

密级: 公开

中国科学院研究生院

博士学位论文

碲锌镉衬底缺陷及其对碲镉汞外延材料性能的影响

作者姓名: 崔晓攀

指导教师: 杨建荣 研究员

中国科学院上海技术物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 微电子学与固体电子学

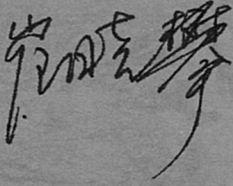
培养单位: 中国科学院上海技术物理研究所

2012年 04月

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：



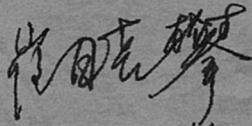
2012年4月27日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

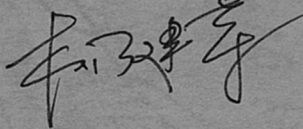
经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：_____。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：



2012年4月27日

指导教师签名：



2012年4月27日

Defects in CdZnTe substrates and its effects on the
performance of the HgCdTe epilayers

By
CUI Xiao-Pan

A Dissertation Submitted to
Graduate University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Philosophy
In the field of electronic science and technology

Shanghai Institute of Technical Physics

April, 2012

致 谢

时光飞逝，岁月无痕，转眼间我的五年博士生涯即将结束。在这五年里，既有实验遇到困难时的失落和沮丧，也有实验成功所带来的喜悦与享受；既有因对现状的不满而产生的空虚，也有因对未来的憧憬而产生的激动。在这五年里，我不断地成长成熟，不断地学习进步。

在这五年中，首先我要感谢我的导师杨建荣研究员。正是他精心的指导、关怀和帮助下，我才得以顺利完成我的博士课题。杨老师是我国 HgCdTe 红外探测领域的权威之一，他对 HgCdTe、CdZnTe 材料的性质、生长工艺及其应用有着非常深入的研究，让我深感佩服，也让我受益匪浅。杨老师对待工作的积极态度和严谨的治学态度同样让我感到钦佩。遇到问题时，杨老师总是发挥主观能动性，去努力分析问题，解决问题，为我们学生树立了学习的榜样。杨老师对学生负责的态度，更是所内闻名。小到各类表格的填写，大到学术论文和博士论文，杨老师都一一仔细地帮我修改。杨老师不但在学业上给我精心的指导，并在生活上给予我关怀和鼓励，特别是在我研三做手术的时候，杨老师陪我去医院，更是让我感动。

其次，我要感谢我的导师方维政研究员。虽然他已经不再是所里的老师，但是 3 年的精心指导依然历历在目。方老师在 CdZnTe 晶体生长、评价和表征等方面给予了我很大帮助。方老师对业务的钻研精神也是我们学习的好榜样。记得杨老师曾经说过：“虽然欧陆表看似简单，但是所里真正懂它的可能就小方一个人”。

特别感谢魏彦锋老师在我博士期间给予的精心指导和照顾，我的大部分实验都是在魏老师所在的 LPE 组完成的。魏老师在 HgCdTe 外延技术和光谱测试等方面给予我全面的支持，使我的博士课题顺利完成。魏老师谦虚低调的品格也是我学习的榜样。

我也要感谢在我课题研究期间给予我指导和帮助的老师。感谢张传杰、刘从峰、陈路、叶振华和徐炎等老师在实验设备的使用方面提供的热情指导和帮助。感谢陈建新老师在论文的语言润色方面给予的热情帮助。感谢丁瑞军、胡晓宁、张勤耀、林春、廖清君、杜美蓉、乔怡敏、于梅芳等老师给予我理论和实验方面的指点和帮助。

感谢孙士文、陈晓静、徐庆庆、徐华莲、周梅华、潘福声、孙权志、孙瑞贇、陈倩男、周昌鹤、陆丞、虞慧娴、张诚、储远洋、金博睿等在样品的提供、切割、抛光和腐蚀等方面给予的大力支持。感谢傅祥良师兄、周文洪师兄、陈昱、王伟强、王高、俞君、郭余英

等人在实验设备的使用方面给予的热心的指导和帮助。

感谢材器中心的其他老师和同事在各方面给予的帮助。他们是：冯琪、冯婧文、祝海滨、陈兴国、王正官、王建新、王晨飞、周松敏、刘丹、马伟平、陈洪雷、杨凤等。

感谢与我一起生活和学习的各位同学们的帮助。他们是：林加木师兄、沈晓师兄、刘非师兄、邓屹师兄、刘斌师兄、李海滨师兄、张姗师姐、崔宝双、徐竟杰、黄建、尹文婷、金巨鹏、李艳鹏、庞玉林、刘珊珊、周易、沈川、顾仁杰、陈喆、仇光寅、解晓辉、董美凤、华桦、盛锋锋、陈星、徐志诚、李杨、何凯、刘小洋、陆伟、王攀、靳川、谭婵、尹欣、何家玉、邓若汉、曹岚、周伟、朱耀明、刘世超、陆金星等。

感谢研究生部的各位老师在学习和生活上对我的关心和帮助。他们是：汪俊发老师、李淑薇老师、朱晓琳老师、曾尚瑾老师、廖应良老师、程东老师。

我要深深地感谢我的家人和朋友们一直以来对我的关心、爱护和鼓励。

最后，感谢各位专家于百忙之中对本论文的评审！

作者：崔晓攀

2012年4月27日

摘要

降低HgCdTe外延材料的位错密度是提高第三代HgCdTe红外焦平面探测器性能的关键技术之一。对于长波、甚长波、雪崩型（APD）和高温工作（HOT）HgCdTe红外焦平面探测器来说，材料中高密度的位错对器件的性能具有致命的影响。随着国防、空间观察、科学研究、气象预报等领域对先进的第三代HgCdTe红外焦平面探测器需求的不断增长，对其性能的要求也越来越高，这就要求将HgCdTe材料的位错密度控制在更低的水平。为了降低HgCdTe外延材料的位错密度，需要从CdZnTe衬底和外延生长工艺这两个主要方面入手，对其位错的增值机理进行深入细致的研究。

本文以降低CdZnTe衬底和HgCdTe外延材料的位错密度为主要目的，系统地研究了CdZnTe衬底缺陷特性及其对HgCdTe外延材料位错密度的影响。同时也对HgCdTe外延材料生长工艺对其位错密度的影响进行了分析。主要研究内容如下：

1. CdZnTe衬底缺陷腐蚀坑特性研究。跟踪观察了Everson腐蚀剂在CdZnTe晶体(111)B面所形成的腐蚀坑的形貌特征和空间延伸特性，并分析了各种腐蚀坑所对应的缺陷特性。研究表明，CdZnTe晶体的Everson腐蚀坑具有三角锥型坑、平底三角坑、彗星状腐蚀坑和不规则腐蚀坑这四种类型。其中三角锥型坑又具有6种精细结构，其具有不同的穿越晶向。彗星状腐蚀坑、三角锥型坑和不规则腐蚀坑都具有定向穿越特性，表明这些腐蚀坑所对应的缺陷与材料中的位错相关。平底三角坑不存在空间延伸特性，其所对应的缺陷可能是材料中的微沉淀。实验中没有观察到穿越深度超过20 μm的腐蚀坑，这表明缺陷具有“局域化”特性。

2. CdZnTe晶体位错特性的研究。使用扫描电子显微镜（SEM）、光学显微镜和激光共聚焦显微镜（CLSM），对CdZnTe晶体三角锥形坑的6种精细结构和分布特性进行了研究。根据腐蚀坑坑尖在三角锥形坑中的空间取向，并结合对腐蚀坑边长和深度的测量，对所观察到的6种三角锥形坑所对应位错的取向进行了分析和确定。结果显示，六种位错的取向分别为 $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 3\ 1 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 。其中， $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 取向的三角锥形坑较多见，而另外两种则相对较少。实验还发现，CdZnTe晶体的化学配比偏析对其位错腐蚀坑特性具有一定的影响。在富Cd的CdZnTe晶体的腐蚀坑中，三角锥形坑占多数；而在富Te的CdZnTe晶体的腐蚀坑中，不规则腐蚀坑占多数。分析了CdZnTe材料的相图，定性地解释了这一现象的机理。

3. CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。测量了 HgCdTe 外延材料与 CdZnTe 衬底之间位错密度的对应关系,发现低位错密度的 CdZnTe 衬底只是生产低位错密度 HgCdTe 外延材料的必要条件,而不是充分条件。测定了 HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配的关系。结果显示,如需将 HgCdTe 外延材料位错密度控制在 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下,晶格失配应控制在 -0.04% 到 0.11% 范围内,该范围比原先预测的范围 (-0.02% 到 0.04%) 要大出许多。实验还发现,晶格失配对 HgCdTe 外延材料的双晶半峰宽 (FWHM) 会产生明显影响,晶格失配为 0.02% 时,FWHM 达到最小值,在最小值两边,FWHM 与晶格失配成线性关系,但两边的斜率并不对称。总的来说,正失配比负失配更有利于 HgCdTe 外延材料位错密度水平和晶格完整性的提高。

4. HgCdTe 外延材料位错密度与 LPE 工艺的关系。主要从起始过冷度、降温速率和衬底的表面处理工艺这三个方面入手,研究了这些因素对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。研究表明,起始过冷度和过快的降温速率都会导致 HgCdTe 外延材料位错密度的增值。对 CdZnTe 衬底表面处理工艺进行的探索性研究显示: a) 使用 CdZnTe 衬底的 (111) A 面或 B 面,所生长的 HgCdTe 外延材料位错密度没有明显的差别; b) 使用 0.5% Br 乙二醇溶液作为抛光液,抛光后衬底的表面平整度最高; c) 和使用 0.2% Br 甲醇溶液相比,使用 LB 腐蚀剂腐蚀衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响可以忽略。

5. HgCdTe 外延材料表面宏观缺陷的研究。通过对表面发毛的 HgCdTe 外延材料进行分析,发现表面发毛现象与 CdZnTe 衬底中的位错和体缺陷无对应关系。衬底表面偏离 (111) B 面越大,生长速率越快,导致外延表面越容易出现发毛现象。另外,过大的晶格失配也会导致 HgCdTe 外延材料表面发毛。对表面缺陷成线的 HgCdTe 外延材料的分析结果表明,该缺陷的形成也与衬底的缺陷无关,它的形成可能与母液中的固体颗粒或者衬底的表面划伤有关。

HgCdTe 外延材料的位错密度问题是一个受多因素影响的问题,通过系统的研究,我们对长期困扰人们的 HgCdTe 外延材料位错密度无序波动问题有了新的认识,并对 CdZnTe 衬底的缺陷性质有了新的了解。通过实验确定了外延所需的 CdZnTe 衬底晶格失配度的控制范围,为制定 CdZnTe 衬底的筛选标准提供了依据。研究结果也为优化 HgCdTe 液相外延的工艺规范提供了有价值的参考依据。部分结果已在工艺线上得到了验证和应用。

关键词: HgCdTe、CdZnTe、缺陷、位错密度、液相外延

ABSTRACT

Reducing the dislocation densities of the HgCdTe epilayers is one of the most important issues to improve the performance of third generation HgCdTe infrared detectors, especially for long-wave, very long-wave, APD and HOT HgCdTe infrared focal-plane arrays (IRFPAs). As the demand of these advanced HgCdTe IRFPAs used in the fields such as defense, astronomy, scientific research, meteorology and so on increases, it is more and more urgent to supply HgCdTe epilayers with lower dislocation densities. However, the dislocation densities of many HgCdTe epilayers are higher than $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ in our present technologies. So it is necessary to study the dislocation densities of HgCdTe epilayers more carefully.

To reduce the dislocation densities of CdZnTe substrates and HgCdTe epilayers, the characteristics of the defects in CdZnTe substrates and its effects on dislocation densities of HgCdTe epilayers have been studied in this dissertation. The impacts of the technological parameters of LPE on the HgCdTe dislocation densities were also investigated. The main research results are presented as follow:

1. The etch pits on CdZnTe (111)B face revealed by Everson etch have been studied by observing the morphologies of the etch pits and tracking their variation with the etch time or depth. The characteristics of defects corresponding to the etch pits are analyzed. Four kinds of etch pits with different morphologies were observed. They are triangular pyramid etch pit, triangular etch pit with flat bottom, comet-like etch pit and irregular triangular pyramid etch pit. The triangular pyramid etch pits have 6 different categories. The comet-like etch pit, the triangular pyramid etch pit and the irregular triangular pyramid etch pit show that they extend along fixed orientations, which means that the defects corresponding to these etch pits have the characteristics of dislocations. The threading distances of the defects do not exceed $20 \mu\text{m}$ usually, indicating that they are the localized defects. The triangular etch pit with flat bottom does not extend at all in the material. A reasonable explanation is that the corresponding defect is the micro-precipitate.

2. The configurations and distributions of triangular pyramid etch pits on the (111)B face of CdZnTe revealed by Everson etch were studied using an SEM, an optical microscope and an

CLSM. By measuring the depths and orientations of the pit tips as well as the side lengths of the triangular pits on the surface, the orientations of the dislocations corresponding to these pits were determined. They are $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 3\ 1 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ and $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ for the six types of triangular pyramid etch pits, respectively. Among them, dislocations with $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ and $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ orientations have higher densities in CdZnTe materials. It was also found that the stoichiometries of the CdZnTe crystals can affect the characteristics of the etch pits. The triangular pyramid etch pits are dominant in CdZnTe crystals with Cd precipitates, while the irregular triangular pyramid etch pits are dominant in CdZnTe crystals with Te precipitates. This phenomenon has been qualitative explained by analyzing the phase diagram of Cd-Zn-Te system.

3. The impacts of CdZnTe substrates on the dislocation densities of HgCdTe epilayers were studied. The results show that the lower EPD of the CdZnTe substrate is only a necessary but not sufficient condition for the growth of HgCdTe epilayer with lower dislocation density. The dislocation densities of HgCdTe epilayers can also be influenced by lattice mismatch. The lattice mismatch must be controlled in the range from -0.04% to 0.11%, which is larger than the previous estimated range from -0.02% to 0.04%, to produce HgCdTe epilayers with EPD less than 1×10^5 cm^{-2} . In addition, the relationships between the FWHM of HgCdTe epilayers and the lattice mismatch were also investigated. The results show that the FWHM of HgCdTe epilayers reaches a minimum at the lattice mismatch of about 0.02% and linearly depends on the lattice mismatch at both sides of the minimum point. However, the slopes of the linear relationships were asymmetric about the minimum point. The absolute value of the slope at right side is smaller than that at left side. Generally speaking, positive lattice mismatch is more suitable than the negative lattice mismatch for the HgCdTe LPE.

4. The impacts of LPE technology on the HgCdTe dislocation densities were investigated. It was found that the supercooling of the melt when the growth begins and the high cooling rate both can result in the increase of the HgCdTe dislocation densities. We have also studied the polishing and etch procedures of the CdZnTe substrates. The results show that: a) there is no significant variation among dislocation densities of HgCdTe epilayer grown on CdZnTe (111)A face and it of HgCdTe epilayer grown on CdZnTe (111)B face; b) the 0.5% Br/ethylene glycol is more suitable for the polishing of the CdZnTe substrates; c) compared with the 0.2% Br/methanol,

using LB etchant to etch the CdZnTe substrates does not distinctly reduce the dislocation densities of HgCdTe epilayers.

5. The origins of macroscopical surface defects of HgCdTe epilayers such as lines which are visible to human eyes and rough surface were investigated. The results show that the dislocations and precipitates in CdZnTe substrates have no evident relationship with the rough surface of HgCdTe epilayer. The misorientation away from (111)B face of the CdZnTe substrate surface, the higher growth rate and the larger lattice mismatch all can result in the rough surface of the HgCdTe epilayers. The lines on the surface of HgCdTe epilayers are believed to arise from the solid particles in the melt which can scratch the HgCdTe epilayers or the scratches of the CdZnTe substrates during the polishing process.

All these results will help us further understand the defects in CdZnTe substrates and the disordered variation of the dislocation densities of HgCdTe epilayers which can be influenced by many factors. The qualification of the lattice mismatch for HgCdTe LPE confirmed in this dissertation provides us reference foundation for establishing screening standard of CdZnTe substrates. These results also give us experiment supports to optimize the HgCdTe LPE technologies and reduce the dislocation densities of HgCdTe epilayers. Some of the results have been used and confirmed in our routine technology.

Keyword: HgCdTe, CdZnTe, defect, dislocation density, liquid phase epitaxy

目 录

致 谢	I
摘 要	III
ABSTRACT	V
1 前 言	1
1.1 HgCdTe 红外探测器发展概况	3
1.1.1 第一代 HgCdTe 红外探测器	3
1.1.2 第二代 HgCdTe 红外焦平面探测器	4
1.1.3 第三代 HgCdTe 红外探测器	6
1.2 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底发展概述	7
1.2.1 HgCdTe 材料生长基础	7
1.2.2 HgCdTe 外延技术概述	9
1.2.2.1 HgCdTe 液相外延技术	9
1.2.2.2 HgCdTe 材料的 MBE 技术	10
1.2.2.3 HgCdTe 材料的 MOCVD 技术	11
1.2.3 生长工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	11
1.2.4 CdZnTe 衬底发展概况	12
1.2.4.1 CdZnTe 晶体生长技术	12
1.2.4.2 CdZnTe 衬底的抛光工艺	17
1.3 HgCdTe 和 CdZnTe 材料的缺陷及其评价技术	17
1.3.1 HgCdTe 材料位错评价技术及腐蚀坑特性	18
1.3.1.1 HgCdTe 材料位错腐蚀剂	18
1.3.1.2 HgCdTe 材料腐蚀坑特性	18
1.3.2 CdZnTe 晶体缺陷特性及其评价技术	21
1.3.2.1 CdZnTe 晶体腐蚀剂	21
1.3.2.2 CdZnTe 晶体缺陷特性	22
1.3.2.3 CdZnTe 晶体沉淀物缺陷	23
1.4 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料性能的影响	24
1.4.1 CdZnTe 衬底位错的延伸	24
1.4.2 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 表面宏观缺陷的影响	25
1.4.3 晶格失配对 HgCdTe 材料位错密度的影响	25
1.5 HgCdTe 材料缺陷对红外探测器性能的影响以及位错的抑制技术	26
1.5.1 材料位错对 HgCdTe 红外探测器性能的影响	26
1.5.2 材料表面宏观缺陷对 HgCdTe 红外探测器性能的影响	31
1.5.3 HgCdTe 外延材料位错密度水平	32
1.5.4 HgCdTe 外延材料缺陷抑制技术	32
1.6 本论文的研究目的及内容安排	35
1.6.1 本论文的研究目的及意义	35
1.6.2 本论文的内容安排	35
2 HgCdTe 和 CdZnTe 材料位错的表征	38
2.1 位错的显示技术	39
2.1.1 表面腐蚀技术	40
2.1.2 透射电子显微镜技术	40
2.2 HgCdTe 和 CdZnTe 材料缺陷的腐蚀技术	41

2.2.1 HgCdTe 外延材料位错的赵氏腐蚀技术	41
2.2.2 CdZnTe 晶体位错 Everson 腐蚀技术	43
2.2.3 CdZnTe 晶体位错的跟踪与定位	44
2.3 样品表面观测技术	47
2.3.1 光学显微镜	47
2.3.1.1 Nomarski 模式的光学显微镜	47
2.3.1.2 三轴显微镜	48
2.3.1.3 激光共聚焦显微镜	49
2.3.1.4 扫描显微镜	50
2.3.1.5 红外透射显微镜	50
2.3.2 扫描电子显微镜	50
2.3.3 原子力显微镜	51
2.4 EPD 的统计误差	52
2.5 HgCdTe 外延材料厚度组分的测量	54
2.6 本章小结	55
3 CdZnTe 衬底缺陷特性	56
3.1 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑特性	56
3.1.1 CdZnTe 衬底缺陷腐蚀坑形貌	56
3.1.2 CdZnTe 衬底缺陷空间延伸特性	59
3.1.3 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀坑对应缺陷分析	62
3.2 CdZnTe 晶体位错特性	64
3.2.1 CdZnTe 晶体位错的取向	64
3.2.2 CdZnTe 晶体的化学配比偏析对其位错特性的影响	66
3.2.3 CdZnTe 晶体位错的分布特性	69
3.3 本章小结	71
4 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	74
4.1 CdZnTe 衬底 EPD 对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	75
4.2 CdZnTe 衬底位错网络状结构对 HgCdTe 外延材料的影响	78
4.3 晶格失配对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	80
4.4 晶格失配对 HgCdTe 外延材料晶格完整性的影响	84
4.5 本章小结	86
5 HgCdTe 外延生长工艺对其位错密度的影响	88
5.1 起始过冷度对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	90
5.2 降温速率对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	91
5.3 CdZnTe 衬底处理工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响	92
5.4 HgCdTe 表面宏观缺陷的研究	94
5.4.1 HgCdTe 外延材料表面发毛现象	94
5.4.2 HgCdTe 外延材料表面线状宏观缺陷	97
5.5 本章小结	100
6 总结与展望	102
6.1 全文总结	102
6.2 本课题展望	103
参考文献	106

1 前言

热力学原理告诉我们，热量会从高温物体传递至低温物体。热传递有很多种，热辐射是其中的一种。每个物体可以通过辐射和吸收的过程实现与周围辐射场的能量交换。物体的辐射谱是一个连续的谱，在波长 λ_m 处，辐射谱密度达到最大值。按照维恩位移定律， λ_m 与物体的温度成反比关系，即 $\lambda_m T = b$ ，其中 $b = 0.288 \text{ cm/K}$ 。由此，我们容易得到，在室温下 ($\sim 300 \text{ K}$) 物体的 λ_m 约为 $9.6 \mu\text{m}$ 。由此可见，在室温下大多数物体辐射谱密度的最大值处于红外长波波段。然而，人眼能感知的光谱范围却在 $0.4\text{-}0.76 \mu\text{m}$ 这一狭窄的可见光范围。因此，红外探测技术对于人类追求可视范围和可视时间的拓展至关重要。

虽然红外技术已经成熟而广泛地应用于各种领域，但是人类发现红外线的历史却不是很长。1800年4月24日，威廉·赫胥尔 (William Herschel) 首次报道了太阳光中除了可见光之外，还有一种肉眼不可见的延伸光谱，且该波段具有热效应。他使用的方法是：用一支温度计测量经过棱镜分光后的各种光线的能量。当他把温度计放在红光以外的地方，温度计依然持续上升，因此断定存在红外线。

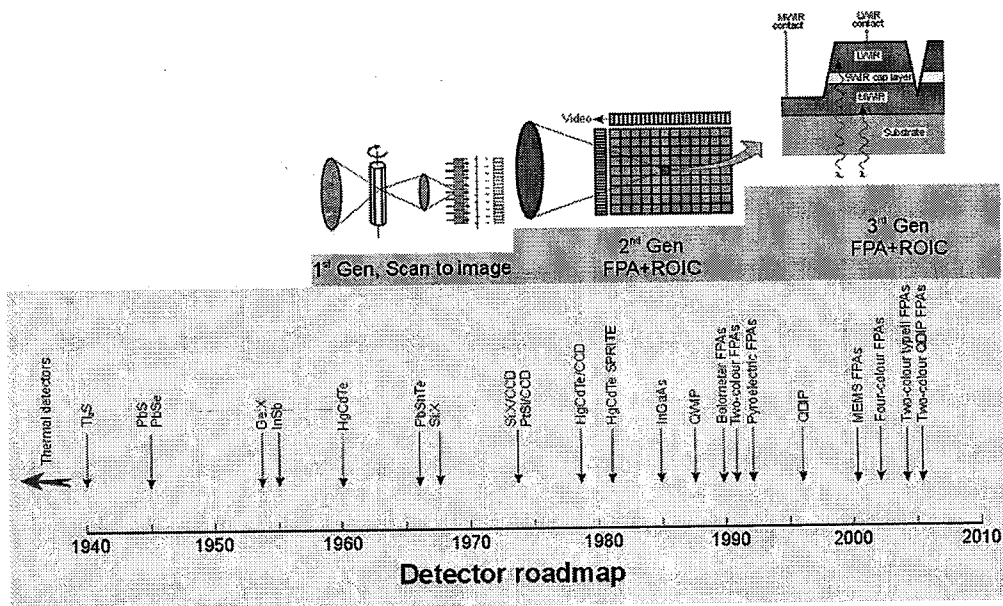


图 1.1 红外探测器发展历史简图^[1]

1821年，Seebeck发现了第一热电效应（塞贝克效应），随后制造出了热电偶。这一发现，揭开了人类探测红外线的序幕。进入20世纪，Case在1917年首次制造出了光导型红外探测器。Kutzscher于1933年发现了PbS的光导现象，其响应范围延伸至 $3 \mu\text{m}$ 。20世纪40年代以后，随着国防军事领域对红外探测的巨大需求，红外探测器进入了高速发展阶段，

先后发展成熟的红外探测器材料有硫化铅 (PbS)、铟化镉 (InSb)、碲锡铅 (PbSnTe)、锗掺汞 (Ge: Hg)、硅、HgCdTe、量子点/量子阱 (QDIPs/QWIPs)、二类超晶格 (InAs/GaInSb)、InGaAs 等等。探测器的结构以及功能也得到了长足的发展, 就探测原理来讲, 主要有光热型和光子型红外探测器, 其中光子型红外探测器又具有光导型和光伏型等类型。近年还发展出了采用 MEMS 技术的光读出的光热型红外探测器。为了增加红外探测器对目标的分辨能力, 近年来还发展了多色探测器和雪崩型探测器。图 1.1 为 A. Rogalski 等人^[1]总结的红外探测器的发展简图。

在众多的红外探测器中, HgCdTe 红外探测器占有着极其重要的地位。自从 1959 年英国皇家雷达研究所的 Lawson^[2]等人首次合成 HgCdTe 材料之后, 就引发了 HgCdTe 红外探测器的发展热潮。经过 50 多年的发展, HgCdTe 红外探测器已经从第一代的扫描型光导探测器和第二代的光伏型红外焦平面器件发展至以大规模、多色、单光子、甚长波等为标志的第三代 HgCdTe 红外焦平面探测器, 在军事 (导弹预警、导弹制导和军事侦查等)、遥感 (气象、资源、土地、海洋)、空间科学探测等领域发挥了极其重要的作用。HgCdTe 材料是继 Si、GaAs 之后, 最重要的半导体光电材料之一。

