

文章编号: 1672-8785(2025)09-0014-08

液相外延碲镉汞薄膜表面 “圆台”状缺陷研究

杨美华 邢晓帅 杨海燕 胡易林 李 乾 王利军

(中国电子科技集团公司第十一研究所, 北京 100015)

摘 要: 为减小液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)碲镉汞(Mercury Cadmium Telluride, MCT)薄膜缺陷对红外探测器性能的影响, 通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、能量色散 X 射线光谱仪(Energy-Dispersive X-ray spectrometer, EDX)、聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)等多种表征手段, 结合对比实验, 系统研究了一种特殊的表面缺陷——“圆台”状缺陷。该缺陷尺寸约为 150~400 μm , 在光学显微镜下呈现中间凹陷的“圆台”状形貌。通过成分分析发现, 缺陷表面组分与正常区域薄膜没有明显差异。通过对碲锌镉(Cadmium Zinc Telluride, CZT)衬底与 MCT 外延层的界面分析, 确认该缺陷为贯穿型缺陷, 来源于 CZT 衬底上中心存在孔洞的三角形碲夹杂, 且碲夹杂尺寸几乎都大于 20 μm 。因此, 通过提升 CZT 衬底质量并优化衬底筛选工艺, 可有效减少 MCT 薄膜中的“圆台”状缺陷, 提高外延材料的质量, 从而满足高性能红外探测器的发展需求。

关键词: 液相外延; 碲镉汞; 碲锌镉; 缺陷

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2025.09.003

Study on the Frustum-Shaped Defects on the Surface of HgCdTe Thin Film Grown by Liquid Phase Epitaxial

YANG Mei-hua, XING Xiao-shuai, YANG Hai-yan, HU Yi-lin, LI Qian, WANG Li-jun

(The 11th Research Institute of China Electronics Technology
Group Corporation, Beijing 100015, China)

Abstract: To minimize the impact of defects in mercury cadmium telluride (MCT) thin films grown by liquid phase epitaxy (LPE) on infrared detector performance, a special surface defect (the frustum-shaped defect) is systematically studied using a variety of characterization methods, including scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX), and focused ion beam (FIB), combined with comparative experiments. These defects range in size from 150 μm to 400 μm and appear as a concave frustum-shaped morphology under an optical microscope. Compositional analysis reveals no significant differences in composi-

收稿日期: 2024-12-17

作者简介: 杨美华(1998-), 女, 天津人, 硕士, 主要从事液相外延碲镉汞薄膜材料研究。

E-mail: 13116172285@163.com

tion between the defect surface and the film surface without defects. Analysis of the interface between the cadmium zinc telluride (CZT) substrate and the MCT epitaxial layer confirms that the defect is a through-hole defect, originating from triangular tellurium inclusions with holes in the center of the CZT substrate. The tellurium inclusions are almost always larger than 20 μm in size. Therefore, by improving the quality of the CZT substrate and optimizing the substrate screening process, it is possible to effectively reduce the frustum-shaped defects in MCT thin films, improve the quality of the epitaxial material, and meet the development needs of high-performance infrared detectors.

Key words: liquid phase epitaxy; mercury cadmium telluride; cadmium zinc telluride; defect

0 引言

自 1959 年 MCT 材料被人工合成以来, 它已经成为了红外探测器领域的主流材料^[1]。MCT 是一种由 HgTe 和 CdTe 混合而成的赝二元化合物。通过调节 Cd 的比例, 可实现对短波到甚长波整个红外波段的探测^[2-3]。MCT 以其高光吸收效率、量子效率和快速响应速度等优势, 成为目前最成功、应用最广泛的红外探测器材料之一^[4]。

随着技术进步, 红外探测器正朝大面阵、高工作温度、雪崩、双/多色以及(甚)长波等方向发展^[4]。在这一趋势中, MCT 材料将继续扮演关键角色。目前, 最成熟的技术路线是在 CZT 衬底上, 采用 LPE 方法生长 MCT 薄膜。CZT 与 MCT 材料之间能够实现近乎完美的晶格匹配^[5], 且 LPE 生长具有准平衡态特性, 已成为制备 MCT 薄膜的重要方式。

然而, 液相外延 MCT 材料通常存在一定数量的表面缺陷。表面缺陷是指显露在半导体材料表面的体缺陷。在 LPE 生长工艺中, 形成的 MCT 表面缺陷一般分为两类: 一类是由衬底的表面缺陷延伸到 MCT 薄膜中的圆形凹坑缺陷, 其特点是中心有一个非常平整的圆形平台, 周围一圈为圆形或椭圆形的凹坑; 另一类是由于衬底表面处理工艺控制不当形成的中间凸起的缺陷(凸起物是由落在衬底表面的微尘、衬底或原材料掉落的微粒造成的)。

