

文章编号: 1672-8785(2006)08-0027-06

HgCdTe 薄膜材料缺陷的研究现状

曹秀亮

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要: HgCdTe 外延薄膜材料中的缺陷是制约高性能红外焦平面器件发展的主要因素。对缺陷的研究与评价是材料生长以至器件制备过程中不可或缺的重要一环。本文详细介绍了 HgCdTe 外延材料中几种主要缺陷的研究进展。

关键词: HgCdTe ; 外延; 缺陷; 器件

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Current Status of Research on Defects in HgCdTe Epilayers

CAO Xiu-liang

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

Abstract: The defects in HgCdTe epilayers are the critical factors to limit the development of high performance infrared focal plane devices. The measurement and assessment of the defects in HgCdTe epilayers are essential in material growing and device fabrication. In this paper, the advances in the research on several main defects in HgCdTe epilayers are presented in detail.

Key words: HgCdTe; epilayers; defects; device

1 引言

HgCdTe 是一种性能优异的红外敏感材料,它具有特殊的物理学性能。人们可通过改变组分大小变化其禁带宽度,使之响应大气窗口中的重要红外波段。由于具有优异的光电性能,它已成为发展高性能红外焦平面器件最常用的材料。用其制备的红外焦平面探测器已被广泛应用于预警、侦察、制导、夜视以及气象预报、灾害预报、资源探测和宇宙探测等领域。

高性能 HgCdTe 红外焦平面探测器的制备对材料的厚度、缺陷密度、可靠性、可用面积以及均匀性等参数具有很高的要求,所以人们一般是使用外延技术来生长 HgCdTe 薄膜材料的。目前的主要外延技术有液相外延 (LPE) 和分子束外延 (MBE)。液相外延具有设备简单、生长速率快、重复性好等优点,同时工艺技术比较成熟,

是当今的主流技术。而分子束外延具有可多层外延、厚度可精确控制、表面光滑、低温生长、组分均匀等优点,是目前外延技术研究的热点。

由于制备工艺和材料本身的因素, HgCdTe 外延材料中不可避免地存在缺陷。这是制约碲镉汞外延材料质量的主要问题。尤其是第三代红外焦平面,它要求具有非常低的缺陷密度,所以对 HgCdTe 外延层缺陷的研究具有非常重要的意义。

本文主要对 HgCdTe 外延层的几种主要缺陷的形成原因、存在状态以及对器件的影响作了详细介绍,并介绍了国内外这方面研究的进展。

2 HgCdTe 薄膜材料缺陷的研究方法

HgCdTe 材料缺陷的研究方法有很多,如表面化学腐蚀法、表面形貌观察法(各种显微镜)、

收稿日期: 2006-02-15

作者简介: 曹秀亮(1980—),男,辽宁沈阳人,2003 级硕士研究生,微电子学与固体电子学专业。

微区成分分析(电子探针、SIMS)、晶体晶格完整性分析(x 衍射技术和 TEM 技术)等。

化学腐蚀法即用化学试剂腐蚀 HgCdTe 材料的表面,具有缺陷的地方将会出现腐蚀坑或突起,可以从腐蚀面的形态、大小、多少来研究缺陷的形成以及密度等。目前用于 HgCdTe 外延层的腐蚀试剂主要有两种: Schaake 腐蚀剂和 Chen 腐蚀剂。Schaake 腐蚀剂是由 Schaake 等人于 1983 年发明的一种针对于 HgCdTe 的表面腐蚀剂,成分为 $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1.67\text{g} : 5\text{ml} : 1\text{ml}$ 。而 Chen 腐蚀剂是由 Chen 等人于 1990 年发明的,它的成分为 $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 80\text{ml} : 10\text{ml} : 20\text{ml} : 8\text{g}$ 。

表面形貌观察法即利用各种显微镜对 HgCdTe 材料的表面进行放大观察,从材料的表面形态来分析缺陷的特点。例如 X-射线衍射形貌法就是一种很好的观察方法,它可以清楚地显示 HgCdTe 材料表面的 Crosshatch。

微区成分分析手段包括电子探针、SIMS 等,主要是对 HgCdTe 材料某一处进行成分分析,确定是否具有由于成分的不同或杂质的存在而引起的缺陷。如二次离子质谱(SIMS)能以很高的灵敏度对材料进行表面分析、深度分析以及图像分析,对 HgCdTe 材料中的杂质的测量非常重要。

