

文章编号:1001-9014(2004)05-0325-04

HgCdTe 分子束外延薄膜的应变弛豫

方维政, 王元樟, 巫艳, 刘从峰
魏彦锋, 王庆学, 杨建荣, 何力

(中国科学院上海技术物理研究所 功能材料与器件研究中心, 上海 200083)

摘要:对不同衬底上外延生长的 HgCdTe 薄膜进行了倒易点二维图测试,分析了外延层与衬底之间的结构取向关系以及晶格常数的失配现象.通过测定 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底上的 HgCdTe 外延层的应变弛豫状况,获得了晶格匹配条件时衬底 Zn 组分的准确值.实验结果还表明: HgCdTe 外延层与晶格失配的衬底之间存在着倾角,该倾角随失配度的增大而增大;当衬底失配度较小时,非对称倒易点二维图显示外延层并不处于全应变状态,而是处于应力部分释放状态;相反,当外延层晶格失配产生的应力全部释放时,外延层包含着较大的失配位错,摇摆曲线半峰宽展宽较大.

关键词: HgCdTe; $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底; 倒易点二维图; 失配位错; 摇摆曲线半峰宽

中图分类号: O47, O77 **文献标识码:** A

STRAIN AND RELAXATION OF MBE-HgCdTe FILMS

FANG Wei-Zheng, WANG Yuan-Zhang, WU Yan, LIU Cong-Feng

WEI Yan-Feng, WANG Qing-Xue, YANG Jian-Rong, HE Li

(Research Center for Advanced Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China)

Abstract: The tilt relation and lattice misfit phenomenon between MBE-HgCdTe layers and different substrates were studied by employing reciprocal lattice mappings technology. The precise fit zinc composition in $Cd_{1-y}Zn_yTe$ substrates was determined by analyzing the elastic deformation in MBE-HgCdTe layers. The result shows that MBE-HgCdTe epitaxial layers and substrates are tilted with respect to each other, and the tilt angle increases with the lattice mismatch. In the case of little mismatch between substrate and layer, the layer is strained with partially relaxation of stress. While the layer is full relaxed, the lattice mismatch becomes large. In this case, the HgCdTe layers have more misfit dislocations and larger width of half maximum.

Key words: HgCdTe; $Cd_{1-y}Zn_yTe$ substrate; reciprocal lattice mapping; misfit dislocation; FWHM

引言

用 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 化合物半导体材料制备的红外探测器具有较高的量子效率和探测率,广泛地应用于航天航空遥感、夜视以及制导等领域. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延材料相比体单晶具有面积大组分均匀等特点被广泛用来制备大规模红外焦平面^[1]. 在一些低背景限红外器件的需求驱动下,人们常选用组分 y 约等于 4% 的 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 单晶作为衬底直接外延生长组分 x 为 0.2 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料,但是,组分 4% 只是一个标称值,若匹配特定组分的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材

料,人们还需要精确地调整 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底组分 y 值使得衬底晶格常数与外延层达到完全匹配,从而降低外延层中的失配位错,提高外延层的晶体结构质量.通过对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层应变弛豫的测试分析,人们不仅可以精确地获得匹配 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底的组分 y 值,还能够检测大失配衬 GaAs 底上缓冲层的作用效果,为提高外延技术提供参考依据.

1 实验

利用 RIBER 32P 型分子束外延生长系统,生长适合长波红外器件应用的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料,外

收稿日期:2003-05-23,修回日期:2004-06-15

Received date: 2003-05-23, revised date: 2004-06-15

基金项目:中科院知识创新工程资助项目(KGCX2-SWJG-06);国家自然科学基金资助项目(60221502,50276036).

作者简介:方维政(1972-),男,湖北武穴人,上海技术物理研究所副研究员,博士,主要研究 II-VI 族化合物半导体材料生长工艺及性能表征.

延生长度控制在 185°C。采用的匹配衬底来源于垂直 Bridgman 方法生长的直径为 $\Phi 50\text{mm}$ 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶锭,根据 Zn 组分分凝特征,选取晶锭中比较合适的组分部位按 $\langle 112 \rangle$ 晶向切割出面积大于 4cm^2 的晶片,这些晶片经研磨、抛光处理后送入外延生长系统,制备出 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 结构的材料,本实验中的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 衬底组分 y 为 4.1%,碲镉汞薄膜材料经红外透射光谱测试显示组分为 0.238,厚度为 $4.8\mu\text{m}$,双晶摇摆半峰宽为 42 弧度秒;不匹配衬底来源于晶格较为完美的 GaAs 衬底,由于 GaAs 与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格常数的失配度为 14.6%,在外延生长过程中先生长 $3.6\mu\text{m}$ 厚的 CdTe 缓冲层,然后再外延 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料,其组分为 0.232,厚度为 $11.8\mu\text{m}$,双晶摇摆半峰宽为 53 弧度秒。由于 X-ray 不能穿透厚的外延层,因此在 X-ray 测试之前先将外延层腐蚀至 $2\sim 4$ 微米,使得衬底或缓冲层的衍射峰都能够观察到。

