

液相外延碲镉汞薄膜缺陷综述

起文斌, 丛树仁*, 宋林伟, 李 沛, 江先燕, 俞见云, 宁 卓, 邓文斌, 孔金丞

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘要: 液相外延是碲镉汞 (MCT) 薄膜生长领域最成熟的一种方法, 被众多红外探测器研究机构和生产商所采用。然而由于 MCT 材料自身属性和具体制备工艺的原因, 液相外延生长过程中不可避免地会产生各种缺陷, 从而降低红外探测器的性能。为了增加对液相外延 MCT 薄膜中缺陷的认识, 并对具体的生长工艺提供指导性建议, 基于已报道的文献总结了液相外延 MCT 薄膜中所存在一些缺陷的特征以及形成机理和消除方法。对各类缺陷的形成机理和消除方法进行探讨和评估, 有助于提高 MCT 薄膜液相外延的水平, 为制造高性能 MCT 探测器做好材料技术支撑。

关键词: 碲镉汞材料; 液相外延; 缺陷形成机理; 缺陷消除方法

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220804

0 引言

由于在低温下具有优越的红外光电性能, II-VI 族半导体材料 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT) 被广泛用于红外探测器的制造领域。MCT 属于直接带隙半导体, 通过调节 Cd 组分 (x 值) 可以对带隙进行连续调整, 从而实现对整个红外波段的探测^[1-2]。MCT 仍然将是下一代高性能红外探测器的首选材料, 同时器件向多元化方向发展, 包括大面阵、高工作温度 (HOT)、雪崩、双/多色以及长波、甚长波等^[3]。

根据以往的报道, 可采用液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE) 和金属有机气相沉积 (MOCVD) 等生长方式, 在 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ (CZT) 衬底上生长高质量的 MCT 薄膜。通过调节 Zn 组分可实现 MCT 薄膜和 CZT 衬底的晶格匹配, 减少失配位错, 提高器件的性能^[4-5]。相较于其他几种方法, LPE 方法具有成本低、工艺稳定性好、量产能力大等特点, 受到 MCT 红外焦平面探测器领域的广泛关注^[5-6]。目前法国 Sofradir^[1]、美国 Raytheon^[7]、美国 BAE^[8]、德国 AIM^[9] 以及国内的中国科学院上海技术物理研究所^[10]、华北光电技术研究所^[11]、昆明物理研究所^[12] 等都主要采用或涉及到 LPE 技术生长高质量 MCT 薄膜。由于 LPE 技术采用

晶格匹配的碲镉汞作为衬底, 同时生长过程为准平衡态, 所制备的 MCT 薄膜晶体质量较好。LPE 基 MCT 薄膜将是 $2\text{k}\times 2\text{k}$ 、 $4\text{k}\times 4\text{k}$ 以及 $8\text{k}\times 8\text{k}$ 等大规模探测器的首选材料; LPE 基 MCT 薄膜同时将能够应用于高工作温度 (HOT) 器件以及高性能长波、甚长波器件的开发, 昆明物理研究所目前也在开展相关研究^[13-14]。

因此, 为了更好地满足以上所述高性能探测器的研发需求, MCT 薄膜需要实现更大尺寸、更高均匀性、更低缺陷密度、更优晶体质量。其中, 对于 LPE 方法, 薄膜缺陷的控制是一个非常重要的难点, 由于 MCT 的缺陷生成能较低, 在生长过程中往往会形成各种类型的缺陷。缺陷同扩散电流和产生复合电流、隧穿电流、表面漏电流等主要的载流子复合机制和盲元、噪声等组件性能有关, 是制约着器件性能提升的主要因素之一^[15]。因此需要详细研究缺陷的类型及产生原因, 开发出相应的抑制措施, 提高液相外延生长技术, 支撑红外探测技术向更高水平发展。

文中基于已公开发表的论文总结归纳了 LPE 方法生长的 MCT 薄膜所存在的缺陷, 主要包括点缺陷、位错、表面缺陷、生长波纹以及生长台阶。文中同时归纳分析了各种缺陷的产生原因, 提炼出缺陷背

收稿日期: 2022-11-07; 修订日期: 2023-01-04

基金项目: 国家重点研发计划项目 (SQ2020YFB200190)

作者简介: 起文斌, 男, 工程师, 博士, 主要从事红外材料与器件方面的研究。

通讯作者: 丛树仁, 男, 高级工程师, 博士, 主要从事红外材料与器件方面的研究。

后的形成机制和抑制措施,以及对 LPE 方法生长低缺陷密度 MCT 薄膜提供指导。

1 点缺陷

MCT 薄膜的点缺陷可分为材料主元素点缺陷(空位、反位和填隙)和杂质点缺陷。这些点缺陷往往会在材料内形成浅能级缺陷或深能级缺陷,从而影响半导体材料的载流子导电类型、载流子浓度和迁移率以及载流子寿命等电学性能^[16]。提高载流子迁移率和寿命能够实现探测器量子效率的提升以及暗电流的降低,对开发高性能 HOT 器件和长波、甚长波器件至关重要。

1.1 主元素点缺陷

根据文献报道,Hg 空位是 MCT 材料中最典型的浅能级受主缺陷,会对材料的载流子类型及浓度产生重要的影响^[17]。从材料组分和结构来看,MCT 中还可能产生 Cd 空位并形成浅受主能级。然而事实上,Vydyanath 等^[18-19]通过计算发现,对于 Cd 组分为 0.2 的 MCT 材料,Cd 空位的生成焓为 4.7 eV,比 Hg 空位的 2.2 eV 大,这主要归因于材料中较弱的 Te-Hg 键。因此,不管在液相外延生长过程还是后期的退火过程中,相对于 Cd 空位,Hg 空位的生成都占主导。Herding 等^[20]采用第一性原理和局域密度近似的方法研究了退火过程中的 Hg 分压和温度对缺陷浓度的影响,其中作者假设材料在淬火冷却到 77 K 过程中缺陷总浓

度 $([V_{Hg}]^{total} = [V_{Hg}^{\times}] + [V_{Hg}^{\cdot}] + [V_{Hg}^{\prime}])$ 不发生改变,但是电子和空穴在低温下可以达到新的平衡,结果如图 1 所示。图 1(a)展示了 Hg 分压对缺陷浓度的影响,由此可以看出,在所有考虑到的点缺陷类型中,Hg 空位的浓度最高;同时随着 Hg 分压的增大,材料中的 Hg 空位浓度会降低。具体机理是:在更高的 Hg 分压下,材料中的更多 Hg 空位将被填充,因此浓度下降。图 1(b)为退火温度对缺陷浓度的影响,从结果可以发现,Hg 分压不变的情况下,随着退火温度的增大,Hg 空位浓度也会增大,主要是因为高温使 Hg 原子从 Hg 位上发生脱离。以上所述只是简单的情况,在实际退火过程中,需要同时考虑 Hg 分压和退火温度的影响,根据所需材料的电学参数设置具体的退火温度和 Hg 分压。

除了 Hg 空位,Te 反位 (Te_{Hg}) 也是 MCT 材料中比较常见的一种点缺陷。如图 1 所示,在所考虑的几种点缺陷类型中, $[Te_{Hg}^{\cdot}]$ 、 $[Te_{Hg}^{\times}]$ 的浓度仅次于 Hg 空位。得到这个结果的原因和缺陷生成能有关,计算结果表明,在 MCT 材料中,Te 反位的缺陷生成能较低,仅次于 Hg 空位^[20-22]。因此,在液相外延生长过程中容易生成 Te 反位缺陷,尤其在富 Te 条件下生长时。根据图 1 的结果, $[Te_{Hg}^{\cdot}]$ 和 $[Te_{Hg}^{\times}]$ 的浓度会随退火的温度和 Hg 分压变化,因此可以通过调节退火条件消除 Te 反位,例如 Hg 饱和退火。

综上,MCT 薄膜中的主元素缺陷会影响材料的

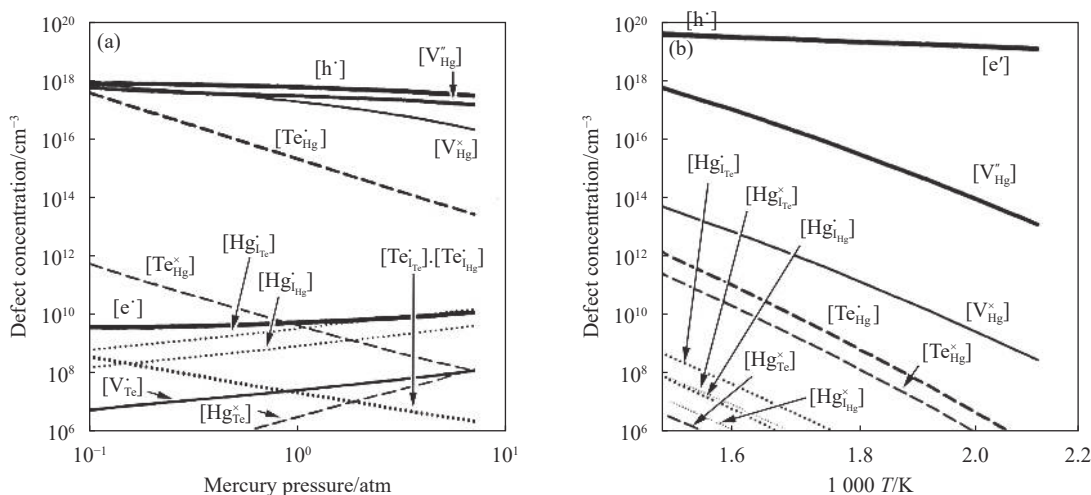


图 1 退火过程中的汞压 (500 °C 退火并淬火冷却到 77 K)。(a) 退火温度; (b) 对点缺陷浓度的影响^[20]

Fig.1 The effects of mercury pressure (Annealed at 500 °C and quenched to 77 K). (a) Annealing temperature; (b) Impact on point defect concentration^[20]

载流子类型和载流子浓度, 而缺陷浓度同退火条件密切相关, 因此可以通过选取合适的退火条件获得所设计的材料。退火条件的选取要格外注意, 不同温度 (包括薄膜的温度以及 Hg 饱和退火时 Hg 源的温度或 Te 饱和退火时 Te 源的温度)、不同降温速率、不同降温方式、不同退火管类型以及密封退火管的不同方式等都可能对点缺陷的生成、扩散以及消除产生影响, 进而影响材料的载流子类型、载流子浓度和载流子迁移率。为了保证材料性能的稳定性, 需要对退火条件的细微改变进行计算、研究和分析。

1.2 杂质点缺陷

根据文献报道, Cu、Ag、Li、Na 这些元素会进入

空位形成浅受主能级, 影响材料的电学参数^[17, 23]。

I 族元素取代 Hg 位以及 V 族元素取代 Te 位成为受主; 而 III 族取代 Hg 位以及 VII 族取代 Te 位成为施主。另外杂质元素也可能进入材料的填隙位置。同 Hg 空位一样, 温度和 Hg 分压也会影响杂质缺陷的浓度。如图 2(a) 和 (b) 为 Berding 等^[24] 计算的 Li、Na 和 Cu 杂质密度在 MCT 材料中的浓度随温度和 Hg 分压的变化。首先, 随着温度升高, Hg 空位浓度增大, 进入 Hg 位置的 Na 也会增多, 即 Na_{Hg} 浓度增大; 相对应地, 填隙位置的 Na_i 浓度降低。而随着 Hg 分压增大, 填隙位置的 Na_i 浓度增加, 归因于 Hg 位被 Hg 原子重新占据, 杂质原子则被挤出。

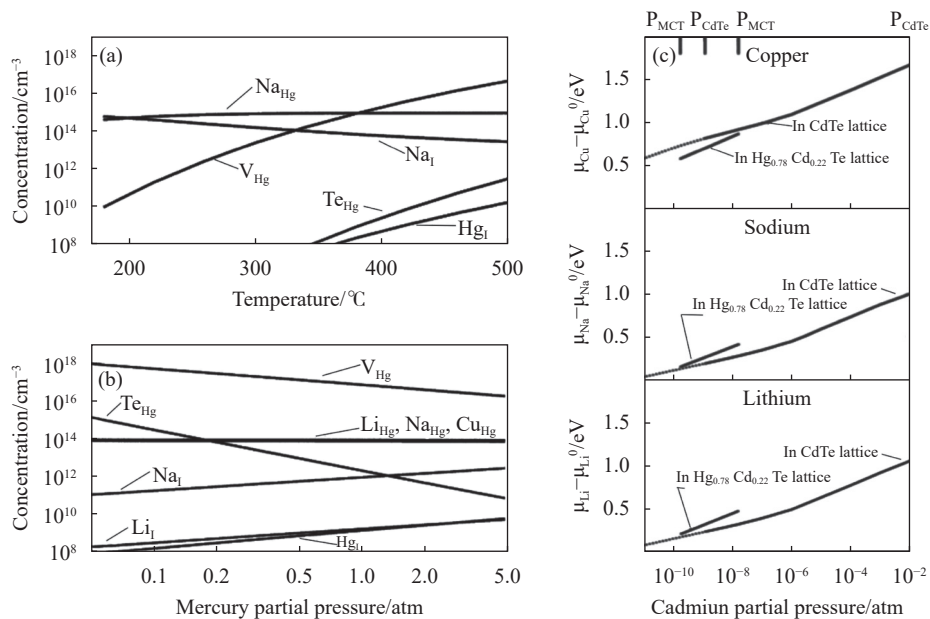


图 2 温度 (a) 和汞分压 (470 °C)(b) 对本征点缺陷和杂质缺陷浓度的影响以及 Li、Na、Cu 元素在 MCT 材料和 CdTe 衬底中的化学势与 Cd 分压的关系 (c)^[24]

Fig.2 The effects of temperature (a) and mercury partial pressure (470 °C) (b) on defect concentration, and the relationship of relative chemical potential of Li, Na, and Cu in MCT and CdTe with Cd partial pressure (c)^[24]

非期望杂质元素大量进入 MCT 材料会严重影响材料的性能, 一方面会限制材料的最低载流子浓度, 进而影响到材料的电学性能; 此外, 杂质能级作为载流子复合中心会影响材料的载流子寿命。分析整个液相外延工艺, 杂质可能来源于三方面: (1) 液相外延母液中的杂质; (2) 外延工艺过程中引入的外来杂质; (3) 从衬底扩散进入薄膜的杂质。通过提高原材料的纯度可以降低从母液引入的杂质, 通过提高外延工艺环境的洁净度可以降低工艺过程引入的杂质。对于

从衬底扩散进入薄膜的杂质, 一方面应该尽可能降低衬底的杂质浓度; 同时可以从降低衬底中杂质的化学势以及提高外延薄膜中杂质的化学势方面考虑。如图 2(c) 为 Berding 等^[24] 计算的 CdTe 衬底和 MCT 薄膜中的杂质化学势同 Cd 分压的关系, 在对衬底进行退火时, 随着 Cd 分压增大, Cd 空位减少, 衬底中杂质的化学势也增大, 因此高 Cd 压退火可以促使杂质从衬底向外部扩散; 而在低 Cd 压退火时, 衬底杂质的化学势会降低, 可以促使杂质向衬底扩散。所以根据这

个原理,可通过合适退火条件设计实现衬底中杂质的去除或抑制衬底中杂质向薄膜扩散。

2 位错类缺陷

位错通常在高应变区域形成,这可能是由晶格错配、杂质、表面应力或其他形式的损伤引起的^[8,25]。位错的增加将严重影响探测器的性能,如图 3 所示^[26-29],位错密度同载流子寿命和 R_0A 的值有很强的相关性。从图 3(a)可知,当位错密度高于 10^5 cm^{-2} 时,载

流子寿命迅速下降。从图 3(b)可知,随着位错密度的增加, R_0A 会减小,尤其低温时,对于 77 K 下工作的探测器,当位错密度高于 10^6 cm^{-2} , R_0A 值迅速下降。载流子寿命和 R_0A 的下降都会直接导致探测器性能的下降,因此需要对 MCT 薄膜的位错密度作严格的控制^[30-31]。MCT 薄膜的位错主要有晶格失配造成的失配位错和从衬底衍生而来的穿越位错,对这两种类型的位错分开进行讨论和归纳。

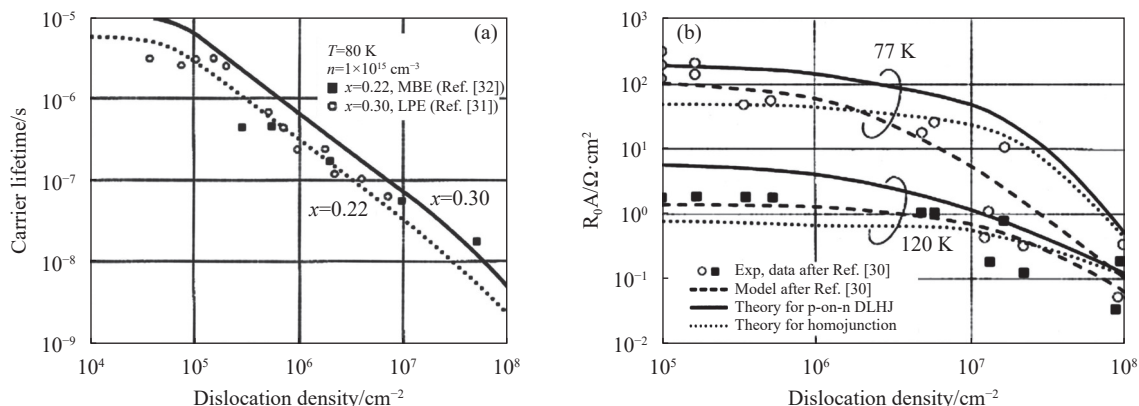


图 3 MCT 薄膜位错密度对载流子寿命 (a) 和器件 R_0A (b) 的影响,其中实线和点线为 JOWIKOWSKI 等计算的理论值^[26-29]

Fig.3 Dependence of the minority carrier lifetime (a) and R_0A product (b) on dislocation density, the theoretically predicted curves (solid line and dotted line) calculated by JOWIKOWSKI et al.^[26-29]

2.1 失配位错

在衬底表面进行液相外延生长时,如果衬底材料和外延材料之间晶格不匹配,即晶格常数不相等,外延层将在应变条件下生长。随着厚度的持续增加,薄膜中的应变能持续增大。研究表明,外延薄膜存在一个临界厚度 t_c ,当薄膜厚度超过临界厚度时将以失配位错的形式释放压力^[32-33]。Cohen-Solal 等^[32]指出外延层临界厚度同晶格失配 η 的 $-3/2$ 次方成正比。为了降低失配位错对薄膜质量的影响,需要保证薄膜厚度不高于临界厚度。

通过 X 射线衍射形貌相可在 MCT 薄膜表面观察到明显 Crosshatch 和 Mosaic 形貌,典型测试结果如图 4 所示,Crosshatch 形貌表现为明显的交叉线(图 4(a)),而 Mosaic 形貌存在镶嵌结构(图 4(b))^[34]。研究表明,在 MCT 薄膜表面观察到的 Crosshatch 和 Mosaic 形貌同外延薄膜与衬底的晶格失配有关,或者说是与决定衬底晶格常数的 Zn 组份有关^[35]。图 5(a)~(c)展

示了同时出现 Crosshatch 区、无 Crosshatch 区和 Mosaic 区的 MCT 外延薄膜晶格失配、半峰宽测试结果,其

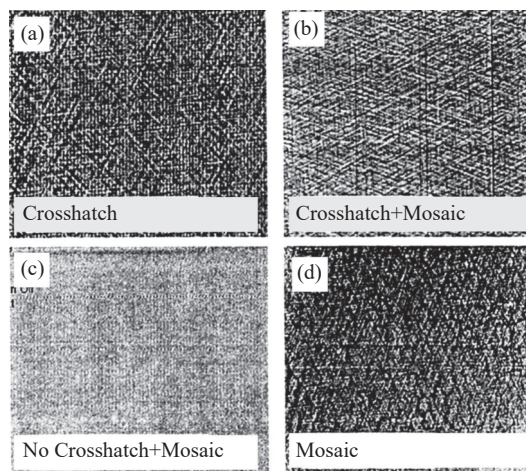


图 4 MCT 薄膜表面的 Crosshatch 和 Mosaic 形貌 (X 射线形貌相图)^[34]

Fig.4 Crosshatch and Mosaic morphologies of MCT films (X-ray diffraction topography)^[34]

中所有数据均在室温下进行测试^[35]。由图中的结果可以看出,在负晶格失配时,外延薄膜表面出现 Mosaic 形貌;在无晶格失配和较高晶格失配时,表面出现 Crosshatch 形貌;晶格失配在 0.02% 附近时,表面无 Crosshatch 和 Mosaic 形貌。此外,在无 Crosshatch 区,

薄膜的半峰宽达到最小值,与衬底的半峰宽接近,如图 5(c) 所示。法国 Sofradir 公司也作过相类似的报道,他们指出对于特定 Cd 组份的 MCT 薄膜,存在衬底 Zn 组份最优值使薄膜的半峰宽最小^[36]。

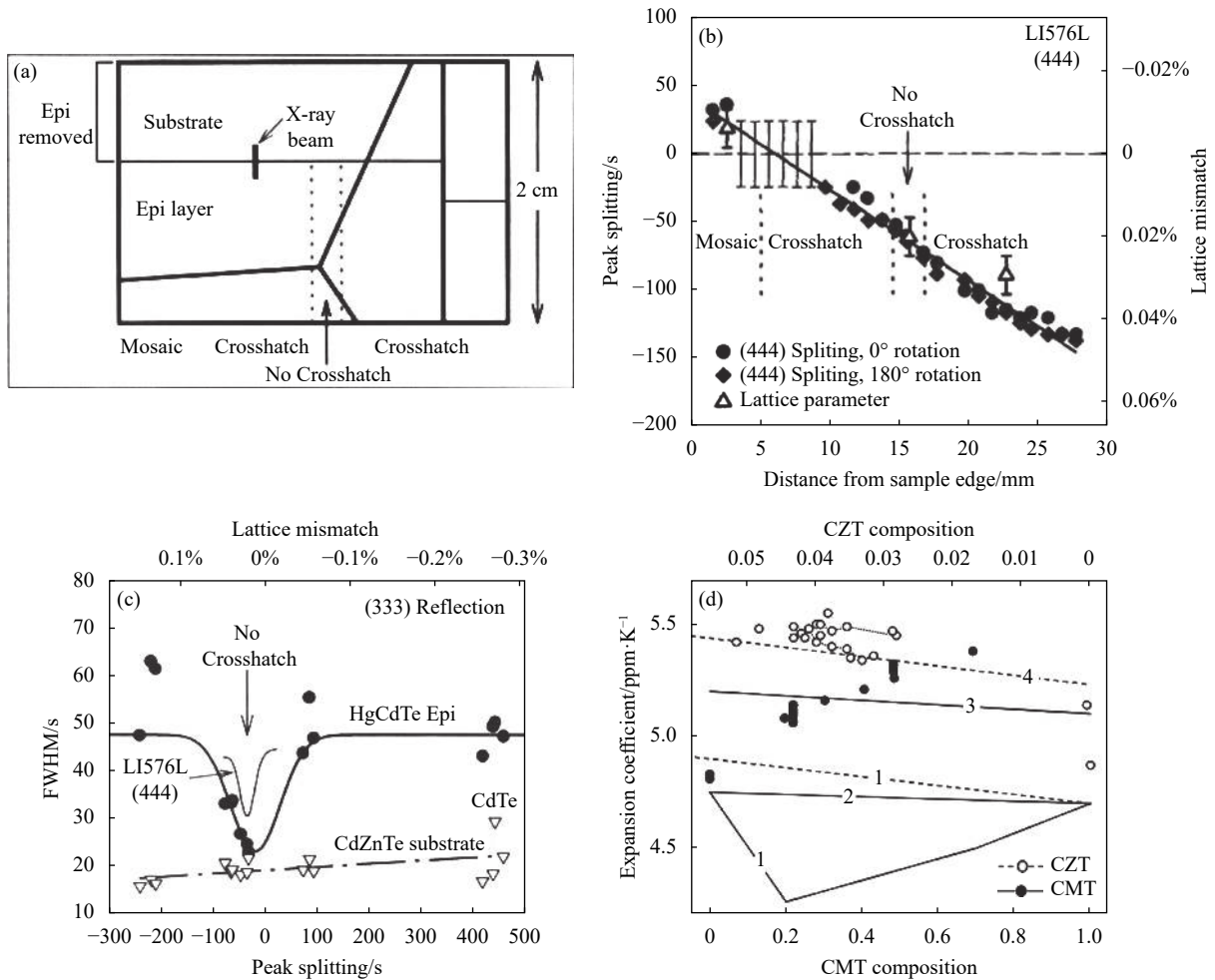


图 5 晶格失配与薄膜表面 Crosshatch 形貌 (a)、(b) 和摇摆曲线半峰宽 (c) 的关系^[35],以及 MCT 和 CZT 的热膨胀系数 (d),其中标记为实心 and 空心圆的数据由 Skauli 等测试所得^[37],标记为 1、2、3、4 的曲线来自另外所报道的文献 [38-43]

Fig.5 The relationship between lattice mismatch and Crosshatch (a), (b) as well as FWHM (c)^[35], thermal expansion coefficient of MCT and CZT (d) as a function of composition, the data marked with solid and hollow circles were measured by Skauli et al^[37], line 1, 2, 3, and 4 were from the reported literatures^[38-43]

在图 5(b) 和 (c) 的测试结果中可知,无 Crosshatch 区和半峰宽最小值并非出现在室温下的零失配位置,而是出现在微正失配位置,这主要与高温生长时和室温保存时的晶格匹配性存在区别有关。根据相关报道,CZT 衬底和 MCT 薄膜的热膨胀系数存在一定的差别^[37,43-44]。如图 5(d) 所示,Skauli 等^[37]测试了 Zn 组分为 0~0.05 的 CZT 衬底和 Cd 组分为 0~0.7 的 MCT 薄

膜的热膨胀系数,从结果中可以发现,CZT 的热膨胀系数要比 MCT 薄膜的大。由于热膨胀系数较大,当温度升到外延生长条件时(接近 460 °C),CZT 衬底的晶格常数增加比例将比 MCT 薄膜大。图 5(b) 和 (c) 的测试条件为室温,因此在微正失配条件下才能使高温生长时实现晶格匹配,晶体质量也达到最优值。从图 5(d) 还可以看出,随着 Cd 组份的降低,MCT 薄膜

的热膨胀系数降低;随着 Zn 组分的增加, CZT 的热膨胀系数增加。因此,对于长波器件而言,由于 Cd 组份低, Zn 组份高,衬底和外延薄膜的热膨胀系数差别相比短波器件和中波器件要大,晶体质量最优时的室温晶格失配也将比短波和中波器件大。作进一步思考,碲镉汞红外探测器通常需要低温下工作(如 77 K),同 460 °C 左右的生长温度相比,晶格失配度将发生更大的变化,工作温度和生长温度下晶格失配的相关性以及两者对探测器性能的影响值得作进一步深入的研究。

当应力在薄膜内达到一定值时会发生应变弛豫,同时伴随着失配位错的产生。在应变弛豫条件下,对失配位错敏感的衍射峰半宽将随晶格失配量的增加而增大^[45]。随着晶格失配增大,晶体质量下降,薄膜表面的粗糙度(微起伏)也可能增大。Sun 等^[46]对同时存在粗糙区域和平滑区域的薄膜进行了研究,图 6(a)为薄膜的表面光学形貌图,箭头所标注的数值

为与该位置对应的衬底的晶格常数。从结果中可以发现,衬底的晶格常数在面内并不均匀,粗糙区域和平滑区域的晶格常数相差尤其更大,由此可以说明晶格失配会导致外延薄膜表面变得更粗糙。Sun 等通过总结实验数据后发现,当晶格失配在 0.02%~0.11% 区间之外时,外延薄膜表面会出现粗糙结构(图 6(b))。对于特定应用场景的红外探测器, MCT 薄膜的波长和组份是确定的,因此为了降低薄膜同衬底的晶格失配,提高薄膜质量,需要对衬底的晶格常数进行严格的控制,也就是要对 Zn 组份进行严格控制。为了获得特定波长薄膜所对应的最优衬底 Zn 组份值,需要进行大量的数据分析拟合得到相应的对应曲线。同时对于大规模器件(4 k×4 k 及以上),实现大尺寸衬底面内 Zn 组份高均匀性是获得高均匀性 MCT 薄膜的关键。通过大尺寸碲镉晶体定向生长技术攻关,实现晶圆制备可实现衬底的高 Zn 组份均匀性,为开发下一代大规模器件提供基础技术支撑。

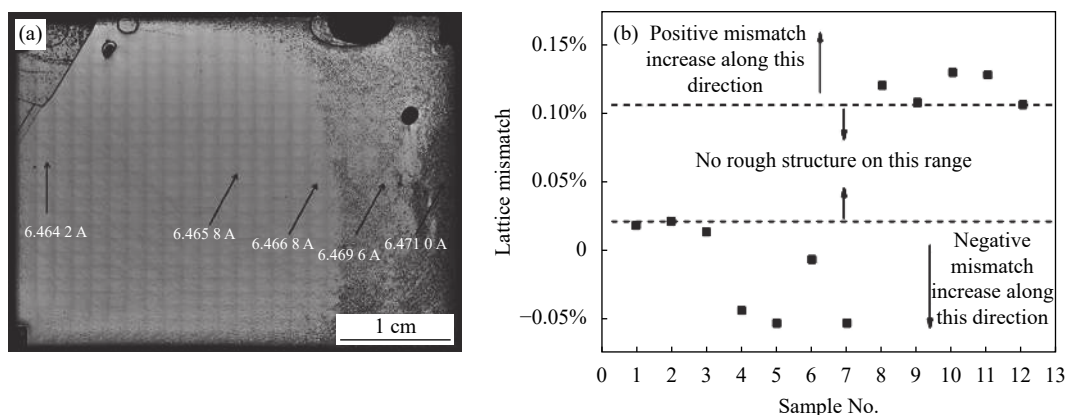


图 6 具有正常表面和粗糙表面的 MCT 薄膜 (a) 以及没有表面粗糙结构的晶格失配值范围 (b)^[46]

Fig.6 MCT film with a normal surface and rough structure (a), and the range of lattice mismatch values without a rough structure(b)^[46]

2.2 穿越位错

失配位错主要局域于衬底和外延薄膜的界面附近,而穿越位错则能够从衬底直接延伸到薄膜表面^[47]。图 7(a)^[48]为失配位错和穿越位错的示意图,可以看到穿越位错起源于衬底,并能够穿越外延薄膜以及其上的 Cap 层。图 7(b)^[48]为对薄膜(左图)以及去除薄膜后的衬底进行 CrO₃/HF/HCl/H₂O 腐蚀剂^[49]腐蚀并进行扫描电子显微镜 (SEM) 观察的结果,从结果可以发现薄膜表面的位错和衬底表面的位错有很强的相互关系,表明衬底的位错穿越到了薄膜中并延伸

到表面。大量穿越位错的存在会严重降低外延薄膜的晶体质量,同时位错线可能穿过 p-n 结,进一步造成器件漏电流的增加,降低性能。因此,大量穿越位错的存在导致器件暗电流的增加,阻碍高性能 HOT 器件和长波、甚长波器件的开发。

根据以上分析,穿越位错的形成主要和衬底有关,衬底晶体生长过程中会形成大量位错,外延生长时这些位错能够穿越到外延薄膜中,从而影响薄膜的质量。根据目前的文献报道, CZT 衬底中的富 Cd 沉积相周围会形成位错团,并且能够延伸到 MCT 外延

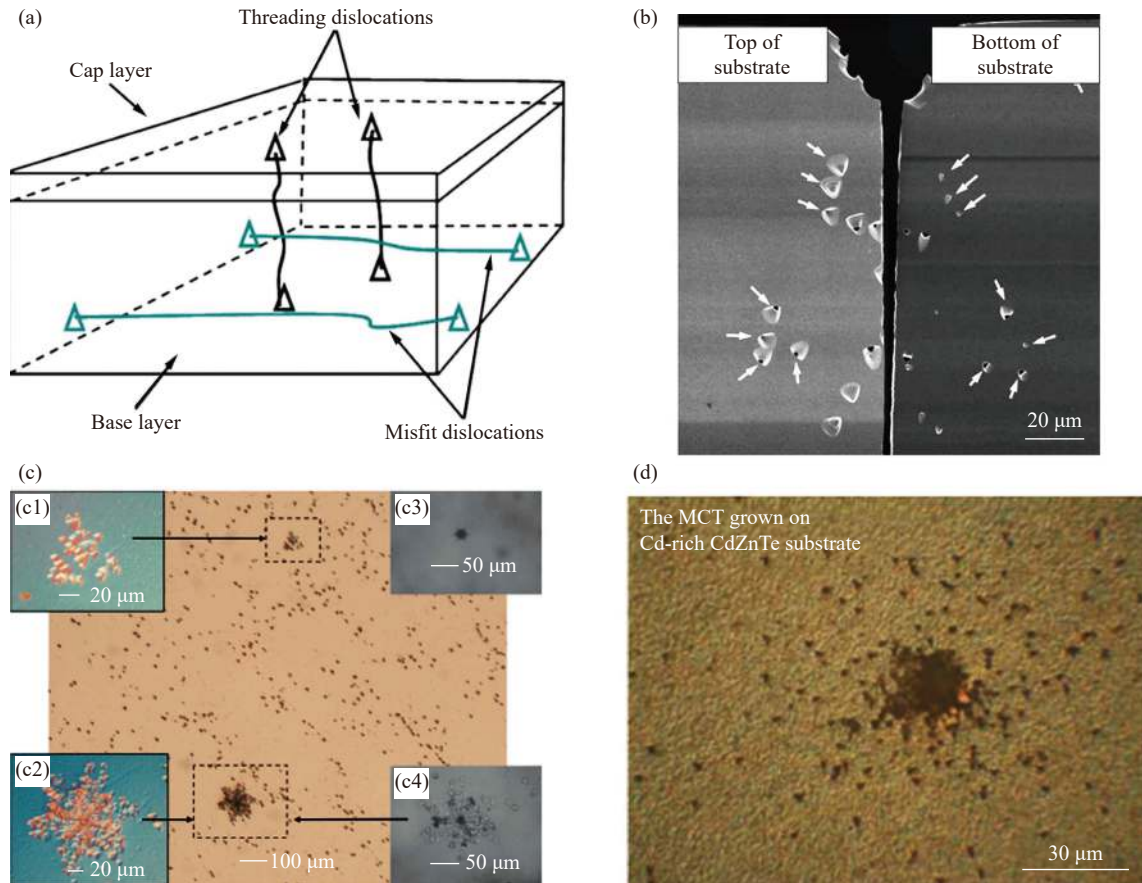


图 7 穿越位错的示意图 (a) 以及表征结果 (b)^[48], 衬底表面的富 Cd 沉积相及位错 (c)^[50], 起源于富 Cd 沉积相的 MCT 薄膜表面的位错 (d)^[51]
 Fig.7 The schematic diagram (a) and characterizations of threading dislocations (b)^[48], the Cd-rich precipitates and dislocations in CZT substrate (c)^[50], the dislocations in MCT film deriving from the Cd-rich precipitates (d)^[51]

薄膜中。图 7(c)^[50] 为富 Cd 沉积相在 Everson 腐蚀剂腐蚀后的光学形貌图, 周围可以看到位错团簇, 表明 Cd 沉积相会造成位错的增值。该位错团簇的形成主要和 Cd 沉积相的形成机理有关。在晶体生长过程中, CZT 晶体内的 Cd 饱和度非常小, 因此高 Cd 饱和度的富 Cd 熔体将以沉积相的形式进入到 CZT 晶体内; 在降温过程中, 由于同 CZT 的热膨胀系数存在差异, 富 Cd 沉积相周围产生张应力, 从而形成位错。Cd 沉积相周围的位错能够穿越到 MCT 外延薄膜内, 并影响晶体质量。图 7(d)^[51] 为采用 Zhao 氏腐蚀剂^[52] 对富 Cd 沉积相的 CZT 衬底上生长的 MCT 外延薄膜的腐蚀坑进行光学显微镜观察的结果。从结果可以发现, 衬底沉积相周围的位错穿越到了 MCT 薄膜中。和富 Cd 沉积相不同, 目前文献中报道的富 Te 沉积相周围并未观察到位错增值。Sheng 等^[50] 对此进行了研究, 他们指出在晶体生长过程中由于 CZT 晶

体内的 Te 饱和度较高, 富 Te 的 CZT 熔体可以进入到含有大量 Cd 空位的 CZT 晶体中; 在降温过程中由于 Te 原子的塌陷造成富 Te 沉积相的生成, 塌陷过程不产生张应力, 因此不产生位错。

为了降低 Cd 沉积相带来的穿越位错密度, 一方面需要对 CZT 生长工艺进行优化, 从而抑制沉积相的生成, 提高晶体质量。此外, 通过富 Te 退火也可以减小衬底的 Cd 沉积相大小, 如图 8(a) 所示^[53]。随着退火温度的提高, Cd 沉积相尺寸减小的比例增大, 这主要归因于高温下原子的扩散系数增加, 促进原子的迁移, 如图 8(b) 所示。随着退火的进行, 富 Cd 沉积相引起的位错密度也会下降, 如图 8(c) 所示, 退火后的位错腐蚀坑密度大大下降。除了 Cd 沉积相周围形成的位错团簇, CZT 晶体中还会产生其他的大量位错, 总位错密度大约在 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ^[54]。这些位错的产生非常复杂, 同熔体中的杂质、坩埚壁的性质、熔体组

分的化学计量偏离、振动和热应变等有关^[54]。此外, 目前的研究结果表明, 后期的退火工艺对位错的消除具有一定的效果, 能够降低位错腐蚀坑密度^[54]。因此, 为了降低 CZT 晶体中的位错密度, 提高液相外延

薄膜质量, 在优化 CZT 生长工艺的同时应该进行后期的热处理, 具体热处理条件需要通过实验进行开发, 研究最优条件实现最小的沉积相尺寸和最低的位错密度。

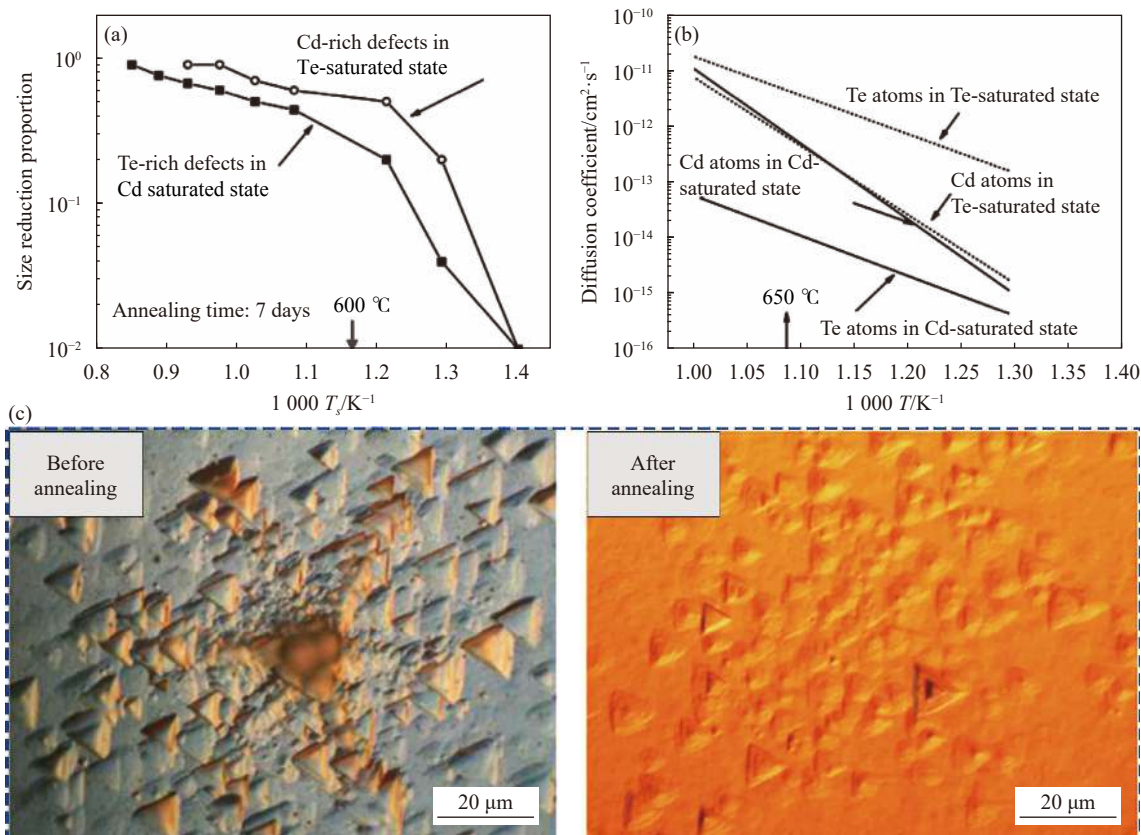


图 8 沉积相尺寸 (a) 和原子扩散系数 (b) 随退火温度的变化, 退火前后富 Cd 沉积相腐蚀坑的形貌变化 (c)^[53]

Fig.8 The dependence of inclusion size (a) and atomic diffusion coefficients (b) with annealing temperature, the IR transmission images of the etched Cd-rich inclusion before annealing and after annealing (c)^[53]

3 表面缺陷

对于液相外延 MCT 薄膜, 目前在文献中报道的表面缺陷主要有孔洞、突起以及表面结晶等。这些表面缺陷会对探测器的性能造成严重的影响, 尤其是当缺陷位于像元内或是缺陷的尺寸大于像元时, 将造成探测率降低或像元失效, 形成盲元, 降低器件的有效像元率^[55-56]。文中根据文献报道, 对孔洞、凸起等表面缺陷进行了总结和分析。

3.1 表面孔洞

根据文献报道, 衬底表面杂质颗粒的存在是导致孔洞缺陷的一个重要原因之一, 图 9(a)^[57] 分析了衬底表面的杂质颗粒对液相外延过程的影响, 颗粒阻止了

外延材料的正常成核及生长, 而颗粒周围区域可以进行正常外延生长, 因此逐渐发展成为孔洞缺陷。为了降低该类缺陷数量, 需要提高操作环境和相关设备、原辅料的洁净度, 减少衬底切割、磨抛等过程的杂质颗粒残留, 同时对衬底进行充分的清洗, 从而严格避免衬底处理过程以及外延生长过程的杂质颗粒引入。

除了杂质颗粒, 衬底表面的沉积相也会导致孔洞缺陷的生成。图 9(b)^[58] 为衬底表面的沉积相与液相外延碲镉汞薄膜表面孔洞缺陷的对应关系, 该孔洞从衬底表面的沉积相延伸到薄膜表面, 深度达到了 10 μm, 同周围外延薄膜的厚度相近。衬底表面的沉积相导致外延薄膜中孔洞缺陷形成的机理为: 衬底表

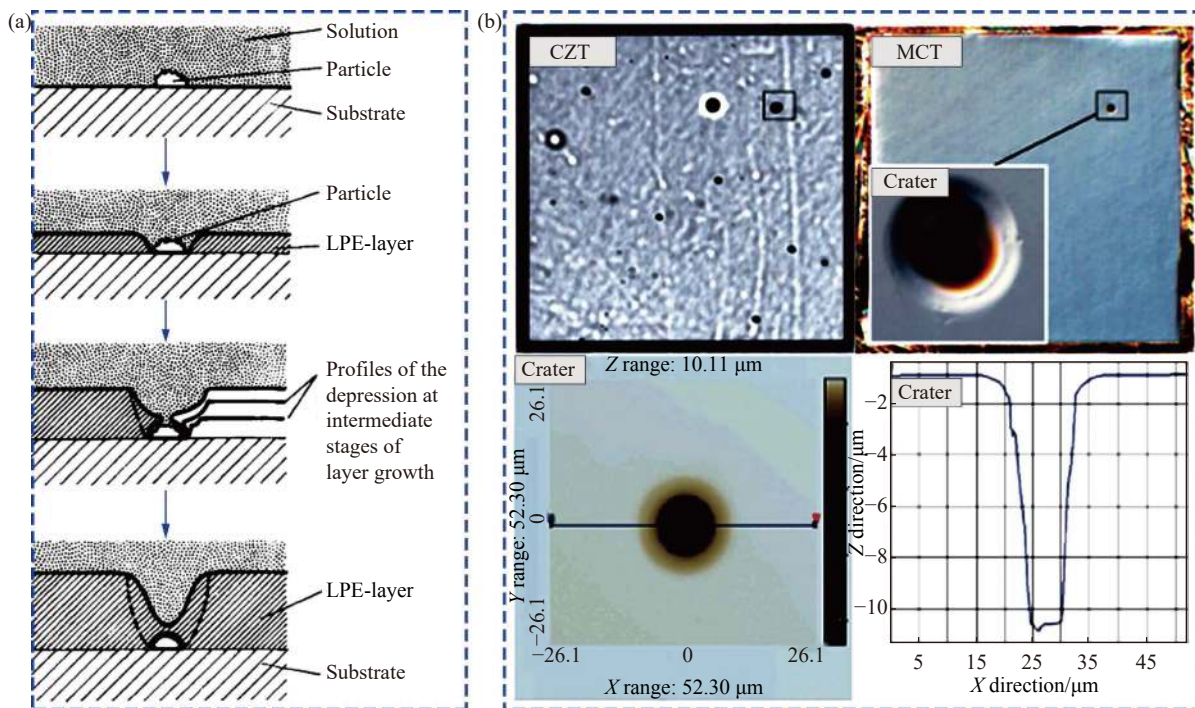


图 9 由表面杂质颗粒形成的孔洞缺陷^[57](a) 以及由衬底表面沉积相形成的孔洞缺陷^[58](b)
 Fig.9 The crater defects deriving from the particles (a)^[57] and precipitates (b)^[58] on the substrate

面的 Te 和 Cd 沉积相与碲镉汞材料的晶格失配过大, 阻止了成核反应, 导致无法正常外延生长, 而周围其他区域位置可以进行正常外延生长, 从而形成了孔洞缺陷^[50, 58]。采用合理的退火工艺减小衬底的沉积相尺寸或消除沉积相, 从而提高液相外延薄膜的质量。如图 8(a) 所示^[53], 随着退火温度的增加, 沉积相尺寸较小的比例增大。另外, 对于富 Te 液相外延生长, 由于相图中的 Te 角存在 HgCdTe 和 Te 的两相共存区, 容易在液相外延生长时形成富 Te 夹杂物或沉淀物^[59-60]。这些富 Te 夹杂物或沉淀物的生成也会破坏该位置的正常液相外延生长, 并导致孔洞缺陷的生成, 孔洞深度同 Te 夹杂物或沉淀物生成的位置有关^[61-62]。当然液相外延层中形成的富 Te 相也可能导致在薄膜表面形成凸起类缺陷, 主要是因为经过元素扩散后, 富 Te 相中的部分区域达到了与碲镉汞薄膜相近的元素水平, 可以继续外延生长, 进而在复杂生长环境的作用下形成了凸起^[62]。为了消除这类缺陷的生成, 需要对温度、过冷度的液相外延生长条件进行严格的优化和控制, 提高母液的均匀性, 从而抑制 Te 夹杂物或沉淀物的生成。根据液相外延技术的特点, 具体可采用温场均匀性优化、降温速率优

化、石墨舟结构优化等实现整个生长过程中母液的高度均匀性。

3.2 表面凸点

液相外延碲镉汞薄膜表面上还经常存在凸点缺陷, 该类缺陷也会对探测器的性能产生影响。

该类缺陷主要由衬底表面的衬底颗粒造成。图 10^[63] 为 MCT 薄膜表面凸起点的剖面照片和不同位置的元素含量图, 其中 E 区为外延层, C 区为凸起点, A 区为衬底。从元素含量结果可以发现, C 区的元素含量同外延层相同, 说明该区域也进行了正常的外延生长; B 区的元素含量同 A 区的衬底相同, 说明 B 区应该是从衬底掉落的颗粒。分析结果可知, 从衬底掉落的颗粒上也进行了正常的外延生长, 因此相对于其他平整的衬底区域, 该区域形成了凸起点。根据生成原因分析, 为了抑制该类缺陷的生成, 需要从两方面进行改进: (1) 优化衬底切割及磨抛工艺, 减少崩边; (2) 对衬底进行充分的清洗, 去除表面的残余颗粒。

此外, 如 3.1 节所述, 液相外延生长过程中形成的富 Te 沉淀相也可能造成表面凸起类缺陷生成, 主要与生长过程中的元素扩散以及母液非均匀性有关, 因此需要提高母液的均匀性来抑制此类缺陷的生成^[62]。

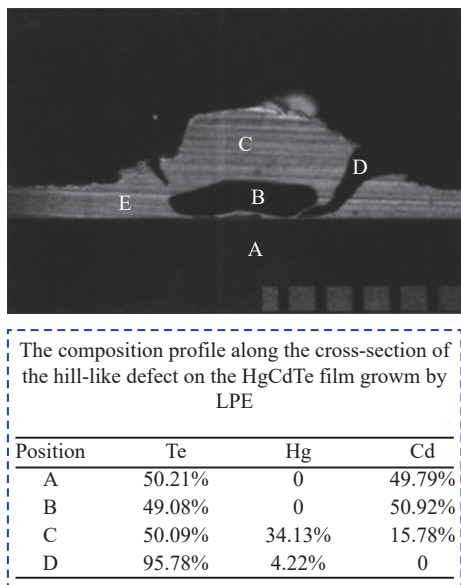


图 10 MCT 薄膜表面凸起缺陷剖面图及元素分布^[63]

Fig.10 The cross-section photography of the hill-like defect on the surface of MCT film and the variation of composition along the cross-section of the defect^[63]

外延薄膜表面的母液残留也呈现凸起状^[64-65]。对于水平推舟式液相外延生长,母液残留主要和石墨舟的结构有关,需要对舟的结构进行优化,从而提高第二

次推舟过程中的母液清除率。

3.3 表面结晶类缺陷

如 3.1 节所述,对于富 Te 液相外延生长,由于相图中的 Te 角存在 HgCdTe 和 Te 的两相共存区,容易在液相外延生长时形成富 Te 夹杂相或沉淀相析出^[59-60,65]。该类缺陷也会对探测器的性能产生影响,尤其对于小像元探测器,可能会造成盲元。图 11^[62]为两种结晶类缺陷的扫描电镜形貌图和元素分析图,第一种为凸起类缺陷(图 11(a)),顶端为三角形或六边形平台,然后通过圆形平台与外延薄膜接壤。经成分分析发现,顶端平台的成分同外延薄膜接近,而与外延薄膜接壤的圆形平台几乎由 Te 组成(图 11(b))。如图 11(c)和(d)^[62]所示的第二种缺陷为凹入类缺陷,经过放大后可见,该类缺陷在微观上呈枝晶状,并向四周延伸;元素分析结果发现,几乎由 Te 组成。这两种缺陷同属于结晶类缺陷,都存在成分富 Te 的特征,主要形成原因是生长过程中母液不均匀,导致富 Te 相的析出^[62,65]。母液的均匀性同很多因素有关,包括母液温度梯度、降温速率、气体流量以及汞分压等,优化上述参数有助于抑制该类缺陷的生成,并提高外延薄膜的质量。

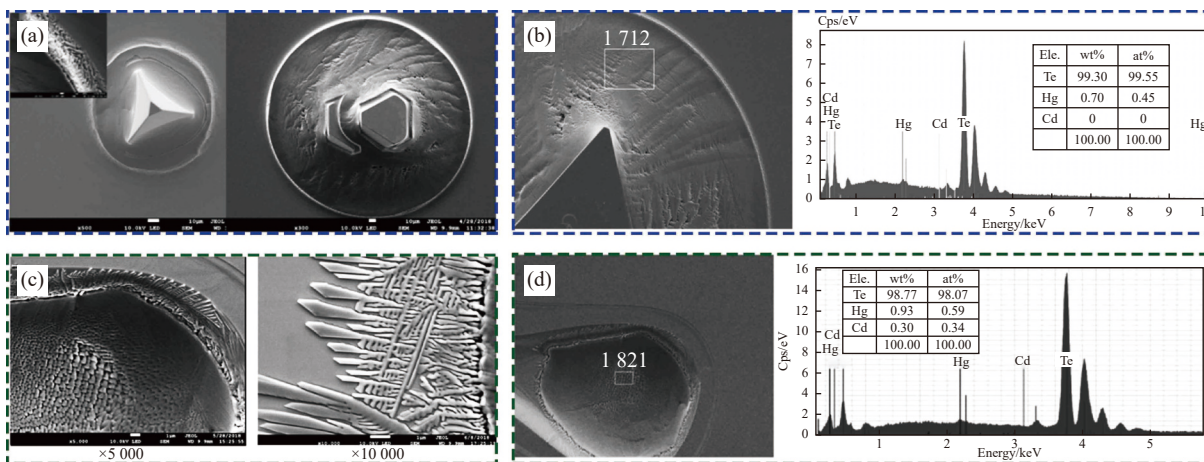


图 11 两种表面结晶类缺陷 SEM 形貌图 (a)、(c) 及缺陷位置的成分分析 (b)、(d)^[62]

Fig.11 SEM images (a), (c) and composition (b), (d) of two crystalline defects^[62]

4 生长台阶

表面台阶是液相外延碲镉汞薄膜的一种典型表面形貌,如图 12^[65]所示,该缺陷以梯田状形貌重复出现。严重的台阶状形貌会造成器件相应均匀性下降,影响探测器性能的提升,尤其是对于未来需要重点发

展的 4 k×4 k、8 k×8 k 等大规模探测器。

其原因主要同衬底的晶相偏离 [111] 方向有关,当晶相偏离角度超过理想值范围时,液相外延过程中将出现密集的台阶状生长^[57,66]。当 CZT 衬底的晶相偏离 [111] 方向的角度小于 0.2°时,液相外延薄膜表

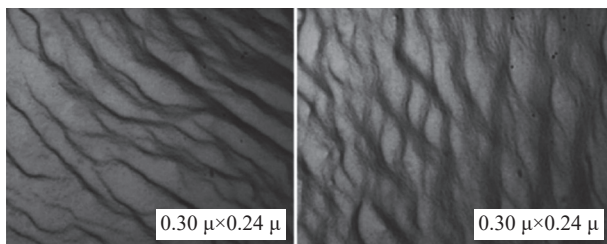


图 12 MCT 表面生长台阶的光学形貌图^[65]

Fig.12 Optical morphologies of terracing patterns on the surface of MCT^[65]

面较平整^[66]。Li 等^[67-68]也指出,对于 CdTe 衬底垂直浸渍生长 MCT 薄膜的工艺,衬底偏离 [111] 方向的角度存在一个临界取向,当偏角在 1.2°~2° 区间时,液相外延薄膜的质量较高。根据以往的研究结果,随着偏角的增大,台阶状生长的程度会先增加后减小,当超过临界值时,台阶状生长的程度反而减小,出现该现象主要归因于较大偏角使台阶变宽,以至于薄膜面内的台阶数量减少^[65]。但衬底偏角过大可能会导致其他缺陷的生成或增加^[69]。Yang 等^[69]研究指出,对于水平推舟式液相外延薄膜,当 CZT 衬底的偏角大于 0.2° 时,台阶状形貌开始出现;其次,当偏角超过 1.4° 时,台阶状生长的程度降低,整体表面形貌同偏角低于 0.2° 时相近,然而会出现大量尺寸大于 30 μm 的缺陷,降低薄膜的表面质量。因此,综合以上文献报道的结果,为了生长出无台阶的液相外延薄膜,可以将衬底的偏角控制到 0.2° 以内或者大于临界值;不过为了同时兼顾薄膜的整体表面质量,降低缺陷密度,将偏角控制到 0.2° 以内是一个较为理想的方案。

当然,影响液相外延薄膜台阶生长的因素可能并非只有衬底晶相偏角。PARKER 等^[70]研究了衬底回融过程、晶相偏离、衬底支架设计、搅拌速率、温度梯度和生长速率对垂直浸渍式液相外延薄膜台阶生长的影响,他们发现,除了晶相偏离,其他因素也会对台阶的形貌产生影响。例如,如果外延前的衬底回融过程将使薄膜表面变得粗糙,薄膜的台阶状生长过程可能受到影响;温度梯度增加会促使速率梯度的增加,从而可能导致台阶状生长;在较低的生长速率下,由于组分过冷容易产生台阶,但在较高的生长速率下,选择性吸附得到抑制,减小了组分过冷,因此可能更不容易出现台阶状生长。总之,除了衬底晶相偏角,外延生长工艺参数也可能对薄膜台阶状生长产生

影响。为了有效抑制台阶状生长,降低衬底偏角的同时需要优化降温速率、石墨舟纵向温场等外延工艺参数。在具体的生产和科研中,需要细致研究这些参数对薄膜台阶状形貌的综合影响,获得最优条件,有效抑制台阶状生长。

5 生长波纹

MCT 薄膜表面波纹的典型形貌特征如图 13(a) 和 (b) 所示^[71],薄膜表面呈现出较大的宏观起伏,会对平整度产生影响。薄膜表面出现宏观波纹生长主要起源于生长母液中熔体的对流。一方面,在生长之前衬底与母液接触时,如果母液处于未饱和状态,也就是温度高于液相线,衬底会发生回融,衬底材料补充到熔体中造成不稳定的密度梯度,从而引发熔体对流;衬底回融过程本身对液相外延生长具有积极的意义,能够清除表面污染以及提高衬底的润湿性,但是该过程难以进行有效控制,容易因熔体对流而在衬底表面形成波纹,该波纹能够在外延生长过程中延伸到薄膜表面^[72]。另一方面,在外延生长过程中,如果熔体内存在横向的温度梯度,有可能会引起对流,从而导致组分的分布不均匀,造成表面波纹状生长^[66]。

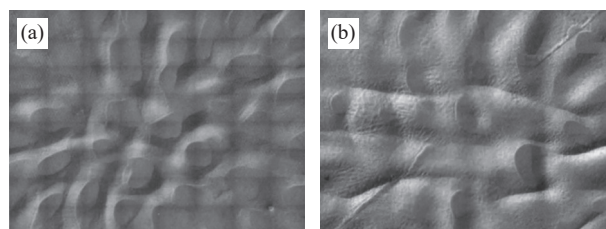


图 13 MCT 表面波纹的光学形貌 (a)、(b)^[71]

Fig.13 Optical morphologies of surface ripple for MCT films (a), (b)^[71]

消除薄膜表面波纹的具体方法可分为两种:(1) 调节生长参数消除^[12, 66]; (2) 后续表面处理去除^[71, 73]。对于后续的表面处理工艺,可进行机械抛光和化学抛光等方法,从而去除表面的起伏波纹,但该过程也会随之引入表面损伤层,对探测器性能造成影响。因此,相比之下,通过调节生长参数消除是比较理想的方案。外延生长前复杂的衬底回融过程以及生长过程中的石墨舟温场分布、降温速率、失汞率、母液的形状和厚度等会对外延薄膜的波纹生长产生影响^[12, 66]。因此可通过优化石墨舟结构(具体为提高滑块和舟架之间的相互配合度)以及根据所设计的薄膜厚度研究

最优降温速率、过冷度以及失汞率等实现整个生长过程中的温场均匀以及母液组份均匀,从而有效抑制表面波纹的产生。

6 结 论

通过实现大尺寸碲镉汞晶体生长技术的突破以及大尺寸 MCT 薄膜缺陷抑制技术攻关, LPE 基 MCT 薄膜将是发展 2 k×2 k、4 k×4 k、8 k×8 k 等大规模探测器的首选材料;同时高质量 LPE 基 MCT 薄膜的制备将为高性能 HOT 器件以及长波、甚长波器件的研制提供基础技术支持。这些高性能探测器同时是国内未来几年急需快速重要方向。

缺陷控制是制备高质量 MCT 薄膜最主要的难点之一。为了加深对液相外延碲镉汞薄膜缺陷的认识,文中根据目前的文献报道综述了不同类型缺陷的形成机理以及相应的消除方法,具体总结的缺陷类型包括:点缺陷(主元素点缺陷和杂质点缺陷)、位错类缺陷(失配位错和穿越位错)、表面缺陷(孔洞、凸点、结晶)、生长台阶以及生长波纹。通过总结发现:(1)主元素点缺陷主要以双电离化的汞空位为主,通过调节退火条件可以精确控制汞空位的浓度,进而控制材料的电学参数,同时为了降低杂质点缺陷,需要减少各工艺过程中的杂质引入;(2)位错类缺陷主要和衬底有关,通过选择生长温度下同 MCT 晶格匹配的 CZT 衬底可以减小失配位错造成的晶体质量下降,而通过衬底生长工艺优化降低位错密度可以减小穿越位错引起的探测器性能下降;(3)孔洞类缺陷主要和衬底的质量有关,需要减少衬底的沉积相尺寸和数量以及表面杂质引入;(4)凸点类缺陷主要和生长界面的衬底颗粒以及生长过程中的沉淀相析出等有关,需要优化衬底质量,减少崩边,同时优化外延生长工艺,提高母液均匀性;(5)结晶类缺陷主要和外延生长过程有关,需要优化外延生长工艺,提高母液组份均匀性;(6)衬底的晶相偏离是导致台阶生长的主要原因,需要将偏角控制到 0.2° 以内,然而衬底回融过程、外延温场等生长参数也可能对台阶生长产生影响,需要进行综合考量和控制;(7)表面波纹的生长主要和熔体的对流有关,需要对石墨舟温场、过冷度、生长速率以及衬底回融过程等外延生长参数进行综合优化,提高对整个工艺过程的控制能力。

参 考 文 献:

- [1] Santailier Jean-Louis, Gout Erik, Journot Timotée, et al. From 5" CdZnTe ingots to high quality (111) CdZnTe substrates for SWIR 2 K2 15 μm pitch infrared focal plane arrays manufacturing [C]//Proceedings of SPIE, 2020, 11407: 114070G.
- [2] Hansen G L, Schmit J L, Casselman T N. Energy-gap versus alloy composition and temperature in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(10): 7099-7101.
- [3] Cai Yi. Review and prospect of HgCdTe detectors (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(1): 20210988. (in Chinese)
- [4] Bürsing Helge, Ebert Reinhard, Huckridge David A, et al. Next decade in infrared detectors [C]//Proceedings of SPIE, 2017, 10433: 104330L.
- [5] Broutl T, Kerlain A, Destefanis V, et al. Controlled dislocations injection in N/P $Hg_{1-x}Cd_xTe$ photodiodes by indentations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(10): 6108-6112.
- [6] Song Linwei, Wu Jun, Kong Jincheng, et al. Thermal erosion effect to CZT substrate surface during LPE growth of HgCdTe process [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2018, 37(1): 92-97. (in Chinese)
- [7] Bratt P, Johnson S, Rhiger D, et al. Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems [C]//Proceedings of SPIE, 2009, 7298: 72982U.
- [8] Parodos T, Fitzgerald E A, Caster A, et al. Effect of dislocations on VLWIR HgCdTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(8): 1068-1076.
- [9] Eich D, Schirmacher W, Hanna S, et al. Progress of MCT detector technology at AIM towards smaller pitch and lower dark current [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(9): 5448-5457.
- [10] Sun Quanzhi, Sun Ruiyun, Wei Yanfen, et al. Batch production technology of 50 mm×50 mm HgCdTe LPE materials with high performance [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2017, 36(1): 49-53, 59. (in Chinese)
- [11] Tian Zhen, Xiao Xin, Song Shufang, et al. Low-dark current HOT infrared focal plane arrays using MCT technology [J]. *Laser & Infrared*, 2019, 49(7): 861-865.
- [12] Lu Jun, Li Dongsheng, Wu Jun, et al. Influence of supercooling on the thickness uniformity of HgCdTe film grown by LPE [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2019, 38(2): 165-170. (in Chinese)
- [13] Li Lihua, Xiong Bojun, Yang Chaowei, et al. Research on p-on-n LWIR and VLWIR HgCdTe infrared focal plane detectors

- technology [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2022, 41(3): 534-539. (in Chinese)
- [14] Gong Xiaodan, Li Hongfu, Yang Chaowei, et al. Study on large-area array SW HgCdTe infrared focal plane device [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(9): 20220079. (in Chinese)
- [15] Yang Jianrong. Physics and Technology of HgCdTe Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012. (in Chinese)
- [16] Izhnin I I, Denisov I A, Smirnova N A, et al. Ion milling-assisted study of defect structure of HgCdTe films grown by liquid phase epitaxy [J]. *Opto-Electronics Review*, 2010, 18(3): 328-331.
- [17] Jones C E, James K, Merz J, et al. Status of point defects in HgCdTe [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1985, 3(1): 131-137.
- [18] Vydyanath H R. Lattice defects in semiconducting $Hg_{1-x}Cd_xTe$ alloys: I. Defect structure of undoped and copper doped [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(12): 2609-2619.
- [19] Chern S S, Vydyanath H R, Kroger F A. Defect structure of CdTe-hall data [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, 14(1): 33-43.
- [20] Berding M A, Vanschilfgaarde M, Sher A. First-principles calculation of native defect densities in $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(3): 1519-1534.
- [21] Berding M A, Vanschilfgaarde M, Paxton A T, et al. Defects in ZnTe, CdTe, and HgTe: Total energy calculations [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1990, 8(2): 1103-1107.
- [22] Ciani Anthony J, Ogut Serdar, Batra Inder P. Concentrations of native and gold defects in HgCdTe from first principles calculations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(6): 737-741.
- [23] Fitzpatrick B J, Werkhoven C J, Mcgee T F, et al. Spectroscopic studies of ZnSe grown by liquid-phase epitaxy [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1981, 28(4): 440-444.
- [24] Berding M A, Sher A, Van Schilfgaarde M. Lithium, sodium, and copper in $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ and CdTe-based substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(6): 573-578.
- [25] Sharma R K, Gopal V, Saxena R S, et al. On the role of dislocations in influencing the electrical properties of HgCdTe photodiodes [C]//Proceedings of SPIE, 2011, 8012: 80123A.
- [26] Jowikowski K, Rogalski A. Effect of dislocations on performance of LWIR HgCdTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 736-741.
- [27] Johnson S M, Rhiger D R, Rosbeck J P, et al. Effect of dislocations on the electrical and optical properties of long wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, 10(4): 1499-1506.
- [28] Yamamoto T, Miyamoto Y, Tanikawa K. Minority-carrier lifetime in the region close to the interface between the anodic oxide and CdHgTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 72(1-2): 270-274.
- [29] Shin S H, Arias J M, Edwall D D, et al. Dislocation reduction in HgCdTe on GaAs and Si [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, 10(4): 1492-1498.
- [30] Gopal V, Gupta S. Modeling of the zero-bias resistance-area product of long wavelength infrared HgCdTe-on-Si diodes fabricated from molecular beam epitaxy-grown epitaxial layers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(10): 1280-1286.
- [31] Gopal V, Gupta S. A study of dislocation contribution from the temperature dependence of zero-bias resistance-area product of long-wavelength n-on-p mercury cadmium telluride diodes [J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2006, 203(2): 397-403.
- [32] Cohensolal G, Bailly F, Barbe M. Critical thickness in heteroepitaxial growth of zinc-blende semiconductor compounds [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1994, 138(1-4): 68-74.
- [33] Bonchuk O Yu, Savytsky H V, Swiatek Z, et al. TEM studies of structural defects in HgTe/HgCdTe quantum wells [J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10(8): 2867-2871.
- [34] Jiao Cuiling, Zhao Shouren, Chen Xinqiang, et al. Relationship between lattice mismatching and X ray topography of HgCdTe/CdZnTe [J]. *Laser & Infrared*, 2007, 37: 910-914. (in Chinese)
- [35] Tobin S P, Smith F T J, Norton P W, et al. The relationship between lattice mtching and crosshatch in liquid phase epitaxy HgCdTe on CdZnTe substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24(9): 1189-1199.
- [36] Cathignol A, Brellier D, Gout E, et al. From CdZnTe bulk growth to HgCdTe infra-red detectors: mastering the chain for high-performance and reliable imaging [C]//Proceedings of SPIE, 2018, 10624: 106240W.
- [37] Skauli T, Haakenaasen R, Colin T. Thermal expansion behaviour of CdHgTe epitaxial layers on CdZnTe substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241(1-2): 39-44.
- [38] Bagot D, Granger R, Rolland S. Thermal-expansion coefficient and bond strength in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ and $Hg_{1-x}Zn_xTe$ [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 1993, 177(2): 295-308.
- [39] Collins J G, White G K, Birch J A, et al. Thermal-expansion of ZnTe and HgTe and heat-capacity of HgTe at low-temperature

- [J]. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1980, 13(9): 1649-1656.
- [40] Smith Gregory C, Tobin Sheldon S, Fullmer Elise M. Elderly mothers caring at home for offspring with mental retardation: A model of permanency planning [J]. *American Journal on Mental Retardation*, 1995, 99(5): 487-499.
- [41] Smith T F, White G K. Low-temperature thermal-expansion and gruneisen parameters of some tetrahedrally bonded solids [J]. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1975, 8(13): 2031-2042.
- [42] Williams M G, Tomlinson R D, Hampshire M J. X-ray determination of lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in temperature range 20-420 °C [J]. *Solid State Communications*, 1969, 7(24): 1831-1834.
- [43] Holland H J, Beck K. Thermal expansion of zinc telluride from 0° to 460°C [J]. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1968, 39(7): 3498-3499.
- [44] Gergaud P, Jonchere A, Amstatt B, et al. X-ray diffraction investigation of thermoelastic properties of HgCdTe/CdZnTe structures [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(10): 2694-2699.
- [45] Skauli T, Colin T, Sjolie R, et al. Misfit relaxation behavior in CdHgTe layers grown by molecular beam epitaxy on CdZnTe substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 687-690.
- [46] Sun Quanzhi, Wei Yanfeng, Zhang Juan, et al. Effect of lattice mismatch on HgCdTe LPE film surface morphology [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(9): 4674-4679.
- [47] Fourreau Y, Pantzas K, Patriarche G, et al. Nondestructive characterization of residual threading dislocation density in HgCdTe layers grown on CdZnTe by liquid-phase epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(9): 4518-4523.
- [48] Lamarre P, Fulk C, D'orsogna D, et al. Characterization of dislocations in HgCdTe heteroepitaxial layers using a new substrate removal technique [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(8): 1746-1754.
- [49] Walsh D T, Ray M. Gp-II-VI radiation detector for simultaneous visible and IR detection: USA, US5567975-A[P]. 1996-10-22.
- [50] Sheng F F, Cui X P, Sun S W, et al. Etch pits of precipitates in CdZnTe crystals on (111) B surface [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 354(1): 76-80.
- [51] Sheng Fengfeng, Zhou Changhe, Sun Shiwen, et al. Influences of Te-Rich and Cd-Rich precipitates of CdZnTe substrates on the surface defects of HgCdTe liquid-phase epitaxy materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(5): 1397-1402.
- [52] Zhao Shouren, Lu Xiulai, Wei Yanfeng, et al. Corrosive agent and corrosion method for II-VI family semiconductor material dislocation display: China, CN101220477[P]. 2008-07-16. (in Chinese)
- [53] Xu Chao, Sheng Fengfeng, Yang Jianrong. Annealing of CdZnTe materials to reduce inclusion defects [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 451: 126-131.
- [54] Korovyanko O, Shcherbak L, Nakonechnyi I, et al. Selective etching reveals the migration and evolution of dislocations in annealed Cd_{1-x}Zn_xTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 475: 26-32.
- [55] Wijewarnasuriya P S, Zandian M, Young D B, et al. Microscopic defects on MBE grown LWIR Hg_{1-x}Cd_xTe material and their impact on device performance [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28(6): 649-653.
- [56] Fu Xiangliang, Wang Weiqiang, Wei Qingzhu, et al. Surface defects induced by impurities in MBE-grown HgCdTe [C]// Proceedings of SPIE, 2007, 6835: 68351U.
- [57] Bauser E. Development of depressions and voids during LPE growth of GaAs [J]. *Applied Physics*, 1978, 15(3): 243-252.
- [58] Zhand Yang, Wu Jun, Mu Sheng, et al. Surface defects of liquid phase epitaxial growth of HgCdTe film induced by Te-rich precipitates in CdZnTe substrates [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2018, 37(6): 728-733. (in Chinese)
- [59] Schaaake H F, Tregilgas J H. Precipitation of tellurium in (Hg, Cd)Te alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1983, 12(6): 931-945.
- [60] Williams D J, Vere A W. Tellurium precipitation in bulk-grown Cd_xHg_{1-x}Te [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1986, 4(4): 2184-2189.
- [61] Cole S, Carey G P, Silberman J A, et al. Surface and bulk structural defects in Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1985, 3(1): 206-211.
- [62] Yang Haiyan, Hou Xiaomin, Hu Shangzheng, et al. Analysis of crystalline defects on the surface of HgCdTe films by liquid phase epitaxy [J]. *Infrared*, 2019, 40(7): 12-17. (in Chinese)
- [63] Wei Yanfeng, Xu Qingqing, Chen Xiaojing, et al. Control of surface defects in HgCdTe film grown by liquid phase epitaxy [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2009, 28(4): 246-248. (in Chinese)
- [64] Liu Ming, Zhou Liqing. Analysis of the main defects and its' origin on HgCdTe film grown by LPE [J]. *Laser & Infrared*, 2009, 39(3): 280-284. (in Chinese)

- [65] Radhakrishnan J K, Sitharaman S, Gupta S C. Surface morphology of $\text{Hg}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Te}$ epilayers grown by LPE using horizontal slider [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 207(4): 33-39.
- [66] Wei Yanfeng, Chen Xinqiang, Cao Wumei. Growth and defects characterization of HgCdTe film grown by LPE method [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(3): 294-296. (in Chinese)
- [67] Li Biao, Chu J H, Zhu J Q, et al. Morphology investigation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ liquid phase epitaxial films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 163(4): 348-352.
- [68] Li Biao, Zhang Xiaoping, Zhu Jiqian, et al. Crystallinity improvement of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ films grown by a liquid-phase epitaxial technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 184: 1242-1246.
- [69] Yang Jianrong, Wang Shanli, Chen Xinqiang, et al. Comparison of surface morphologies of HgCdTe films grown by MBE and LPE [C]//Proceedings of SPIE, 2000, 4086: 100-103.
- [70] Parker S G, Weirauch D F, Chandra D. Terracing in HgCdTe LPE films grown from Te solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, 86(1-4): 173-182.
- [71] Yang Haiyan, Hu Shangzheng, Guo Mingzhu. Influence of surface state of CdZnTe substrate on the surface fluctuation of HgCdTe film [J]. *Laser & Infrared*, 2017, 47(6): 745-749. (in Chinese)
- [72] Denisov I A, Mazhorova O S, Popov Y P, et al. Numerical modelling for convection in growth/dissolution of solid solution $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ by liquid-phase epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 269(2-4): 284-291.
- [73] Li Chunling, He Tiesheng, Hou Xiaomin, et al. Surface-flattening method research of compound semiconductor HgCdTe material [J]. *Laser & Infrared*, 2012, 42(7): 778-780. (in Chinese)

Review of defects of HgCdTe films grown by LPE

Qi Wenbin, Cong Shuren*, Song Linwei, Li Pei, Jiang Xianyan,
Yu Jianyun, Ning Zhuo, Deng Wenbin, Kong Jincheng

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract:

Significance The II-VI semiconductor material $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) is widely used in the manufacture of infrared detectors due to its excellent infrared photoelectric properties at low temperatures. Liquid phase epitaxy (LPE) method is one of the most important techniques for the preparation of MCT materials because of its low cost and excellent process stability. However, due to the properties of MCT materials and the specific preparation technology, various defects will inevitably occur in the process of LPE growth, thus reducing the performance of infrared detectors. Therefore, it is necessary to study the types and causes of defects in detail and develop corresponding inhibition measures, so as to improve the growth technology of LPE and develop high-performance infrared detectors.

Progress According to the literature reports, the defects of MCT films grown by LPE method mainly include point defects, dislocation, surface defects, growth ripples and terracing. Point defects mainly include Hg vacancy and anti-site defect of Te (Te_{Hg}), and the defect concentration is closely related to mercury pressure and temperature (Fig.1), which can be effectively controlled by selecting appropriate annealing conditions.

Dislocation defects mainly include mismatched dislocation and threading dislocation. Due to the lattice mismatch between substrate material and epitaxial material, i.e. lattice constants are not equal, the epitaxial layer will be grown under strain conditions, resulting in the generation of mismatches. Mismatch dislocations appear on the surface of the film in the form of Crosshatch and Mosaic (maximum mismatch) (Fig.4). At the same time, the surface roughness of the film will increase (Fig.6). By adjusting Zn components of substrate, a good lattice match

between substrate and film can be achieved to improve the quality of film. The threading dislocations extend from the substrate and are formed during the substrate growth process, which is mainly related to the impurities in the melt, the properties of the crucible wall and the stoichiometric deviation of the melt components, and often occurs around the precipitations. This type of dislocation can be effectively controlled by optimizing substrate growth process and designing subsequent appropriate annealing process.

Surface defects mainly include crater defects, hill-like defects and surface crystalline defects, etc. The crater defects are mainly related to the quality of the substrate, so it is necessary to reduce the size and density of the precipitations of the substrate and avoid the introduction of surface impurities (Fig.9). The hill-like defects are mainly related to substrate debris at the growth interface and the precipitation generated in the growth process (Fig.10), so it is necessary to optimize the quality of substrate, reduce edge breakage, and improve the uniformity of mother liquor. The surface crystalline defects are mainly related to the epitaxial growth process (Fig.11), so it is necessary to optimize the epitaxial growth process and improve the composition uniformity of mother liquor. The crystal direction deviation of substrate is the main cause of terracing defects, and the deviation angle should be controlled within 0.2° (Fig.12). However, the melt back process of substrate, epitaxial temperature field and other growth parameters may also affect the generation of terracing defects. The growth of surface ripple is mainly related to the convection of melt, so it is necessary to comprehensively optimize the epitaxial growth parameters including temperature field, undercooling degree during growth, growth rate and the melting process of substrate (Fig.13).

Conclusions and Prospects In order to increase the understanding of defects in MCT films grown by LPE and provide guidance for mass production, the characteristics, formation mechanism and elimination methods of the defects were summarized based on the reported literatures. The formation mechanism and elimination methods of various defects were discussed and evaluated, which was expected to improve the quality of the MCT films grown by liquid-phase epitaxy, and provide technical support for manufacturing high-performance MCT detectors.

Key words: mercury cadmium telluride; liquid-phase epitaxy; formation mechanism of defects; defects elimination methods

Funding projects: National Key Research and Development Program of China (SQ2020YFB200190)