

HgCdTe 外延材料的缺陷腐蚀特性

曹秀亮[†] 杨建荣

(中国科学院上海技术物理研究所 功能材料与器件研究中心, 上海 200083)

摘要: 通过对 Schaake 和 Chen 腐蚀剂在 HgCdTe 外延材料(111)B 面腐蚀坑特性的研究,揭示了 HgCdTe 液相外延材料中的缺陷特征及其密度分布规律. 深度腐蚀实验显示外延材料中确实存在着通常认为的具有定向穿越特性的穿越位错. 将两种腐蚀剂作用于同一样品后发现, Schaake 和 Chen 腐蚀剂形成的具有穿越特性的腐蚀坑有一一对应的关系. 除了穿越位错外,在两种腐蚀方法揭示出的腐蚀坑中都还存在着一种不具备穿越特性的腐蚀坑,两者在密度分布以及界面处密度增值方面具有相同的特性,但前者在宏观缺陷附近密度出现明显的增值,而后者则没有出现类似的现象.

关键词: 缺陷; 位错; 腐蚀坑; Schaake; Chen; HgCdTe

PACC: 7280E; 6170J; 8170G

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)08-1401-05

1 引言

HgCdTe 材料从诞生以来一直是制造高性能红外探测器的理想材料. 从光导型的单元探测器到光伏型的列阵探测器, 目前正在研发的新一代多色红外焦平面探测器, 对 HgCdTe 材料尺寸和性能的要求越来越高, 但始终未被其他材料所取代. 并且 HgCdTe 红外焦平面探测器已广泛应用于预警、侦察、制导、夜视以及气象预报、灾害预报、资源探测和宇宙探测等领域.

在生长外延材料的过程中, 由于所用衬底以及工艺过程的影响, HgCdTe 外延材料中不可避免地存在着一些结构缺陷, 这些缺陷制约着 HgCdTe 外延器件的性能和成品率. 目前, 常规工艺中测量和评价这类缺陷的主要手段是化学腐蚀方法, 该方法揭示的腐蚀坑密度是评价 HgCdTe 外延材料缺陷性能的主要参数指标. 研究结果表明, 腐蚀坑密度高低是影响长波 HgCdTe 红外焦平面器件性能的主要因素^[1], 理论上的解释是位错对器件漏电的贡献起到了主导作用. 但是, 长期以来, 人们只习惯于用腐蚀坑密度来衡量材料的位错密度, 仅仅关心表面上某一类非常典型的腐蚀坑, 而对腐蚀坑的空间延伸特性、腐蚀坑所对应缺陷的特性以及表面上存在的其它腐蚀坑及相对应的缺陷则从未进行过深入的研究, 对 HgCdTe 液相外延材料中的缺陷性能及其分布的物理图像缺乏清晰的认识.

在腐蚀方法使用上, Chen 腐蚀剂通常用于

(211)B 取向的分子束外延(MBE)材料^[1], Schaake 和 Hahnert 腐蚀剂主要用于对(111)B 取向的液相外延材料(LPE)^[2,3]. 我们所采用的常规检测技术是 Schaake 腐蚀方法, 该腐蚀剂已被证实^[3]对(111)B HgCdTe 液相外延材料非常有效. LPE 材料和 MBE 材料是目前制备 HgCdTe 红外焦平面的两种主要材料, 两种材料都在同时使用, 但腐蚀坑密度(EPD)的评价则采用了不同的腐蚀剂, 两者之间的关系还不清楚.

LPE 技术^[4]是目前生长 HgCdTe 薄膜材料的主流技术. 本文采用液相外延的材料, 通过观察 Schaake 和 Chen 两种方法所形成腐蚀坑的种类及其空间分布特性, 系统地研究了腐蚀坑对应缺陷的特性, 并对缺陷种类进行了分类, 同时, 对两种腐蚀剂所形成的腐蚀坑之间的关系进行了研究, 进而较为完整地描绘出了化学腐蚀坑与 HgCdTe 液相外延材料缺陷之间的关系.

