

红外半导体材料 HgMnTe 的缺陷腐蚀*

李宇杰 刘晓华 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072)

摘要 窄禁带、含 Hg 的 II-VI 族化合物半导体晶体的电性能受缺陷影响很大, 蚀坑密度又是缺陷电学性质研究中重要的相关参数。本文从腐蚀机理出发, 研究了 HgMnTe 的腐蚀工艺, 探索出一种适合于 HgMnTe 的腐蚀液。从实验结果来看, 该腐蚀液可显示不同晶面上的多种缺陷, 如位错、晶界、孪晶、杂质和沉淀等, 而且腐蚀质量高。以此为基础, 我们还分析了 ACRT 和 Bridgman 两种方法生长的 HgMnTe 晶体中缺陷的形貌特点及分布情况。

PACC: 7280, 7280E, 6170, 6170J

1 引言

窄禁带、含 Hg 的 II-VI 族化合物半导体材料在红外敏感器方面的应用极为成功, 可用于很宽的波长范围, 非本征载流子浓度很低, 迁移率高, 工作温度高(77K), 是高性能的本征红外探测器材料。

但晶体的电性能受缺陷影响很大。此类晶体中的缺陷主要有: 原生点缺陷(空位、间隙原子、反位原子和复合体), 扩展缺陷(位错、晶界、沉淀相等)以及一些杂质。尽管人们对缺陷的物理和电学性质还并不十分了解, 仍然有大量数据表明, 它们大部分都是电活性的。然而, 样品参数的不一致, 使缺陷电学性质的直接实验研究十分困难, 只能通过一些相关参数来间接地获得有关数据。蚀坑密度 (EPD, 与位错和沉淀相等有关) 就是其中常用的一个相关参数, 样品的腐蚀又是研究蚀坑密度和形成机理的重要方法之一。本文从腐蚀机理出发, 研究了 HgMnTe 的腐蚀工艺, 探索了一种适合于 HgMnTe 的腐蚀液, 利用这种腐蚀液可以得到不同晶面上的多种蚀坑形貌, 而且背底浅, 蚀坑清晰, 腐蚀过程便于控制, 对 HgMnTe 的缺陷研究非常适用。

2 择优腐蚀机理

择优腐蚀是一个十分复杂的过程。一般认为, 晶体表面电化学性质不均匀是导致蚀坑现

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 59672004)

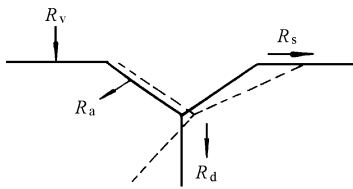
李宇杰 1975 年出生, 西北工业大学博士研究生, 现从事 II-VI 族红外半导体的缺陷研究

刘晓华 1964 年出生, 南京大学博士后, 现从事铁电体研究

介万奇 西北工业大学教授, 博士生导师

1998-06-12 收到, 1999-01-14 定稿

象的重要原因。晶体材料表面有缺陷(如位错、晶界等)露头的地方,其周围一定区域内存在由缺陷引起的应力场,能量较其他地方高。当遇到某些活化阴离子溶液入侵时,就会产生侵蚀电位,导致侵蚀。侵蚀的进一步发展则是在一个封闭区域内的自催化过程^[1]。即在一定的蚀坑内,溶解的金属离子浓度增大时,为保持电荷平衡,阴离子将不断迁移进入蚀坑,导致阴离子富集。同时,晶体内的金属原子化合物水解,产生阴离子,从而造成蚀坑内的强酸性环境。这种环境又进一步加速蚀坑内晶体的溶解和溶液阴离子浓度的增高及酸化,使蚀坑内壁处于活化状态,构成侵蚀原电池的阳极;而蚀坑外的晶体表面仍处于钝化状态,构成阴极。这样就构成了小阳极/大阴极式的活化-钝化型的电池体系。这个体系可以使蚀坑迅速发展。



—表示与表面垂直的位错线及其蚀坑
 ---表示与表面斜交的位错线及其蚀坑
 图 1 位错蚀坑形成过程示意图

沿位错线方向位错蚀坑的形成过程如图 1 所示,这一过程取决于以下几个溶解速度的相对大小:

- R_s = 沿表面的溶解速度;
- R_a = 垂直于与表面呈一定夹角的晶面的溶解速度;
- R_v = 垂直于表面方向上的溶解速度;
- R_d = 沿位错线方向上的溶解速度

