

稀磁半导体 $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ 的微观缺陷腐蚀规律*

王泽温[†] 张 龙 谷 智 介 万 奇

(西北工业大学材料学院, 西安 710012)

摘要: 以配比为 150mL 饱和重铬酸钾水溶液比 20mL HCl 的腐蚀剂, 对 $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ 晶片以 30s 为单位, 连续腐蚀了 5 次, 对每次腐蚀后的表面形貌在光学显微镜和扫描电镜下分别进行了观察. 所用晶片是采用垂直布里奇曼法生长而成, 垂直晶锭轴向切割下的圆形晶片. 结果表明: 腐蚀 30s 后, 可观察到清晰的晶界及 Te 夹杂. 而位错蚀坑密度随着腐蚀时间增长, 先是增大, 后又开始逐步减少, 在 60s 时达到一个峰值, 120s 后又处于稳定. 位错蚀坑尺寸随着腐蚀时间增长一直是逐步增大的. 说明晶片实际的位错蚀坑需要腐蚀 120s 后才可以观察到. 通过化学腐蚀机理分析, 对实验结果进行了解释.

关键词: $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$; 腐蚀剂; 位错蚀坑; 晶界; Te 夹杂

PACC: 6170J; 8160; 7850G

中图分类号: TN304.2[†]5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0561-04

1 引言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 是由磁性离子 Mn^{2+} 替代闪锌矿结构的二元化合物 HgTe 晶格中的 Hg^{2+} 所形成的稀磁半导体材料. 零磁场时, 其电子能带结构及其他半导体性质与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 十分相似^[1,2]. 但在制备时, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的成分均匀性更容易控制; 对于具有相同禁带宽度的两种材料, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的载流子寿命也更长^[3,4]; 另外 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的点阵、表面和界面稳定性也比 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 好^[1,5]. 因而 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 成为了替代 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 制作红外探测器的一种主要候选材料.

同其他材料一样, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体内也不可避免地存在各种缺陷, 如空位、间隙原子、反位、位错、晶界、沉淀相以及夹杂相等. 它们决定性地影响着晶体的基本性质, 研究表明这些缺陷大部分是电活性的. 然而, 关于缺陷电学性能的研究, 大多都是对试样化学腐蚀后, 通过观察缺陷在试样中存在的状态及数量, 结合一些相关参数间接获得的. 对于生长好的单晶体材料, 定向切割前, 也需要经常通过化学腐蚀定出晶界位置. 对于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 来讲, 除了文献报道使用的溴-甲醇腐蚀剂^[6], 本课题曾对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 腐蚀剂的选择进行过详细的研究^[7], 探索出了一种可以显示不同晶面上多种缺陷的重铬

酸钾饱和水溶液-盐酸的腐蚀剂.

本实验采用这种新型腐蚀剂, 但对其配比浓度进行了改变, 通过光学显微镜和扫描电镜对不同腐蚀时间的试样腐蚀形貌进行了观察, 从而获得了各种缺陷形貌的腐蚀规律. 并通过腐蚀机理对此进行了解释.

2 实验

本实验所用 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶片是采用垂直布里奇曼法生长而成的, 在 TS-23 型内圆切片机上垂直生长晶锭轴向切割而成的直径 15mm, 厚 1.5mm 的圆片. 电子探针检测表明其成分 $x = 0.11$. 首先在专用玻璃磨托上依次用 w14 和 w5 的金刚砂研磨膏对晶片表面进行粗磨和细磨, 直至晶片表面无肉眼可见划痕为止. 然后采用光谱纯 MgO 粉与去离子水的糊状混合液为抛光液在真丝绒布上对晶片进行机械抛光, 磨抛后晶片的总厚度在 1.2mm 左右. 腐蚀剂的配比为 150mL 饱和重铬酸钾饱和水溶液比 20mL HCl. 为了研究不同缺陷腐蚀形貌随着腐蚀时间的增长出现的先后顺序及其变化规律, 试样每腐蚀一段时间后观察一次, 反复进行, 并用光学照片记录各个腐蚀阶段出现的现象. 为了进一步看清楚腐蚀形貌, 对部分腐蚀试样在扫描电镜下进行了观察.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50336040)

[†] 通信作者. Email: wsmengyu@hotmail.com

2006-12-11 收到, 2006-12-18 定稿

3 结果与讨论

首先将腐蚀液滴在磨抛处理过的晶片表面,腐蚀 30s 以后,用去离子水湿润后的镜头纸擦去晶片表面的腐蚀液,随后用高纯氮气吹干,将晶片放在 50 倍光学显微镜下观察,此时可以观察到晶界(如图 1 所示)、Te 夹杂相(如图 2 所示)以及微小的位

