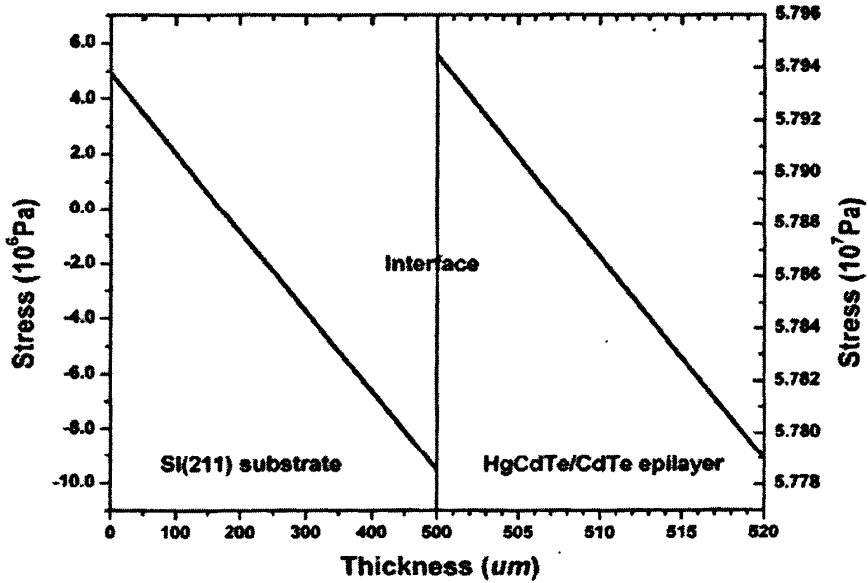


(b)

图 5.3 HgCdTe/CdTe/Si 体系的热失配应变分布(77K). (a)图为 $[1-1-1]$ 方向; (b)图为 $[01-1]$ 方向. Si 衬底厚度为 $500 \mu m$, CdTe 缓冲层厚度为 $10 \mu m$, HgCdTe 层厚度为 $10 \mu m$.



(a)



(b)

图 5.4 HgCdTe/CdTe/Si 体系的热失配应力分布(77K). (a)图为 $[1-1-1]$ 方向; (b)图为 $[01-1]$ 方向. Si 衬底厚度为 $500 \mu\text{m}$, CdTe 缓冲层厚度为 $10 \mu\text{m}$, HgCdTe 层厚度为 $10 \mu\text{m}$.

应用上述模型, 对液氮温度 77K 下该异质结构的曲率半径进行了计算, 结果为负值, 说明该异质结构向外延层方向弯曲。结合器件制备需要, 进一步研究了 Si 衬底厚度减薄对曲率半径和外延层界面应力的影响。从图 5.5 可以看出随着 Si 衬底厚度的减薄, 曲率半径变小, 且均为负值, 说明向外延层方向弯曲幅度变大。 $[1-1-1]$ 和 $[01-1]$ 两个方向的曲率半径呈现各向异性, 对于同一厚度的 Si 衬底, $[1-1-1]$ 方向的曲率半径均小于 $[01-1]$ 方向。图 5.6 为 Si 衬底减薄后外延层界面处应力的变化。可见对于同一厚度的 Si 衬底, 外延层界面处 $[1-1-1]$ 方向的应力均大于 $[01-1]$ 方向, 且均为张应力。将衬底从 $500\text{ }\mu\text{m}$ 减薄到 $200\text{ }\mu\text{m}$, 外延层界面处应力减小但并不明显, 继续减薄到 $20\text{ }\mu\text{m}$, 和外延层厚度相当时应力出现明显减小, 再继续减薄出现增大后又显著下降, 这是由于当衬底厚度减薄到一定程度时, 应力为零的中性轴位置移至外延层中所致。对于目前采用的钢柱倒焊混成互连的器件结构, Si 衬底减薄有助于降低 HgCdTe/CdTe 层的界面张应力, 但与此同时整个异质结构的曲率半径减小, 有可能造成钢柱脱焊剥离, 导致盲元率增加, 如图 5.7 所示。综合考虑, $200\text{ }\mu\text{m}$ 是比较合适的衬底厚度。

