

液相外延 p 型碲镉汞表面区与腐蚀凹坑的 不同扫描隧道谱特征

王庆余¹, 任秀荣¹, 李茂森¹, 徐德政¹, 查访星^{1,2*}

(1. 上海大学 理学院物理系和微结构实验室, 上海 200444;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 利用超高真空扫描隧道显微镜对经过溴甲醇溶液腐蚀处理的液相外延碲镉汞材料进行了表征. 发现经过腐蚀处理(3% 浓度, 2.5 min)的样品表面出现高密度的凹坑结构, 凹坑深度约几十纳米, 横向尺度在几十到几百纳米之间. 扫描隧道谱测量表明, 腐蚀样品表面平坦区呈现较大表观带隙, 需考虑针尖诱导的能带弯曲效应, 而凹坑区在零偏压区的扫描隧道谱线则近似为线性变化, 说明该区域包含较高的带隙态并直接参与隧穿, 从而掩盖了带隙信息.

关键词: 碲镉汞; 扫描隧道显微镜; 隧道谱

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A

Scanning tunneling spectra for the etched surface of p-type HgCdTe

WANG Qing-Yu¹, REN Xiu-Rong¹, LI Mao-Sen¹, XU De-Zheng¹, ZHA Fang-Xing^{1,2*}

(1. Physics Dept. and Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS) were used to characterize Hg_{1-x}Cd_xTe grown by liquid-phase epitaxy (LPE) method. The sample was etched with 3% Bromine-methanol in 2.5 minutes. The STM images display submicrometer-sized pit structures with depths ranging from a few tens to a few hundreds nanometers. The scanning tunneling spectra show a larger apparent gap than the energy band gap of the bulk material due to the tip-induced band bending effect. In contrast, the scanning tunneling spectra of the pits show a finite slope through zero volt, implying the contribution of high density of band gap states which blur out the band gap information.

Key words: HgCdTe; scanning tunneling microscopy (STM); tunneling spectrum

PACS: 73.20.At, 68.37.Ef, 73.40.Gk.

引言

在红外探测器领域, 碲镉汞 (MCT) 作为最为重要的探测器材料具有不可被替代的重要地位而长期被深入研究. 然而由于该材料本身的复杂性, 人们仍对不少的材料和器件物理问题缺乏清晰的认识, 其中包括材料的杂质缺陷态问题. 从其成因来说, 在外延材料的生长过程中生长参数控制甚至衬底处理会直接导致位错等各类缺陷结构的形成^[1]. 其次, 在形成器件的工艺过程中, 不同的表面腐蚀工艺参数

也直接导致各类不同表面缺陷结构的形成^[2-3]. 这些缺陷结构的确会对阵列探测器光敏面的均匀性、漏电流及成品率产生根本性的影响. 这些缺陷的物理特性以及它们与器件性能参数的内在关联性是人们一直力图认识却迄今始终未能很好解决的重要的材料和器件物理问题.

产生上述状况的一个重要原因是能够对这类缺陷进行直接测量和评价的实验手段并不多. 关于凹坑缺陷, 曾有不少研究者主要从形貌表征角度, 结合透射电镜、扫描电镜或光学显微镜等表征手段对不

收稿日期: 2011-05-18, 修回日期: 2012-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 973 项目 (2010CB630704)

Foundation item: Supported by a grant from the Major State Basic Research Development Program of China (973 Program) (No. 2010CB630704)

作者简介: 王庆余 (1986-), 男, 江苏丹徒人, 硕士研究生, 从事 HgCdTe 红外探测器扫描隧道显微镜研究. E-mail: joey.wqu@shu.edu.cn.

* 通讯作者: fxzha@shu.edu.cn.

Received date: 2011-05-18, revised date: 2012-02-18

同腐蚀条件形成的凹坑密度、尺寸和起源进行过分析和评估^[1-6]. 但是对缺陷结构电子学特性的直接表征, 目前可见于文献报道的, 绝大多数数据来自宏观表征手段. 某些较为局域表征实验方法的使用, 如 Sewell 等人采用激光束诱导电流测量对表面缺陷态的研究^[7], 也只能定性揭示微米以上尺度的电活性杂质的性质, 并不能揭示局域电子结构等深层次信息, 因而认识的深度上难免有着相当的局限性.