HgCdTe 作为红外探测器材料具有以下几个主要优点^[3,4]:

(1) 通过调节元素 Cd 的组分, 可改变其禁带宽度, 从而使其适用于短波 (1-3 μm)、中波 (3-5 μm)、长波 (8-12 μm) 和甚长波 (>14 μm) 器件。通过 HgCdTe 多色红外探测技术, 还可以同时覆盖 2 个或者 2 个以上的大气窗口。HgCdTe 材料禁带宽度与 Cd 组分 x 的关系为:

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2)10^{-4}T + 0.35x^4 \quad (\text{eV}) \quad (1.1)^{[5]}$$

$$E_g = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4}T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \quad (\text{eV}) \quad (1.2)^{[6]}$$

式 1.1 是由褚君浩院士提出, 而 1.2 式是由 Hansen 和 Schmit 等人提出, 常被称为 Hansen-Schmit 公式。随着 x 从 0 到 1 的变化, HgCdTe 材料的晶格常数变化却很小, 只有约 0.3%。

(2) HgCdTe 是直接带隙半导体, 吸收系数大、量子效率高、光生载流子寿命长, 且电子的有效质量小、迁移率高;

(3) HgCdTe 材料的热膨胀系数 (300 K 下约为 $4.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 与硅基读出电路的热膨胀系数 (300 K 时约为 $2.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 比较接近, 这使得人们可以采用混成方法将 HgCdTe 探测器列阵与硅多路传输器混合在一起, 实现高度集成化;

(4) 在众多红外材料中, HgCdTe 材料的载流子寿命较长, 热产生率较低, 工作温度较高;

(5)HgCdTe 材料容易实现 n 型和 p 型掺杂。n 型 HgCdTe 材料主要采用 In 掺杂来实现, In 原子在 HgCdTe 材料中自然占据 Hg 原子位置, 形成 In_{Hg} 施主, 掺杂效率和激活效率均为 100%。同时, In_{Hg} 施主的能级非常浅, 在变温霍尔测试中, 4K 下都看不出 n 型载流子的“冻出”现象。P 型 HgCdTe 材料的实现有两种途径, 一种是利用材料中的 Hg 空位 (V_{Hg}) 来实现 p 型导电; 另外一种是通过掺杂的方式实现, p 型掺杂元素主要有 As、Au、Cu 等。

(6)HgCdTe 生长方法灵活多样, 能得到不同性能和结构的材料, 满足 HgCdTe 器件的各种要求。就 HgCdTe 薄膜材料来讲, 有液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE) 和金属有机物气相沉积 (MOCVD) 等生长方式。其中液相外延又根据母液的不同, 分为富 Te 液相外延和富 Hg 液相外延; 根据生长方式的不同, 又可分为垂直浸渍、水平推舟和倾舟等液相外延方式。

(7)可在 CdZnTe、Si、Ge 和 GaAs 等多种衬底上外延生长 HgCdTe 材料。目前, 高性能的 HgCdTe 材料一般生长在可以与其实实现晶格匹配的 CdZnTe 衬底上。为了降低 HgCdTe 红外探测器的成本, 众多低成本替代衬底也有了很大的进展。例如在 Si 衬底或者 GaAs 衬底上预先生长一层 CdTe 缓冲层, 再进行 HgCdTe 材料的分子束外延生长。这种材料的位错密度在 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 量级, 成本却大大地降低了。

在众多优点的背后, HgCdTe 材料同样存在一些先天的劣势。由于 Te-Hg 键合力较小, 在较低温度下也会出现 Hg 空位, 导致材料的表面、体内和界面处具有较强的不稳定性。这种不稳定性给 HgCdTe 红外探测器的制造工艺带来了许多难题, 例如表面反型、注入损伤、热处理时的损伤和导电类型的不稳定等等。而且较小的原子键合力导致材料中缺陷的形成能较低, 以致材料的缺陷密度较大, 材料的机械性能也较差。Hg 原子活泼的特性, 导致 HgCdTe 材料的 Hg 分压很高, 这给材料生长过程中的安全性以及工艺控制带来了巨大的挑战^[4]。

本章主要介绍 HgCdTe 红外探测器的发展历史, 进而介绍了 HgCdTe 材料及其外延用 CdZnTe 衬底的发展历史及现状, 阐述了降低 HgCdTe 材料和 CdZnTe 衬底缺陷密度的重要性和迫切性。最后对本论文的目的意义和结构进行了介绍。

1.1 HgCdTe 红外探测器发展概况

1.1.1 第一代 HgCdTe 红外探测器

20 世纪 60 年代, 第一代光导型 HgCdTe 红外探测器得到了发展。典型的光导型 HgCdTe

红外探测器的结构如图 1.2 所示^[7]。其原理是：当一定波长范围的红外光照在该探测器上时，会在材料中产生光生载流子，进而导致材料的电导率发生变化。只要我们测量材料的电导率的变化，就可以探测红外辐射。由于 HgCdTe 材料的电子迁移率远高于空穴的迁移率，所以光导型 HgCdTe 红外探测器一般选用 n 型材料，以获得大的光导增益。最初的 HgCdTe 材料主要使用布里奇曼法（Bridgman）和固态再结晶法（Solid-state Recrystallisation, SSR）生长。后来也有报道使用 LPE 和 MOCVD 生长的 HgCdTe 薄膜材料制备光导型 HgCdTe 红外探测器。从经济性和方便性考虑，目前体材料制造的光导型 HgCdTe 红外探测器仍然在使用。

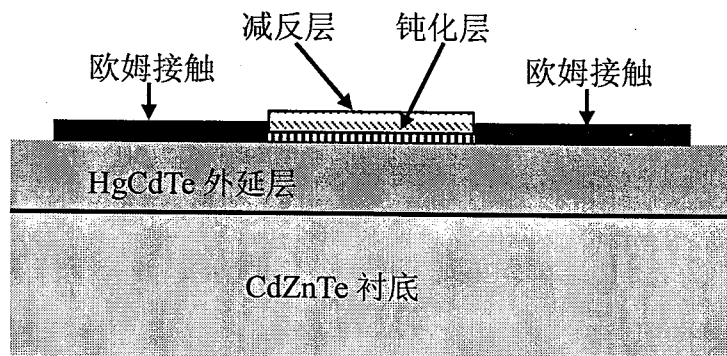


图 1.2 光导型 HgCdTe 红外探测器结构图^[7]

到了 20 世纪八十年代初，HgCdTe 光导型红外探测器已经实现规模化生产，成为美国通用热成像模块（US Common Module Thermal Imager）和英国 SPRITE 探测器的主要组成部分。光导型红外探测器制备工艺相对简单，可靠性较好，响应速度快。但是其缺点也很明显：

- 1) 工作时的电压较高，器件的功耗较大；
- 2) 面阵的光导型焦平面探测器需要将每个光敏元都与低温管壳外的低噪声电流放大器实现电学连接，以实现信号的放大和多路传输。较大规模的面阵将导致功耗、组件的体积和重量等难以控制。

这些因素使得第一代 HgCdTe 红外探测器主要结构为线列，像素数一般不超过 200。^[7]

1.1.2 第二代 HgCdTe 红外焦平面探测器

到了上世纪 90 年代，随着各种 HgCdTe 外延生长技术的发展，HgCdTe 光伏型红外焦平面技术得到极大的发展，HgCdTe 红外探测器进入第二个发展阶段。第二代 HgCdTe 红外焦平面探测器的主要特征是：面阵、与读出电路的互连和信号的片上处理等。目前，第二

代 HgCdTe 红外焦平面探测器已经发展的相当成熟，且广泛地应用于各个技术领域，依然是 HgCdTe 红外探测器应用的主力军。美国最先进的主战坦克 M1A2 的猎歼系统的红外成像仪就是使用了 Raytheon 公司的 Standard Advanced Detector Assembly (SADA)-480×4 的 HgCdTe 长波红外焦平面探测器。美国最先进的近程红外制导空空导弹 AIM-9X 的导引头也采用了 128×128 中波 HgCdTe 红外焦平面探测器（也有使用 128×128 InSb 红外焦平面探测器）。表 1^[8]列举了 2005 年左右全球著名企业的第二代 HgCdTe 红外探测器技术指标。

表 1 全球著名企业的第二代 HgCdTe 红外探测器技术指标^[8]。

Manufacturer web sit	Size	Pixel size (μm)	Spectral range (μm)	Oper.temp. (K)	$D^*(\lambda_p)(\text{cmHz}^{-1/2}\text{W}^{-1})/NETD (\text{mK})$
Raytheon	128×128	40×40	9-11	80	-
www.raytheon.com	256×256	30×30	8.5-11	77-100	-
Rockwell/Boeing	256×256	40×40	>15	77	-
www.boeing.com	640×480	27×27	>10	77	-
www.rsc.rockwell.com	225×256	40×40	1-4.6	120	>10
	640×480	27×27	1-4.6	120	>25
BAE Systems	256×256	30×30	8-10	80	-
www.infrared-detectors.com	384×288	20×20	3-5	<120	18
	640×512	24×24	3-5	<110	12
Sofradir	128×128	50×50	7.7-10	80	$1.1 \times 10^{11}/10$
www.infrared.sofradir.com	128×128	50×50	3.7-4.8	90	$4.3 \times 10^{11}/7$
	320×256	30×30	7.7-9.5	77	≤ 20
	320×256	30×30	3.7-4.8	≤ 120	≤ 10
	640×512	15×15	3.7-4.8	≤ 110	≤ 17
DRS Infrared technologies	256×256	40×40	LWIR	77	$1.2 \times 10^{10}(D^*500)$
www.drs.com	480×640	25×25	LWIR	77	$3.5 \times 10^9(D^*500)$
	256×256	40×40	MWIR	77	$5.5 \times 10^{10}(D^*500)$
	480×640	25×25	MWIR	77	$4.0 \times 10^{10}(D^*500)$
AIM-AEG Infrarot-Module GmbH	128×128	40×40	8-10	80	<15
www.aim-ir.com	128×128	40×40	3-5	80	<15
	256×256	40×40	8-10	80	<20
	256×256	40×40	3-5	80	<10
	384×288	24×24	8-10	80	<40
	384×288	24×24	3-5	80	<25
	640×512	24×24	3-5	80	<18

1.1.3 第三代 HgCdTe 红外探测器

随着材料和 HgCdTe 工艺技术的不断进步, 2000 年以后, HgCdTe 红外探测器已经全面地进入了先进的第三代 HgCdTe 红外焦平面技术, 其典型特点有:

1) 大规模。目前见诸报道的最大规模的 HgCdTe 红外探测器是由 16 (4×4) 个 2048×2048 阵列拼接而成, 是由 Raytheon 公司为 VISTA (Visible and Infrared Survey Telescope for Astronomy) 望远镜制作的近红外焦平面探测器, 其像素数约为 67×10^6 , 探测波段为 0.84-2.5 μm 。图 1.3 为该探测器的实物图和夜空成像的照片^[9]。

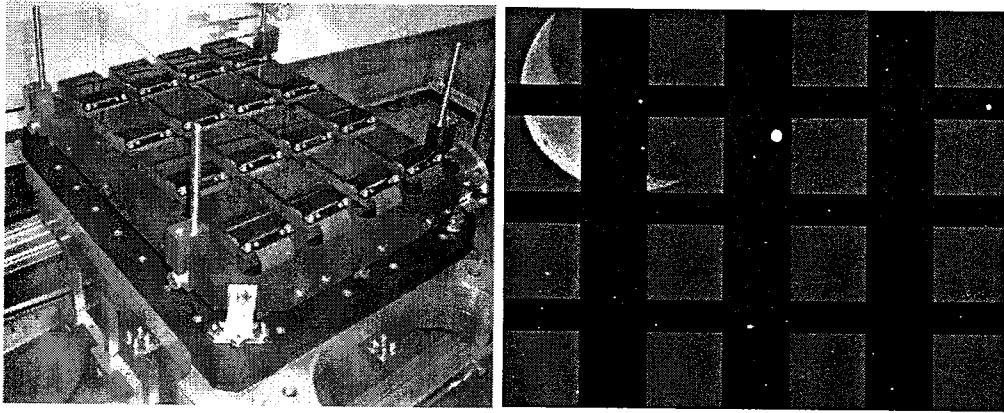


图 1.3 VISTA Telescope (a)实物图及其(b)夜空成像图^[9]

2) 多色探测。目前双色 HgCdTe 红外焦平面探测器技术已经较为成熟。以 Raytheon 公司的产品为例, 其像元尺寸可以做到 20 μm , 焦平面阵列规模达到 1280×720, 探测波段可以是中波/中波、中波/长波、长波/长波。多色 HgCdTe 红外焦平面探测器典型的应用有美国导弹防御系统中的标准-3 型 (SM-3) 反导导弹的导引头, 其面阵规模为 256×256, 像元尺寸为 30 μm , 响应波段为长波/长波, 以及美国陆军夜视及电子传感器实验室(NVESD)研发的先进未来战术系统的双色焦平面制造技术(TMT)和多色焦平面制造技术(DBFM), 器件的规模为 1280×720 和 640×480, 像元尺寸均为 20 μm , 响应波段为中波/长波^[10]。2006 年^[11], 三色 HgCdTe 红外探测器也在 SELEX 公司率先面世, 其材料是由 MOVPE 技术生长, 该探测器的响应波段为短波、中波和长波。

3) 单光子探测。单光子探测由雪崩二极管 (APD) 实现。SELEX 公司^[12]首先研制了 320×256 面阵的 HgCdTe APD 焦平面探测器, 其增益为 100, 像元尺寸为 24 μm 。目前 HgCdTe APD 的增益可以达到 100-1000, 反偏电压在 5-10 V 之间^[13]。

4) 集成化。可以在片上实现模数信号转换, 例如所谓的片上信号处理功能 (On-chip signal-processing function)。

5) 甚长波探测。SELEX 公司^[14]报道了 55 K 下, 截止波长为 15 μm 的 HgCdTe 红外焦

平面探测器，阵列规模为 320×256 ，像元尺寸为 $30 \mu\text{m}$ 。法国的 DEFIR^[15] 也分别使用 Hg 空位型和 p 型掺杂型 LPE 材料制造了同样规模、同样像元尺寸的甚长波 HgCdTe 红外焦平面探测器，其截至波长在 50 K 下约为 $15 \mu\text{m}$ 。

目前，第三代 HgCdTe 红外焦平面技术已经取得了相当大的进展。然而，在材料的制备方面也面临了一些困难，例如，大面积、低缺陷密度和双层/多层组分异质外延等技术还不能很好地满足器件研发和应用的需求。

1.2 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底发展概述

HgCdTe 材料发展初期，其主要由体材料生长技术提供。使用的方法主要有 SSR、热区移动法 (THM) 和布里奇曼法等。到了八九十年代，各种外延技术得到了发展，其中包括 LPE、MBE 和 MOCVD。目前，绝大多数的 HgCdTe 红外探测器都使用外延技术生长的 HgCdTe 薄膜材料。

1.2.1 HgCdTe 材料生长基础

首先，我们简要地回顾 HgCdTe 材料的相图。图 1.4 为 HgCdTe 材料的赝二元固液相图。从图 1.4 可以看出，HgCdTe 材料的组分分凝效应非常明显，这给 HgCdTe 材料的生长带来了很大的困难。组分分凝可以理解为：固相的组分与液相的组分不同，分凝系数为 x_s/x_l ，其中 x_s 为某一元素在固相中的组分， x_l 为该元素在液相中的组分。

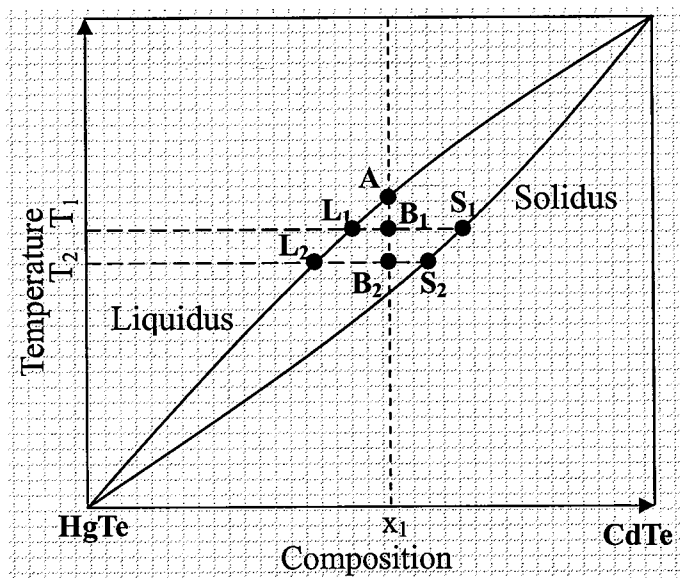


图 1.4 赝二元 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的固液相图及其相变过程^[4]

以图 1.4 所示的系统为例，母液的初始组分为 x_1 ，当系统处于准静态过程时，假设温

度降至 T_1 时，母液中产生凝固的核，凝固的固相组分为 S_1 ，对应的液相平衡态组分为 L_1 。固相 S_1 和液相 L_1 的量满足以下关系式：

$$M_{L1}(B_1L_1) = M_{S1}(B_1S_1) \quad (1.3)$$

其中 M_{L1} 和 M_{S1} 分别代表液相和固相的量。这个结果说明，可以从 B_1L_1 和 B_1S_1 两个线段长度之比直接得到固相和液相量的比。同理，当温度降至 T_2 时，固体 S_2 和母液 L_2 的量满足以下关系式：

$$M_{L2}(B_2L_2) = M_{S2}(B_2S_2) \quad (1.4)$$

从上面的讨论可以看出， T_2 温度下凝固的固相组分全部变为 S_2 ，而不是 S_1 到 S_2 连续变化，这是准静态过程的特点。

实际的生长过程中，系统离准静态还是很远的，凝固的固相组分由于组分分凝效应而会连续变化，这就导致生长出的材料具有组分梯度。另外，为了实现掺杂浓度的准确控制，掺杂元素在 Hg-Cd-Te 系统中的组分分凝也不容忽视。

其次，HgCdTe 材料很大的 Hg 分压也是早期制约 HgCdTe 材料生长和退火的关键因素之一。图 1.5 为 HgCdTe 的 P_{Hg} -T 相图^[16]。

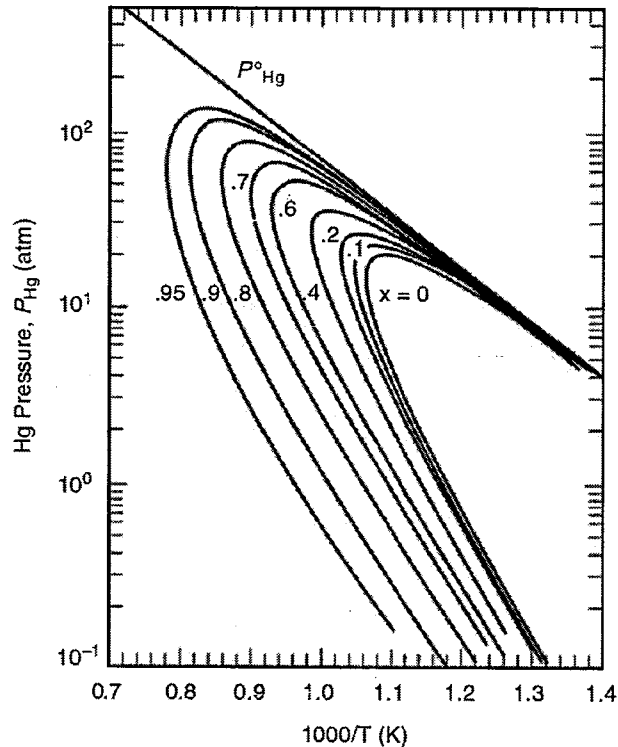


图 1.5 HgCdTe 的 P_{Hg} -T 相图^[16]

图 1.5 中每条曲线对应于特定组分的 HgCdTe 晶体处于三相平衡态下的 Hg 分压。曲线的上边缘表示富 Hg 状态下的 Hg 分压，下边缘表示富 Te 状态下的 Hg 分压。不同的分压状态下，HgCdTe 晶体的化学配比也会不同，这导致 HgCdTe 晶体内的点缺陷种类和浓度的

不同。以富 Te 液相外延技术为例，生长出的 HgCdTe 外延材料具有高浓度的 Hg 空位，为了实现 HgCdTe 外延材料中 Hg 空位浓度的控制，往往要经过 Hg 源热处理和 HgTe 粉末热处理，且 As 掺杂原子占据 Hg 位，不能直接形成受主，因此需要激活退火。而对于富 Hg 液相外延来说，As 掺杂可以 100% 地占据 Te 位，形成受主^[4]。

1.2.2 HgCdTe 外延技术概述

HgCdTe 薄膜生长技术主要有 LPE、MBE 和 MOCVD 三种，它们在生长 HgCdTe 外延材料时各有优缺点，目前这三种技术都得以保留，且都得到了长足的发展。

1.2.2.1 HgCdTe 液相外延技术

HgCdTe 的 LPE 技术始于 70 年代中期，目前已经非常成熟，是 HgCdTe 材料主流的外延技术之一。其原理是将晶格较匹配或者完全匹配的衬底插入生长母液中，然后通过降温，实现 HgCdTe 材料的定向生长。由于二元 HgCdTe 材料在其熔点下具有很高的 Hg 分压，为了降低外延生长温度，进而降低系统的 Hg 分压，一般都在母液中加入大量的 Te 或者 Hg，由此发展出富 Te 和富 Hg 两种 HgCdTe 的 LPE 技术。图 1.6 为 HgCdTe 富 Te 一侧的液相点等温线图，虚线为固相点等组分线图；图 1.7 为 HgCdTe 富 Hg 一侧的液相点等温线图，虚线为固相等组分线图^[17]。

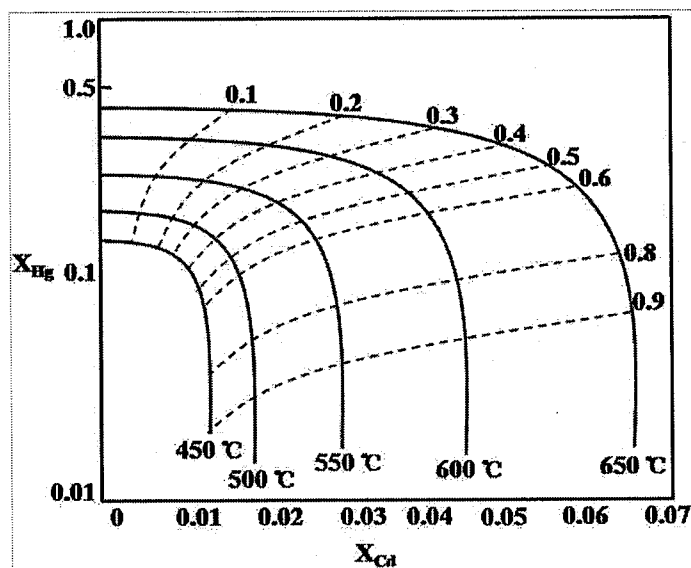


图 1.6 富 Te 一侧 Hg-Cd-Te 系统液相点等温线图^[17]

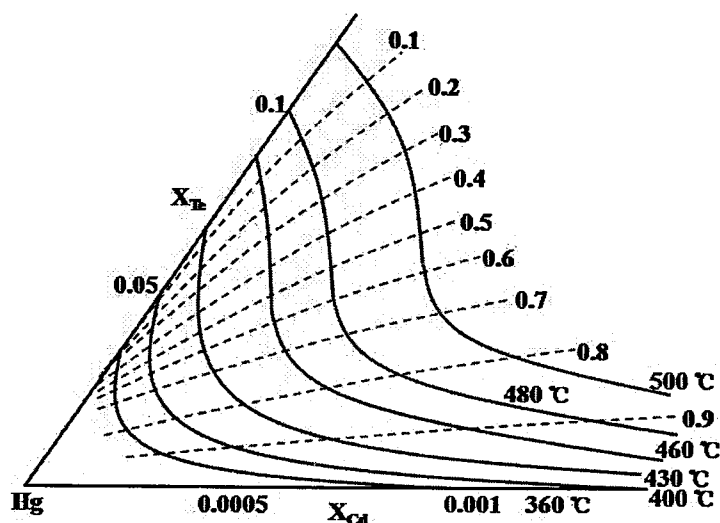


图 1.7 富 Hg 一侧 Hg-Cd-Te 系统液相点等温线图^[17]

富 Te 液相外延根据生长方式的不同，可以分为水平推舟、垂直浸渍、倾舟法。这三种富 Te 液相外延各有优缺点，在不同的公司和研究单位都获得了成功。但是在富 Te 液相外延中，As 掺杂原子占据 Hg 位，不能直接形成受主，因此需要激活退火。而由于非常大的 Hg 压，富 Hg 液相外延无法采用水平推舟的形式，只能是垂直浸渍法和闭管的倾舟法。但是富 Hg 液相外延的 As 掺杂可直接形成 100% 激活的受主，这使得富 Hg 外延同样具有竞争力，Raytheon 公司目前仍在采用富汞垂直液相外延技术外延的双层异质结 (DLHJ) 生产第二代红外焦平面探测器，这也是目前探测性能最高的一种器件结构。^[4]

1.2.2.2 HgCdTe 材料的 MBE 技术

MBE 技术应用于 HgCdTe 材料的生长是在上世纪 80 年代初。HgCdTe 的 MBE 生长首先在晶格失配约为 14% 的 GaAs 衬底上取得了成功，近年来，Si 衬底上的 HgCdTe MBE 技术 (19% 的晶格失配) 也已取得了实质性的进展。Si 或者 GaAs 衬底上需要先外延 CdTe 缓冲层，然后再生长 HgCdTe 外延材料。对于 MBE 生长的 Si 基和 GaAs 基 HgCdTe 外延材料而言，其最大的优势有如下几点：(1) 生长面积大，衬底的成本显著降低，因此 HgCdTe 材料的成本也得以显著降低；(2) 表面非常平整，均匀性好；(3) 组分和厚度的精确控制；(4) 可以多层外延，掺杂手段非常灵活。但是，由于衬底与外延层有很大的晶格失配，导致其位错密度远高于 CdZnTe 基液相外延材料的位错密度，一般都在 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上。最近也有报道称^[18,19]，快速循环退火可以将 HgCdTe MBE 材料的位错密度从 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 量级降低至 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 量级。