实验采用了 Philips X'PERT Pro 高分辨 X-ray 晶体衍射仪,阳极靶源为 Cu 靶,选用 $K\alpha 1$ 特征波长,其大小为 1.54056\AA ,入射光的单色器采用 4 个 Ge(220) 晶体按 $(+, -, -, +)$ 排列,构成四晶准直单色器,作为一个整体可方便安装与拆卸,其波长色散 $\Delta\lambda/\lambda$ 为 5×10^{-5} ;衍射仪探测器前端配有由 3 个平行排列 $(+, -, +)$ 的 Ge(220) 完美单晶体构成的分析器,从单色器直射到该分析器上的 X 光宽度为 12 弧度秒。测试倒易点二维图时, ω 与 $2\theta/\omega$ 的步长均采用 0.001° ,对每次 $\Delta(2\theta/\omega)$ 步长进行一次 ω 扫描就可以得到晶体的倒易点的二维信息。

2 测试原理

在 3 轴配置的高分辨 X 射线衍射仪中,由于采用了四晶单色仪和分析晶体,极大程度地限制了波长发散和接收角的大小,因而能够探测到极小角度范围内的 Ewald 球与倒易点相交时的 X 光衍射强度,这样,对于每个倒易点附近的 ω 值,做一次 $\omega/2\theta$ 扫描或对每一 $2\theta/\omega$ 值,做一次 ω 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图形状,这就是所谓的倒易点二维图。为了能直观地反映外延层相对衬底的晶面间距关系,人们习惯上将 ω 、 $2\theta/\omega$ 角度坐标变换到倒易矢量坐标,令倒易矢量在样品表面上的水平分量为 q_{\parallel} ,垂直分量为 q_{\perp} ,根据 Ewald 球与倒易点相交满足 Bragg 衍射条件时的几何关系, q_{\parallel} 与 q_{\perp} 和测得的角度 ω 、 $2\theta/\omega$ 之间有如下关系成立:

$$q_{\parallel} = \frac{1}{\lambda}(\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega))$$

$$q_{\perp} = \frac{1}{\lambda}(\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)) \quad (1)$$

式(1)中, ω 和 2θ 分别为入射矢量与样品表面以及衍射矢量的夹角, λ 为 X-ray 波长,由于倒易矢量正比于晶面间距的倒数($1/d_{hkl}$),因此, q_{\parallel} 与 q_{\perp} 分别代表晶面间距的倒数平行和垂直样品表面的分量,直接地反映了晶格常数的变化情况。

通常,衬底与外延层之间的弹性形变有如图 1 显示的 A、B、C 三种状况。图 1 示出了外延层晶格常数大于衬底时对称衍射(224)和非对称衍射(115)的倒易点位置关系,其中 L 和 S 分别表示外延层及衬底。当外延层处于全压缩应变状态时,不管是(224)对称衍射还是(115)非对称衍射,其晶面间距的水平分量与衬底相同,即水平方向倒易矢量相等($q_{\parallel}^L = q_{\parallel}^S$),这相应于图 1 中的 A^{L224} 与 $S(224)$ 、 A^{L115} 和 $S(115)$ 点之间的关系;相反,当外延层处于应力完全弛豫的情况时,对于立方晶系的外延层和衬底,它们的倒易点将位于连接原点的一条直线上,

