

采用 ZnCdTe 衬底的 MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 位错密度研究*

巫艳 于梅芳 陈路 乔怡敏 杨建荣 何力

(中国科学院上海技术物理研究所半导体材料器件研究中心, 红外物理国家实验室, 上海, 200083)

摘要 报道了用 MBE 的方法, 在 ZnCdTe 衬底上制备 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的位错密度的研究结果. 研究发现 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的位错密度与 ZnCdTe 衬底的表面晶体损伤、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 生长条件以及材料组分密切相关. 通过衬底制备以及生长条件的优化, 在 ZnCdTe 衬底上生长的长波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料 EPD 平均值达到 $4.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 标准差为 $3.5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 接近 ZnCdTe 衬底的位错极限. 可重复性良好, 材料位错合格率为 73.7%, 可满足高性能 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面探测器对材料位错密度的要求.

关键词 分子束外延, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 位错密度.

DISLOCATION DENSITY OF MBE GROWN $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ON ZnCdTe SUBSTRATES*

WU Yan YU Mei-Fang CHEN Lu QIAO Yi-Min YANG Jian-Rong HE Li

(Research Center for Advanced Materials and Devices, and the National Laboratory for Infrared Physics,
Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China)

Abstract The dislocation density of MBE grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ on ZnCdTe substrates was studied. It was found that the dislocation density in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ was sensitive to the damage layers of ZnCdTe substrates, growth conditions of HgCdTe as well as compositions. By optimizing the substrate preparation procedures and growth conditions, the averaged EPD value of $4.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ with the standard deviation of $3.5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ was obtained, close to the dislocation density limit of substrate. The reproducibility was good with a yield of 73.7% as screened by dislocation density. The results should be able to meet the requirements for FPAs of high performance.

Key words MBE, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, dislocation density.

引言

近年来, 应多色红外焦平面探测器发展的需求, 分子束外延 (MBE) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料制备技术得到人们的普遍关注. 材料中的位错对红外探测器的性能有很大的影响. 理论与实验表明: 贯穿 p-n 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)、使器件噪声增大, 严重影响探测器性能^[3]. 显然, 降低位错密度是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ MBE 技术中的关键问题之一.

为了降低材料中的位错密度, 我们提出并成功地演示了真空原位高温退火的方法^[4], 大幅度降低了由于 GaAs 衬底的晶格失配引起的材料位错密度, 从 $\approx 10^7 \text{cm}^{-2}$ 降低至 $2 \sim 4 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$. 高性能长波焦平面探测器需要更低的位错密度, 必须采用与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格匹配的 ZnCdTe 单晶作为外延生长的衬底. 国外研究结果表明其位错密度 $< 5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$. 本文研究 MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 在 ZnCdTe 衬底上的生长规律、位错密度与生长条件的关系.

1 实验

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的 MBE 生长是在 Riber 32P 系

* 国家自然科学基金 (批准号 69425002) 和国家 863 (批准号 863-307-16-10) 资助项目

稿件收到日期 2001-01-05, 修改稿收到日期 2001-09-20

* The project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69425002) and National Hi-Tech Project (No. 863-307-16-10)

Received 2001-01-05, revised 2001-09-20

统中采用 $Zn_{0.94}Cd_{0.06}Te$ (211)B 衬底进行的. 衬底位错密度为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. 在生长前, 衬底经过机械、化学抛光、有机清洗、衬底经腐蚀、清洗后, 迅速导入 MBE 系统, 经 $310 \sim 320^\circ\text{C}$ 热处理脱附表面氧化层. 薄膜的详细生长过程可参阅参考文献[5].

用位错腐蚀坑密度 (EPD)、双晶 x 射线衍射等方法对薄膜位错、晶体质量进行了研究. $ZnCdTe$ 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的 EPD 实验分别采用了 (211)B 面腐蚀液 ($HNO_3 : HF : \text{乳酸} = 4 : 1 : 25$ [6] (Everson 腐蚀液)) 和 $HNO_3 : K_2CrO_7 : HCl : H_2O = 20\text{ml} : 8\text{g} : 20\text{ml} : 10\text{ml}$ 标准位错腐蚀液 [7] (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.