晶体晶格完整性分析主要由 X-射线衍射技术与 TEM 技术来完成。其中 X 射线双晶衍射是研究 HgCdTe 外延层晶体缺陷的重要手段,由它所测出的半峰宽是衡量薄膜材料晶体完整性的主要参数。而在高倍 TEM 显微镜下,可以清楚地观察到 HgCdTe 材料的晶体结构,是研究晶体内在微结构缺陷的重要手段。

3 碲镉汞薄膜材料中存在的缺陷

3.1 位错

在 HgCdTe 的外延层中,位错是最常见也是最主要的一类线缺陷。它会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,从而最终影响器件的性能。

HgCdTe 薄膜材料中主要有两种形式的位错,即失配位错和穿越位错。失配位错主要是由于 HgCdTe 外延层的晶格常数与衬底的晶格常数不相同所产生的应变造成的;穿越位错主要指衬底本身的位错或者失配位错,经由衬底与外延层的交界面而延伸到外延层表面的位错。从外延层位错的形成原因来看,衬底与外延层的晶格常数差异以及衬底的位错密度大小对外延层的位错密度有很大的影响,所以改善以上两个条件,可降低外延层的位错密度。

图 1 显示了 HgCdTe/CdZnTe (211)B 交界面中的失配位错的高倍电子显微照片,箭头所指的就是由应变诱发的与衬底表面有一定夹角的失配位错。图 2 显示了产生于 HgCdTe/CdZnTe 交界面的穿越位错,它的存在对外延层的电学性质有很大的影响。

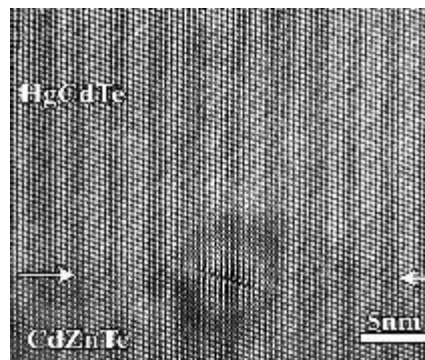


图 1 HgCdTe/CdZnTe 交界面中的失配位错

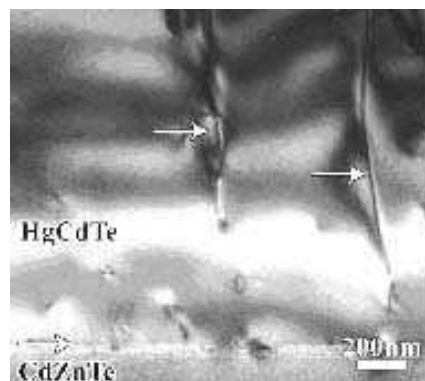


图 2 HgCdTe/CdZnTe 交界面中的穿越位错

外延最常用衬底是 CdZnTe 衬底,调节 Zn 的组分可以使 CdZnTe 的晶格常数与 HgCdTe 的晶格常数非常接近,从而降低材料的位错密度。David 等人的实验结果显示,位错密度与 ZnTe 的

摩尔分数存在线性关系 (见图 3)。可见精确控制成分的摩尔分数可以使位错密度降到最低。

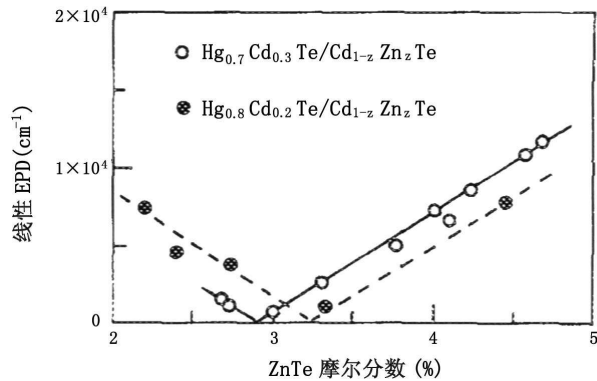


图 3 EPD 与 ZnTe 摩尔分数的关系

随着红外焦平面规模的不断扩大, 碲镉汞衬底在尺寸上以及和 Si 基读出电路的热匹配上均难以满足碲镉汞材料外延和焦平面器件应用的要求。GaAs、Ge 和 Si 衬底上的碲镉汞外延已成为当今碲镉汞外延技术研究的热点, 但是, 由于这些衬底材料和碲镉汞的晶格失配很大, 外延材料的缺陷密度和位错密度大大高于 ZnCdTe 基外延材料, 如 CdZnTe 基外延材料的位错密度为 $5 \sim 10 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 失配度为 14% 的 GaAs 基外延材料的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 左右, 而失配度为 19% 的 Si 基碲镉汞外延材料的位错密度则更高。降低位错密度及其它缺陷密度已成为外延技术研究的主要目标, 目前正在研究的技术有以下几种。