事实上, 扫描隧道显微镜 (STM) 作为一种能将形貌表征和局域电子特性表征直接结合的独特的研究手段, 能够在上述课题的研究中发挥其它实验方法无法替代的优势. 尽管 STM 自发明以来一直在半导体研究领域发挥着巨大作用^[8-9], 遗憾的是迄今尚无关于碲镉汞方面的研究报道. 本论文工作中, 首次尝试将超高真空 STM 应用于碲镉汞的研究. 实验中所采用的样品为经溴甲醇腐蚀后的汞空位掺杂 p 型碲镉汞样品. 实验对所观察到的样品表面的凹坑结构进行了扫描隧道谱的测量, 并与样品表面平坦区的隧道谱结果进行了对比. 基于半导体能带弯曲理论, 隧道谱理论对实验结果进行了定性分析, 讨论了凹坑结构隧道谱异常特征的成因.

1 实验测量

实验样品为采用液相外延 (LPE) 生长方法在 CdZnTe 衬底上生长的汞空位掺杂 p 型 $\text{Hg}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Te}$, 其组分 x 值为 0.27, 可以从红外傅里叶光致发光谱测量获得确认^[10]. 根据 CXT 经验公式给出室温带隙 $E_g = 0.27 \text{ eV}$ ^[11]. 在 77 K 下霍尔测量给出空穴浓度为 $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 样品外延薄膜层厚度约为 20 μm . 样品在利用超高真空扫描隧道显微镜进行测量时, 先在氮气保护下利用溴甲醇腐蚀溶液进行表面腐蚀. 样品表面腐蚀处理后立刻传入快速进样室, 利用分子泵进行预真空泵浦 4 h 左右, 之后将样品由快速进样室转移到超高真空腔内进行测试.

扫描隧道显微镜设备系德国 Omicron 公司的超高真空 LT-STM 型系统. 超真空度小于 $1.0 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. STM 与 STS 探测采用钨针尖. 在常温情况下, 样品偏压 V_{bias} 一般取在 0.3 ~ 0.6 V 之间; 恒流成像模式下的参考隧道电流取在 0.5 ~ 1.5 nA 之间. 实验中, 可在成像的同时将针尖定位于样品表面任一指定位置进行电流-电压隧道谱测量, 测量时成像反馈回路被切断使得针尖与样品表面的距离保持恒定, 施加电压扫描并同时测量隧道电流. 测量完成后恢复反馈电路可继续进行图像扫描.

2 实验结果

图 1(a)、(b) 分别给出了样品的表面形貌图及其轮廓线. 可以看到, 腐蚀的样品表面呈现高密度凹坑结构, 深度为十几到几十纳米, 横向尺度在几十到数百纳米之间. STM 成像中可将针尖定位到扫描区域的任一点即时地获得隧道谱 (STS) 的测量. 图 2 给出了一组在样品平坦区域获取的 STS 谱线. 可以发现, 这些来自不同表面区域的隧道谱在正负偏压范围内的呈现较明显不对称性, 即正向电流比反向电流随偏压更快地增长. 另外, 所有谱线一致性地在零偏压区域展现一零电流平台区; 而当将这些谱线用半对数坐标表示时, 更清楚地显示表观带隙的存在, 如图 2 内插图所示. 如果按内插图所指示“阱”的半深宽来计量, 对应的电压宽度约为 0.4 V.

与平坦区显著不同的是, 如图 1 所示的各凹坑结构的隧道谱普遍地呈现近乎线性的电流-电压曲线, 而非零电流平台. 图 3 给出了对图 1 中 A、B 和 C 三个凹坑测量获得的典型性隧道谱结果.

