

ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ ГЕРМАНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ КРТ

А.Л. Сизов, инженер-технолог 2 кат., И.Д. Бурлаков, заместитель
генерального директора по инновациям и науке, Н.И. Яковлева, заместитель
начальника научно-исследовательского центра, Е.Д. Коротаев, инженер-
электроник 1 кат., А.Е. Мирофьянченко, инженер-технолог 2 кат.

ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия

e-mail: rinsarz@gmail.com

Разработана технология подготовки германиевых подложек с ориентацией (211) для гетероэпитаксии твердых растворов теллуридов кадмия–ртути (КРТ) на основе комбинации различных методов обработки, включая полировку, травление и отмывку. Результаты исследования полученных образцов свидетельствуют о высоком качестве подготовки поверхности, обеспечивающем в дальнейшем получение гетероэпитаксиальных слоев КРТ с необходимыми структурными характеристиками.

Ключевые слова: КРТ, германий, подложка, молекулярно-лучевая эпитаксия, гетероэпитаксиальные структуры, морфология поверхности, структурные свойства.

Введение

Наиболее перспективным исходным материалом для промышленного производства матричных фотоприемных устройств в инфракрасной области спектра являются гетероэпитаксиальные структуры твердого раствора кадмий–ртуть–теллур (ГЭС КРТ), выращиваемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на оптически прозрачных подложках [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к подложкам и обеспечивающими пригодность подложки для выращивания структурно-совершенных эпитаксиальных слоев КРТ, являются: высокое структурное совершенство, атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра (наноповерхность), заданные геометрические параметры, хорошая морфология и плоскостность рабочей поверхности, высокое оптическое пропускание в определенном спектральном диапазоне, электрофизические параметры. Основной подложкой для выращивания гетероструктур КРТ является твердый раствор теллуридов кадмия–цинка (КЦТ), так как он химически и кристаллически совместим с КРТ [2]. Однако из-за ряда недостатков, таких, как неоднородность состава, слабая воспроизводимость в распределении примесей, хрупкость и высокая стоимость, взамен КЦТ используют альтернативные подложки, в частности, Si, GaAs, Ge и InSb [3, 4]. Среди перечисленных материалов подложек для ГЭС КРТ следует выделить германий, так как он позволяет использовать подложки большого диаметра, обладает механической прочностью и гомогенностью. Предэпитаксиальная подготовка поверхности германия гораздо проще, чем у кремния, в связи с меньшей стабильностью оксидов.

Целью настоящей работы явилась отработка технологии получения пригодных для гетеро-

эпитаксии КРТ полированных германиевых подложек.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали монокристаллический германий высокого структурного совершенства, выращенный по методу Чохральского в ОАО «Германий». Слиток изготавливали в соответствии с требованиями ГОСТ 16153–80. После выращивания проводили предварительную обточку слитка для придания ему цилиндрической формы.

Ориентацию поверхности германиевых пластин, предназначенных для эпитаксиального выращивания, задавали, исходя из качества получаемых методом МЛЭ слоев КРТ. В настоящее время установлено, что наиболее подходящей является плоскость ориентации (211) [5]. Преимущество именно этой плоскости мотивируется достигнутым качеством структур [6] и характеристиками приборов [7]. В соответствии с заданной кристаллографической плоскостью (211) проводили и ориентирование слитка, и резку, и выполнение фаски, а также базового и дополнительного срезов с помощью процесса проволоочной резки, обеспечивающей минимальный нарушенный слой, не превышающий 100 мкм. Изготовленные пластины Ge диаметром 76 мм, толщиной 600 ± 20 мкм и ориентацией поверхности $(211) \pm 0,5^\circ$ имеют прогиб менее 6 мкм на длине 76 мм.

При отработке технологии получения пригодных для гетероэпитаксии КРТ полированных германиевых подложек, а также непосредственно перед эпитаксиальным выращиванием свойства поверхности и приповерхностных слоев исследовали и контролировали методами визуального контроля, лазерного анализа поверхности, дифрактометрии высокого разрешения, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Исследования структурных свойств полученного германия выполняли на дифрактометре «Discover D8» (фирма «Bruker-AXS») в высоком разрешении на длине волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ в диапазоне сканирования $\pm 0.1^\circ$ от брегговского положения для отражения (311) с шагом сканирования 0.0005° . Для монохроматизации пучка использовали четырехкратный монохроматор Бартеля (два двукратных отражения $\text{Ge}(220)$), полностью убирающий $K_{\alpha 2}$ -линию. Величина дисперсии длины волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ составила $\Delta\lambda/\lambda = 5.5 \cdot 10^{-5}$. Оценку финишной подготовки поверхности проводили на оптическом анализаторе поверхности «Candela CS10R» фирмы «KLA-Tenkor» и атомно-силовом микроскопе «Ntegra Maximus» фирмы «NT-MDT».