表面缺陷不仅会影响材料的性能, 而且还会导致器件失效。若像元位于或者接近材料缺陷区, 则会导致像元失效。尤其是在红外焦平面阵列规模扩大、像元尺寸减小的双重发展趋

势下, 表面缺陷对红外探测器性能的影响尤为严重^[6]。目前, 国内外很多机构都对表面缺陷进行了大量研究^[7-11], 比如美国 Teledyne 公司、法国 Lynred 公司(原 Sofradir 公司)、德国 AIM 公司、中国电子科技集团公司第十一研究所、昆明物理研究所、中国科学院上海技术物理研究所、武汉高德红外股份有限公司等。研究结果表明, MCT 材料缺陷主要源于衬底缺陷延伸、石蜡沾污、微尘或衬底颗粒掉落。

由于三元体系生长的复杂性, 缺陷种类多、研究复杂性高, 因此本文对 LPE 过程中 MCT 薄膜表面的一种新发现的特殊表面缺陷——“圆台”状缺陷进行研究, 并设计实验探究其来源, 进而抑制缺陷形成, 以期为高性能红外探测器的发展提供技术支持。

1 实验方案

本文通过晶体生长技术、水平 LPE 技术以及光学显微镜(Optical Microscope, OM)、SEM、EDX、FIB、共聚焦显微镜(Confocal Microscope, CM)等测试表征手段, 研究了 CZT 基 MCT 外延膜表面出现的“圆台”状缺陷。首先, 用 OM 与 SEM 观察并记录“圆台”状缺陷的形貌和尺寸。接着, 通过 FIB、EDX 等表征测试缺陷的深度与成分。

此外, 为了研究缺陷的来源与成因, 我们选取相同 CZT 晶体头部、中部、尾部的 1#、2#、3# 样品进行对比实验, 记录外延前、表面处理前后 CZT 衬底的形貌。采用相同的 LPE 参数对 1#、2#、3# 衬底进行 MCT 外延生长, 并将外延层形貌与衬底进行对比。采用 CM 和表面能谱测试对衬底缺陷的形状和成分

进行研究。

2 实验结果与分析

2.1 缺陷表征

在光学显微镜下,如图 1 所示,外延薄膜表面缺陷中心近似为圆形,四周近似为圆形平台,故将该类型缺陷命名为“圆台”状缺陷。此类缺陷的尺寸达到百微米级,且尺寸范围变化很大,约为 150~400 μm 。

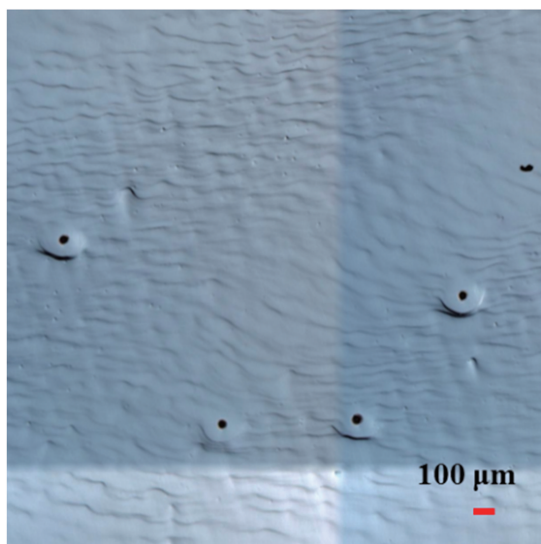


图 1 外延薄膜表面“圆台”状缺陷的光学显微图像

为避免光学显微镜的景深问题对观察缺陷形貌造成干扰,使用 SEM 对多个缺陷中心(黑色位置)进行观察,所得结果均与图 2 相似。可以看出,缺陷中心是六边形(近圆形)的孔洞,直径约为 10 μm ;四周同样呈六边形(近圆形),直径约为 30 μm 。由于深度原因,

无法用 EDX 对缺陷中心的成分进行测试。边缘区域的组分与 MCT 外延膜的正常区域基本相同,未出现元素分布异常的情况。

为确定缺陷中心的深度与成分,使用 FIB 对多个缺陷截面进行观察。可以看到,在衬底与外延层交界处均存在异物,此类缺陷为贯穿型缺陷。使用 EDX 对多个“圆台”状缺陷区域的相对元素含量进行定性分析,出现两种情况:(1)如图 3(a)所示,缺陷位置出现 Te、Cd、Hg、O、Si 元素,且 O 与 Si 的比例很高,含量接近 2:1,疑似是 SiO_2 ; (2)如图 3(b)所示,缺陷位置仅出现 Te、Cd、Hg 元素,而未出现 O 与 Si 元素。图 3(b)中未检测出 SiO_2 成分,说明 SiO_2 不是导致“圆台”状缺陷形成的根本原因。

