

ZnTe/Si(211)与ZnTe/GaAs(211)异质结构的热应变研究

王元樟^{1,2,3}, 庄芹芹^{1,2}, 黄海波^{1,2}, 蔡丽娥^{1,2}

- (1. 厦门理工学院 光电与通信工程学院, 福建 厦门 361024;
2. 福建省光电技术与器件重点实验室(厦门理工学院), 福建 厦门 361024;
3. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;

摘要: 通过理论计算获得 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)异质结构样品室温下的热应变分布与曲率半径, 并采用激光干涉仪测量两个样品室温下的曲率半径。研究发现, 在(211)面上进行异质外延, 两个互相垂直的晶向方向 $[1-1-1]$ 和 $[01-1]$ 的应变分布呈现各向异性, 且沿两个方向上的表面曲率半径亦存在差异。ZnTe/GaAs(211)样品的激光干涉测量结果与理论计算较为吻合, 均为同一数量级的表面曲率半径方向为负的张应变, ZnTe/Si(211)样品的测量结果则存在较大差异。由于 Si 衬底在高温脱氧的过程中产生了表面曲率半径方向为正的塑性形变, 在一定程度上降低了外延 ZnTe 后异质结构的弯曲程度, 减小了热失配应变。

关键词: 热应变; ZnTe; Si; GaAs; 异质结构

中图分类号: O47 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.1221003

Study on thermal strain of ZnTe/Si(211) and ZnTe/GaAs(211) heterostructures

Wang Yuanzhang^{1,2,3}, Zhuang Qinqin^{1,2}, Huang Haibo^{1,2}, Cai Li'e^{1,2}

- (1. School of Opto-electronics and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;
2. Fujian Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;
3. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The distribution of thermal strain and curvature radius of ZnTe/Si (211) and ZnTe/GaAs(211) heterostructure samples were analyzed by theoretical calculation and laser interferometer measurement at room temperature. The results showed that the strain profiles and curvature radius of ZnTe grew on asymmetry(211) surface, are asymmetric along in-plane direction along $[1-1-1]$ and $[01-1]$. The laser interference measurement result of the ZnTe/GaAs (211) sample conformed to the theoretical calculation with the radius of curvature, which are the same order of magnitude and both are in negative direction, indicating the tensile strain. But for the ZnTe/Si (211) sample, the measurement result showed much

收稿日期: 2016-04-24; 修订日期: 2016-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(61307115); 福建省自然科学基金(2012J01025);

中国科学院红外成像材料与器件重点实验室开放课题(IIMDKFJJ-11-04)

作者简介: 王元樟(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事半导体光电材料与器件方面的研究。Email: yzhuang@xmut.edu.cn

difference. The plastic deformation was formed during the high temperature deoxidation process of Si substrate, which produced heterostructure bending with positive radius of curvature. The plastic deformation of Si substrate reduced the bending degree of ZnTe/Si (211) heterostructure, so the thermal mismatch strain was also reduced.

