

# 分子束外延 HgCdTe 表面缺陷研究\*

陈路 巫艳 于梅芳 王善力 乔怡敏 何力

(中国科学院上海技术物理研究所半导体材料与器件研究中心及国家红外物理重点实验室, 上海, 200083)

**摘要** 采用 GaAs 作为衬底研究了 HgCdTe MBE 薄膜的表面缺陷. 借助 SEM 分析了不同缺陷的成核机制, 确定了获得良好表面形貌所需的最佳生长条件. 发现 HgCdTe 外延生长条件、衬底表面处理等因素与外延层表面各种缺陷有关. 获得的外延层表面缺陷(尺寸大于  $2\ \mu\text{m}$ )平均密度为  $300\ \text{cm}^{-2}$ , 筛选合格率为 65%.

**关键词** 分子束外延, HgCdTe, 表面缺陷.

## SURFACE DEFECTS ON MBE GROWN HgCdTe\*

CHEN Lu WU Yan YU Mei-Fang WANG Shan-Li QIAO Yi-Min HE Li

(Research Center for Advanced Materials and Devices, and National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** The surface defects on MBE-grown HgCdTe films on GaAs substrates were studied. The mechanism of surface defect formation was analyzed by SEM observations. The optimal growth conditions for obtaining a good morphological surface were determined. It was found that a variety of surface defects on epilayers are related to the HgCdTe growth conditions and the substrate surface treatment. The average density of surface defects (larger than  $2\ \mu\text{m}$ ) for HgCdTe epilayers was obtained to be  $300\ \text{cm}^{-2}$ , and the yield was 65%.

**Key words** MBE, HgCdTe, surface defects.

### 引言

HgCdTe 分子束外延 (MBE) 材料是发展下一代高性能、多色红外焦平面探测器的关键材料<sup>[1]</sup>. HgCdTe 的表面缺陷将严重影响探测器件的性能<sup>[2,3]</sup>, 如何降低外延层表面缺陷的密度、减小缺陷的尺寸是 HgCdTe MBE 生长研究中关注的问题. Hg 的粘附系数较小, 导致表面缺陷的产生对生长条件十分敏感. 为了降低表面缺陷密度, 必须弄清缺陷成核机制和缺陷与生长条件的相关性.

近年来, 不少文献报道了对碲镉汞外延薄膜表面缺陷的观察和分析<sup>[4-7]</sup>, 但对于具体缺陷的起因尚不清晰. 本文通过实验, 总结和分析了生长条件、衬底表面处理等因素与不同表面缺陷的关系, 对所发现的不同表面缺陷的成核机制进行了分析.

### 1 实验

HgCdTe 材料是在 Riber 32P MBE 系统中, 用

50.8mm (211)B GaAs 材料作为衬底生长制备的. GaAs 衬底经过仔细的有机清洗、化学抛光、腐蚀、去离子水清洗等表面处理后, 送入 MBE 超高真空系统. 经过衬底脱氧、生长 CdTe 缓冲层后, 外延生长 HgCdTe 薄膜. 关于薄膜的详细生长过程可见文献[8].

用 Olympus 光学相衬显微镜对样品做明场观察, 将尺寸大于  $2\ \mu\text{m}$  的缺陷进行统计, 得出表面缺陷密度. 将样品解理后, 用电子扫描显微镜 (SEM) 从多个角度对解理面的横截面、样品表面分别作了仔细观察. 借助 AFM 对表面的观察深入到纳米级, 并运用 EDAX 对不同缺陷内部和正常外延层表面作了能谱分析. EDAX 能谱分析采用无标样 ZAF 修正的定量方法. 缺陷内某一元素的百分含量相对于正常表面元素的百分含量的相对增量为

$$\Delta I_x = (I_x^d - I_x^s) / I_x^s \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中  $I_x^d$  表示缺陷内某一元素的百分含量,  $I_x^s$  表示正常表面同一元素的百分含量.