2.2 缺陷起源研究

为了确定“圆台”状缺陷的来源,选取同一 CZT 晶体头部、中部、尾部的 1#、2#、3# 样品进行对比实验。对 1#、2#、3# CZT 衬底表面进行处理,并对比表面处理前后的 CZT 衬底形貌以及经过 MCT 液相外延的外延片形貌,如图 4~图 6 所示。可以发现,三个外延片上“圆台”状缺陷出现的位置均与衬底缺陷出现的位置一致。结合图 3 中的“圆台”状缺陷截面形貌,说明“圆台”状缺陷是从衬底延伸上来的。

在 200 倍放大条件下观察衬底上相应位置缺陷的光学形貌。如图 7 所示,衬底缺陷呈现

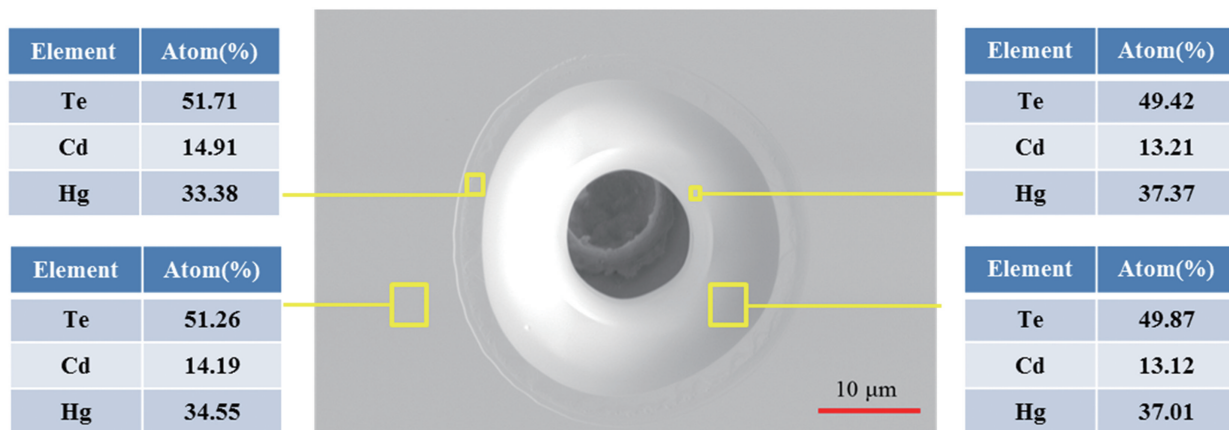


图 2 使用 SEM 拍摄的“圆台”状缺陷形貌以及用 EDX 测试的表面成分

