

文章编号: 1672-8785(2011)01-0001-09

碲镉汞外延材料缺陷的研究进展

王忆锋 唐利斌

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘 要: 通过对近年来的部分国外文献进行归纳分析, 介绍了碲镉汞 (MCT) 缺陷研究的现状。与其他类似的半导体相比, MCT 以其显著的优势成为红外焦平面 (FPA) 器件中最为常用的窄带隙材料。MCT 外延层中的缺陷可能会影响光敏元的性能, 降低 MCT 焦平面器件的可用性。衬底类型、衬底晶向和生长期间的衬底温度等因素对 MCT 外延层的质量有明显影响。高质量 MCT 外延层的生长要求人们对形成缺陷的各种因素有深入的了解并能对其进行良好的控制。借助各种制备和表征技术, MCT 的外延生长取得了显著进展。

关键词: 碲镉汞; 外延生长; 外延层; 缺陷; 红外探测器

中图分类号: TN304.2+5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.01.001

Advances in Study of MCT Epitaxial Material Defects

WANG Yi-feng, TANG Li-bin

(Kunming Institute of Physics, Kunming Yunnan 650223, China)

Abstract: The current status of the research on mercury cadmium telluride (MCT) defects is reviewed by summarizing and analyzing the related papers published in recent years. MCT offers significant advantages over other similar semiconductors. This has made it to be the most widely used narrow gap material in infrared focal plane array (FPA) devices. The defects in MCT epilayers can inhibit the pixel performance and operatability of the FPA fabricated with this material. The type, orientation, and growth temperature of the substrate etc. are the factors which have apparent effect on MCT epilayer quality. To grow high quality MCT epilayers, different factors which may result in defects should be further understood and controlled properly. Significant progresses have been made in the epitaxial growth of MCT with the aid of various fabrication and characterization techniques.

Key words: mercury cadmium telluride; epitaxial growth; epilayer; defect; infrared detector

1 引言

碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 以下简称为 MCT, 其中组分值 x 是 Cd 的摩尔分数) 材料生长是 MCT 红外光电探测器件制备的基础^[1-4]。MCT 材料有体材料和薄膜材料之分。第二、三代 MCT

器件主要基于薄膜材料。其中, 薄膜的厚度约为 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$, 需要在衬底上通过外延方式生长。液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE) 和金属有机汽相沉积 (MOCVD) 技术均可用于 MCT 的外延生长。

MCT 本身是一种缺陷半导体, 再加上生长

收稿日期: 2010-08-11

作者简介: 王忆锋 (1963-), 男, 湖南零陵人, 工学士, 高级工程师, 主要从事器件仿真研究。E-mail: wangyifeng63@sina.com

工艺的特点, MCT 外延层中不可避免地会存在各种缺陷。若缺陷超过一定限度, 将明显影响器件的性能。高质量 MCT 的生长要求我们详细了解并控制形成缺陷的各种因素。本文主要通过对外国文献进行归纳分析, 介绍了近年来有关 MCT 缺陷的研究进展。

2 MCT 缺陷的分类

MCT 缺陷的种类有很多, 包括空洞 (void) [5-19]、线 (threading) [13-25]、孪晶 (twin) [5,7,16,18,26-29]、交叉线条 (cross hatch) [5,6,13,15,22,28,30]、凸包 (hillock) [5,6,14,16,17,26,31,32]、凹坑 (crater) [5,12,26,33]、错配 (misfit) [13,22,34,35]、针形 (needle) [5-7,9,36]、V 形 [29]、环形 (loop) [37]、三角形 (triangular) [38]、条纹 (striation) [37]、波纹 (ripple) [6]、台阶 (terracing [37] 或 step [29])、针孔 (pinhole) [37]、螺形 (screw) [5,20]、簇 (cluster) [5,15,31]、堆垛层错 (stacking fault) [26,29]、沉积物 [5,14,18,26,29,39,40] 和由制备方法引入的寄生效应所形成的缺陷 [26] 及其复合体 (例如 void/hillock [6,19]) 等。

从尺度上来看, MCT 缺陷又有微缺陷 (microdefect) [14] 和宏缺陷 (macrodefect) [8,11,41] 之分。文献 [11] 研究了宏缺陷的机理及其对双色探测器性能的影响。void 缺陷甚至可以分为 microvoid [5,7] (又称为位错簇 [15])、small void [19] 和 macrovoid (主要指多晶 void) [8]。微缺陷除了 microvoid 之外, 还有 microtwin [5] 和 hillock [14]。事实上, 文献中有关术语的涵盖范围似乎各有不同。例如, 一般认为, void 为点缺陷 (包括 microvoid 和 crater), 可由螺形缺陷簇引起, 或由 Te 沉积物、杂质、尘埃以及其他沾污物或絮状体所诱发 [5]。但是, 文献 [17] 称面缺陷包括 void, 文献 [5] 称 void 缺陷包括 microvoid 和 crater, 而文献 [5] 和 [12] 则将 crater 归为面缺陷。

其中几个术语的汉译名称也值得一提。例如, mismatch 和 misfit 这两个术语, 有时甚至会出现出现在同一句话中 [13]。文献中有将 misfit 译为“失配 [42]”的, 但相比之下, 将其译为“错配