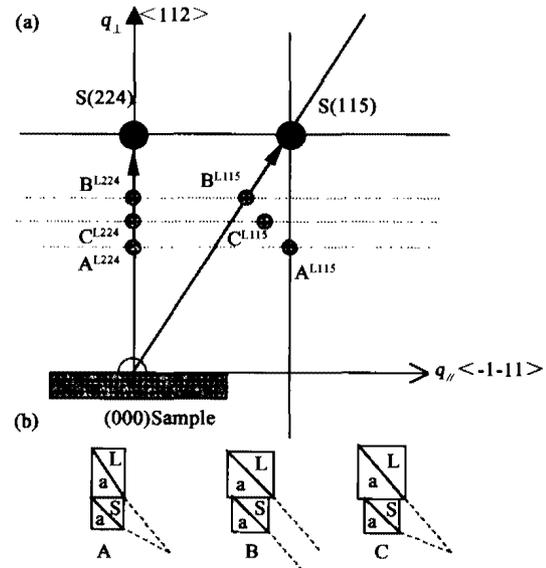


图 1 外延层 L 与衬底 S 在对称与非对称衍射情况下倒易点之间的位置关系示意图(a)。实心黑点显示衬底(224)及(115)晶面的两个倒易点。阴影点代表外延层处于不同应变状态下的倒易点位置 A、B 及 C,分别对应着(b)示意的全应变、应力全弛豫和应力部分弛豫 3 种应变状态。

Fig. 1 The reciprocal lattices position relation between layer and substrate for symmetric and non-symmetric reflections (a). Solid dot S is (224) and (115) reciprocal lattices of substrate. Shadow dots A, B, C are the layer reciprocal lattice position with respect to different strain status which are (b) full strained, partial stress relaxation and fully relaxed.

点 B^{115} 和 $S(115)$ 、点 B^{1224} 和 $S(224)$ 的位形关系对应这种情况;当外延层应力没有完全弛豫时,则外延层和衬底倒易点的相对位置位于图 1 中的 C^{1224} 与 $S(224)$ 、 C^{1115} 与 $S(115)$ 点之间的相对关系。

3 结果与讨论

编号为 MCT/ZCT-044 的样品有 2 层结构,上层是外延层 HgCdTe 薄膜,下层为 CdZnTe 衬底.图 2 为该样品倒易点二维图的 2 个局部放大图,(a)、(b) 分别对应着 (224) 对称衍射晶面和 (115) 非对称衍射晶面的两个倒易点二维图,横坐标和纵坐标分别代表平行和垂直样品表面的倒易矢量分量,图中的直线为通过衬底的倒易点与原点的连线.从图 2 中可见,衬底和外延层的倒易点形状均为椭圆形结构,椭圆心代表强度极大值,对应着倒易点的峰值位置,它们的长轴与短轴方向分别垂直和平行于相应的倒易点矢量,这些椭圆结构沿长轴方向展宽说明外延层和衬底存在一定程度的镶嵌结构取向缺陷^[2],外延层倒易点二维图沿倒易矢量的切向展宽较衬底严重,这说明衬底的晶体结构比 HgCdTe 外延层完美;外延层和衬底倒易点到原点的距离不同显示出晶面间距的不同,外延层倒易矢量长度小于衬底预示衬底的晶格常数小于 HgCdTe 外延层;外延层与衬底的 (224) 倒易点并不位于过原点的一条直线上,而是存在着 25 弧度秒的倾角,另外, (224) 与 (115) 倒易点的连线相对于样品表面倾斜了

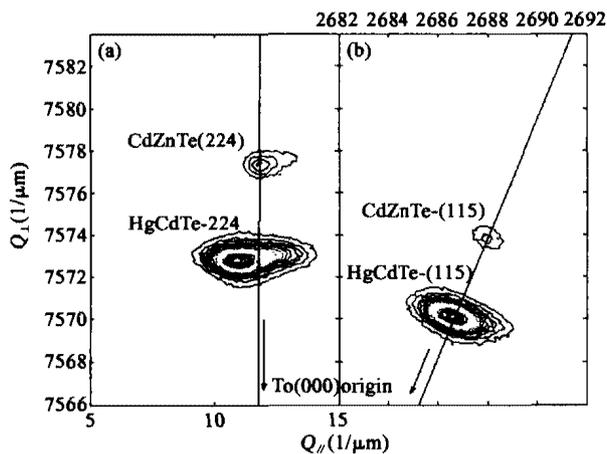


图 2 样品 MCT/ZCT-044 的对称衍射 (224) 与非对称衍射 (115) 的倒易点二维图.箭头为衬底倒易点倒原点的连线. Q_{\perp} 和 Q_{\parallel} 分别表示垂直和平行样品表面的倒易矢量分量.