\* 国家自然科学基金(编号 69425002)资助项目  
稿件收到日期 2000-09-06, 修改稿收到日期 2001-09-04

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69425002)  
Received 2000-09-06, revised 2001-09-04



图 1 与水质相关的缺陷和 3 类缺陷的 SEM 照片

(a)与水质相关的缺陷 (b)3 类缺陷的俯视照片 (c)3 类缺陷的截面照片

Fig. 1 SEM photos of the defects of type-3 and those associated with water quality

(a) the defect associated with water quality (b) the top view of a type-3 defect

(c) the cross-sectional view of a type-3 defect

## 2 实验结果与讨论

在 HgCdTe 外延层上最常见的有 5 种表面缺陷,它们有的与生长条件密切相关,有的起因于衬底.直接与衬底相关的一种缺陷如图 1(a)所示,由下陷坑与突出的颗粒状物质重叠而成,这是用含有有机杂质的去离子水处理的衬底生长的样品上出现的特有典型缺陷,该类缺陷在 CdTe 缓冲层上明显可见.另一种缺陷如图 1(b)所示,本文定义为 3 类缺陷.对于约  $10\ \mu\text{m}$  的 HgCdTe 薄膜这类缺陷尺寸一般为  $3\sim 7\ \mu\text{m}$ ,边缘下陷,中心为呈颗粒状的疏松结构.表 1 列出了 EDAX 能谱分析结果,从表 1 中可见该缺陷的内部富 Cd.图 1(c)为 SEM 截面像,可见缺陷成核于衬底表面,根部呈空心圆柱状生长,随外延层的增厚,3 类缺陷呈喇叭状放大.Zandian<sup>[4]</sup>等人认为该类缺陷是衬底表面的一些灰尘引发的.在本实验中发现,若衬底处理不好,3 类缺陷的密度将明显增加.显然,可以通过改善衬底处理工艺以及

环境来减少该类缺陷.

与生长条件密切相关的缺陷有以下 2 类.与缺 Hg 条件有关的缺陷如图 2(a)所示,本文定义为 2 类缺陷,是生长条件轻微缺 Hg 的产物.对应于厚约  $10\ \mu\text{m}$  的外延层,它的尺寸一般在  $7\sim 15\ \mu\text{m}$ ,边缘有轻微的微晶面特征,内部为疏松结构.如表 1 所示该类缺陷中间的疏松结构富 Cd、富 Te.图 2(b)和 2(c)显示出有的 2 类缺陷起源于衬底,有的起源于外延中间层.如果在生长过程中,Hg/Te 束流比比正常值略低或生长温度略微偏高,则可能从衬底沿 3 类缺陷的成核处延伸至表面(与 3 类缺陷不同的是它的尺寸从衬底处就开始明显放大),也有可能从外延中间层处开始生长.大量实验数据表明:在 HgCdTe 表面,在轻微缺 Hg 条件下,2 类缺陷的出现总是伴随着 3 类缺陷的减少.如果生长过程中缺 Hg 程度更加严重,则产生如图 2(d)、(e)的 1 类缺陷,尺寸一般大于  $15\ \mu\text{m}$ ,边缘呈类似雪花状的明显微晶面特征.从表 1 可以看出该缺陷内部缺 Hg.其

表 1 不同样品不同缺陷内部的 EDAX 分析

Table 1 EDAX analysis of different defects on different samples

缺陷类型	样品编号	Hg 元素相对增量	Cd 元素相对增量	Te 元素相对增量
		$\Delta I_{\text{Hg}}/(\%)$	$\Delta I_{\text{Cd}}/(\%)$	$\Delta I_{\text{Te}}/(\%)$
1 类缺陷	g116	-94.43	181.47	-7.02
2 类缺陷	g175	-38.95	19.48	19.88
3 类缺陷	g133	-72.51	217.80	11.90
3 类缺陷	g133	-66.36	215.39	6.58
3 类缺陷	z059	-15.67	91.21	-10.22
4 类缺陷	g168	-5.85	-2.33	4.67
菱形小点	g175	-1.51	-25.49	8.63
菱形小点	z059	24.68	-23.92	-15.85

