

文章编号: 1672-8785(2024)10-0030-08

液相外延碲镉汞薄膜表面 “陨石坑”状缺陷研究

胡易林 杨海燕 侯晓敏 李 乾 牛佳佳

郝 斐 折伟林 王利军

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 随着红外探测器技术的发展, 对高质量碲镉汞外延材料质量的要求逐渐提高, 这也对碲锌镉衬底质量提出了更高的要求。对液相外延碲镉汞薄膜表面上一种尺寸较大且周围伴有平台的点状缺陷进行了形貌及成分表征。该类型缺陷的形貌类似于中间凹陷的陨石坑(简称“陨石坑”状), 其组分与碲镉汞外延膜正常区域相比未出现明显偏离。研究发现, 液相外延过程中在碲镉汞生长溶液与碲锌镉衬底接触前, 衬底表面出现近似三角形、圆形的缺陷, 且该缺陷下方存在孔洞类形貌, 在该缺陷之上外延的碲镉汞薄膜表面会出现“陨石坑”状缺陷。该缺陷的来源定位为后续控制此类缺陷的产生提供了支撑。

关键词: 碲镉汞; 碲锌镉; 缺陷; 孔洞; 聚焦离子束

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.10.005

Research on the "Crater" Shaped Defects on the Surface of Liquid Phase Epitaxial Cadmium Telluride Mercury Thin Films

HU Yi-lin, YANG Hai-yan, HOU Xiao-min, LI Qian, NIU Jia-jia,

HAO Fei, SHE Wei-lin, WANG Li-jun

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: With the development of infrared detector technology, the demand for high-quality mercury cadmium telluride epitaxial materials is gradually increasing, which also puts forward higher requirements for the quality of cadmium zinc telluride substrates. The morphology and composition of a large-sized point like defect with a platform around it on the surface of a liquid-phase epitaxial cadmium telluride mercury film are characterized. The morphology of this type of defect is similar to a crater with a central depression (referred to as a "crater" shape), and its composition does not show significant deviation from the normal area of the tellurium cadmium mercury epitaxial film. Research has found that during the liquid-phase epitaxy process, approximately triangular or circular defects appear on the substrate surface before the growth solution of mercury cadmium telluride comes into contact with the cadmium zinc telluride substrate, and there are pore like morphologies below the defects. A "crater" shaped defect appears on the surface of the epitaxially grown mercury cadmium telluride film above the defect. The source of this defect is located to provide support for controlling the

收稿日期: 2023-11-08

作者简介: 胡易林(1996-), 男, 山东东营人, 助理工程师, 主要从事液相外延碲镉汞薄膜材料研究。

E-mail: huyilin86@163.com

occurrence of such defects in the future.

Key words: mercury cadmium telluride; cadmium zinc telluride; defect; pore; focus ion beam

0 引言

碲镉汞(HgCdTe)材料自 1959 年被人工合成后成为制备红外探测器的主流材料。碲镉汞是 HgTe 和 CdTe 混合而成的三元化合物, 可通过调整 Cd 组分实现从短波到甚长波整个红外波段的探测。由于具有较高的光吸收效率、量子效率(Quantum Efficiency, QE)以及较快的响应速度等诸多光学、电学上的优势, 碲镉汞是目前应用最广泛的红外探测器材料。未来高性能红外探测器将向大面阵、高工作温度、雪崩、双/多色以及长波、甚长波等方向发展, 碲镉汞材料仍将扮演重要角色。

在碲锌镉(CdZnTe)衬底上使用液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)方法生长碲镉汞薄膜是目前最成熟、应用最广泛的技术路线。碲锌镉可与碲镉汞材料实现近乎完美的晶格匹配^[1-2], 而且液相外延属于准平衡态生长, 可以获得非常好的晶格质量。因此, 液相外延成为制备碲镉汞薄膜的重要方式。随着探测器规格的增大, 对薄膜可用区域的尺寸以及质量要求逐渐提高, 而碲镉汞缺陷是关键的影响因素, 因此缺陷控制是制备高质量碲镉汞薄膜的主要研究方向之一^[3-4]。

有研究表明, 碲镉汞外延膜的位错类缺陷、孔洞类缺陷^[5]均主要与衬底的质量有关。通过降低碲锌镉衬底的位错密度以及沉积相尺寸和数量, 可以有效提高碲镉汞外延膜的质量^[6-9]。但由于碲镉汞材料生长过程中缺陷生成能较低, 所形成的缺陷种类较多、来源较广, 使得缺陷控制研究较为困难。