Fig. 2 The (224) symmetric and (115) no-symmetric reciprocal lattice mapping for sample MCT/ZCT-044. Q_{\perp} and Q_{\parallel} are perpendicular and parallel parts to the sample surface of reciprocal lattice vector

0.076° , 这个偏离的角度来源于样品与载物台之间的夹角和衬底偏角的综合贡献.然而, HgCdTe 外延层和衬底的 (115) 非对称倒易点与原点共线,这并不能说明 HgCdTe 外延层完全没有应变,如图 3 所示.图 3 是将衬底的倒易点 (224) 和 (115) 分别作为原点,这样可以直观地看出外延层与衬底的相对位置关系,其中黑点 A、B 是 HgCdTe 外延层 (224) 和 (115) 倒易点相对衬底的倾角修正后倒易点,该图显示,修正后的 B 点仍不位于衬底倒易点和原点的连线上,也不位于衬底 (115) 倒易点垂直于 $\langle -1-11 \rangle$ 的直线上,这说明外延层处于应力部分释放状态. T. T. Lam^[3] 根据外延层 HgCdTe-(224) 和 HgCdTe-(115) 的连线与衬底不平行的特征,证实了外延层中存在剪切应变. W. J. Bartels and W. Nijman^[4] 认为,由于应力的各向异性,低对称性的 $\langle 112 \rangle$ 轴生长方向发生剪切应变是可能的,并且给出了外延层与衬底的不匹配度 $(\Delta a/a)_{relax}$ 校正因子的计算方法.我们的实测结果与这些作者的结论是相吻合的,采用 CdTe 晶体的弹性常数^[5] ($C_{11} = 5.62$; $C_{12} = 3.93$; $C_{44} = 2.061$), (224) 晶面的校正因子为 0.4876,由此可得外延层与衬底的不匹配度为 0.03%,忽略剪切形变的影响,由图 3 中的 (115) 倒易点矢量关系可估算出该样品的应力松弛度 $(a_{relax}/\Delta a_{relax})$ 约为 40%. 外延层的这种部分弛豫状态是由于外延层厚度已超过其临界厚度 (2~3 微米)^[6] 引起的.若需要外延生长较厚且无应变弛豫

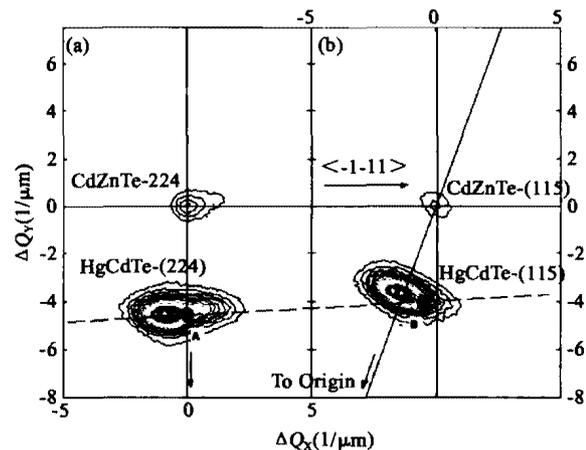


图 3 样品 MCT/ZCT-044 外延层倒易点二维图相对衬底的位形图: A、B 两黑点代表外延层倒易点于原点 (000) 绕 $\langle -110 \rangle$ 轴旋转 25 弧度秒后的位置.

Fig. 3 The relative position of (224) symmetric and (115) no-symmetric reciprocal lattice mapping between the layer and substrate for sample MCT/ZCT-044. Dots A and B are the correct positions of MCT reciprocal lattice without tilt to ZCT substrate.

的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层,就必须精确调整 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 的组分 y 值使得衬底与外延层晶格常数完全匹配,这样才能减少外延层中的失配位错,提高外延层晶体质量.根据 Vegard 定律, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体的晶格常数随 y 值的变化关系可以用下式表示:

$$a_{\text{CdZnTe}} = (1 - y) \times a_{\text{CdTe}} + y \times a_{\text{ZnTe}}, \quad (2)$$

其中, a_{CdZnTe} , a_{CdTe} , 及 a_{ZnTe} 分别为室温下 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 、 CdTe 、 ZnTe 体单晶的晶格常数^[5]. 假设外延层与衬底的不匹配度用 f 表示,为了让衬底与外延层达到完全匹配,则必须将 $(1 \pm f) \times a_{\text{CdZnTe}}$ 取代式(2)中的 a_{CdZnTe} 值来获得精确调整后的目标组分 y 值,其中,负号表示衬底的晶格常数大于外延层,反之取正号. 本实验测得与组分 $x = 0.23 \sim 0.24$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜晶格相匹配的碲锌镉衬底组分约为 3.6%.