Результаты и их обсуждение

Одно из основных требований к германиевым подложкам для гетероэпитаксии – атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра (наноповерхность). Для получения полированной пластины проводили операции шлифовки и полировки, отмычки и травления. Ключевой операцией технологического передела стала химико-механическая полировка (ХМП). Полированная поверхность после ХМП должна быть высокосовершенной в геометрическом, структурном и химическом отношении, то есть она должна иметь молекулярно-гладкий рельеф, зеркально гладкой без вуали, остатков твердых частиц, ямок травления, должны отсутствовать микроцарапины (риски, ласины). Нарушенный механической обработкой слой должен отсутствовать.

Чтобы поверхность подложки отвечала всем необходимым требованиям, перед процессом эпитаксии ее подвергали очистке, химической

обработке и стабилизации в органических растворителях с последующей промывкой в особо чистой деионизированной воде. Эта операция позволяет избавиться от продуктов завершённых последовательных технологических операций.

Химической обработке подвергали поверхности пластин $\text{Ge}(111)$ и (211) диаметром 76 мм. Химическая обработка состояла из трех этапов: химико-механическая полировка, обработка снятых пластин на специальных установках с применением обезжиривающих, травящих растворов, ультразвуковой отмычки и сушки.

Химико-механическое полирование выполняли суспензией на основе нанодетонационных алмазов (НДА) с последующей отмычкой и химической обработкой. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) после финишной ХМП с применением НДА микротрещины, микро- и наноцарапины не образуются, а шероховатость R_q в зависимости от технологических режимов составляет 0.3–0.6 нм, что хорошо согласуется с данными рентгеновской рефлектометрии в схеме $2\theta-\theta$ низкого разрешения, дающими значение среднеквадратичной шероховатости 0.6 ± 0.2 нм. Данные ПЭМ свидетельствуют об отсутствии дислокаций обработки.

Первую стадию химической очистки германиевой подложки проводили в изопропиловом спирте при температуре 82°C ; вторую стадию – обработкой в растворе фтороводородной и серной кислот, взятых в определенном соотношении [5, 8]. Процесс вели при комнатной температуре при непрерывном перемешивании. На рис.1 показано изменение качества поверхности после проведения процесса отмычки в органических растворителях.

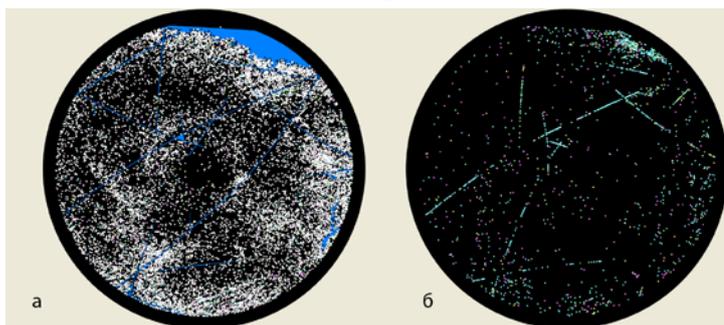


Рис. 1. Изображение поверхности германиевой пластины, полученное с помощью сканирующего лазерного анализатора, до очистки (а) и после очистки (б).

Травление подложек из Ge осуществляли при комнатной температуре в двух растворах:

- смеси фтороводородной кислоты и пероксида водорода (травитель № 1),
- смеси азотной, фтороводородной и уксусной кислот (травитель № 2).

Длительность травления зависит от используемых компонентов и их концентрации. После травления пластину промывали водой и высу-

шивали. Следует отметить, что скорость травления не одинакова во времени – в начале процесса она высока, так как нарушенный поверхностный слой материала травится быстрее, а затем она замедляется и становится постоянной величиной.