在液相外延技术研究过程中发现部分碲镉汞外延膜表面存在一种周围伴有平台的典型点状缺陷, 其尺寸较大且具有一定深度, 影响连续多个像元的制备, 易造成器件性能劣化。本文对该类型缺陷进行研究, 设计实验探究该类

缺陷的来源, 并将其与衬底缺陷进行对应研究。

1 实验过程

本文使用水平液相外延技术在碲锌镉衬底上生长中波碲镉汞外延膜, 对外延膜表面上的“陨石坑”状缺陷进行研究。首先, 使用溴甲醇腐蚀出现“陨石坑”状缺陷的碲锌镉衬底所属晶体同一位置制备的衬底, 研究溴甲醇溶液去除碲锌镉表面氧化层的过程中衬底表面状态的变化情况。然后选择与存在“陨石坑”状缺陷衬底所属相同晶体同一位置制备的衬底(即 1#样品)进行实验。该样品取自碲锌镉晶体中部。同时为验证该情况是否在碲锌镉晶体其余位置也存在, 选择取自该碲锌镉晶体头部、尾部的 2#、3#样品进行实验。三种样品使用与正常工艺一致的液相外延参数进行碲镉汞外延层生长。外延前不使用溴甲醇腐蚀衬底, 并且为避免衬底在与生长溶液接触前被汞蒸气腐蚀, 生长环境中不放入碲镉汞富碲生长溶液以及汞源等会引入汞蒸气的材料, 研究液相外延过程中高温对衬底表面的影响。

使用光学显微镜和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察碲锌镉衬底、碲镉汞外延膜表面形貌并对缺陷特征进行归纳总结。使用 SEM 的能谱测试功能对缺陷成分进行表征, 使用聚焦离子束(Focus Ion Beam, FIB)挖孔后对缺陷截面进行观察分析, 对碲镉汞外延膜、碲锌镉衬底以及二者界面进行观察。

2 实验结果与分析

2.1 缺陷表征

典型点状缺陷的形状近似为三角形和圆形, 周围一般存在类似圆形的平坦区域, 如图 1 所示。其形貌与中间凹陷、边缘较平整的陨石坑类似, 故将该类型缺陷命名为“陨石坑”