样品 gamct219 有 $\text{HgCdTe}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ 3 层结构. 图 4 是该样品的 HgCdTe 外延层与 CdTe 缓冲层的倒易点二维图,由于 HgCdTe 外延层较 CdTe 晶格常数小,因此其倒易点距原点较远. 从图中可见,此样品的倒易点强度二维图同 MCT/ZCT-044 样品一样呈椭圆形结构, HgCdTe 外延层的长轴展宽方向为倒易矢量的切向方向,长轴与短轴之比较 MCT/ZCT-044 样品大,说明该样品的位错密度引起的取向缺陷较 MCT/ZCT-044 严重,这与实验测量到的材料位错密度分别为 $4.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 和 $4.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$

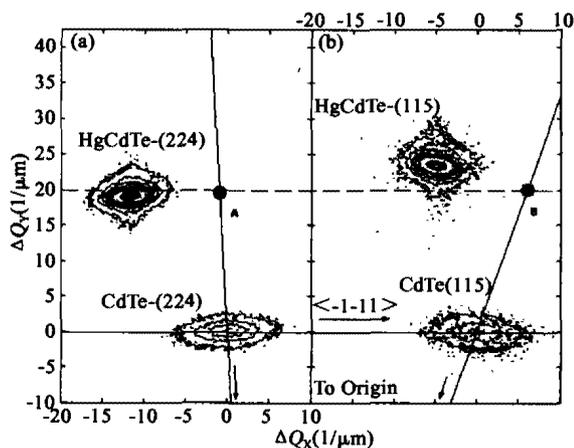


图 4 样品 MCT/CT/GaAs-219 外延层 MCT 倒易点二维图相对 CT 缓冲层的位形图; A、B 两黑点代表外延层倒易点于原点(000)绕 $\langle -110 \rangle$ 轴旋转 293 弧度秒后的位置.

Fig. 4 The relative position of (224) symmetric and (115) no-symmetric reciprocal lattice mapping between the layer and substrate for sample MCT/CT/GaAs-219. Dots A and B are the correct positions of MCT reciprocal lattice without tilt to CT buffer layer.

是一致的,另外, CdTe 缓冲层沿长轴方向的展宽较外延层大,这主要是因为缓冲层存在着较外延层密度高的失配位错. 图 4(a) 是对称衍射的 (224) 倒易点相对缓冲层 CdTe 的位置关系图,它显示外延层与缓冲层之间存在着 293 弧度秒的倾角,其中 A 点是外延层于原点(000)绕 $\langle 1-10 \rangle$ 轴旋转 293 弧度秒后的倒易点位置,它位于 CdTe 缓冲层 (224) 倒易点与原点的连线上. 图 4(b) 中的 B 点是外延层 (115) 倒易点于原点(000)绕 $\langle 1-10 \rangle$ 轴旋转 293 弧度秒后的位置. 从图 4 可以发现, A、B 两点的垂直于 $\langle -1-11 \rangle$ 方向的分量相同,且与 CdTe 缓冲层相同衍射晶面的倒易点的连线通过原点,这说明 HgCdTe 外延层应力已完全松弛而没有应变,即松弛度为 100%. 在这种情况下,对称衍射与非对称衍射都能反映出晶格的不匹配度,求得该样品的不匹配度 f_1 为 0.259%. 组分为 0.23 ~ 0.24 的结构相同的其它 HgCdTe 外延样品结果也显示出相等的的不匹配度. 值得注意的是,按照 Vegard 定律(HgTe 和 CdTe 晶格常数 A. Tanaka 给出的结果^[5]), 计算得到组分为 0.232 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层与 CdTe 体晶的不匹配度 f_2 为 0.255%, 实验结果 f_1 与 f_2 非常接近,可以推断, $3.6 \mu\text{m}$ 厚的 CdTe 缓冲层相对 GaAs 衬底基本处于完全弛豫状态.

通过比较碲锌镉衬底上生长的低失配 HgCdTe 样品和 GaAs 衬底上生长的大失配样品的实验结果后发现,当外延层与衬底存在着一定的失配度时,随着生长厚度的增加,外延层将产生失配位错来释放应力,失配度越大,产生的失配位错密度越大,双晶半峰宽愈大;另外,晶格失配会导致外延层与衬底或缓冲层的晶向偏离,而且,偏离的角度随着失配度的增加而增大,这与 H. Nagai^[7] 在研究 $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ (100) 外延结构中的实验结果是相吻合的.