当然，使用晶格匹配的 CdZnTe 衬底进行 HgCdTe MBE 外延同样取得了成功。为了增

加 Hg 的黏附系数，一般都采用 CdZnTe 衬底 (211) B 面进行 MBE 生长。由于 CdZnTe 晶锭的孪晶界都是沿 (111) 面，如果沿 (211) 面切割，为了避开孪晶界，势必会降低 CdZnTe 晶锭的利用率，这就大大地提高了 CdZnTe 衬底的生产成本。

1.2.2.3 HgCdTe 材料的 MOCVD 技术

MOCVD 技术（也有称 MOVPE）也成功地应用于 HgCdTe 材料生长。其基本原理是交替多层生长 CdTe 和 HgTe 材料，并在高温下通过组分互扩散的方式形成设定组分的 HgCdTe 外延层，即多层互扩散工艺（Inter diffused Multilayer Process, IMP）技术。该工艺遇到的问题，是由于 HgTe 和 CdTe 晶格常数的差异，组分互扩散会引入失配位错。因此，MOCVD 技术无法获得低位错密度的 HgCdTe 外延材料，这也是 LPE 和 MBE 成为目前 HgCdTe 材料的主流外延技术的主要原因。但是，最新的发展结果来看，MOCVD 技术还是有其优势的。目前，SELEX 公司已经使用 MOCVD 生长的 HgCdTe 外延材料制造了长波、甚长波、双色/多色红外焦平面器件，从器件性能和成本来考虑，这些器件还是具备相当的竞争力^[11]。

1.2.3 生长工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

从 1.2.1 节的讨论我们可以知道，生长工艺条件（例如生长温度、起始过冷度、降温速率）会影响材料的组分分布，同样也会影响 HgCdTe 材料位错密度。D. Chandra 等人^[20]分析了 HgCdTe 液相外延材料的位错密度与生长的关系。文中指出，生长温度会影响 HgCdTe 材料的位错密度。其实验分别使用了 440 °C 和 550 °C 这两个差别很大的生长温度，结果显示，440 °C 生长的 HgCdTe 外延薄膜的位错密度分布均匀，与衬底的位错密度基本相同；而 550 °C 生长的材料有两个位错密度很高的位错带。第一个位错带靠近界面，是失配位错带；第二个带大约距表面 10 μm 处，是由于位错的攀移而产生的位错增值带。当然，实际的生长过程中，生长温度不会有如此之大的差别，不同轮次的生长温度差别一般都在几个摄氏度之内，这些差别主要影响母液的起始过冷度。而起始过冷度对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响还缺乏系统的研究。他们的实验结果还显示，HgCdTe 外延材料的厚度、低温 Hg 退火等因素同样会影响材料的位错密度。也有结果显示^[21]，材料的位错密度和组分梯度具有很大的相关性，如图 1.8 所示。总之，目前为止，对于 HgCdTe 外延工艺对材料位错密度的影响没有一个统一的、明确的、公认的认识，而且起始过冷度和降温速率这两个重要的参数对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响也缺乏系统的研究。

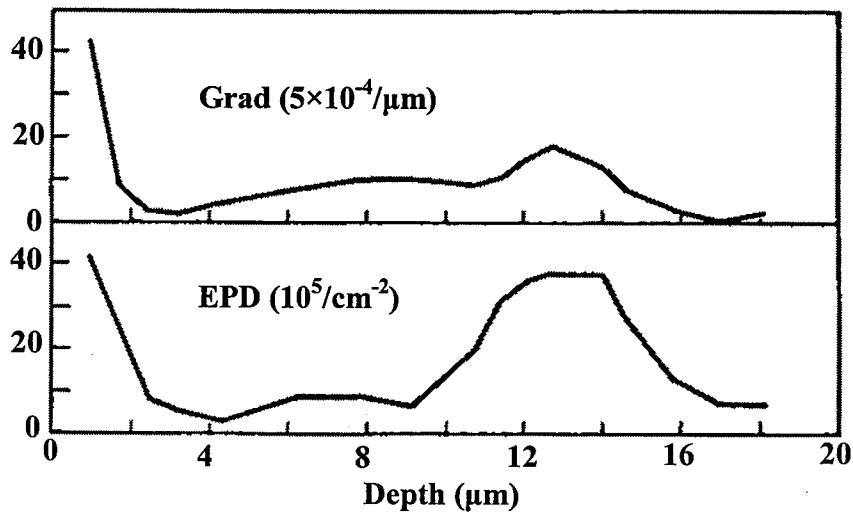


图 1.8 HgCdTe 外延材料位错密度与组分梯度的对应关系

1.2.4 CdZnTe 衬底发展概况

由于 CdZnTe 晶体较宽的带隙、可变的晶格常数等特点，使其可以与 HgCdTe 实现晶格匹配，成为制备低位错密度的 HgCdTe 外延材料不可替代的衬底。因此，CdZnTe 基的 HgCdTe 外延材料在高性能、长波、甚长波、APD 等第三代 HgCdTe 红外探测器领域扮演着极其重要的角色。国内外众多企业和研究机构都长期开展关于 CdZnTe 晶体的研究，取得了较大的进展。CdZnTe 晶体和 HgCdTe 材料一样，是一种二元化合物半导体材料，晶体结构为闪锌矿结构。通过改变 ZnTe 的组分，其晶格常数可以实现 $6.1026 \sim 6.4829 \text{ \AA}$ 的变化。衬底用 CdZnTe 晶体的 ZnTe 组分一般为 0.04 左右。由于较大的组分分凝系数、低的热导率以及低的缺陷形成能，使得高质量、大尺寸的 CdZnTe 晶体难以获得，大大地提高了 CdZnTe 衬底的成本，限制了其应用范围。目前最具代表性的商业化产品是日本矿山和金属公司 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd) 的 $\Phi=125 \text{ mm}$ 晶锭，其次，II-VI 公司，雷神公司和 BAE 公司等 在 CdZnTe 晶体的生长方面，也处于世界领先地位。

1.2.4.1 CdZnTe 晶体生长技术

和 HgCdTe 体材料一样，CdZnTe 晶体生长也有很多方法，例如垂直布里奇曼法、垂直梯度凝固法 (VGF) 和 THM 等。其中垂直布里奇曼法还发展出改进型布里奇曼法和高压布里奇曼法。评价 CdZnTe 晶体生长水平主要有以下几个参数：单晶率、晶锭直径、位错密度、夹杂物密度和电阻率等。为了获得高质量的 CdZnTe 单晶，研究人员主要从以下几个方面入手，进行了大量而有意义的研究工作：

(1) 化学配比的精确控制以及各成分分压的控制,尤其是 Cd 压的控制。为了实现生长过程中的 Cd 压控制,人们在生长安瓿上延伸出一个小的容器,里面装有 Cd 单质,通过控制该容器的温度,来实现 Cd 压的精确控制,以减少 CdZnTe 晶锭的化学配比偏析。Casaba 等人^[22]使用 Cd 压控制生长的 CdZnTe 晶锭,大于 1 μm 的 Te 沉淀物几乎完全没有。也有报道^[23]指出,Zn 分压的控制也同样重要,他们使用 CdZn 源作为 Cd 分压和 Zn 分压的控制源,生长的 CdZnTe 晶锭轴向的 Zn 组分偏差低至 4%。

(2) 温度场的精确控制,实现平的或者微凸的固液界面。有分析^[24]表明,在生长体系向外传导热量的过程中,当通过晶体来传导热量占主导地位时,会形成凸的固液界面,温度梯度较小;相反,当热量主要从坩埚传导时,会形成凹的固液界面,界面的温度梯度较大。凹的固液界面会导致界面附近包裹(俘获)熔体的现象,进而形成了包裹体^[25],如图 1.9 所示。另外,凹的固液界面会增加坩埚壁处生成多晶粒的可能性,使的多晶粒向晶锭内部延伸。而平的或者凸的固液界面可以有效降低包裹体的密度,也会使得晶锭内的晶界减少。有学者^[26]使用 Comsol Multiphysics 软件模拟了布里奇曼法生长 CdZnTe 晶体的生长界面。他们发现,坩埚下降的速度会明显影响生长界面的形状。同时,他们还发现,对于坩埚旋转法,四边形的激励旋转波可以将 CdZnTe 晶体界面保持为平的或者是凸的。R. Cerny 等人^[27]通过计算机模拟分析了各种参数对 CdZnTe 生长界面的影响。他们发现,导热系数与温度的关系对 CdZnTe 生长界面影响最大。但也有文献^[28]指出,对于 VGF 法生长 CdTe 晶体,坩埚的旋转和坩埚的材料对固液界面几乎没有影响。Sadik Dost 和 YongCai Liu^[29]通过数值模拟的方法,对 THM 法生长 CdTe 晶体的生长界面进行了研究,发现通过控制坩埚底部的散热,可以获得平的或者微凸的生长界面。该研究还发现,5 rpm 的坩埚转速,最有利于平的生长界面的形成。Satheesh Kuppurao 和 Feffrey J. Derby^[30]通过有限元分析的方法,发现安瓿底下圆锥的角度越大,径向的温度梯度越小,生长界面的弯曲程度越小。把支架从多铝红柱石(mullite)换成石墨材料,并没有改善固液生长界面。石墨材料的导热系数较大,导致轴向的温度对流增强,无益于固液界面的改善。该文也证实了坩埚和支架的结构设计会影响 CdZnTe 晶体生长的界面。从这些研究结果也可以看出,晶体生长的很多参数都会影响固液界面的形状,而且对于不同的生长方式或者不同的生长设备,这些参数对固液界面的影响也不同。

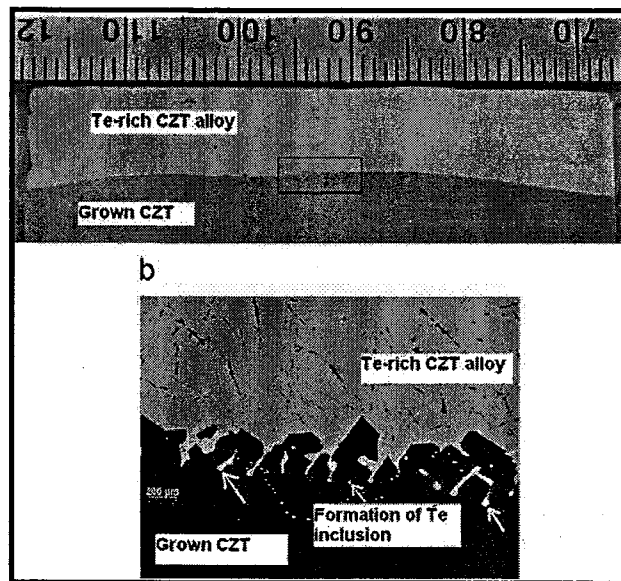


图 1.9 不规则固液界面处发生的包裹熔体的现象^[25]

(3) 子晶的控制。CdZnTe 晶体生长坩埚底部一般有细的引晶部分，CdZnTe 首先在该部分自发成核，但是很容易形成多个晶粒，这是晶体生长者不愿意看到的情况。为了解决这一问题，人们将引晶部分的形状设计出一个很窄的颈（necking），如图 1.10 所示^[31]。这个颈可以抑制其他的晶粒生长，只留下一个晶粒继续生长。但是当晶锭生长至安瓿粗的部分时，也会产生其他晶粒，如图 1.10(b)所示，所以也有用熔体将引晶“包裹”起来的技术，如图 1.10(c)所示。这一方法将有助于我们生长出大的单晶粒。

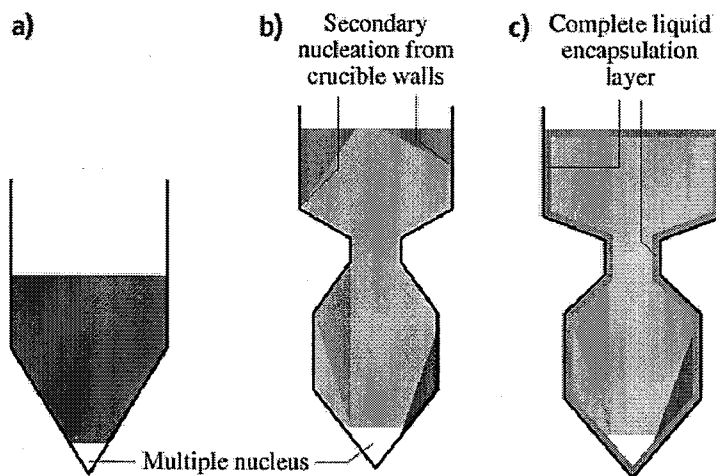


图 1.10 引晶的原理图^[31]

(4) 坩埚的选择和晶锭与坩埚的隔离（encapsulation）。最常见的坩埚是石英坩埚，但是石英坩埚与 CdZnTe 材料接触，会产生大量的晶界。后来有人发展出熏碳的石英坩埚，和 p-BN 坩埚，这些坩埚有效地提高了 CdZnTe 晶锭的质量。也有文献^[32]使用 B_2O_3 将

CdZnTe 与坩埚完全隔离，但是 B_2O_3 与 CdZnTe 晶锭依然接触。T. Duffar 等人^[33]指出，在坩埚的高温区域和低温区域加气体，将固液界面和坩埚隔离，形成特殊的“外向湿润”（dewetting），将晶锭以及固液界面附近与坩埚壁完全地隔离，这一方法可以有效地提高晶锭质量。其原理如图 1.11 所示。

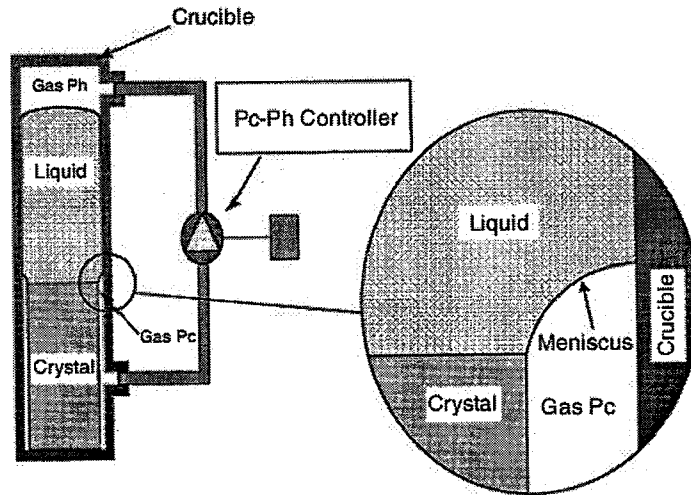


图 1.11 Dewetting 原理示意图^[33]

(5) CdZnTe 晶锭的原位退火。日本的科研人员在 VGF 法生长 CdZnTe 结束后，直接在 950°C 下退火 10 小时以上，退火过程是在 Cd 压控制下。这一退火过程有效地降低了 CdZnTe 晶体内的 Te 夹杂物和沉淀物^[34]，整个过程的温度控制如图 1.12 和图 1.13 所示。圣芭芭拉研究中心的科研人员也进行了相似的研究^[35]。

(6) CdZnTe 晶片的退火。早期 H.R. Vydyanath 等人^[36]对 CdZnTe 晶片退火进行了研究，他们发现，以 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}$ 为退火源， 900°C 开始到 500°C 分步退火消除了大多数 Te 沉淀物，小尺寸 Te 沉淀物难以消除。使用以此方法退火的 CdZnTe 衬底生长的 HgCdTe 外延材料内没有发现 Te 夹杂物，且以该 HgCdTe 外延材料制作的器件性能也得到了提高。T.S. LEE 等人^[37]在 440°C 以上 $70^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度下观察到了 CdZnTe 体内 Te 沉淀物的移动，移动速度约为 $50\ \mu\text{m}/\text{h}$ ，也证实了 Te 沉淀在温度梯度下的可移动性。Michael Meier 等人^[38]使用 CO_2 激光器加热 Te 沉淀物，也观察到了 CdZnTe 晶体中 Te 沉淀在的热移动，移动速率约为 $3\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。除此之外，捷克的 Charles University 的 E. BELAS 等人也对 CdZnTe 晶片退火开展了非常出色的研究工作。他们^[39,40]以 Cd/Te 为退火源，Te 沉淀物密度在 660°C 以上 Cd 源退火下能显著降低，同时增加 $10\ \mu\text{m}$ 处红外透过率到 60%，晶格质量得到维持，FWHM 不变。但提高到 1000°C 退火也不能完全消除体积很小的沉淀物。Cd 沉淀物在 700°C 退火最佳，Cd 沉淀物尺寸减小，但会产生新的 Te 沉淀物，双晶半峰宽不变，同时 $10\ \mu\text{m}$ 处红外透过率下降，进一步 Cd 源退火可以改进红外透过率。西北工业大学的介万奇

等人^[41,42,43,44]也对 CdZnTe 晶体的退火进行了长期的研究。他们^[45]对 CdZnTe (Zn 组分 0.04) 在不同温度和 Cd+Zn 气源下退火, 结果表明高 Zn 压有利于晶体中多余的 Te 向晶体表面扩散, 但过高的 Zn 压会使晶体表面成分偏离原始的化学配比, 造成严重的表面损伤。因此, 他们指出, 在高 Zn 压退火之后, 再对晶片进行低 Zn 压退火, 有利于 CdZnTe 晶片质量的提高。在较低的 Zn 压下退火 (但仍处于固-气平衡范围内), 也能排除晶片内杂质。

通过大量的研究工作, 目前 CdZnTe 晶体的生长已经取得了很大的进展。目前商业化的 CdZnTe 衬底的面积可以做到 $7 \times 7 \text{ cm}^2$, 位错密度可以控制在 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下, 但是成本依然较高。

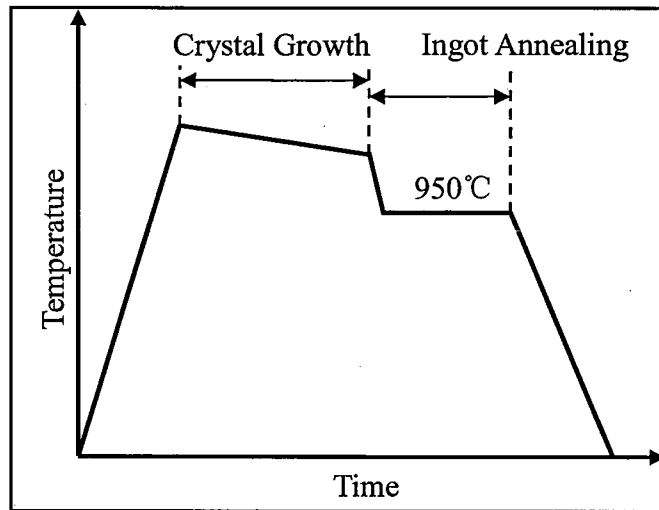


图 1.12 CdZnTe 晶锭退火的温度曲线^[34]

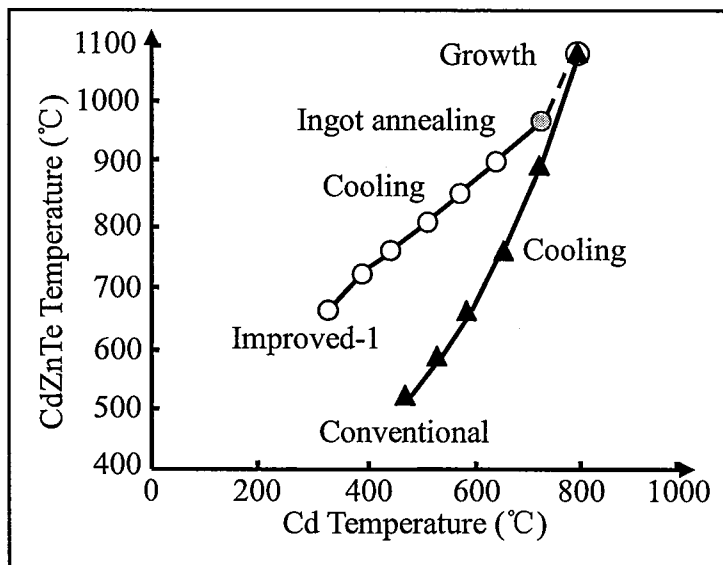


图 1.13 CdZnTe 晶锭退火的降温曲线和 Cd 源的温度曲线^[34]

1.2.4.2 CdZnTe 衬底的抛光工艺

作为 HgCdTe 外延用衬底, 在生长之前, CdZnTe 衬底要进行最后的化学机械抛光和腐蚀。然而, 化学机械抛光和腐蚀都会改变 CdZnTe 衬底表面的化学配比。例如, 常用的 Br 甲醇腐蚀剂会使 CdZnTe 衬底表面 Cd 耗尽, 呈现富 Te 状态, 而且会在表面生成 Te 的氧化物。有专利显示, 作为衬底使用的 CdZnTe 晶片, 表面的 Te 氧化物/Te 比重不能超过 30%, 否则, HgCdTe 外延材料的缺陷会显著增加^[46]。

有学者^[47]指出, 使用低浓度的 0.025%Br 甲醇/乙二醇作为抛光液对 CdZnTe 衬底进行化学机械抛光, 压力为 10 g/cm^2 , 在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的范围内的平整度 Ra 可以低至 0.22 nm。R. Singh 等人^[48]发现, 对于 MBE 生长所需的 CdZnTe 衬底 (211) B 面抛光, 使用 0.1%的 Br-乙二醇, 压力控制在 2 g/cm^2 时, 抛光的平整度最高。从这些已有的结果来看, 相对于 Br/甲醇溶液, Br/乙二醇溶液更适合作 CdZnTe 衬底抛光剂, 但是其浓度和抛光时的压力的选择还有待进一步的实验优化。

CdZnTe 衬底抛光完成之后, 要对衬底进行最终的腐蚀。最常见的 CdZnTe 衬底腐蚀剂是 Br 基腐蚀剂, 一般是 Br-甲醇/乙二醇溶液。也有稍加改进的 LB 腐蚀剂 (2% Br:20%乳酸:乙二醇), 该腐蚀剂可以改善 CdZnTe 衬底富 Te 状态。有学者^[49]发展了一种基于碘的腐蚀剂 (H_2O_2 -HI-柠檬酸), 可以降低 CdTe 衬底表面化学配比偏离, 而且通过腐蚀后的退火过程, 可以将 Te 氧化物去除。同一小组也验证了该腐蚀剂对 CdZnTe 晶片的腐蚀效果, 结果同样显示, 这种腐蚀剂可以用来腐蚀 CdZnTe 衬底表面^[50]。也有文献^[51]显示, KOH-KCl 腐蚀剂同样可以改善 CdZnTe 晶片表面富 Te 状态, 也可以使表面平整度更高。

这些实验结果对 CdZnTe 衬底处理工艺进行了深入的研究, 但是对于 CdZnTe 衬底处理工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响还缺乏关注。

1.3 HgCdTe 和 CdZnTe 材料的缺陷及其评价技术

从 1.2 节可以看到, HgCdTe 外延技术和 CdZnTe 衬底制备技术都得到了很大的发展, 也取得了相当好的成就, 但是这些材料中的缺陷密度相对于 Si 材料来说, 还是较高。因此, 还需要更多的研究, 来进一步认识材料中的缺陷, 进而降低 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底的缺陷密度。

1.3.1 HgCdTe 材料位错评价技术及腐蚀坑特性

位错是一类线缺陷，其不能终止于晶体内部，而只能终止于自由表面或者其他缺陷处。化学腐蚀技术是最重要也是最方便快捷的位错评价技术。近几十年来，已经发明了多种 HgCdTe 材料位错腐蚀剂。使用这些腐蚀剂，对 HgCdTe 材料位错特性也进行了大量卓有成效的研究。

1.3.1.1 HgCdTe 材料位错腐蚀剂

一般 HgCdTe 外延使用 (111) B 面 (LPE) 或者 (211) B 面 (MBE)，因此，HgCdTe 材料的腐蚀剂一般都是对这两个面产生效果。常见的 HgCdTe 材料腐蚀剂有 Polisar 2^[52]、改进的 Polisar 2^[53]、Hahnert^[54]、Nakagawa^[55]、Schaake^[56]、Chen^[57]和赵氏腐蚀剂^[58]。Polisar 2 腐蚀剂会导致 HgCdTe 的腐蚀表面粗糙，不利于位错腐蚀坑观察，而 Hahnert 腐蚀剂和 Nakagawa 腐蚀剂只能对 HgCdTe (111) A 面产生腐蚀坑，Schaake 腐蚀剂和 Chen 腐蚀剂是近年来被证实的用于揭示 HgCdTe 材料 EPD 非常有效的腐蚀剂。赵氏腐蚀剂借鉴了 Schaake 腐蚀剂和 Chen 腐蚀剂，其对 HgCdTe 所产生的腐蚀坑较其它腐蚀剂来说更清晰可辨，更有利于 EPD 的统计。表 1.2 列举了这些腐蚀剂的化学配比和使用方法。

表 1.2 用于 HgCdTe 表面腐蚀的腐蚀剂

腐蚀剂名称	腐蚀剂配比	备注
Polisar 2	HNO ₃ :HCl:H ₂ O:HAc:Br=60ml:25ml:90ml:5ml:0.1ml	在 20 °C 腐蚀 20 sec 到 3 min
改进 Polisar 2	HNO ₃ :HCl:H ₂ O:HAc:Br=60ml:25ml:180ml:5ml:0.1ml	在 45 °C 腐蚀 30 sec 到 3 min
Hahnert	HF:HCl:50%CrO ₃ /H ₂ O=1:1:1	根据组分确定溶液的稀释程度
Nakagawa	H ₂ O:HCl:H ₂ O ₂ =2 ml:2 ml:3 ml	仅能够腐蚀 (111) A
Schaake	CrO ₃ :H ₂ O:HCl=1.67 g:5 ml:1 ml	所有晶向/腐蚀 15 sec 到 2 min
Chen	H ₂ O:HCl:HNO ₃ :K ₂ Cr ₂ O ₇ =80 ml:10 ml:20 ml:8 g	所有晶向/腐蚀 20 sec 到 6 min
赵氏腐蚀剂	H ₂ O:HCl:HNO ₃ :K ₂ Cr ₂ O ₇ :CrO ₃ =80ml:8ml:12ml:5.1g:2.5g	腐蚀 2~3 min