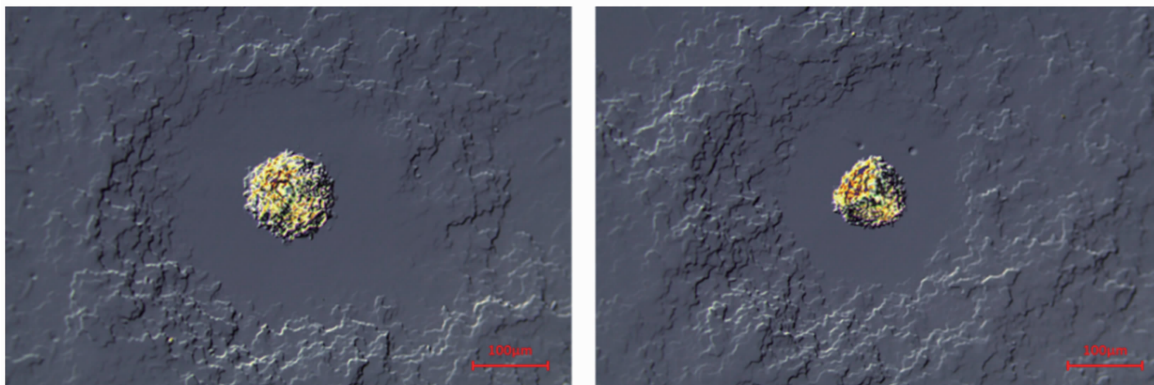


图 1 外延薄膜表面大尺寸缺陷的光学显微镜图像

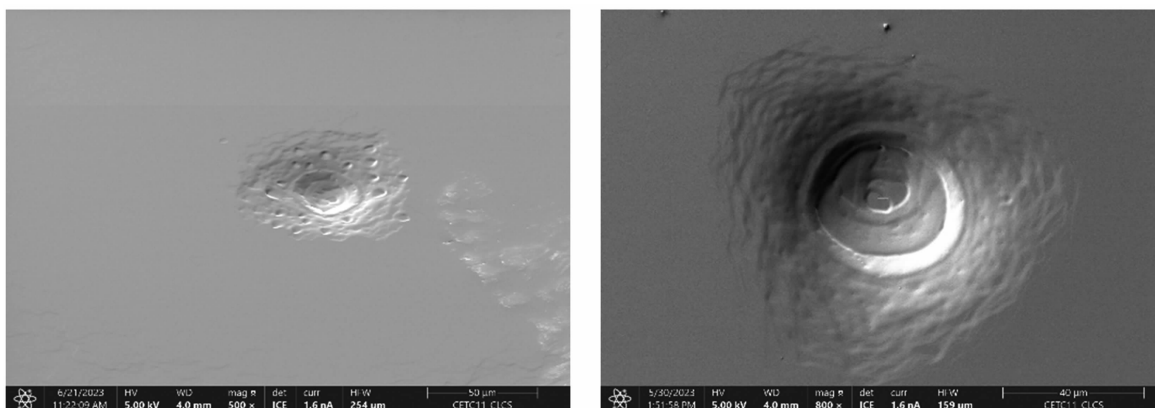


图 2 使用 SEM 拍摄的缺陷形貌

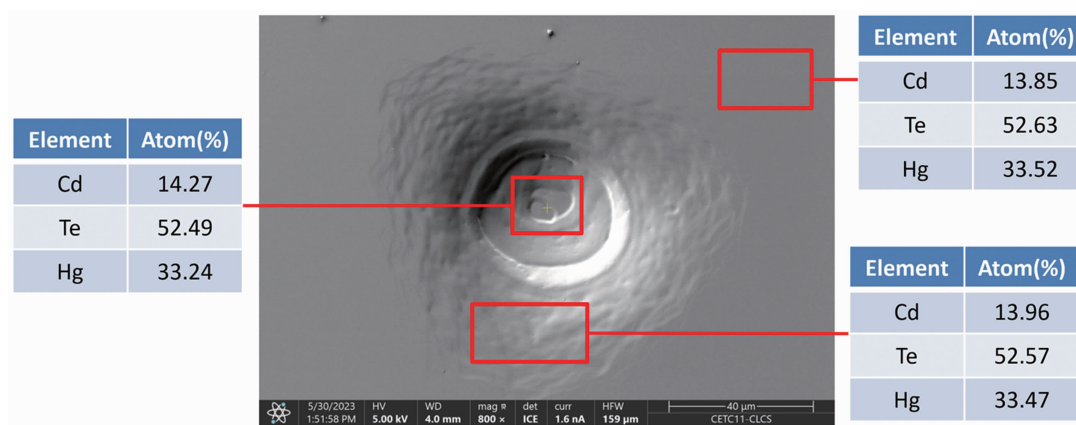


图 3 缺陷能谱测试结果

状缺陷。该类缺陷的尺寸一般超过 $50\ \mu\text{m}$ ，大者甚至超过 $100\ \mu\text{m}$ 。

为避免光学显微镜景深问题对观察缺陷形貌造成干扰，使用 SEM 对其进行成像，如图 2 所示。可以看出，缺陷为凹坑状，缺陷中心类似于圆形或三角形，边缘较粗糙，缺陷整体近似于三角形或圆形。