Key words: thermal strain; ZnTe; Si; GaAs; heterostructure

0 引言

第三代红外成像系统对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 焦平面器件的面积与可靠性提出了更高的要求。对此国内外围绕大面积(直径 3 in(1 in=2.54 cm)以上)Si 基与 GaAs 基 HgCdTe 分子束外延技术进行了大量研究^[1-4]。其中 Si 衬底又具有与后继读出 Si 集成电路^[5]热匹配的的优点。为了克服 Si 与 GaAs 衬底与 HgCdTe 的晶格失配造成的位错增殖、表面缺陷密度大等严重影响焦平面器件性能的难题,普遍采用在衬底与外延层之间插入 ZnTe、CdTe 或 ZnCdTe 缓冲层的方式来提高 HgCdTe 外延层的晶体质量。在分子束外延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。一般情况下,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;但是 HgCdTe 的生长温度窗口很窄,需要使用测温精度更高的红外测温仪对 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,以更好地控制生长温度。对于采用 3 in 无 In 衬底架装片的样品,由于 Si 与 GaAs 衬底均为红外透过材料,测温仪受到衬底加热器的热辐射干扰,无法获得材料表面的真实温度,所以需要将已生长缓冲层的复合衬底取出翻面,对衬底背面进行可屏蔽衬底加热器辐射干扰的特殊涂层处理后翻面再装入腔体进行后继 HgCdTe 生长。由于 ZnTe 与 Si、GaAs 衬底的热膨胀系数存在较大差异,而材料生长温度与室温存在 300 °C 的温差,由此产生的热应力应变将导致样品弯曲,诱发位错增殖,影响后继 HgCdTe 材料的外延生长,因此有必要对其热应变进行定量分析研究,优化材料生长条件。文中采用满足一般双轴应力模型边界条件的任意对称面异质结构应变和应力分布的物理模型^[6],计算获得分子束外延生长的 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)

样品室温下的热应变分布与曲率半径。通过激光干涉仪 ZYGO GPI-XP 的裴索光路可得干涉条纹,进行三平面互检法数据处理得到被测平面的各项数据^[7]。通过软件还可读取相互垂直的两个方向上的平面度数据,获得对应的曲率半径。采用 ZYGO GPI-XP 激光干涉仪对样品室温下的曲率半径进行测量,与理论计算的结果展开对比分析与讨论。

1 实验与建模

测试所用的样品采用分子束外延技术制备,衬底分别为厚度为 500 μm 的 3 in (211)Si 抛光片与厚度为 600 μm 的 3 in(211)B 面 GaAs 抛光片,ZnTe 缓冲层生长温度为 320 °C。为了便于评估比较 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)热应变的差异,选取的两个样品的 x 射线双晶衍射曲线半高宽分布在 170"~180"之间,晶体质量相近,ZnTe 层厚度分别为 2.7 μm 与 1.3 μm 。

在实验方案的设计上,为了方便将建模计算的曲率半径与干涉仪测量的结果进行比对,先采用 ZYGO GPI-XP 激光干涉仪对未生长外延材料的 Si 抛光衬底与 GaAs 抛光衬底进行曲率半径测量。在载物台上放置样品时,衬底的主参考面为(01-1),其晶向定为 Y 轴,副参考面为(1-1-1),其晶向定为 X 轴。测量结果如图 1 所示,Si(211)衬底与 GaAs(211)衬底经过抛光

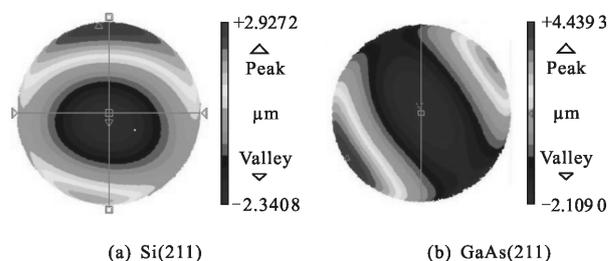


图 1 经过抛光后的衬底表面等高线图
Fig.1 Surface contour maps of polished substrates

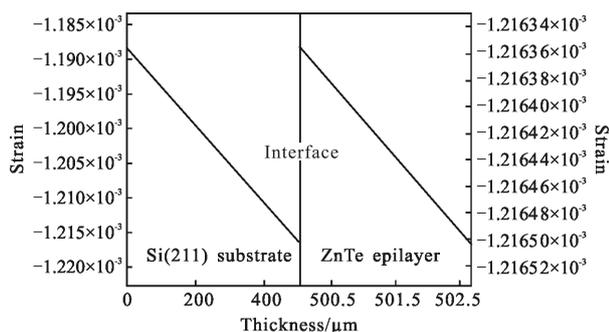
后都具有良好的平面度，通过计算获得相应的曲率半径为： $R_{Si[1-1-1]}=-2.07\times 10^2\text{ m}$ ， $R_{Si[01-1]}=-1.18\times 10^2\text{ m}$ ； $R_{GaAs[1-1-1]}=-1.47\times 10^2\text{ m}$ ， $R_{GaAs[1-1-1]}=-2.99\times 10^2\text{ m}$ 。

