

文章编号:1001-9014(2009)04-0246-03

HgCdTe 液相外延薄膜表面缺陷的控制

魏彦锋, 徐庆庆, 陈晓静, 张传杰, 孙士文, 方维政, 杨建荣
(中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要:研究了 HgCdTe 液相外延薄膜表面两类宏观缺陷的形成原因. 研究表明, 大部分表面凹陷点(void)缺陷的形成是由衬底的蜡沾污所引入的, 而表面凸起点(hill-like)是由衬底边缘脱落的 CdZnTe 微颗粒造成的, 通过控制外延生长前的衬底处理过程, 可以抑制这两类缺陷, 从而生长出零(宏观)缺陷密度的优质 HgCdTe 外延薄膜.

关键词:碲镉汞; 液相外延; 表面缺陷

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

CONTROL OF SURFACE DEFECTS IN HgCdTe FILM GROWN BY LIQUID PHASE EPITAXY

WEI Yan-Feng, XU Qing-Qing, CHEN Xiao-Jing, ZHANG Chuan-Jie,
SUN Shi-Wen, FANG Wei-Zheng, YANG Jian-Rong

(Key Laboratory of Infrared Imaging Material and Detectors Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Liquid phase epitaxy is a developed technique for the growth of HgCdTe films. Two kinds of macro defects on the surface of HgCdTe film were studied. It was demonstrated that the origin of the void defects was related to the wax contamination on CdZnTe substrate, while the defects of hill-like were due to the CdZnTe particles detached from the edge of the CdZnTe substrate. Through the fine controlling during the substrate preparation, these two kinds of defects can be depressed and the high quality HgCdTe films with zero defect density can be obtained.

Key words: HgCdTe; liquid phase epitaxy; surface defects

引言

碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)是一种重要的红外光敏材料. 通过调节 Cd 组分 x , 其探测范围可以覆盖所有的红外波段. 并且, HgCdTe 外延可以采用晶格匹配的 CdZnTe 衬底, 从而有利于提高外延材料的质量^[1,2]. $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的外延技术通常有分子束外延(MBE), 金属有机汽相外延(MOCVD), 液相外延(LPE). 近年来, 分子束外延技术取得了长足的进步, 其优势是可以采用异质衬底制备大面积、多层的复杂结构. 而液相外延的优势是所生长的材料组分均匀, 并且可以采用晶格匹配的 CdZnTe 衬底生长低位错密度的外延薄膜, 在长波红外探测器领域发挥着重要作用. 目前, 二代碲镉汞红外焦平面技术正朝着大规模方向发展^[3], 同时, 如何抑制长波器件

漏电流也是该技术发展所需解决的问题^[4]. 在碲镉汞外延材料方面, 制约上述技术发展的主要因素是材料中的缺陷问题. 在以前的研究中^[5], 我们曾经对这些缺陷进行分类和探讨, 本文在以前工作的基础上, 对这些缺陷的成因进行了深入研究.

1 HgCdTe 液相外延生长技术

本文中所研究的 HgCdTe 材料, 是采用富 Te 水平推舟液相外延工艺生长的. 所用的衬底是(111)晶向的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 衬底, 衬底的 Zn 组分 y 为 4% 左右. 生长熔液由纯度为 7N (99.9999%) 的 Cd、Hg、Te 原材料通过高温合成获得. 液相外延的生长温度为 460℃ 左右, 所获得的外延层的厚度为 10 ~ 15 μm, 生长结束后, 通过退火过程对材料的电学参数进行调控.

收稿日期: 2008-10-31, 修回日期: 2009-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(60876012, 60606026)资助项目

作者简介: 魏彦锋(1971-), 男, 河北晋州人, 副研究员, 理学博士, 研究方向为红外半导体材料外延技术和高性能红外探测器制备.

Received date: 2008-10-31, revised date: 2009-01-14

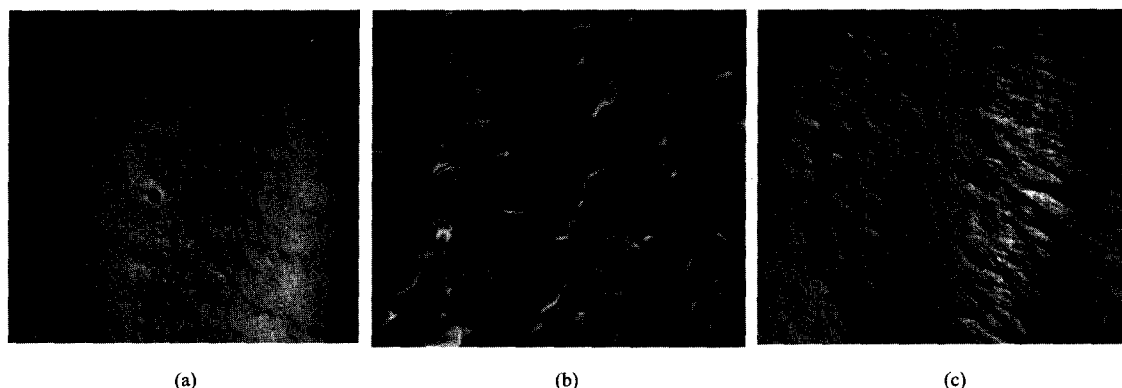


图 1 在光学相衬显微镜下的 HgCdTe 液相外延薄膜表面的形貌
Fig. 1 The surface morphology of HgCdTe film grown by LPE observed by the phase microscope

采用 Olympus BX51 相衬显微镜观察样品表面的缺陷. 采用型号为 Tescan 的扫描电子显微镜对样品进行研究, 主要利用了扫描电子显微镜的能谱分析功能, 对材料上的特定位置进行元素分析.