[43]”, 将“失配”留给 mismatch 似乎更恰当。此外, void 在固体物理理论中一般译作“空位 [44]”。鉴于“A void is also a big hole or space [45]”, 再考虑到“空穴”已用于 hole concentration 之类的翻译中, 而且“空位”已被红外业界用来翻译 vacancy doped MCT 之类的术语, 因此将 void 译作“空洞 [46]”, 在概念分类上可能较为明晰。

MCT 缺陷通常可小到即使用普通的光学显微镜也看不到的程度, 其表征分析一般需要使用高、精、尖的测试仪器, 如高分辨率光学显微镜 [8,22,28,38]、可显示结构三维影像的 Nomarski 微分干涉差显微镜 [9,15,22,28,38]、原子力显微镜 (AFM) [5-7,12,15,29,47]、扫描电子显微镜 (SEM) [5,11,12,38]、透射电子显微镜 (TEM) [5,12,18,24,25,27,29]、二次离子质谱仪 (SIMS) [21,48,49]、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) [26,41,48,50,51]、原位椭偏仪 [10,26,36]、X 射线衍射仪 [9,15,16,30,38,39,52,53]、光电导衰减测试系统 [36] 和激光束感生电流 (LBIC) [36] 测试系统等。

现有的检测手段已经可以从尺度上来分辨直径为 $0.5\mu\text{m}$ 左右的缺陷斑点 [17,41,49]。电镜表征研究可以提示缺陷形成与特定生长参数之间的关系, 与其他表征方法 (例如原位椭偏仪、FTIR 以及空穴测量等) 配合使用后, 可进一步改善 MCT 外延层的质量, 从而满足制备大规格焦平面阵列器件的需求 [26]。

3 衬底

常用的衬底材料有 $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ (CZT)、CdTe、CdMnTe、Si、Ge 和 GaAs 等。为简便起见, 本文用“MBE/MCT/CZT”这样的标记表示“在 CZT 衬底上采用 MBE 技术生长的 MCT 外延层”, 依此类推。

衬底类型、衬底晶向、生长过程中的衬底温度、衬底表面及其晶体结构的完善度等因素对于高质量 MCT 外延层的生长有着明显的影响 [26]。MCT 的晶格常数与组分 x 的关系可以表示为 $(6.461+0.020x)$, CZT 相应的关系为 $(6.481-0.381z)$ [46]。从中可以看出, MCT 和 CZT 的晶格

常数容易被调节至相等或相近的状态, 因而两者的晶格容易匹配^[35,51,54,55]或接近匹配^[10,15,30]。原生 $\text{CdSe}_{0.04}\text{Te}_{0.96}$ 材料的晶格也能与长波红外 MCT 材料匹配^[56]。据文献[13]报道, 单色 MCT 器件的衬底与吸收层之间以及双色 MCT 器件的两个吸收层之间的晶格失配, 会导致外延层界面上形成一个错配位错阵列。

在适当的条件下, CZT(211)B(B 表示阴离子面)的面台阶密度高, 生长速率快, 能抑制孪晶和微缺陷的产生, 是 MBE/MCT/CZT 最为理想的晶面取向^[46]。但 CZT 也存在缺点, 一是成本高, 二是晶片面积小。在生产中, CZT 衬底的尺寸一般是 30cm^2 ^[54], 不能满足大规格焦平面阵列的要求。用 Si^[21]、GaAs 等材料替代 CZT 衬底, 一直是人们追求的目标之一。

事实上, 由于不能对组分进行精确控制, MCT 与衬底之间总会存在一定的晶格失配, 导致外延层中出现应变。其影响会通过错配位错、线位错、表面形貌纹理以及 cross-hatch 线条等方式表现出来^[13,22]。文献[13]介绍了通过实验确定聚集在 MBE/MCT/CZT 高应力区域的位错是否为错配位错的方法。作为微米尺度上的弹塑性力学问题, 针对 MCT 外延层中应变和应力的实验与测试具有更大的难度。文献[52]在假设弹性应变层的基础上, 计算了 MBE/MCT/CZT(211)B 外延层的弛豫晶格常数。文献[57]用纳米印压 (nanoindentation) 研究了 MCT($x=0.3$) 的弹塑性特征, 其弹性模量约为 50GPa , 硬度约为 0.66GPa 。在低载荷下, MCT 对于纳米印压会表现出纯粹的弹性反应。而当载荷较大时, 弹性响应和塑性响应会分别占 10% 和 90%, 并且会出现明显的蠕变现象。塑性与位错的均匀成核及分布有关。与 n 型样品相比, p 型样品中由塑性形变产生的缺陷明显引入了噪声^[58]。大部分应变可以通过在网格化衬底上的生长得到释放^[22]。文献[35]研究了 MBE/MCT($x=0.32$)/CZT(211) 外延层中的剪应变, 得出剪应变和错配位错密度会随着外延层与衬底之间失配的增加而上升, 而且剪应变可以通过形成错配位错得到释放。文

献[30]估算了 MBE/MCT(211)B/CZT 的残余应变。文献[34]讨论了 MBE/MCT/CdTe/Si(211) 和 MBE/MCT/CdSeTe/Si(211) 多层结构中的错配应力、热膨胀失配等因素与光电二极管的性能参数之间的关系。

