

HgCdTe 外延薄膜临界厚度的理论分析^{*}

王庆学[†] 杨建荣 魏彦锋

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)
(2005 年 1 月 27 日收到, 2005 年 3 月 28 日收到修改稿)

基于在任意坐标系内应力与应变的关系、晶体弹性理论和位错滑移理论, 研究了生长方向分别为 [111] 和 [211] 晶向 HgCdTe 外延薄膜临界厚度与 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的关系. 结果表明, HgCdTe 外延薄膜临界厚度依赖于 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的变化. 对于厚度为 10 μm , 生长方向为 [111] 晶向的液相外延 HgCdTe 薄膜, 要确保 HgCdTe/CdZnTe 无界面失配位错的前提条件, 是 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的波动必须分别在 $\pm 0.225\%$ 和 $\pm 5\%$ 范围内, 而对于相同厚度, 生长方向为 [211] 晶向的分子束外延 HgCdTe 薄膜, CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的波动范围分别为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 4\%$.

关键词: HgCdTe/CdZnTe, 临界厚度, 位错滑移理论, 失配位错

PACC: 6855, 0340D, 7340L, 7360F

1. 引言

大面积、高质量的 HgCdTe/CdZnTe 外延薄膜是制备高性能红外焦平面器件的最佳材料^[1]. 碲镉汞外延材料的制备方法主要有液相外延 (LPE) 和分子束外延 (MBE). 由于制备工艺和材料本身等因素, HgCdTe 外延材料中不可避免地存在缺陷, 如位错、表面 crosshatch 和 Te 沉淀等, 其中位错是最常见, 也是最主要的一类缺陷, 包括穿越位错和失配位错. HgCdTe 半导体中位错将作为复合中心和散射中心, 直接影响载流子寿命和迁移速率, 从而最终影响器件性能^[2]. 通过提高 CdZnTe 衬底质量, 可以减少和控制 HgCdTe 外延薄膜中的螺旋位错, 而失配位错则与界面晶格失配、外延层的厚度直接相关. 在理论上, 可以通过调节 CdZnTe 衬底中 Zn 组分来减小界面晶格失配, 然而, 由于 Zn 的分凝系数较大, 在工艺上很难精确控制 Zn 组分. 对于外延层的厚度而言, 如果薄膜的厚度超过其临界厚度, HgCdTe/CdZnTe 界面处将引入失配位错以释放薄膜的应变能. 临界厚度是由 Merwe 首先提出的, 它是表征外延薄膜特性的重要参数^[3]. 目前, 用于研究薄膜临界厚度的理论主要基于两方面: 一是能量平衡; 二是位错滑

移. 两个理论不是独立的, 它们具有相容性、一致性, 在实验上都得到了证实. Berding 等^[4]用位错滑移理论研究了 HgCdTe/CdZnTe 外延薄膜的临界厚度, 然而, 他们仅研究了生长方向为 [111] 晶向的 HgCdTe 外延薄膜, 而没给出该薄膜在生长方向为 [211] 晶向上的临界厚度, 同时也忽略了 HgCdTe 晶体的各向异性. 本文运用在任意坐标系内应力与应变的关系、晶体弹性理论和位错滑移理论, 研究了生长方向分别为 [111] 和 [211] 晶向 HgCdTe 外延薄膜的临界厚度与 CdZnTe 衬底中 Zn 组分的关系, 同时, 也分别给出了 HgCdTe/CdZnTe 体系无界面失配位错时 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分所允许的波动范围.

2. 在任意坐标系内应力与应变的关系

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^[5-7]

$$(\sigma_i, \tau_{ij}) = \alpha(\epsilon_i, \gamma_{ij}), \quad (1)$$

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

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 60221502) 资助的课题.

