

分子束外延 HgCdTe 薄膜 位错密度的研究*

于梅芳 杨建荣 王善力 陈新强 乔怡敏 巫 艳 何 力

(半导体薄膜材料研究中心及红外物理国家重点实验室 中国科学院上海技术物理研究所 上海 200083)

韩培德

(中国科学院北京电子显微镜实验室 北京 100080)

摘要 本文报道在晶格失配 GaAs 衬底上分子束外延 HgCdTe 薄膜的位错密度研究结果。用位错腐蚀坑密度 (EPD)、X 射线双晶衍射以及透射电子显微镜方法,对 CdTe 缓冲层以及 HgCdTe 薄膜的位错密度、其纵向分布及与工艺条件的相关关系进行了评价、分析。研究发现退火可以有效地降低 HgCdTe 薄膜的位错密度。

PACC: 6855, 8155G, 6170A, 6170G, 8160

1 引言

HgCdTe 中的位错对红外探测器的性能有十分大的影响。理论与实验表明:贯穿 pn 结位错的存在导致隧道电流增大;位错作为少子复合中心具有电学活性^[1,2],通过 Shockley-Read-Hall (SRH) 复合作用使材料的低温少子寿命大大降低,从而降低器件零偏结阻抗 (R_{0A})、增大器件噪声,严重影响探测器性能^[3]。显然,降低位错密度是红外探测器材料制备技术中的关键问题之一。

为了获得较低的位错密度,目前普遍采用与 HgCdTe 晶格匹配的 CdZnTe 单晶作为外延生长的衬底,其位错密度小于 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ^[4]。但是由于 CdZnTe 单晶制备的困难导致价格昂贵,高质量、大面积单晶难以获得以及与 Si 信号处理电路混成的热失配等问题,在 Si 异质衬底上外延生长 HgCdTe 薄膜是目前的发展方向^[5]。本项研究采用 GaAs 单晶作为外延 HgCdTe 的衬底,这是因为:GaAs 单晶相对比较成熟,具有廉价、较高的晶体质量、大面积、表面处理技术成熟等特点;GaAs 单晶与 HgCdTe 晶格失配较大(失配度为 14.6%),在

* 国家自然科学基金(批准号 69425002) 以及中国科学院资助项目
于梅芳 女,1949 年出生,高级工程师,从事半导体材料与评价研究
杨建荣 男,1958 年出生,研究员,从事半导体材料与物理研究
何 力 男,1957 年出生,研究员,博士生导师,半导体材料与物理研究
1997-12-30 收到,1998-05-06 定稿

GaAs 衬底上生长 HgCdTe 材料所获得的结果对下一步在失配度更大的 Si 衬底外延具有直接的指导意义

常用化学选择腐蚀法直接显示材料中的位错腐蚀坑密度 (EPD)^[6,7], 并在较大范围内观察其分布情况, 在 HgCdTe 位错密度以及位错对器件性能影响的研究中得到普遍采用^[8]。人们知道^[9,10] 高温热处理方法可以有效地降低 HgCdTe 材料中的位错密度, 但报道有限, 特别是对 200~250 °C 低温退火以及不同退火温度对位错密度在生长方向上 (纵向) 分布的影响等尚不清楚。本文报道我们采用 EPD 方法对 GaAs 衬底上外延 CdTe 缓冲层、HgCdTe 薄膜的位错密度以及热处理的效果的研究结果

2 实验

HgCdTe 薄膜的外延生长是在 Riber 32P MBE 系统中, 采用 GaAs (211)B 衬底进行的。衬底位错密度为 $\sim 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。生长 HgCdTe 之前, 在 GaAs 衬底上生长了厚度为 3~4 μm 的 CdTe 缓冲层。为了研究缓冲层厚度对位错密度的影响, 分别生长了不同厚度 (2~6 μm) 的 CdTe 薄膜。HgCdTe 外延层厚度为 10~15 μm 。关于衬底制备以及薄膜的详细生长过程可参阅文献^[11]。