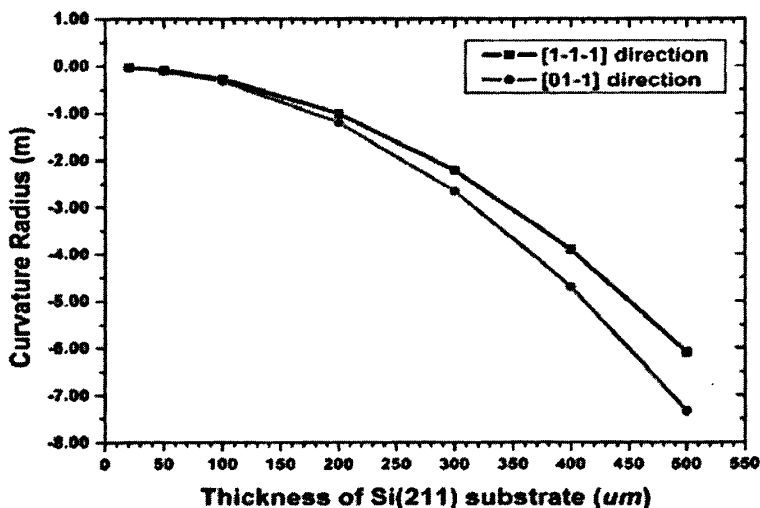


图 5.5 HgCdTe/CdTe/Si 体系的曲率半径与 Si 衬底厚度的关系。CdTe 缓冲层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$, HgCdTe 层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

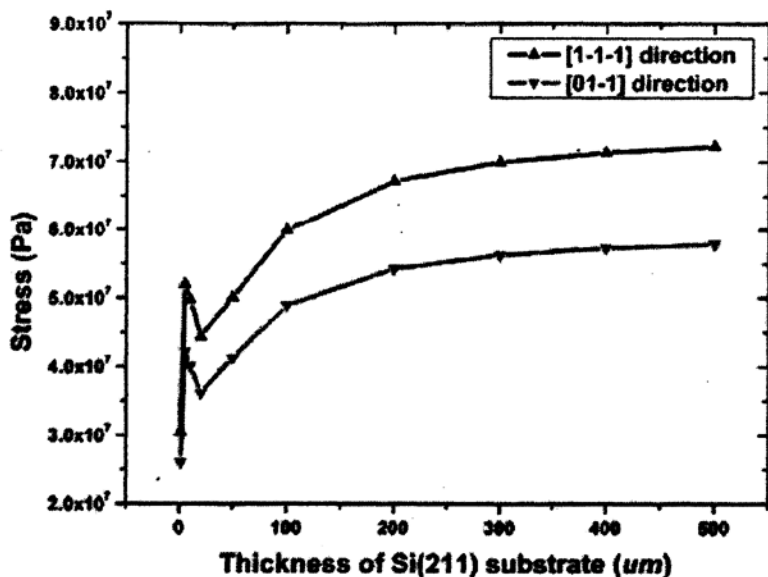


图 5.6 HgCdTe/CdTe 外延层界面处应力与 Si 衬底厚度的关系. CdTe 缓冲层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$, HgCdTe 层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$.

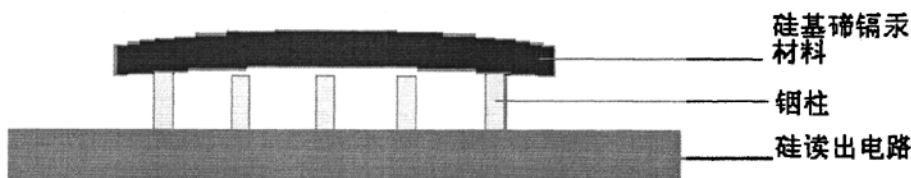


图 5.7 液氮温度下(77K)HgCdTe 材料与读出电路钢柱之间发生剥离

5.3 小结

本章基于组合杆的平衡条件,运用任意坐标系应力与应变的关系,在考虑材料各向异性的前提下,对满足一般双轴应力模型边界条件的异质结构,建立了热失配应变和应力分布模型。并将该模型应用于 HgCdTe/CdTe/Si(211)异质结构,获得了该异质结构的应变和应力分布以及曲率半径。研究发现,对于生长方向为