先利用 MBE 和 MOCVD 技术在衬底上外延生长一层缓冲层即构成复合衬底, 再将位错局限在缓冲层内, 可降低缺陷密度。这样, 即使衬底质量并不理想, 也可以取得改善外延层整体质量的效果^[36]。此类结构包括 CdTe/CZT^[36]、CdZn/CZT^[28]、CZT/Si^[38]、CdTe/Si^[5,34,47,59]、CdSeTe/Si^[34,56,59] 和 CZT/GaAs^[60] 等。缓冲层还可以由超晶格如 MCT/MCT 超晶格^[5]、HgTe/CdTe 超晶格^[23,25] 等构成。超晶格缓冲层的引入可以弥补非理想 CZT 衬底质量造成的影响^[61], 平滑衬底的表面粗糙度可抑制线位错由衬底延伸进入 MCT 外延层^[24], 从而可使外延层具有非常高的组分均匀性和厚度均匀性^[61]。

4 MCT 缺陷的量化描述

从总体上来说, 人们可根据空间分布情况将 MCT 缺陷分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三类, 并在数量上以单位面积上的个数 (即密度) 对其进行描述。其中, 常用的有位错密度 (dislocation density)^[9,15,28,34,35,38,47,51,59] 和缺陷密度 (defect density)^[14,21,33,34,36,48,54,56,59], 这两个指标会被同时使用^[34,62]。例如, 法国 Sofradir 公司的 MBE/MCT/CZT 表面的缺陷密度小于 200cm^{-2} , 位错密度处于 10^5cm^{-2} 左右的低端范围内^[62]。由于缺陷大、位错小, 两个密度值呈现出了数量级上的差异。

4.1 位错密度

当晶格的周期性在晶体内部某一条线的附近遭到破坏时, 这种缺陷被称为线缺陷。位错就是一种线缺陷。用合适的化学试剂 (例如 Schaeke^[20]、Chen^[20]、H&S^[51] 等腐蚀剂) 腐蚀 MCT 表面后, 在显微镜下从有位错的地方可看到腐蚀坑。腐蚀坑的形成与衬底质量有关^[50]。腐蚀坑密度

(EPD) 可用于描述晶体质量。长波红外 MCT 外延层的典型 EPD 值一般处于 10^5cm^{-2} 的低端范围内^[25]；接近晶格匹配的 MCT(211)B/CZT 外延层的 EPD 值小于 10^5cm^{-2} ^[30]；高质量 MCT 外延层的 EPD 值处于 10^4cm^{-2} 的范围内^[10,13,23,25]。文献 [20] 报道了不同样品以及同一样品不同位置的 EPD 值在 $10^4\text{cm}^{-2} \sim 10^7\text{cm}^{-2}$ 之间的变化，表明它们与应力分布有关。另外，MCT 器件的光谱响应受 EPD 的影响较弱，而暗电流受 EPD 的影响较强^[51]。

一般认为，EPD 值等于位错密度^[51]。对于在晶格匹配衬底上生长的情况，当位错密度小于 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 时，可以认为该 MCT 外延层具有非常好的质量。对于非常接近晶格匹配的衬底，在最佳生长条件下得到的 MBE/MCT(211)/CZT 的位错密度可达 $5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ ，该值可与 CZT 衬底本身的位错密度相比拟^[15]。位错密度对 MCT 光电二极管的性能参数有明显影响^[63,64]。 R_0A 是用来描述 MCT 光电二极管性能的一个重要指标。计算结果表明，在 77K 下，当位错密度大于 10^6cm^{-2} 时，长波红外 MCT 光电二极管的 R_0A 与位错密度之间有着很强的依赖关系^[65]。另外，当处理温度较高时，在应力较高的区域（例如蚀刻孔、void 及注入结区等）中聚集的位错在 pn 结区会形成高位错密度，使探测器的性能大受影响^[13]。

为了把 MCT 的位错密度降至最小，低位错衬底的获取将会是一个重要开端。替代衬底材料与 MCT 之间一般都存在较大的晶格失配，例如，MCT/Si 的晶格失配为 19.3%，MCT/GaAs 的晶体失配为 14.6%。若在替代衬底上直接外延生长 MCT，则会产生大量线位错和界面位错。MCT/Si 的位错密度一般高达 $5 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ ^[59]。MCT/GaAs 的位错密度处在 10^6cm^{-2} 量级，经在较高温度下退火后，可降至 $2 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 左右^[66]。循环热退火可以降低位错密度^[38]。据文献 [47] 报道，与未经退火的 CdTe/Si 相比，经过原位退火的 CdTe/Si 的位错密度可以降低两个数量级。其中，降低的幅度与退火循环的次数成

正比。对于经过原位循环退火的外延层，研究人员观察到位错密度的降低与外延层厚度之间存在着指数函数关系。此外，他们还观察到位错密度在 10^5cm^{-2} 附近会出现饱和现象，这与退火温度和退火期间的循环次数无关。在 Hg 气氛中进行等温退火可以降低由 MBE/MCT 外延层中的位错所形成内建电场的强度^[28]，使离子注入缺陷产生的噪声大幅降低。文献 [40] 研究了 CZT 或 CdTe 衬底中的 Te 沉积物和杂质对 LPE/MCT 的空穴浓度的影响。与在缺 Hg 条件下的退火相比，当 CZT 衬底的 Te 沉积物的密度较大时，LPE/MCT/CZT 外延层经退火后的载流子浓度明显要高。文献 [58] 研究了线位错对 MCT 噪声性质的影响。