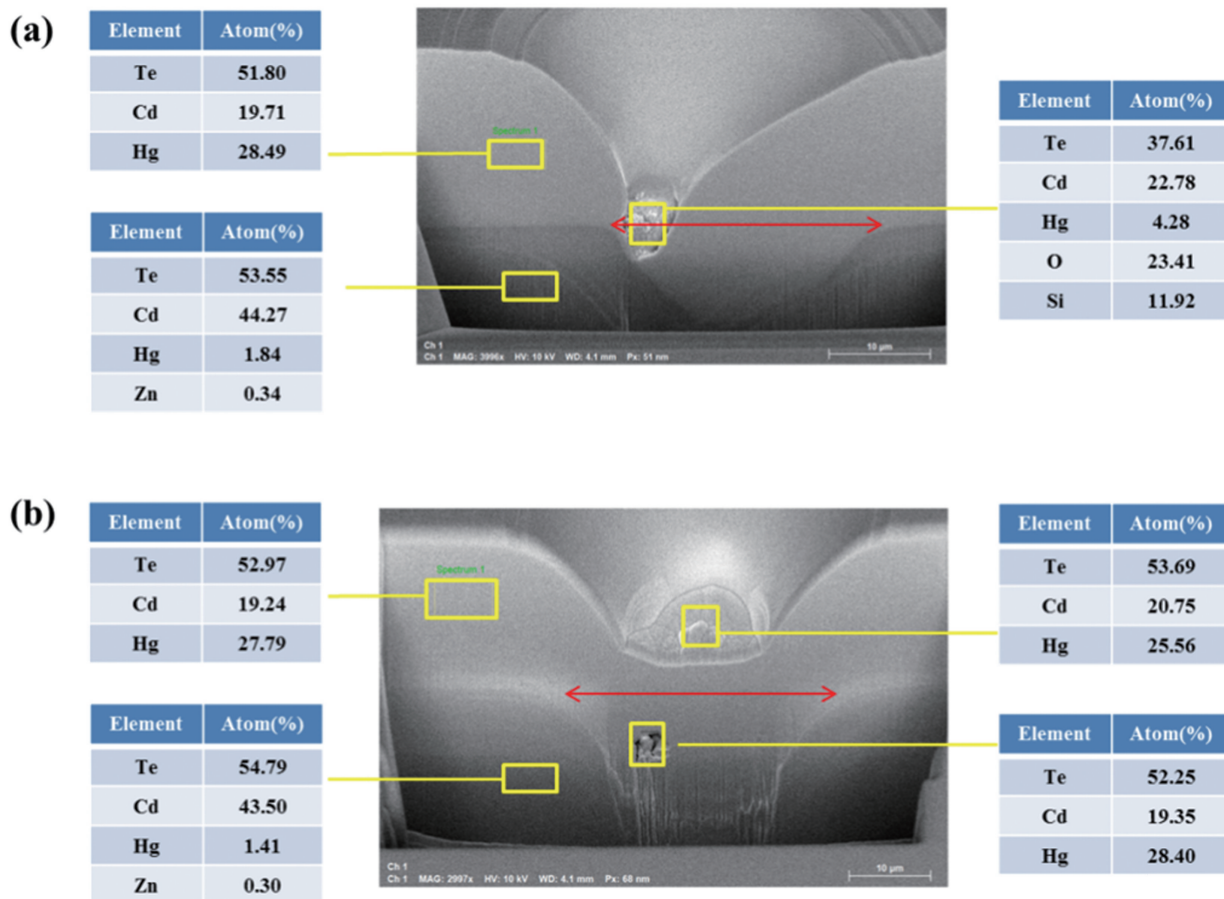


图 3 “圆台”状缺陷的两种典型截面形貌与 EDX 测试结果

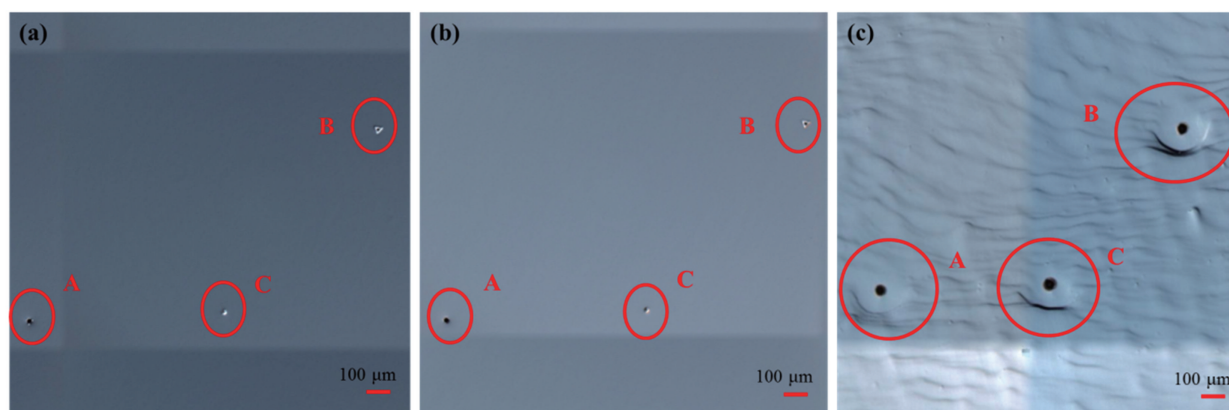


图 4 CZT 晶体的头部所切衬底(编号 1#)的同区域 OM 图像对照: (a)表面处理前; (b)表面处理后; (c) MCT 液相外延后

为中间有黑色圆孔的三角形, 尺寸几乎都在 $20\ \mu\text{m}$ 以上。图 8 为图 4 中 A、B、C 三个缺陷在衬底表面处理前、表面处理后以及液相外延后的形貌图。可以发现, 表面处理会使衬底的三角形缺陷外轮廓以及中心圆孔略微变大; 经液相外延后, 薄膜缺陷中心尺寸约为衬底三角