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可建立热失配应变和应力分布模型^[6]，并将该模型应用于分子束外延生长的 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)样品。计算所采用的 ZnTe、Si 和 GaAs 的弹性模量和热胀系数取自参考文献[8-10]，Si 和 GaAs 衬底的初始曲率数据取自激光干涉仪的测量结果。

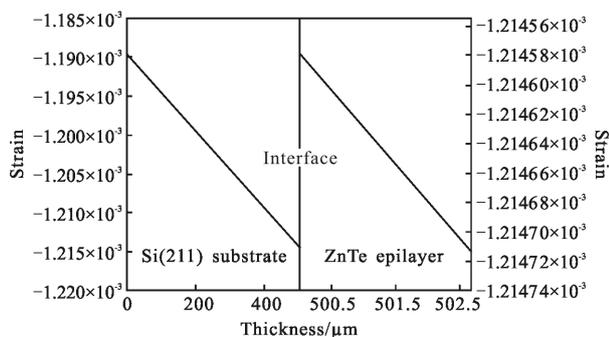
2 结果与讨论

图 2(a)、(b)，图 3(a)、(b)分别为采用上述热失配应变和应力分布模型所得到室温 298 K 时 ZnTe/Si

(211)与 ZnTe/GaAs(211)两个样品在[1-1-1](X轴)和[01-1](Y轴)两个方向上的应变分布。两个样品的理论应变均为负值，属张应变。在外延层和界面处 X 轴方向上的应变略大于 Y 轴方向上的应变；在衬底中 X 轴方向上的应变变化幅度大于沿 Y 轴方向。在外延 ZnTe 晶体质量接近的前提下，Si 基 ZnTe 样品的应变小于 GaAs 基 ZnTe 样品，这主要是前者 ZnTe 外延层的厚度较大所导致的。



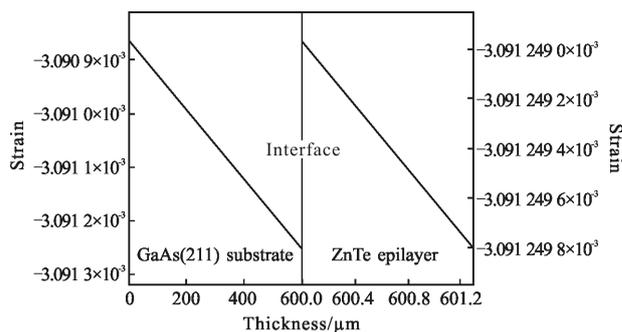
(a) 延[1-1-1]方向
(a) Along [1-1-1]direction



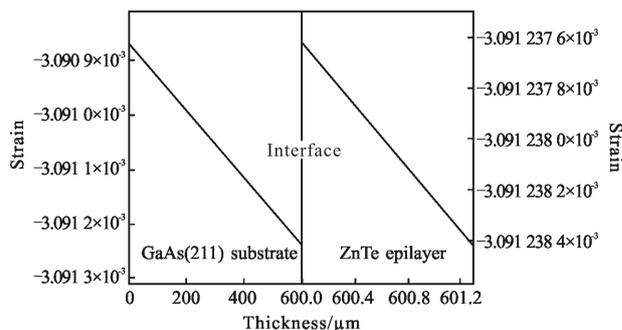
(b) 延[01-1]方向
(b) Along [01-1]direction

图 2 ZnTe/Si(211)异质结构的热应变分布(298 K), Si 衬底厚度为 500 μm, ZnTe 层厚度为 2.7 μm

Fig.2 Thermal strain distribution of ZnTe/ Si(211) heterostructure at 298 K(500 μm Si substrate, 2.7 μm ZnTe layer)



