

# ICB 方法生长 CdTe 单晶薄膜的研究\*

冯嘉猷 张芳伟 范玉殿 李恒德  
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

**摘要** 用 ICB 外延技术在  $\text{NaCl}(100)$  和  $\text{Si}(111)$  衬底上生长了  $\text{CdTe}$  单晶薄膜。X 光衍射、电子背散射通道及 RHEED 都表明获得了良好的单晶结构及平滑膜面。外延取向关系为  $\text{CdTe}(100)/\text{NaCl}(100)$  和  $\text{CdTe}(111)/\text{Si}(111)$ 。实验发现, 生长温度小于  $230^\circ\text{C}$  时, 外延膜呈闪锌矿(立方)和钎锌矿(六方)的混合相结构。薄膜生长体现出团粒束淀积的规律, 即随着团粒能量的增大,  $\text{CdTe}$  外延膜的结晶质量显著提高。在  $\text{Si}$  衬底上, 外延得到的最好的  $\text{CdTe}$  膜, 其双晶衍射摆动曲线半高宽为  $11$  弧分左右。

PACC: 8115J 6855

## 1 引言

$\text{CdTe}$  单晶薄膜在光电技术及红外探测器件中有着重要的应用<sup>[1]</sup>。以  $\text{CdTe}$  外延膜作为缓冲层, 外延生长高质量的  $\text{HgCdTe}$ , 是研制  $\text{HgCdTe}$  这种重要红外器件的发展方向之一。硅材料由于其对波长至  $14 \mu\text{m}$  的红外辐射的透明性, 以及易于制成大面积高质量的片材, 所以用硅片作为衬底材料外延  $\text{CdTe}$  薄膜的研究是很有意义的。但是, 硅片表面的氧化物难以去除干净, 是影响  $\text{CdTe}$  薄膜结构和结晶质量的主要因素<sup>[2]</sup>。我们曾用离化原子团束 (ICB) 方法在  $\text{GaAs}$  衬底上外延生长了  $\text{CdTe}$  单晶薄膜<sup>[3]</sup>, 在  $\text{Si}$  衬底上淀积了大晶粒、择优取向的  $\text{CdTe}$  多晶薄膜<sup>[4]</sup>。

日本 Takagi<sup>[5]</sup> 等曾报道用 ICB 方法在  $\text{Si}(111)$  衬底上外延  $\text{CdTe}$  薄膜, 从 RHEED 衍射图案上证实它具有原子级的晶粒表面, 但未对其晶体结构和结晶质量等作详细的描述。美国 R.N. Bicknell<sup>[6]</sup> 等用 MBE 方法在  $\text{Si}(111)$  和  $\text{Si}(100)$  衬底上外延, 分别得到  $\text{CdTe}(111)$  和  $\text{CdTe}(100)$  单晶薄膜, 其生长温度为  $330$ — $350^\circ\text{C}$ , 生长速率为  $\sim 5 \text{ \AA/s}$ , X 光衍射摆动曲线半高宽 (FWHM) 分别为  $2.13$  和  $7.25$  弧分。分子束外延是极昂贵的复杂技术, 在近期内并不适于实用。ICB 方法是一种非平衡条件下的真空蒸发和离子束方法相结合的薄膜生长工艺, 与 MBE、MOCVD 和 LAD 等相比较, 它装置结构简单、生长速率高及所需衬底温度低, 因而用 ICB 方法外延  $\text{CdTe}$  红外材料具有实用前景。

本文报道 ICB 方法在  $\text{NaCl}(100)$  和  $\text{Si}(111)$  衬底上生长  $\text{CdTe}(100)$  和  $\text{CdTe}(111)$  单晶薄膜的实验结果, 对  $\text{CdTe}$  薄膜生长及其结构特性作了进一步的研究。

\* 国家自然科学基金和三束材料改性国家重点联合实验室(复旦大学分部)资助项目  
1991 年 9 月 9 日收到本文, 1992 年 11 月 11 日收到修改稿

## 2 实验方法

实验所用 ICB 装置是在 DM-450 型真空镀膜机上改制而成的<sup>[3]</sup>。生长室本底真空度为  $2.66 \times 10^{-4}$  Pa, 工作真空度在  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 左右。源材料是高纯 (5N)CdTe 体单晶, 置于开口直径为 1 mm 的石墨喷射炉中。石墨喷射炉内衬石英坩埚。喷射炉温度在 800°C 左右, 源蒸汽经绝热膨胀凝聚为原子团。原子团在离化区受热电子轰击而离化, 并在衬底负高压的作用下加速和未被离化的中性团粒一起淀积到衬底上。源与衬底的距离保持为 250 mm。衬底固定在 Mo 加热板上。衬底温度  $T_s$ 、加速电压  $V_a$  和离化电流  $I_e$  是控制薄膜生长的主要工艺参数。