不具有对称特性的[211]晶向, 由于弹性模量的各向异性, 平行表面的两个晶向方向[1-1-1]和[01-1]的应变和应力分布存在差异, 并且二者的曲率半径也具有相应特性。对于 Si 衬底的厚度为 $500\ \mu\text{m}$, CdTe 缓冲层厚度为 $10\ \mu\text{m}$, HgCdTe 层厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的异质结构, 液氮温度 77K 时衬底与外延层的应变均为为负值, 外延层和衬底的最大应力值均在界面处, 外延层中均为张应力, Si 衬底在靠近界面处为压应力, 远离界面逐渐过渡为张应力, 在 Si 衬底中存在一应力为零的中性轴位置^[1]。结合器件制备需要, 还对 Si 衬底厚度减薄对曲率半径和外延层界面应力的影响进行了研究, 为 Si 衬底厚度的选择提供了定量参考。

参考文献

- ¹ Chun-Hway Hsueh. Modeling of elastic deformation of multi-layers due to residual stresses and external bending. J. Appl. Phys., 2002, 91(12): 9652-9656
- ² Peter Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds*, Short Run Press Ltd, England, 1994, p47.
- ³ Peter Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds*, Short Run Press Ltd, England, 1994, p406
- ⁴ Peter Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds*, Short Run Press Ltd, England, 1994, p403
- ⁵ H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., J. Appl. Phys. **35**, 3312 (1964)
- ⁶ Okada, Y. and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56**, 2 (1984) 314-320.
- ⁷ K. G. Lyon, G. L. Salinger and C. A. Swenson et.al, J. Appl. Phys. **48**, 3(1977) 865-868.

第六章 总结

Hg_{1-x}Cd_xTe 焦平面红外探测器研发在向更大像素规模、更高集成度、更高可靠性的发展过程中面临芯片面积扩大、保证良好热匹配性能等技术挑战。采用与 Si 读出电路热匹配的 Si 基 HgCdTe 材料，可以降低器件芯片与读出电路之间较大的热应力，避免芯片与读出电路剥离或使芯片破裂而导致器件失效。在 Si 衬底上异质外延 HgCdTe 由于晶体结构不同（Si 为金刚石结构，HgCdTe 为闪锌矿结构）、晶格失配大（19.3%）、热失配大，存在许多技术问题亟待解决。本论文在先前研究的基础上，通过对 Si 基 HgCdTe/CdTe 分子束外延材料进行评价和表征，分析不同结构、生长条件对材料质量的影响，为优化 Si 基 HgCdTe 材料生长提供反馈和指导。研究获得的结论如下：

1. 使用高能电子衍射（RHEED）、高分辨率 X 射线双轴衍射和红外透射光谱拟合对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料进行评价与表征，获得以下结果：

ZnTe 低温成核后高温退火能显著抑制多晶的产生，无法完全抑制孪晶的产生。在对 Si(211)衬底偏角进行优化后，ZnTe 低温成核后高温退火对孪晶抑制效果显著。获得了厚度为 7.4 μm 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 最小值仅为 60 弧秒，最大值为 72 弧秒，平均值为 65 弧秒，均匀性良好。进一步采用 CdTe 低温成核并高温退火的工艺后，孪晶得到完全抑制。获得了厚度为 10.88 μm 的 3 英寸 CdTe(211)B/ZnTe/Si(211)样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽 FWHM 最小值仅为 54 弧秒，最大值为 75 弧秒，平均值为 61 弧秒。在生长条件经过优化的 CdTe 缓冲层上外延生长了厚度为 10.05 μm 的 HgCdTe 样品，其 X 射线双轴衍射半峰宽最小值仅为 55 弧秒，最大值为 75 弧秒，平均值为 64 弧秒；组分分布区间为 0.3100~0.3140，在大部分可用面积上组分均匀性良好，基本能满足器件制备的需要。