Исследование с помощью дифференциально-интерференционной микроскопии Номарского на оптическом микроскопе «Nikon

AZ-100» позволило определить качество поверхности, визуально оценивая количество дефектов и ямок травления [8]. На рис. 2 приведены результаты травления германиевых подложек в полирующем травителе № 1. Оче-

видно существенное улучшение состояния поверхности (рис. 2б) по отношению к первоначальному состоянию (рис. 2а), что свидетельствует о правильном выборе травителя, времени и условий травления.

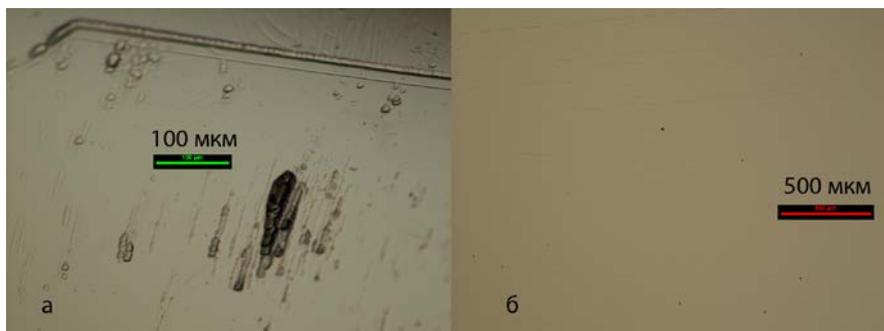


Рис. 2. Результаты травления германиевых подложек в полирующем травителе: а – образец до обработки; б – образец после обработки.

Проведена обработка процесса селективного травления пластин Ge. Установлено, что характер селективного травления определяется не только свойствами поверхности, но и температурой: с ростом температуры селективность травителя оказывает меньшее влияние на качество образца. Поэтому для выявления картины дефектов поверхности желательно работать в холодных растворах. Если на поверхности пластины имеются дефекты, например,

выходы дислокаций, то в этих местах за счет повышения энергии решетки барьер реакции снижен по сравнению с ненарушенной поверхностью, и происходит локальное увеличение скорости травления. На рис. 3 приведены результаты травления германиевых подложек в селективном травителе № 2: после обработки пластины в месте выхода дислокации наблюдается возникновение ямок травления (рис. 3б).

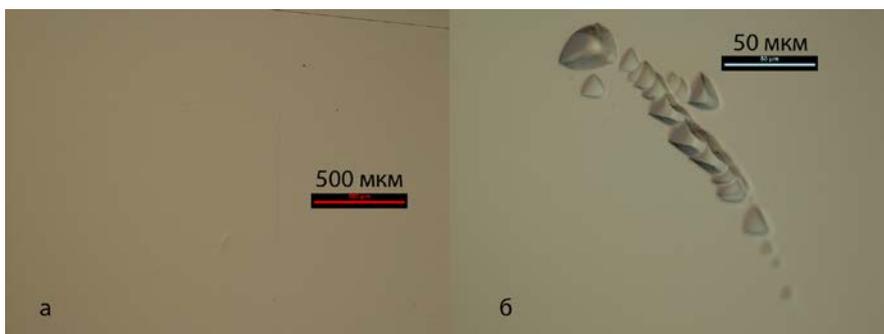


Рис. 3. Результаты травления германиевых подложек в селективном травителе: а – образец до обработки № б – образец после обработки.

При предэпитаксиальной подготовке германиевых подложек особое внимание мы обращали на наиболее важную операцию – удаление оксидов германия GeO_x . Сразу после контакта пластины с атмосферой на ее поверхности образуется оксидный слой, состоящий из стабильного монооксида GeO и растворимого в воде GeO_2 , который принципиально можно удалить травлением в растворах хлороводородной или фтороводородной кислот различной концентрации. По сравнению с подготовкой пластин из Si удаление оксидов с поверхности германия проводится гораздо легче в связи с их меньшей стабильностью [1, 9]. Однако эксперименты с данными растворами не подтвердили полное отсутствие оксидов германия на поверхности подложек. Заметим, что изучение процессов дезоксидирования проводили с

помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке «Microlab МК II» фирмы «VG Scientific».