3 分析与讨论

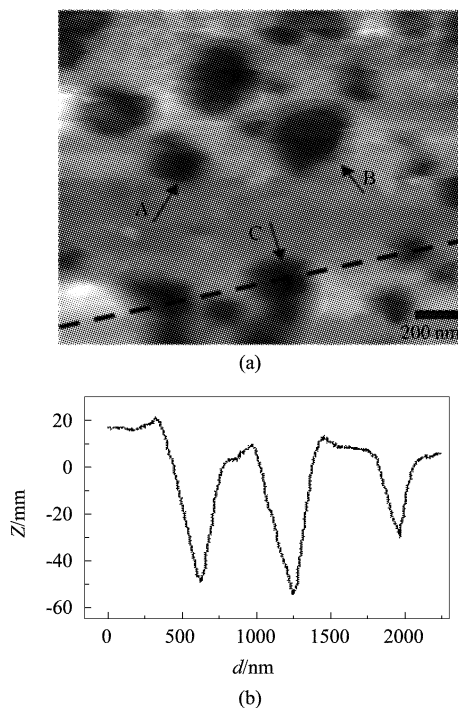


图 1 样品的表面形貌图及其轮廓线 (a) 为样品的表面形貌图, (b) 对应 (a) 中虚线的表面形貌轮廓线. A、B 和 C 三个孔洞进行了隧道谱测量, 见图 3

Fig. 1 STM topography and line profile: (a) constant current image, and (b) a line profile corresponds to the dashed line in (a). STS were conducted on the holes indicated by the arrows A - C, which are shown in Fig. 3

就目前关于表面缺陷的形貌研究工作看,外延生长的碲镉汞包括位错(Dislocations),孪晶生成(Twin formation),角锥状凸起(Pyramidal hillocks),表面的凹坑(Surface craters and voids),Te沉淀物(Precipitates)等不同表面缺陷类型^[4]. Chandra 等人观察到的表面凹坑横向尺度一般在 8 ~ 20 μm 之间^[12],远大于我们这里观察到的尺寸. 杨建荣等对碲镉汞腐蚀表面的研究所涉及的也是尺寸比这里所观察的大很多的凹坑结构^[2].

需要指出的是,我们所观察到的凹坑结构来源于较高溴甲醇溶液浓度和略长腐蚀时间的处理(3%浓度,2.5 min 腐蚀时间). 当对同一材料采用较低腐蚀液浓度和短时间腐蚀时(1%浓度,0.5 min 腐蚀时间)就难以观察到如图 1 中显示的凹坑结构,而是整个样品表面显示出较平整的形貌状态(表面粗糙度起伏一般小于 ± 5 nm). 注意到 Shin 等人曾专门地研究过 MCT 材料之中 Te 沉淀物的尺寸和分布^[13]. 就其形貌像所显示的 Te 沉淀物尺寸大小和分布密度来看,与我们此处 STM 实验揭示的凹坑孔洞状况颇类似. 我们推测图 1 所展示的凹坑结构可能是因为较高浓度腐蚀液的强腐蚀作用,Te 沉淀物能以比碲镉汞更快的腐蚀速率被侵蚀而形成凹坑孔洞结构. 当然对这类凹坑结果起源的确切结论尚需专门系统的研究. 本实验的重点则是对孔洞与表面态的隧道谱特征作对比性研究.

按照半导体扫描隧道谱的经典理论,平带模型近似下,隧道谱给出的表观带隙应等效于半导体的能带带隙. 图 2 中平坦区 STS 它比基于组分值 x 计算得出的室温带隙宽度 $E_g = 0.27$ eV 偏大. 这一原因在于,半导体隧道谱的平带模型只适用于半导体表面有强的费米能级钉扎或极高浓度掺杂的条件^[9,14],在很多情形下需考虑针尖电场对半导体表面产生的能带弯曲效应. 物理图像可类比于半导体的隧道 MIS 结实验构型. 当缺乏足够的表面态对费米能级产生钉扎时,针尖电场会部分穿透到半导体内部,从而使表面形成能带弯曲,这就是所谓针尖诱导能带弯曲(TIBB)模型^[14-15].