实验采用 NaCl 和 Si 单晶作衬底。NaCl 新鲜的解理面具有严格的 [100] 晶向。Si(111) 晶片系大规模集成电路所用。Si 衬底在放入生长室前, 先用溶剂清洗, 然后在浓氢氟酸中浸泡 15 秒, 再用去离子水漂洗干净。

衬底的预热处理是影响薄膜外延生长的重要因素。实验在生长 CdTe 之前, NaCl 衬底先在 300°C 原位处理, 然后降至 250°C 的生长温度。Si 衬底在 850°C 温度下预热处理, 以除去表面的氧化物, 然后在 200—350°C 温度下生长 CdTe 薄膜。考虑到实际应用, 膜厚控制在 5 μm 左右, 生长速率为 30 Å/秒。

用 X 光衍射仪和 JEM 200 CX 电子显微镜分析 CdTe 薄膜的晶体结构和结晶质量。用 UV-2100S 紫外分光光度计, 测定了薄膜在波长 300—400 nm 的 UV 反射。在 KYKY1000B 扫描电镜上, 用张开角很小的电子束定点照射试样, 然后不断改变电子束相对试样入射角(摇摆法), 并检测从试样背反射出来的电子, 以此作为调制显像管亮度的信号, 获得薄膜电子花样通道。

## 3 结果和讨论

### 3.1 NaCl 衬底上外延 CdTe 薄膜

微电子探针分析表明, 在 NaCl 衬底上淀积的 CdTe 薄膜成分中, Cd 和 Te 的原子百分比为 50.50:49.50, 表明单源 ICB 外延制备的 CdTe 薄膜成分基本符合化学当量。

双晶 X 光衍射测定了 CdTe 薄膜的晶体结构和外延取向。结果表明, 在  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ,  $V_a = 0—5\text{kV}$ ,  $I_e = 0—200\text{mA}$  等各种条件下, ICBE 得到的 CdTe 薄膜均为 (100) 取向的单晶结构。即使是没有离化的中性团粒束 ( $V_a = 0\text{kV}$ ,  $I_e = 0\text{mA}$ ), 团粒的喷射能量也使粒子迁移率有所提高, 从而生长成单晶外延层。NaCl 解理面结构完善, 且具有很大的表面能, 这也是有利于 CdTe 膜二维外延生长的决定因素之一。

图 1 是  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ,  $V_a = 4\text{kV}$ ,  $I_e = 150\text{mA}$  条件下, CdTe(100)/Na(100) 样品在扫描电子显微镜中获得的选区电子通道图(见图版 I), 说明 ICBE 在整个 NaCl 衬底上淀积的 CdTe 薄膜都具有单晶结构。由于 NaCl 的晶格常数 (5.63 Å) 和 CdTe (6.48 Å) 失配很大, NaCl 的热膨胀系数 ( $300\text{K}, 38.9 \times 10^{-6}\text{deg}^{-1}$ ) 大于 CdTe( $300\text{K}$ ,

$4.9 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ), 结果使外延层从生长温度降至室温和暴露大气后, 沿薄膜水平方向经受二维的应力, 原子层间距垂直于膜面膨胀而产生裂纹。图 2 是  $T_s = 250^\circ\text{C}$ 、 $V_e = 5\text{kV}$ 、 $I_e = 200\text{mA}$  参数下, CdTe(100)/NaCl(100) 样品的扫描电镜形貌相(见图版 I), 从图中互相垂直且非常平直的应力裂纹可以判断, 薄膜是沿(010)及(001)解理面形成裂纹。

V<sub>e</sub> 5kV, I<sub>e</sub> = 200mA 参数下, CdTe(100)/NaCl(100) 样品的扫描电镜形貌相(见图版 I), 从图中互相垂直且非常平直的应力裂纹可以判断, 薄膜是沿(010)及(001)解理面形成裂纹。

结果说明, ICBE 与其它外延方法一样, 衬底表面结构状况对薄膜生长有决定性的影响。ICBE 在 NaCl 衬底上可以得到结构完善的 CdTe 单晶薄膜, 但容易产生裂纹, 难以进行在 CdTe/NaCl 上生长 MCT 的研究。