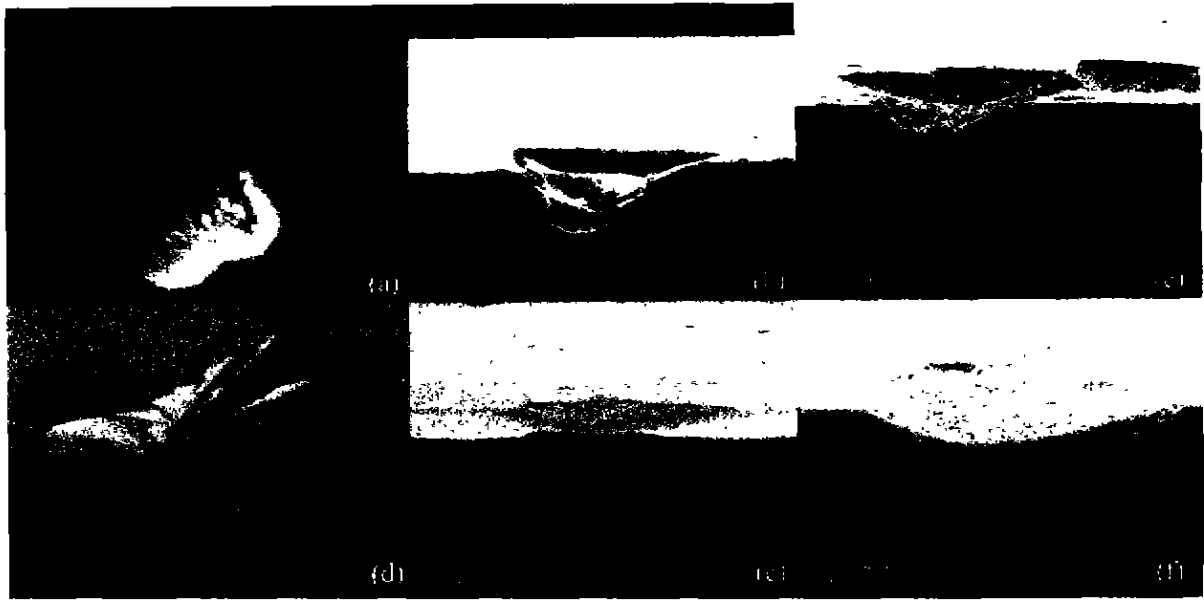


图 2 1、2 类缺陷的 SEM 或光学照片  
 (a) 2 类缺陷表面正视照片 (b) 起源于衬底的 2 类缺陷的截面照片  
 (c) 起源于外延中间层的 2 类缺陷的截面照片 (d) 1 类缺陷照片  
 (e)、(f) 起源于外延层中间的 1 类缺陷的截面照片

Fig. 2 The SEM or optical photos of type-1 and type-2 defects  
 (a) top view of a type-2 defect (b) cross-sectional view of a type-2 defect originated from the substrate  
 (c) cross-sectional view of type-2 defect originated from a midpoint epilayer (d) type-1 defect  
 (e) and (f) cross-sectional view of type-1 defect originated from a midpoint epilayer

中图 2(d) 所示的样品缺 Hg 相当严重, 图 2(e) 所示样品则缺 Hg 相对较轻。从图 2(e)、(f) 的截面 SEM 照片上可以看出, 缺陷有的成核在外延层的中间处, 有的成核缺陷较靠近衬底处。这说明 1 类缺陷与生长条件直接相关, 该类缺陷会在外延层的任何深度成核, 尺寸也随着厚度的增加而急剧增大。

另一类缺陷与生长条件富 Hg 有关。如图 3(a)、3(b) 所示, 定义为 4 类缺陷, 尺寸一般为  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ , 且不随外延层的增厚而增大。缺陷内为陡峭的凸起晶面与凹陷部分的重叠, 一般带  $1\sim 2$  条细短的拖尾, 都沿  $\langle 110 \rangle$  晶向排列。这是当 Hg/Te 束流比比正常值高或生长温度偏低的富汞条件下出现的典型缺陷。从图 3(a) 上可见, 该类缺陷在外延层表面附近。从以上观察可以推论: 在生长过程中, 当富 Hg 条件出现时, 4 类缺陷成核于外延层的相应位置, 随着生长的不断进行, 该成核处则不断上移, 不同于 1、2、3 类缺陷, 显示出 4 类缺陷仍具有单晶特征。EDAX 能谱分析未能找出 4 类缺陷内不同于正常表面的富余相。同时从图 3(a) 和 4(b) 中还可看到外延层表面密布沙滩条纹, 条纹沿  $\langle 110 \rangle$  取向。这可能是由于衬底与外延层大晶格失配而产生的。AFM 观测条纹

的高度为  $4\sim 10\ \text{nm}$  不等。这些条纹仅在以 GaAs 为衬底, 生长大晶格失配的 CdTe 缓冲层或后续生长的 HgCdTe 样品上出现, 在以 ZnCdTe 为衬底, 外延生长晶格匹配的 HgCdTe 样品上从未发现过。