使用能谱表征缺陷区域元素分布，如图 3 所示。未发现缺陷中心及边缘区域出现元素分布异常情况，其组分与碲镉汞外延膜正常区域基本相同。

为进一步确定缺陷来源，使用 FIB 对缺陷截面进行观察，如图 4 所示。可以看出，缺陷的凹陷最低点位于缺陷中心，缺陷底部与衬底

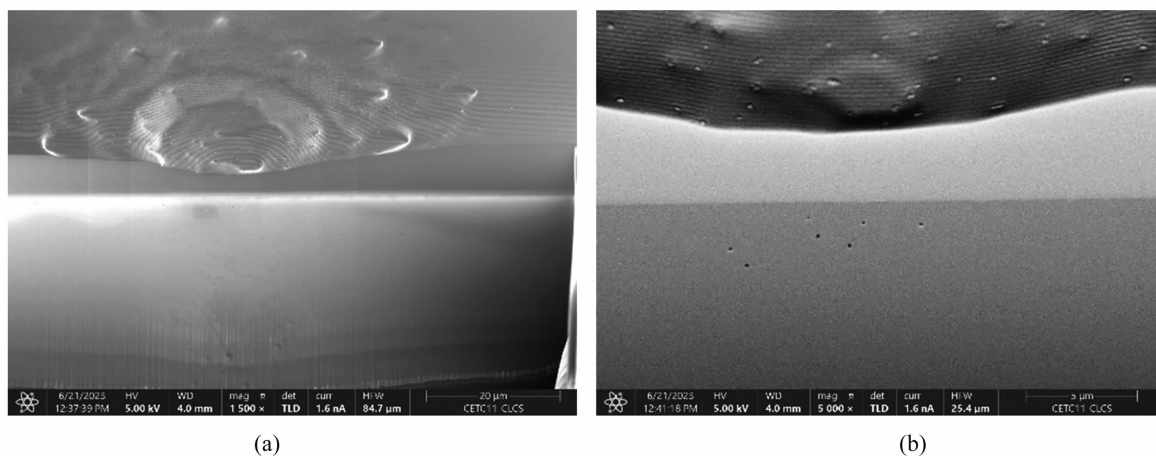


图 4 (a)缺陷截面形貌;(b)缺陷下方衬底中的孔洞



图 5 溴甲醇腐蚀前后碲锌镉衬底同区域的光学显微镜图像对照

之间的距离约为 $3\text{ }\mu\text{m}$, 没有贯穿整个外延膜。而且碲镉汞外延膜-碲锌镉衬底界面较为平滑, 没有明显起伏。但在缺陷中心下方的碲锌镉衬底内部存在较多孔洞(见图 4(b)), 其尺寸约为 $50\sim 150\text{ nm}$, 导致该区域比其他位置的衬底结构更疏松。

2.2 缺陷起源研究

为弄清碲锌镉表面预处理过程中溴甲醇试剂是否与“陨石坑”状缺陷有关, 选择与出现特定缺陷外延膜使用的衬底同根晶体同一部位制备的衬底进行实验。使用溴甲醇腐蚀去除碲

锌镉衬底表面氧化层后没有出现明显异常情况, 如图 5 所示。推测由于孔洞在碲锌镉衬底内部, 使用溴甲醇腐蚀去除衬底表面氧化层后孔洞异常也没有在表面显现, 导致外延前无法通过光学方法对衬底进行有效筛选。

除试剂因素外, 在液相外延过程中碲锌镉衬底与碲镉汞生长溶液接触前经历高温过程以及汞蒸气腐蚀。宋林伟等人的研究表明, 汞蒸气对碲锌镉衬底表面具有较强的热腐蚀作用^[10], 但所造成的碲镉汞外延膜缺陷与本研究针对的缺陷在形貌上存在明显差异, 因此未



图 6 1# 样品在液相外延工艺前后的碲锌镉衬底同区域光学显微镜图像对照



图 7 1# 样品在液相外延工艺过程中与碲镉汞生长溶液接触前表面异常区域的光学显微镜图像

在石墨舟内放入碲镉汞富碲生长溶液以及汞源等会引入汞蒸气的材料。液相外延工艺参数设置保持与正常带料液相外延工艺一致。

实验中 1# 碲锌镉衬底样品表面出现明显异常, 如图 6 所示。对比同一区域液相外延工

艺前后的形貌变化, 发现工艺前碲锌镉衬底表面形貌较为光滑、均匀, 工艺高温过后的衬底表面出现多个近似三角形、圆形缺陷的异常区域, 在整个衬底各区域均有分布, 并未出现聚集情况。



图 8 相同碲锌镉晶体在同一位置衬底(1#样品)液相外延后碲镉汞薄膜表面的类似“陨石坑”状缺陷

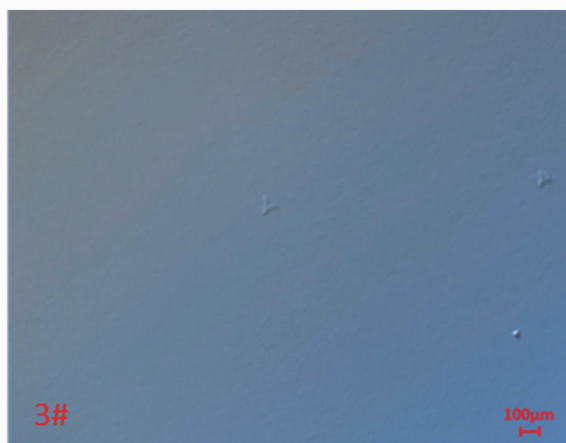
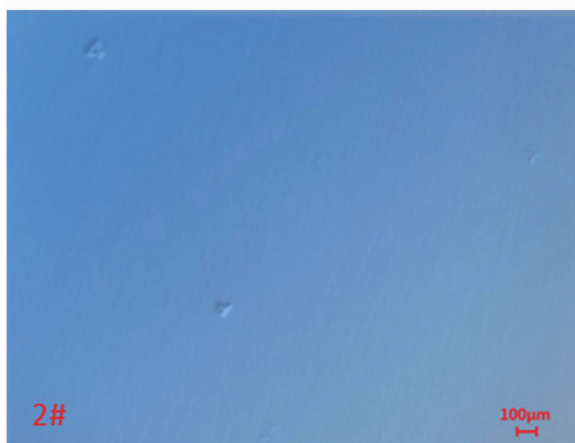