形缺陷外轮廓尺寸的 2 倍, 同时四周呈现为“圆台”状平台。为了研究衬底缺陷的深度, 使用 CM 进行表征, 测试得到的缺陷截面相类似。如图 9 所示, 缺陷呈向内凹陷的坡形, 顶部宽度超过 $20\ \mu\text{m}$, 底部宽度超过 $10\ \mu\text{m}$; 缺陷底部无突出或起伏, 深度一般超过 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

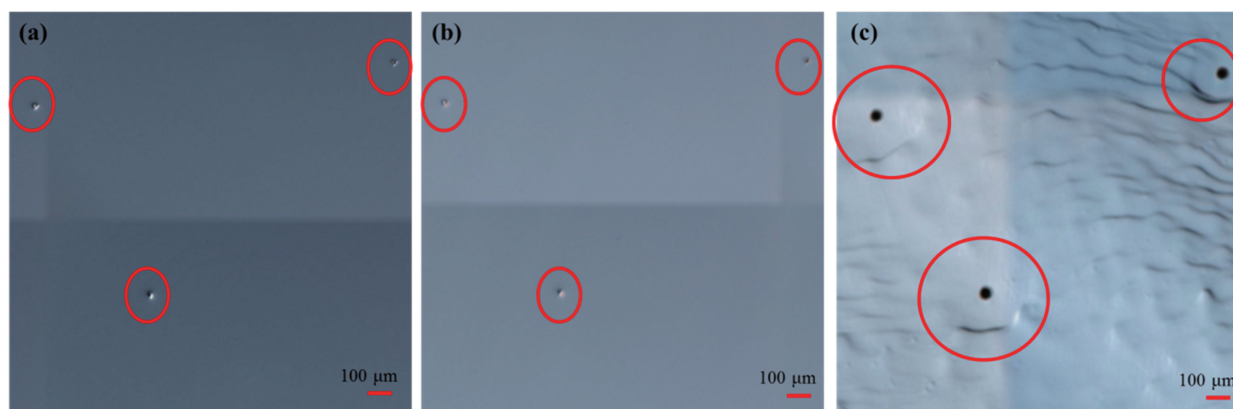


图 5 CZT 晶体的中部所切衬底(编号 2#)的同区域 OM 图像对照：(a)表面处理前；(b)表面处理后；(c) MCT 液相外延后

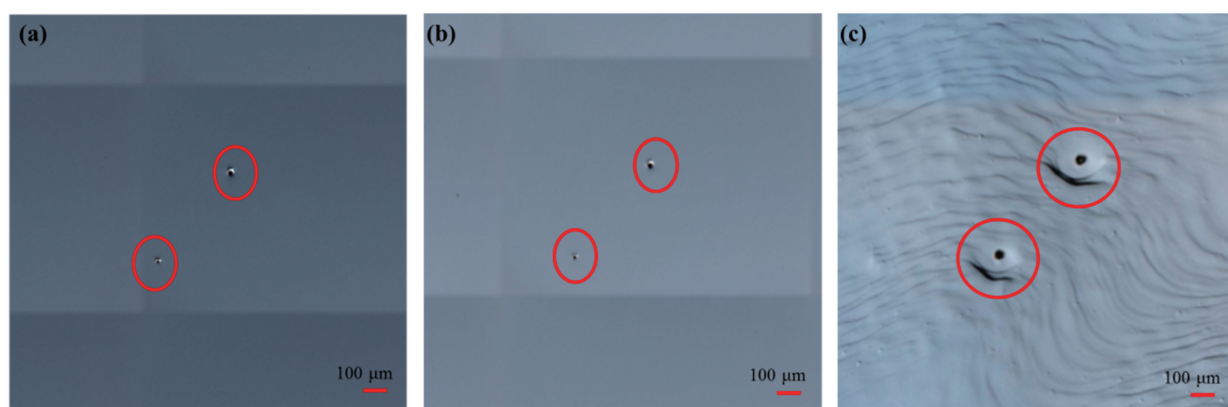


图 6 CZT 晶体的尾部所切衬底(编号 3#)的同区域 OM 图像对照：(a)表面处理前；(b)表面处理后；(c) MCT 液相外延后

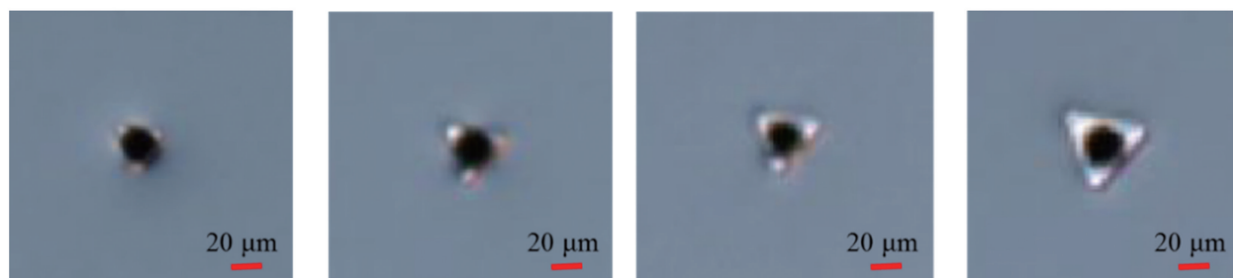


图 7 衬底表面处理后缺陷位置的 OM 图像

用 EDX 对未经表面处理的衬底缺陷进行成分表征。从图 10 中可以看出，三角形是富碲相，中心圆孔的 O 元素和 Si 元素含量极高。究其原因，是 SiO_2 磨抛料在衬底磨抛过程中落入富碲缺陷的圆形孔洞内部。这也可以解释图 3 (a)中 Si 与 O 元素的来源。

综上所述，由于衬底表面的缺陷在晶体生长后、切片机械磨抛时(外延前)就已存在，且在同根晶体的头部、中部、尾部的衬底中均广

泛存在，因此衬底上的缺陷产生在晶体生长过程中。用布里奇曼法生长的 CZT 晶体中，由于 Cd 的沸点比 Te 低很多，Cd 极易蒸发到坩埚的自由空间中，最终出现 Cd 与 Te 的标准化学计量比偏离现象。当晶体在富 Te 相区时，晶体中的 Te 超过化学计量比；在高温下生长时，多余的 Te 主要以 Cd 空位的形式固溶在晶体中，处于平衡态^[12]。当晶体冷却时，Te 的固溶度降低，过饱和的 Te 就会析出，形成沉