1.3.1.2 HgCdTe 材料腐蚀坑特性

杨建荣等^[59]曾仔细研究了 HgCdTe 材料 Schaake 腐蚀剂和 Chen 腐蚀剂所产生的腐蚀坑的特性。从形貌上分类，Schaake 和 Chen 腐蚀坑各有 3 种类型，S1 和 C1 是通常被统计为 EPD 的腐蚀坑，而 S2 和 C2 以往都未加以统计。实验结果表明 S1 和 C1 腐蚀坑在外延层中

具有穿越特性，而 S2 和 C2 则不具有穿越特性，并已被证明是一种与晶格损伤相关的缺陷。除此之外，大量的实验事实已经证实，在 HgCdTe 外延层的衬底界面附近还存在着因晶格失配引起的失配位错。按照这样的观点，HgCdTe 外延材料存在着三种典型的线缺陷。

该实验还证实，HgCdTe 材料上的 C1 腐蚀坑和 S1 腐蚀坑之间具有对应关系，如图 1.14 所示。虽然大视场的观察也发现，在原来没有 C1 腐蚀坑的位置，也可观察到 S1 类型的腐蚀坑，但其比例小于 10%。对同一生长编号的相邻两块材料进行 S1 和 C1 密度对比，结果也显示，S1 密度也是略高于 C1 密度，这表明 Chen 腐蚀剂对位错的揭示没有 Schaake 腐蚀剂那样充分。

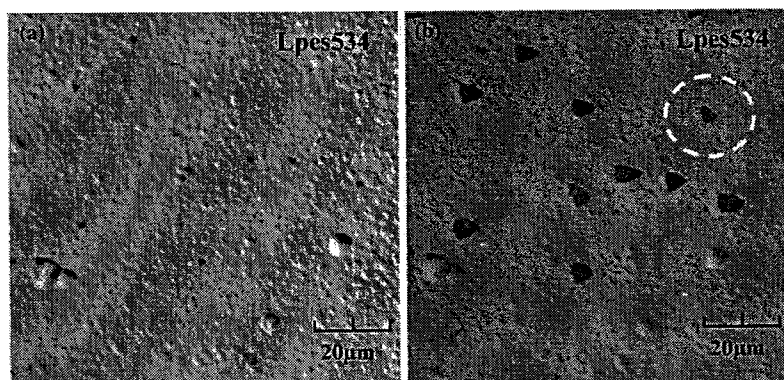


图 1.14 HgCdTe 外延材料的 S1 和 C1 腐蚀坑的一一对应关系^[59]

通过跟踪观察 HgCdTe 材料腐蚀坑随腐蚀深度变化而发生的横向移动特性，结合 HgCdTe 晶体的几何特性，杨建荣等首次确认观察到了 $1/2\langle 110 \rangle$ 和 $1/6\langle 211 \rangle$ 这两种位错，它们分别为 60° 全位错和螺型 Shockley 部分位错。

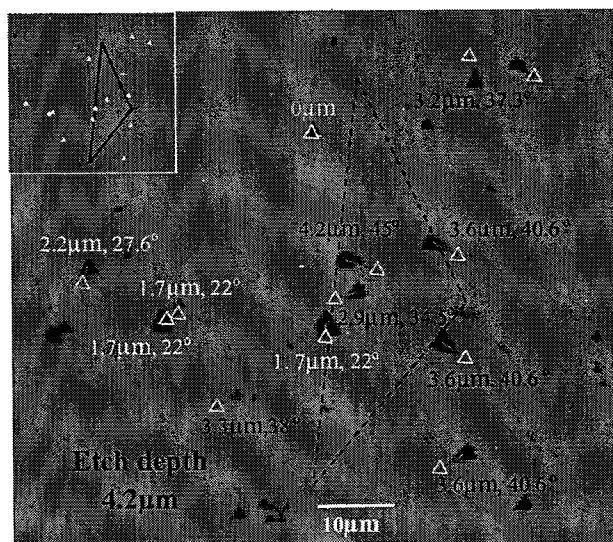


图 1.15 HgCdTe 位错腐蚀坑随腐蚀的进行而发生的横向移动^[59]

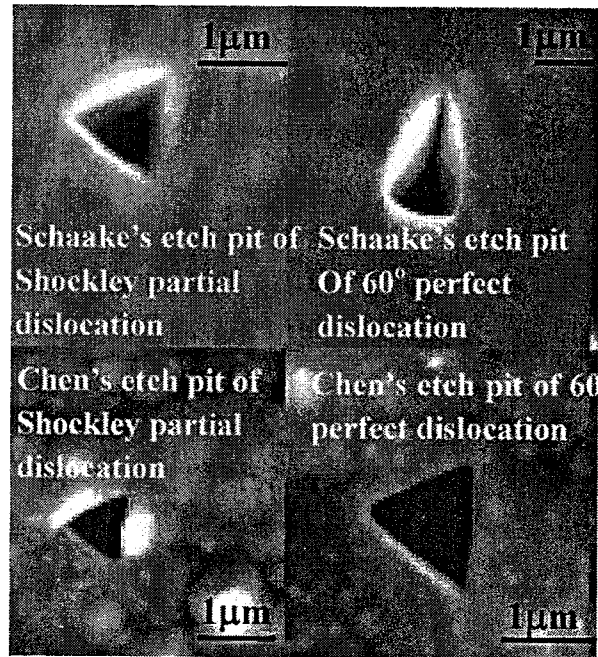


图 1.16 HgCdTe 材料位错腐蚀坑 SEM 图及其对应位错种类^[59]

2009 年 P. Lamarre 等人^[60]采用新的去除衬底的方法来研究 HgCdTe 外延材料的位错。实验结果显示, HgCdTe 外延层在去除衬底后, 两面的位错腐蚀坑几乎都可以一一对应, 如图 1.17。这与杨建荣等人的结果相一致, 证实了 HgCdTe 外延材料位错的穿越特性。实验还采用 TEM, 研究了 HgCdTe 位错的伯格斯矢量。发现两种位错腐蚀坑所对应的位错的伯格斯矢量均为 $1/2[110]$, 这个结果与杨建荣等人的结果有一定的出入。

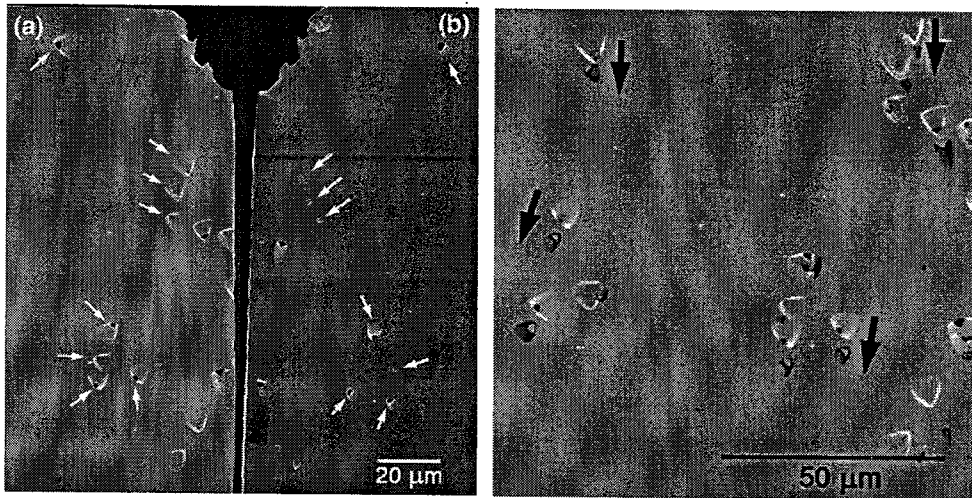


图 1.17 HgCdTe 外延材料表面与界面处位错的一一对应关系^[60]

1.3.2 CdZnTe 晶体缺陷特性及其评价技术

CdZnTe 晶体中的缺陷种类很多, 诸如位错、层错、孪晶、晶界、夹杂物、包裹体、沉

淀物等等，我们在此主要介绍位错和沉淀物（夹杂物）这两种缺陷。

1.3.2.1 CdZnTe 晶体腐蚀剂

CdZnTe 晶体在<111>方向具有极性，(111)面可以分为(111)A面(Cd原子面)和(111)B面(Te原子面)。腐蚀剂对这两个(111)面的腐蚀效果会有所不同。常见的CdZnTe晶体位错腐蚀剂有Inoue(EAg-1、EAg-2)^[61,62]、Nakagawa^[55]、Everson^[63]腐蚀剂。详细的腐蚀剂配比和腐蚀面见表1.3。

表 1.3 CdZnTe 晶体位错腐蚀剂

腐蚀剂名称	腐蚀剂配比	腐蚀面
Inoue_E	HNO ₃ :H ₂ O:K ₂ Cr ₂ O ₇ =10 ml:20 ml:4 g	抛光衬底表面
_EAg-1	E:AgNO ₃ =10 ml:0.5 mg	A、B面
_EAg-2	E:AgNO ₃ =10 ml:10 mg	A、B面
Nakagawa	H ₂ O:H ₂ O ₂ :HF=20 ml: 20 ml:30 ml	A面(原文说是Te原子面)
Everson	Lactic Acid:HNO ₃ :HF=25 ml:4 ml:1 ml	B面、(211)B面
HHKA ^[64]	HNO ₃ :H ₂ O: K ₂ Cr ₂ O ₇ : AgNO ₃ =10 ml:10 ml:2 g:0.25 g	(111)面、(110)面、(100)面

Inoue 等人^[61]基于以下4点，认为E-Ag腐蚀剂产生的腐蚀坑为位错腐蚀坑：

- (1) 当连续腐蚀CdTe晶片，腐蚀坑的坑尖是连续成线的；
- (2) 分开的解离面的腐蚀坑是相对应的；
- (3) 施加机械应力之后，腐蚀坑的密度增加；
- (4) 该腐蚀剂对CdTe晶体造成的腐蚀坑密度在 $1.0 \times 10^3 - 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，而CdTe材料的位错密度值也应该在这一范围。

Inoue 等人认为，EAg-1腐蚀剂在(111)面所产生的腐蚀坑对应于CdTe晶体中的Cd刃型位错；而EAg-2腐蚀剂在(111)面所产生的腐蚀坑对应于CdTe晶体中的Te刃型位错，两种腐蚀坑的方向差60°。但是Lu等人^[96]却没有发现两种E-Ag腐蚀剂所产生的腐蚀坑在方向上的差别。而且，他们的结果显示，E-Ag腐蚀剂所产生的腐蚀坑不能与晶体中的位错一一对应。

Nakagawa 等人使用Cathodoluminescence显微镜，证实了Nakagawa腐蚀剂产生的腐蚀坑与晶体中的位错相对应^[55]。Nakagawa腐蚀剂曾是II-VI公司评价CdZnTe晶体位错密度的标准试剂。但是Nakagawa腐蚀剂只能对CdZnTe晶体(111)A面产生腐蚀坑(原文说是在(111)Te面产生腐蚀坑)。且Lu等人^[96]也指出，Nakagawa腐蚀剂对CdZnTe所产生

的腐蚀坑同样不能与 CdZnTe 晶体中的位错一一对应。

Everson 腐蚀剂自从 1995 年被发明以来，一直作为评价 CdZnTe 位错密度的首选试剂。其优点是可以腐蚀 (111) B 面和 (211) B 面，可以满足 HgCdTe 材料外延用衬底的评价，因此被广泛地使用。一般认为 Everson 腐蚀剂产生的 EPD 即是位错密度。

1.3.2.2 CdZnTe 晶体缺陷特性

对于 CdZnTe 和 CdTe 晶体，最早有人^[62]将其位错分为两种：额外的原子面终止于 Cd 原子列的为 α 位错；额外的原子面终止于 Te 原子列的为 β 位错。杨建荣等^[65]曾使用 Everson 腐蚀剂，研究了 CdZnTe 晶体的位错特性，他将 CdZnTe 晶体的 Everson 腐蚀坑分为“黑白”两种，并认为其分别代表两种不同的位错，且指出 E-Ag 腐蚀剂产生的腐蚀坑对应另外一种位错，即 CdZnTe 晶体至少具有三种不同的位错。刘从峰等人^[66]分别使用 Nakagawa 腐蚀剂和 Everson 腐蚀剂腐蚀了 CdZnTe 晶体 (111) A 面和 (111) B 面，发现 A、B 面的腐蚀坑密度基本相当，但是腐蚀坑不能一一对应，而 CdZnTe 晶体厚度只有 21 μm ，这说明 CdZnTe 晶体缺陷具有短程穿越的特性。刘从峰^[67]还观察到 CdZnTe 晶体缺陷在热处理过程中的运动，并分析了 CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑的特性，指出 CdZnTe 晶体的“黑白”腐蚀坑只是不同尺寸的缺陷在不同腐蚀程度下的不同表现形式，这两种腐蚀坑来源于同一类缺陷。结合 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑的短程穿越特性，他认为这些腐蚀坑与习惯上认为的位错腐蚀坑有较大差别，其代表的缺陷应该为微小的一类体缺陷，缺陷的密度应该用体密度来表示。杨建荣、刘从峰等人的这些结果反映出 CdZnTe 晶体缺陷的复杂性和多样性，但是有些结论需要进一步的实验验证。

1.3.2.3 CdZnTe 晶体沉淀物缺陷

沉淀物是 CdZnTe 晶体中的一类体缺陷，根据其成分的不同，可以分为 Cd 沉淀物和 Te 沉淀物（也有人叫富 Cd 沉淀物和富 Te 沉淀物）。在红外透射显微镜下，Cd 沉淀物为六角星形，而 Te 沉淀物为三角形或者六边形。沉淀物是晶体中本征点缺陷浓度过饱和而析出的一种体缺陷。CdZnTe 晶体中的沉淀物是在晶锭降温的过程中形成，刘从峰博士^[68]采用晶锭淬火的实验证实了这一点。图 1.18^[69]为 Cd-Te 系统 T-X 相图，我们假设原料的化学配比为图中蓝色虚线对应的组分 S（Te 元素的百分比），左边的蓝色线表示 $S < C$ 的情况；右边蓝色线表示 $S > C$ 的情况，C 代表最大化学配比偏离点的固相组分。

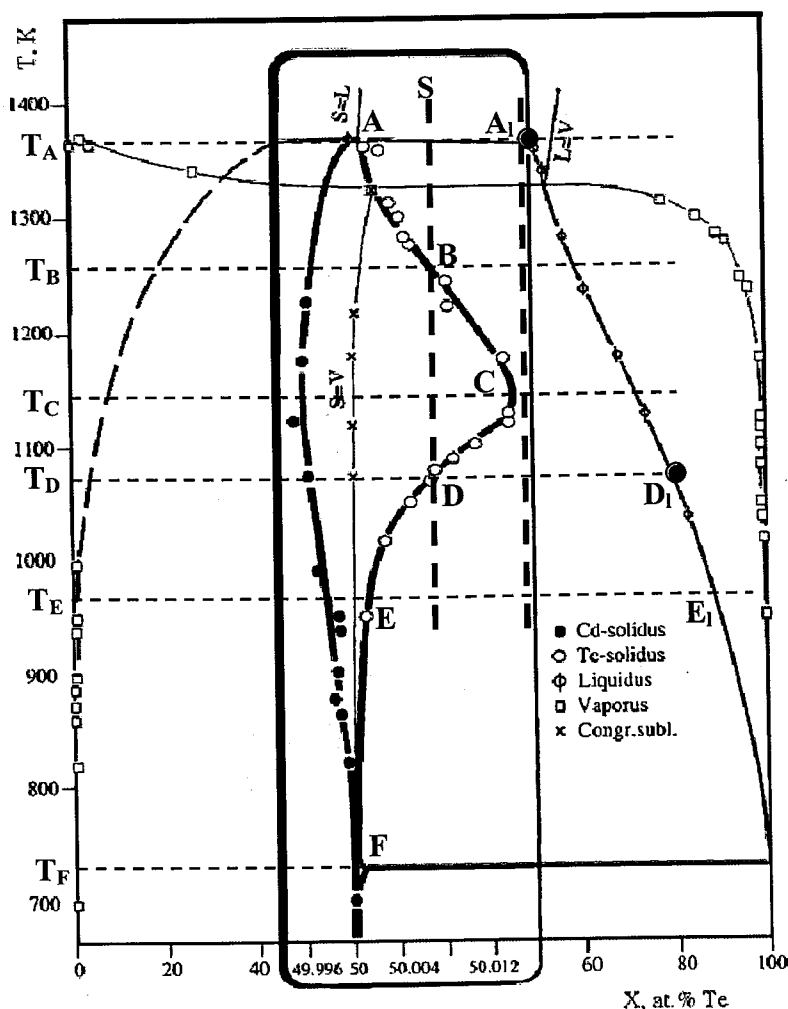


图 1.18 Cd-Te 系统的 T-X 相图。相图的固相区部分被放大^[69]

首先分析 $S < C$ 的情况，以准静态过程为例，当温度降到 T_A 时，原料开始结晶，对应的平衡状态的晶体组分为 A ，液相组分为 A_1 。随着温度的降低，结晶的晶体组分会沿着 AB 线逐渐变化调整，与液相实现准静态平衡，固相和液相的量满足式 $M_A(AS) = M_{A_1}(SA_1)$ ，其中 M_A 表示固相的量， M_{A_1} 表示液相的量。当温度降低至 T_B 点以下时，该体系进入固气平衡状态，固相 B 与气相 B_v 实现平衡，当温度降至 T_C 点时，固相的组分达到最大值 C ，与之平衡的气相组分为 C_v 。温度继续降低，固相的组分沿着 CD 线逐渐变小。当温度降低至 T_D 点以下，该系统重新进入固液平衡状态，固相的富 Te 程度沿着 DF 线逐渐降低，直至温度降至 T_F ，原料全部凝固。实际生长过程并不是准静态过程，当降温轨迹进入固相线 CF 段右侧后，固相的平衡组分降低，如果系统来不及调制已经凝固的固体的组分，其内部将析出 Te 沉淀物。如果原料的化学配比为右边蓝色线，则在降温过程中，系统不会进入固气平衡态，直至温度降至 T_F ，原料全部凝固。这种情况下产生的 Te 沉淀物与上面的分析类似。富 Cd 一侧的情况与富 Te 一侧产生沉淀物的原理相同，都是元素在低温下因过饱和而析出。

1.4 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料性能的影响

HgCdTe 外延材料直接在 CdZnTe 衬底上成核生长，其位错密度，晶格质量等参数与 CdZnTe 衬底有着直接的关系。下面我们从 CdZnTe 衬底位错、CdZnTe 衬底体缺陷和衬底与外延材料的晶格失配这三个方面出发，讨论这三者对 HgCdTe 外延材料的影响。

1.4.1 CdZnTe 衬底位错的延伸

研究表明，CdZnTe 衬底内的位错会随着外延而穿越至 HgCdTe 外延材料。这个现象的理论基础是^[70]：晶体的生长理论认为，要在完整晶面上生长新的原子层，关键是要靠涨落现象在晶面上形成一个核，然后原子沿着它的边缘继续集结生长。新凝结的原子最容易在台阶处集结，因为这些原子不光受到下边原子的吸引，也会被旁边台阶原子所吸引。螺型位错露在表面时，会在表面处形成台阶，为晶体生长提供了天然的成核台阶。随着原子沿台阶的集结生长，台阶不会消失，而是使台阶向前移动，形成螺旋状的台阶。

早年 Yoshikawa 等人^[71,72]研究了 HgCdTe/CdZnTe 系统的位错特性。发现衬底中的螺型位错会延伸到 HgCdTe 外延层中，失配位错只延伸到界面以上 2-4 μm 处（对于 CdTe 衬底，约为 10 μm ；对于 CdZnTe 衬底，约为 3 μm ）。随着扭折、弯曲等过程，延伸到外延层的侧面。Yoshikawa 得到的位错密度-外延层厚度的关系表明，较厚的外延层的表面位错密度与 CdZnTe 表面位错密度一致。而以上结论正确的前提是：CdZnTe 衬底的绝大多数位错为螺型位错，而这个前提并没有得到直接证实。另外，T.W. James 等人^[73]认为，CdZnTe 衬底中的螺型位错，在延伸到外延层的过程中，会与失配位错发生相互作用，从而被阻断。这表明，至少有一部分螺型位错无法延伸到外延层的表面，这个结论与 Yoshikawa 的结论相矛盾。我所刘从峰^[74]、曹秀亮^[75]和赵守仁^[76]等人也对 CdZnTe 衬底的缺陷以及衬底和外延层缺陷之间的关系进行过研究，发现 CdZnTe 衬底缺陷具有短程穿越特性，并对缺陷的种类进行了初步的分类，而对衬底和外延层缺陷之间关系的研究则未能取得突破。由以上的介绍可见，国内外对于 CdZnTe 衬底缺陷特性以及其对 HgCdTe 外延材料的影响，目前均没有确定的和一致的结论，对此问题缺乏深入的了解和认识，制约了 HgCdTe 外延材料位错密度的控制和降低，因此，有必要对上述问题和相关技术做进一步的研究。

1.4.2 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 表面宏观缺陷的影响

从 1.3.2 中可以看到，CdZnTe 衬底中会有很多的体缺陷，虽然 CdZnTe 晶片的退火已经

取得了很多重要的进展，但是目前依然无法提供大量的无体缺陷的 CdZnTe 衬底。如果在 HgCdTe 外延生长过程中，这些体缺陷露在 CdZnTe 衬底表面时，会在外延材料上相应的位置产生肉眼可见的宏观缺陷。这些缺陷会严重影响 HgCdTe 红外焦平面探测器的均匀性和盲元率，甚至会直接导致 HgCdTe 外延材料不合格，降低外延材料的成品率。

1.4.3 晶格失配对 HgCdTe 材料位错密度的影响

理想情况下，通过调整 CdZnTe 衬底 Zn 组分，可以实现 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料的晶格匹配。但是实际生产过程中，由于 HgCdTe 外延材料的组分无法精确控制，加之对成本的考虑，CdZnTe 衬底并不是完全地按照预先设定的晶格常数来供给。因此，CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料的晶格失配难以避免。另外，由于 HgCdTe 材料的组分分凝，液相外延生长的 HgCdTe 材料会有组分梯度的存在，这意味着晶格常数也存在梯度。因此，在材料内部，依然存在晶格失配的可能性。

晶格失配可以定义为： $f = \frac{a_e - a_s}{a_s}$ ，其中 a_e 为外延层的晶格常数， a_s 为衬底的晶格常数。

由于晶格失配的存在，外延层会产生失配应力。如果外延层的厚度不超过临界厚度 h_c ，外延层内存在的失配应力会使得外延层和衬底之间实现晶格的匹配。如果外延层厚度超过临界厚度，外延层和衬底的界面处会产生失配位错，来平衡或者补偿失配应力。图 1.19 是这两种情况的示意图^[77]。

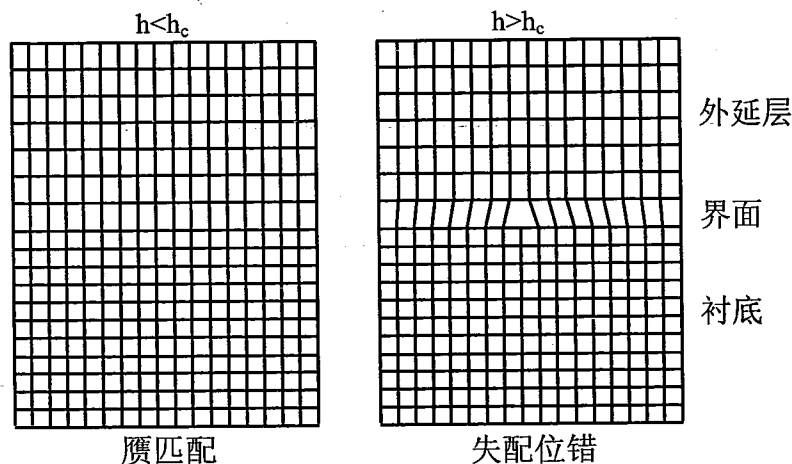


图 1.19 具有晶格失配的外延层/衬底界面情况^[77]

S.P.Tobin 等人^[78]分析了晶格失配和 HgCdTe 外延层位错密度的关系，其结果显示，HgCdTe 外延层位错密度与晶格失配直接相关，晶格失配越大，外延层位错密度越高。而且正失配和负失配对外延层位错密度影响相同，EPD 与失配度的曲线关于失配度为零的轴对

称。也就是说，影响 HgCdTe 外延层位错密度的直接因素是晶格失配。这与 Yoshikawa^[71] 和 T.W. James^[73] 的结论相矛盾。而且这一结果也无法解释部分 HgCdTe 液相外延材料位错密度较低这一事实，虽然这些样品的晶格失配较大。

1.5 HgCdTe 材料缺陷对红外探测器性能的影响以及位错的抑制技术

1.5.1 材料位错对 HgCdTe 红外探测器性能的影响

由于 HgCdTe 材料低的位错形成能，导致 HgCdTe 材料的位错密度非常高，一般在 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以上。位错会降低材料的少子寿命，进而增加器件的漏电流，是制约长波、甚长波、APD 等先进 HgCdTe 红外焦平面器件性能的重要因素之一。

位错会导致器件的 R_0A 显著降低^[79]。 R_0A 与器件的漏电流相关，而漏电流是最能反映 p-n 结性能的物理参数，漏电流的特性直接影响器件的结阻抗、噪声、串音等探测器的重要参数。对漏电流的分析和控制一直是器件研制中的重要课题^[4]。材料中的位错会降低材料的少子寿命^[80]，进而增加器件的漏电流。

图 1.20 为器件的 R_0A 与材料位错密度的关系^[79]。从图中可以看出，在 40 K 时，当位错密度高于 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 时（相对于一个光敏元中有一个位错腐蚀坑），器件的 R_0A 随位错密度的增加而显著降低。随着温度的升高，器件对位错密度的敏感度降低。当温度为 78 K 时，位错密度高于约 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 时，器件的 R_0A 随位错密度的增加而显著降低。而当温度为 120 K 时，这一位错密度变为 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