[†] E-mail: qxwangemail@163.com

别为正应变和剪切应变, C 为弹性矩阵, c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为 C 矩阵对应位置的元素. 为分析薄膜的应变状态, 建立 $x'y'z'$ 新的直角坐标系, x' 和 y' 均为平行表面的两个晶轴方向, 而 z' 代表垂直表面的晶向. 经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, 得到在 $x'y'z'$ 坐标系内应力和应变之间的关系为

$$(\sigma'_i, \tau'_{ij}) = C'(\epsilon'_i, \gamma'_{ij}), \quad (2)$$

其中, $C' = T_\sigma C T_\epsilon^{-1}$, 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 C' 矩阵对应位置的元素. (2) 式也可表述为

$$(\epsilon'_i, \gamma'_{ij}) = S'(\sigma'_i, \tau'_{ij}), \quad (3)$$

其中, S' 为弹性柔顺系数, 且 $S' = C'^{-1}$, s'_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为 S' 矩阵对应位置的元素. 根据各向异性材料剪切模量的定义, 剪切模量与弹性柔顺系数的关系为^[8]

$$\mu_{ij} = \frac{1}{s'_{ii}}. \quad (4)$$

μ_{ij} ($i = y', z', x'; j = z', x', y'$) 为各个晶向方向上的剪切模量, 且 s'_{ii} ($i = 4, 5, 6$). 同样, 由各向异性材料 Poisson 比的定义, 则正应力为 x' 方向的 Poisson 比为

$$\nu_{ix} = \frac{s'_{i1}}{s'_{11}}, \quad (5)$$

其中, s'_{ii} ($i = 2, 3$) 为对应位置的弹性柔顺系数. 同理, 可以得到正应力分别为 y' 和 z' 方向上的 Poisson 比.

3. 临界厚度的理论分析

衬底 CdZnTe 晶体的位错密度在 $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 数量级, 假定衬底中的螺旋位错是形成 HgCdTe/CdZnTe 界面失配位错主导因素. 图 1 为 CdZnTe 衬底中螺旋位错沿 $\langle 110 \rangle$ 方向, 在 $\{111\}$ 滑移面上滑移, 而在 HgCdTe/CdZnTe 界面形成失配位错的示意图. 图 1 中 α 为滑移面与表面法线间的夹角, σ 为外延层中由晶格失配所致的弹性应力. 由于 HgCdTe/CdZnTe 为闪锌矿结构, 因此位错滑移方向为 $\langle 110 \rangle$, 而滑移面为 $\{111\}$. 由 Freund^[9] 所提出的计算临界厚度的理论模型可知, 薄膜的临界厚度 h_c 必然满足下列方程:

$$-|\sigma| b_e h_c \sin \alpha = \frac{\mu b_e^2}{4\pi(1-\nu)} \left\{ \ln \left(\frac{2h_c}{b} \right) - \frac{1}{2} \cos 2\alpha - \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right\} + \frac{\mu b_s^2}{4\pi} \ln \left(\frac{2h_c}{b} \right) \quad (6)$$

其中, σ 为外延层中的弹性应力, b_e 和 b_s 分别为 Burgers 矢量中刃位错和螺旋位错组分, μ 和 ν 分别为外延层的剪切模量和 Poisson 比. b_e 和 b_s 与 Burgers 矢量的关系分别为

$$b_e = \pm b \cos \beta, \quad (7a)$$

$$b_s = \pm b \sin \beta, \quad (7b)$$

其中, β 是位错线与 Burgers 矢量间的夹角, b 为位错 Burgers 矢量, 且 $b = a\sqrt{2}/2$, a 为外延层的晶格参数. 对于具有闪锌矿结构的 HgCdTe/CdZnTe 体系, $\beta = 60^\circ$. 对于在任意晶轴方向上的异质外延, 一般可以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

$$\sigma_x, \sigma_y, \tau_{x'y'} = 0, \quad (8a)$$

$$\sigma_z, \tau_{y'z'}, \tau_{z'x'} = 0, \quad (8b)$$

$$\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z, \gamma_{z'x'}, \gamma_{y'z'} = 0, \quad (8c)$$

$$\gamma_{x'y'} = 0. \quad (8d)$$

再根据 (2) 式以及弹性参数, 可得到不同晶格失配下, 外延层中弹性应力 σ . 同时, 又由于 HgCdTe/CdZnTe 位错滑移方向为 $\langle 110 \rangle$, 而滑移面为 $\{111\}$, 因此, 运用 (4) 式可得到在 $\{111\}$ 滑移面内, $\langle 110 \rangle$ 滑移方向上的剪切模量. 同样, 也能得到 $\langle 111 \rangle$ 方向上的 Poisson 比.