2 结果与讨论

$ZnCdTe$ 衬底的制备是十分重要的技术环节. 本文研究工作的大量实验发现, $ZnCdTe$ 衬底表面抛光引起的晶体损伤层对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的位错密度有很严重的影响; 未经严格腐蚀的 $ZnCdTe$ 衬底往往导致 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的位错密度上升约一个数量级, 为 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$. 在本文中, 对 $ZnCdTe$ 衬底表面处理条件进行了实验确认. 图 1 为 2 个不同 $ZnCdTe$ 衬底样品表面 EPD 随溴甲醇腐蚀深度的变化曲线. 可见, 随着腐蚀深度的增加, $ZnCdTe$ 表面晶体损伤层逐渐去除, 从而使 $ZnCdTe$ 表面 EPD 单调下降, 当深度达到约 $20 \mu\text{m}$ 时, EPD 趋于饱和. 实验中, 一般对 $ZnCdTe$ 衬底腐蚀 $> 30 \mu\text{m}$, 即可确保表面损伤层的彻底去除. 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 生长前, 用热处理工艺去除衬底表面氧化层. 必须指出: 热处理温度以及热处理时间对后续生长

的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的晶体质量有较大的影响. 热处理不足, 使氧化层去除得不彻底, 导致多晶 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 成核; 热处理温度过高或时间过长, 则导致 $ZnCdTe$ 表面成分分解, 从而使 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 位错密度增加, 表面形貌劣化.

在 $ZnCdTe$ 材料中, 由于点缺陷以及层错等面缺陷的局部应力场以及 $ZnCdTe$ 热导率较低引发的在生长或降温过程中晶体内部应力的存在, 导致位错密度在衬底晶面上通常呈不均匀分布的特征. 这样, 位错密度在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延材料表面同样呈现不均匀分布, 为正确评价、统计 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中的位错密度带来了复杂性. 图 2 为在 $ZnCdTe$ 衬底上生长的 4 个不同 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的 EPD 统计结果示例. 从图 2 中可见, 位错密度的分布呈一定的随机性. 有些分布较为一致 (如图 2(d)), 有些则分布在较大的密度范围. 统计结果表明, 相对于密度分布较为一致的样品, 在实际统计中, 随机 9 个 EPD 采样点一般能给出较为准确的结果, EPD 平均值的误差在 $10 \sim 20\%$ 范围; 而对应于密度分布范围较大的样品, 则必需 20 个 EPD 随机采样点, 带来的误差为 $20 \sim 30\%$. 对大面积样品不同区域的 EPD 统计结果表明, 一般情况下, 在随机抽样选取的 $10 \times 10\text{mm}$ 区域内的 EPD 统计结果基本可以表征整个样品的位错密度, 带来的平均值误差为 $10 \sim 30\%$. 根据以上结果, 在本项研究中, 对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ EPD 值随机采样数一般为 $10 \sim 30$ 个, 每个样品上约 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 面积采样区域数为 $1 \sim 5$, EPD 平均值统计误差估计约 $< 50\%$.

在实验中发现, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的位错密度与生长温度密切相关. 图 3 显示长波 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ EPD 值与生长温度的实验关系. 生长温度范围为 $185 \sim 200^\circ\text{C}$. 在 185°C 较低温生长条件下, EPD 值为 $5 \times 10^6 \sim 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 与在晶格失配 GaAs 衬底上外延生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 位错密度基本一致 [8]. 随生长温度的升高, EPD 呈下降趋势, 在 200°C 极限高温下, EPD 降低到 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 与 $ZnCdTe$ 衬底的位错密度基本一致. 十分显见, 适度提高生长温度是降低 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层位错密度的关键. 另一方面, 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE 技术中, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 表面缺陷的产生对生长温度以及所用的 Hg/Te 束流比十分敏感 [9], 提高 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料生长温度必然伴随 Hg/Te 呈指数上升. 另外, 生长温度的提高还将导致 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 生长速率的大