2 实验

实验中使用的 HgCdTe 样品是采用富 Te 推舟法液相外延制备的, 衬底为(111)B 晶向的 CdZnTe 材料, 衬底材料的 Zn 组分被控制在 4% 左右, HgCdTe 材料的厚度在 10~20 μm , 样品经过一定的退火工艺后, 其汞空位浓度在 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 左右.

实验采用两种腐蚀剂对 HgCdTe 样品进行腐蚀, Schaake 腐蚀剂的配方为 $\text{H}_2\text{O} \quad \text{HCl} \quad \text{CrO}_3 = 5\text{mL} \quad 1\text{mL} \quad 1.67\text{g}$; Chen 腐蚀剂的配方为 H_2O

[†]通信作者. Email: fastencxl@gmail.com

HCl HNO₃ K₂Cr₂O₇ = 8mL 1mL 2mL
0.8g. 腐蚀实验的温度被控制在 22 左右, 腐蚀时间根据需要而定. 腐蚀前样品经过三氯乙烯去油清洗, 再经甲醇清洗后用 2%Br 甲醇腐蚀 10s, 经甲醇清洗, 再用去离子水冲洗后待用.

表面腐蚀坑的观察使用了 Olympus BX51 光学显微镜, 观察是在 Nomarski 模式下进行的. 腐蚀坑密度 (EPD) 的测量所选择的视场要求腐蚀坑的数量必须大于 10, 并在样品上随机选择十个点进行测量, 求得的平均值被定义为该材料的腐蚀坑密度, 测量值的均方差小于 5, 以保证测量所得的 EPD 数据具有较好的代表性.

腐蚀坑空间分布特性的研究是通过同一样品进行多次腐蚀来完成的. 腐蚀剂在揭示材料缺陷的同时, 对正常材料也有腐蚀作用, 进行多次腐蚀实验的关键是避免腐蚀和随后清洗过程中样品表面受到氧化和沾污. 外延层厚度根据红外透射光谱的干涉条纹来测定, 组分 0.22 ~ 0.23 HgCdTe 材料室温下的折射率为 3.4. 为了跟踪腐蚀坑随腐蚀时间或深度的变化, 在材料表面上寻找某些特定的缺陷作为标记, 以实现对其周围的特定腐蚀坑的连续观察, 常用的标记是液相外延材料的圆形斑点缺陷, 该缺陷通常是贯穿整个外延层的.

3 结果与讨论

在对 HgCdTe 液相外延材料腐蚀坑特性的研究中^[5], 我们已观察到 Schaake 的两种腐蚀坑 (如图 1 所示), 形状接近于等腰三角形的腐蚀坑 S1, 以及腰果状的腐蚀坑 S2. Chen 的一种腐蚀坑形状为等腰三角形 (如图 2 所示 C1), 而 Chen 的另一种腐蚀坑 (如图 2 所示 C2) 的形状也接近于等腰三角形, 但是略大于 C1. 在对 HgCdTe 腐蚀坑的进一步研究中, 还观察到 Schaake 腐蚀剂揭示出的另一类圆点状腐蚀坑 (如图 1 所示 S3), 因此, 完整的说法应当是 Schaake 腐蚀剂揭示出三类腐蚀坑, 而 Chen 腐蚀剂揭示出两种腐蚀坑, 图 1 和图 2 给出了两种腐蚀剂所揭示的各类腐蚀坑的形貌照片.

3.1 S1(S2) 与 C1 腐蚀坑穿越特性

用 Schaake 腐蚀剂进行连续腐蚀的结果显示, S1 和 S2 类型的腐蚀坑都穿越外延层. 为了进一步证实腐蚀坑所对应的缺陷的穿越特性, 我们做了 Br 抛光前后对比试验. 首先将样品 Lpes020 先进行了 Schaake 腐蚀 (1min, 约去掉 3μm), 然后用 Br 甲醇溶液将外延层抛光去约 3μm, 这时, 腐蚀坑也已被去掉, 表面变为光亮平面, 之后再继续进行 Schaake 腐蚀 (1min). 对比样品前后两次腐蚀坑的分布发现, 虽

