

(111) 晶向碲锌镉晶片双面腐蚀的对比 *

刘从峰 方维政 涂步华 孙士文 杨建荣

(中国科学院上海技术物理研究所 功能材料器件中心, 上海 200083)

摘要: 通过对材料减薄, 并采用红外透射显微镜观察的手段, 实现了对 A 面和 B 面腐蚀坑的同时观察. 结果发现采用标准腐蚀剂在同一晶片的 (111) A 和 (111) B 面上形成的腐蚀坑大都不存在对应关系. 深度腐蚀的实验也发现, 表面腐蚀坑所对应的缺陷只局限于 $10\mu\text{m}$ 的表层内, 这表明大部分腐蚀坑所对应的不是通常认为的穿越位错. 进一步分析的结果表明, 不同腐蚀剂形成的腐蚀坑所对应的缺陷有可能是不同类型的位错, 甚至也可能起源于微沉淀物, 通常将碲锌镉材料的腐蚀坑所对应的缺陷简单地归结为材料的位错是缺乏实验依据的.

关键词: 碲锌镉; 位错; 腐蚀坑密度

PACC: 7280E; 6170J; 8170G

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)09-1773-05

1 引言

碲锌镉作为晶格常数能与碲镉汞外延实现完全匹配的衬底材料, 其制备技术已成为碲镉汞红外焦平面技术中的一个重要组成部分^[1]. 在评价碲锌镉晶体质量的指标中, 位错密度是最基本也是最重要的指标之一. 研究表明, 外延薄膜位错密度和衬底材料位错密度有着直接的对应关系, 而前者直接影响到光电二极管的探测率^[2-4].

研究位错分布的方法有很多种, 主要包括表面化学腐蚀法、缀饰法、透射电子显微镜、X 射线衍射法和场离子显微术等方法^[5]. 其中表面化学腐蚀法是目前晶体位错检测最常用的手段, 即通过腐蚀将位错在晶体表面上的露头以腐蚀坑的形式揭示出来, 并通过计算腐蚀坑的密度来表征晶体材料中的位错密度.

最常用的碲锌镉材料腐蚀剂有 3 种, 早期使用的是 EA_g 腐蚀剂. 1979 年 Nakagawa 等人^[6]发表了 Nakagawa 腐蚀剂在碲化镉晶体 (111) A 晶面上的腐蚀结果, 并运用电致发光方法确认了腐蚀坑与晶体位错的对应关系, 自此, Nakagawa 腐蚀剂被公认

为碲锌镉材料的标准腐蚀剂. 由于碲镉汞外延必须在碲锌镉衬底的 (111) B 面上进行, 1995 年 Everson 等人^[7]提出了一种新的腐蚀剂, 其研究结果表明, 同一样品 (111) B 面用 Everson 腐蚀剂腐蚀出的腐蚀坑密度和 (111) A 面用 Nakagawa 腐蚀剂腐蚀出的腐蚀坑密度相当, 所观察到的缺陷结构也相似. 同时还指出, EA_g 溶液虽然能腐蚀出形状利于观察的腐蚀坑, 但腐蚀坑和位错没有对应关系. 长期以来, 腐蚀坑一直被认为是由材料中位错在材料表面的露头所形成的, 腐蚀坑密度 (EPD) 也自然地成为评价材料位错密度的指标. 上述两种腐蚀坑在密度上的一致性使人们很自然地相信两者对应于位错线的两头, 至今谁也没有怀疑过这一点. 然而, 本文通过对碲锌镉材料的减薄, 并使用红外透射显微镜在实验上首次实现了对 (111) 取向的碲锌镉晶片双面位错腐蚀坑的同视场观察, 结果却发现, 尽管 Nakagawa 的 A 面腐蚀坑密度和 Everson 的 B 面腐蚀坑密度数值相当, 但两者之间并无对应关系, 进一步的实验还发现大多数腐蚀坑所对应的缺陷的空间尺度仅局限于 $10\mu\text{m}$ 以内, 进而对现有的碲锌镉材料腐蚀坑与位错的关系的认识提出了疑问.