(a) 延[1-1-1]方向
(a) Along [1-1-1]direction



(b) 延[01-1]方向
(b) Along [01-1]direction

图 3 ZnTe/GaAs(211)异质结构的热应变分布(298 K)GaAs 衬底厚度为 600 μm, ZnTe 层厚度为 1.3 μm

Fig.3 Thermal strain distribution of ZnTe/GaAs(211) heterostructure at 298 K(600 μm GaAs substrate, 1.3 μm ZnTe layer)

ZYGO GPI-XP 激光干涉仪测得 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)样品的平面度分别如图 4(a)、(b)所示。由于局部区域曲率较大，超出激光干涉仪的量程，出现平面度缺失区域，无法用平整度等高线来显示。表 1 中的 R_x 与 R_y 为激光干涉仪测量出的两个样品表面曲率， R_x^* 与 R_y^* 为热失配应变和应力分布模型的曲率计算结果。所有的曲率半径都为负值，

对应外延层都处于张应变状态。

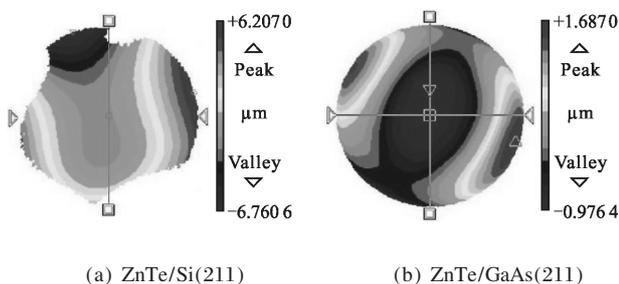


图 4 生长了 ZnTe 的两个异质结构样品的表面等高线图

Fig.4 Surface contour maps of two heterostructure samples

从表 1 中 ZnTe/GaAs(211)的实测曲率半径与理论计算结果来看,二者在同一数量级,并且 Y 轴方向的曲率半径均比 X 轴方向的曲率半径大一倍左右,体现出相同的各向异性。两个样品的实测值均大于理论计算值。图 4(a)的平面度等高线因为 ZnTe/Si(211)样品表面出现异常翘曲,并不是一个完整的圆片,因此由等高线计算出的 Y 轴方向的曲率半径 $R_{ZnTe/Si [01-1]}=-1.45 \times 10^3 \text{ m}$ 并不准确,但在 X 轴方向实测曲率半径和理论计算结果相近。ZnTe/GaAs(211)样品的曲率半径的理论计算值比 ZnTe/Si(211)样品大两个数量级。曲率半径小意味着 ZnTe/Si(211)的形变更为显著,热失配导致的热应力将使得该样品出现弯曲,激光干涉仪对于 X 轴的测量结果与此相印证。ZnTe/Si(211)表面存在异常翘曲的情形,对于后继 HgCdTe 的外延和器件制备存在未知影响。为此对 ZnTe/Si(211)材料的生长过程进行分析。

表 1 ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)两个样品的曲率半径(R_x 与 R_y 为 ZYGO GPI-XP 激光干涉仪测量值, R_x^* 与 R_y^* 为理论计算值)

Tab.1 Radius of curvature of ZnTe/Si(211) and ZnTe/GaAs(211) samples (R_x and R_y were measured by laser interferometer (model: ZYGO GPI-XP), R_x^* and R_y^* were calculated by theoretical model)

Sample	R_x/m	R_y/m	R_x^*/m	R_y^*/m
ZnTe/Si(211)	-2.38	-1450	-1.66	-1.70
ZnTe/GaAs(211)	-285	-657	-134	-253