4 结语

X 光倒易点二维图是分析碲镉汞外延材料晶格特性的有效手段,通过测量碲镉汞外延材料的对称衍射倒易点二维图,我们发现衬底和外延层之间的晶格失配使得外延层的晶向偏离了衬底的晶向,并且,失配度越大,外延层和衬底的晶向偏离也越大,外延层和衬底之间的夹角可根据碲镉汞外延层和衬底倒易点的相对位置精确测定. 非对称衍射倒易点二维图是分析晶体材料应力状况的有效手段,通过对外延层和衬底之间晶向差异的修正,

(下接第 332 页)

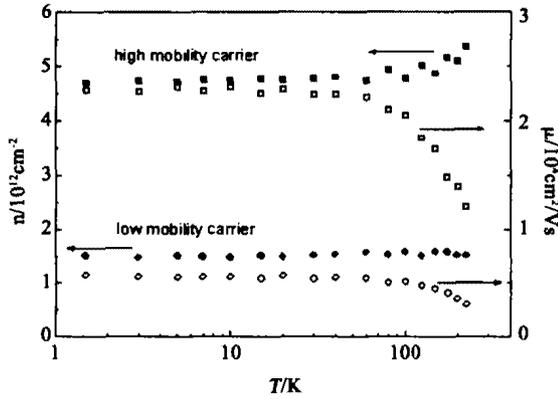


图6 不同子带电子浓度(实心)和迁移率(空心)随温度的变化

Fig. 6 The temperature-dependence of subband concentrations (solid symbols) and mobilities (open symbols)

子阱中发现由电子对称态和反对称态引起的 SdH 振荡拍频现象,通过对拍频节点位置的确定,得到电子对称态和反对称态之间的能级间距为 4meV. 通过迁移率谱方法和多载流子拟合过程研究了不同迁移率电子浓度和迁移率随温度的变化关系,发现低温下电子迁移率主要受无序合金势散射的影响,在高温下,晶格散射起了主导作用.

(上接第 328 页)可更有效更直观地对外延层中的应力状况作出评价,研究结果显示,对于低失配的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 衬底,外延层中的应力部分弛豫,若将衬底组分 y 精确地调整至 3.6% 左右,组分为 0.23 ~ 0.24 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层才不会有应力存在;而对于 GaAs 衬底,由于外延层与衬底晶格常数存在着大的偏差,11.8 微米厚的外延层通过位错增殖后已处于无应变的完全弛豫状态,与此同时,位错增殖将导致摇摆曲线半峰宽的展宽.

REFERENCES

[1] Varesi J B, Bornfreund R E, Childs A C, et al. Fabrication of high-performance large-format MWIR focal plane arrays from MBE-Grown HgCdTe on 4" silicon substrates [J].

REFERENCES

- [1] Datta S, Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(7): 665—667.
- [2] Hu C M, Heitmann D. Bilayer quantum transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(10): 1475—1477.
- [3] Gui Y, Guo S, Zheng G, et al. Electron transport in the AlGaAs/InGaAs double-heterostructure pseudomorphic high-electron-mobility transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(10): 1309—1311.
- [4] Das B, Miller D C, Datta S, et al. Evidence for spin splitting in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ heterostructures as $B \rightarrow 0$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(2): 1411—1414.
- [5] Skuras E, Kumar R, Williams R L, et al. Subband dependent mobilities and carrier saturation mechanisms in thin Si doping layers in GaAs in the high density limit [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1991, **6**(6): 535—546.
- [6] Brana A F, Diaz-Paniagua C, Batallan F, et al. Scattering times in AlGaIn/GaN two-dimensional electron gas from magnetoresistance measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(2): 932—937.
- [7] Basu P, Nag B. Estimation of alloy scattering potential in ternaries from the study of two-dimensional electron transport [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**(7): 689—691.

- Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**: 566—573.
- [2] Fewster P F. *X-ray scattering from semiconductors* [M]. London: Imperial College Press, 2000.
- [3] Lam T T. Shear deformation and strain relaxation in HgCdTe on (211) CdZnTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**: 804—808.
- [4] Bartels W J, Nijman W. X-ray double-crystal diffractometry of Ga $_1-x$ Al $_x$ As epitaxial layers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1978, **44**: 518—525.
- [5] Capper Peter. *Properties of narrow gap cadmium based compounds* [M]. England: Short Run Press Ltd, 1994, 399—412 & 41—43.
- [6] Berding M A, Nix W D, Rhiger D R, et al. Critical thickness in the HgCdTe/CdZnTe system [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**: 676—679.
- [7] Nagai H. Structure of vapor-deposited Ga $_x$ Al $_{1-x}$ As crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, **45**: 3789—3794.