为了研究热处理工艺对 HgCdTe 薄膜位错的影响, 在研究中, 我们对生长后的 HgCdTe 薄膜分别在 100~250 °C 和 400~490 °C 范围内的不同温度下进行 10~72 h 和 5 min~2 h 的退火实验。用位错腐蚀坑密度 (EPD)、X 射线双晶衍射以及透射电子显微镜 (TEM) 等方法对薄膜位错进行了研究。CdTe 和 HgCdTe 的 EPD 实验分别采用了 (211)B 面腐蚀液: HNO_3 -HF-乳酸^[12] (Everson 腐蚀液) 和 HNO_3 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HCl-H₂O 标准位错腐蚀液^[13] (Chen 腐蚀液), 再经 0.5% 溴甲醇腐蚀 2 s, 甲醇漂洗。上述 2 种腐蚀液在国际上得到普遍的采用, 也是比较各实验室材料位错密度的依据^[14]。为了进一步确认位错腐蚀的有效性, 在研究中我们分别比较了文献中其他各种分别适用于 CdTe 以及 HgCdTe (211) 的位错腐蚀液, 并用体晶做腐蚀对比实验。这些腐蚀液包括 E-Ag 腐蚀液^[15], Nakagawa 腐蚀液^[16], Schaake 腐蚀液^[6], Modified Chen 腐蚀液^[17], Haehnert 腐蚀液^[18]。晶体在 [111] 晶向的极性导致 A、B 面上腐蚀效果的差异, 为了确认 B 面腐蚀结果的有效性, 我们用反向减薄 (暴露 A 面) 技术对 HgCdTe 外延层进行了 A、B 面 EPD 比较实验。为了确定位错的纵向分布, 我们对一些样品采用 0.2% 溴甲醇进行了不同深度的剥层腐蚀, 然后在不同深度的剥层台阶上进行了 EPD 腐蚀实验确定 EPD 的深度分布。剥层深度用红外透射光谱^[19] 以及台阶仪测定。

3 结果与讨论

HgCdTe 外延层表面光亮。图 1 (见图版 D) 为 HgCdTe 外延层的表面形貌照片。从图可见, 在合适的生长条件下, 外延层的表面无明显生长特征, 在 50.8 nm 薄膜上宏观缺陷密度典型值为 200~300 cm^{-2} 。值得指出: 大量器件工艺研究表明, 薄膜表面的宏观缺陷是器件杀手^[20], 必须通过优化生长工艺将它抑制到最小值。退火没有导致宏观缺陷密度的增加和表面形貌劣化。

使用各种位错腐蚀液的显示效果实验发现这些腐蚀液与本研究采用的 Everson 和

Chen 腐蚀液比较, 显示的位错密度基本一致或者偏少. 薄膜的 A、B 面腐蚀比较实验发现, A 面腐蚀坑尺度较大, 形状更为规则, 但密度与 B 面结果基本一致. 在体晶材料的位错腐蚀实验中观测到了亚晶界, 层错等, 而在本研究的所有外延 CdTe 以及 HgCdTe 中没有发现类似缺陷. 以上结果确认了本研究采用的 Everson 和 Chen 腐蚀液的有效性.

在 CdTe 表面的位错将会延伸到在其上生长的 HgCdTe 层中, 直接影响 HgCdTe 晶体质量. 为确定 CdTe 表面位错密度与外延层厚度的关系, 我们对 2~ 6 μm 不同厚度的 CdTe 外延层分别进行了 EPD 研究. 实验发现, 当厚度大于~ 3 μm 后, 表面 EPD 值降为 $1\sim 2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 不再随厚度的进一步增加而明显降低. 图 2 (见图版 D) 为 GaAs/CdTe 缓冲层/HgCdTe 结构样品的 TEM 明场截面像, CdTe 外延层厚度为 3 μm . 接近 CdTe/GaAs 界面处可以观测到高密度的穿越位错, 随着离开界面距离的增加位错密度逐渐下降, 与 EPD 结果吻合.