3.1.1 缓冲层技术

即在衬底与 HgCdTe 外延层之间长上一层过渡层, 来缓解两者之间的晶格失配, 从而提高外延层的晶格质量。

由于 CdTe 的晶格常数接近于 HgCdTe 的晶格常数, 当以 GaAs 为衬底时, 通常使用 CdTe 作为缓冲层。当以失配度更大的 Si 为衬底时, 由于 Si 与 CdTe 的失配也很大, 而 ZnTe 的晶格常数比 CdTe 小一点, 所以一般的方法是在 Si 衬底上先生长一层 ZnTe, 再生长一层 CdTe, 之后外延生长 HgCdTe。采用这种方法就会使衬底与外延层的失配度得到很好的改善, 由失配而引起的位错的密度也会相应地降低。

3.1.2 Mosaic 衬底技术

David 等人报道了利用由 ZnCdTe (111)A 做成的 Mosaic 衬底来外延 HgCdTe 的方法。这种方法可以使由晶格失配而引入的应变在沟道中聚集, 使单位面积上的应变降低, 从而使位错以及其他由失配产生的缺陷的数量也相应地降低。其实验结果表明, 与未使用 Mosaic 形式的衬底相比, 位错密度大约降低了三分之二。

3.1.3 高温热处理技术

刚外延生长后的 HgCdTe 薄膜材料具有很高密度的位错, 但经过高温热处理可以使位错的密度明显降低, 这是由于热应力场作用下位错热运动所导致的湮没、交合过程。

He 等人对以 GaAs 为衬底, 以 CdTe 为缓冲层的 HgCdTe 外延层做了高温热处理, 表明这种方法对位错密度的降低有显著的作用。图 4 是表面 EPD 值与温度的关系。实验结果统计表明, 以 250 °C 温度退火后, EPD 值可降低至原生值的 50%。以 400 °C 以上的高温退火, 薄膜的位错密度可进一步降低。以 490 °C 温度退火后的 EPD 值为 $2 \sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。

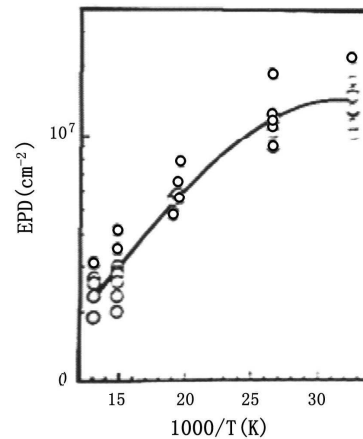


图 4 表面 EPD 值与温度的关系

3.2 表面 Crosshatch

表面 Crosshatch 是 HgCdTe 外延层经常出现的一种表面缺陷, 它会在 HgCdTe 外延层的表面形成, 其外表是具有一定晶向的交叉影线。在 X 射线衍射形貌照片上可以清楚地观察到表面 Crosshatch, 在光学显微镜下有时也能观察到表面 Crosshatch。

Tobin 等人对用 LPE 方法在 CdZnTe 衬底上外延的 HgCdTe 试样进行研究, 结果发现, 表面

Crosshatch 的程度与衬底与外延层的晶格失配有关。HgCdTe 在 CdZnTe(111) 衬底上外延, 由于晶格失配程度的不同, 表面的形态也有所不同。从图 5 中可以发现, 当失配度 $m = (a_l - a_s/a_s)$ 大约在 0.02% 左右时, HgCdTe 表面没有出现 crosshatch; 而当失配度 m 远离 0.02% 时, 外延层表面出现了 Crosshatch; 而当失配度 m 为负值时, Crosshatch 将会转变成没有一定晶向的 Mosaic 结构。从图中还可发现, 没有 Crosshatch 出现的地方, 双晶半峰宽 (FWHM) 的值最小, 表明此处具有比较好的晶格完整性。