2. 采用高分辨率 X 射线三轴衍射，对 Si 基 HgCdTe/CdTe 材料进行 $\Delta\omega/2\theta-\omega$ 组合扫描，获得（422）对称衍射面、（333）和（511）非对称衍射面以及（422）

对称衍射面、(440) 和 (404) 非对称衍射面两组倒易空间图。Si 基 HgCdTe (422) 对称衍射面倒易空间图在 Q_x 方向上的展宽明显, 说明材料中存在缺陷, 在 Q_y 方向上的展宽说明外延层中存在应变; 非对称衍射面与对称衍射面的夹角同理论值存在偏差, 说明外延层中存在剪切应变。

3. 运用晶体弹性理论建立外延层应变模型, 计算了在不同倾角的 Si(211) 衬底上分子束外延 CdTe ($4.2\text{--}4.5\ \mu\text{m}$) 在 [1-1-1] 和 [01-1] 两个互相垂直方向上的剪切角和 x、y、z 轴三个方向的应变, 证实采用合适的衬底倾角能有效降低 $\gamma_{[1-1-1]}$; 在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的 CdTe 材料的应变为正值, 并且由于弹性系数的各向异性, 同一样品两个方向上的应变并不完全相同。经过 Si(211) 衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 [1-1-1]、[01-1] 方向上的应变均较小。采用双轴应力模型计算了 [1-1-1]、[01-1] 两个方向的轴向应力, 发现对于同一样品, [1-1-1] 方向上的张应力均大于 [01-1], 亦表现出各向异性; 经过 Si(211) 衬底倾角优化后的 CdTe 外延薄膜在 [1-1-1]、[01-1] 方向上的应力减小。

4. 由 CdTe(211) 的 (422) 衍射面间距 d 求得 [211] 方向上的晶格常数 a , 发现对于同一样品, 测试晶片 [1-1-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_1 和晶片 [01-1] 与衍射仪轴重合时测得的 a_2 并不完全一致, 这是由于 Si 与 CdTe 材料在 [1-1-1]、[01-1] 两个方向上的杨氏模量存在各向异性, 导致两个方向上由于热失配所形成的弯曲形变并不完全相同造成的; 不同倾角 Si(211) 衬底上外延的 CdTe 在 (211) 面法线方向的晶格常数均小于 CdTe 体晶材料, 说明在 (211) 面内晶格存在张应变, 该应变源于 CdTe 和 Si 热胀系数的差异所造成的热失配, 不同夹角 β 的样品的晶格常数 a 大小之间的差异变化与由倒易空间点数据计算所得应变大小差异变化基本相符; 在适当倾角的 Si(211) 衬底上外延的厚度为 $7.42\ \mu\text{m}$ 的 CdTe 材料测得的晶格常数已接近体晶材料值, 证实随着 CdTe 厚度的增大, 表层的残余热应变变小。

5. 基于组合杆的平衡条件, 运用任意坐标系应力与应变的关系, 在考虑材料各向异性的前提下, 对满足一般双轴应力模型边界条件的异质结构, 建立了热失配应变和应力分布模型。并将该模型应用于 HgCdTe/CdTe/Si(211) 异质结构,

获得了该异质结构的应变和应力分布以及曲率半径。研究发现，对于生长方向为不具有对称特性的[211]晶向，由于弹性模量的各向异性，平行表面的两个晶向方向[1-1-1]和[01-1]的应变和应力分布存在差异，并且二者的曲率半径也具有相应特性。对于 Si 衬底的厚度为 $500\ \mu\text{m}$ ，CdTe 缓冲层厚度为 $10\ \mu\text{m}$ ，HgCdTe 层厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的异质结构，液氮温度 77K 时衬底与外延层的应变均为为负值，外延层和衬底的最大应力值均在界面处，外延层中均为张应力，Si 衬底在靠近界面处为压应力，远离界面逐渐过渡为张应力，在 Si 衬底中存在一应力为零的中性轴位置 $t_{b,sh}$ 。结合器件制备需要，对 Si 衬底厚度减薄对曲率半径和外延层界面应力的影响进行了研究，为 Si 衬底厚度的选择提供定量参考。