若 $R_d > R_v$, 则蚀坑很深, 否则蚀坑将很浅或不能形成蚀坑; 若 R_a 很大, 则蚀坑也大, 若 $R_a > R_d$, 则形成平底蚀坑, 反之形成尖底(倒锥形)蚀坑; 若位错与表面斜

交, 蚀坑形状就不规则。另外, 特定的蚀坑形貌还与缺陷的移动和慢腐蚀面的动力学性质等有关。

3 HgCdTe 的缺陷腐蚀

HgCdTe 的腐蚀常用强酸和一种含 6 价铬的氧化性物质(如铬的氧化物或重铬酸钾)组成。比较重要的腐蚀液及其配方列于表 1。

表 1 HgCdTe 的缺陷腐蚀

名称	腐蚀液	备注
Polisar 2 ^[2]	浓硝酸 60cm ³ 盐 酸 25cm ³ 水 90cm ³ 醋 酸 5cm ³ 溴 0.1cm ³	腐蚀时间 20s~ 3min (20 °下)
改进的 Polisar 2 ^[2]	浓硝酸 60cm ³ 盐 酸 25cm ³ 水 180cm ³ 醋 酸 5cm ³ 溴 0.1cm ³	腐蚀时间 20~ 30s (45 °下)
Chen ^[3]	浓硝酸 20cm ³ 盐 酸 10cm ³ 水 80cm ³ 重铬酸钾 8g	随方向不同, 腐蚀时间从 20s~ 6min 不等
Hahnert & Schenk ^[4]	氢氟酸 1 份 铬酸 (50% CrO ₃ /H ₂ O) 1 份 盐 酸 1 份	用水稀释, 稀释程度随 x 值变化

Polisar 2 法又称 Russian etch, 只在 (111)Hg 面上显示蚀坑。用改进的 Polisar 2 腐蚀 LPE 生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层 ($x = 0.2$, 在 $x = 0.3$ 的 HgCdTe 衬底上)^[2], 发现外延层与衬底间成分的过渡与蚀坑密度的变化相对应, 其结果可以支持外延层生长时位错形成的模型。

Chen 法是已报道的 $\text{HgCdTe}(100)$ 晶面上缺陷腐蚀的唯一方法。经过不同的腐蚀时间, Chen 法可以显示 (110)、(100)、(111)A、(111)B 和 (311) 等许多晶面上的蚀坑。不加硝酸时, 该腐蚀液可在 (110) 面上产生较大的蚀坑。

Hahnert & Shenk 法可显示从 $x = 0$ 到 $x = 0.75$ 之间各种成分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体 (111)A、(111)B、(110) 和 (511) 面上的蚀坑。与 Chen 法相比, 它的好处是, 用 Chen 法腐蚀的 (111)B 面的蚀坑很难与粗糙的背底形貌区分开来, 而 Hahnert & Shenk 法则可以比较清晰的显示该面的位错蚀坑, 是目前腐蚀 $\text{HgCdTe}(111)B$ 面的最有效的腐蚀剂。

4 HgMnTe 的缺陷腐蚀

4.1 HgMnTe 缺陷腐蚀液的选配

目前, 对 HgMnTe 的研究与应用还远不如 HgCdTe 那么广泛, 国内则更少。故此很少见到有关 HgMnTe 腐蚀研究工作的报道。但鉴于 HgMnTe 与 HgCdTe 性质相似, 二者的腐蚀方法可以相互参考, 但它们之间也必然有所差异, 不可随意套用。

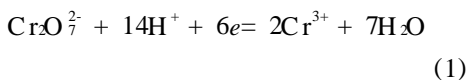
首先 Cd 的加入对 Hg—Te 键有所削弱, 所以对 HgCdTe 的腐蚀相对而言比较容易, 腐蚀液的氧化性和酸性也不是很高。但 Mn 的加入对 Hg—Te 键有稳定作用, 所以 HgMnTe 的腐蚀相应要困难一些。在实验中, 我们首先采用 0.5M 浓度的重铬酸钾溶液和硝酸按 2:1 配成混合液腐蚀 HgMnTe , 发现即使经过 4~6min, 腐蚀作用仍很不明显, 光学显微镜观察表面无明显蚀坑。另外, 从几种原子(离子)的化学性质来看(如表 2 所示), 若腐蚀后生成沉淀, 附着在腐蚀表面上, 容易影响腐蚀的质量; 同时, 对晶片的腐蚀速度最好可以通过改变腐蚀液成分加以调整。而且, 我们所用的 HgMnTe 晶片是直接沿垂直晶锭轴向的方向切下的, 未经过定向。综合考虑以上因素, 我们以 Chen 法为参考, 并加以改进, 配成一种氧化性很强, 酸性也较强的腐蚀液。配方如下:

重铬酸钾饱和水溶液 150ml

盐酸 25ml

4.2 腐蚀液的作用原理

在酸性环境中, 含高价铬的阴离子可以和许多普通的还原剂(如氯离子等)发生反应, 六价铬被还原为三价铬^[5],



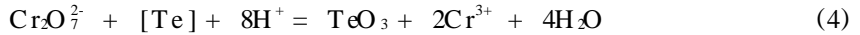
例如:



我们所用的腐蚀液, 酸性较强, 在这种环境下, Cl^- 可以和 Hg 原子作用生成可溶于水的 HgCl_2 , 重铬酸钾则氧化 Te 形成可溶于酸的 TeO_3 , 其中主要的化学反应可能有:

表 2 各离子的溶解性表

离子	Cl^-	NO_3^-	OH^-	SO_4^{2-}
Hg^{2+}	溶	溶	—	溶
Hg^+	不溶	溶	—	微溶
Mn^{2+}	溶	溶	不溶	溶
Cr^{2+}	溶	溶	不溶	溶



HCl 的含量可以改变, 当 HCl 增多时, 由于 Cl^- 可以还原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (反应(1)), 腐蚀液的氧化性降低, 腐蚀速度减慢。由于 Hg 的第一电离能是所有金属中最高的 (1007.0 kJ/mol), 晶片中的 Hg 有可能以 Hg^+ 的形式或 $[\text{Hg}-\text{Hg}]$ 的双聚体形式存在, 但在强氧化性、强酸性的环境下, 进入溶液中的 Hg^+ 离子, 必然以 Hg^{2+} 的形式出现, 不会生成 HgCl 的沉淀。

5 实验结果及讨论

本实验采用常规 Bridgman 法和 ACRT-B 法先后生长了四根 $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ 晶锭, 然后垂直晶锭轴切片, 晶片厚为 1mm。用本文选配的腐蚀液对其中的 40 余片生长态的晶片进行了腐蚀, 每片腐蚀时间为 2min, 时间继续延长, 腐蚀形貌基本不再变化。在光镜和扫描电镜下观察发现, 该腐蚀液能清晰地显示 HgMnTe 晶体不同晶面上不同形态、大小、分布的位错蚀坑。它们有的接近规则的等边三角形, 如图 2(a) (见图版 I); 有的呈长等腰三角形, 如图 2(b) (见图版 I); 有的为三角形的核心区域后带一条长长的黑线, 这些黑线深浅不一, 有时还可相互交叠形成网状结构, 如图 2(c) (d) (见图版 I)。这些位错蚀坑中最大的约 $6\mu\text{m}$ 高, $3\mu\text{m}$ 宽, 最小的只有 $2\mu\text{m}$ 高, $1\mu\text{m}$ 宽。位错蚀坑的形态、大小是与位错露头的晶面密切相关的, 等边三角形形状的蚀坑一般出现在 (111) 面上, 蚀坑形状与等边三角形偏离得越远, 它所在的晶面与 (111) 面偏离得也越远。蚀坑后面的黑线则是由于该处位错为混合型位错, 位错线不是与 (111) 面垂直, 而是与它斜角引起的。这时若位错线与 (111) 面的交角较小, 而该处的晶向又恰与位错线所在面的法线方向接近, 腐蚀时就会显露出位错线而形成黑线。由于生长后的冷却过程中, 为减少应力, 在 345℃ 进行了 1~2d 退火, 因此可以观察到, 晶体中的位错大多排列形成位错墙, 并连成网络, 图 3 (见图版 I) 是它们的宏观分布情况, 图 4 (见图版 I) 是典型的位错墙。定性测量了各晶片的位错蚀坑密度, 列于表 3。