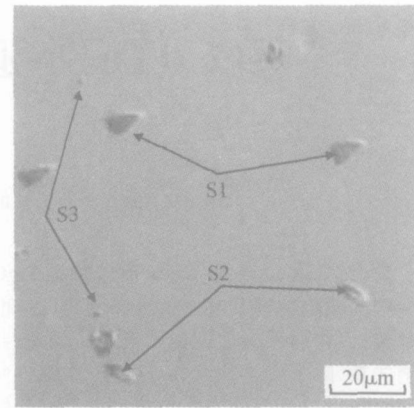


图 1 经过 Schaake 腐蚀的 HgCdTe 表面腐蚀坑照片 (样品编号为 Lpes314)

Fig. 1 Photo of etch pits on HgCdTe surface etched by Schaake etchant (sample Lpes314)

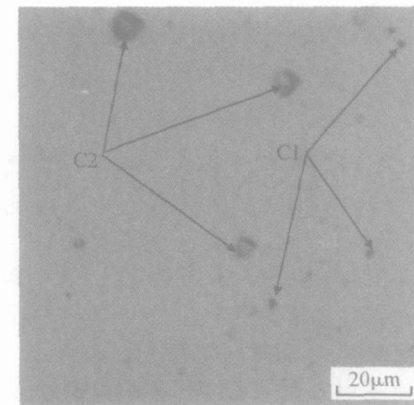


图 2 经过 Chen 腐蚀的 HgCdTe 表面腐蚀坑照片 (样品编号为 Lpes543)

Fig. 2 photo of etch pits on HgCdTe surface etched by Chen etchant (sample Lpes543)

然有个别腐蚀坑消失了, 也有个别地方会出现新的腐蚀坑, 但 90% 的腐蚀坑前后有对应关系, 因此, S1 和 S2 类腐蚀坑所对应的缺陷大部分都穿越 10 到 20μm HgCdTe 外延层. 进一步观察发现, 随深度变化时, 两种腐蚀坑都会朝着不同的方向移动, 即它们对应于不同走向的位错线. 腐蚀坑形状的不同是由于位错线移动方向的不同而造成的, 因此, 应当将它们归入同一类缺陷腐蚀坑. 实验结果还显示, 三角形的 S1 腐蚀坑约占这类腐蚀坑的 90% 左右.

Chen 腐蚀剂的连续腐蚀结果显示, C1 腐蚀坑也具有与 S1 (S2) 腐蚀坑相同的穿越特性, 但是与 Schaake 腐蚀坑不同的是 C1 腐蚀坑延伸到离界面 2 ~ 3μm 处时开始消失. 这是由于该区域为 HgCdTe 液相外延材料的组分过渡区, 而 Chen 腐蚀剂对高组分材料不起作用的缘故, 这也表明 Schaake 腐蚀剂对缺陷的腐蚀能力明显大于 Chen 腐蚀剂. 实验

中也注意到有少量的 C1 类腐蚀坑在外延层的腐蚀过程中会消失,但仔细观察发现,这类消失的腐蚀坑在刚出现时,其三角形的特征就不明显,如图 3 圆圈中的腐蚀坑所示,其并不具备位错腐蚀坑所应具有的规则形状.

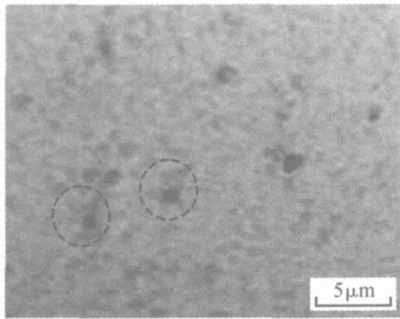


图 3 经过 Chen 腐蚀剂 6min 腐蚀后的腐蚀坑照片(样品编号为 Lpes314)

Fig. 3 Photo of etch pits etched for 6min by Chen etchant (sample Lpes314)

3.2 S1(S2)与 C1 腐蚀坑的比较

从腐蚀坑密度看,不同样品的 S1 和 C1 腐蚀坑密度均分布在 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 之间. 为确定这两种腐蚀坑之间是否具有对应关系,我们将两种腐蚀剂先后在一个样品上进行腐蚀,即先用 Chen 腐蚀 3min,之后用 Schaake 腐蚀了 40s,试样编号为 Lpes534,腐蚀温度为 22 °C,图 4 和图 5 分别给出了经一次腐蚀和两次腐蚀后的样品表面形貌照片.