* 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目 (批准号: 60221502)

刘从峰 男, 1978 年出生, 博士研究生, 主要从事碲锌镉材料研究. Email: cfliu@mail.sitp.ac.cn
2004-11-15 收到, 2005-04-26 定稿

2 实验

实验中所用样品是从垂直 Bridgman 方法生长的碲锌镉单晶锭条上沿 111 晶向切割下来的晶片, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 的组分 x 在 4% 左右, 腐蚀坑密度在 $8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 左右. 样品腐蚀和减薄的过程是: 先将碲锌镉样品用 Everson 腐蚀剂对其 (111)B 表面进行腐蚀; 然后用可透红外的胶将该表面粘贴在宝石片上, 压片之后再用 LOGITECH PM4 型号的抛光机对样品的 (111)A 面进行研磨和抛光; 减薄至约 $28 \mu\text{m}$ 时, 再用 Nakagawa 腐蚀剂腐蚀样品的 (111)A 面, 腐蚀后样品的最终厚度为 $21 \mu\text{m}$. 样品的厚度通过测量红外透射光谱的干涉条纹来确定的. 样品 A, B 面腐蚀坑的观察使用了 OLYMUS BX51 红外透射显微镜 (配 HAMAMATSU C2741 红外摄像头), 通过调节焦距可以清晰地观察到 A 面和 B 面上腐蚀坑的形状和分布. 对于薄样品, 可以在同一视场下对 A, B 面腐蚀坑进行观察.

另外, 我们还对碲锌镉晶片 (111)B 面进行了剥层腐蚀实验, 即每腐蚀一次, 对腐蚀坑的形貌观察一次, 依据刻蚀在样品表面形成的记号, 完成了对特定腐蚀坑随腐蚀时间变化行为的观察.

3 结果与分析

图 1 和图 2 给出了红外透射显微镜观察到的碲锌镉样品 A 面和 B 面上腐蚀坑的形貌照片, 其中图 1 为透射显微镜聚焦在样品的 A 面上, 而图 2 则是聚焦在 B 面上. 通过对比可以在同一视场内分别识别出两个面上的腐蚀坑, 图 2 中“A”和“B”所在位置的腐蚀坑就是分别出现在 (111)A 面和 (111)B 面上的腐蚀坑. 结果显示两种腐蚀坑在同一视场下其三角形的取向是一致的, 若从各自的表面对其观察, 腐蚀坑三角形的取向则不一致, 两者角度相差 60° 或者 180° , 这说明两种腐蚀坑内的慢腐蚀面是不相同的. 对图中这两种腐蚀坑密度进行统计后得到, A 面 Nakagawa 腐蚀坑的密度为 $8.3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$; 而 B 面 Everson 腐蚀坑密度为 $8.9 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$. 由于腐蚀坑密度在测量上有一定的统计性涨落, 可以认为两种腐蚀剂的坑密度是相等的, 而且腐蚀坑密度和样品减薄前采用标准工艺检测获得的晶片的腐蚀坑密度也是一致的. 基于这一点, 可以认为本实验中对样品

进行减薄的抛光工艺并未引入新的和原腐蚀坑密度相当的损伤位错或缺陷.

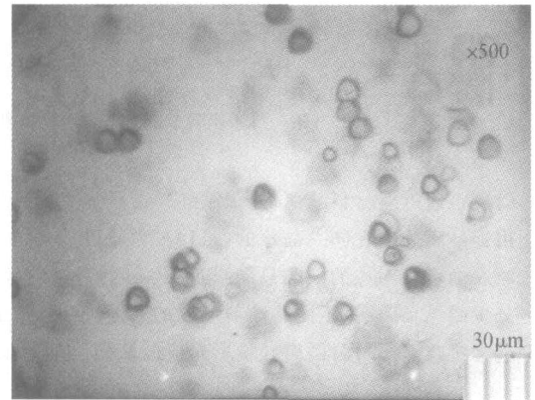


图 1 双面腐蚀的 (111) 碲锌镉样品 (厚度为 $21 \mu\text{m}$) 的红外显微镜照片, 显微镜聚焦在有 Nakagawa 腐蚀坑的 (111)A 表面
Fig. 1 IR-transmission image of CdZnTe sample with thickness $21 \mu\text{m}$ and focus on (111) A surface etched by Nakagawa solution

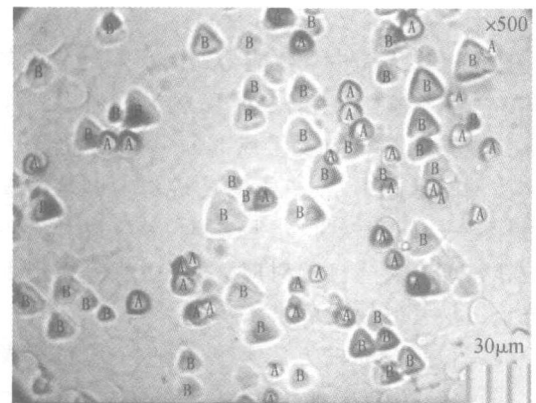


图 2 双面腐蚀的 (111) 碲锌镉样品 (厚度为 $21 \mu\text{m}$) 的红外显微镜照片, 显微镜聚焦在有 Everson 腐蚀坑的 (111)B 表面
Fig. 2 IR-transmission image of CdZnTe sample with thickness $21 \mu\text{m}$ and focus on (111) B surface etched by Everson solution