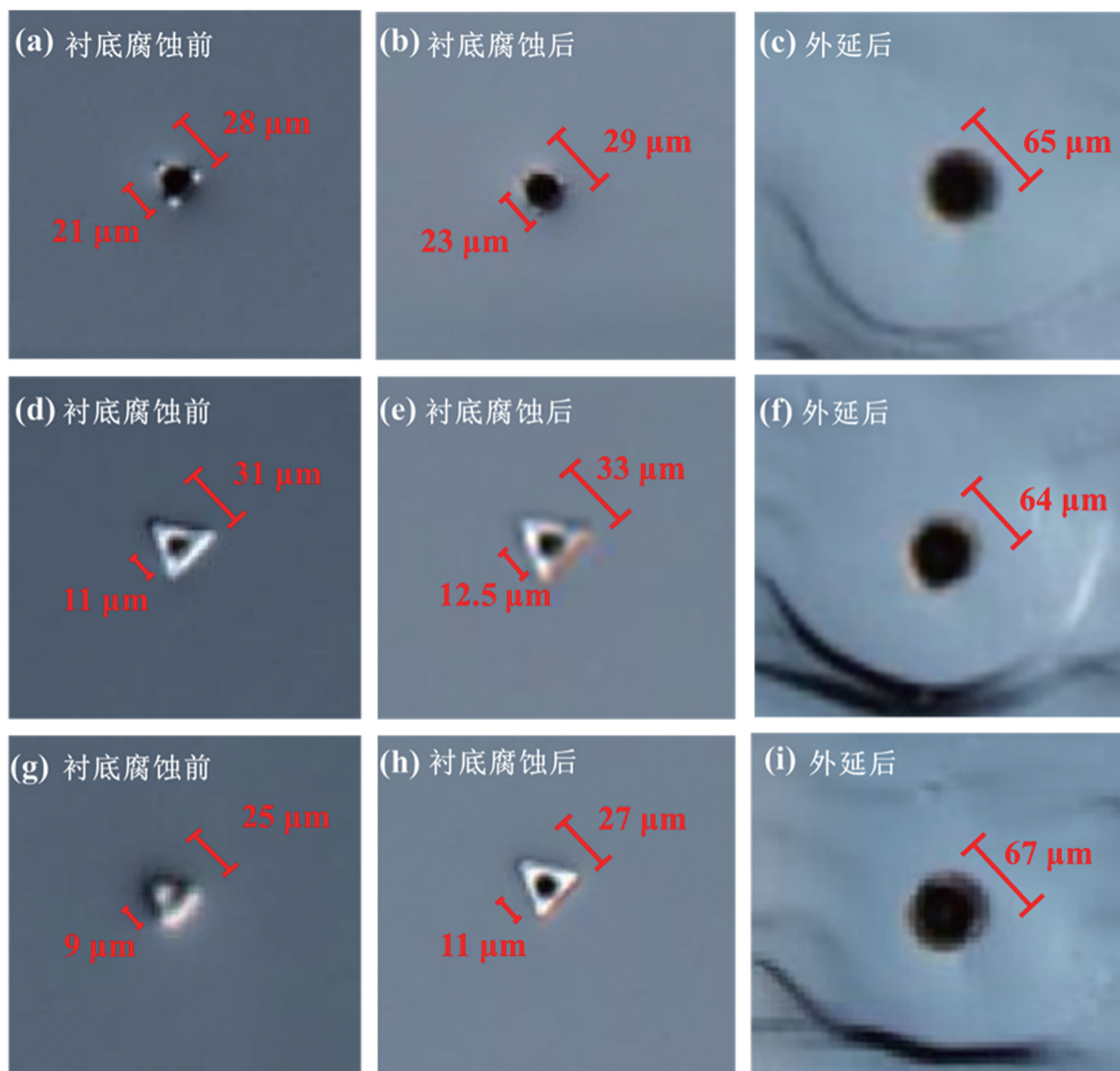


图 8 (a)~(c)缺陷 A 在衬底表面处理前、表面处理以及液相外延后的 OM 图像; (d)~(f)缺陷 B 在衬底表面处理前、表面处理以及液相外延后的 OM 图像; (g)~(i)缺陷 C 在衬底表面处理前、表面处理以及液相外延后的 OM 图像

淀(形状多为三角形或六边形)^[12]。此外,富碲缺陷内部存在应力集中和相互作用,导致三角形缺陷内部出现孔洞。考虑到 Cd 极易蒸发到坩埚的自由空间中,以及不同温度下 Cd 的饱和蒸气压不同^[13],本研究通过适量提高 Cd 元素的比例,有效减少了晶体中 Te 夹杂的数量,改善了晶体质量。

3 结束语

本研究采用 OM 和 SEM 对 MCT 外延膜表面的“圆台”状缺陷进行了形貌分析。通过

聚焦离子束扫描电子显微镜和表面处理实验发现,“圆台”状缺陷为贯穿型缺陷,来源于 CZT 衬底中心有孔洞的富碲三角形缺陷;表面处理过程会使衬底缺陷变大,外延后薄膜缺陷的中心孔洞尺寸扩大到衬底缺陷的两倍左右。此外,对同一根 CZT 单晶的不同位置切割得到的衬底进行相同实验处理后,发现在磨抛后未进行表面处理时,同一晶体不同位置的衬底均出现了有孔洞的三角形富碲相,表明此类缺陷是由晶体生长过程导致的,且与晶体生长时