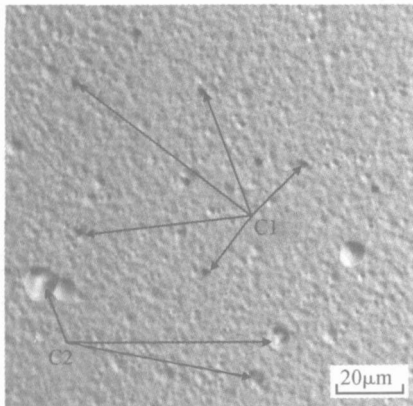


图 4 经 Chen 腐蚀的 HgCdTe 表面腐蚀坑照片(样品编号为 Lpes534)

Fig. 4 Photo of etch pits on HgCdTe surface etched by Chen etchant (sample Lpes534)

对比图 4 和图 5 可以看出,经过 Schaake 腐蚀之后,原来 Chen 腐蚀剂的 C1 腐蚀坑有明显变大,变成了 Schaake 腐蚀剂的 S1 或 S2 类的腐蚀坑. 大视场的观察发现,在原来没有 C1 腐蚀坑的位置,也可观察到 S1 类型的腐蚀坑(如图 5 所标注 S1),但

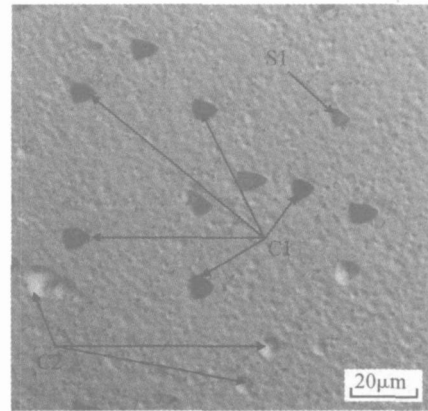


图 5 两次腐蚀后的 HgCdTe 表面腐蚀坑照片(样品编号为 Lpes534)

Fig. 5 Photo of etch pits etched twice on HgCdTe surface (sample Lpes534)

其密度非常低(小于 10 %).

实验中曾对同一生长编号的两块材料的 S1 (S2)和 C1 的密度进行过对比,表 1 给出了两个典型的实验结果. 结果显示 Schaake 的位错腐蚀坑密度(S1 + S2)也略高于 Chen 腐蚀剂的 C1 腐蚀坑密度,这和上述实验结果是吻合的. 因此,可认为 Schaake 和 Chen 腐蚀剂所揭示的具有穿越特性的腐蚀坑是 HgCdTe 材料中的同一种位错缺陷. 在没有 C1 腐蚀坑的地方出现 S1 腐蚀坑则说明,Chen 腐蚀剂对位错的揭示没有 Schaake 腐蚀剂那样充分. 可能的解释是,部分角度偏离表面法线较大的位错用 Chen 腐蚀剂无法显示出来.

表 1 两个样品经过不同的腐蚀剂所给出的 EPD 值

Table 1 EPD of the samples etched by different etches

样品	Schaake EPD(S1 and S2)	Chen EPD(C1)
Lpes314	1.9×10^5	1.7×10^5
Lpel092	4×10^4	3.5×10^4

3.3 S3 与 C2 腐蚀坑的比较

与 S1, S2 和 C1 类腐蚀坑的特性不同, S3 与 C2 分别是 Schaake 与 Chen 两种腐蚀剂各自所独有的一类缺陷腐蚀坑.

S3 腐蚀坑密度在不同的样品或样品上的不同位置可以有很大的差异. 高的可以超过 10^7 cm^{-2} , 低的可以小于 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 如图 4 中样品 Lpes534 的 S3 腐蚀坑的密度就高达 $1.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 而图 1 中样品 Lpes314 的 S3 腐蚀坑的密度只有 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 左右.