从图 2 的结果可以看出, 即使样品被减薄到 $21 \mu\text{m}$, 两面的腐蚀坑并无直接的对应关系. 碲锌镉材料为闪锌矿结构的晶体材料, 通常认为其主要位错沿 $[110]$ 方向排列, 位错的柏氏矢量和位错线呈 60° , 亦称 60° 位错, 全位错有可能以 $\frac{1}{2} [\bar{1}10]$
 $\frac{1}{6} [\bar{2}11] + \frac{1}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$ 方式分解为能量更低的扩展位错, $[110]$ 排列的位错和 $\{111\}$ 晶面可能的夹角为 35.26° 和 90° , 而 $[211]$ 晶向和 $\{111\}$ 晶面可能存在

19.47°, 61.87° 和 90.00° 的夹角. 对于 21μm 的样品, 如果 A 面腐蚀坑和 B 面腐蚀坑对应于同一位错线两头的话, 它们在图 2 中可能的距离分别为 7.42, 14.85 和 39.3μm, 根据样品表面为 (111) 面和腐蚀坑边线为 110 取向, 可以计算出在 (111) 上它们之间的角度关系, 计算结果见图 3 中的三重圆圈. 内圆圈和外圆圈上的实心点为 211 位错线的露头点, 中间圆圈上的空心点为 110 位错线对应的露头点, 用于 110 在 (111) 面上为六重对称, 中间两组边为 110 取向的三角形对应于腐蚀坑, 但目前无法确定真实的腐蚀坑对应于哪一个三角形. 图 3 以 B 面腐

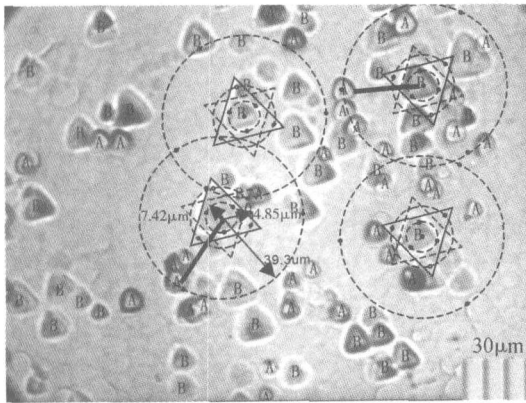


图 3 110 和 211 穿越位错在样品 A, B 面上露头点之间对应关系的计算结果及与实验结果的比较 图中背景为实际拍摄的碲锌镉样品 A, B 面上腐蚀坑的照片, 圆圈上的点为 B 面某一腐蚀坑所对应的位错线在 A 面上的露头点, 图中实线表示其两头的 A, B 腐蚀坑可以用穿越位错线来解释.

Fig. 3 Calculation results of corresponding relationship of positions of 110 and 211 dislocation lines on both (111) A and (111) B surfaces of CdZnTe sample with thickness 21μm and their comparison with experimental results The points on the circles are the reasonable positions of the dislocation line on A surface corresponding to the B surface etch pits on the center of the circles. The solid lines represent that the A and B etch pits on its both sides can be explained well by the threading dislocation line model.

蚀坑为出发点, 计算了其位错线在 A 面的露头点, 其中左边两个是将腐蚀坑和实线三角形相吻合的对比结果, 右边两个是将腐蚀坑和虚线三角形相吻合的对比结果. 结果显示, 不管采用哪种对比方式, 大部分 B 面腐蚀坑在 A 面的位错对应点上都无法找到对应的腐蚀坑, 也有一些位错对应点能与 A 面腐蚀坑重合, 如图中粗实线所示.

为了进一步研究 A, B 面腐蚀坑之间是否存在某种关联, 实验中又对碲锌镉样品 (111) B 面的 Everson 腐蚀坑随腐蚀时间的变化进行了跟踪观察. 结果显示, 大多数表面腐蚀坑在腐蚀深度不超过 10μm 时就消失了, 而新的腐蚀坑又会在别的位置产生, 只有极个别腐蚀坑在腐蚀深度超过了 20μm 后其形状和位置仍始终保持不变, 图 4 给出了一组典型的实验结果. 上述实验结果表明 A, B 面上腐蚀坑之间并无直接的对应关系.