发表文章目录

- [1] WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Heteroepitaxy of CdTe on tilting Si(211) substrates by Molecular beam epitaxy. [J]. Journal of CRYSTAL GROWTH, 2006,290:436
- [2]. WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Shear strain in MBE grown CdTe films on Si(211) substrates. [J]. Infrared and Laser Engineering, (王元樟,陈路,巫艳,等. 在 Si(211)衬底上分子束外延 CdTe 的剪切应变. 红外与激光工程), 2006,35(5)
- [3]. WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Tilting Angels of ZnTe and CdTe Epilayers Grown on Si(211) and GaAs(211)B Substrates by MBE. [J]. Journal of Synthetic Crystals(王元樟,陈路,巫艳,等. Si 和 GaAs 衬底上的 ZnTe、CdTe 分子束外延材料的晶向倾角. 人工晶体学报), 2005,34:649
- [4]. WANG Yuan-zhang, CHEN Lu, WU Yan, et al. Lattice Strain in MBE Grown CdTe Films on Si and GaAs substrates. [J]. Journal of Synthetic Crystals(王元樟,陈路,巫艳,等. 在 Si 和 GaAs 衬底上分子束外延 CdTe 的晶格应变. 人工晶体学报), 2005,34:729
- [5]. 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. 激光与红外, 2005,35(11):861(全国先进焦平面技术研讨会会议论文)
- [6]. CHEN Lu, WANG Yuan-Zhang, WU Yan, et al. Molecular beam epitaxial growth of CdTe(211)B Composite Substrates on Silicon. [J]. J . Infrared Millim. Waves(陈路,王元樟,巫艳,等. 分子束外延CdTe(211)B/Si复合衬底材料. 红外与毫米波学报), 2005,24:245
- [7]. L. Chen、Y. Z. Wang、Y. Wu、J. Wu、 M. F. Yu、Y. M. Qiao、L. He, Molecular beam epitaxy growth of CdTe on Si(211). SPIE vol 5640-116,p684,2004.
- [8]. J. Wu、F. Xu、Y. Wu、L. Chen、Y. Z. Wang、M. F. Yu、Y. M. Qiao、L. He, As-doping HgCdTe by MBE. SPIE vol 5640-109,p637,2004.

- [9]. 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 分子束外延薄膜的应变弛豫. 红外与毫米波学报), 2004, **23**:325
- [10]. 陈路, 王元樟, 巫艳, 等. Si 基 CdTe 复合衬底上分子束外延研究. 激光与红外, 2005, **35**(11):857(全国先进焦平面技术研讨会会议论文)
- [11]. 何 力、陈 路、巫 艳、于梅芳、王元樟、吴 俊、乔怡敏, 用于 HgCdTe 外延的数字合金复合衬底. 国家发明专利, 申请受理号 200410053175.5

致谢

在这里我首先要感谢我的导师何力研究员，本论文的完成离不开他的精心指导。何老师在学习上对我严格要求，在日常生活中对我关心爱护，他严谨的治学态度、敏锐的观察力、身先士卒的开拓精神是我学习的榜样。从他那里获得的知识及研究方法将使我在日后的科研工作中受益匪浅。我还要感谢我的第二导师陈路副研究员，她平易近人，不但在学业上给我以指导和帮助，并在生活上给予无微不至的关心。我的每一项研究成果都得益于两位导师的悉心指导，在此再次表示诚挚的感谢！

分子束外延需要分工协作，我很高兴能在这么一个富有凝聚力的小组中学习工作。正是有了小组成员的一致努力，才使得样品的生长、测试得以顺利完成。在这里我要特别感谢他们：于梅芳高级工程师、乔怡敏老师、师姐巫艳、师兄吴俊、师弟傅祥良、魏青竹、王伟强等人。

感谢其他课题组的老师和同学提供的热情帮助，他们是：杨建荣研究员、方维政副研究员、魏彦锋副研究员、贺志良高级工程师、杜美蓉老师、师兄王庆学、林铁、师妹孙英会等人。

感谢研究生部的老师们在生活和学习上对我的支持和关心。

感谢家人对我的理解和支持！

最后，感谢各位专家教授在百忙之中对本论文的评审。