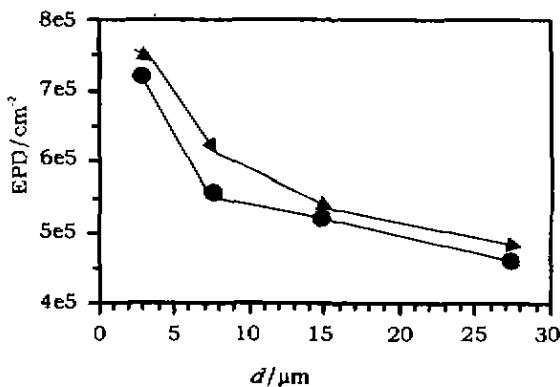


图 1 $ZnCdTe$ 衬底表面 EPD 与腐蚀深度的关系
Fig. 1 Variation of EPD on the surface of $ZnCdTe$ substrate with etching depth

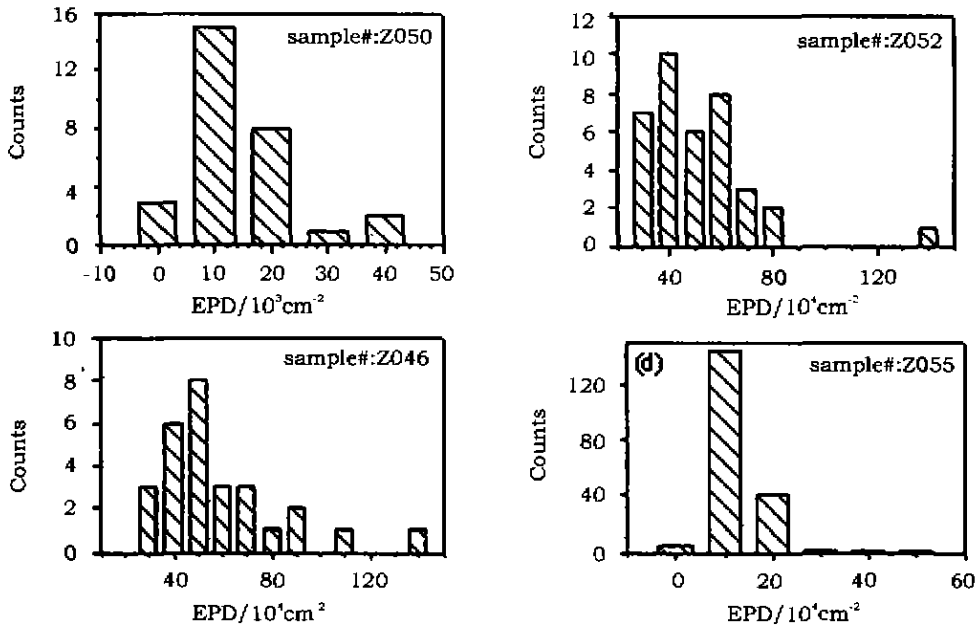


图2 4个不同样品 EPD统计分布
Fig.2 EPD statistics on different samples

幅度降低.故此, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 生长温度的提高在事实上被表面形貌问题、生长速率等问题制约.193~195℃是兼顾 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 位错密度以及表面形貌的最佳温度.我们曾经演示了真空原位高温退火的方法^[4]可以大幅度降低由于 GaAs 衬底的晶格失配引起的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料位错密度.实验证明,这个方法对于进一步降低在 ZnCdTe 衬底上生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 位错密度仍然十分有效.图 3 中实心点表示经过高温退火材料的 EPD 值,从图 3 可以清楚地看出:经高温退火处理后的材料 EPD 较相同条件下生长的原生材料 EPD 值有明显的下降.