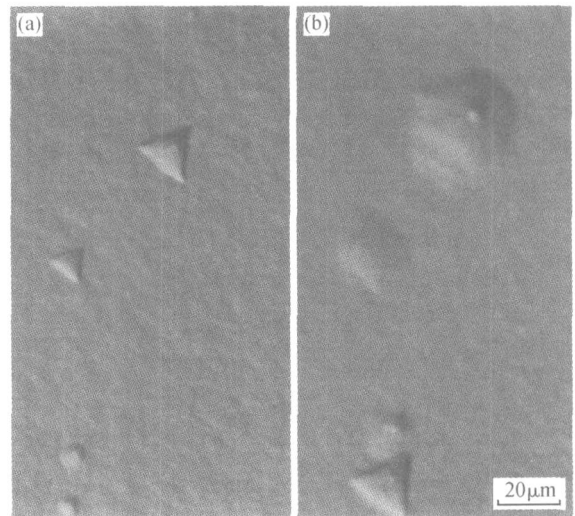


图 4 碲锌镉样品(111)B表面形貌随 Everson 腐蚀时间的变化 腐蚀剂温度为 20 ;(a)和(b)对应的腐蚀时间分别为 40s 和 100s.

Fig. 4 Variation of etch pits on (111) B CdZnTe surface etched by Everson solution at 20 with etch time (a) 40s; (b) 100s Etch velocity is about 0.07μm/s.

如果坚持认为碲锌镉材料表面腐蚀坑起源于位错线的话, 则大多数位错线并非直接穿越 (111) 面, 而是在短距离内不断地扭折和弯曲. 当位错线平行于样品表面时, 腐蚀坑将消失, 这种可能性当然也是存在的, 但是, 至少目前还缺乏实验数据的支持.

从腐蚀机理上讲, 各种缺陷都应该有可能产生腐蚀坑, 不同的腐蚀剂可能只揭示某种特定类型的位错或缺陷, 但腐蚀也并不仅仅局限于位错. 在以往对碲锌镉材料腐蚀坑的研究结果中, 也可看到不同腐蚀剂产生腐蚀坑的差异以及腐蚀坑与微沉淀物的某种联系. Lu^[8] 等人在研究碲锌镉腐蚀坑时, 发现先后使用 EA_g-1 和 EA_g-2 两种腐蚀剂腐蚀同一片样品, 在 (111) B 面上经过两次腐蚀后, 腐蚀坑的密度明显增加了. 他们认为两种腐蚀坑反映了不同的位错缺陷. Nakagawa 和 Everson 所揭示的碲锌镉

材料的表面腐蚀坑密度相当,这是支持这两种腐蚀坑对应于同一种缺陷的理由之一,但两者的空间位置的不对应又使我们有理由怀疑它们是否对应于同一类型的位错或缺陷,甚至我们也没有证据证明这些腐蚀坑一定是由位错而不是由其他缺陷引起的。Brandt^[9]等人的研究工作发现,Nakagawa 腐蚀剂只对单个位错比较敏感,而二次腐蚀过程(先用 EA_g-1 腐蚀剂,再用 EA_g-2 腐蚀剂)则反映了由沉淀物产生的扩展晶体缺陷。为此,Shen^[10]等人借助扫描电镜,确实发现 EA_g-2 平底腐蚀坑中有过量的 Te 的存在,这说明腐蚀坑也有可能起源于碲的微沉淀而不是位错。显然,基于上述结果,目前也不能排除由 Nakagawa 和 Everson 所揭示的碲锌镉材料的表面腐蚀坑起源于碲的微沉淀缺陷的可能性。

总之,简单地将碲锌镉材料的腐蚀坑密度 (EPD) 归结为材料的位错密度是缺乏实验依据的,尽管 Nakagawa 和 Everson 腐蚀剂所得到的 EPD 近似相等,但对这一数据所反映的真实意义目前是不清楚的。搞清楚腐蚀坑起源于位错还是微沉淀物对于在生长工艺中如何减少缺陷的产生是非常有益的。要降低位错密度,应当设法减小生长过程中固-液界面附近的温场的梯度和波动;而要避免微沉淀物的产生,则应更加重视对生长过程中母液化学配比的控制和采用缓慢的降温过程来避免微沉淀物的析出。由于位错和微沉淀物都是原子尺度的缺陷,采用实验手段进行直接的观察和分析非常困难,结合生长工艺和材料的热处理工艺进一步搞清楚碲锌镉腐蚀坑所对应缺陷的起源将不失为一种更加有效的方法。