实验发现原生 HgCdTe 薄膜的位错密度较高, 一般, EPD 值为 $9 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$. 生长后的退火对降低位错密度有非常明显的效果. 图 3(a) 和 (b) (见图版 D) 分别为 400 $^\circ\text{C}$ 高温退火后以及原生的 HgCdTe 表面 EPD 照片. 图 4 为实验获得的 HgCdTe 表面 EPD 值与退火温度的关系. 大量的实验结果统计表明: 在~ 250 $^\circ\text{C}$ 温度低温退火后, EPD 值可降低至原生值的~ 50%, 典型值为 $4 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$. ~ 250 $^\circ\text{C}$ 低温、长时间 (> 24h) 退火是获得 N 型 HgCdTe 材料的常规热处理条件, 故此, 了解该条件下位错密度的变化情况是十分必要的. 在 400 $^\circ\text{C}$ 以上的高温退火, 薄膜的位错密度进一步降低, 490 $^\circ\text{C}$ 退火后 EPD 值为 $2 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$. 退火对位错的影响可以解释为在热应力场作用下位错热运动所导致的湮灭、交合过程^[21]. 特别在 HgCdTe 中由于汞空位的大量存在, 位错和汞空位的相互作用降低了位错的热运动激活能^[10], 从而即使在 250 $^\circ\text{C}$ 下的低温退火对降低位错密度仍有较大的效果. 结果表明退火对改善晶体质量有明显效果, 是一种降低 HgCdTe 位错的有效、简便方法. 值得指出: 没有观测到在同一退火温度下相应退火时间的不同与 EPD 在统计意义上的相关关系, Yamaguchi 等人^[23] 在 GaAs/Si 系统上通过比较不同的退火温度周期实验, 观测到类似结果. 在特定温度下的一定时间范围内, 位错密度的降低主要与热运动激活能, 即退火温度相关.

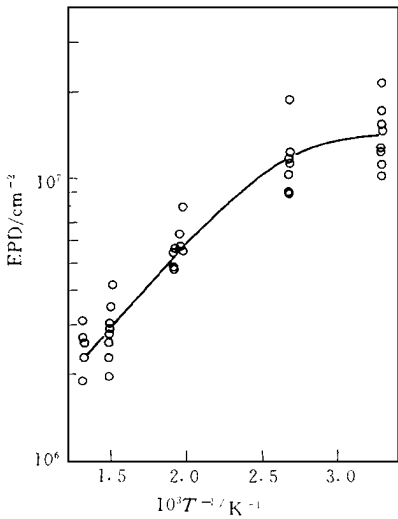


图 4 长波 HgCdTe 外延层表面 EPD 与退火温度的关系
HgCdTe 外延层厚度为 ~ 10 μm .

大量的实验结果统计表明: 在~ 250 $^\circ\text{C}$ 温度低温退火后, EPD 值可降低至原生值的~ 50%, 典型值为 $4 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$. ~ 250 $^\circ\text{C}$ 低温、长时间 (> 24h) 退火是获得 N 型 HgCdTe 材料的常规热处理条件, 故此, 了解该条件下位错密度的变化情况是十分必要的. 在 400 $^\circ\text{C}$ 以上的高温退火, 薄膜的位错密度进一步降低, 490 $^\circ\text{C}$ 退火后 EPD 值为 $2 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$. 退火对位错的影响可以解释为在热应力场作用下位错热运动所导致的湮灭、交合过程^[21]. 特别在 HgCdTe 中由于汞空位的大量存在, 位错和汞空位的相互作用降低了位错的热运动激活能^[10], 从而即使在 250 $^\circ\text{C}$ 下的低温退火对降低位错密度仍有较大的效果. 结果表明退火对改善晶体质量有明显效果, 是一种降低 HgCdTe 位错的有效、简便方法. 值得指出: 没有观测到在同一退火温度下相应退火时间的不同与 EPD 在统计意义上的相关关系, Yamaguchi 等人^[23] 在 GaAs/Si 系统上通过比较不同的退火温度周期实验, 观测到类似结果. 在特定温度下的一定时间范围内, 位错密度的降低主要与热运动激活能, 即退火温度相关.