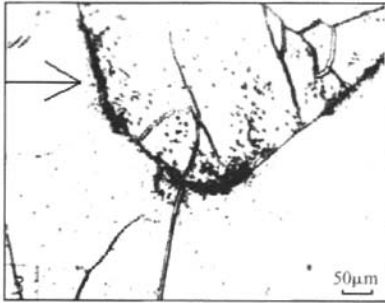


图 1 腐蚀 30s 后观察到的晶界

Fig.1 Crystal boundary observed after etched 30s

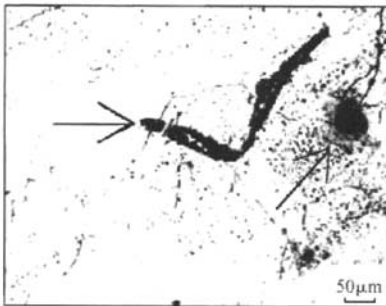


图 2 腐蚀 30s 后观察到的 Te 夹杂

Fig.2 Te inclusions observed after etched 30s

错蚀坑.采用上述方法继续腐蚀 30s,再在显微镜下观察,可看到位错蚀坑的大小及密度都明显增大,如图 3 所示.进一步腐蚀 30s,位错蚀坑变大,而位错蚀坑密度却在变小,如图 4 所示.继续腐蚀 30s 后,和第三次效果一样,位错蚀坑长大,同时位错的密度变小.而进一步腐蚀 30s 后,发现位错蚀坑的大小仍略有增大,但位错的密度没有发生变化.图 5 和图 6 分别是腐蚀 30s 后和腐蚀 120s 后的位错蚀坑在扫描电镜下观察到的,说明对于这两种不同的缺陷需要的腐蚀时间不同.

一般认为,电化学性质不均匀是导致蚀坑现象的主要原因.晶体材料研究表明,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



图 3 腐蚀 60s 后观察到的表面形貌

Fig.3 Surface topography observed after etched 60s

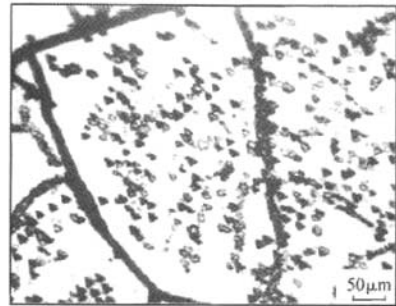


图 4 腐蚀 90s 后观察到的表面形貌

Fig.4 Surface topography observed after etched 90s

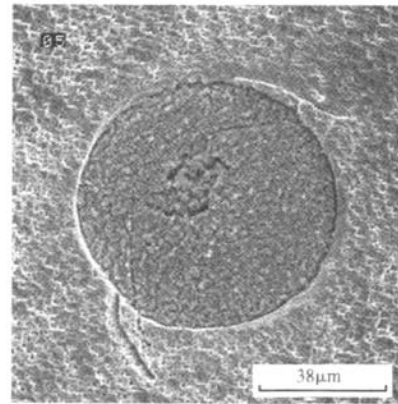


图 5 腐蚀 30s 后扫描电镜下观察到的 Te 夹杂

Fig.5 Scanning electron photomicrograph of Te inclusions observed after etched 30s

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^[7],即在一定的蚀坑内,溶解的阳离子增多时,为保持电荷平衡,阴离子将不断进入前一蚀坑,导致阴

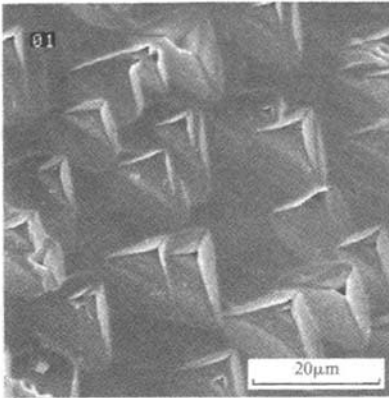


图6 腐蚀120s后扫描电镜下观察到的位错蚀坑

Fig.6 Scanning electron photomicrograph of dislocation etch pits observed after etched 120s

离子富集.同时,晶体内的金属原子化合物水解产生阴离子,从而导致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中阴离子浓度的增大及酸化,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.相对位错而言,晶界和夹杂缺陷的尺寸要大许多,因而由它们所引起的应力场也要大很多,所以在相对较短的时间腐蚀后,就可清晰地显露出晶界和Te夹杂.

沿位错线方向位错蚀坑的形成过程如图7^[8]所示.这一过程取决于以下几个溶解速度的相对大小:沿晶片表面的溶解速度 R_s ;垂直于与晶片表面呈一定夹角的晶面的溶解速度 R_a ;垂直于晶片表面方向上的溶解速度 R_v ;沿位错线方向上的溶解速度 R_d .