4.2 缺陷密度

文献 [19] 研究了材料缺陷与环孔型光伏器件性能之间的关系。结果表明，缺陷相对于 pn 结边界的位置特别重要。FPA 器件的应用要求 MCT 具有高均匀性，其中不仅包括材料组分、掺杂浓度和光学吸收的均匀性，还包括缺陷密度的均匀性。据文献 [38] 报道，对于 MBE/CZT/Si，较低的衬底生长温度 ($250^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$) 和较高的 CZT 生长速率，可以减少三角形表面的缺陷密度。衬底经过适当处理后，可使 MBE/MCT/CZT($z=0.04$) (211)B 表面的缺陷密度降至 500cm^{-2} ，尺寸减小到 $0.1\mu\text{m}$ ，该表面质量与 LPE/MCT 的表面质量相当^[17]。据文献 [14] 报道，对于质量最好的衬底，MBE/MCT($x=0.2 \sim 0.6$)/CZT 的缺陷密度处于 $100\text{cm}^{-2} \sim 200\text{cm}^{-2}$ 范围内；对于质量一般的衬底，缺陷密度处于 $1000\text{cm}^{-2} \sim 1500\text{cm}^{-2}$ 范围内；而在非优化条件下，缺陷密度处于 $3000\text{cm}^{-2} \sim 5000\text{cm}^{-2}$ 范围内。近年来，MBE/MCT/GaAs 和 MBE/MCT/Si 表面的缺陷密度已可降至 $300\text{cm}^{-2} \sim 500\text{cm}^{-2}$ 的水平^[67]。

此外，双晶摇摆曲线半峰宽 (FWHM)^[16,28,30,35,56,67] 也是描述晶体质量的一个重要参数。根据 FWHM，人们可以估算 MCT 外延层的位错密度^[46]，分析错配密度 (misfit) 与应变的关系^[35] 以及研究制备工艺对外延层性能的影响^[16,46]。FWHM 约为 10arcs 的 MCT 被认为具有优异的晶体质量^[30]；Sofradir 公司 MBE/MCT/CZT

的 FWHM 约为 25arcs [62]。对于 MBE/MCT/Si, 当 FWHM 值处于 $55\text{arcs} \sim 75\text{arcs}$ 之间时, 相对应的 EPD 值为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2} \sim 5 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ [67]。对于 MBE/MCT/CdSeTe/Si, 当表面的缺陷密度小于 500cm^{-2} 时, 相对应的 FWHM 值为 103arcs [56]。

缺陷密度可以通过调节生长条件 (例如衬底的生长温度、Hg 束流、生长速率及组分等因素) 来加以控制 [33]。将多点 SIMS 分析与 FTIR 空间分布图结合起来, 可以分离出 MBE 束流非均匀性及衬底温度变化对 MCT 组分均匀性的影响 [48]。另外, 高成本是 MCT 的特点之一。每个 MCT 光敏元的价格大约是 1.6 美元, 其成品率也较低, 仅为 60% 左右。在红外整机成本中, 探测器芯片大约占到三分之一。因此, 降低成本和提高成品率一直是业界内所追求的目标。通过对晶片成品进行无损分析, 选出那些最可能满足 FPA 性能要求的晶片再进行后续加工, 是降低成本的途径之一。

5 MCT 缺陷的机理研究

在 MCT 中, 若 Hg 挤进晶体点阵的间隙位置, 则构成了一个 Hg 间隙原子。Hg 间隙和 Hg 空位一样同属于 MCT 的原生点缺陷。形成一个点缺陷所需增加的内能被称为点阵缺陷的形成能。对形成能进行较为精确的计算是一个很复杂的问题 [44], 它需要考虑缺陷及其周围的畸变情况对电子状态密度的影响。文献 [68] 利用第一性原理研究了 MCT 中包括空位、间隙等在内的各种原生缺陷的形成能。使用包含 64 个原子的超核构建了中性缺陷和带电缺陷的模型, 从而计算出了形成能。根据形成能量, 得到了缺陷浓度与化学计量比和温度之间的函数关系。相对束流强度或衬底温度起伏的消除或减少, 尤其是在多组分层的生长过程中, 可以使外延层的缺陷浓度明显降低 [19]。

5.1 void 缺陷

在经典的空位概念中, 从晶体中抽去一个原子并使其周围原子基本保持原位所形成的空间

被称为空位。空位很难通过实验被直接观察到 [44]。void 缺陷属于可见缺陷。例如, 据文献 [10] 报道, 在所制备的 MCT/CZT($x=0.04$)(211)B 外延层中, void 缺陷密度小于 1000cm^{-2} 。至于空位与 void 缺陷之间是否有某种量值上的关系, 例如多少个空位构成一个 void 缺陷, 或者空位浓度与 void 缺陷密度之间的关系, 似无定论。

由于 Hg 元素比 Cd 和 Te 元素更容易挥发, 制备的 MCT 单晶往往偏离化学计量比, 因此会形成高浓度的 Hg 空位。当 Hg 空位的浓度处于 $10^{16}\text{cm}^{-3} \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 之间时, MCT 呈 p 型导电。LPE/MCT 多为强 p 型, 而器件的应用要求为弱 p 型, 因此需要适当降低空位浓度。从富 Te 熔液中 LPE/As 掺杂 MCT, 可以满足器件对于低缺陷密度和低空位浓度的要求 [69]。

文献 [5] 指出, void 缺陷 (包括 microvoid 和 crater) 可由 Te 沉积物、杂质、尘埃以及其他沾污物或絮状体所诱发的螺形缺陷簇引起, 其形成与 BCF(Burton, Cabrera, Frank) 生长模式有关。在研究 MBE/MCT 生长机理时, 应考虑 BCF 生长模式的影响。据文献 [14] 报道, MBE/MCT/CZT 的 void 缺陷密度主要是由衬底的 Te 沉积物决定的, 并在不同生长条件下保持不变。macrovoid 缺陷呈现为粗糙的多晶表面 [8]。文献 [7] 提出可用一种模型来解释 microvoid 缺陷的形成机理; 在 HgTe 中, microvoid 缺陷的形成对生长温度非常敏感, 它可用于确定其生长温度与最佳生长温度之间的偏离程度。在最佳生长条件下, MCT 外延层可始终具有较低的 void 缺陷密度 [14]。

文献 [19] 研究了 MBE/MCT/CZT 生长过程中 void 缺陷和 void-hillock 复合缺陷的隔离与控制问题, 并分析了这些材料缺陷与环孔型光伏器件性能之间的关系。文献 [11] 指出, 当存在 void 缺陷时, MWIR/MWIR 器件中光电二极管的失效概率为 98%, 而 LWIR/LWIR 器件中的失效概率为 100%。在双色器件中, void 缺陷还会影响到与之相邻的二极管, 而且 LWIR/LWIR 器件中的这种影响要比 MWIR/MWIR 器件中的大。研究人员在 void 缺陷周围还观察到了较高的位错密度。与 MWIR/MWIR 器件相比, LWIR/LWIR 器件中由 void 缺陷产生的这种位错密度更高。所

有包含 void 缺陷的二极管均显示出, 其 IV 特性在一个或两个波段上会出现较早的击穿现象。文献 [8] 介绍了一个可对 void 缺陷进行自动定位、计数以及确定尺寸的光学显微镜系统, 其所获数据可用于晶片筛选及缺陷形成原因的分析。

文献 [10] 介绍了采用 10in MBE 生长系统制备的 MCT/CZT($x=0.04$)(211)B 外延层, 其 void 缺陷密度小于 1000cm^{-2} 。文献 [9] 研究了 (115)B、(113)B、(112)B 和 (552)B 等衬底晶面对 MBE/MCT/CZT 的影响, 发现这些相邻表面在作为温度函数的性质方面基本相似: 随着温度的增加, 位错密度减小; 在某些关键温度点, void 缺陷密度急剧增加, 而且这一关键温度会随晶面变化, (115)B 面的关键温度最低, (112)B 和 (552)B 面的最高。

5.2 hillock 缺陷

文献 [16] 报道了 MOVPE/MCT/CZT(552)B 的生长情况。MCT 在 (552)B 面上的生长速率与在 (211)B 面上的相近, 但两者的表面形貌明显不同。(552)B 薄膜中没有 void 缺陷, 也没发现有孪晶。其中, hillock 缺陷的尺寸在 $40\mu\text{m}$ 左右, 密度在 $10\text{cm}^{-2} \sim 50\text{cm}^{-2}$ 之间。对于 $12\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ 厚的外延层, hillock 缺陷的最大高度小于 $0.75\mu\text{m}$ 。此外, MCT(552)B 在 EPD 值、FWHM 值、输运性质、易于引入杂质的程度以及激活等方面均可与 MCT(211)B 相比。以上结果表明, 对于 MOVPE/MCT/CZT, 为了改善 FPA 的可用性, (552)B 可以是一种具有优势的晶面。据文献 [32] 报道, 由于 CdTe/GaAs 复合衬底的晶格失配较大, 可能会出现 (100) 和 (111) 方向的生长。其中, (100) 方向的形貌优于 (111) 方向, 但两者中均有 hillock 缺陷。据文献 [31] 报道, 在偏离 (100) 晶面 $2^\circ \sim 8^\circ$ 的 GaAs 衬底和 GaAs/Si 衬底上制备的 MOVPE/MCT 外延层中, 典型的 hillock 缺陷密度已降至小于 5cm^{-2} 的水平。文献 [5] 指出, hillock 缺陷源于 void 或 needle 在 (111) 平面上的孪晶生长, 其原因是生长温度较低, 相对应地, 在生长表面上的 Hg 移动并不充分。在 CZT 衬底上外延生长一层 CdTe 可以起到平滑表面的作

用, 可明显降低 needle 缺陷的密度 [36]。通过改进生长条件可使 hillock 缺陷密度减至几乎只有原来的十分之一 [14]。文献 [5] 指出, needle 缺陷源于沿着 $[0\bar{1}1]$ 方向线性排列的螺形缺陷簇, 并且具有相反的 Burgers 向量方向。文献 [7] 用一种模型解释了 needle 缺陷的形成机理, 其中包括由 Te 与衬底中的杂质或缺陷结合而成的择优取向的表面介入。

5.3 cross-hatch 缺陷

在垂直结结构中, 缺陷相对于结边界的位置特别重要 [19]。由于 MCT 光伏器件的结区中存在线位错, 这可能会对器件性能产生严重影响 [13]。采用环孔工艺制成的圆柱形 pn 结与线位错的交叉最小 [37]。

MCT/衬底之间的晶格失配会在表面形成 cross-hatch 线条 [5,6,13,15,28]。据文献 [15] 报道, MBE/MCT(211) 中的 cross-hatch 主要包括分别平行于 $[231]$ 、 $[213]$ 和 $[011]$ 晶向的三类直线。与平行于 $[231]$ 和 $[213]$ 晶向的直线相比, 平行于 $[011]$ 晶向的直线具有明显不同的性质。在过量 Hg 束流 (低温) 的生长条件下, 平行于 $[011]$ 晶向的线条具有周期性, 并且倾向于在 cross-hatch 中占据主导地位。在有些情况下, 会形成平行于 $[011]$ 晶向、宽度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的位错带。在非常接近晶格匹配的衬底上, 优化的生长条件可使平行于 $[011]$ 晶向 (位错密度小于 10^5cm^{-2}) 的线条完全消失, 使平行于 $[231]$ 和 $[213]$ 晶向的线条变得稀疏。剩余的线条一般会被单一的位错隔断, 或者被一簇位错 (micro-void) 隔断, 或者被晶片的边缘隔断。这些线段的密度倾向于随着位错密度的减小而降低。

在晶体内部存在的应力作用下, 晶体上下两部分之间出现的相对移动现象称为滑移 [44]。在 MCT 的 $\{111\}$ 滑移系中, 起主导作用的是位错线沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向的 60° 位错 [46]。文献 [20] 称, 通过追踪 LPE/MCT 腐蚀坑, 首次观察到了具有 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 211 \rangle$ 晶向的两类线位错; 它们被归于理想的 60° 位错及 Shockley 部分螺形位错。MCT 有 8 个等效滑移面, cross-hatch 的出现和生长面与各滑移面交叉形成的滑移位错有关 [5,6]。据文献 [6] 报道, cross-hatch 台阶高度约

为 $4 \pm 1 \text{ \AA}$, 表明在 $\{111\}$ 滑移面中只会出现双层滑移 (Hg/Cd+Te)。原生 MBE/CdTe(211)B/Si 表面高度的起伏变化形成纳波纹 (nano-ripple), 没有 cross-hatch; 在其上面生长一层 MCT(211)B 后, 多重纳波纹重新定向并整合成团, 导致出现 cross-hatch。据文献 [28] 报道, 饱和 Hg 气氛下的低温退火并不能消除 MBE/MCT 外延层中的 cross-hatch。网格状衬底可以抑制 cross-hatch [30]。

生长在非平坦衬底上的 MCT 外延层的表面粗糙且不完整, 会呈现出很多 crater 缺陷。文献 [33] 研究了 MBE/MCT/CZT(211)B 外延层中 crater 缺陷的形成机制, 发现 Te_2 的分解具有重要作用。在缺陷区域中, Te 的持续成核及孪晶会导致形成多晶生长 [29]。另外, crater 缺陷与相对较高的生长温度和 / 或低 Hg 束流有关。据文献 [12] 报道, 对于在缺 Hg 条件下生长的 MBE/MCT($x=0.2 \sim 0.4$)/CZT(211)B 外延层, 其 crater 缺陷主要源于 MCT 外延层内, 而不是源于 CZT 衬底, 并且与多晶形貌的局域演变有关。

微孪晶与相对较低的生长温度和 / 或高 Hg 束流有关 [5]。当生长温度为 170°C 时, 在较高 II/VI 束流下生长的样品具有高密度的柱状孪晶缺陷; 而对于在 190°C 最佳生长条件下制备的外延层, 则没有发现孪晶缺陷 [27]。在充分优化的生长条件下, MBE/MCT(211)B 的界面没有线位错和孪晶 [18], 在整个器件结构中保持高度的结构一致性。非最佳生长条件可能会导致形成 V 形缺陷 [29]。文献 [7] 介绍了一种可以计算 MCT 最佳生长温度的热力学模型。文献 [14] 介绍了用于 MBE/MCT 热力学模型的半经验限制条件。该限制条件是通过使表面层中的 Hg 原子数量与 HgTe 相对生长速率成一定比例而得出的, 它可以确定特定束流和衬底温度下的最佳总生长速率。

6 结束语

第二、第三代 MCT 探测器主要是基于 pn 结的光伏阵列器件, 如焦平面器件 (FPA) 等。MCT

缺陷很容易使一个甚至多个 pn 结因性能衰减而形成盲元 [70], 降低 FPA 的可用性, 从而使器件的成本居高不下。MCT 缺陷研究的理论性和实践性很强, 其范围可以概括地分为形成机理、检测分析和生长工艺的优化控制等三个方面。经过几十年来的不断探索与发展, 有关缺陷形成机理的研究已呈现出成熟、稳定之势; 检测分析手段也大体趋同; 但在最重要的生长工艺的优化控制方面, 由于涉及秘密技术, 有关细节很少见诸报道。