在特定温度下的一定时间范围内, 位错密度的降低主要与热运动激活能, 即退火温度相关.

HgCdTe 的 X 射线双晶衍射半峰宽 (FWHM) 经退火后有不同程度的减小. 250 $^\circ\text{C}$ 退火获得的材料典型半峰宽值为 70 ~ 100, 在 430 $^\circ\text{C}$ 退火则测得 57, 与 EPD 结果吻合. 研究 HgCdTe 外延层中位错密度的纵向分布情况对红外器件的应用有十分重要的意义. 对光伏型红外探测器而言, 外延层表面 1~ 2 μm 区域是探测器的 PN 结区和红外吸收区. 在这个区域内, 特别是在 PN 结区内的位错密度将直接影响器件性能. 为了了解位错密度的纵向分布情况, 我们对不同 HgCdTe 样品进行了剥层腐蚀实验. 部分 EPD 结果如图 5 所示. 由于 CdTe/HgCdTe 晶格失配 (0.04%) 以及 CdTe 缓冲层表面本身存在的位错 ($1 \times 10^6 \sim 2 \times$

10^6 cm^{-2}), 原生 HgCdTe 在 CdTe/HgCdTe 界面处位错密度相对较高, 随 HgCdTe 生长厚度的不断增加位错密度不断下降至一相对稳定值。EPD 腐蚀结果表明, 位错密度在 HgCdTe 表面最低, 随 HgCdTe 腐蚀深度的增加位错密度逐渐缓慢上升。经退火后, 位错密度随深度的变化与原生薄膜相比有更加缓慢的上升趋势。其原因可能是由于热处理时位错热运动导致的位错湮灭, 交合效果更为明显(位错湮灭、交合速率分别与位错密度和位错密度二次方成正比^[23]), 从而可能导致退火后的材料 EPD 值随深度的变化关系与原生材料相比趋向于更加缓慢。以上结果表明材料高温退火降低位错密度的工艺对器件的应用有很高的实用价值。

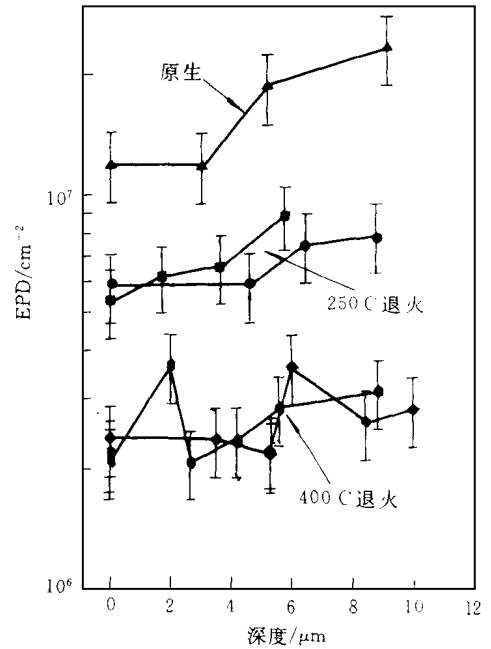


图 5 不同样品 EPD 随纵向深度的变化关系
横轴原点为 HgCdTe 外延层表面

4 结论

我们对在 GaAs 衬底上 MBE 生长的 CdTe 缓冲层和 HgCdTe 外延层的位错密度以及退火对降低位错密度的效果用 EPD 方法进行了评价研究。当 CdTe 缓冲层厚度大于 $3 \mu\text{m}$ 时, 表面 EPD 随厚度的下降基本达到稳定值 $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, CdTe 厚度的进一步增加对降低表面 EPD 的影响不大。原生的 HgCdTe 薄膜 EPD 较高, 约为 10^7 cm^{-2} 量级。研究发现, 250 °C 低温退火可使 EPD 降低 ~ 50%。在合适的高温退火条件下也可使 EPD 降低约一个数量级。EPD 纵向腐蚀实验表明, 位错密度在 HgCdTe 表面最低, 随离开表面的深度增加逐渐上升, 退火使这种上升趋于更加缓慢。以上结果表明, 热处理工艺是降低 HgCdTe 位错密度十分有效、简单的手段, 在器件应用上有实用价值。