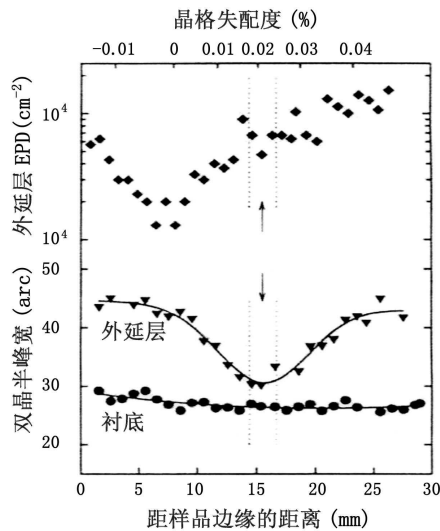


图 5 失配度与 EPD 及 FWHM 的关系

Martinka 等人对用 MBE 在 CdZnTe (211)B 外延生长 HgCdTe 的研究中发现, 表面 Crosshatch 主要平行于三个晶向生长, 即 $[-231] [-213] [01-1]$ 。在理想的生长条件下 (衬底与外延层之间的晶格失配很小, 衬底位错密度低于 10^5 cm^{-2}), 平行于 $[01-1]$ 的 Crosshatch 线会完全消失, 平行于 $[-231] [-213]$ 的也会变得稀少。结果表明, 好的晶格匹配可以抑制表面 Crosshatch 的出现。他们还发现, 即使存在一定的晶格失配, 如果使用网状衬底, 也会对表面 Crosshatch 产生抑制作用, 原因是衬底的台阶大小以及方向会影响 Crosshatch 的生成。

3.4 孪晶

在 HgCdTe 和 CdTe 的生长过程中, 孪晶是比较常见的一种缺陷, 它是长波红外 HgCdTe 探

测器产生噪声的主要原因之一, 所以抑制孪晶的形成对于制作高性能的红外焦平面器件是非常重要的。

图 6 是以 CdZnTe (211) 为衬底的外延 HgCdTe 薄膜的横截面的透射电子显微照片, 从中可以看出典型的孪晶形貌, HgCdTe 的上表面不平而且多面。还可看到孪晶的密度非常高, 并且它们是沿着 (111) 面生长的, 相对于衬底倾斜了大约将近 20° 。这些堆垛层错来源于 HgCdTe 外延层的生长, 从起始处一直延续到外延层的表面, 导致外延层表面不平。



图 6 HgCdTe 薄膜材料中的孪晶

孪晶的形成主要来源于三种主要条件: 第一, 衬底的晶向; 第二, 生长条件; 第三, 晶格失配程度。

在 (111) 面上外延 HgCdTe 将会有利于孪晶的形成。Koestner 等人的实验发现, HgCdTe/CdTe (111)B 面的外延层具有很高的孪晶密度。Smith 等人在 CdTe/Si (111)B 面也发现了同样的现象。同时, Koestner 等人发现在高质量衬底的 (211) 面进行外延能够抑制孪晶的形成。

虽然在 (211) 面上进行外延可以很好地抑制孪晶的形成, 但为了防止外延层晶体质量的降低, 像衬底温度、Hg/Te 的束流率这样的重要生长条件还是需要精确控制的, 理想的衬底温度大约为 $10^\circ \sim 15^\circ$ 。通常, 为了抑制孪晶的数量, 需要较高的衬底温度和较低的 Hg/Te 束流率, 但是相应的, 这也会使表面的 Craters 缺陷增多, 所以对这两个条件的综合控制是非常必要的。

很多常用的衬底与 HgCdTe 之间的晶格失配很大。由于失配的存在, 孪晶基本上都来源于这些衬底与外延层的交界面。例如, 当在 Si(211) 上生长 CdTe 薄膜时, 孪晶会在外延层与衬底的交

界面生成, 然后再平行于 (111) 面生长。

3.3 表面 craters

表面 craters 也称 V 形缺陷, 是采用 MBE 生长 HgCdTe 合金时产生的一种主要结构缺陷。这种缺陷是由于外延生长时 Hg 的缺少而造成的, 与 Te 沉淀的存在有很大关系。当 Hg 相对于 Te 的束流率偏低时或生长温度稍高时, 将会导致这类缺陷发生频率的提高。这类缺陷大约距离衬底表面几微米远, 距离顶层的深度大约为 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 。

这些表面 craters 的出现将会严重影响 HgCdTe 薄膜材料表面的光滑度, 同时会伴随多晶材料的生成, 这会给高性能器件的生产带来很大的麻烦。

图 7(a) 显示了扫描电镜下表面 craters 缺陷的表面形态, 试样是经 MBE 生长的 HgCdTe/CdZnTe(211)B 外延层。可以发现, 其中有些缺陷是三角形轮廓, 然而大部分是不规则形状。这些缺陷的表面看起来粗糙不平, 而且具有颗粒结构, 说明有多晶材料的存在。图 7(b) 是扫描电镜对试样横截面的 EDS 分析。实验结果表明, 其 Hg 含量不足, 大约范围是 $9\% \sim 12\%$, 而 Cd 与 Te 的含量有所富余, 分别为 $17\% \sim 23\%$