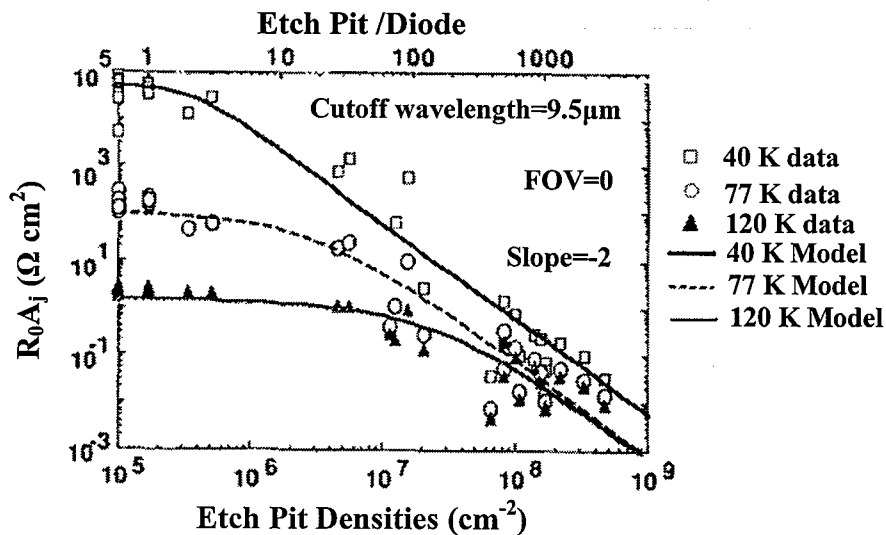


图 1.20 R_0A 与材料位错密度的关系^[79]

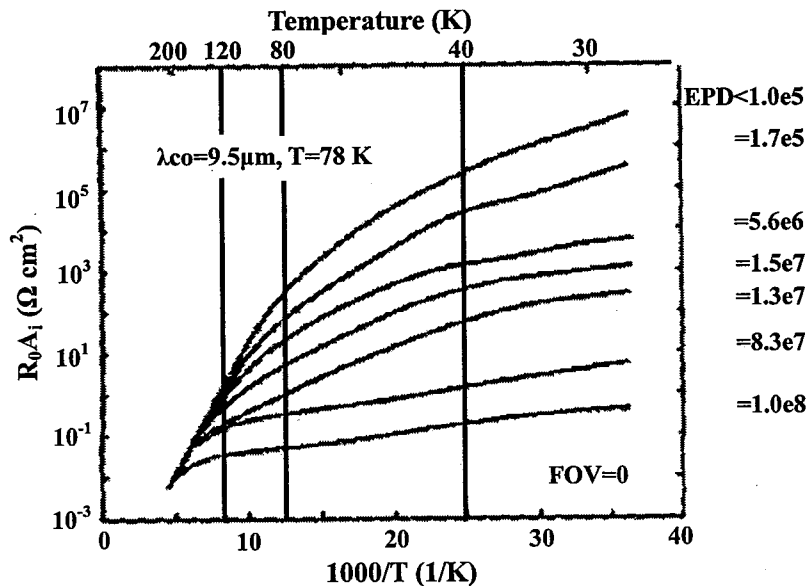
图 1.21 R_0A 与温度的关系^[79]

图 1.21 为器件的 R_0A 随温度的变化^[79]。从图中可以看出，在高温下，所有的光电二极管都处于扩散限，具有基本相同的漏电流。这说明漏电流的扩散电流部分基本不受位错密度的影响。当温度处于 100 K 时，器件的漏电流随着位错密度的增加而显著增加。对于截止波长为 9.5 μm 的器件，位错密度低于约 $5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，光敏元依然处于扩散限，具有基本相同的漏电流。低于 40 K 时，所有的光敏元都处于隧道限，此时漏电流随着位错密度的增加，依然有明显的增加。

图 1.22 为器件的归一化的响应光谱^[79]。从图中可以看出，当位错密度较低时，位错密度对器件的响应没有明显的影响；但是当位错密度较高时 ($\sim 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$)，器件在短波方向的响应显著下降。

器件的量子效率和噪声也会受到材料位错的影响。图 1.23 为器件量子效率和材料位错密度的关系^[79]。从图中可以看出，对于截止波长为 9.5 μm 的器件，工作温度为 78 K，位错密度高于 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 时，器件的量子效率会随着材料位错密度的增加而显著降低。对于截止波长为 10.3 μm 的器件，位错密度高于 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 时，器件的量子效率会随着材料位错密度的增加而显著降低。图 1.24^[79]为器件的 $1/f$ 噪声与材料位错密度的关系，图 1.24 (a) 中的器件，其噪声电流几乎与 EPD 成线性关系，图 1.24 (b) 中的器件，当位错密度较低时，其光电流决定了噪声电流；当 EPD 高于 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 时，噪声电流又与 EPD 几乎成线性关系。

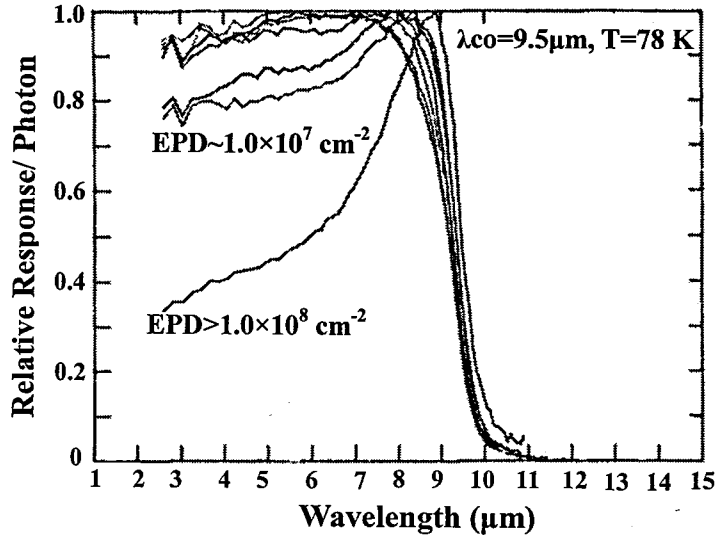


图 1.22 器件的归一化响应光谱^[79]

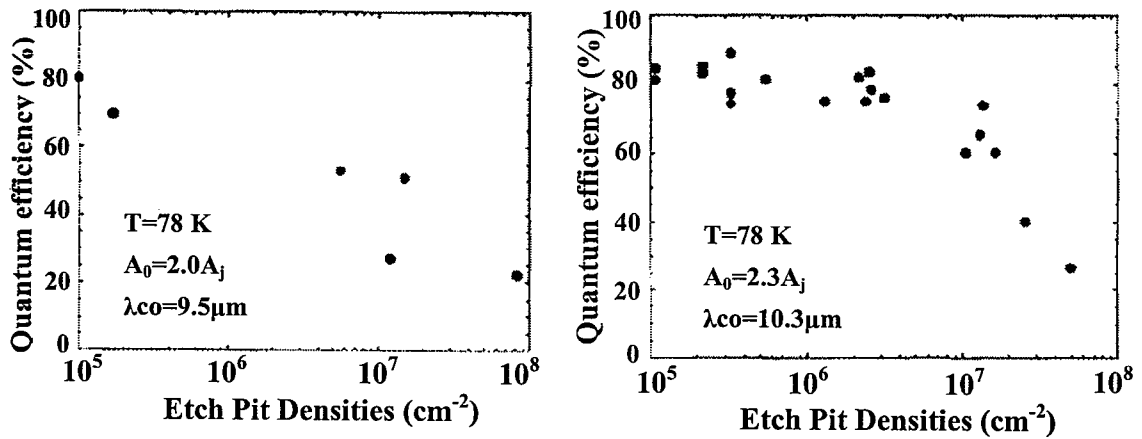


图 1.23 材料位错密度对器件量子效率的影响^[79]

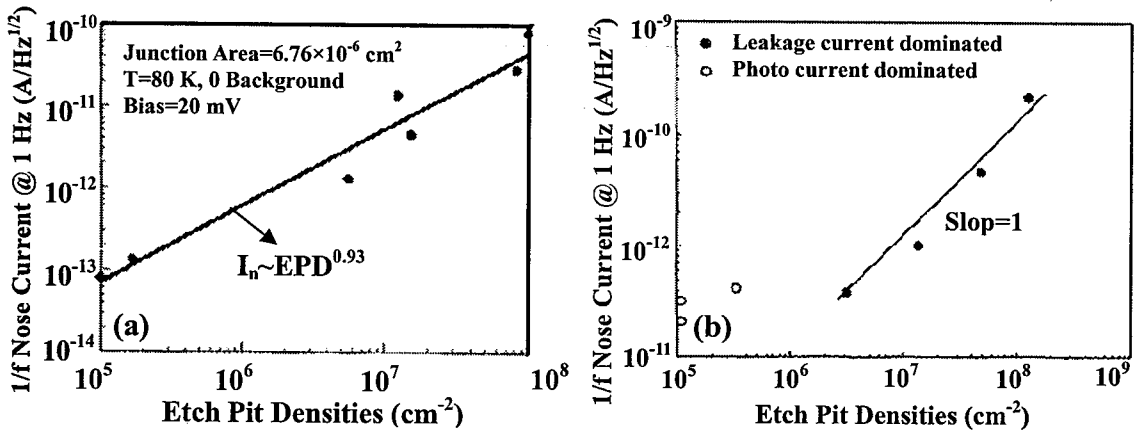


图 1.24 位错密度对器件的 1/f 噪声的影响^[79]

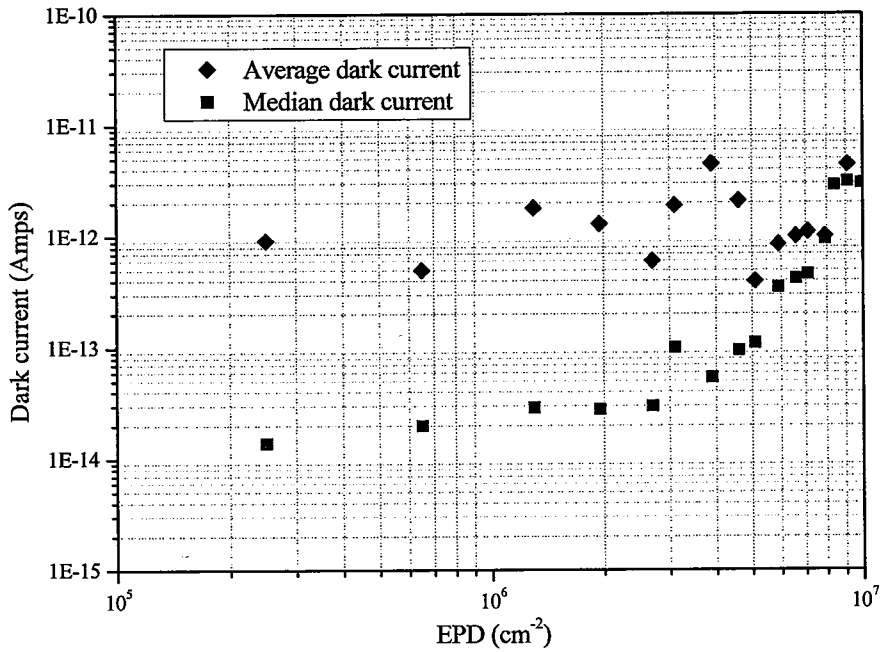


图 1.25 材料的位错密度对器件暗电流的影响。该器件在 40K 下的截止波长 $>14 \mu\text{m}$

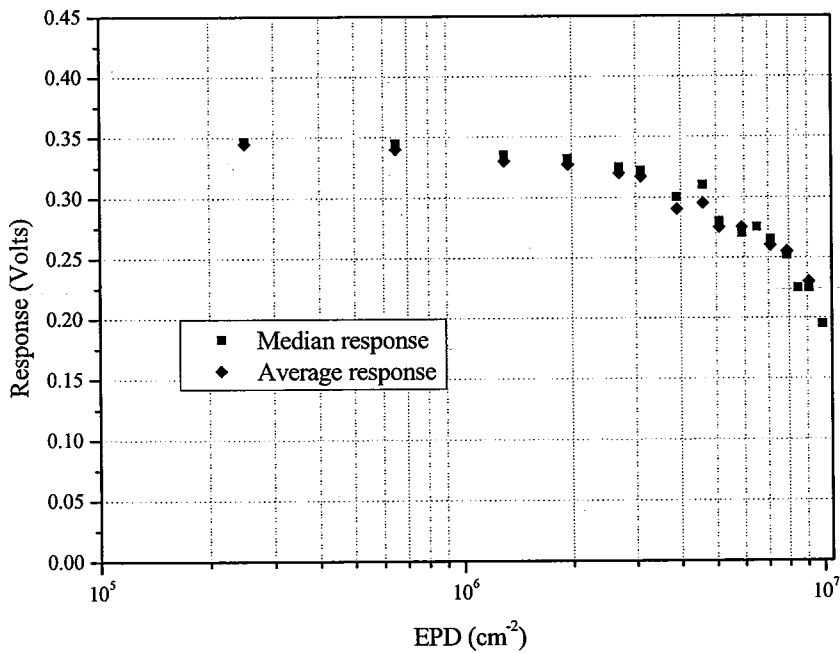


图 1.26 材料的位错密度对器件响应的影响。该器件在 40K 下的截止波长 $>14 \mu\text{m}$

也有文章^[81]分析了位错对暗电流和响应的影响，从图 1.25 中可以看到，当材料的位错密度高于 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 时，器件的暗电流开始增大。图 1.25 中平均暗电流和中值暗电流的差异说明个别器件的漏电流特别大，不是所有显现出的位错对暗电流的贡献都是相同的。

腐蚀的手段只能得到材料位错的面密度，而不同的腐蚀坑对应的位错段（表面下面）与二极管的耗尽区的相互影响和作用可能不同，这是造成这种差异的可能原因。与此同时，器件的平均响应和中值响应几乎相一致，见图 1.26。这说明显现出的位错对响应的贡献基本是一致的。图 1.25 和图 1.26 也证实了之前的结果：位错密度对响应的影响较小，而其对暗电流的影响非常明显。也有文献^[82]指出，在 77 K 下，每个光敏元区域的位错（与 p-n 结相交）可以产生 8 pA/mV bias 的暗电流。

由于位错密度的分布是不均匀的，所以理论上讲，位错会对器件响应的均匀性和盲元率有一定的影响。AIM 公司^[83]对 HgCdTe 红外焦平面生产工艺的监控结果显示，HgCdTe 材料的位错密度对器件的光敏元合格率是有影响的，以长波 ($\lambda_{co}=10.0\sim 10.5\ \mu\text{m}$) 器件为例，将 77 K 下反向微分阻抗最大值 (R_{shunt}) 大于 $60\ \text{M}\Omega$ 的光敏元定义为合格，图 1.27 给出了器件光敏元合格率和 HgCdTe 材料位错密度之间的关系，结果显示，位错密度高于 $1\times 10^5\ \text{cm}^{-2}$ 时，光敏元合格率随位错密度的增加而显著降低。

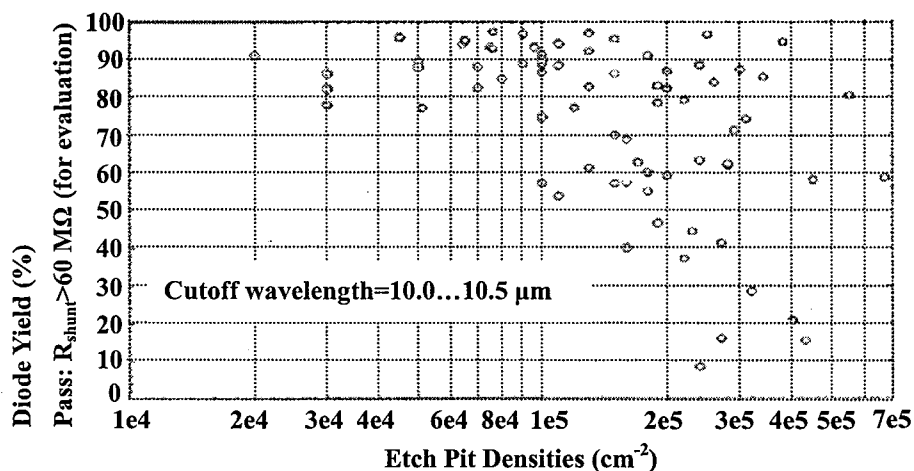


图 1.27 位错密度对光敏元合格率的影响

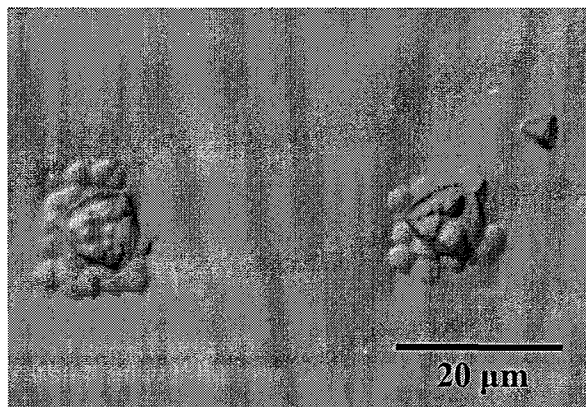


图 1.28 IBE 过程引入的位错增值

器件的制造工艺也会引入位错。AIM 重点分析了离子束刻蚀 (IBE) 在光敏元区产生位

错的情况。结果显示, IBE 会使得材料的位错明显增值, 结果如图 1.28 所示。他们对比了只使用 IBE 和结合了湿法腐蚀的器件的光敏元的合格率, 结果显示, 只使用 IBE 的光敏元的 R_{shunt} 在 0~350 M Ω 内几乎均匀分布, 光敏元的合格率约为 88%; 而结合了选择性湿法腐蚀的光敏元的 R_{shunt} 主要分布在 250 M Ω 处, 光敏元的合格率约为 96%^[83]。

从上面的分析我们可以看到, HgCdTe 材料中的位错会较明显地影响器件的性能, 尤其对于长波、甚长波和 APD 红外探测器, 位错密度对其性能有致命的影响。

1.5.2 材料表面宏观缺陷对 HgCdTe 红外探测器性能的影响

HgCdTe 表面宏观缺陷有很多种, 例如表面生长波纹、表面凹坑、表面凸起、表面沾污等等。这些表面宏观缺陷有可能会影响器件表面的钝化、In 柱的倒焊互连、光敏元的光吸收等等。

HgCdTe 红外探测器的光敏元尺寸越来越小, 一般情况下, 长波器件的像元尺寸不太可能减小至 20 μm 。中波大面阵焦平面器件的像元尺寸可以做到 15 μm ^[84]。还有人在中波器件上做到了 10 μm 像元^[85]。短波器件的像元尺寸可以做的更小。如果 HgCdTe 外延材料表面宏观缺陷的尺寸和探测器像元尺寸处于同一量级, 则这些缺陷将导致探测器的均匀性降低, 甚至直接导致盲元。

1.5.3 HgCdTe 外延材料位错密度水平

表 1.4 国内外 HgCdTe 外延材料位错密度水平

机构	衬底	结构/生长方式	位错密度
SITP	CdZnTe	HgCdTe/CdZnTe; LPE	$\sim 60\% < 10^5 \text{ cm}^{-2}$
	GaAs	HgCdTe/CdTe/GaAs; MBE	$10^6\text{-}10^7 \text{ cm}^{-2}$
国外	^[16] CdZnTe	HgCdTe/CdZnTe; LPE	$\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 属于很好水平
	^[86] Si	HgCdTe/CdTe/Si; MBE	$\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 属于较好水平
	^[16] CdZnTe(211)B	HgCdTe/CdZnTe; MBE	$> 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$
	^[87,88] CdZnTe(211)B	HgCdTe/SL/CdZnTe; MBE	$> 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$

从上节可以看出, HgCdTe 材料的位错密度严重地影响和制约着 HgCdTe 红外焦平面器件的性能。最近几年, 对于 HgCdTe 外延材料位错密度的研究取得了较大的进展, CdZnTe 基的 HgCdTe 外延材料位错密度基本可以保持在 10^4 cm^{-2} 量级, 少部分材料的位错密度可以

保持在 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 左右, 甚至更低。Si 基和 GaAs 基的 HgCdTe 外延材料位错密度基本保持在 10^6 - 10^7 cm^{-2} 量级。

表 1.4 列举了目前国内外 HgCdTe 外延材料的位错密度水平, 其中 SITP 代表中科院上海技术物理研究所, SL 代表 superlattice。但是总体来说, HgCdTe 外延材料的位错密度相对于 Si 和 GaAs 等半导体来说, 依然较高, 还有很大的降低空间。

1.5.4 HgCdTe 外延材料缺陷抑制技术

从 1.5.1 节可以看出, HgCdTe 外延材料中的位错会严重地影响器件的性能。为了降低 HgCdTe 外延材料的位错密度, 研究人员从以下几个方面进行了卓越的研究:

1) 在网格状的衬底上外延生长。这一方法的理论基础是: 在具有晶格失配的系统中, 穿越位错会在界面产生横向移动, 如果外延层的面积足够小, 这些穿越位错将滑移至边界, 甚至消失, 只在界面处留下横向穿越的失配位错。有学者^[89]使用 mosaic 结构的 CdZnTe 衬底进行 HgCdTe 液相外延, 结果显示, 这些 mosaic 结构上的 HgCdTe 外延材料没有 crosshatch, 其中间区域的穿越位错密度也明显降低, 如图 1.29。在 MBE 生长的 HgCdTe 外延材料上也观察到了类似结果。

2) 衬底的减薄。衬底的减薄将减少衬底中的应力, 这也有助于降低 HgCdTe 外延材料的位错密度。有学者^[89,90,91]对 Si 衬底进行局部减薄, 然后使用 MBE 生长 CdTe 外延材料, 并对其位错密度进行了研究, 结果显示, 相对于正常样品, Si 衬底减薄至 $20 \mu\text{m}$ 左右的 CdTe 外延材料的位错密度最多可以减少 44%; 而当 Si 衬底减薄至 $2 \mu\text{m}$ 左右时, 外延材料的位错密度可以减少 60%。图 1.30 描述了 Si 衬底减薄对 CdTe 外延材料 EPD 的影响。



图 1.29 位错腐蚀后的 mosaic 结构上 HgCdTe 外延材料表面形貌^[89]

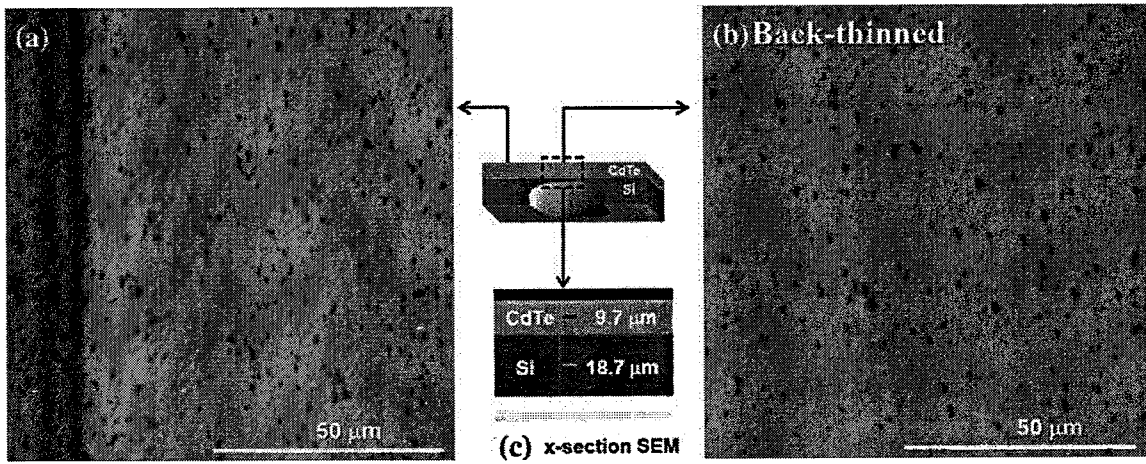


图 1.30 Si 衬底减薄对 CdTe 外延材料 EPD 的影响。相对于未减薄区域，衬底减薄的区域的 EPD 降低约 44%^[89]

3) 衬底和外延层之间生长 HgTe-CdTe 超晶格。有文献^[87,88,92]指出，在 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料之间生长 HgTe-CdTe 超晶格，有助于提高 HgCdTe 外延材料的表面平整度，也可以阻止穿越位错穿越至 HgCdTe 外延层，如图 1.31 所示。

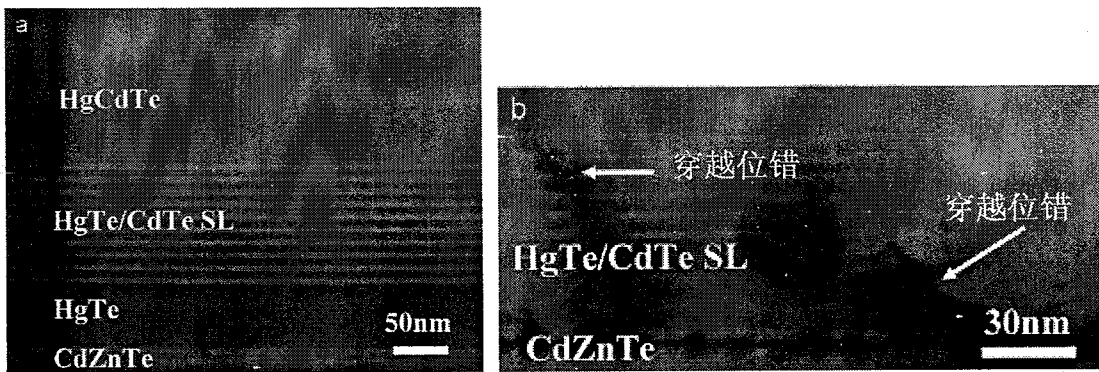


图 1.31 纵截面的电子显微镜照片：(a) HgCdTe/HgTe-CdTe 结构，(b) 穿越位错的阻止^[88]

4) 热处理。有文献^[93]指出，在 HgCdTe 外延层表面制作 mosaic 结构，然后进行高温退火，可以有效降低甚至消除 mosaic 台面上的位错，如图 1.32。最近也有研究^[18,19]表明，快速循环退火可以显著降低 MBE 生长的 HgCdTe 材料的位错密度，位错密度可以从 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 量级，如图 1.33 所示。