参考文献

- [1] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞探测器制备湿法和干法工艺的研究进展 [J]. 光电技术应用, 2009, 24(3): 1-8.
- [2] 王忆锋, 唐利斌. 第三代碲镉汞器件的研发进展 [J]. 光电技术应用, 2009, 24(5): 17-22.
- [3] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞近年来的研究进展 [J]. 红外技术, 2009, 31(8): 435-442.
- [4] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞 pn 结成结技术的研究进展 [J]. 红外技术, 2009, 31(9): 497-504.
- [5] Yong Chang, C R Becker, C H Grein, et al. Surface morphology and defect formation mechanisms for HgCdTe (211)B grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(9): 1171-1183.
- [6] J D Benson, L A Almeida, M W Carmody, et al. Surface structure of molecular beam epitaxy (211)B HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(8): 949-957.
- [7] E Selvig, C R Tonheim, T Lorentzen, et al. Defects in HgTe and CdHgTe grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(9): 1444-1452.
- [8] John A Roth, Brett Z Nosh, John E Jensen. Full-wafer spatial mapping of macrodefects on HgCdTe epitaxial wafers grown by MBE [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(6): 1503-1508.
- [9] L A Almeida, M Groenert, J H Dinan. Influence of substrate orientation on the growth of HgCdTe by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(6): 1214-1218.
- [10] Majid Zandian, D Scott, J Garnett, et al. Ten-inch molecular beam epitaxy production system for HgCdTe growth [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(6): 891-897.
- [11] A A Buell, L T Pham, M D Newton, et al. Physical structure of molecular-beam epitaxy growth defects in HgCdTe and their impact on two-color detector performance [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(6): 662-666.
- [12] T Aoki, Y Chang, G Badano, et al. Electron microscopy of surface-crater defects on HgCdTe/CdZnTe(211)B epilayers grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(7): 703-709.

- [13] M Carmody, D Lee, M Zandian, et al. Threading and misfit-dislocation motion in molecular-beam epitaxy-grown HgCdTe epilayers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(7): 710–716.
- [14] E C Piquette, M Zandian, D D Edwall, et al. MBE growth of HgCdTe epilayers with reduced visible defect densities: Kinetics considerations and substrate limitations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 627–631.
- [15] M Martinka, L A Almeida, J D Benson, et al. Characterization of cross-hatch morphology of MBE (211) HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 632–636.
- [16] P Mitra, F C Case, H L Glass, et al. HgCdTe growth on (552) oriented CdZnTe by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 779–784.
- [17] F Aqariden, H D Shih, A M Turner, et al. Defect reduction in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by molecular beam epitaxy on $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(211)\text{B}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 794–796.
- [18] Lijie Zhao, J S Speck, R Rajavel, et al. Transmission electron microscopy studies of defects in HgCdTe device structures grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 732–735.
- [19] D Chandra, F Aqariden, J Frazier, et al. Isolation and control of voids and void-hillocks during molecular beam epitaxial growth of HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 887–892.
- [20] J R Yang, X L Cao, Y F Wei, et al. Traces of HgCdTe Defects as Revealed by Etch Pits [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1241–1246.
- [21] T D Golding, R Hellmer, L Bubulac, et al. Hydrogenation of HgCdTe epilayers on Si substrates using glow discharge plasma [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1465–1469.
- [22] David R Rhiger, Sanghamitra Sen, Eli E. Gordon. Strain relief in epitaxial HgCdTe by growth on a reticulated substrate [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 669–675.
- [23] Yong Chang, Jun Zhao, Hisham Abad, et al. Performance and reproducibility enhancement of HgCdTe molecular beam epitaxy growth on CZT substrates using interfacial HgTe/CdTe superlattice layers [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(13): 1924.
- [24] Changzhen Wang, Xiaojin Wang, Jun Zhao, et al. Microstructure of interfacial HgTe/CdTe superlattice layers for growth of HgCdTe on CZT (211)B substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **309**(2): 153–157.
- [25] Yong Chang, C H Grein, J Zhao, et al. Improve molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on CZT (211)B substrates using interfacial layers of HgTe/CdTe superlattices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(11): 4316.
- [26] T Aoki, Y Chang, G Badano, et al. Defect characterization for epitaxial HgCdTe alloys by electron microscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**(1-2): 224–234.
- [27] Majid Zandian, Edward Goo. TEM investigation of defects in arsenic doped layers grown in-situ by MBE [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 623–626.
- [28] R H Sewell, C A Musca, J Antoszewski, et al. Laser-beam-induced current mapping of spatial nonuniformities in molecular beam epitaxy As-grown HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 572–578.
- [29] I V Sabinina, A K Gutakovsky, Yu G Sidorov, et al. Nature of V-shaped defects in HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **274**(3-4): 339–346.
- [30] M Martinka, L A Almeida, J D Benson, et al. Suppression of strain-induced cross-hatch on molecular beam epitaxy (211)B HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, **31**(7): 732–737.
- [31] C D Maxey, J C Fitzmaurice, H W Lau, et al. Current status of large-area MOVPE growth of HgCdTe device heterostructures for infrared focal plane arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1275–1282.
- [32] A Piotrowski, P Madejczyk, W Gawron, et al. Progress in MOCVD growth of HgCdTe heterostructures for uncooled infrared photodetectors [J]. *Infrared Physics and Technology*, 2007, **49**(3): 173–182.
- [33] Y Chang, G Badano, J Zhao, et al. Formation mechanism of crater defects on HgCdTe/CZT (211) B epilayers grown by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(23): 4785.
- [34] M Carmody, J G Pasko, D Edwall, et al. LWIR HgCdTe on Si detector performance and analysis [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1417–1422.
- [35] T T Lam, C D Moore, R L Forrest, et al. Shear deformation and strain relaxation in HgCdTe on (211) CdZnTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 804–808.
- [36] J Zhao, Y. Chang, G Badano, et al. Correlation of CdZnTe(211)B substrate surface morphology and HgCdTe(211)B epilayer defects [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(8): 881–885.
- [37] J Rutkowski. Planar junction formation in HgCdTe infrared detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2004, **12**(1): 123–128.
- [38] L A Almeida, S Hirsch, M Martinka, et al. Improved morphology and crystalline quality of MBE CdZnTe/Si [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 608–610.
- [39] G A Carini, C Arnone, A E Bolotnikov, et al. Material quality characterization of CdZnTe substrates for HgCdTe epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1495–1502.
- [40] Eliezer Weiss, Olga Klin, Eyal Benory, et al. Substrate quality impact on the carrier concentration of