图 3(c) 是沿完整晶面生长的类似菱形的下凹缺陷, 中间没有非晶态结构, 一般尺寸为  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ , 不随生长厚度的增加而增大, 且长边一般沿  $\langle 110 \rangle$  晶向。从图 3(d) 可见该类缺陷与 4 类缺陷类似, 处于表面附近。它在生长温度略低  $2\sim 3\ ^\circ\text{C}$  的样品中出现几率较高。由于即使在相同生长条件下, 该类缺陷的再现性不好, 所以目前它的来源还尚未弄清。但是从它良好的晶面生长特征以及与 4 类缺陷的许多相似特征来看, 应该与表面化学配比有较大相关性。

图 4 总结了缺陷与生长温度、束流比的关系。不难看出缺陷对于生长条件是比较敏感的。如果把晶体质量, 位错密度等综合因素考虑进去, 那么实际能够生长出可供焦平面器件使用的温度-束流比区域很小<sup>[9]</sup>。我们在对以 ZnCdTe 为衬底的 HgCdTe 薄膜样品的研究中发现, 要获得低位错密度、高质量表面型貌的外延材料则必须将生长条件限制在图 4 中右侧直线附近的生长条件。

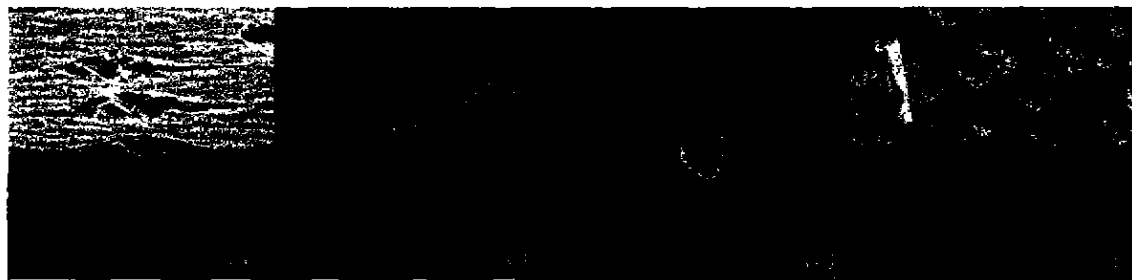


图 3 4 类缺陷和菱形小点的典型照片  
 (a) 4 类缺陷的截面 SEM 照片 (b) 4 类缺陷的侧视照片  
 (c) 菱形小点侧视照片 (d) 菱形小点截面照片

Fig. 3 The typical photos of type-4 and rhombus-like defects  
 (a) and (b) cross-sectional view and side view of type-4 defects, respectively  
 (c) and (d) side view and cross-sectional view of rhombus-like defects, respectively

就应用于焦平面器件而言,1、2、3 类缺陷对器件的影响较大,因为这些缺陷的尺寸较大、深度较深,每个缺陷都有可能导导致光敏元无法工作,成为无效像元。通过改进衬底处理工艺、完善生长条件,目前我们在 GaAs 衬底上生长的 HgCdTe 材料,长、中、短三个波段的表面缺陷密度都控制在  $100 \sim 550 \text{ cm}^{-2}$ ,平均水平为  $300 \text{ cm}^{-2}$ 。图 5 是连续生长的 20 个 HgCdTe 薄膜样品在生长条件正常情况下表面缺陷密度的平均水平。按大于  $2 \mu\text{m}$  缺陷的面密度小于  $300 \text{ cm}^{-2}$  器件筛选标准,表面缺陷的合格率为 65%,优于在 ZnCdTe 衬底上生长的 HgCdTe 表面缺陷的结果<sup>[10]</sup>。

### 3 结论

结合 HgCdTe MBE 生长条件,通过 SEM、EDAX、AFM 等测试手段,对 HgCdTe 薄膜表面观

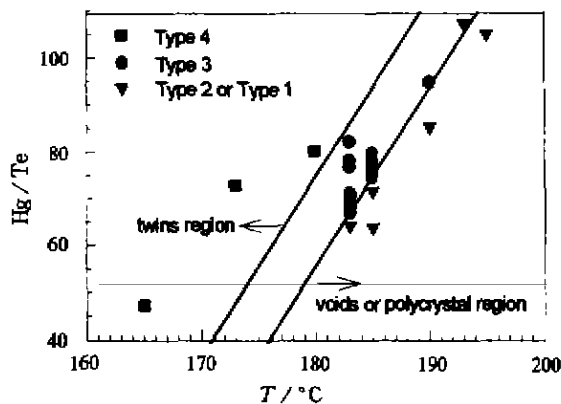


图 4 缺陷与生长温度、束流比的关系曲线  
 Fig. 4 The relation between defects and growing temperature as well as flux ratio