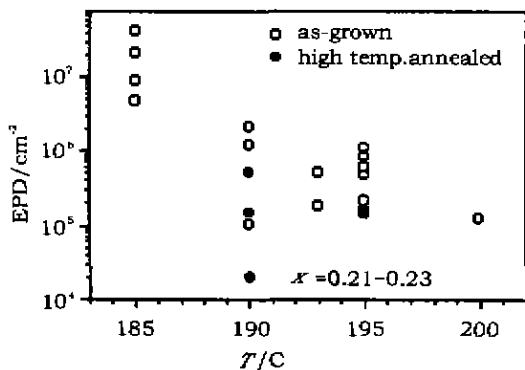


图3 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ EPD 与生长温度的关系
Fig.3 Relation between $Hg_{1-x}Cd_xTe$ EPD and growth temperature.

在实验中发现,在生长温度一定的条件下, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 表面的局部化学配比的偏差对位错密度有较大的影响.生长面富 Hg 条件往往导致较高的位错密度.图 4 比较了 Hg 束流在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 生长面内分布不均匀条件下生长的同一个外延层上不同区域的 EPD 分布情况.图 4(a)显示在表面缺 Hg 条件下形成微坑状表面缺陷^[10],在该缺陷周围 EPD 密度较其他区域(图 4(b))低.图 4 (b)显示在正常不缺 Hg 区域,EPD 相应增大的表面腐蚀情况. Changdra 等人^[10]也获得了类似结果. $Hg_{1-x}Cd_xTe$

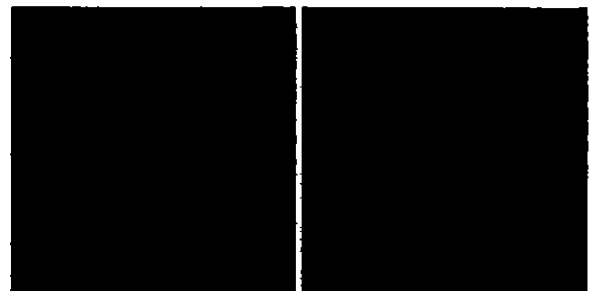


图4 表面化学配比不同处的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ EPD 腐蚀照片
(a)为缺 Hg 处,照片左上角显示缺 Hg 导致的微坑缺陷,
(b)为正常化学配比表面
Fig.4 Variation of EPD with different surface stoichiometry
(a) the EPD in Hg-deficient place
(b) EPD in normal stoichiometry surface

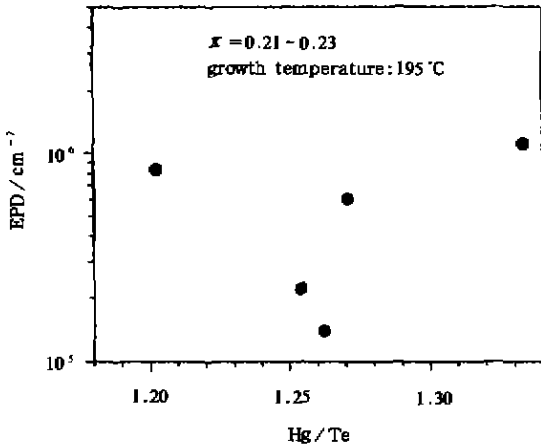


图5 Hg_{1-x}Cd_xTe 位错密度与 Hg/Te 有效等效束流比的关系

Fig. 5 Relation between Hg_{1-x}Cd_xTe EPD and Hg/Te ratio

位错密度和表面化学配比的关系及其与生长温度的关系(参见图3)之间有很大的相关性.可以推论,由于Hg的表面粘附系数对生长温度十分敏感,较低的生长温度使生长面化学配比易于趋向富Hg,从而导致较高的位错密度.由此可见,Hg_{1-x}Cd_xTe材料中的位错密度与Hg的介入密切相关,生长在轻微缺Hg区有利于位错密度的降低.图5比较了在195℃生长温度下长波Hg_{1-x}Cd_xTe位错密度随Hg/Te等效束流比的关系.尽管实验数据存在一定的离散性,但仍然可以看出Hg_{1-x}Cd_xTe的位错密度与Hg/Te比存在明显的相关性.