和 $65\% \sim 70\%$ 。相比较而言, 无缺陷区域的成分含量比较接近于理论值。从图中还可以看出, 表面 Craters 不是起源于衬底表面, 说明与晶格失配没有关系, 主要由生长条件来决定。

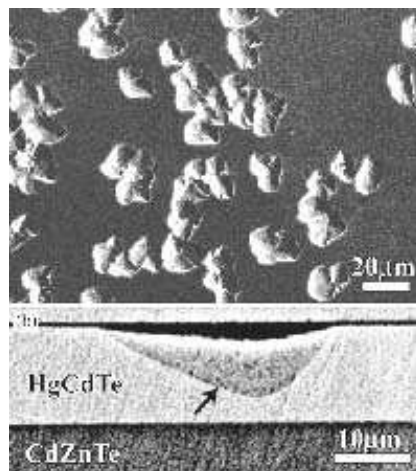


图 7 HgCdTe 薄膜材料中的表面 craters

Aiko 等人利用 TEM 对表面 Craters 的形态进行了比较深入的研究。图 8(a) 示出了单晶 HgCdTe 与表面 Craters 多晶材料的一部分边界, 边界线与外延层和衬底的交界面大约成 30° 的夹角。标明为 A 的电子衍射图属于衬底与缺陷之间的单晶 HgCdTe 区域, 而标明为 B 的电子衍射图属于

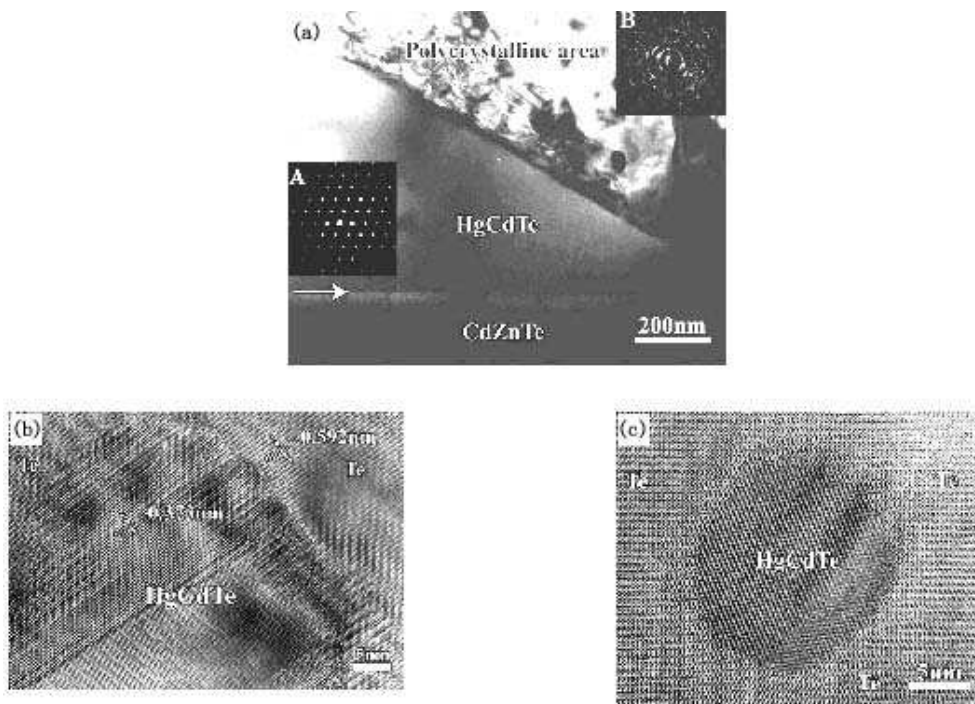


图 8 单晶 HgCdTe 与表面 Craters 交界处的横截面照片

多晶区域。在高倍数下可以发现,在较低倍数下观察到的细小颗粒实际上是孪晶生成的 HgCdTe 颗粒嵌入到了 Te 中。图 8(b) 显示了 HgCdTe/Te 的一条不连贯的边界,而图 8(c) 显示一个很小的 HgCdTe 颗粒已完全被 Te 所包围。从观察结果来看,在 Hg 缺乏的条件下,Te 的成核与生长是诱发 HgCdTe 表面 craters 缺陷的一个重要原因。