察到的不同缺陷的成核和演变机制进行了分析,其中凸起缺陷与 3 类缺陷是与衬底相关的缺陷;1、2 类缺陷是生长条件缺汞引起的典型缺陷;4 类缺陷是生长条件富汞对应的特征缺陷。GaAs 衬底上外延生长的 HgCdTe 表面特有的沙滩状条纹背景与大晶格失配有关。从大量的实验中总结和分析了生长条件、衬底表面处理等因素与不同表面缺陷的关系,获得了缺陷与生长温度、束流比的关系相图曲线。目前我们在 GaAs 衬底上生长的 HgCdTe 材料,表面缺陷密度可以控制在  $100 \sim 550 \text{ cm}^{-2}$ ,平均水平为  $300 \text{ cm}^{-2}$ ,材料表面缺陷筛选合格率为 65%。

致谢 感谢中科院上海技术物理研究所半导体材料与器件研究中心杨建荣、杜美蓉、贺志良同志对本工作的支持。

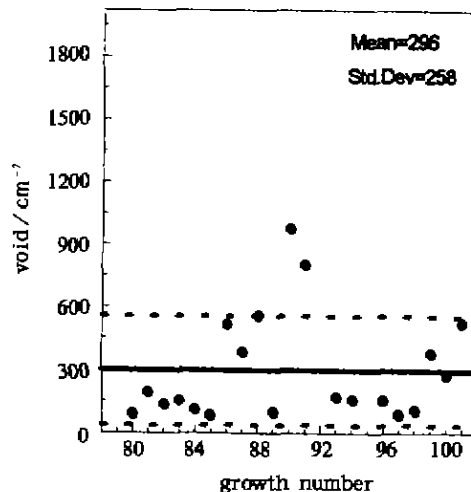


图 5 样品的表面缺陷密度  
 Fig. 5 Run-to-run surface defect density of the sample

## REFERENCES

- [1] de Lyon T J, Rajavel D R, Vifil J A, *et al.* Molecular beam epitaxial growth of HgCdTe infrared focal-plane arrays on silicon substrates for midwave infrared application. *J. Electronic Materials*, 1998, **27**:550
- [2] Wijewarnasuriya P S, Zandian M, Young D B, *et al.* Microscopic defects on MBE LWIR HgCdTe material and their impact on device. *J. Electronic Materials*, 1999, **28**:649
- [3] Arias J M, Aandian M, Bajaj J, *et al.* Molecular beam epitaxy HgCdTe growth-induced void defects and their effect on infrared photodiodes. *J. Electronic Materials*, 1995, **24**:521
- [4] Zandian M, Arias J M, Bajaj J, *et al.* Origin of void defects in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  grown in by molecular beam epitaxy. *J. Electronic Materials*, 1995, **24**:1207
- [5] Chandra D, Shin H D, Aqariden F, *et al.* Formation and control of defects during molecular beam epitaxial growth of HgCdTe. *J. Electronic Materials*, 1998, **27**:521
- [6] Bajaj J, Arias J M, Zandian M, *et al.* Uniform low defect density molecular beam epitaxial HgCdTe. *J. Electronic Materials*, 1996, **25**:1394
- [7] Berding M A, Sher A, Van Shilfgaard M. Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe. *J. Electronic Materials*, 1995, **24**:1127
- [8] He L, Yang J R, Wang S L, *et al.* A study of MBE growth and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe. *J. Cryst. Growth*, 1997, **175/176**:677
- [9] WU Yan, YU Mei-Fang, CHEN Lu, *et al.* Dislocation density of MBE HgCdTe ZnCdTe substrates. *J. Infrared Millim. Waves*, to be published (巫艳, 于梅芳, 陈路, 等. 采用 ZnCdTe 衬底的 MBE HgCdTe 位错密度研究. 红外与毫米波学报, 待发表)
- [10] Edwall D D, Zandian M, Chen A C, *et al.* Improving material characteristics and reproducibility of MBE HgCdTe. *J. Electronic Materials*, 1997, **26**:493