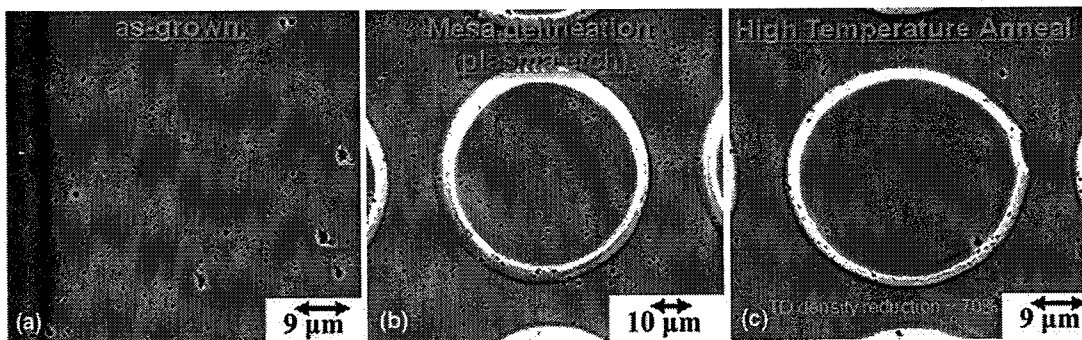


图 1.32 对 mosaic 结构进行的高温退火对 EPD 的影响^[93]

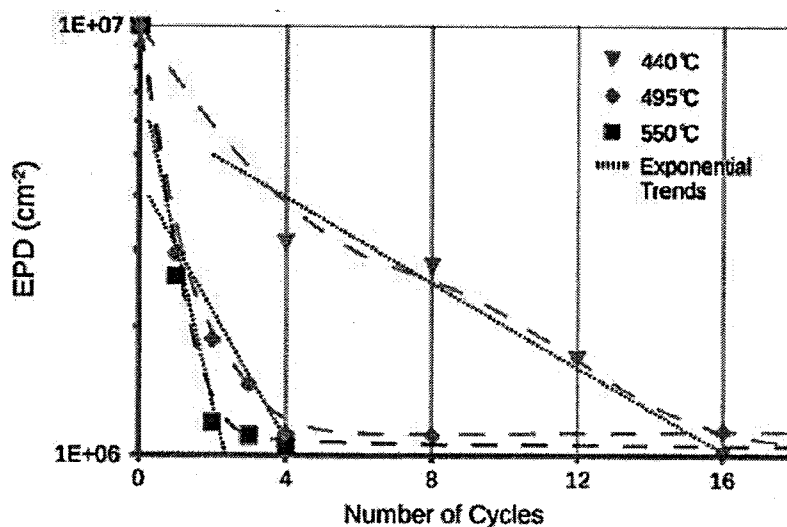


图 1.33 快速循环退火次数与 EPD 的关系^[19]

这些研究从不同角度出发,研究了降低 HgCdTe 外延材料位错密度的方法,也得到了相当好的实验结果。

1.6 本论文的研究目的及内容安排

1.6.1 本论文的研究目的及意义

目前,先进的第三代 HgCdTe 红外焦平面探测器以其优异的性能,已经在国防、空间观察、科学研究等领域有着无法替代的地位,这也进一步促进了 HgCdTe 红外焦平面技术的发展和革新。然而, HgCdTe 外延材料过高的位错密度已成为制约先进 HgCdTe 红外焦平面技术发展的主要因素之一。第三代 HgCdTe 红外焦平面技术中的 APD、甚长波和高工作温度 (HOT) 红外焦平面器件的研制都需求低位错密度的 HgCdTe 外延材料。为满足这一迫切需求,需从两个方面展开研究:一是通过后续处理来降低 CdZnTe 衬底和碲镉汞外延材料中缺陷的密度;二是要搞清楚影响 HgCdTe 外延材料位错密度的因素,进而从生长角度降低 HgCdTe 外延材料位错密度。本课题侧重于第二方面的工作,通过实验的方法,研究 CdZnTe 衬底的缺陷特性,并以 HgCdTe 富 Te 液相外延材料为研究对象,从衬底和 LPE 工艺两个方面着手,找出影响 HgCdTe 液相外延材料缺陷密度的因素,并设法在工艺上摸索出生长低缺陷密度 HgCdTe 外延材料的一些新方法。研究结果将促进我国第三代 HgCdTe 红外焦平面技术的发展,同时,也对提升在研的第二代 HgCdTe 红外焦平面器件的性能发挥积极的作用。

1.6.2 本论文的内容安排

围绕本论文的研究目的，主要开展了以下工作：

第二章：HgCdTe 和 CdZnTe 晶体位错的评价和表征方法。较详细地介绍了 HgCdTe 和 CdZnTe 材料的位错表征与观测，并首次提出了一种对 CdZnTe 衬底位错进行跟踪定位的方法。同时，还研究了 EPD 统计误差与统计面积和统计次数的关系。

第三章：CdZnTe 衬底的缺陷特性。研究了 CdZnTe 衬底的 Everson 腐蚀坑的分类、腐蚀坑的空间延伸特性以及不同腐蚀坑所对应的缺陷；并研究了 CdZnTe 衬底位错的取向、CdZnTe 衬底的网络状结构等。这些结果将有助于我们更进一步地认识 CdZnTe 衬底的缺陷，完善 CdZnTe 衬底评价标准；也有助于我们研究 CdZnTe 衬底缺陷对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。

第四章：CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。研究了衬底 EPD 和晶格失配对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响，并进行了实验验证。同时还研究了晶格失配对 HgCdTe 外延材料晶格完整性的影响。

第五章：HgCdTe 外延工艺对其位错密度的影响。主要从生长的起始过冷度、降温速率以及衬底抛光工艺三个方面入手，研究了 LPE 工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。同时，还研究了 HgCdTe 表面宏观缺陷的产生原因。

第六章：总结与展望。总结了本论文的主要内容，也对一些依然存在的问题进行了展望。

2 HgCdTe 和 CdZnTe 材料位错的表征

位错是晶体中的一类线缺陷，其可以分为螺型位错 (screw dislocation)、刃型位错 (edge dislocation) 和混合位错。人们习惯使用伯格斯矢量 \mathbf{b} (Burgers vector) 来描述晶体中的位错特性。伯格斯矢量的定义如图 2.1 所示。取向与伯格斯矢量平行的位错为螺型位错，取向与伯格斯矢量垂直的位错为刃型位错，介于这两者之间的位错称为混合型位错。由于位错的能量正比于位错线的长度，位错具有直线化的趋向 (但不一定是直线)。刃型位错不一定为直线，且只能在滑移面内滑移；而螺型位错肯定是直线，可以在很多面内滑移 (交滑移)。螺型位错的应力只有切应力，且呈现轴对称分布；而刃型位错有正应力、切应力。对于 FCC 结构的晶体，单位位错的伯格斯矢量为 $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ，伯格斯矢量等于其整数倍的位错为全位错，不等于其整数倍的位错为不全位错 (部分位错)。

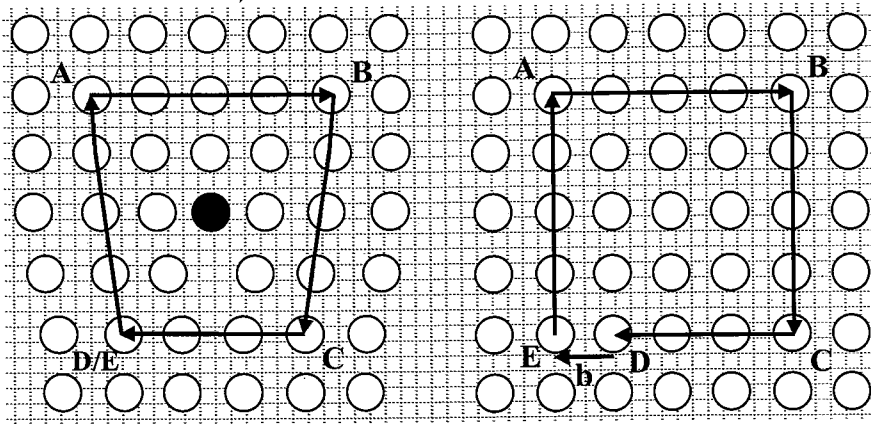


图 2.1 刃型位错的伯格斯矢量示意图

HgCdTe 和 CdZnTe 晶体结构均为闪锌矿结构，属于面心立方体系。其主要的滑移体系为 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle\{111\}$ ，单位位错为 $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 的 60° 全位错。有人^[94]从能量降低的原则出发，认为 $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 位错不稳定，可以分解为 $\mathbf{b}_1=\frac{1}{6}\langle 211 \rangle$ Shockley 位错和 $\mathbf{b}_2=\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ Frank 位错，分解的表达式如下：

$$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle = \frac{1}{6}\langle 211 \rangle + \frac{1}{6}\langle 12\bar{1} \rangle \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle = \frac{1}{6}\langle 11\bar{2} \rangle + \frac{1}{3}\langle 111 \rangle \quad (2.2)$$

位错反应 (2.1) 会在两个位错之间形成层错，层错的宽度 (即两个位错的距离) 反比于其层错能，如式 2.3 所示^[94]：

$$d = \frac{G(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2)}{2\pi\gamma} \quad (2.3)$$

其中 γ 为层错能，对于 CdTe 晶体，其层错能为 0.001 MJcm^{-2} ， d 为两个位错之间的距离， G 为剪切模量。在图 2.2 中，两个位错腐蚀坑是单位位错分解后的 Shockley 位错腐蚀坑，这两个腐蚀坑之间的腐蚀线，就是单位位错分解产生的层错。从图中也可以看出，这些层错与 CdZnTe 晶体 (111) B 面的交线沿着三条 $\langle 110 \rangle$ 晶向，结合 CdZnTe 晶体结构，我们认为这些层错面是 $\{111\}$ 面，这也与现有理论相吻合。图 2.2 也证实了 2.1 式的位错分解会发生在 CdZnTe 晶体中。一般认为，Frank 位错是纯刃型位错，由于伯格矢量不在密排原子面内，因此不能发生滑移，而只能攀移，由于位错的攀移要借助与原子的扩散，所以 Frank 位错的移动基本上很难发生。

也有文献^[95]报道了闪锌矿结构的 $a/2\langle 110 \rangle\{110\}$ 滑移体系，并预言了 $a/2\langle 110 \rangle\{100\}$ 和 $a/2\langle 110 \rangle\{113\}$ 滑移体系的存在。

对于 CdTe 晶体，有人^[62,96]将其位错分为两种：位错终止于 Cd 原子列的为 α 位错；位错终止于 Te 原子列的为 β 位错。从位错腐蚀坑的角度出发，结合 (111) A 面和 B 面，认为有 4 种位错腐蚀坑类型，即 $A\alpha$ 、 $B\alpha$ 、 $A\beta$ 、 $B\beta$ ，在每个面上有 2 种腐蚀坑的存在。

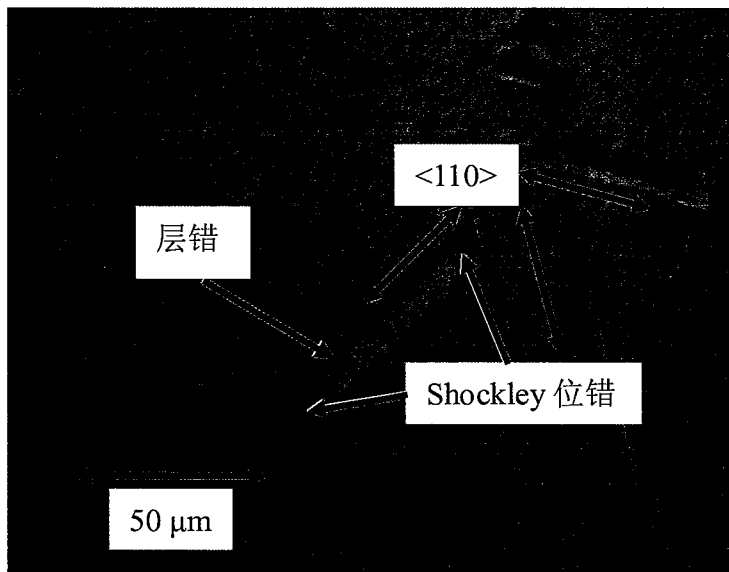


图 2.2 CdZnTe 晶体中的单位位错的分解

2.1 位错的显示技术

位错的显示技术有很多种，例如表面技术、修饰技术、透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, 缩写 TEM) 技术、x 射线衍射技术、场发射和场离子显微技术等。我

们重点介绍常用的表面腐蚀技术和 TEM 技术。

2.1.1 表面腐蚀技术

当晶体表面原子处于被腐蚀的状态时，在位错与表面的交点处，由于位错导致的应力、化学活性、杂质原子浓度等与周围完好晶体不同，其原子被剥离速度会大于周围晶格完好的地方，这样会在该交点处产生一个腐蚀坑。这就是使用表面腐蚀技术观察位错的原理。最常见的表面腐蚀技术是化学腐蚀和电解腐蚀。最近有学者^[97]通过电感耦合等离子体刻蚀技术 (ICP)，也观察到了 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底的位错刻蚀坑。本论文所使用的位错显示技术是化学腐蚀法，这一方法既快捷，又直观。当然，使用化学腐蚀法的时候，要注意以下几个问题：化学腐蚀不光可以反映位错，还可以显现其它的缺陷，例如夹杂物、沉淀物或者包裹体，并可区分这些缺陷腐蚀坑^[98]；另外，不同类型位错形成的腐蚀坑的形状也有可能不同，且某种腐蚀剂有可能只反映一种类型的位错，因此，EPD 是否等同与位错密度需要谨慎地分析^[99,65]。

2.1.2 透射电子显微镜技术

TEM 技术是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品 (100~500 nm) 上，电子与样品中的原子碰撞后将改变方向，从而产生散射，散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像，影像经过放大、聚焦后在成像器件上显示出来。

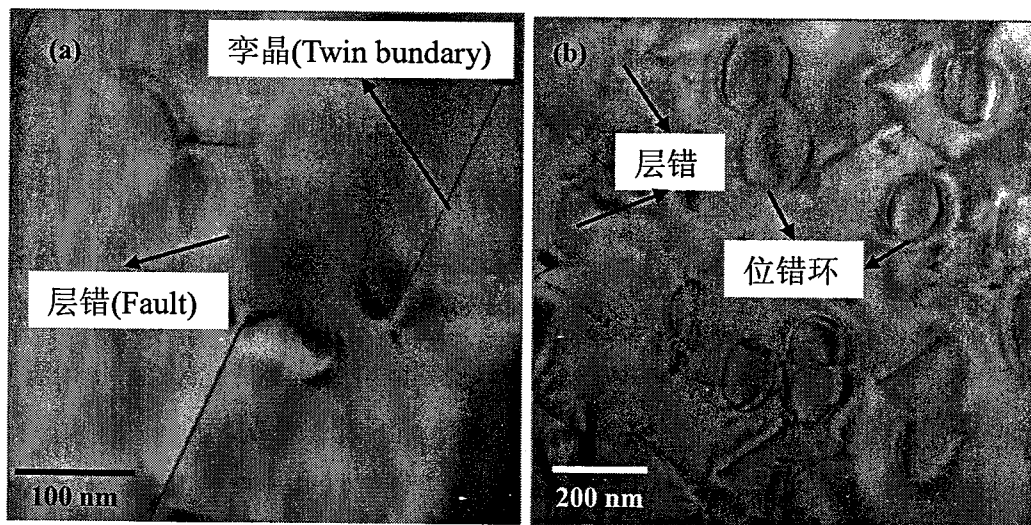
由于电子的德布罗意波长非常短，以能量为 200 eV 的电子束为例，其德布罗意波长约为 8.67×10^{-2} nm，与 x 射线波长的数量级相当，故 TEM 的分辨率比光学显微镜高很多，可以达到 0.1~0.2 nm，放大倍数为几万到百万倍。TEM 可以用于观察样品的精细结构，甚至可以用于观察一系列原子的结构，比光学显微镜所能够观察到的最小的结构小数万倍。TEM 在固体物理学和生物学相关的许多科学领域中都有着非常重要的应用，如癌症研究、病毒学、材料科学、纳米技术和半导体材料研究等等。

TEM 是观察材料的位错、层错、孪晶、体缺陷等非常直观和有效的手段。由于晶体中这些缺陷的引入，电子衍射图会出现明暗衬度。根据位错在电子衍射图像中的可见/消失判据，可以获得位错的伯格斯矢量 \mathbf{b} 。位错的电子束衍射衬度消失的判据见表 2.1。

表 2.1 位错的电子束衍射衬度消失判据

螺位错	刃位错	混合位错
$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$
	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{u} = 0$	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}_e = 0$
		$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}_e \times \mathbf{u} = 0$

其中 \mathbf{g} 为衍射矢量, \mathbf{b} 为位错的伯格斯矢量, \mathbf{b}_e 为混合型位错的刃型分量, \mathbf{u} 为位错的方向矢量。图 2.3 是典型的 CdZnTe 晶体的 TEM 图像, 从图 2.3 (a) 可以观察到 CdZnTe 晶体中的微孪晶和层错; 从图 2.3 (b) 中可以观察到 CdZnTe 晶体中的位错环和层错^[100]。

图 2.3 CdZnTe 晶体的 TEM 图^[100]

TEM 虽然可以较直观地观察到晶体的位错、层错和体缺陷等各种缺陷, 但是 TEM 的视场很小, 最大也不超过微米级。而且, TEM 的样品要求很薄, 导致样品的制备非常困难, 样品制备中引入的位错和损伤也会影响实验结果的准确性。

2.2 HgCdTe 和 CdZnTe 材料缺陷的腐蚀技术

表面腐蚀技术相对于其它的位错显示技术来说, 具有操作简单方便、成本低和样品容易制备等优点。本论文中, 我们采用化学腐蚀这一表面腐蚀技术来显示 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底的缺陷。

2.2.1 HgCdTe 外延材料位错的赵氏腐蚀技术

在 1.3.1 节中我们介绍了 HgCdTe 材料的各种腐蚀剂和腐蚀坑特性。赵氏腐蚀剂借鉴了 Schaake 腐蚀剂和 Chen 腐蚀剂, 对 HgCdTe 外延材料所产生的缺陷腐蚀坑清晰可辨, 背景干净, 非常有利于 EPD 的统计。在本课题研究中我们使用赵氏腐蚀剂作为评价 HgCdTe 外

延材料位错密度的标准试剂，腐蚀时间约为 4 分钟。为了增加 EPD 统计的准确度，统计 EPD 时一般测量点为 10 个左右，统计面积一般为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 。使用赵氏腐蚀剂时，需注意以下几点：

1) 赵氏腐蚀剂腐蚀速率较快，4 分钟的腐蚀所产生的腐蚀深度约为 $4-5 \mu\text{m}$ ，所以 HgCdTe 样品的厚度要厚于 $9 \mu\text{m}$ ，以避免腐蚀后的表面处于失配位错聚集的界面附近区域；

2) 腐蚀时样品的晃动会增加腐蚀速率，也会对腐蚀坑的形状产生一定的影响，如图 2.4 所示。因此样品的晃动要适度，一般每分钟晃动一次，晃动之后再保持静止；

3) 清洗时不能让样品接触空气，否则残留的腐蚀剂与空气会导致 HgCdTe 样品表面严重氧化，影响腐蚀坑的观察；

4) 清洗时，尽量不要触碰样品表面，否则会产生带状花纹，对 EPD 的统计造成困难。为了观察 HgCdTe 外延材料位错的分布特性，我们还使用扫描显微镜对腐蚀后的样品进行成像。图 2.4 为赵氏腐蚀剂腐蚀后的一些 HgCdTe 材料表面形貌。图 2.4 (a) 为正常的腐蚀坑形貌；图 2.4 (b) 中的带状痕迹为腐蚀之后清洗样品时轻微接触造成的带状花纹；图 2.4 (c) 中的腐蚀坑较不规则，是由于腐蚀时晃动太剧烈而造成的；图 2.4 (d) 是使用扫描显微镜拍摄的腐蚀后的 HgCdTe 材料形貌，该图的视场范围较大，可以用于观察和研究位错密度的分布特性。

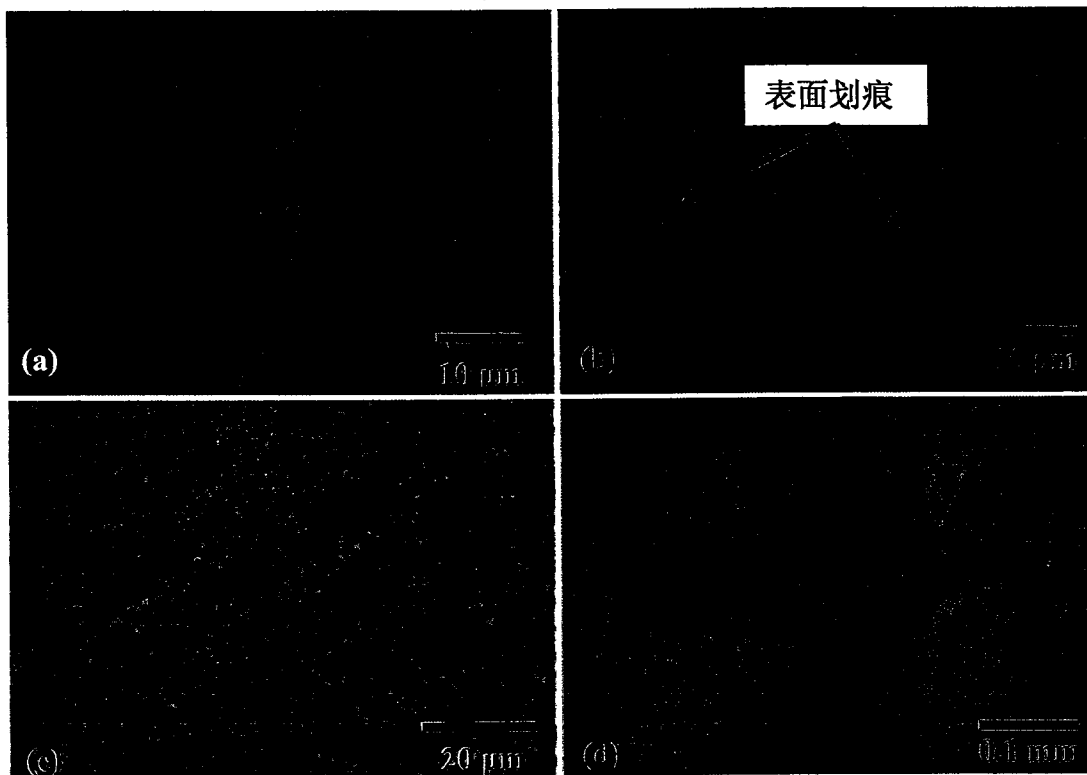


图 2.4 赵氏腐蚀剂腐蚀后的 HgCdTe 材料表面形貌

另外需要指出的是，在研究 HgCdTe 外延材料 EPD 与 CdZnTe 衬底和 LPE 工艺的关系时，为了排除 HgCdTe 外延材料 EPD 分布不均匀对实验结果的影响，一般选取 EPD 是均匀分布的样品。

2.2.2 CdZnTe 晶体位错 Everson 腐蚀技术

Everson 腐蚀剂^[63]是 Everson 等人于 1995 年发现，其可以同时满足 CdZnTe 晶体 (111) B 面和 (211) B 面的缺陷腐蚀，是目前最常用的 CdZnTe 晶体腐蚀剂之一。在本课题研究中，我们使用 Everson 腐蚀剂来研究 CdZnTe 衬底缺陷的性质，并将其产生的 EPD 等效为位错密度。

值得注意的是，在使用 Everson 腐蚀剂腐蚀 CdZnTe 衬底时，腐蚀过程中是否晃动样品会影响缺陷腐蚀坑的形状，如图 2.5(a)所示。如果腐蚀过程中保持样品晃动，所有的腐蚀坑形状都会变的不规则，边缘轮廓变的圆滑；如果在腐蚀过程中，保持样品不动，则腐蚀坑如图 2.5(b)所示，会有不同种类且轮廓清晰的腐蚀坑产生。这一现象曾经误导我们，使得我们不能确认不规则腐蚀坑是腐蚀过程造成的还是其本身对应的缺陷特性造成的。在随后的实验中，我们使用 Everson 腐蚀剂腐蚀 CdZnTe 样品时，都保持样品不动。

另外，由于在腐蚀和清洗过程中，有可能会对 CdZnTe 样品表面产生轻微的划伤，为了防止这类划伤对本实验的干扰，我们也观察了轻微划伤导致的 CdZnTe 晶格受损的 Everson 腐蚀坑。具体操作是：用纸轻微地划 CdZnTe 样品表面，然后使用 Everson 腐蚀剂对该样品进行腐蚀，腐蚀坑的形貌如图 2.6 所示。从中可以看到，由轻微划伤导致的腐蚀坑的尺寸相对于缺陷腐蚀坑来说很小，且其密度较大，相互堆叠在一起，轮廓也多为腐蚀坑尸体，说明轻微划伤导致的晶格受损为短程晶格受损。从图 2.6 也可以看出，光学显微镜下可以区分 CdZnTe 晶体短程晶格受损的 Everson 腐蚀坑和缺陷腐蚀坑。