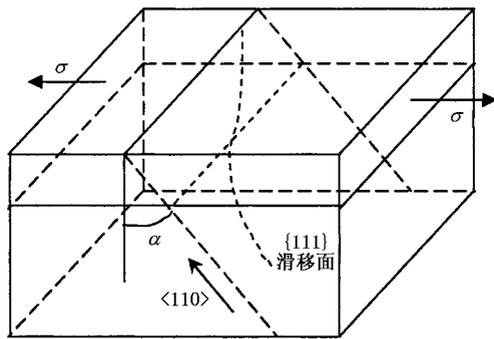


图 1 HgCdTe/CdZnTe 界面失配位错形成示意图

4. 结果与讨论

图 2 给出了位错滑移面与 HgCdTe 外延薄膜表面的交线及弹性应力方向. 对于 LPE-HgCdTe/CdZnTe 薄膜, 生长方向为 $[111]$, 位错滑移面与薄膜

表面的交线见图 2(a)所示,各个滑移面与表面法线的夹角均为 19.4713° ,这与文献[10]中所讨论的 crosshatch 线平行于 110 方向是一致的.在室温下,LPE-Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜的晶格参数与组分的关系为

$$a_{\text{mct}}(x) = 6.46136 + 0.01999x, \quad (9)$$

其中 x 为 Cd 组分.由于 HgCdTe/CdZnTe 是在高温下生长(460 °C左右),所以高温下 HgCdTe 薄膜的晶格参数为

$$a_{\text{mct}}(x, T_{\text{cal}}) = a_{\text{mct}}(x) \left(1 + \int_{300\text{K}}^{T_{\text{cal}}} \alpha_{\text{mct}}(T) dT \right), \quad (10)$$

其中 $\alpha_{\text{mct}}(T)$ 为 HgCdTe 薄膜的热膨胀系数, T_{cal} 是薄膜的生长温度(单位为 K).由于 CdTe 的热膨胀系数和 HgTe 的热膨胀系数非常接近,因此取 CdTe 的热膨胀系数作为 HgCdTe 的热膨胀系数. CdTe 的热膨胀系数取自文献[11]中的数据,并采用多项式拟合出表达式.而 Cd_{1-y}Zn_yTe 的晶格参数与组分和热膨胀系数的关系为^[11]

$$a_{\text{cz}}(y, T_{\text{cal}}) = (6.48135 - 0.37825y) \times \left(1 + \int_{300\text{K}}^{T_{\text{cal}}} \alpha_{\text{cz}}(T) dT \right), \quad (11)$$

其中 $\alpha_{\text{cz}}(T)$ 为 CdZnTe 的热膨胀系数.由于 CdZnTe 晶格参数与组分呈线性关系,在此假定 $\alpha_{\text{cz}}(T)$ 也与组分呈线性关系. ZnTe 的热膨胀系数的数据取自文献[12],同样,采用多项式拟合出表达式.因此,在生长温度下外延层完全匹配于衬底时,外延层的水平应变为

$$\epsilon_{//} = \frac{a_{\text{cz}}(y, T_{\text{cal}}) - a_{\text{mct}}(x, T_{\text{cal}})}{a_{\text{mct}}(x, T_{\text{cal}})}. \quad (12)$$

在计算 HgCdTe 外延层临界厚度时, HgTe, CdTe 和 ZnTe 的弹性参数以及弹性参数与温度的关系均取自文献[4].同时,假定 HgCdTe 和 CdZnTe 的弹性参数与组分均呈线性关系.另外,假定 LPE 生长温度为 465 °C,则 HgCdTe 外延薄膜临界厚度的计算结果见图 3.可见, HgCdTe 外延薄膜的临界厚度依赖于 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 薄膜组分变化,这是因为两者组分变化将引起外延层应变状态的变化.从图 3 也可看到,对于一定厚度、确定组分的 HgCdTe 薄膜,要确保 HgCdTe/CdZnTe 无界面失配位错,则要求 HgCdTe 组分在一个微小的范围内波动.图 4 给出了 Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn_zTe [111] 薄膜临界厚度的等高线,从图中可得到 HgCdTe 组分的波动范围.例如,对于 HgCdTe 外延薄膜厚度分别为 1.2 和 10 μm 时,