2 结果分析

在外延生长和退火处理结束后, 首先在 BX51 光学相衬显微镜下观察表面形貌, 图 1(a) 是放大倍数为 50 倍时所拍摄的照片. 在图中可以看到明显的生长台阶, 文献中称之为 terrace^[6], 这是由于液相外延所特有的二维生长模式造成的. 另外, 在表面上还可以看到一些圆形的黑点, 尺寸为 10 ~ 30 μm , 通过扫描电子显微镜的细致观察可以发现, 这种缺陷是一个凹陷的圆坑, 在文献中^[7]称之为 void, 在我们以前的研究中也曾经讨论过这种缺陷^[5]. 这类缺陷被认为是附着在衬底上的杂质颗粒引起的. 例如, 石墨舟上脱落的石墨颗粒就是一种可能的杂质来源. 在近期的研究中, 我们发现, 衬底表面所粘附的石蜡是此类缺陷最大的来源. 在衬底的加工过程中, 要使用石蜡作为粘合剂. 如果在外延前, 衬底表面的石蜡没有被彻底清除, 就会在外延表面引入大量的此类缺陷. 图 1(b) 是一片衬底上的石蜡没有清洗干净的外延薄膜的照片, 可以看到, 表面的黑点缺陷密集. 通过改进清洗工艺, 我们已经可以彻底清除衬底表面的蜡沾污, 从而基本消除了这类缺陷. 图 1(c) 是采用新工艺的试验结果, 在外延层表面已经看不到黑点缺陷. 应当特别说明的是, 黑点的来源也不能完全排除其它种类的杂质粒子, 但从我们大量的生长试验结果来看, 蜡沾污的影响是最大的.

在液相外延薄膜的表面, 有时还会出现另外一种类型的缺陷, 这类缺陷是一个凸起点, 突起的高度

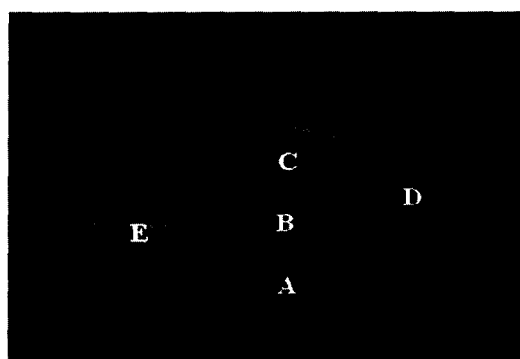


图 2 HgCdTe 液相外延薄膜表面的凸起点剖面照片
Fig. 2 The cross-section photography of the hill-like defect on the surface of HgCdTe film grown by LPE

约为 20 μm , 个别的甚至超过 50 μm , 横向尺寸超过 30 μm , 我们称之为凸起点 (hill-like). 关于这类缺陷, 在以往的文献中未见报道. 这种缺陷严重影响焦平面器件的制备. 因为对于采用混成工艺的背入射式红外焦平面器件 (Hybrid IRFPA), 外延层上的探测器阵列与读出电路之间是采用钢柱互联, 钢柱的高度为 10 μm 左右, 如果外延层上凸起点的高度超过了钢柱的高度, 那么会造成互联失败.

为了研究这类缺陷的起源, 我们通过精细切割, 获得了凸起点纵向截面. 并用染色法对切割截面进行染色^[8], 结果如图 2 所示, 图中标尺每格为

表 1 HgCdTe 液相外延薄膜表面凸起点剖面不同点的成分分析

Table 1 The composition profile along the cross-section of the hill-like defect on the HgCdTe film grown by LPE

位置	Te 含量 (%)	Hg 含量 (%)	Cd 含量 (%)
A	50.21	0	49.79
B	49.08	0	50.92
C	50.09	34.13	15.78
D	95.78	4.22	0

10 μm . 图2中, A是CdZnTe衬底, E是HgCdTe外延层, 外延层的厚度约为10 μm . 在凸起点下部, 有一个标为B的区域, 其形状不规则. 凸起点上部的C区, 其颜色与E区相同, 成分可能与E区类似. D区是凸起点颗粒与外延层交界的区域, 其成分未知. 我们用Tescan扫描电子显微镜分析了A、B、C、D区域的成分组成, 结果如表1所列, 表中Te、Hg、Cd三种元素的含量指的是原子数百分比. E点的成分没有在表中列出, E点位于外延层中, 测量的结果表明, E点及其相邻区域中Cd的百分比含量为15%左右, 我们生长的这片材料是中波材料 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, x 约为30%, 这正好与E点的成分相吻合(需要注意, 表1中各成分乘以2, 才对应与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 表达式中的成分比例).