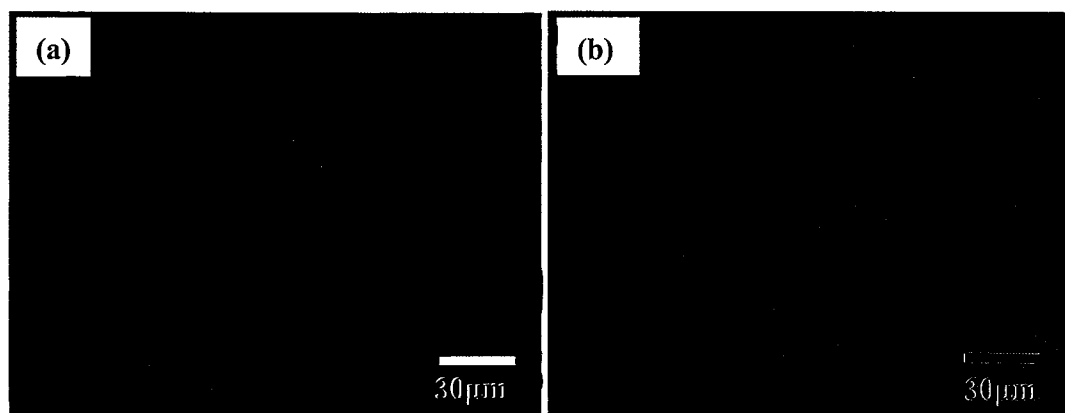


图 2.5 CdZnTe 衬底表面腐蚀形貌：(a)腐蚀时样品保持晃动，(b)腐蚀时样品保持静止

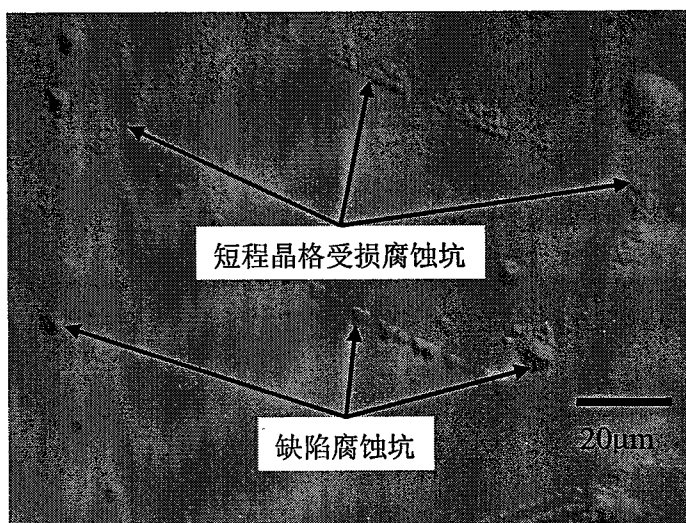


图 2.6 CdZnTe 晶体轻微划伤导致的短程晶格受损的 Everson 腐蚀坑形貌

2.2.3 CdZnTe 晶体位错的跟踪与定位

为了确定不同的 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑之间的关系，需要对腐蚀坑进行跟踪，以观察 CdZnTe 晶体位错腐蚀坑形貌随腐蚀深度的演变特性。我们使用三点定位的方法，来跟踪观察 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑形貌的演变特性。我们将 CdZnTe 样品用蜡粘在宝石片上，宝石片上用激光刻出两个“+”形沟槽作为定位标记，沟槽的宽度为 $10\ \mu\text{m}$ 。每次腐蚀之后，利用三轴显微镜 (Olympus STM6) 读取定位标记的坐标即可确定被观察点相对定位标记的位置。

为了研究 CdZnTe 晶体缺陷的空间延伸特性，需要测量腐蚀坑的穿越特性。刘从峰博士^[66]分别使用 Everson 腐蚀剂和 Nakagawa 腐蚀剂来腐蚀 CdZnTe 晶体的 (111) B 面和 A 面，然后对比了 A 面腐蚀坑和 B 面腐蚀坑，发现其腐蚀坑密度基本一致，但是两面的腐蚀坑不具有——对应关系。双面位错腐蚀后，样品的厚度约为 $21\ \mu\text{m}$ 。由此得出，CdZnTe 晶体缺陷的穿越深度不超过 $21\ \mu\text{m}$ 。我们采用了两种方法，来实现 CdZnTe 晶体位错腐蚀坑的精确跟踪测量。第一种方法是“特殊不动点法”，其原理是：在需要跟踪观察的腐蚀坑附近，存在一些不随腐蚀的进行而移动的点，例如微夹杂物或者沉淀物，取两个这样的点，与腐蚀坑构成一个三角形。当腐蚀坑随腐蚀深度的变化而发生横向移动时，这个三角形的三个顶点的相对位置会发生变化。当然，这一方法也有明显的缺点，其一是特殊不动点可遇而不可求，其二是特殊不动点可能经过一次腐蚀之后就变小，甚至消失。为此，我们首次提出了一种以衬底体内沉淀物缺陷为定位标记的跟踪定位方法。

该方法^[101]使用红外透射显微镜，以 CdZnTe 晶体中的沉淀物为定位标记，测定 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑在多次腐蚀后的横向移动的取向和距离，结合腐蚀深度的测量确定缺陷的

空间延伸特性。该方法的定位标记为晶片体内的沉淀物，故不受晶片表面腐蚀的影响。本方法定位精度高，腐蚀坑横向位移的测量精度可以达到 $0.2\ \mu\text{m}$ ，操作方便，仪器要求简单，解决了长久以来，跟踪观察 CdZnTe 晶体缺陷的定位难题。这对研究 CdZnTe 晶体缺陷的特性，进而降低 HgCdTe 外延材料的位错密度具有实用价值。具体的操作步骤为：

第一步：将 CdZnTe 样品的正面或者背面刻成网格，网格尺寸和放大倍数为 500 倍下的红外透射显微镜的视场在同一量级上，以便于找到用来定位的沉淀物。腐蚀之前，在 CdZnTe 晶体 (111) B 面的角上涂光刻胶，涂胶的部分将不会被腐蚀剂腐蚀。

第二步：使用 Everson 腐蚀剂对 CdZnTe 晶体 (111) B 面进行腐蚀。由于 CdZnTe 中的缺陷的空间尺度较短，故每次的腐蚀时间为 0.5~2 分钟。腐蚀之后，先使用红外透射显微镜找到作为定位标记的沉淀物，然后对其拍照，见图 2.7。为了提高定位精度，简便操作过程，我们在选取定位标记时，选择 CdZnTe 晶体中呈现正三角形的或者正六边形的沉淀物。



图 2.7 CdZnTe 晶体内部沉淀物的红外照片

第三步：将红外透射显微镜对焦至样品表面，在同一视场下，找到离沉淀物较近的腐蚀坑，对其拍照，作为研究对象，见图 2.8。之所以在同一视场下，选择离沉淀物较近的腐蚀坑作为跟踪对象，是因为这样可以减少定位角度误差对定位精度的影响。所拍的两张照片，是在同一视场下拍摄，只是在垂直方向上处于不同的面，故将两张照片合并在一起，就是一张带定位标记的 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑图片，如图 2.9 所示。

第四步：重复以上步骤多次，得到多张带有同一定位标记的 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑照片。以沉淀物为对准标记，将多张照片对准合并，得到 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑随着腐蚀的进行而移动的图片，如图 2.10 所示。由于定位标记为具有特定几何形状的沉淀物，在对准的时候，不光要在横向距离上对准，也需要旋转图片，使得定位标记的边重合。这样，就可以得到 CdZnTe 缺陷腐蚀坑随腐蚀的进行而发生的横向移动距离和取向。

第五步：使用丙酮将光刻胶清洗掉。使用台阶仪或者光学显微镜测量光刻胶保护面与腐蚀面之间的高差，得到腐蚀深度。结合位错腐蚀坑随腐蚀的进行而发生的横向移动距离和取向，确定该缺陷的空间延伸特性。



图 2.8 与图 2.7 在同一视场下的 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑图片

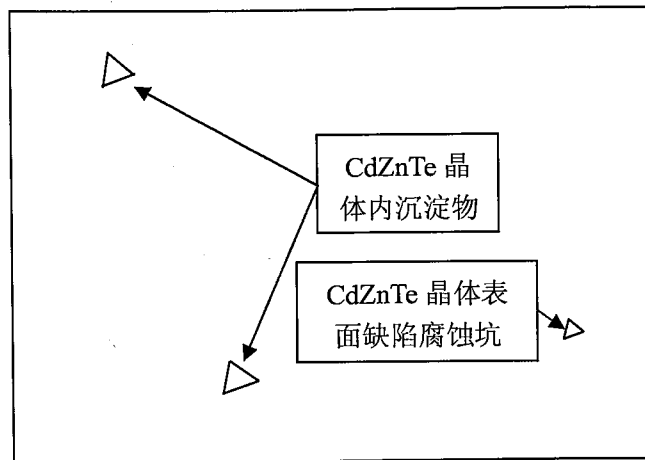


图 2.9 带定位标记的 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑图片

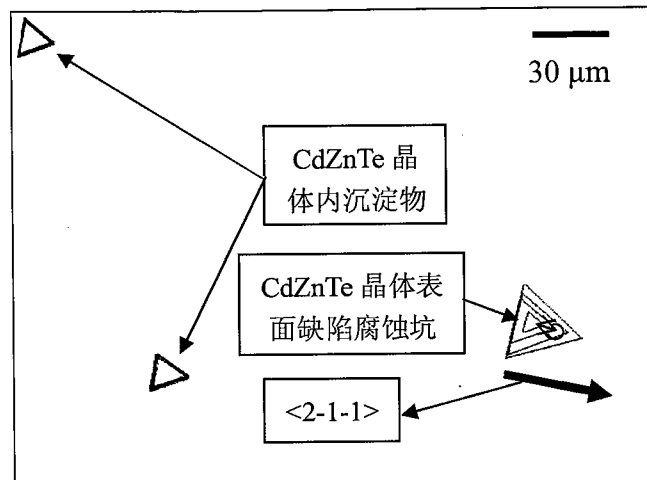


图 2.10 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑随着腐蚀而移动的图片

本方法的最大优点是：利用 CdZnTe 晶体内部沉淀物来做定位标记，跟踪观察 CdZnTe 缺陷的空间延伸特性。在整个方法中，CdZnTe 晶体内部的沉淀物不会移动，也不会被破坏。且 CdZnTe 晶体内的沉淀物具有特定的几何形状，这可以提高定位的精确度。本方法也具有操作简便，所需实验设备简单的特点。

以图 2.10 为例，该腐蚀坑经过 3 次 40 s 的腐蚀，跟踪观察的结果显示，腐蚀坑在 (111) B 面上的横向移动取向为 $\langle 2 \ -1 \ -1 \rangle$ ，移动距离约为 11.8 μm 。根据 CdZnTe 晶体的结构，仅考虑低密勒指数的晶向，可知该位错的取向有 $\langle -1 \ -1 \ 0 \rangle$ 、 $\langle 2 \ 2 \ -1 \rangle$ 和 $\langle 1 \ 1 \ -1 \rangle$ 这三种可能性，这三种晶向与 (111) B 面的夹角分别为 54.74° 、 35.26° 和 19.47° 。结合该腐蚀坑的横向移动距离，可以得出这三种取向对应的腐蚀深度分别约为 16.7 μm 、8.3 μm 、4.2 μm 。根据我们实验所测得的 Everson 腐蚀剂对 CdZnTe 晶体的腐蚀速率，连续腐蚀 2 分钟的腐蚀深度约为 6.0 μm 。本实验的腐蚀深度为三次 40 s 腐蚀的腐蚀深度，总腐蚀时间也为 2 分钟，但是考虑到这 2 分钟包含了 3 次浸润 (CdZnTe 衬底与 Everson 腐蚀剂充分接触) 需要的时间，故样品腐蚀深度小于 6.0 μm ，结合各可能晶向与 (111) B 面的夹角，说明该位错的取向为 $\langle 1 \ 1 \ -1 \rangle$ 。

2.3 样品表面观测技术

2.3.1 光学显微镜

光学显微镜是观察尺度较小 (μm 量级) 的缺陷腐蚀坑最常用最有效的手段之一。本研究课题中，CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑形貌特征的观察、以及 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料的 EPD 的统计，都使用了光学显微镜。

2.3.1.1 Nomarski 模式的光学显微镜

所谓的 Nomarski 模式，是指在光学显微镜的光路上加一个 Nomarski 棱镜，形成干涉成像，使图像的衬度和表面高差相关联。Nomarski 棱镜是 Wollaston 棱镜的改进型，是以其发明人—波兰物理学家 Georges Nomarski 命名的。

CdZnTe 衬底缺陷的 Everson 腐蚀坑的尺寸一般为 10 μm 左右，在观察其形貌特征时，主要使用了 Nomarski 模式的光学显微镜 (Olympus BX51)。图 2.11 为 Nomarski 模式拍摄的典型的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀表面形貌。从图中可以看出，腐蚀坑的形貌特征非常清晰。

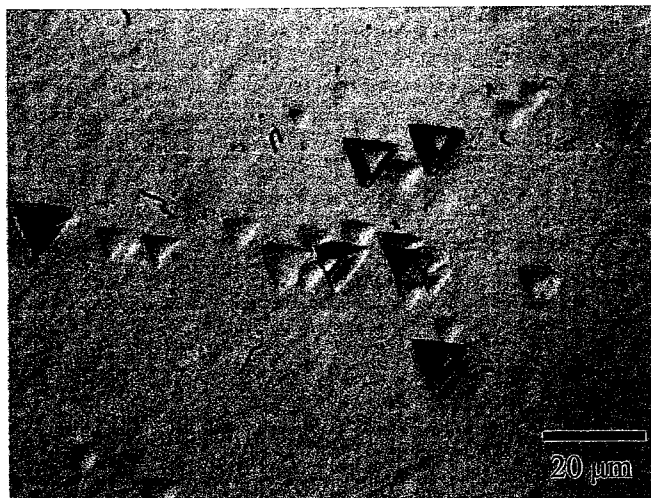


图 2.11 Nomarski 模式拍摄的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀表面

另外，在研究 CdZnTe 衬底位错的取向时，需要精确测量腐蚀坑的深宽比。我们使用的光学显微镜配置了对焦轮刻度，最小单位为 $1\ \mu\text{m}$ ，而 Nomarski 模式的光学显微镜又可以较清晰地观察和判断对焦面，因此，可以使用该设备完成对腐蚀坑深度和腐蚀坑深宽比的测量。具体方法是：在放大倍数为 1000 倍下，分别将显微镜对焦至样品表面和腐蚀坑坑尖，得出两次对焦的高度刻度差，即得到了腐蚀坑深度。在测量过程中，为了消除对焦轮的回程差，需要保证两次对焦时，对焦轮沿同一方向旋转。

2.3.1.2 三轴显微镜

三轴显微镜是在普通的光学显微镜基础上，引入了三轴定位的载物台。三轴显微镜为我们提供了跟踪观察 CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑演化特性的手段。具体实现方法是，使用 x 射线在样品表面烧刻出两个相对距离较远的定位标记，在第一次观察时，记录观察点和两个定位标记的三轴坐标，进行下一次腐蚀之后，将样品放置在载物台上，先找到两个定位标记的三轴坐标，在根据上次记录的三轴信息，可以计算出本次观测点的三轴坐标，如此循环，就实现了对腐蚀坑演化特性的观察。为了便于计算，我们一般将两个定位标记中的一个作为坐标的零点。图 2.12 为使用三轴显微镜观察到的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀坑随腐蚀时间的演变特性图，腐蚀按照 a-b-c-d-e-f 的次序依次进行，每次腐蚀时间为 30 s。从图中可以看出，圆圈中的腐蚀坑从三角锥形坑经过一次腐蚀后坑尖消失，最终整个腐蚀坑随腐蚀的进行而逐渐消失。在图 2.11 中也可以看到 4 个坑尖已经消失的腐蚀坑，其所对应的缺陷已经在该处消失。

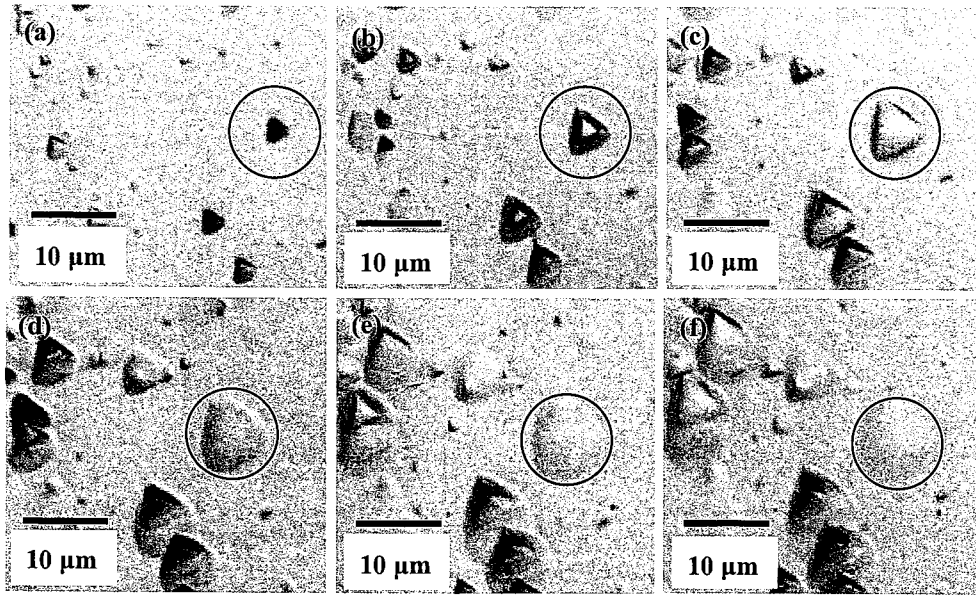


图 2.12 利用三轴显微镜观察 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀坑随腐蚀时间的演变特性

2.3.1.3 激光共聚焦显微镜

激光共聚焦显微镜 (Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM) 是在普通光学显微镜基础上引入共聚焦装置, 该装置能够排除非焦平面及焦平面非焦点光斑信息, 大大地提高了分辨率和图象清晰度。在此基础上, 结合计算机及相应的软件技术, 可以对样品进行连续光学扫描及三维重建。本研究课题中, 我们使用 CLSM (Olympus-OLS3000) 对 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑进行了三维成像, 观察了其内部结构。图 2.13 是一张典型的 CLSM 拍摄的 CdZnTe 衬底表面 Everson 腐蚀形貌照片, 其中左上角为平面图, 中间的部分为三维成像图。使用该设备的配套软件, 也可以测量这些缺陷腐蚀坑的结构参数, 例如深度和侧面与表面的角度等。

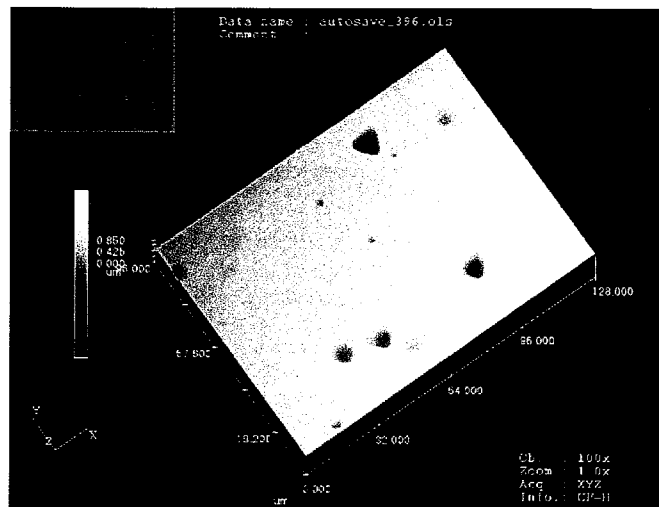


图 2.13 激光共聚焦显微镜拍摄的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀表面

2.3.1.4 扫描显微镜

扫描显微镜是在普通的光学显微镜基础上，添加二维扫描和图片拼接的功能。扫描显微镜可以在较大的放大倍数下，大大地提高视场范围。本研究课题中，我们使用扫描显微镜，观察分析了 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料位错腐蚀坑的分布特性。图 2.14 为扫描显微镜拍摄的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀表面形貌图，显微镜放大倍数为 500，每步扫描面积约为 $0.26 \times 0.35 \text{ mm}^2$ 。

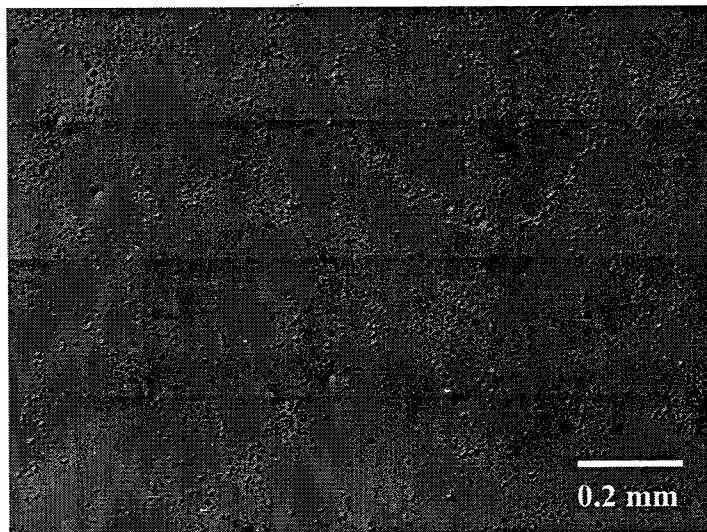


图 2.14 扫描显微镜拍摄的 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀表面形貌

2.3.1.5 红外透射显微镜

红外透射显微镜是最常用最简易的观察和表征晶体内部缺陷的设备，其是在普通光学显微镜基础上，配置红外探测器，以检测晶体内的沉淀物、夹杂物等体缺陷。我们使用红外透射显微镜来鉴别 CdZnTe 晶体的化学配比偏析状态，一般认为，在红外透射显微镜下，呈现三角形或者六边形的体缺陷为 Te 沉淀物；而呈现六角星形的体缺陷为 Cd 沉淀物。另外，如 2.2.3 节所讲，本研究课题中，也使用红外透射显微镜来跟踪测量 CdZnTe 晶体缺陷的空间延伸特性。

2.3.2 扫描电子显微镜

SEM 的基本工作原理是利用聚集电子束对样品表面进行扫描成像。聚集电子束与样品相互作用，激发样品的物理信号，例如二次电子、俄歇电子、x 射线电子和背散射电子等，然后它们分别被相应的探测器探测，经过信号处理并被显示在显示屏上，形成一幅与样品

表面特征相对应的图。SEM 的放大倍数可以高达数万倍，可以非常清晰地观察 CdZnTe 衬底缺陷腐蚀坑的精细结构，如图 2.15(a)。

如果在 SEM 上配置 x 射线能谱仪，则可以对样品表面的成分进行分析。其原理是利用电子束轰击样品，产生特征 x 射线，并利用软件自动识别该 x 射线是何种元素产生。根据 x 射线的计数强度还可以分析其含量。图 2.15(b)是 CdZnTe 体缺陷及周围位错腐蚀坑的 SEM 图；图 2.15(c)为图 2.15(b)中谱图 2 位置处的 x 射线能谱分析图，结果显示，该处材料中 Cd 原子约占 55.21%，Te 元素约占 22.82%，O 元素约占 15.92%，Cl 元素约占 6.05%，其中出现 O 元素和 Cl 元素可能是因为样品经过 Everson 腐蚀剂腐蚀的结果。

但是，SEM 只能提供二维图像，对于缺陷腐蚀坑的深度无法进行测量，所以对 CdZnTe 衬底缺陷腐蚀坑的特性还需要其他辅助设备，例如 Nomarski 显微镜和 CLSM 等。

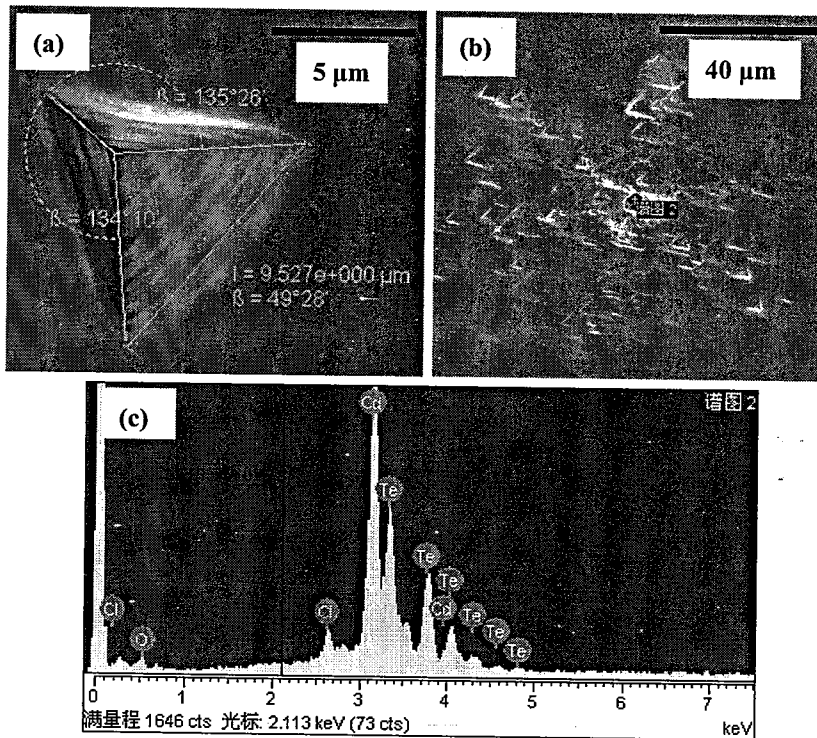


图 2.15 SEM 的典型应用:(a)CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑的精细结构, (b)CdZnTe 晶体内的体缺陷及周围位错腐蚀坑, (c)图(b)中谱图 2 位置的 x 射线能谱分析结果图

2.3.3 原子力显微镜

原子力显微镜 (AFM) 的观察样品表面的非常有效的手段之一，它是利用微悬臂感受和放大悬臂上非常细的探针与样品表面原子之间的作用力，进而实现检测样品表面的目的，其分辨率可以达到原子级，可提供非常直观的三维图像。但是 AFM 的成像范围很小，扫描速度较慢，且成像图对探针的状态非常敏感。本研究课题中，我们使用 AFM 研究了抛光工

艺对 CdZnTe 衬底表面微观平整度的影响。

2.4 EPD 的统计误差

顾惠明等人^[102]曾经研究了 CdZnTe 晶体的腐蚀坑分布特性。结果发现在同一 CdZnTe 样品表面不同位置上或是在同一 CdZnTe 晶锭中不同区域内的位错密度分布都满足修正的瑞利分布。具体的表达式为：

$$P(x) = \frac{1.885x}{\mu^2} \sqrt{\frac{s}{s_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{1.061\mu^2} \sqrt{\frac{s}{s_0}}\right) \quad (2.3)$$

其中 x 为 EPD 值, μ 为 x 的均值, s 为实际观测位错的面积, 单位为 m^2 , $s_0=100\times 100 \mu\text{m}^2$ 。