### 3.2 Si(111) 衬底上外延 CdTe 薄膜

根据 CdTe 能带结构和光学性质的关系, 测定了若干组不同工艺参数的 UV 谱, 得到了生长温度  $T_s$  和外延层相结构的实验规律。图 3 是在相同衬底负高压( $V_e = 4\text{kV}$ ), 不同外延温度下生长的 CdTe 薄膜的 UV 反射谱。由图可见, 当  $T_s$  在  $250^\circ\text{C}$  和  $350^\circ\text{C}$  之间, UV 反射谱显示了  $E_1$  和  $E_1 + \Delta_1$  两个峰, 峰位分别在 376 和 320 nm, 相应的光子能量为 3.30 和 3.87 eV, 说明外延薄膜的结构为稳定的闪锌矿结构<sup>[7]</sup>。当  $T_s$  为  $200^\circ\text{C}$ , CdTe/Si 样品的 UV 反射谱的  $E_1$  和  $E_1 + \Delta_1$  峰发生分裂, 峰位向可见辐射方向漂移至 380 和 322 nm。此外, 在波长约 350 nm 和 305 nm 处, 还可观察到两个反射峰, 说明薄膜在低温下生长发生堆垛层错, 产生了立方相和六方相的混合结构。CuK $\alpha$  辐射的 X 光衍射谱也表明, 生长温度小于  $230^\circ\text{C}$  的薄膜样品的 CdTe(111) 衍射峰的两边, 在  $2\theta = 21.57^\circ$  和  $25.75^\circ$  处, 出现两个弱衍射峰。定性相分析排除存在碲、镉及其氧化物和其它杂质化合物的可能性, 只能说明形成了 CdTe 的六方相结构。混合相的原子堆垛序列由立方密排的  $ABC/ABC \cdots \cdots$ , 变成为  $ABCACBABCACB/ \cdots \cdots$ 。对此物理现象尚无准确的解释, 我们倾向于认为, 这与薄膜沉积时, CdTe 分子中 Cd/Te<sub>2</sub> 的蒸汽压比率有关, 结论有待于更专门的研究。实验表明, ICB 方法在  $250^\circ\text{C}$  就能在 Si(111) 衬底上生长得到立方相的 CdTe 薄膜, 而分子束外延的生长温度一般为  $330\text{--}350^\circ\text{C}$  左右<sup>[2]</sup>。