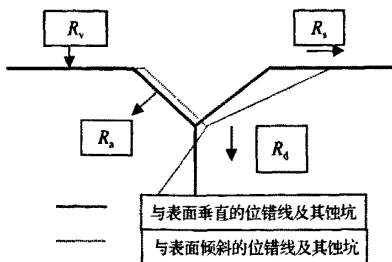


图7 位错蚀坑形成过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of the etching process of dislocation etch pit

若 $R_d > R_v$,则蚀坑很深,否则蚀坑将很浅或者不能形成蚀坑;若 R_a 很大,则蚀坑也大;若 $R_s >$

R_d ,则形成平底蚀坑,反之则形成尖底(倒锥形)蚀坑;若位错与表面斜交,蚀坑形状就不规则.以上各溶解速度都取决于腐蚀液的成分、性质、晶体及晶面的性质以及腐蚀条件(如光照、搅拌和温度)等.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.经过机械磨抛后的试样表面会留下一层表面损伤层.陈坚邦等人^[9]用透射电镜对机械磨抛后的晶片表面损伤层进行了仔细的观察和检测,TEM剖面像表明,由于摩擦在晶片表面损伤层中留下大量位错.在腐蚀过程中,最初看到的蚀坑就是由表面损伤层中的位错引起的.而随着腐蚀时间的延长,表面损伤位错被完全腐蚀掉,最后只留下试样自身的位错,所以位错蚀坑随着腐蚀时间增长,出现一个密度由大到小的变化.腐蚀过程中观察到的不同大小的位错蚀坑,实际上是蚀坑长大过程中的不同阶段,即随着腐蚀时间的增长既有蚀坑深度的加深,又有三角形蚀坑边长的扩展.

4 结论

晶界和Te夹杂两种缺陷相对位错来讲,比较容易腐蚀出来,只需腐蚀30s,即可清晰显露.而晶片本身的位错蚀坑却需要腐蚀120s后,才可以真正显露出来.腐蚀30s后,所观察到的细小密集蚀坑实际是表面损伤层中位错的反映.

参考文献

- [1] Furdyna J K. Electrical, optical, and magnetic properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J Vac Sci Technol*, 1982, 21(1): 220
- [2] Reig C, Sochinskii N V, Munoz V. Low-pressure synthesis and Bridgman growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J Cryst Growth*, 1999, 197(3): 688
- [3] Rogalski A. $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ as a new infrared detector material. *Infrared Physics*, 1991, 31(2): 117
- [4] Price M W, Scripa R N, Lehoczky S L, et al. Directional solidification and characterization of $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$. *J Cryst Growth*, 1999, 198/199: 297
- [5] Wall A, Caplle C, Franciosi A. New ternary semiconductors for infrared applications: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J Vac Sci Technol A*, 1986, 4(3): 818
- [6] Becla P. Infrared photovoltaic detectors utilizing $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Mn}_y\text{Te}$ alloys. *J Vac Sci Technol A*, 1986, 4(4): 2014
- [7] Li Yujie, Liu Xiaohua, Jie Wanqi. Defect etching of infrared semiconductor HgMnTe . *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(9): 765 (in Chinese) [李宇杰, 刘晓华, 介万奇. 红外半导体材料 HgMnTe 的缺陷腐蚀. *半导体学报*, 1999, 20(9): 765]
- [8] Szilagyi A, Grimbersent M N. Misfit and threading dislocations in HgCdTe epitaxy. *J Vac Sci Technol A*, 1986, 4: 2800
- [9] Chen Jianbang, Qian Jiayu, Yang Jun. Observation of damage layer on surface of GaAs wafer by TEM. *Chinese Journal of Rare Metal*, 1998, 22(5): 392 (in Chinese) [陈坚邦, 钱嘉裕, 杨钧. TEM观察砷化镓晶片损伤层. *稀有金属*, 1998, 22(5): 392]

Etching Behavior of Microdefect in Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}^*$

Wang Zewen[†], Zhang Long, Gu Zhi, and Jie Wanqi

(School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The surface of $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ wafer grown by vertical Bridgman method after being etched 30, 60, 90, 120, and 150s by etchant of 150mL saturation water solution of potassium bichromate and 20 mL HCl have been observed by optical microscope and scanning electron microscope. Grain boundaries and Te inclusions are distinctly observable after etched 30s, but the intrinsic dislocation of wafer is only observable after 120s. The density of dislocation etch pits shows a peak value at 60s with increasing etching time, and turns to a steady state value after 120s. The dimensions of etch pits is always increase with etching time increasing. The analysis shows that the initial dislocation etch pits are induced by the surface damaged layer.

Key words: $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$; etchant; dislocation etch pit; grain boundary; Te inclusion

PACC: 6170J; 8160; 7850G

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0561-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040)

[†] Corresponding author. Email: wsmengyu@hotmail.com

Received 11 December 2006, revised manuscript received 18 December 2006