图 9 相同碲锌镉晶体不同位置衬底(2#、3#样品)高温后表面出现的缺陷

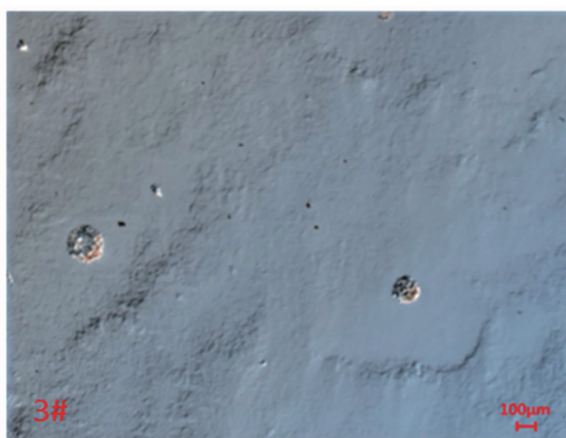
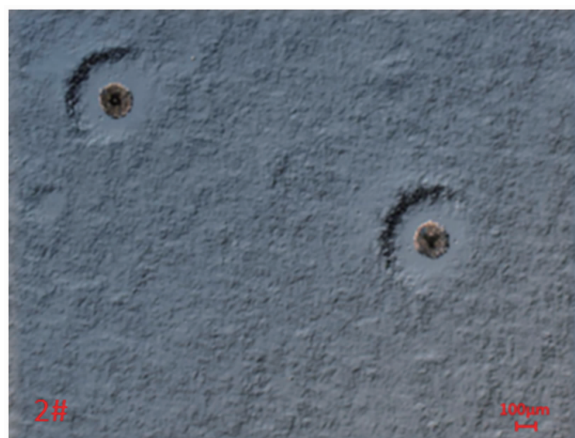


图 10 相同碲锌镉晶体不同位置衬底(2#、3#样品)液相外延后碲镉汞薄膜表面的类似缺陷

使用光学显微镜对这类缺陷进行观察,发现其主要为大量小点聚集、中心更密集,形成类似于三角形、圆形的异常缺陷,尺寸一般在 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 左右,如图 7 所示。该类缺陷与常见的碲锌镉衬底表面的夹杂、凹坑不同。使用