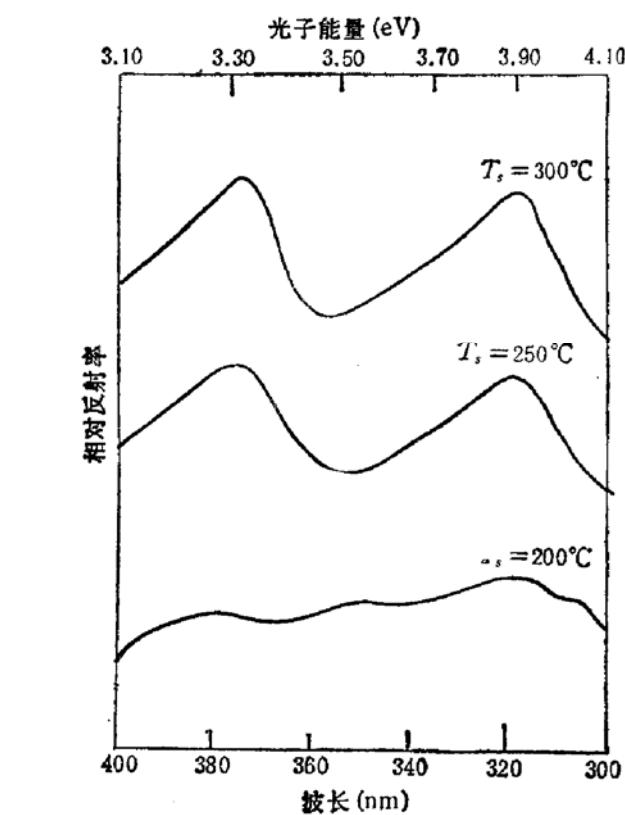


图 3 CdTe(111)/Si(111) 样品的 UV 反射谱

射谱显示了  $E_1$  和  $E_1 + \Delta_1$  两个峰, 峰位分别在 376 和 320 nm, 相应的光子能量为 3.30 和 3.87 eV, 说明外延薄膜的结构为稳定的闪锌矿结构<sup>[7]</sup>。当  $T_s$  为  $200^\circ\text{C}$ , CdTe/Si 样品的 UV 反射谱的  $E_1$  和  $E_1 + \Delta_1$  峰发生分裂, 峰位向可见辐射方向漂移至 380 和 322 nm。此外, 在波长约 350 nm 和 305 nm 处, 还可观察到两个反射峰, 说明薄膜在低温下生长发生堆垛层错, 产生了立方相和六方相的混合结构。CuK $\alpha$  辐射的 X 光衍射谱也表明, 生长温度小于  $230^\circ\text{C}$  的薄膜样品的 CdTe(111) 衍射峰的两边, 在  $2\theta = 21.57^\circ$  和  $25.75^\circ$  处, 出现两个弱衍射峰。定性相分析排除存在碲、镉及其氧化物和其它杂质化合物的可能性, 只能说明形成了 CdTe 的六方相结构。混合相的原子堆垛序列由立方密排的  $ABC/ABC \cdots \cdots$ , 变成为  $ABCACBABCACB/ \cdots \cdots$ 。对此物理现象尚无准确的解释, 我们倾向于认为, 这与薄膜沉积时, CdTe 分子中 Cd/Te<sub>2</sub> 的蒸汽压比率有关, 结论有待于更专门的研究。实验表明, ICB 方法在  $250^\circ\text{C}$  就能在 Si(111) 衬底上生长得到立方相的 CdTe 薄膜, 而分子束外延的生长温度一般为  $330\text{--}350^\circ\text{C}$  左右<sup>[2]</sup>。

图 4(见图版 I) 列出的一组照片是相同生长温度( $T_s = 250^\circ\text{C}$ ), 不同 ICB 工艺参数的 CdTe 外延层的 RHEED 结果。由图 4 可见, 当以中性团束沉积时( $I_e = 0\text{mA}$ 、 $V_e = 0\text{kV}$ ), RHEED 图像呈织构环斑(图 4(a)), 说明外延层是多晶结构。当原子团束被离化( $I_e = 200\text{mA}$ ), 并在电场作用下加速, 随着团束能量的增加, 便得到了单晶 CdTe 外延膜。图 4(b) 是 2 kV 负高压下生长的外延膜结构, 点状的衍射图像反映了一个原子

级粗糙的表面,同时还存在着多晶相。当负高压为 4 kV 时, CdTe 外延层的衍射图像为二维生长的线状结构(见图 4(c)),反映了一个原子级平整的表面。在观察 RHEED 图像时,样品每旋转 60° 角,衍射图形就重复一次,表明 CdTe 表面的倒易晶格具有三次对称轴,即得到的 CdTe 薄膜呈(111)取向。

为了定量表示 CdTe 外延薄膜的结晶性能,通过 X 光衍射仪  $\theta$ - $2\theta$  联动扫描和定点计数,测出 CdTe(111) 衍射峰的摆动曲线,摆动曲线半高宽  $\Delta\theta_{1/2}(111)$  反映外延薄膜的质量。图 5 表示  $\Delta\theta_{1/2}(111)$  与加速电压  $V_a$  的关系曲线。由图可见,在相同生长温度和离化电流下,随着加速电压的增加,外延薄膜的  $\Delta\theta_{1/2}(111)$  趋于减小。当  $V_a = 4$  kV 时,  $\Delta\theta_{1/2}(111)$  值达到最小值。对此组样品作了 X 光双晶衍射分析,其最佳的双晶衍射摆动曲线半高宽(FWHM)值在 11 弧分左右。结果表明,离化原子团所携带的能量为几千电子伏,如果每个团粒所含原子有几百至上千个,则平均每个原子可获得的能量在几 eV 至几十 eV 的范围,这个能量范围适合于薄膜外延生长。而且这样形成的团粒具有松散的结合,当它在衬底表面撞裂时,它的能量可有效地转化为原子在水平方向的迁移能和扩散能,同时避免了离子轰击损伤,所以 ICB 方法是一种能在低衬底温度下进行薄膜外延的沉积方法。