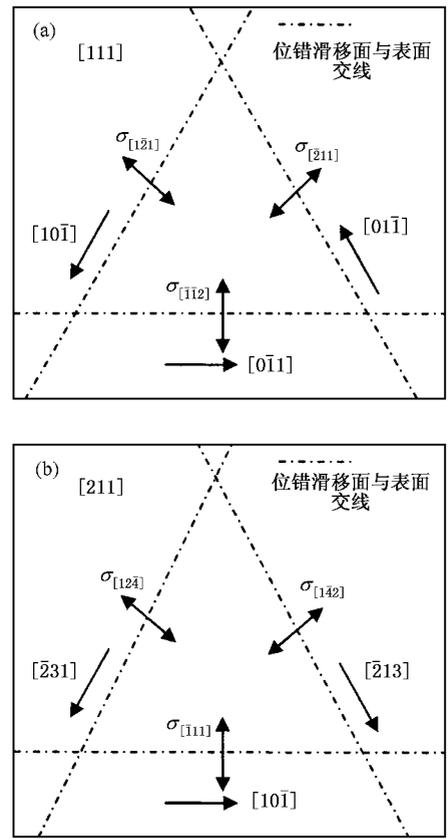


图 2 位错滑移面与 HgCdTe 外延薄膜表面的交线及弹性应力方向 (a) [111] 晶向, (b) [211] 晶向

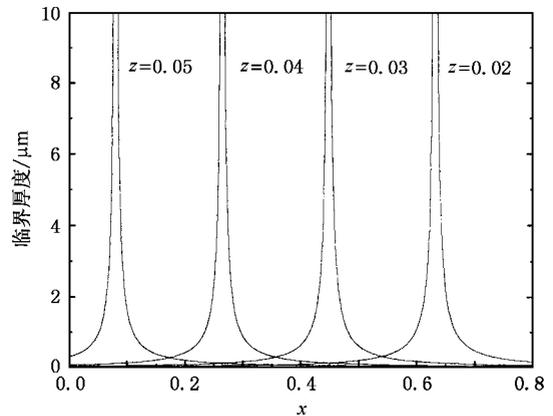


图 3 Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn_zTe [111] 薄膜的临界厚度与薄膜组分的关系

HgCdTe 薄膜的组分波动范围分别为 ± 0.037 , ± 0.02 和 ± 0.005 .因此,要确保 HgCdTe/CdZnTe 界面无失配位错,必须严格控制 HgCdTe 薄膜的组分.同样,对于 HgCdTe 外延薄膜厚度分别为 1.2 和 10 μm 时, HgCdTe/CdZnTe 界面不出现失配位错的条件是衬底 CdZnTe 的组分波动必须分别在 $\pm 1.625\%$, $\pm 0.9\%$

和 $\pm 0.225\%$ 范围内,可见衬底 CdZnTe 的组分波动范围相当小.所以,要使 HgCdTe/CdZnTe 界面无失配位错,也必须准确控制 CdZnTe 的组分.另外,从图 4 中也可看到, CdZnTe 衬底和 HgCdTe 薄膜的组分波动范围与两者的组分 z, x 无关.

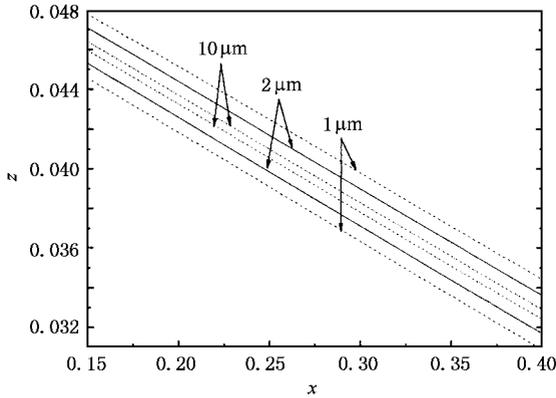


图 4 Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn₂Te [111] 薄膜临界厚度的等高线

对于 MBE-HgCdTe/CdZnTe 薄膜,生长方向为 [211],位错滑移面与薄膜表面的交线见图 2(b)所示.由图可见,在 $\bar{2}13$ 和 $\bar{2}31$ 方向上,滑移面与表面法线的夹角均为 28.125° ,而对于 $10\bar{1}$ 方向,滑移面与表面法线的夹角则为 0° .由文献 [13] 可知,对于 HgCdTe [211] 薄膜, crosshatch 线平行于 $\bar{2}13$ 和 $\bar{2}31$ 方向,且这两个方向比 $10\bar{1}$ 方向更加容易形成失配位错.在 $10\bar{1}$ 方向,由于没有剪切力,因此在该方向形成位错应归因于其他机制.由于制备工艺不同, MBE-HgCdTe [211] 样品的晶格参数与组分关系为 [14]

$$a_{\text{meI}}(x) = 6.46168 + 0.01984x. \quad (13)$$

运用位错滑移理论,计算所得的 HgCdTe [211] 薄膜临界厚度与薄膜组分的关系见图 5. 计算所用的弹性参数也取自文献 [4]. 假定 MBE 的生长温度为 185°C . 同样可看到, HgCdTe 外延薄膜的临界厚度也依赖于 HgCdTe 外延薄膜和 CdZnTe 衬底组分的变化,并且要确保 HgCdTe/CdZnTe 界面无失配位错,也要求薄膜和衬底的组分均在微小的范围内波动. 图 6 为 HgCdTe/CdZnTe [211] 薄膜临界厚度的等高线,从图中可得到 HgCdTe 和 CdZnTe 组分的波动范围. 对于 HgCdTe 外延薄膜厚度分别为 1, 2 和 $10\ \mu\text{m}$ 时, HgCdTe/CdZnTe 界面不出现失配位错的条件是衬底 CdZnTe 的组分波动范围分别为 $\pm 1.475\%$, $\pm 0.8\%$ 和 $\pm 0.2\%$. 而对于相同厚度的 HgCdTe 外延薄膜,

当界面无失配位错时, HgCdTe 薄膜的组分波动范围则分别为 ± 0.029 , ± 0.015 和 ± 0.004 .

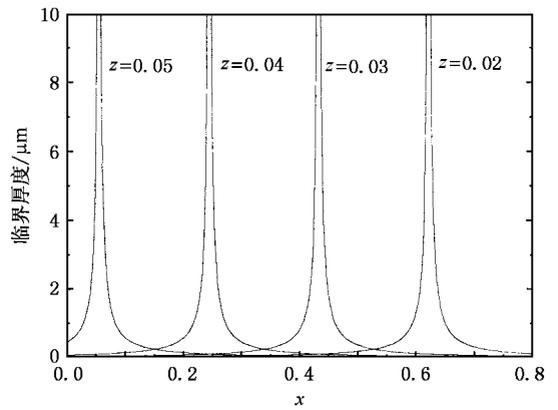


图 5 Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn₂Te [211] 薄膜临界厚度与薄膜组分的关系

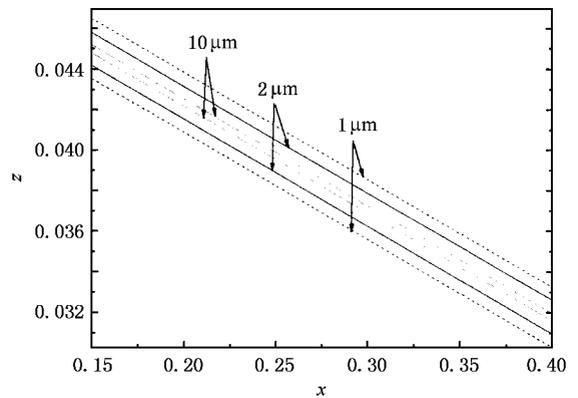


图 6 Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn₂Te [211] 薄膜临界厚度的等高线

在实验中发现,大多数 HgCdTe/CdZnTe 外延样品在界面处均有失配位错,这是因为 HgCdTe 外延薄膜的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 左右,远大于临界厚度所致.根本原因是衬底 CdZnTe 的组分已超出所允许的波动范围.一般的 CdZnTe 单晶是采用 Bridgman 法制备的,由于 Zn 的分凝系数较大,因此 CdZnTe 单晶中 Zn 组分很难准确控制.而根据上述计算结果可知,要使 HgCdTe 外延薄膜的厚度小于其临界厚度,则要求 CdZnTe 的组分波动在一个很小的范围内.另外,在 HgCdTe 薄膜临界厚度的理论计算过程没有考虑组分的互扩散,这对 MBE-HgCdTe 而言,由于生长温度很低,理论计算结果能够准确反映实际情况,而对于 LPE-HgCdTe 理论计算结果与实际情况将有一定的偏离. LPE-HgCdTe 工艺的组分互扩散,在一定程度上将减小 HgCdTe/CdZnTe 界面处的晶格失配,亦即

实际临界厚度将比理论计算结果偏大,同时衬底 CdZnTe 组分所允许的波动范围也将比理论计算结果偏大.但是,由于组分互扩散对晶格失配的影响很小,对于 LPE-HgCdTe,临界厚度的理论计算结果与实际情况的偏差不会很大.

5. 结 论

本文基于任意坐标系内应力与应变的关系、晶体弹性理论和位错滑移理论,研究了生长方向分别为[111]和[211]晶向,HgCdTe 外延薄膜临界厚度与 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的关系.结果表明,HgCdTe 外延薄膜临界厚度依赖

于 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的变化.对于厚度为 $10 \mu\text{m}$,生长方向为[111]晶向的 LPE-HgCdTe 薄膜,要确保 HgCdTe/CdZnTe 无界面失配位错,前提条件是 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的波动必须分别在 $\pm 0.225\%$ 和 $\pm 5\%$ 范围内,而对于相同厚度、生长方向为[211]晶向的 MBE-HgCdTe 薄膜,CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分的波动范围分别为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 4\%$.所以,为生长高质量的 HgCdTe 外延薄膜,必须准确控制 CdZnTe 衬底中 Zn 组分和 HgCdTe 外延层中 Cd 组分.本文的理论分析结果可作为 HgCdTe 外延技术控制失配位错的重要依据.

-
- [1] Chen G B , Lu W , Cai W Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 911 (in Chinese) [陈贵宾、陆 卫、蔡炜颖等 2004 物理学报 **53** 911]
- [2] Johnson S M , Rhiger D R , Rosbeck J P *et al* 1992 *J. Vac. Sci. Technol.* **10** 1499
- [3] People R , Bean J C 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 322
- [4] Berding M A , Nix W D , Rhiger D R *et al* 2000 *J. Electron. Mater.* **29** 676
- [5] Chen G , Liao L J 1992 *Principle of Crystals Physics* (Beijing : Science Press) p208 (in Chinese) [陈 纲、廖理几 1992 晶体物理学基础 (北京 科学出版社) 第 208 页]
- [6] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford : Clarendon Press) p153
- [7] Wooster W A 1973 *Tensors and Group Theory for the Physical Properties of Crystals* (Oxford : Clarendon Press) p84
- [8] Guan Z D , Zhang Z T , Jiao J S 1992 *Physical Properties of Inorganic Materials* (Beijing : Tsinghua University Press) p10 (in Chinese) [关振铎、张中太、焦金生 1992 无机材料物理性能 (北京 清华大学出版社) 第 10 页]
- [9] Freund L B 1987 *J. Appl. Mech.* **54** 553
- [10] Tobin S P , Smith F T J , Norton P W *et al* 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 1189
- [11] Capper P 1994 *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds* (London : Chapman & Hall Press) p403
- [12] Vetilno J F , Mitra S S , Namjshoi K V *et al* 1970 *Phys. Rev. B* **2** 967
- [13] Martinka M , Almeida L A , Benson J D *et al* 2001 *J. Electron. Mater.* **30** 632
- [14] Wang Q X , Yang J R , Sun T *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3726 (in Chinese) [王庆学、杨建荣、孙 涛等 2005 物理学报 **54** 3726]

Theoretical research on critical thickness of HgCdTe epitaxial layers^{*}

Wang Qing-Xue Yang Jian-Rong Wei Yan-Feng

(*Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China*)

(Received 27 January 2005 ; revised manuscript received 28 March 2005)

Abstract

Based on the relationships between stress and strain in an arbitrary coordinate system , the elastic theory of crystal and the dislocation gliding theory , the critical thicknesses of HgCdTe/CdZnTe oriented in the [111] and [211] directions are calculated , and the dependence of the critical thickness of HgCdTe on substrate composition and film composition are studied. The results show that the critical thickness of HgCdTe depends sensitively on substrate composition and film composition. For 10 μm films oriented in the [111] direction prepared by liquid phase epitaxy , the substrate composition and the films composition must match to within $\pm 0.225\%$ and $\pm 5\%$, respectively , to prevent the occurrence of misfit dislocations. In addition , for 10 μm films oriented in the [211] direction prepared by molecular beam epitaxy , the actual ranges of zinc composition and the films composition are $\pm 0.2\%$ and $\pm 4\%$ for the films to remain below the critical thickness , respectively.

Keywords : HgCdTe/CdZnTe , critical thickness , dislocation gliding theory , misfit dislocation

PACC : 6855 , 0340D , 7340L , 7360F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60221502).