图6为实验获得的Hg_{1-x}Cd_xTe的位错密度与材料组分x值之间的关系.从图6可见,在长波波段(0.21 < x < 0.24),EPD值在10⁵cm⁻²数量级,而对于中波波段(x > 0.28)Hg_{1-x}Cd_xTe材料,EPD值明显较高,在10⁶~10⁷cm⁻²数量级.中波波段

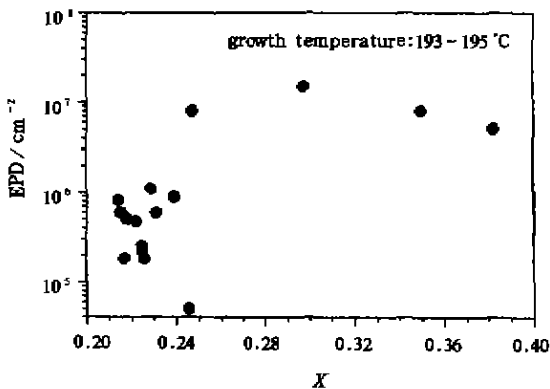


图6 Hg_{1-x}Cd_xTe 位错密度与组分 x 值的关系

Fig. 6 Relation between Hg_{1-x}Cd_xTe EPD and x value

Hg_{1-x}Cd_xTe 位错密度较高的原因是由于这时Hg_{1-x}Cd_xTe与ZnCdTe衬底间晶格匹配条件不再合适而导致的.对应于长波Hg_{1-x}Cd_xTe材料,Zn组分为4%的ZnCdTe衬底的晶格常数在生长温度下与长波Hg_{1-x}Cd_xTe的晶格常数一致,从而避免了失配位错的产生.对应于中波较大组分Hg_{1-x}Cd_xTe,其晶格常数相应增大,从而导致与Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te衬底的晶格匹配条件破坏.当Hg_{1-x}Cd_xTe层厚度大于晶格应力所允许的极限厚度时,在Hg_{1-x}Cd_xTe/ZnCdTe界面释放出平行于界面的失配位错.这些失配位错延伸为至Hg_{1-x}Cd_xTe表面的穿越位错.由此可见,生长高质量、低位错密度的中波Hg_{1-x}Cd_xTe材料应采用小于4% Zn组分的ZnCdTe衬底.必须指出:类似现象并没有在液相外延Hg_{1-x}Cd_xTe/ZnCdTe材料体系中出现.一个可能的解释是:在液相外延技术中由于组分互扩散等因素的影响,在ZnCdTe衬底与Hg_{1-x}Cd_xTe外延层之间自然地产生一层Hg_{1-x}Cd_xTe组分过渡层,这个过渡层缓解晶格失配应力,从而避免失配位错的产生.

图7总结了在优化生长条件下,长波Hg_{1-x}Cd_xTe材料的位错密度的可重复性情况.由于上述原因,一些中波样品已经从图中剔除.从图7可见,通过衬底制备以及生长条件的优化,在ZnCdTe衬

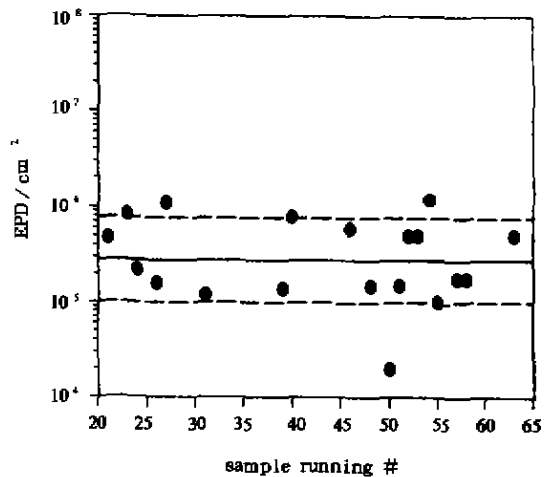


图7 在优化生长条件下,长波Hg_{1-x}Cd_xTe材料的位错密度的可重复性(x值:0.21~0.23,平均值:4.2×10⁵cm⁻²,标准偏差:3.5×10⁵cm⁻²)