致谢 作者感谢上海技术物理研究所半导体薄膜材料研究中心方维政、杜美蓉、许颐璐、俞锦陞、于福聚对本项工作的技术支持

参 考 文 献

- [1] J. H. Tregilgas, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **21**(1): 208~ 211.
- [2] J. P. Hirth, H. Ehrenreich, *J. Vac. Sci. Technol.* 1985, **A3**(2): 367~ 372.
- [3] S. M. Johnson, D. R. Rhiger, J. P. Rosberg *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4): 1499~ 1506.
- [4] J. Bajaj, J. M. Arias, M. Zandian *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1996, **25**(8): 1394~ 1396.
- [5] T. J. Delyon, R. D. Rajavel, J. E. Jensen *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1996, **25**(8): 1341~ 1346.

- [6] P. Mackett, "Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds", EMIS Datareviews Series No. 10, Inspec, 1994, 188
- [7] W. R. Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", New York: McGraw-Hill, 1975.
- [8] R. S. List, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**(4): 1651~ 1657.
- [9] S. H. Shin, J. M. Arias, D. D. Edwall *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1994, **B10**(4): 1492~ 1498
- [10] Tokuhiro Sasaki and Naoki Oda, J. Appl. Phys. 1995, **78**(5): 3121~ 3124
- [11] 王善力, 杨建荣, 郭世平, 等, 红外与毫米波学报, 1996, **15**(5): 333~ 338
- [12] J. W. Everson, C. K. Ard, J. L. Sepich *et al.*, J. Electron. Mater., 1995, **24**(5): 505~ 510
- [13] J. S. Chen, U. S. Patent No. 4, 897, 152
- [14] 参阅近年来"U. S. Workshop on the Physics and Chemistry of HgCdTe"论文集
- [15] M. Inoue, I. Teramoto and S. Takayanagi, J. Appl. Phys., 1962, **33**(8): 2578~ 2582
- [16] K. Nakagawa, K. Aeda and S. Takeuchi, Appl. Phys. Lett., 1979, **34**(9): 574~ 575
- [17] R. D. Rajavel, D. M. Jamba, J. E. Jenson *et al.*, J. Electron. Mater., 1997, **26**(6): 476~ 481.
- [18] I. Haehnert and M. Schenk, J. Crystal Growth, 1990, **101**(1~ 4): 251~ 255
- [19] 杨建荣, 王善力, 郭世平, 等, 红外与毫米波学报, 1996, **15**(5): 327~ 332
- [20] D. D. Edwall, M. Zandian, A. C. Chen *et al.*, J. Electron. Mater., 1997, **26**(6): 493~ 506
- [21] M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Tachikawa *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**(23): 2293~ 2295

Study of Dislocation Density in MBE HgCdTe Epilayers

Yu Meifeng, Yang Jianrong, Wang Shanli, Chen Xinqiang,
Qiao Yin, Wu Yan, He Li

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

Han Peide

(*Beijing Laboratory of Electron Microscopy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Received 30 December 1997, revised manuscript received 6 May 1998

Abstract The results of dislocation density investigation in HgCdTe epilayers grown on lattice mismatched GaAs by molecular beam epitaxy are described. The dislocation density in CdTe buffer layers and HgCdTe epilayers, its depth profile as well as the correlation with the process conditions are studied by using the standard etch-pits density (EPD) detection technique, double X-ray diffraction and transmission electron microscopy. It is found that a thermal annealing process is very effective in reducing dislocations in HgCdTe.