Для снятия пленки оксида применяли метод ионного травления полупроводниковой германиевой подложки, сопровождаемый последовательным пошаговым удалением оксидов с поверхности в смеси фтористоводородной кислоты и перекиси водорода (2:1), смеси азотной и уксусной кислот (1:1) и последующим хранением в атмосфере газообразного N_2 для защиты поверхности от повторного оксидирования. На спектрограмме подложки после обработки пики, отвечающие GeO_x , отсутствуют.

Карту распределения полуширины кривой дифракционного отражения (КДО) измеряли на дифрактометре «Discover D8» в точках с координатами, формирующими сетку на площади пластины (рис.4).

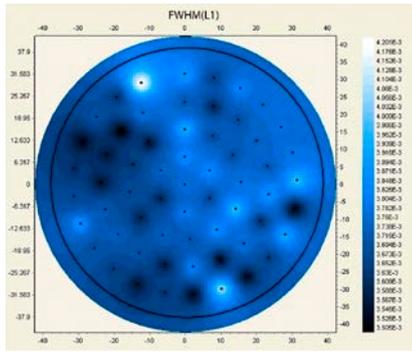


Рис. 4. Распределение КДО по поверхности германиевой пластины с ориентацией (211).

Отражение (311) выбрано с целью уменьшения вклада дисперсионного уширения. Оно слабо асимметрично (угол между направлениями (211) и (311) составляет 10°) и не дает значимого увеличения площади засветки поверхности исследуемой пластины. Кривые качания содержат только один пик, что свидетельствует об отсутствии разориентированных областей (блоков). Усредненное значение полуширины КДО по измеренным точкам на поверхности пластины составило (0.00371 ± 0.00043) , при этом разброс значений меньше шага измерений, что свидетельствует об однородности кристаллической структуры слитка.

Разориентация поверхности от кристаллографического направления (211) составила $(0.598 \pm 0.001)^\circ$. Экспериментально отработанное селективное дислокационное травление для ориентации поверхности германия (211) позволило определить плотность дислокаций, равную менее 50 см^{-2} . Оценка финишной подготовки поверхности после ХМП и соответствующих отмывок показала высокое качество наноповушки пластины (рис. 5, 6).

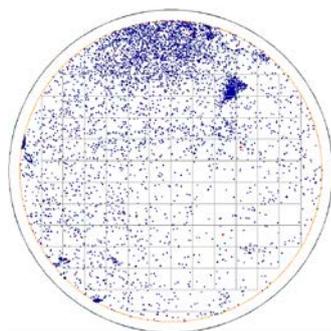


Рис. 5. Карта дефектов на поверхности пластины Ge.

На рис. 5 представлена карта дефектов поверхности пластины Ge: количество дефектов в центре пластины – менее 20 шт/см^2 , полученная с помощью сканирующего анализатора «Candela CS10R».

Рельеф поверхности определяли с помощью метода атомно-силовой микроскопии на приборе «Ntegra Maximus». Трехмерное изображение поверхности Ge размером $800 \times 800 \text{ нм}$ и профиль поверхности на участке шириной 20 мкм показаны на рис. 6. Шероховатость поверхности оценивали по среднеквадратичному отклонению: она составила $0.3\text{--}0.6 \text{ мкм}$.

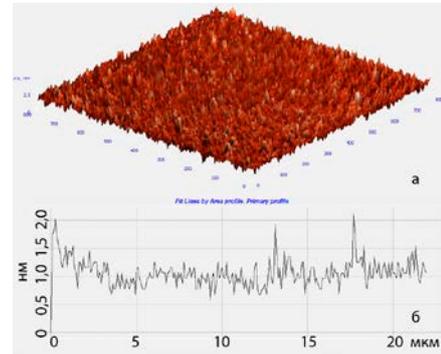


Рис. 6. Трехмерное изображение (а) и профилограмма (б) поверхности германиевой подложки, полученные методом АСМ.

Для обеспечения высокой квантовой эффективности подложка, на которой выращивается эпитаксиальный слой КРТ, должна иметь высокое пропускание в рабочих спектральных диапазонах $3\text{--}5$ и $8\text{--}12 \text{ мкм}$ ИК-области спектра. В соответствии с существующими требованиями коэффициент пропускания в этих диапазонах должен быть не менее 40% . Измерения оптического пропускания германиевой подложки проводили на ИК-Фурье-спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker» с использованием приставки для измерения абсолютного значения коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел $500\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$.