从表1的结果分析, 在A点区域, Te和Cd成分的比例接近1:1, 因此A点是CdTe, A点的位置也正好位于衬底区域. 虽然外延所用的衬底是 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, 但是由于Zn的含量太少, 在能谱中没有显现出来. B点的Cd组分为50.92%, 与A点相同, 可以推断出B的成分也是CdZnTe. C点Cd的含量是15.78%, 正好对应于中波HgCdTe中的Cd含量($\sim 30\%$), 因此可以推断出, C点区域也是晶态的HgCdTe. 比较特殊的是D点, D点基本没有Cd成分, Hg成分也很少, 大部分是Te. 因为我们采用的是富Te液相外延, 生长熔液中Te的含量很高, 可以推断, D点的成分是沉积的生长熔液. 根据以上试验结果, 我们推断, 凸起点是由B这个区域引起的, 虽然B的成分与衬底的成分相同, 但两者的起源不同, B并不是衬底的延伸, 而是一个附着的颗粒. 那么, B的起源是什么呢? 我们的分析如下: 由于CdZnTe衬底的边缘比较疏松, 在生长前衬底的处理过程中, CdZnTe衬底边缘的颗粒很容易脱落, 部分颗粒会附着在衬底表面, 在生长外延过程中, 附着的颗粒被生长熔液包裹起来, 形成一个凸起点. 由于这个小颗粒是一个小单晶, 因此, 在它的晶面上也会有外延过程发生, 例如图2中的C区, 就是一个小的外延区域. 至于D区域, 可能因为小晶粒沿这个方向的晶向不适于外延生长, 因此没有形成单晶HgCdTe, 而只有生长熔液残留在这里. 在了解了凸起点起源后, 我们重新改进了工艺, 例如, 在衬底切割过程中, 尽可能保持切割边缘光滑, 减小崩边; 在衬底清洗过程中, 通过大量的化学试剂冲洗, 将残

留在表面的小颗粒清除干净. 经过工艺改进, 现在所生长的外延材料表面已经彻底杜绝了凸起点. 这里需要着重指出, 用扫描电子显微镜分析成分的过程, 是在对切割面染色之前完成的, 即: 表1中的结果是在图2之前完成的, 因为经过染色处理后, 切割面会被腐蚀和氧化, 没有办法进行精确的成分分析. 染色前, 突起点内部的构造虽然不很清晰, 但在电子显微镜下是可分辨的, 可以对不同区域进行成分分析.

3 结语

HgCdTe液相外延材料表面常见两类缺陷, 一种是凹陷点, 主要是由衬底处理过程中的石蜡沾污引入, 通过彻底清除石蜡, 可以大幅减少和消除此类缺陷. 另一类缺陷是凸起点, 起源是衬底表面的CdZnTe小颗粒, 在外延前, 用大量试剂对衬底进行冲洗, 去除CdZnTe小颗粒, 可以杜绝凸起点形成. 通过消除这两类缺陷, 可以生长出表面宏观缺陷密度为零的优质外延薄膜材料.

REFERENCES

- [1] Norton P. HgCdTe infrared detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, **10**(3): 159—174.
- [2] Rogalski A. Infrared detectors: an overview [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2002, **43**: 187—210.
- [3] LI Yan-Jing, YANG Jian-Rong, HE Li. *et al.* Long-wave infrared 2048-elements linear HgCdTe focal plane array [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李言谨, 杨建荣, 何力, 等. 长波红外2048线列碲镉汞焦平面器件. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(2): 90—92.
- [4] QUAN Zhi-Jue, LI Zhi-Feng, HU Wei-Da, *et al.* Parameters extraction from the dark current characteristics of long-wavelength HgCdTe photodiode [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (全知觉, 李志锋, 胡伟达, 等. 光伏型碲镉汞长波探测器漏电流特性的参数提取研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(2): 92—96.
- [5] WEI Yan-Feng, CHEN Xin-Qiang, CAO Wu-Mei. Growth and defects characterization of HgCdTe film grown by LPE method [J]. *Infrared and Laser Engineering* (魏彦锋, 陈新强, 曹妖媚. HgCdTe液相外延薄膜生长及缺陷表征. *红外与激光工程*), 2006, **35**(3): 294—296.
- [6] Parker S G, Weirauch D F, Chandar D. Terracing in HgCdTe LPE films grown from Te solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **86**: 173—182.
- [7] Bauser E. Development of depressions and void during LPE growth of GaAs [J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, **15**: 243—252.
- [8] JIAO Cui-Ling, XU Qing-Qing, ZHAO Shou-Ren. *et al.* Growth and characterization of HgCdTe compositional heterojunctions [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (焦翠灵, 徐庆庆, 赵守仁, 等. HgCdTe组份异质结的生长与表征. *半导体学报*), 2008, **29**(7): 1342—1346.