共聚焦显微镜表征发现其起伏在微米级以下,为微观程度上的起伏,类似于较高的粗糙度。在液相外延后碲镉汞薄膜表面有类似“陨石坑”状的缺陷,如图 8 所示。

2#、3#样品高温过后的实验结果如图 9

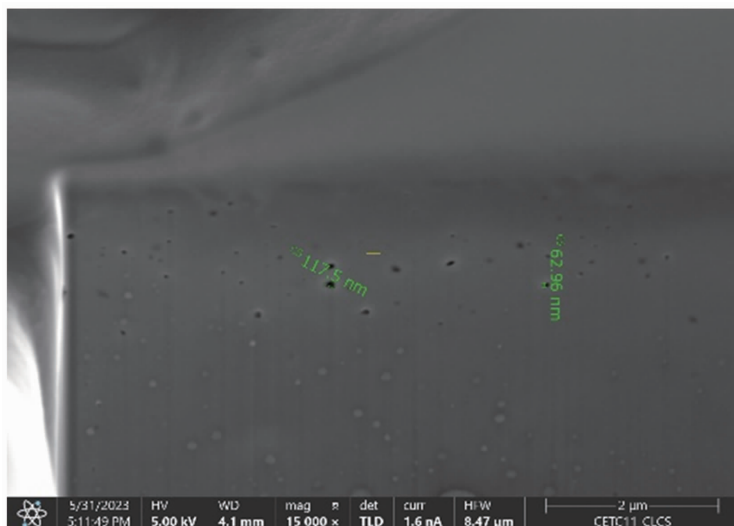


图 11 2# 样品碲镉汞外延膜缺陷下方碲锌镉衬底内部孔洞

所示。样品表面均出现三角形异常缺陷，尺寸与之前表征的衬底异常基本一致，说明该类型缺陷并非独立出现，在碲锌镉晶体头部至尾部均存在，应与碲锌镉晶体生长有关。使用2#、3#样品作为衬底生长碲镉汞薄膜，通过光学显微镜观察其表面形貌，均发现类似缺陷，如图10所示，与图1中的缺陷形貌基本一致。因此可以判定，液相外延碲镉汞薄膜表面上该类型的“陨石坑”状缺陷是由于碲锌镉衬底本身在与碲镉汞生长溶液接触前因高温而产生的。

选择2#样品碲镉汞外延膜上的一个典型缺陷进行FIB挖孔。在碲镉汞外延膜缺陷下方的碲锌镉衬底中发现类似尺寸的孔洞(见图11)，进一步证明高温造成的衬底缺陷与该类型碲镉汞薄膜缺陷之间存在相关性。

经实验验证，碲镉汞外延膜表面的“陨石坑”状缺陷与试剂无关，其产生原因应是碲锌镉晶体生长时出现缺陷，高温过后出现在衬底表面，液相外延生长碲镉汞薄膜后形成“陨石坑”状缺陷。

3 结束语

本文使用光学显微镜和SEM对碲镉汞外延膜表面的“陨石坑”状缺陷进行形貌、成分表征。该类缺陷尺寸较大且周围伴有平台，通过FIB-SEM以及高温处理实验发现某些碲锌

镉衬底在液相外延前的高温中会新增三角形、圆形缺陷，而这些缺陷是导致碲镉汞薄膜出现“陨石坑”状缺陷的原因。同时对用同一根碲锌镉晶体头尾部制备的碲锌镉衬底进行了相同的实验，发现均会导致薄膜表面“陨石坑”状缺陷，说明这是由于碲锌镉晶体内的某些缺陷导致的。本文为后续控制液相外延碲镉汞薄膜的该类型缺陷提供了支撑，未来将持续研究高温等因素对碲锌镉衬底质量的影响。

参考文献

- [1] Triboulet R, Tromson-Carli A, Lorans D, et al. Substrate Issues for the Growth of Mercury Cadmium Telluride [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1993, **22**(8): 827–834.
- [2] 折伟林, 周立庆, 刘铭, 等. 长波碲镉汞薄膜外延用碲锌镉衬底筛选方法研究 [J]. *红外*, 2019, **40**(4): 12–17.
- [3] 刘铭, 周立庆. 碲镉汞液相外延薄膜典型缺陷及其起源分析 [J]. *激光与红外*, 2009, **39**(3): 280–284.
- [4] 魏彦锋, 徐庆庆, 陈晓静, 等. HgCdTe 液相外延薄膜表面缺陷的控制 [J]. *红外与毫米波学报*, 2009, **28**(4): 246–248.
- [5] 张阳, 吴军, 木胜, 等. CdZnTe 中富碲沉积相缺陷引起的液相外延 HgCdTe 薄膜表面缺陷 [J]. *红外与毫米波学报*, 2018, **37**(6): 728–733.

- [6] 杨海燕, 侯晓敏, 胡尚正, 等. 液相外延碲镉汞薄膜表面的结晶类缺陷分析 [J]. **红外**, 2019, **40**(7): 12–17.
- [7] 吴刚, 唐利斌, 马庆华, 等. 碲锌镉衬底缺陷对液相外延碲镉汞薄膜结构的影响 [J]. **激光与红外**, 2005, **35**(9): 663–667.
- [8] Sen S, Liang C S, Rhiger D R, et al. Reduction of CdZnTe Substrate Defects and Relation to Epitaxial HgCdTe Quality [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(8): 1188–1195.
- [9] 朱基千, 褚君浩, 李标, 等. 衬底及生长工艺对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜的影响 [J]. **功能材料**, 1996, **27**(6): 518–521.
- [10] 宋林伟, 吴军, 孔金丞, 等. 碲锌镉衬底表面在碲镉汞液相外延工艺中的热腐蚀效应 [J]. **红外与毫米波学报**, 2018, **37**(1): 92–97.