表 3 各晶体的位错蚀坑密度

晶锭号	生长方法	位错蚀坑密度/ cm^{-2}
1	Bridgman	3×10^6
2	ACRT	3×10^6
3	ACRT	2×10^6
4	ACRT	2×10^6

可以明显看出, 不论是 ACRT 晶体还是 Bridgman 晶体, 在本实验所用的腐蚀条件下, 生长态的位错蚀坑密度都在 10^6 量级上。

除了位错蚀坑, 我们还可以清晰地观察到晶界、孪晶、弥散的沉淀相及少数块状、网状夹杂。成分分析表明, 这些夹杂和沉淀相是富 Te 的相, Te 的含量甚至可高达 85%。Te 杂质的线度一般为 $100\sim 350\mu\text{m}$, 内部呈胞

状结构, 边沿有缩孔, 周围有明显的位错聚集。块状杂质相出现在 Bridgman 晶锭的中后部, 晶片的边沿上。网状杂质相则出现在 ACRT 晶体的中部, 晶片的中心部位。Te 沉淀相很小, 在 ACRT 和 Bridgman 晶体中都可以观察到。电镜下, 它们表现为白色的小圆点, 直径只有 $0.1\mu\text{m}$, 弥散分布于晶片的表面。这些富 Te 相的出现都与 Hg 的损失、Te 的局部过量有关。HgMnTe 晶体的生长条件与缺陷形成之间的关系, 将在以后的文章中加以系统分析。

腐蚀后所有晶片上都留下了鱼鳞状的背底, 但背底很浅, 蚀坑可以和背底明显区分开来。

6 结论

本文从腐蚀机理出发,并借鉴 HgCdTe 的腐蚀工艺,采用一种酸性和氧化性都较强的腐蚀剂,对 $\text{Hg}_{0.84}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ 晶片进行了缺陷腐蚀研究,得到了不同晶面上不同形态、大小、分布的位错蚀坑,并可清晰地观察到晶界、孪晶、沉淀相及杂质的形貌和分布情况。腐蚀后,晶面上有鱼鳞状背底,但并不影响对缺陷蚀坑的观察,晶面的腐蚀质量好,说明该腐蚀液适用于 HgMnTe 晶片的腐蚀。

研究发现,不论是 ACRT 晶体还是 Bridgman 晶体,在本实验所用的腐蚀条件下,生长态的位错蚀坑密度都在 10^6 量级上。晶片中过量的 Te 大部分以 Te 沉淀相的形式出现,直径大约为 $0.1\mu\text{m}$ 。局部区域还会出现块状(Bridgman 晶体中)和网状(ACRT 晶体中)的 Te 杂质相。

参 考 文 献

- [1] Nabarro F. R. N. ,Dislocation in Solids,North Holland,Am sterdam, 1979~ 1980
- [2] A. Szilagyı,M. N. Grimbergen, J. Vac Sci Technol.A (USA), 1986: 4: 2200~ 2204
- [3] J. S. Chen, U S Patent,No. 4, 897, 152(1990).
- [4] I Hahnert,M. Schenk, J. Cryst Growth, 1990, **101**: 251~ 255
- [5] 电子工业半导体专业工人技术教材编写组,半导体化学,上海:上海科学技术文献出版社,1983,第六章第三节

Defect Etching of Infrared Semiconductor HgMnTe

Li Yujie, Liu Xiaohua, Jie Wanqi

(The State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northeastern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Received 12 June 1998, revised manuscript 14 January 1999

Abstract The electronic properties of narrow gap II-VI compounds containing Hg are dominated by defects. The etch-pit density (EPD) is one of the important reference parameter frequently used in the studies of the electronic properties of defects. Based on the mechanics of etching, we study the etching process of HgMnTe, and find out an etch appropriate for HgMnTe. Experimental results show that this etch can reveal different defects on different surfaces, such as dislocations, grain boundaries, twins, inclusions and precipitation, etc., and the etched surfaces are in high qualities. Holding this in hand, we also analyze the shape and distribution of defects in the HgMnTe crystals grown by ACRT and Bridgman methods.

PACC: 7280, 7280E, 6170, 6170J

(a) $\times 1000$

(b) $\times 1000$

(c) $\times 1000$

(d) $\times 1000$

图 2 各种形貌的位错蚀坑



图 3 位错的宏观分布 ($\times 100$)



图 4 位错墙 ($\times 1000$)