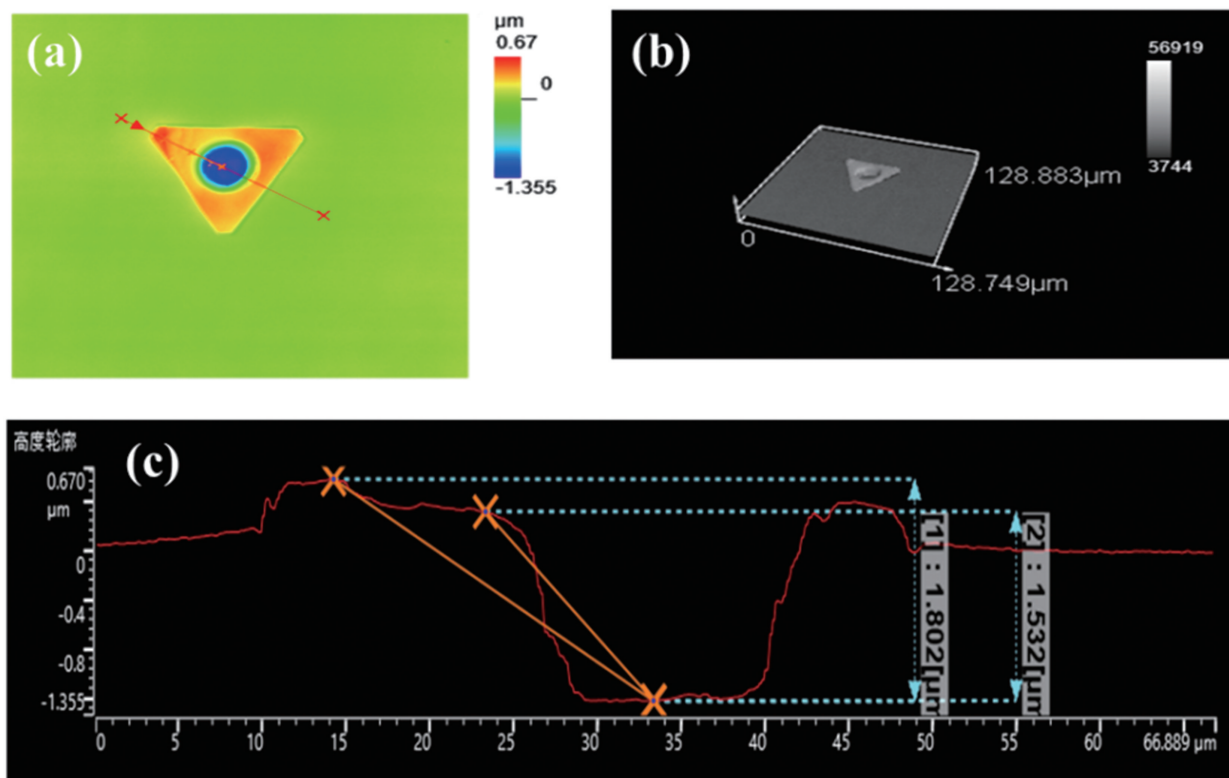


图 9 使用 CM 得到的衬底缺陷截面图

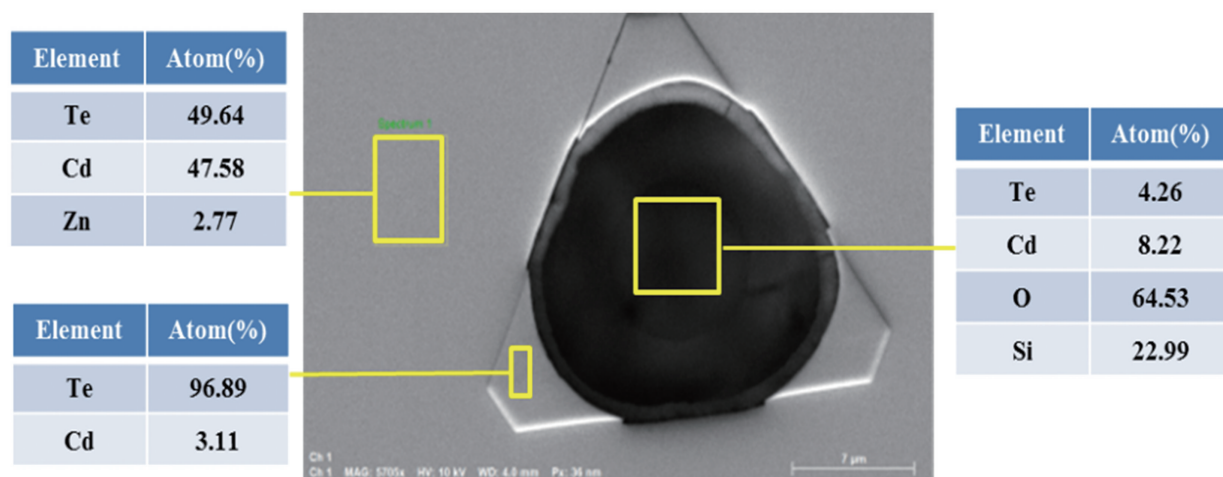


图 10 衬底缺陷表面的 EDX 测试结果

元素的化学计量比相关。本研究通过理论计算与实验反馈对 Cd 进行定量补偿后, 大大降低了此类缺陷的密度。结果表明, CZT 衬底上带孔洞的富碲缺陷是液相外延 MCT “圆台” 状缺陷的重要来源。这为制备高质量 MCT 薄膜与高性能红外探测器提供了重要支撑。下一步的研究重点是 CZT 晶体生长工艺的改进以及液相外延 MCT 材料质量的提升。

参考文献

- [1] Lawson W D, Nielsen S, Putley E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, **9**(3-4): 325-329.
- [2] Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. *Reports on Pro-*

- gress in Physics*, 2005, **68**(10): 2267–2336.
- [3] Rogalski A. Recent progress in third generation infrared detectors [J]. *Journal of Modern Optics*, 2010, **57**(18): 1716–1730.
- [4] 胡易林, 杨海燕, 侯晓敏, 等. 液相外延碲镉汞薄膜表面“陨石坑”状缺陷研究 [J]. *红外*, 2024, **45**(10): 30–37.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 孙士文. 碲锌镉单晶生长与晶体质量研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2014.
- [13] 刘江高, 李轩, 徐强强, 等. 碲锌镉晶体 Cd 源控制生长技术研究 [J]. *激光与红外*, 2022, **52**(5): 730–733.