连续跟踪腐蚀实验显示, S3 腐蚀坑的密度会随着深度的减薄而出现密度增加的现象(如图 6 所示). 为验证腐蚀坑密度的增加所对应的是缺陷密度的增加,还是腐蚀过程引起的增加,我们做了 Br 甲

醇抛光前后的对比试验:即在 Br 甲醇抛光前后两次用 Schaake 腐蚀剂腐蚀样品 1.5min.

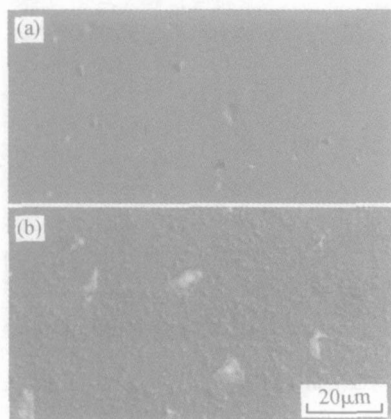


图 6 S3 腐蚀坑密度随腐蚀时间增加而增加的情况(样品编号为 Lpes022) (a) 1.5min;(b) 4min

Fig. 6 Density of S3 etch pits increased along with the etch time, etched by Schaake etchant (sample Lpes022)

(a) 1.5min;(b) 4min

实验结果表明,两次腐蚀的 S3 密度基本相同.这说明 S3 腐蚀坑密度并未随着外延层的减薄而增加,原因是由于 Schaake 腐蚀剂的腐蚀能力较强,使之前的 S3 腐蚀坑保留下来,所以导致了 S3 密度的增值.

连续跟踪腐蚀实验还发现,在距界面处 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 左右的外延层中, S3 腐蚀坑的密度出现了急剧增加.在放大 1000 倍的视场下,近乎覆盖整个外延层,密度较之样品表面提高了两个量级左右. S3 腐蚀坑的另一个特性是,其密度在宏观缺陷附近有明显的增值.

C2 腐蚀坑的扫描电镜照片显示,腐蚀坑具有很规则的等边三角形的性质. C2 腐蚀坑存在与 S3 腐蚀坑相似的特性,如 C2 腐蚀坑密度在不同的样品或样品上不同的位置也有很大的差异,两者的密度分布范围也相当,当腐蚀到界面处 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 左右时, C2 腐蚀坑密度也出现急剧增加(见图 7),且密度与 S3 具有相同的量级.不同的是进行连续跟踪腐蚀实验时, C2 腐蚀坑会随着腐蚀的进行而逐渐变淡,直到最后消失,同时也会有新的 C2 腐蚀坑出现.虽然这与 Schaake 的腐蚀现象不同,但考虑到 Chen 的腐蚀能力较弱,所以它不能像 Schaake 腐蚀剂那样,能够将之前的腐蚀坑一直保留下来,这说明 C2 腐蚀坑在纵向密度分布方面也具有与 S3 腐蚀坑一样的特性.它们之间的差别是 C2 腐蚀坑在宏观缺陷附近不存在增值现象.

从以上的实验结果看, S3 与 C2 在密度分布以及界面处密度增值方面具有相同点. James^[6] 采用透射电镜技术对 HgCdTe 液相外延材料界面附近的

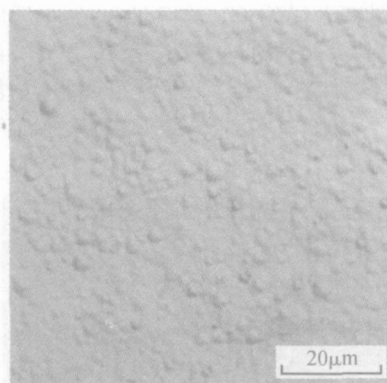


图 7 界面附近上 Chen 腐蚀坑增值的情况(样品 Lpes314)

Fig. 7 Density of the etch pits increase nearby the interface, etched by Chen etchant (sample Lpes314)