PACC: 6855, 8155G, 6170A, 6170G, 8160

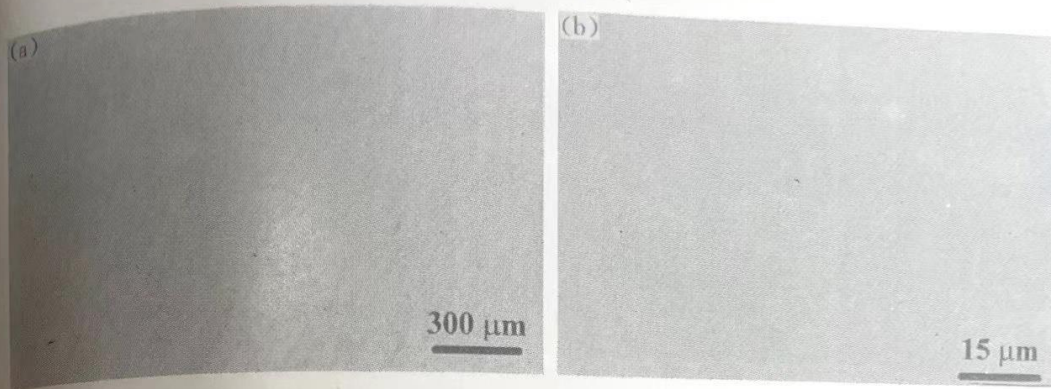


图 1 HgCdTe 外延层的表面形貌象衬照片
外延层厚度为 $\sim 12\mu\text{m}$,其中(a)为低倍象,(b)为高倍象.

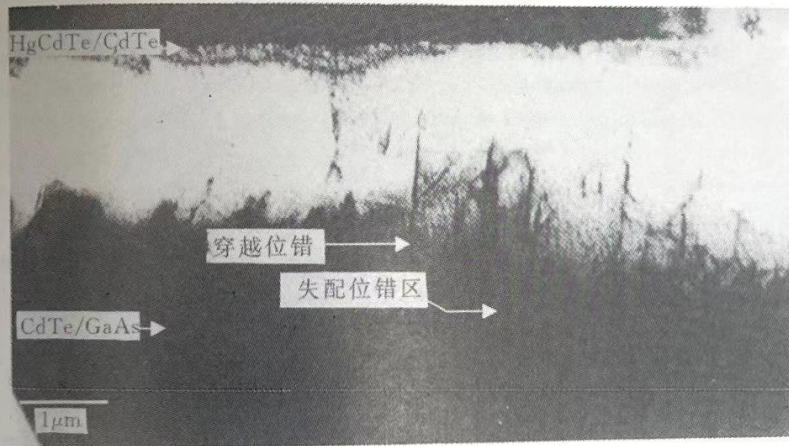


图 2 TEM 明场截面像
电子束入射方向为 $[110]$.

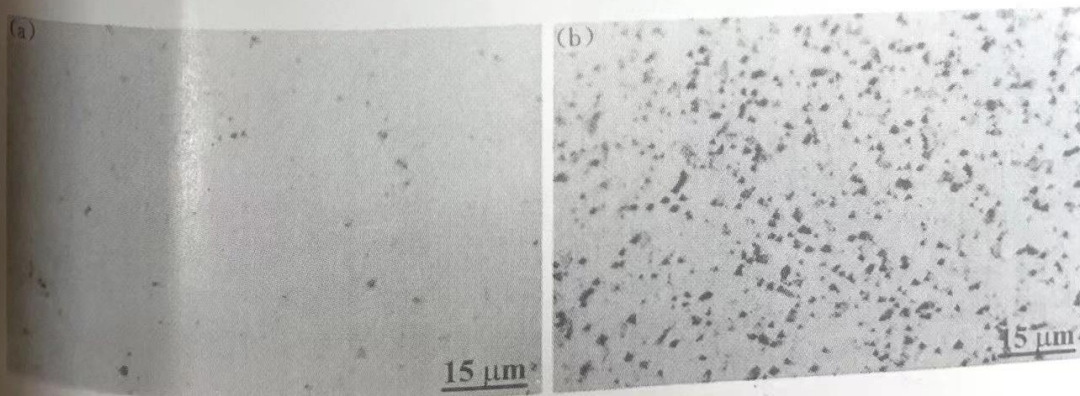


图 3 HgCdTe 外延层的表面 EPD 腐蚀照片
其中(a)为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后材料,(b)为原生材料的 EPD. 高温退火可降低 EPD 约 1 个数量级.