本文在 Si(111) 衬底上外延 CdTe(111) 单晶薄膜的质量与 MBE 的结果相比<sup>[1]</sup>尚有一定差距,主要原因是系统本底真空度低。众所周知, Si 与 CdTe 晶格失配(19%)和热膨胀系数相差都很大。这两种材料进行异质外延是困难的,而 Si 衬底表面的氧化膜又给外延 CdTe 薄膜增加了难度。对此,在外延前 Si 衬底表面预先要经高温处理,以清除表面的氧化物。Yawcheng Lo 等人认为<sup>[2]</sup>,预热处理温度低于 1000°C 时, MBE 方法在 Si 衬底上只能外延得到 CdTe 多晶薄膜。本文采用 ICB 方法,使载能离化原子团束轰击衬底兼有溅射清洗的作用,所以 Si 衬底经 850°C 预热处理也能生长得到 CdTe 单晶薄膜。提高预热处理温度,由于残余气体本身的污染作用,实验结果并不理想,需要提高系统真空度加以改进。

## 4 结论

ICB 技术在 NaCl(100) 和 Si(111) 衬底上外延得到了 CdTe(100) 和 CdTe(111) 单晶薄膜。当生长温度小于 230°C 时,外延膜呈闪锌矿和钎锌矿的混合相结构。薄膜生长呈现团粒束沉积的规律,即随着团粒能量的增大,CdTe 外延膜的结晶质量显著改善。

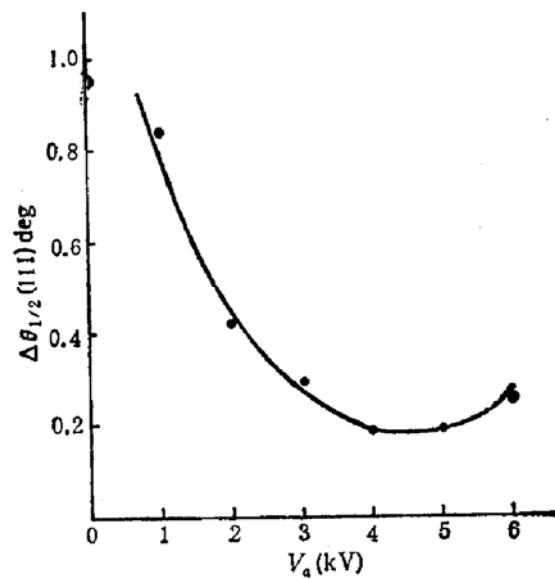


图 5 离化团束能量对 CdTe 薄膜结晶性能的影响  
( $T_s = 250^\circ\text{C}$ ,  $I_s = 200\text{mA}$ )

ICB 方法是一种较为简单实用的外延技术,在电子功能器件研究中有着潜在的应用前景.

在 Si(111) 衬底上得到最好的 CdTe 外延薄膜, 其双晶衍射摆动曲线半高宽为 11 弧分.

### 参 考 文 献

- [1] K. Zanio Cadmium telluride, in P. K. willardson and A. C. Beer (eds), Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York: 1978, Vol. 13.
- [2] Yawcheng Lo, R. N. Bicknell, T. H. Myers and J. F. Schetzina, J. Appl. Phys., 1983, 54(7): 4238—4242.
- [3] 冯嘉猷, 汤海鹏, 朱洪林, 范玉殿, 李恒德, 半导体学报, 1991, 5: 294.
- [4] 冯嘉猷, 和志刚, 范玉殿, 李恒德, 真空科学与技术, 1988, 2: 85.
- [5] Toshinori Takagi, Hiroshi Takaoka and Youichi kurirama, Thin Solid Films, 1985, 126: 149—154.
- [6] R. N. Bicknell, T. H. Myers and J. F. Schetzina, J. Vac. Sci. Technol., 1984, A2(2): 423—426.
- [7] J. T. Cheung and T. Magee, J. Vac. Sci. Technol., 1983, A(1):1604.

## Study of Monocrystalline CdTe Films Grown by ICB Epitaxy

Feng Jiayou, Zhang Fangwei, Fan Yudian and Li Hengde

(Material Science And Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Epitaxial films of CdTe were grown on NaCl(100) and Si(111) substrates by Ionized Cluster Beam epitaxy. X-ray diffraction, electron channelling patterns and RHEED analyses indicated that good monocrystallinity and surface flatness have been achieved. The epitaxial orientation relationships are CdTe (100)//NaCl(100) and CdTe(111)//Si(111). It was found that, when substrate temperatures were lower than 230°C, the structure of epitaxial films was a mixed cubic-hexagonal phase. The quality of the CdTe epilayer improved significantly with the increase of the kinetic energy of the CdTe clusters. The best CdTe epilayer grown on Si substrates exhibited a CdTe(111) DCRC having the FWHM of 11 arcmin.

**PACC:** 8115J 6855