在 Si(211)衬底上进行异质外延必须先经过高温脱氧将衬底表面吸附的原子级杂质去除,采用

Akitoshi Ishizaka^[11]的特殊 Si 低温表面化学处理方法脱氧温度仍高达 800 °C 左右,而 GaAs(211)衬底的脱氧温度在 600 °C 左右,后继 ZnTe 的生长温度在 300 °C 左右,二者的温差为 500 °C 与 300 °C。为了验证高温脱氧后的衬底是否存在残余热应变,再次采用 ZYGO GPI-XP 激光干涉仪在室温下测量了高温脱氧后的 Si 衬底与 GaAs 衬底的表面平整度,如图 5 所示。获得了相应的曲率半径: $R_{Si [1-1-1]}=2.94 \times 10 \text{ m}$, $R_{Si [01-1]}=2.23 \times 10 \text{ m}$; $R_{GaAs[1-1-1]}=-1.29 \times 10^2 \text{ m}$, $R_{GaAs[1-1-1]}=-3.14 \times 10^2 \text{ m}$ 。对比高温脱氧前后的数据,证实高温脱氧后的 Si 衬底曲率方向改变,衬底中心区隆起,存在着残余热应变,且该应变为压应变,而脱氧后的 GaAs 衬底的表面曲率半径未见明显变化。Si 衬底在温度超过 600 °C 时就可能发生不可逆的塑性形变^[12],室温下对高温脱氧后的 Si 衬底的测试结果证实了塑性形变的存在。产生塑性形变的应力主要来源于 Si 衬底与无 In 衬底架和钼环之间的接触形成的温度梯度产生的热应力,该热应力在 Si 高温脱氧的升温过程和脱氧后降温至 ZnTe 生长温度的降温过程中最为显著。塑性形变会引入滑移位错,造成 Si 衬底的位错增殖。后继 ZnTe 外延是在中心区隆起的弯曲曲面上进行,由于该生长表面的曲率半径为正值,这在一定程度上抵消了 ZnTe/Si(211)异质结构中的张应力,降低了该结构的弯曲程度,在一定程度上减少了热失配造成的失配位错。由于所用分子束外延设备的技术限制, Si 的表面脱氧温度很难进一步降低,塑性形变的产生难以避免,因此基于弹性形变的组合杆平衡条件建立的各向异性热失配应变和应力分布模型并不适用于 ZnTe/Si(211)异质结构。