- undoped annealed HgCdTe LPE layers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 756–761.
- [41] D D Lofgreen, M F Vilela, E P Smith, et al. Improved defect and Fourier transform infrared spectroscopy analysis for prediction of yield for HgCdTe multilayer heterostructures [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(8): 958–962.
- [42] D Raabe 著. 项金钟, 吴兴惠译. 计算材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [43] L B Freund, S Suresh 著. 卢磊, 陶乃规, 张广平, 等译. 薄膜材料——应力、缺陷的形成和表面演化 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [44] 沈以赴. 固体物理学基础教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [45] John Sinclair. 柯林斯精选英语词典 [M]. 北京: 中国对外翻译出版公司, 1989.
- [46] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [47] Y Chen, S Farrell, G Brill, et al. Dislocation reduction in CdTe/Si by molecular beam epitaxy through in-situ annealing [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(24): 5303–5307.
- [48] Brett Z Noshov, John A Roth, John E Jensen, et al. Lateral uniformity in HgCdTe layers grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 779–785.
- [49] R Olshove, G Garwood, I Mowat, et al. An improved method for Hg_{1-x}Cd_xTe surface chemistry characterization [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 851–858.
- [50] Shiv Kumar, A K Kapoor, A Nagpal, et al. Effect of substrate dislocations on the Hg in-diffusion in CdZnTe substrates used for HgCdTe epilayer growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **297**(2): 311–316.
- [51] T Parodos, E A Fitzgerald, A Caster, et al. Effect of Dislocations on VLWIR HgCdTe Photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(8): 1068–1076.
- [52] R H Sewell, C A Musca, J M Dell, et al. High-resolution X-ray diffraction studies of molecular beam epitaxy-grown HgCdTe heterostructures and CdZnTe substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 795–803.
- [53] N Mainzer, E Zolotoyabko. Percolation problem in boron-Implanted mercury cadmium telluride [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 792–797.
- [54] J M Peterson, J A Franklin, M Reddy, et al. High-quality large-area MBE HgCdTe/Si [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1283–1286.
- [55] A I D'Souza, M G Stapelbroek, R Willis, et al. Correlation between visual defects and increased dark current in large-area Hg_{1-x}Cd_xTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 933–938.
- [56] Y P Chen, G Brill, N K Dhar. MBE growth of Cd-SeTe/Si composite substrate for long-wavelength IR HgCdTe applications [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**(1-3): 270–274.
- [57] M Martyniuk, R H Sewell, C A Musca, et al. Nanoindentation of HgCdTe prepared by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(25): 1905.
- [58] I S Virt, W Obermayr, M Bilyk, et al. Noise properties of linear defects in Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, **31**(8): 831–833.
- [59] M Carmody, J G Pasko, D Edwall, et al. Molecular beam epitaxy grown long wavelength infrared HgCdTe on Si detector performance [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 832–838.
- [60] V V Vasilyev, A G Klimenko, I V Marchishin, et al. MCT heteroepitaxial 4×288 FPA [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2004, **45**(1): 13–23.
- [61] Yong Chang, C Fulka, J Zhao, et al. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe for high performance infrared photon detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2007, **50**(2): 284–290.
- [62] Philippe Tribolet. Sofradir backs a two-tone approach [J]. *Compound Semiconductor*, 2009, **15**(1-2): 29–31.
- [63] S M Johnson, J L Johnson, W J Hamilton, et al. HgCZT quaternary materials for lattice-matched two-colour detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 680–686.
- [64] J M Arias, R E DeWames, S H Shin, et al. Infrared diodes fabricated with HgCdTe grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 1989, **54**(11): 1025.
- [65] K JóŹwikowski, A Rogalski. Effect of dislocations on performance of LWIR HgCdTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 736–741.
- [66] J M Arias, M Zandian, S H Shin, et al. Dislocation density reduction by thermal annealing of HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1991, **9**(3): 1646–1651.
- [67] L He, L Chen, Y Wu, et al. MBE HgCdTe on Si and GaAs substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **301**: 268–272.
- [68] Anthony J Ciani, Serdar Ogut, Inder P Batra. Concentrations of native and gold defects in HgCdTe from first principles calculations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 737–741.
- [69] D Chandra, D F Weirauch, H F Schaaake, et al. Growth of very low arsenic-doped HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 963–967.
- [70] W Gawron, A Rogalski. HgCdTe buried multi-junction photodiodes fabricated by the liquid phase epitaxy [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2002, **43**(3-5): 157–163.