Длина волны пересчитывали из значений волновых чисел по формуле $\lambda = 10^4/\nu$, где λ – длина волны в мкм, а ν – волновое число в см^{-1} . Коэффициент пропускания в спектральной области $8\text{--}12 \text{ мкм}$ превысил 45% .

Выводы

Отработаны процессы получения слабо-дислокационных монокристаллических полированных пластины германия с ориентацией (211). После обработки пластины обладают наноповушкой и характеризуются высокими геометрическими и структурными характеристиками. Комплексное исследование оптических и морфологических свойств полированных пластины германия показывает их пригодность для гетероэпитаксии структур КРТ, используемых в современной фотэлектронике.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Henini M., Razeghi M. Ed. Handbook of Infrared Detection Technologies. – Oxford: Elsevier Science, 2002. P. 318–320.
2. Dhanaraj G., Вурappa K., Prasad V., Dudley M. Handbook of Crystal Growth. – NY: Springer, 2010. 1102 p.
3. Варавин В.С., Гутаковский А.К., Дворецкий С.А., Карташев В.А., Латышев А.В., Михайлов Н.Н., Придачин Д.Н., Ремесник В.Г., Рыхлицкий С.В., Сабина И.В., Сидоров Ю.Г., Титов В.П., Швец В.А., Якушев М.В., Асеев А.Л. Состояние и перспективы молекулярно-лучевой эпитаксии $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Прикладная физика. 2002. № 6. С. 25–41.
4. Vilela M.F., Buell A.A., Newton M.D., Venzor G.M., Childs A.C., Peterson J.M., Franklin J.J., Bornfreund R.E., Radford W.A., Johnson S.M. Control and growth of middle wave infrared (MWIR) $Hg_{1-x}Cd_xTe$ on Si by molecular beam epitaxy // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. № 6. P. 898–904.
5. Zanatta J.P., Ferret P., Theret G., Million A., Wolny M., Chamonal J.P., Destefanis G. Heteroepitaxy of $HgCdTe$ (211)B on Ge substrates by molecular beam epitaxy for infrared detectors // J. Electron. Mater. 1998. V. 27. № 6. P. 542–545.
6. Tribolet P., Blondel S., Costa P., Combette A., Vial L., Destefanis G., Ballet P., Zanatta J.P., Gravrand O., Largeton C., Chamonal J.P., Million A. MWIR focal planes arrays made with $HgCdTe$ grown by MBE on germanium substrates // Proc. SPIE. 2006. V. 6206. [6206-82]. doi:10.1117/12.669120.
7. Zanatta J.P., Badano G., Ballet P., Largeton C., Baylet J., Gravrand O., Rothman J., Castelein P., Chamonal J.P., Million A., Destefanis G., Mibord S., Brochier E., Costa P. Molecular beam epitaxy growth of $HgCdTe$ on Ge for third-generation infrared detectors // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. № 6. P. 1231–1236.
8. Zanatta J.P., Duvaut P., Ferret P., Million A., Destefanis G., Rambaud P., Vannuffel C. Growth of $HgCdTe$ and $CdTe(331)B$ on germanium substrate by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2984–2996.
9. Якушев М.В., Брунев Д.В., Варавин В.С., Васильев В.В., Дворецкий С.А., Марчишин И.В., Предеин А.В., Сабина И.В., Сидоров Ю.Г., Сорочкин А.В. Гетероструктуры $HgCdTe$ на подложках $Si(310)$ для инфракрасных фотоприемников средневолнового спектрального диапазона // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 396–402.

INVESTIGATION OF Ge SUBSTRATES FOR MCT GROWN BY MOLECULAR-BEAM EPITAXY

A.L. Sizov[®], I.D. Burlakov, N.I. Yakovleva, E.D. Korotaev,
A.E. Mirofyanchenko

[®]Corresponding author e-mail: rinsarz@gmail.com

«RD&P Center «Orion», Moscow, 111123 Russia

Methods of chem-mech polishing and chemical etching were described, and characteristics of Ge wafers were investigated corresponding to technical requirements of MBE growth. Investigation methods included optical microscopy, X-ray diffraction analysis, high-resolution diffraction analysis, AFM and IR-Fourier microscopy.

Key words: MCT, germanium, substrate, molecular beam epitaxy, heteroepitaxial structures, surface, structural properties.