位错缺陷进行了观察,结果发现,大量位错在向外延层穿越的过程中受到了阻挡,扭折后其走向将转向与界面平行的 110 方向. 尽管 James 在论文中将这类位错称为穿越位错,但合理的称谓应当是失配位错,穿越位错应当指那些穿越到外延层表面的位错^[7]. 由于位错在穿越过程中受到阻挡,其腐蚀坑在纵向显示出很强的空间局域性,外延过程中出现局部随机的组分波动,并因此造成失配位错的随机分布也是比较合理的,这些特性与 S3 和 C2 腐蚀坑的特性是吻合的. 因此,我们认为,将 S3 和 C2 腐蚀坑的起源归结于材料中的失配位错是一种较为合理的解释,至于两者在宏观缺陷附近所表现出来的差异还有待进一步的研究.

4 结论

研究发现 HgCdTe 液相外延材料中存在着空间上具有穿越性和局域分布特性的两种缺陷. 常用腐蚀方法(Schaake 和 Chen)所揭示的具有穿越特性的腐蚀坑(S1, S2 与 C1)对应于通常所说的位错腐蚀坑,两种腐蚀剂所揭示的这类腐蚀坑被实验证实大都具有一一对应的关系,差异在于 Schaake 腐蚀坑的密度要比 Chen 腐蚀坑密度高出 10% 左右. 这表明 Schaake 腐蚀剂对穿越位错的揭示能力要强于 Chen 腐蚀剂.

除了穿越位错外,两种腐蚀方法均能揭示出一种不存在穿越特性的腐蚀坑,其腐蚀坑密度在不同的样品或样品上不同的位置有很大的差异($10^4 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$). 在靠近界面 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 的区域,腐蚀坑密度会出现急剧增加,这类腐蚀坑的特性和 HgCdTe 材料中因晶格失配所产生的失配位错的特性是吻合的. Schaake 和 Chen 腐蚀坑(S3 与 C2)的差异在于前者在宏观缺陷附近密度出现明显的增值,而后者

则没有观察到类似的现象.

参考文献

- [1] 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
- [2] List R S. Formation and electrical effects of process induced dislocations in HgCdTe. *J Vac Sci Technol B*, 1992, 10:1651
- [3] Yang Jianrong, Gu Huiming, Chen Xinqiang, et al. Dislocation assessment of CdZnTe by chemical etching on both {111}B and {211}B faces. *J Cryst Growth*, 2002, 234:337
- [4] Huang Shihua, He Jingfu, Chen Jiancai, et al. Growth of HgCdTe by liquid phase epitaxy. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(5) :613
- [5] Yang Jianrong, Chen Xinqiang, He Li. Study of dislocations in HgCdTe {111}B films. *SPIE*, 2002, 4795:76
- [6] James T W. Blocking of threading dislocations by $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers. *Appl Phys Lett*, 1984, 44(1) :56
- [7] Yoshikawa M. Dislocations in $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn_zTe$ epilayers grown by liquid-phase epitaxy. *J Appl Phys*, 1988, 63(5) :1533

Eteh Pits Formed by Schaake and Chen Etchants in HgCdTe Epilayer

Cao Xiuliang[†] and Yang Jianrong

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

Abstract : The morphology and density distribution of etch pits formed by Schaake and Chen etchants on the {111} B face of HgCdTe liquid phase epitaxy films are studied. The experimental results of the deep etches show that threading dislocations with certain orientations really exist in the epilayer. After both etchants acted on the same sample, it is observed that most of the etch pits formed by Schaake and Chen etchants have a one-to-one correspondence in distribution. In addition to these etch pits, it is also found that there is another kind of etch pit for both Schaake and Chen etchants, but neither of them threads the HgCdTe epilayer. Their density distributions and density multiplications near the interface are the same. These etch pits formed by the Schaake etchant also have a multiplication around macroscopic defects, but this phenomena is not observed for those of the Chen etchant.

Key words : defect; dislocation; etch pit; Schaake; Chen; HgCdTe

PACC : 7280E; 6170J; 8170G

Article ID : 0253-4177(2006)08-1401-05

[†]Corresponding author. Email :fastencxl@gmail.com