4 结论

结合样品减薄技术和红外透射显微镜观察技术,首次实现了对(111)面碲锌镉晶体材料双面化学腐蚀坑的同视场观察。结果发现,目前公认的 Nakagawa(111)A 面腐蚀剂和 Everson(111)B 面腐蚀剂在厚度仅为 21 μm 的(111)碲锌镉晶片两面形成的

腐蚀坑在空间位置上并不存在对应关系。深度腐蚀的实验发现,大多数表面腐蚀坑仅局限于 10 μm 的表层内,上述结果表明腐蚀坑所对应的缺陷并不具有穿越位错的特性,因此,尽管 Nakagawa 和 Everson 腐蚀剂所得到的 EPD 相当,腐蚀坑所对应的缺陷是位错还是微沉淀物还有待进一步研究确定。

致谢 感谢朱龙源和徐琰老师在样品制备上给予的大力帮助。

参考文献

- [1] Zanio K. Semiconductors and semimetals. New York: Academic Press,1987
- [2] Gu Huiming, Yang Jianrong. Distribution behavior of dislocation in CdZnTe materials. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(12):1059 (in Chinese) [顾惠明, 杨建荣. CdZnTe 晶体中位错分布特性研究. 半导体学报, 1999, 20(12):1059]
- [3] Yoshikawa M, Maruyama K, Saito T, et al. Dislocations in HgCdTe/ CdTe and HgCdTe/ CdZnTe heterojunctions. J Vac Sci Technol, 1987, A(5):3052
- [4] Chen M C, List R S, Chandra D, et al. Key performance-limiting defects in P-on-N HgCdTe LPE heterojunction infrared photodiodes. J Electron Mater, 1996, 25(8):1375
- [5] Bacon D J, Hull D. Dislocation introduction. Beijing: Science Press, 1990:27 [培根 D J, 赫尔 D. 位错导论. 北京: 科学出版社, 1990:27]
- [6] Nakagawa K, Maeda K, Takeuchi S. Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy. Appl Phys Lett, 1979, 34(9):574
- [7] Everson W J, Ard C K, Sepich J L, et al. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride. J Electron Mater, 1995, 24(5):505
- [8] Lu Y C, Route R K, Elwell D, et al. Etch pit studies in CdTe crystals. J Vac Sci Technol, 1985, A(3):264
- [9] Brandt G, Ennen H, Moritz R, et al. Characterization of CdTe crystals by chemical etching and cathodoluminescence measurements. J Cryst Growth, 1990, 101:226
- [10] Shen J, Aidun D K, Regel L L, et al. Etch pits originating from precipitates in CdTe and CdZnTe grown by the vertical Bridgman Stockbarger method. J Cryst Growth, 1993, 132:351

Comparison of CdZnTe Etch Pits on Both (111) A and (111) B Faces^{*}

Liu Congfeng, Fang Weizheng, Tu Buhua, Sun Shiwen, and Yang Jianrong

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

Abstract : Surface etch pits of both (111) A and (111) B of CdZnTe samples etched by Nakagawa and Everson solutions, respectively, were observed in the same field by reducing thickness of samples and using an infrared transmission microscope. The results show that the surface etch pits of (111) A and (111) B of CdZnTe samples with thickness 21 μm do not have one to one corresponding relationship. Variation of surface etch pits with etching time also shows that most etch pits will disappear after the 10 μm surface layer is removed. This means that the formation of etch pits can not be explained by the threading dislocations as previously cited. The etch pits formed by different etch solutions may be corresponding to different kinds of dislocations. It is also possible that the etch pits originate from micro-precipitates in the materials. So there is insufficient evidence to use EPD values to evaluate the dislocation densities of CdZnTe materials as commonly done before.

Key words : CdZnTe; dislocation; etch pit density

PACC : 7280E; 6170J; 8170G

Article ID : 0253-4177(2005)09-1773-05

^{*} Project supported by the Innovation Group Foundation of National Natural Science Foundation of China (No. 60221502)

Liu Congfeng male, was born in 1978, PhD candidate. His research field is in growth and characterization of CdZnTe materials. Email: cfliu@mail.sitp.ac.cn

Received 15 November 2004, revised manuscript received 26 April 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics