

文章编号: 1672-8785(2021)10-0009-07

# 分子束外延 HgCdTe/CdZnTe(211)B 表面缺陷研究

王 丹 高 达 李 震 刘 铭

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘 要:** HgCdTe 材料的表面缺陷是造成探测器性能下降的主要原因之一。采用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)研究了碲锌镉(CdZnTe)基 HgCdTe 外延层的表面缺陷。通过分析不同类型缺陷形成的原因, 确定缺陷起源于 HgCdTe 材料生长过程。缺陷的形状与生长条件关系密切。凹坑及火山口状缺陷与 Hg 缺乏/稍高生长温度、分子束源坍塌中材料形状变化造成的不稳定束流有关。金刚石状缺陷和火山口状/金刚石状复合缺陷的产生与 Hg/Te 高束流比、低生长温度相关。在 5 cm×5 cm 大小的 CdZnTe(211)B 衬底表面上生长出了组分为 0.216、厚度约为 6.06~7 μm 的高质量 HgCdTe 外延层。同时还建立了缺陷类型与 HgCdTe 薄膜生长工艺的关系。该研究对于制备高质量 HgCdTe/CdZnTe 外延层具有参考意义。

**关键词:** 分子束外延; HgCdTe; CdZnTe; 缺陷

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.10.002

## Study on Surface Defect of HgCdTe/CdZnTe (211)B by MBE

WANG Dan, GAO Da, LI Zhen, LIU Min

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

**Abstract:** The surface defects of HgCdTe material are one of the main reasons for the performance degradation of the detector. Focused ion beam (FIB), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) were used to study the surface defects of the CdZnTe-based HgCdTe epitaxial layer. By analyzing the reasons for the formation of different types of defects, it was determined that the defects originate from the growth process of HgCdTe material. The shape of the defect is closely related to the growth conditions. The microvoid and the volcano-shaped defects are found to be correlated to the Hg deficiency or higher growth temperature. Moreover, the collapse of the material in the molecular beam epitaxy (MBE) effusion cells may cause the instability of the beam flux, which could also contribute to the formation of the above-mentioned defects. Diamond-like defects and diamond-volcano compound defects are related to higher Hg/Te ratio and lower growth temperature. A high-quality HgCdTe epitaxial layer with a composition of 0.216 and a

收稿日期: 2021-06-13

作者简介: 王丹(1994-), 女, 河南商丘人, 硕士, 主要从事红外材料分子束外延技术研究。

E-mail: wd2320900729@126.com

thickness of 6.06–7  $\mu\text{m}$  was grown on the surface of a 5 cm $\times$ 5 cm CdZnTe (211)B substrate. At the same time, the relationship between the types of defects and the growth process of HgCdTe thin films was established. The research results have reference significance for the preparation of high-quality HgCdTe/CdZnTe epitaxial layers.

**Key words:** molecular beam epitaxy; HgCdTe; CdZnTe; defect

## 0 引言

红外探测技术发展历史悠久, 应用领域十分广泛。Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 具有优异的光学和电学性能。通过调整材料组分  $x$ , 其带隙可在 0~1.6 eV 范围内调控。HgCdTe 的有效质量小、电子迁移率高, 能够达到 80% 左右的极高量子效率, 因此是应用最广泛、最重要的红外探测器材料<sup>[1]</sup>。

CdZnTe 与 HgCdTe 具有相同的晶体结构, 且可通过调整 Zn 组分实现两者晶格上的完全匹配, 所以 CdZnTe 被优先选作 HgCdTe 外延衬底<sup>[2]</sup>。随着 HgCdTe 红外焦平面技术的进步, 所用的材料制备技术进入了第三发展阶段。大面积 HgCdTe 外延技术是其中一个重要发展方向, 可满足超大规模 HgCdTe 红外焦平面器件的开发需求。大面积衬底结合分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)的方法促进了这项技术的发展<sup>[3]</sup>。

MBE 法可以精确控制 HgCdTe 的生长温度和组分, 同时还可以原位监控材料的生长过程。这对获得高质量 HgCdTe 材料至关重要。虽然用 MBE 法生长的外延 HgCdTe 材料的质量得到显著提高, 且许多限制器件性能的障碍也已被克服, 但 MBE 对生长工艺十分敏感, 外延生长的 HgCdTe 材料极易产生缺陷。这些缺陷会对探测器像元产生影响, 比如造成暗电流增加、像素短路等。缺陷成为探测器性能下降的主要原因之一<sup>[4]</sup>。缺陷的产生主要与生长高质量 HgCdTe 所用的窄温度窗口以及束流的精确控制程度有关。对于 MBE 工艺, 衬底表面的任何缺陷都将延伸到外延材料中。有文献报道了衬底与外延层边界处产生的缺陷类型<sup>[5]</sup>。通过表征和识别这些缺陷产生的根本原

因来进一步地减少缺陷, 是生产高质量红外探测器的关键。

本文主要研究大尺寸 CdZnTe (211)B 衬底上生长的 HgCdTe 外延层表面缺陷的类型及形成机制。通过分析不同类型缺陷的形成原因, 确定缺陷的来源并尝试减少和消除缺陷; 特别是明确缺陷与生长条件之间的关系, 以优化生长参数, 从而获得稳定的、可重复的高质量 HgCdTe 外延层制备技术。

## 1 实验步骤

利用 DCA 分子束外延生长系统在 5 cm $\times$ 5 cm 大小的 CdZnTe (211)B 衬底表面上生长 HgCdTe 外延层。该系统配有 CdTe 源、Te 源和阀控 Hg 源。衬底采用无钢固定方式。生长之前, 对 CdZnTe 衬底进行表面预处理。先用加热的三氯乙烯浸泡或者用丙酮和乙醇漂洗, 再用溴甲醇溶液腐蚀 30 s; 甲醇漂洗后, 利用去离子水冲洗去除残留的甲醇等有机物, 并用氮气吹干。然后装片至 Load Lock 系统进行烘烤, 去除水蒸气等。进入生长腔室后, 利用高温热处理去除富 Te 层及氧化层, 开始 HgCdTe 外延生长。采用发射式高能电子衍射仪和红外高温计原位监控生长过程。

使用 FIB 处理 HgCdTe 表面宏观缺陷, 获得平整清晰的横截面。利用 SEM 观测 HgCdTe 外延层表面宏观缺陷及其横截面形貌, 并用 EDX 测定元素种类及比例。

## 2 结果与讨论

图 1 为 HgCdTe 外延层平面的 SEM 图 (HgCdTe 的生长温度在最佳温度窗口范围内)。从样品表面观察到三种形貌的宏观缺陷。图 1(a)所示为尺寸在 8  $\mu\text{m}$  左右的凹坑: 缺陷形状不规则, 边缘处较光滑, 内部有许多细小

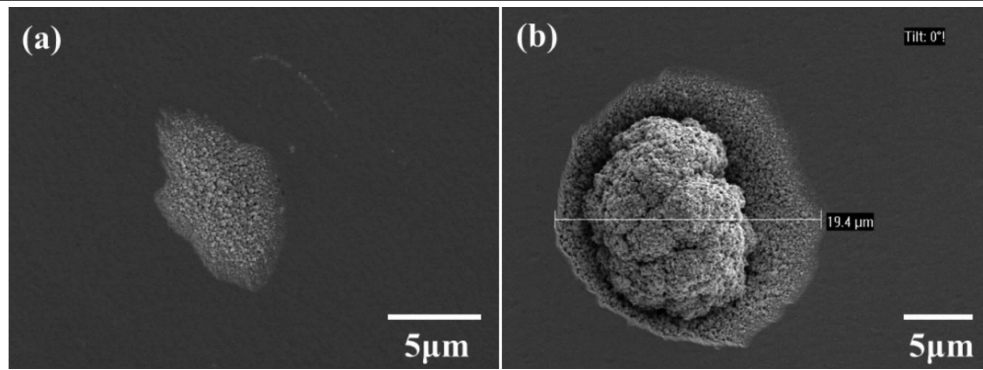


图 1 HgCdTe 外延层平面的 SEM 图: (a)凹坑状缺陷; (b)火山口状缺陷

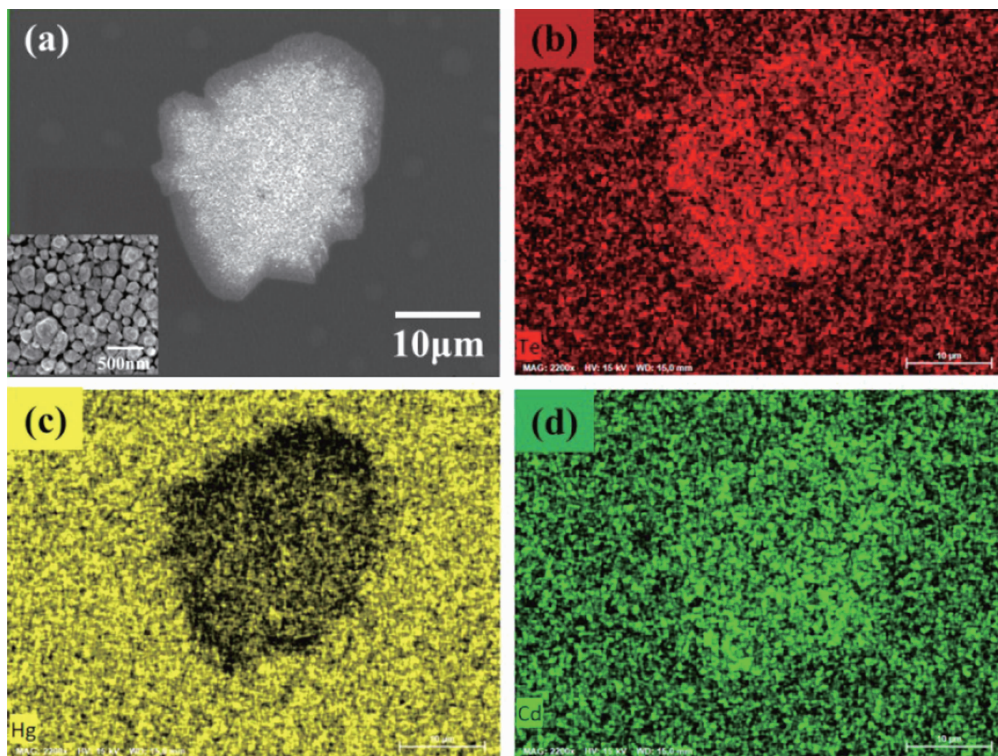


图 2 凹坑状缺陷的 SEM 及 EDX 图

颗粒。除此之外, 在外延层表面上还存在少量图 1(b)所示的缺陷类型: 缺陷尺寸约为  $19.4 \mu\text{m}$ , 中心部位为凸出的核, 火山口核心与边缘处的形貌类似, 均由多晶材料组成。

图 1(a)中的凹坑状缺陷是用 MBE 法生长 HgCdTe 时观察到的一种主要结构缺陷。它被认为是由 Hg 缺乏引起的。当 Hg/Te 束流比稍低或生长温度稍高时, 其发生的频率增加。当减少 Hg 束流时, 材料表面缺陷的尺寸范围从  $8 \mu\text{m}$  增至  $30 \mu\text{m}$  (见图 2(a))。随着缺陷尺寸的增大, 其形貌并没有发生太大变化。利用高倍 SEM 表征凹坑内形貌时发现, 坑内由多

晶材料组成, 如图 2(a)左下角所示。进一步利用 EDX 能谱表征材料表面缺陷的成分, 得到图 2(b)~图 2(d)所示的 EDX 面扫结果。从中可明显看出, 缺陷区域内 Hg 严重缺乏, 与先前的报道结果一致<sup>[6]</sup>。Aoki T 等人研究认为, 在 Hg 缺乏的生长条件下, Te 成核和优先生长是 HgCdTe 外延层中观察到的表面坑缺陷的主要原因。当生长温度略高时, 热力学上元素 Te 优先成核形成晶体, 打破了晶体沿  $\langle 211 \rangle$  晶向生长的规律<sup>[7]</sup>。由于 Hg 缺乏, Te 继续沿着无序晶面成核生长。即使后续 Hg 恢复到正常状态, 也不能阻止多晶颗粒的形成。



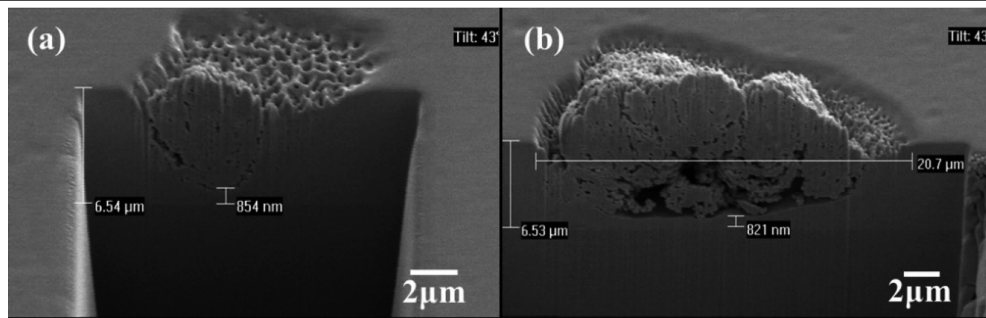


图3 火山口状缺陷 FIB 横截面的 SEM 图

前面已对从缺 Hg 条件下生长的 HgCdTe 外延层表面观察到的火山口状缺陷的具体特征进行了描述。此类缺陷先前已被发现。研究认为由于使用劣质的去离子水冲洗衬底,在材料生长过程中未能将有机杂质全部去除,导致缺陷的形成。因此可通过仔细清洁衬底来防止此类缺陷的形成<sup>[8]</sup>。但是通过我们的实验结果发现,使用良好衬底时此类缺陷仍然存在于 HgCdTe 外延层表面。利用 FIB 结合 SEM 的方法获得了该类缺陷横截面的 SEM 显微图像(见图 3)。从中可明显看出,缺陷并不起源于衬底/外延层界面处,而是在 HgCdTe 材料生长过程中产生的。从图 3(a)中可以看出,距离外延层/衬底界面约 854 nm 处为凹坑缺陷小丘的起源。核心沿此空隙持续生长,逐渐偏离 $\langle 211 \rangle$ 晶向,向外拓展。到达外延层顶部时,由核心处向边缘过渡,导致多晶颗粒堆积。由此可知,该缺陷是由工艺过程中的束流变化造成的。与图 3(a)中小丘的位置和大小相比,图 3(b)中产生的多晶核位于缺陷的中心位置,且尺寸较大。通过观察横截面的显微图像可知,当 HgCdTe 生长到约 821 nm 厚时,突然产生 10  $\mu\text{m}$  左右的大缺陷。与前面描述的凹坑小丘的缓慢形核不同,此处空隙的直径较大,很可能是生长过程中由束流产生的外延层表面的较大团簇。在 HgCdTe 生长过程中,由于原材料的持续使用,形状发生变化,导致束流不稳定,从而产生此类缺陷。缺陷随 HgCdTe 生长而增大至 20.7  $\mu\text{m}$  左右。靠近外延层表面的多晶堆积与前面描述的缺陷生成原因一致。

在 HgCdTe 外延层表面上发现了图 4(d)

~图 4(f)所示类型的缺陷。其中,图 4(d)显示了一个大小约为 400 nm 的金刚石状缺陷。该缺陷形状规则,侧壁光滑,尾部为一个等腰三角形,指向 $\langle 001 \rangle$ 方向。沿着中心轴的顶端有一个深孔洞,顶部位置高于周围正常区域的 HgCdTe 平面。在同一样品表面上还观察到图 4(e)所示的缺陷(大小约为 1.5  $\mu\text{m}$ )。可以明显看出,该缺陷由许多图 4(d)中的微小缺陷组合而成。每个微孔均由侧壁和深孔洞组成,其大小并没有差别。因此认为此类缺陷是由金刚石状缺陷演变而来。图 4(f)所示的缺陷与前两者稍有区别,它由火山口状和金刚石状的缺陷组合形成,其尺寸在 2  $\mu\text{m}$  左右。与缺 Hg 引起的火山口状缺陷相比,此缺陷的尺寸较小,边缘没有布满多晶颗粒(由光滑的侧壁组成),且靠近金刚石状缺陷尾部。对缺陷的成分进行了表征(结果见图 5)。EDX 面扫结果显示,缺陷表面由 HgCdTe 组成,没有发现其他杂质元素。图 5(b)为图 5(a)中黄色方框区域的 EDX 能谱图。由图可知,缺陷表面的 Hg 成分较高, Hg:Cd:Te = 4:1:5, 化学计量比与设计值的偏差较大。从上述分析结果可知,三种形貌的缺陷可能是由稍微富 Hg 的条件或者生长温度偏低造成的。

接着进一步验证缺陷的起源。图 6 为经 FIB 处理获得的缺陷横截面的 SEM 图。图 6(a)为沿金刚石状缺陷尾部对称三角形的中轴线穿过深孔刻蚀后获得的横截面的 SEM 显微图像。从图中可以看出,缺陷源于距离 HgCdTe 外延层表面约 1  $\mu\text{m}$  处,深度较浅,缺陷传播的方向似乎偏离 $\langle 211 \rangle$ 方向。研究认

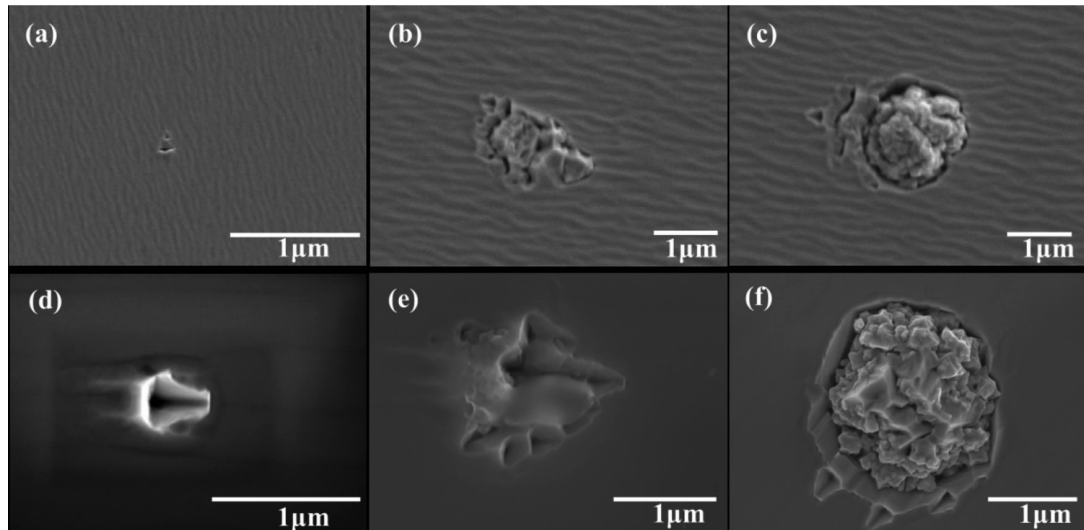


图 4 (a)~(c) 2  $\mu\text{m}$  厚 HgCdTe 外延层表面缺陷的 SEM 图; (d)~(f) 6  $\mu\text{m}$  厚 HgCdTe 外延层表面缺陷的 SEM 图(生长条件相同)

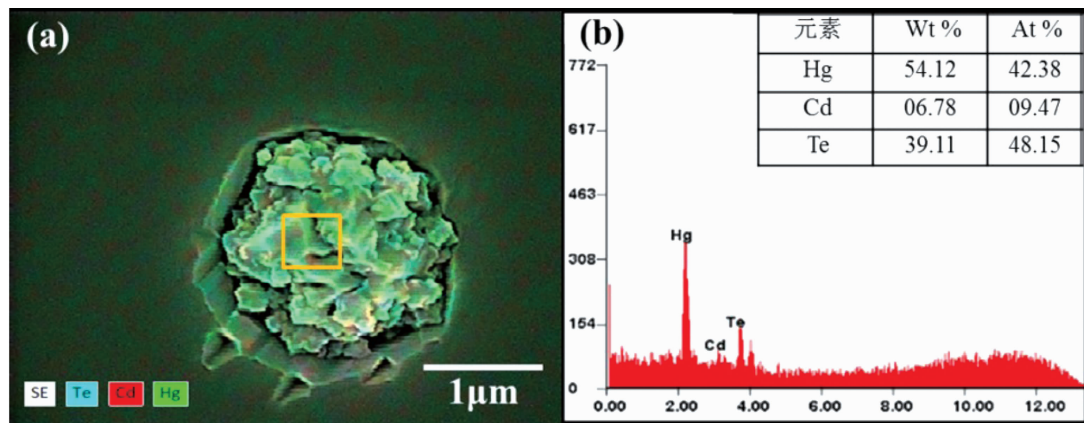


图 5 火山口状与金刚石状复合缺陷的 EDX 图

为此类微孔与微孪晶的形成有关, 微孪晶可能是由 Hg/Te 束流比高、生长温度低或存在表面杂质导致的<sup>[9]</sup>。由微孪晶引起的缺陷倾向于向  $\langle 211 \rangle$  方向偏转角生长。Reddy M 等人的研究表明, 在 n 型层向 p 型层的生长转变过程中, 生长温度、Hg 束流和 As 束流均在此交界处变化, 这种不稳定的条件为微孔的形成提供了条件<sup>[10]</sup>。

图 6(b) 为火山口状和金刚石状复合缺陷横截面的 SEM 图。可以看出, 缺陷源于外延层的生长过程。较为明显的是, 生长条件的变化导致该缺陷的形成。此类缺陷与前面描述的两形貌的缺陷有相似之处。在同样的生长条件下, 生长厚度约为 2  $\mu\text{m}$  的 HgCdTe 薄膜(其

表面缺陷的形貌如图 4(a)~图 4(c) 所示)。由图可知, 缺陷的类型与生长厚度无关: 随着材料的连续生长, 沿着缺陷的起始位置, 缺陷尺寸增大。火山口状和金刚石状复合缺陷是在金刚石状缺陷的基础上产生的: 在周边发生形核、生长, 在外延层生长的台阶流动方向上形成不同的平整晶面。

随着 HgCdTe 材料生长, 材料的发射率发生改变。为了获得恒定且合适的碲镉汞生长温度, 设定温度需要随着材料生长变化。当 HgCdTe 的厚度达到一定程度后, 设定温度就无需再随之变化。由于材料的生长窗口极窄, 缺陷对生长环境很敏感, 微小的变动均会造成不可修复的 HgCdTe 外延层。

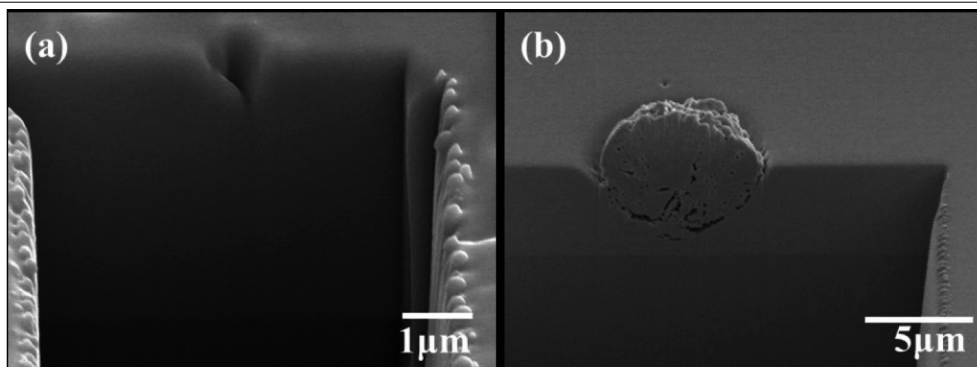


图 6 FIB 横截面的 SEM 图：(a) 金刚石状缺陷；(b) 火山口状与金刚石状复合缺陷

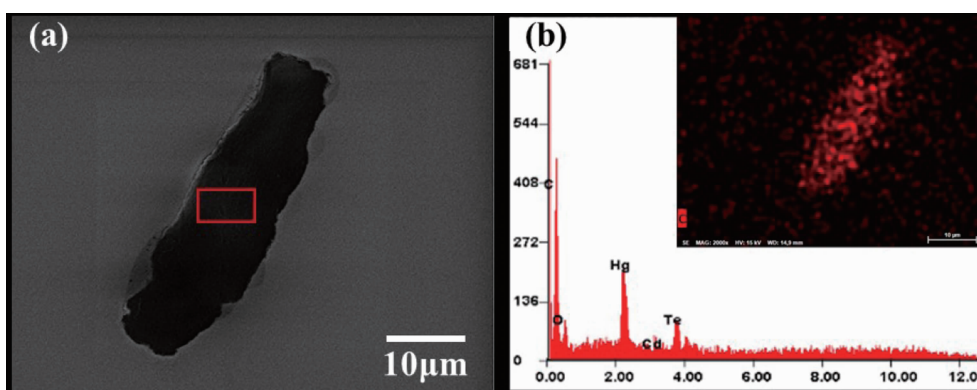


图 7 HgCdTe 外延层表面缺陷的 SEM 和 EDX 图

从 HgCdTe 外延层表面观察到图 7 所示的缺陷类型。该缺陷形状不规则，嵌入在 HgCdTe 外延层中，尺寸较大。EDX 结果表明，它主要由元素 C 以及 Hg 组成。此缺陷出现的几率极小，产生的原因尚不明确。

### 3 结论

利用 MBE 技术成功地在  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  大小的 CdZnTe 衬底上制备了 HgCdTe 薄膜。通过对薄膜表面缺陷的形貌及成分进行分析，获得了有关缺陷的性质与工艺条件的基本关系。在 Hg 缺乏的条件下，HgCdTe 外延层会形成凹坑状或火山口状缺陷。此外，分子束源内物料的使用变形会产生尺寸接近  $20\ \mu\text{m}$  的缺陷。富 Hg 条件或者偏低的生长温度会导致表面形成规则的金o金刚石状缺陷及火山口状/金刚石状复合缺陷。根据缺陷类型优化生长条件，获得了质量优异的 HgCdTe 薄膜材料。本工作对于提高 HgCdTe 外延层质量(满足下一代超大规模红外焦平面阵列需求)具有重大意义。因此，接下来将继续优化大面积 HgCdTe/CdZnTe 外

延层的质量，进一步增大材料尺寸和提高均匀性，并将发展高性能 HgCdTe 材料制备技术作为研究重点。

### 参考文献

- [1] Rogalski A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(10): 2267–2336.
- [2] 吴亮亮. 分子束外延用碲锌镉(211)B衬底表面预处理技术[J]. *红外技术*, 2017, **39**(8): 16–21.
- [3] Lawson W D, Nielsen S N, Putley E H, et al. Preparation and Properties of HgTe and Mixed Crystals of HgTe–CdTe [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, **9**(3–4): 325–329.
- [4] Billman C A, Almeida L A, Smith P, et al. The Effects of Microvoid Defects on MWIR HgCdTe-based Diodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1693–1698.
- [5] Zhao L, Speck J S, Rajavel R. Transmission Elec-

- tron Microscopy Studies of Defects in HgCdTe Device Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 732–735.
- [6] Selvig E, Tonheim C R, Kongshaug K O, et al. Defects in HgTe Grown by Molecular Beam Epitaxy on (211)B-oriented CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 2007, **25**(6): 1776–1784.
- [7] Aoki T, Chang Y, Badano G, et al. Electron Microscopy of Surface-crater Defects on HgCdTe/CdZnTe (211) B Epilayers Grown by Molecular-beam Epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(7): 703–709.
- [8] He L, Wu Y, Chen L. Composition Control and Surface Defects of MBE-grown HgCdTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **677**(2): 227–228.
- [9] Aoki T, Chang Y, Badano G, et al. Defect Characterization for Epitaxial HgCdTe Alloys by Electron Microscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**(1–2): 224–234.
- [10] Reddy M, Wilde J, Peterson J M, et al. Study of Macrodefects in MBE-Grown HgCdTe Epitaxial Layers Using Focused ion Beam Milling [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(10): 2957–2964.