由于能带弯曲电势的存在,STM 实验中所加样品-针尖电压只部分作用于真空隧穿势垒(绝缘层),另一部分作为能带弯曲电势施加到半导体一侧. 因此由于能带弯曲电势的分压作用,由测量直接给出的如图 2 所示的隧道电流-样品电压能谱所揭示的表观带隙必然大于材料能带带隙. 利用文献[15]所给的能带弯曲计算方法,我们可以定量计算能带弯

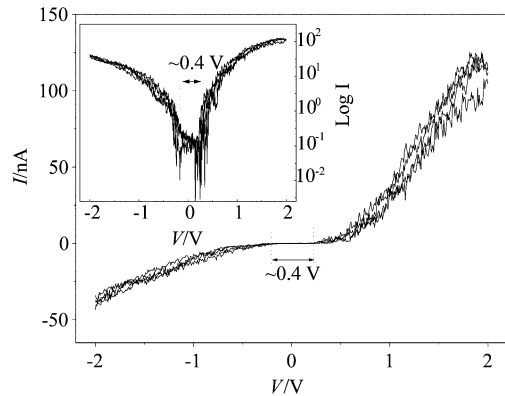


图 2 样品平坦区的扫描隧道谱 STS,其内插图为对数坐标形式. 零电压附近呈现明显带隙结构.

Fig. 2 Scanning tunneling spectra of the flat region of the sample, the inset is the semi-logarithm plot of the spectra. The curves display obvious zero current gap near zero volt

曲推出的表观带隙和图 2 测量数据定量吻合. 另外,在反向隧穿时,半导体本身输运是少数载流子主导的,隧穿电场对其为正向电场,导致反向电压时真空隧穿速率远远高于半导体少数载流子供给速率,因此反向偏压处于耗尽状态,其电流机制主要由半导体暗电流机制起主要作用,从而导致其扫描隧道谱在正负偏压范围内呈现明显不对称性.

至于凹坑隧道谱与平坦区完全不同的隧道谱结果,我们认为它反映了孔洞区具有高密度的表面态. 它对费米能级有效钉扎效应,并有效抑制了针尖电场诱导的能带弯曲效应. 同时这些表面态能级分布于禁带中,并直接参与贡献隧道电流,即使在小隧穿偏压情形针尖费米能级处于禁带区间时,仍然存在电子从针尖到带隙态之间的隧穿过程,这样就掩盖了隧道谱对半导体能带带隙的反映.

众所周知,即使是生长中非故意掺杂的 p 型汞空位碲镉汞,禁带中仍分布各类不同的深能级结构^[16]. 假如近似地认为禁带杂质能级的态密度不明显随能级位置变化,即为常量,则可以容易理解隧道谱线性变化特征. 根据 STM 隧穿理论的 Tersoff 模型^[17],隧穿电流在小偏压范围内有如下关系:

$$I \propto D_T \cdot \rho_s \cdot V \cdot e^{-2kz} \quad (1)$$

这里, D_T 和 $\rho_s(r_0, E_F)$ 分别为针尖和样品在费米能级处的态密度, z 则为针尖与样品的距离, k 是隧穿长度的倒数,进行隧道谱测量时 k 和 z 均为不变量;当偏压较小,针尖费米能级处于样品禁带中;若假定带隙中的杂质能态密度在禁带中均匀分布,即认为 $\rho_s(r_0, E_F)$ 不随偏压 V 变化,则费米能级附近

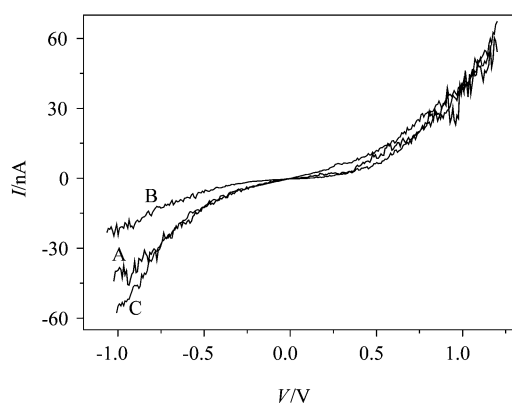


图3 凹坑区域代表性的扫描隧道谱 STS. A、B 和 C 三条曲线与图 1 中的 3 个孔相对应

Fig. 3 Scanning tunneling spectra with respect to the three pits (A-C) in Fig. 1

(零偏压区)隧道电流随偏压线性变化图 3 所对应的 A ~ C 孔的谱线斜率不同则是由于不同孔的带隙态的能态密度有较大差异的缘故。

最后提到的是,本文所展示的隧道谱是在室温条件下测量的.在 77 K 温度测量时我们发现,平坦区的隧道谱在零电压附近出现电流受抑制范围更大的平台区(~1.5 V),而孔洞区隧道电流-电压的变化仍近似为线性变化,说明孔洞区带隙态对隧穿确实起着重要作用。