Fig. 7 The reproducibility of EPD value in a run-to-run scheme for LW Hg_{1-x}Cd_xTe under optimal growth condition (x value: 0.21~0.23, mean: 4.2×10⁵cm⁻², std. dev.: 3.5×10⁵cm⁻²)

底下生长的长波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料位错密度可重复性良好,以国外 $< 5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 为位错密度筛选标准^[11],材料位错合格率为 73.7%,EPD 平均值为 $4.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,标准差为 $3.5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,接近 ZnCdTe 衬底的位错极限,与国外文献报道的结果(71.5%)基本一致,可以满足高性能 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面探测器对材料位错密度的要求。

3 结论

本文报道了用 MBE 方法,在 ZnCdTe 衬底上制备低位错 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的研究结果.发现 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的位错密度与 ZnCdTe 衬底的表面损伤、生长条件以及材料组分密切相关.在 193~195℃ 生长温度条件下,可以获得较低的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料位错密度.4% Zn 组分的 ZnCdTe 衬底适用于长波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的 MBE 生长,高质量的中波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料生长需要降低衬底的 Zn 组分.受 ZnCdTe 体材料特征的影响, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的位错密度分布不均匀.本文对如何评价、统计位错密度进行了探讨.实验证实了原位真空高温退火可降低在 ZnCdTe 衬底上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 位错密度。

通过衬底制备以及生长条件的优化,在 ZnCdTe 衬底上生长的长波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料位错密度可重复性良好,材料位错合格率为 73.7%.EPD 平均值为 $4.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,标准差为 $3.5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,接近 ZnCdTe 衬底的位错极限,可以满足高性能 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面探测器对材料位错密度的要求。

致谢 作者感谢上海技术物理研究所半导体材料器件研究中心张小平、方维政、陈新强、杜美蓉、贺志良、徐福堂等同志对本项工作的技术支持。

REFERENCES

- [1] Tregilgas J H. EBIC characterization of recrystallized HgCdTe. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **21**(1):208—211
- [2] Hirth J P, Ehrenreich H. Charged dislocation and jogs in HgCdTe and other II-VI compounds. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3**(2):367—372
- [3] Johnson S M, Rhiger D R, Rosberg J P, *et al.* Effect of dislocations on the electrical and optical properties of long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4):1499—1506
- [4] He L, Wang S L, Yang J R, *et al.* MBE *in situ* high temperature annealing of HgCdTe. *J. Cryst. Growth*, 1999, **201/202**: 524
- [5] He L, Yang J R, Wang S L, *et al.* A study of MBE growth and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe. *Cryst. Growth*, 1997, **175/176**: 677
- [6] Everson J W, Ard C K, Sepich J L, *et al.* Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy. *J. Electron. Mater.*, 1995, **24**(5):505—510
- [7] Chen J S. Etchant for revealing dislocation in II-IV compound. U.S. Patent, No. 4,897,152
- [8] YU Mei-Fang, YANG Jian-Rong, WANG Shan-Li, *et al.* Study of dislocation in MBE HgCdTe epilayers. *Chinese Journal of Semiconductors* (于梅芳,杨建荣,王善力,等.分子束外延 HgCdTe 薄膜位错密度的研究. *半导体学报*), 1999, **20**(5), 378
- [9] He L, Wu Y, Chen L, *et al.* Composition control and surface defects of MBE-grown HgCdTe. *J. Crystal Growth*, 2001, **227/228**:677
- [10] Changdra D, Shin H D, Aqariden F, *et al.* Formation and control of defects during molecular beam epitaxy growth of HgCdTe. *J. Electronic Materials*, 1998, **27**: 640
- [11] Edwall D D, Zandian M, Chen A C, *et al.* Improving material characteristics and reproducibility of MBE HgCdTe. *J. Electronic Materials*, 1997, **26**: 493