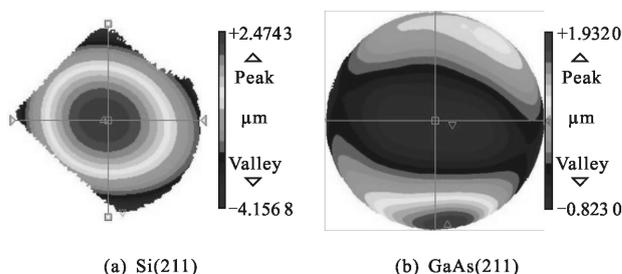


图 5 脱氧处理后的衬底表面等高线图

Fig.5 Contour maps of substrates after deoxidization

3 结论

文中通过物理模型建模进行理论计算,获得了

ZnTe/Si(211)与 ZnTe/GaAs(211)样品室温下的热应变分布与曲率半径, 并采用 ZYGO GPI-XP 激光干涉仪对样品室温下的曲率半径进行了测量。研究发现, 在(211)面上进行异质外延, 两个互相垂直的晶向方向 $[1-1-1]$ 和 $[01-1]$ 的应变分布呈现各向异性, 且沿两个方向上的表面曲率半径也存在差异。该模型的计算结果与 ZnTe/GaAs(211)样品的激光干涉测量结果较为吻合, 与 ZnTe/Si(211)样品的测量结果则存在较大差异, 原因在于 Si 衬底在高温脱氧的过程中产生了塑性形变, 不再适用于建立在弹性形变基础上的理论模型。Si 衬底发生塑性形变后表面曲率方向为正值, 在一定程度上降低了后继 ZnTe 外延结构的弯曲程度, 减小了张应力, 有助于减少 ZnTe 与 Si 衬底的热失配所产生的位错, 有利于进一步减少延伸至后继 HgCdTe 外延层的位错。对于 Si 基与 GaAs 基的 ZnTe 缓冲层, 部分位错会在应力场的作用下发生方向偏转甚至相互交合, 伴随外延层厚度的增加, 延伸到外延层表面的位错数量会出现下降。x 射线双晶衍射曲线半高宽可作为评价外延层晶体质量的手段, 文中选取进行测试的 ZnTe/Si (211)与 ZnTe/GaAs(211)样品晶体质量接近, 但对应的外延层厚度不同, 分别为 $2.7\ \mu\text{m}$ 与 $1.3\ \mu\text{m}$, 意味着 Si 基 ZnTe 外延层界面处的位错密度要高于 GaAs 基 ZnTe。Si 与 ZnTe 的晶格失配较大, 由此产生的失配位错也较 GaAs 基 ZnTe 多, 另外, Si 高温脱氧时产生的滑移位错增殖也会延伸到 ZnTe 外延层, 造成晶体质量下降。虽然在 GaAs 衬底上外延的 ZnTe 位错较少, 后继外延 HgCdTe 的晶体质量更好, 但其制作的器件与 Si 读出电路存在热膨胀系数不匹配的问题, 制约了焦平面器件的面积和像素, 必须另外研发 GaAs 基的读出电路与之匹配, 通用性较差。因此若能通过退火等手段有效控制 Si 衬底塑性形变所产生的位错增殖, 提高 Si 基 HgCdTe 材料的晶体质量, Si 基 HgCdTe 焦平面器件在实际应用方面更占优势。

参考文献:

- [1] Bazovkin V M, Dvoretzky S A, Guzev A A, et al. High operating temperature SWIR p+-n FPA based on MBE-grown HgCdTe/Si (013)[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 76: 72-74.
- [2] Shu Tianyu, Lu Pengqi, Zhang Bingpo, et al. Molecular beam epitaxy and characterizations of PbTe grown on GaAs(211) substrates using CdTe/ZnTe buffers [J]. *J Crystal Growth*, 2015, 420: 17-21.
- [3] Simingalama S, VanMil L B, Chen Yuanping, et al. Development and fabrication of extended short wavelength infrared HgCdTe sensors grown on CdTe/Si substrates by molecular beam epitaxy [J]. *Solid-State Electronics*, 2014, 101: 90-94.
- [4] He Li, Chen Lu, Wu Yan, et al. MBE HgCdTe on Si and GaAs substrates[J]. *J Crystal Growth*, 2007, 301-302: 268-272.
- [5] Chen Guoqiang, Zhang Junling, Wang Pan, et al. Design of digital ROIC for HgCdTe e-APD FPA [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(9): 2798-2804. (in Chinese)
- [6] Wang Yuanzhang, Zhu Wenzhang, Zhang Xiaoying, et al. Strain and stress distribution calculation of HgCdTe/CdTe/Si (211) heterostructure [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(10): 2594-2599. (in Chinese)
- [7] Zhang Haiyan, Guan Jian'an, Zhuang Fulong, et al. Measurement and error analysis of low temperature deformation of infrared focal plane arrays [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(5): 0504001.
- [8] Peter Capper. Properties of Narrow Gap Cadmium based Compounds [M]. England: Short Run Press Ltd, 1994.
- [9] Okada Y, Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K [J]. *J Appl Phys*, 1984, 56(2): 314-320.
- [10] Jordan A S. An evaluation of the thermal and elastic constants affecting GaAs crystal growth [J]. *J Crystal Growth*, 1980, 49(4): 631-642.
- [11] Ishizaka A, Shiraki Y. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE[J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 133(4): 666-671.
- [12] Saringer C, Tkadletz M, Mitterer C. Restrictions of stress measurements using the curvature method by thermally induced plastic deformation of silicon substrates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 274: 68-75.