4 结论

首次将 STM 应用于碲镉汞的研究.对溴甲醇腐蚀后的碲镉汞样品观察发现,表面具有较多亚微米尺度的凹坑结构,其隧道谱与其平坦区相比明显不同.平坦区隧道谱可从能带弯曲模型给予合理的解释,孔洞区所呈现的线性谱线特征说明了孔洞区域对应较强的费米能级钉扎及带隙态对隧穿的直接贡献.尽管现有的报道仍是初步的,却清楚地表明 STM 这一实验方法在碲镉汞局域缺陷态研究方面的有效性.所观察到的实验结果对碲镉汞探测器表面器件工艺当具有重要参考价值。

REFERENCES

- [1] WU Yan, YU Mei-Fang, CHEN Lu, *et al.* Dislocation density of MBE-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ on ZnCdTe substrates [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (巫艳,于梅芳,陈路等.采用 ZnCdTe 衬底的 MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 位错密度研究. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(1): 23 - 27.
- [2] YANG J R, CAO X L, WEI Y F, *et al.* Traces of HgCdTe defects as revealed by etch pits [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1241 - 1246.
- [3] CAO Xiu-Liang, YANG Jian-Rong. Study of etch pits characteristic in HgCdTe epilayer [J]. *LASER & INFRARED* (曹秀亮,杨建荣. HgCdTe 外延材料表面腐蚀坑特性的研究. *激光与红外*) 2005, **35**(11): 845 - 848.
- [4] AOKI T, CHANG Y, BADANO G, *et al.* Defect characterization for epitaxial HgCdTe alloys by electron microscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**(1 - 2): 224 - 234.
- [5] AOKI T, SMITH D J, CHANG Y, *et al.* Mercury cadmium telluride/tellurium intergrowths in HgCdTe epilayers grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**: 2275 - 2277.
- [6] AOKI T, CHANG Y, BADANO G, *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.
- [7] SEWELL R H, MUSCA C A, ANTOSZEWSKI J, *et al.* Laser-beam-induced current mapping of spatial non-uniformities in molecular beam epitaxy As-grown HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 572 - 578.
- [8] STROSCIO J A, FEENSTRA R M, FEIN A P. Electronic Structure of the Si (111) 2×1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy [J]. *Physical Review Letters*, 1986, **57**(20): 2579 - 2582.
- [9] JAGER N D, EBERT Ph, URBAN K, *et al.* Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of semi-insulating GaAs [J]. *Physical Review B*, 2002, **65**: 195318.
- [10] ZHANG F X, SHAO J, JIANG J, *et al.* "Blueshift" in photoluminescence and photovoltaic spectroscopy of the ion-milling formed n-on-p HgCdTe photodiodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**: 201112.
- [11] CHU Jun-Hao. *Narrow band gap semi-conductor physics* [M]. Beijing: Science Press (褚君浩, 窄禁带半导体物理学, 北京: 科学出版社), 2005: 165.
- [12] CHANDRA D, AQARIDEN F, FRAZIER J, *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.
- [13] SHIN S H, BAJAJ J, MOUDY L A, *et al.* Characterization of Te precipitates in CdTe crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1983, **43**(1): 68 - 70.
- [14] EBERT Ph, IVANOVA L, EISELE H. Scanning tunneling microscopy on unpinned GaN surfaces; Invisibility of valence-band states [J]. *Physical Review B*, 2009, **80**: 085316.
- [15] FEENSTRA R M, STROSCIO J A. Tunneling Spectroscopy of the GaAs (110) surface [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1987, **5**(4): 923 - 929.
- [16] LITTLER C. Deep level centres in HgCdTe; Properties of narrow gap cadmium based compounds, INSPEC, 1994 [C]. London: CAPPER P, 1994: 250 - 253.
- [17] TERSOFF J, HAMANN D R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope [J]. *Physical Review B*, 1985, **31**: 805 - 812.