4 结论

本文主要对 HgCdTe 薄膜材料中存在的几种重要缺陷作了简要的介绍,说明了它们形成的原因以及本身的形貌。通过了解发现,缺陷大部分来源于衬底与 HgCdTe 外延层的交界处,两者之间的晶格失配大小是影响 HgCdTe 薄膜材料质量的一个非常重要的因素。大部分缺陷都与晶格失配有关,同时生长条件以及衬底质量也是影响外延层质量的重要因素。

参考文献

- [1] H F Schaake, J H Tregilgas, A J Lewis, et al. Lattice Defects In (Hg,Cd)Te: Investigations of Their Nature And Evolution [J]. J. Vac. Sci. Technol. 1983, A 1: 1625-1631.
- [2] J S Chen, US Patent [P]. 1990, 897(4), 152.
- [3] David r Rhiger, Sanghamitra Sen, Elie Gordon. Strain Relief in Epitaxial HgCdTe by Growth on a Reticulated Substrate [J]. J. Electron. Mater, 2000, 29, 669.
- [4] S P Tobin, F T J Smith, P W Norton. The Relationship Between Lattice Matching and Crosshatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates [J]. J. Electron. Mater, 1995, 24(9): 1189-1199.

~~~~~  
(上接第 26 页)

- [4] Patrick S Grant, Edward A Hildum, Michael C Peck. MODIS and ASTER airborne simulators system description [C]. Proceedings of SPIE Vol.4132, 177-185, 2000.
- [5] Lushalan Liao, Peter Jarecke, Darrel Gleichauf, et al. Performance Characterization of the Hyperion Imaging Spectrometer Instrument [C]. Proceedings

- [5] M Martinka, L A Almeida, J D Benson, et al. Suppression of Strain-Induced Cross-Hatch on Molecular Beam Epitaxy (211)B HgCdTe [J]. J. Electron. Mater, 2002, 31: 732-737.
- [6] R J Koestner, H F Schaake. Kinetics of Molecular-Beam Epitaxial HgCdTe Growth [J]. J. Vac. Sci. Technol., 1998, A 6: 2834-2839.
- [7] D J Smith, S C Y Tsen, D Chandrasekhar, et al. Growth and characterization of CdTe/Si heterostructures - effect of substrate orientation [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, B 77:93-100.
- [8] J M Arias, M Zandian, J Bajaj, et al. Molecular Beam Epitaxy HgCdTe Growth-Induced Void Defects and Their Effect on Infrared Photodiodes [J]. J. Electron. Mater., 1995, (24): 521-524.
- [9] L He, Y Wu, L Chen, et al. Composition Control and Surface Defects of MBE-Grown HgCdTe [J]. J. Crystal. Growth, 2001, 677: 227-228.
- [10] T Aoki, D J Smith, Y Chang, et al. Mercury Cadmium Telluride/Tellurium Intergrowths in HgCdTe Epilayers Grown by Molecular-Beam Epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, (82): 2275-2277.
- [11] T Aoki, Y Chang, J Zhao, et al. Electron Microscopy of Surface-Crater Defects on HgCdTe /CdZnTe(211)B Epilayers Grown by Molecular-Beam Epitaxy [J]. J. Electron. Mater., 2003, 32: 703-709.
- [12] M Martinka, L A Almeida, J D Benson, et al. Characterization of Cross-Hatch Morphology of MBE (211) HgCdTe [J]. J. Electron. Mater, 2001, 30: 632.
- [13] T Aoki, Y Chang, G Badano, et al. Defect Characterization for Epitaxial HgCdTe Alloys by Electron microscopy [J]. J. CrystalGrowth265, 2004, 224-234.
- [14] He Li, Yang Jianrong, Wang Shanli, et al. Study of Dislocations in HgCdTe (111)B films [C]. SPIE Vol.3553, 76-81, 1998.

~~~~~  
of SPIE Vol.4135, 264-275, 2004.

- [6] United State Patent: 6,111,640 [P]. August 29, 2000.
- [7] Jerry Zadnik, Daniel Guerin, Robert Moss, et al. Calibration Procedures and Measurements for the COMPASS Hyperspectral Imager [C]. Proceedings of SPIE Vol.5425, 182-188, 2004.
- [8] Birgit Suhr, Peter Gefe, Jens Nieke, et al. Calibration Facility for Airborne Imaging Spectrometers [C]. Proceedings of SPIE Vol.5978, 2005.