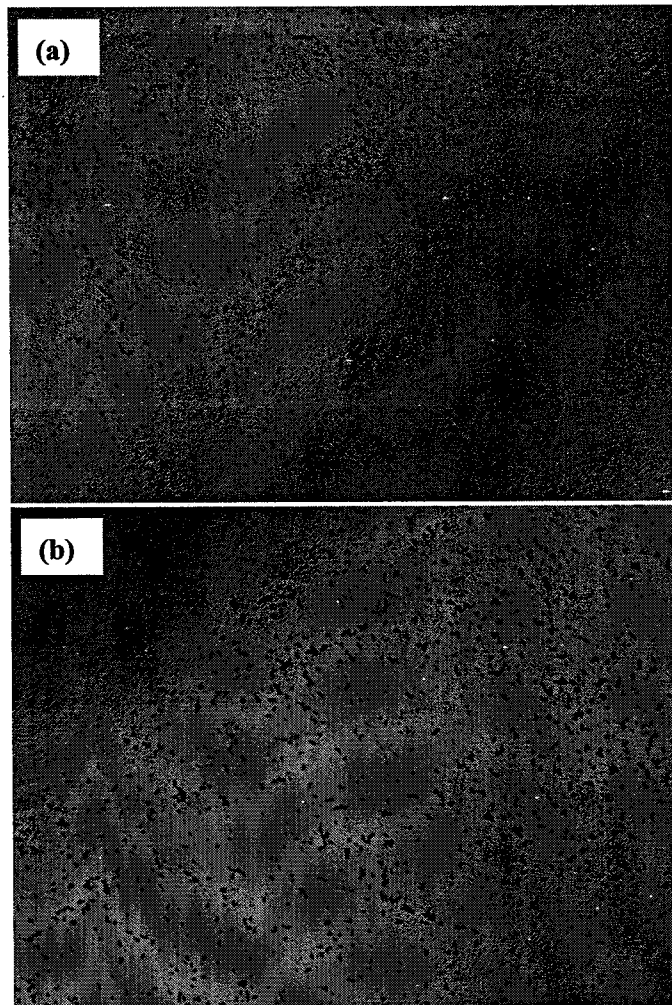


图 2.16 HgCdTe 腐蚀坑的分布特性: (a)网络状分布, (b)均匀分布

对于 HgCdTe 外延材料的腐蚀坑来说,大多数呈均匀的随机分布,即使其位错密度很高,如图 2.16(b)所示,样品(b)的 EPD 约为 $4.72\times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。但是也有个别 HgCdTe 外延材料的腐蚀坑呈现网络状分布,如图 2.16(a)所示,样品(a)的 EPD 约为 $2.35\times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。对于 CdZnTe

材料，腐蚀坑大多也呈均匀的随机分布，但当 EPD 高于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 后，其缺陷腐蚀坑则开始出现网络状结构分布。

考虑到 CdZnTe 晶体和 HgCdTe 外延材料腐蚀坑的分布特性，在对其进行 EPD 测量时，必然会产生测量误差。我们从简单的随机分布入手，研究了在随机分布下，测量标准偏差与测量视场的关系。

使用 Matlab 软件，模拟了各种密度位错的随机分布。图 2.17 为计算机模拟的位错密度为 $5.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 的随机分布图。

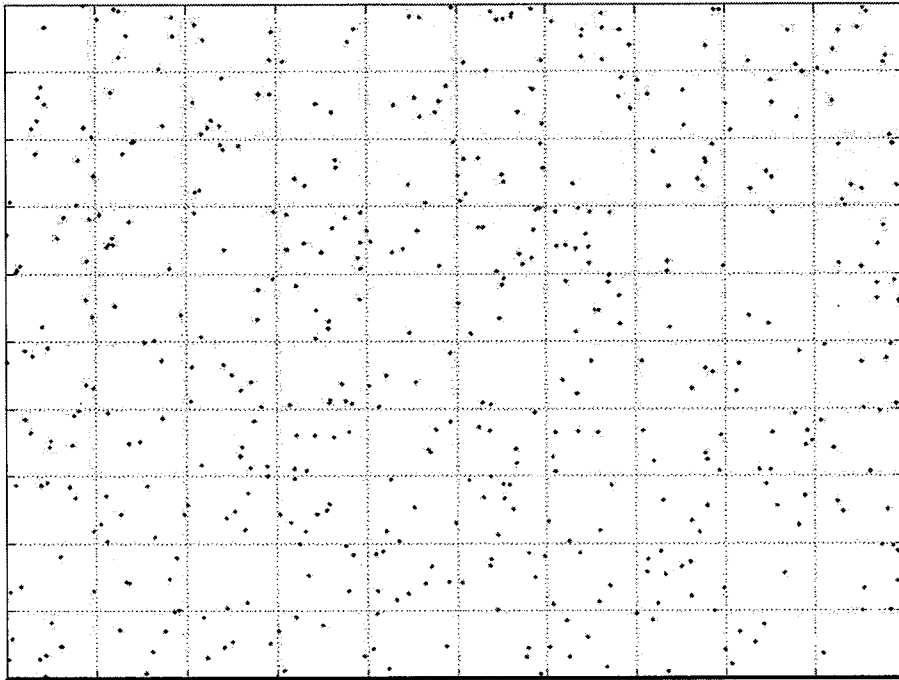


图 2.17 密度为 $5.0 \text{ E}+04 \text{ cm}^{-2}$ 的位错随机分布图

图 2.18 为计算机模拟的测量视场与测量的标准偏差的关系，测量次数为 10 次。一般用来测量 EPD 的光学显微镜的最大放大倍数为 1000 倍，相应的测量视场为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ，故模拟中使用的最小测量面积为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 。

在本文后面涉及到的 EPD 测量中，为了使测量的 EPD 更接近真实的位错密度，测量时的统计点数一般都大于 5（约为 10 次）。对 CdZnTe 衬底 EPD 进行测量时，由于其腐蚀坑尺寸较大（ $\sim 12 \mu\text{m}$ ），测量视场一般为 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 或者 $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ；而对 HgCdTe 外延材料 EPD 进行测量时，由于其位错腐蚀坑尺寸较小，测量视场一般为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 或者 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 。从图 1.18 中可以看出，测量密度约为 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 的位错分布时，在 10 次测量次数下，测量视场在 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 时（1000 倍），其 EPD 的标准偏差（不是测量该 EPD 时统计的 10 个点这一样本空间的标准偏差）相当于统计面积为 $1.0 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 时的统计标准

偏差, 约为平均值的 30%。当位错密度更高时, 较大的放大倍数下 (小的测量视场) 的测量标准偏差就小于平均值的 10%。因此, 我们对 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底的 EPD 的测量结果是比较可信的。

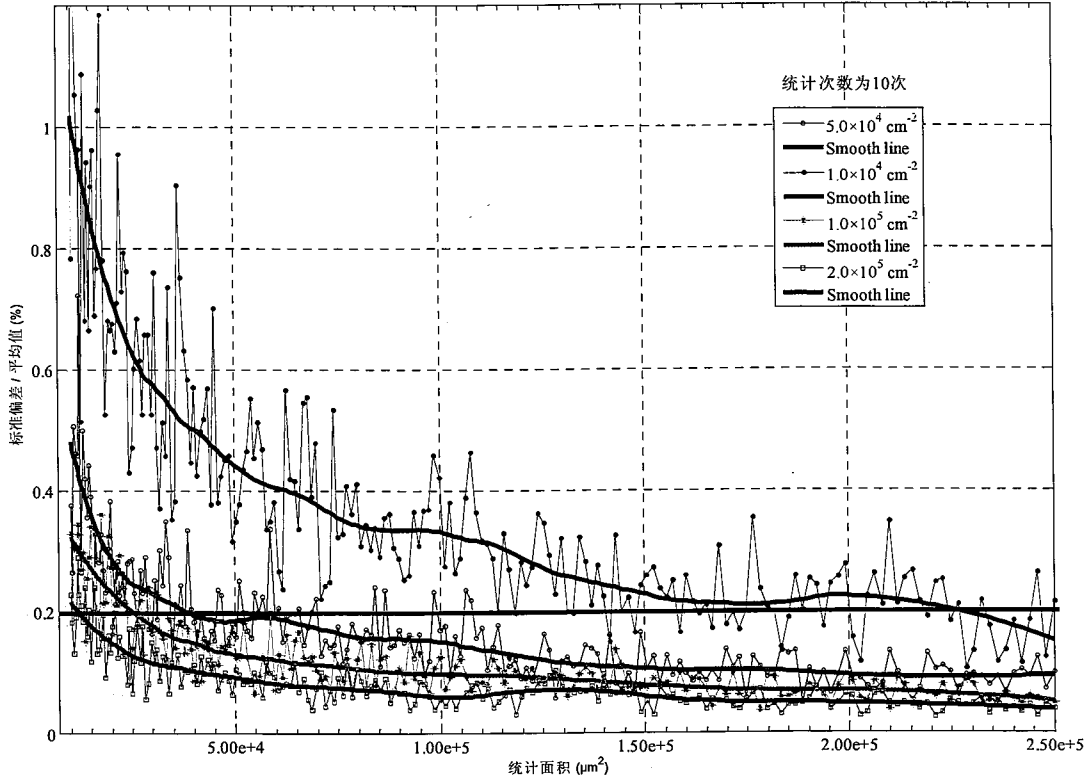


图 2.18 随机分布下统计标准差和平均值的比与统计面积的关系

2.5 HgCdTe 外延材料厚度组分的测量

在 2.2.1 中讲到, 所有 HgCdTe 外延层的厚度要控制在 9 μm 以上, 保证经位错腐蚀后的外延层厚度大于 4 μm , 以避免失配位错聚集区域。在本课题中, 我们使用红外傅里叶变换光谱仪来测量 HgCdTe 外延材料的厚度和组分。其原理是: 透射光在 HgCdTe 样品两个界面处发生反射, 导致光谱在长波透射区域发生干涉, 如图 2.19 所示。根据干涉理论, 外延层厚度和其透射光谱干涉条纹的周期相关, 具体表达式为:

$$d = \frac{1}{2n(\Delta\nu / N)} \quad (2.4)$$

其中, d 为外延层厚度, n 为外延层的折射率, $\Delta\nu$ 为 N 个干涉周期的波数范围。

对于外延材料组分的测量, 我们需先测量 HgCdTe 外延材料的截止波长, 再通过组分和禁带宽度的关系, 计算出外延材料组分。HgCdTe 外延材料截止波长有很多种取值标准, 我们使用吸收系数为 500 cm^{-1} 时, 其所对应的波长 λ 为截止波长。

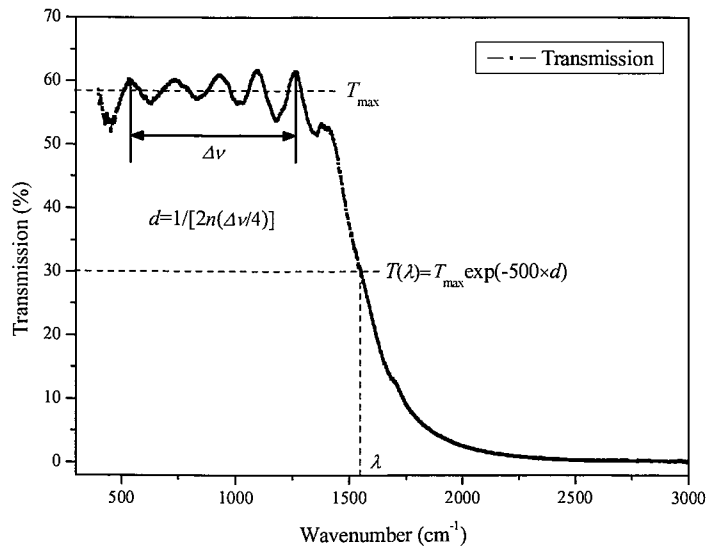


图 2.19 HgCdTe 外延材料红外透射光谱

2.6 本章小结

本章首先介绍了材料位错的表观手段，详细描述了表面技术和 TEM 技术的原理。

介绍了 HgCdTe 外延材料的赵氏腐蚀技术和 CdZnTe 衬底的 Everson 腐蚀技术以及在实操中应该注意的事项。

为了研究 CdZnTe 衬底腐蚀坑的空间延伸特性，首次提出以 CdZnTe 晶体内部的沉淀物为定位标记，使用红外透射显微镜测定 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑在多次腐蚀后横向移动的取向和距离，结合腐蚀深度的测量，确定缺陷的空间延伸特性的方法。该方法定位精度高，腐蚀坑横向位移的测量精度可以达到 0.2 μm ，操作方便，仪器要求简单，解决了在微观尺度下跟踪观察 CdZnTe 晶体缺陷遇到的定位难题。

介绍了本研究课题用到的各种样品的表面观测技术，并研究了 EPD 统计误差与统计面积和统计次数的关系，结果表明，本研究课题中 EPD 的测量结果是可信的。

3 CdZnTe 衬底缺陷特性

3.1 CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑特性

长期以来, 众多学者使用化学腐蚀的方法, 研究了 CdTe 和 CdZnTe 的腐蚀坑特性和位错特性。近年来, 随着 Everson 腐蚀剂^[63]的发现, 人们也仔细地研究了 CdZnTe 晶体的 Everson 腐蚀坑特性。杨建荣等^[65]曾将 CdZnTe 晶体的 Everson 腐蚀坑分为“黑白”两种腐蚀坑, 并指出 Nakagawa 腐蚀剂^[55]、E-Ag 腐蚀剂^[62]、Everson 腐蚀剂所产生的 EPD 不同, 这意味着不同的腐蚀剂反应出了不同的缺陷。刘从峰等人^[66]分别使用 Nakagawa 腐蚀剂和 Everson 腐蚀剂来腐蚀 CdZnTe 晶片的(111)A 面和(111)B 面, 结果显示, 腐蚀后的 CdZnTe 晶片厚度为 21 μm , 但 A 面和 B 面的腐蚀坑依然没有一一对应关系, 这说明 CdZnTe 晶体的缺陷具有短程穿越特性。另外, 他们也对 CdZnTe 晶片的各种腐蚀剂造成的腐蚀坑的多样性和不确定性进行了研究。最近, 有学者指出^[103], Everson 腐蚀剂所产生的 EPD, 强烈依赖于腐蚀前样品表面的处理(抛光和腐蚀), 而且光学显微镜统计的 EPD 没有将纳米级的腐蚀坑计算在内, 而这些纳米级的腐蚀坑很有可能与样品表面附近的缺陷有关。从已有的实验结果来看, CdZnTe 晶体缺陷腐蚀坑特性较为复杂, 目前还没有一个统一的、标准的认识和评价。这也间接地制约了 CdZnTe 衬底缺陷和 HgCdTe 外延材料位错密度的降低。

为了更进一步的理解 CdZnTe 晶体的缺陷特性, 我们跟踪观察了 Everson 腐蚀剂在 CdZnTe 晶体(111)B 面形成的腐蚀坑的形貌特征和空间延伸特性, 并分析了各种腐蚀坑所对应的缺陷的特性。

3.1.1 CdZnTe 衬底缺陷腐蚀坑形貌

实验所采用的样品为垂直布里奇曼法生长的 CdZnTe 晶片, Zn 组分在 4%左右, 样品表面为(111)B 面。其中一组样品来自生长编号为 2636 的锭条, 该组样品的腐蚀坑密度较低(约为 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$), 且腐蚀坑分布均匀; 另一组样品来自生长编号为 2701 的锭条, 腐蚀坑密度很高(约为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$), 且腐蚀坑呈现典型的网络状分布。

CdZnTe 样品按标准工艺进行机械抛光和化学机械抛光, 以去除样品表面存在的切割损伤。接着用三氯乙烯对样品进行加热清洗, 再用浓度为 0.2%的溴甲醇溶液对其腐蚀 30 秒, 以去除表面损伤层和氧化层。由于 HgCdTe 外延大都采用(111)B 表面作为外延面, 因此,

Everson 腐蚀剂被公认为最有效和最常用的 CdZnTe 衬底缺陷腐蚀剂。单为统计 CdZnTe 材料表面位错密度, 只需对样品进行一次腐蚀, 腐蚀条件为室温下腐蚀 150 s。若需对材料腐蚀坑或缺陷的空间延伸特性进行分析, 需对样品进行多次腐蚀, 每次腐蚀的时间为 30 s 或者 40 s, 腐蚀剂对样品表面层的腐蚀速率约为 $3 \mu\text{m}/\text{min}$ (最快为 $3.6 \mu\text{m}/\text{min}$)。样品腐蚀完后, 使用光学显微镜 (Olympus BX51)、CLSM (Olympus OLS3000) 和 SEM (Oxford TeScan5136 MM) 对样品表面腐蚀坑的形貌及其细节特征进行了观察。

为了观察腐蚀坑随腐蚀时间的演变特性, 我们用蜡将 CdZnTe 样品粘在宝石片上, 宝石片上用激光刻出两个 “+” 形沟槽作为定位标记, 沟槽的宽度为 $10 \mu\text{m}$ 。每次腐蚀之后, 利用三轴显微镜 (Olympus STM6) 读取定位标记的坐标即可确定被观察点相对定位标记的位置。在本实验中, 两个定标点之间的距离为 18.9946 cm, 每次测量的偏差在 $\pm 2 \mu\text{m}$ 范围内, 这一定位精度足以满足对同一腐蚀坑进行跟踪观察。

实验过程中, 观察到的典型的腐蚀坑形状有以下四种: (1)三角锥形坑 (2)平底三角坑 (3)彗星状腐蚀坑 (4)尺度较小, 形状不规则的不规则腐蚀坑。图 3.1 为几种常见的腐蚀坑的可见光照片。其中前面两种在杨建荣和刘从峰^[65,74]的论文中已有报道 (黑腐蚀坑为三角锥形坑; 白腐蚀坑为平底三角坑), 后面两种以前未见报道, 第四种腐蚀坑和第一种腐蚀坑的差别在于尺寸较小, 且三角形的边缘不规则, 腐蚀坑的棱也不清晰, 这类腐蚀坑大都出现在腐蚀坑呈网络状分布的网格附近。

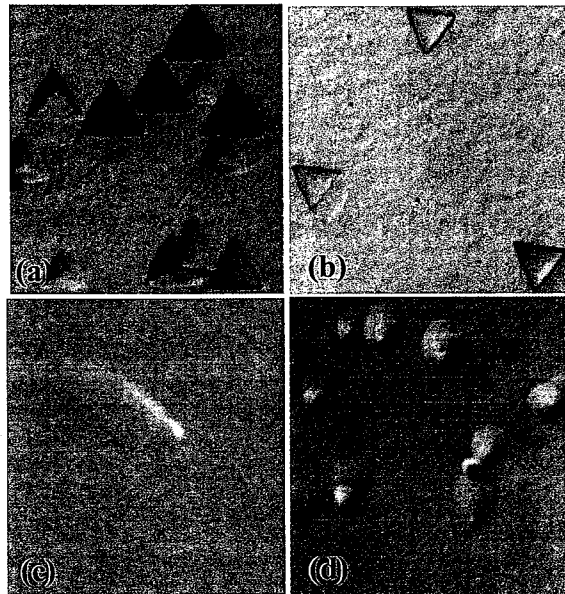


图 3.1 CdZnTe 材料 (111) B 表面上观察到的四种 Everson 腐蚀坑的类型

使用 SEM 和 CLSM 对三角锥形坑进行仔细观察后发现, 其还具有 6 种精细结构。这 6

种三角锥形坑的坑尖在样品表面的投影与三角锥形坑三条边的几何关系不相同，图 3.2 是这 6 种三角锥形坑的 SEM 照片。以前的报道^[74]仅涉及图 3.2 (f)这一类型。该结果表明，三角锥形坑对应 6 种不同类型的缺陷（至少在缺陷空间延伸的取向上存在差异）。

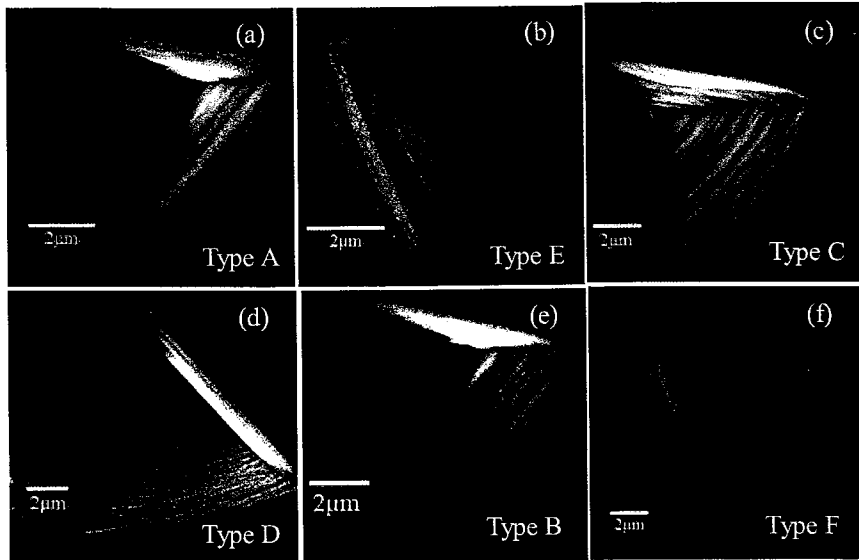


图 3.2 六种三角锥形坑的扫描电子显微镜照片

图 3.2(a)和图 3.2(e)中的腐蚀坑容易混淆，甚至被认为是同一种三角锥形坑，但仔细研究其精细结构后发现，这两种三角锥形坑的中心点和坑尖的连线与三条 $\langle 110 \rangle$ 晶向的夹角并不相同，因此这两种三角锥形坑代表不同类型的缺陷，结果如图 3.3 所示。

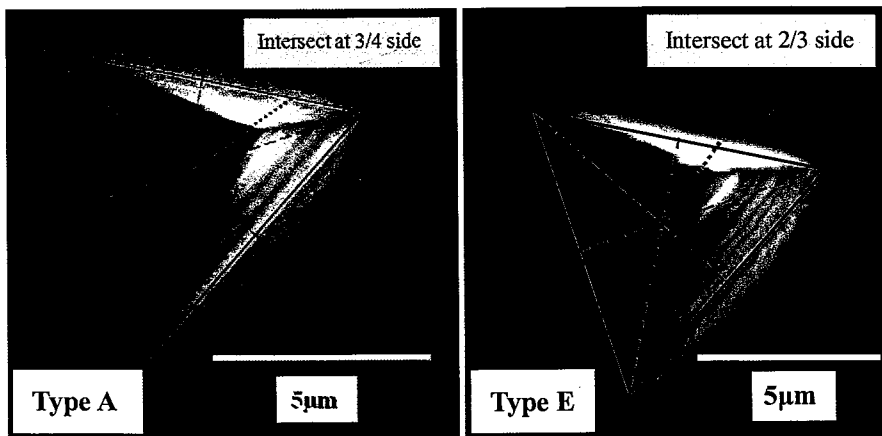


图 3.3 A 类和 E 类三角锥形坑的精细结构

彗星状腐蚀坑和不规则腐蚀坑尺度都较小，边长一般在 $5 \mu\text{m}$ 左右。CLSM 测量的结果显示，不规则腐蚀坑的深度较浅，一般不超过 $0.5 \mu\text{m}$ ，如图 3.4(a)所示。三角锥型坑的边长是最长的，最大可以达到 $20 \mu\text{m}$ ，深度约为腐蚀坑边长的 $1/10$ 。平底三角坑的边长一般在 $5\sim 10 \mu\text{m}$ ，深度一般不超过 $0.2 \mu\text{m}$ 左右，如图 3.4(b)所示。不规则腐蚀坑与三角锥型坑相比，除了在尺寸上有所不同外，组成腐蚀坑的面不是平面，而是一些曲面。

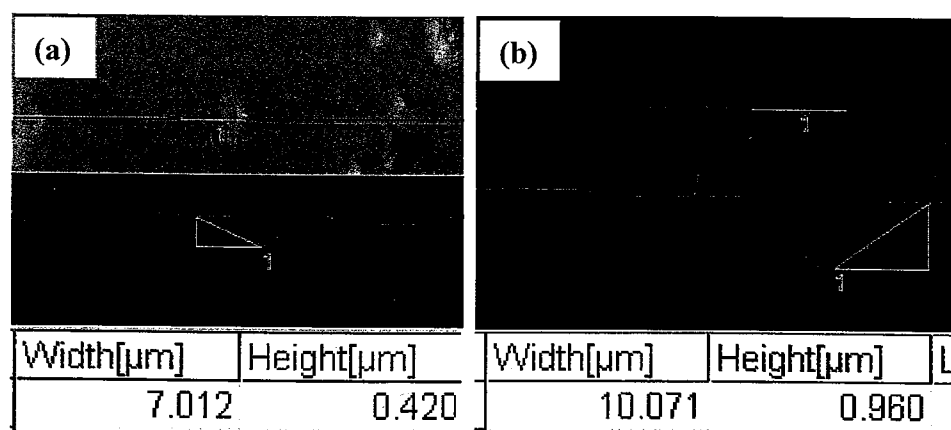


图 3.4 不规则腐蚀坑和平底三角坑的深度测量结果

3.1.2 CdZnTe 衬底缺陷空间延伸特性

采用三轴显微镜和红外透射显微镜跟踪观察的结果显示，三角锥型坑一般在经过 5~10 次腐蚀（室温下每次腐蚀 30 s）后会消失。在消失过程中，三角锥型坑会先变成平底坑，然后再逐渐消失。图 3.5 是使用红外透射显微镜记录的三角锥型坑随腐蚀深度的演变过程，4 张照片的放大倍数均为 500 倍，每次腐蚀时间均为 40 s。图 3.5 (a) 是腐蚀 40 s 后的照片，腐蚀坑是典型的三角锥型坑，而在图 3.5 (d) 中，腐蚀坑已经变成平底的腐蚀坑尸体，腐蚀坑所对应缺陷的空间延伸范围在 8 μm 左右。在所有腐蚀实中，没有观察到穿越深度超过 20 μm 的三角锥型坑。这一结果也与刘从峰等人的实验结果^[66]（CdZnTe 晶体缺陷的穿越深度小于 21 μm ）相吻合，说明 CdZnTe 晶体缺陷具有短程穿越的特性。

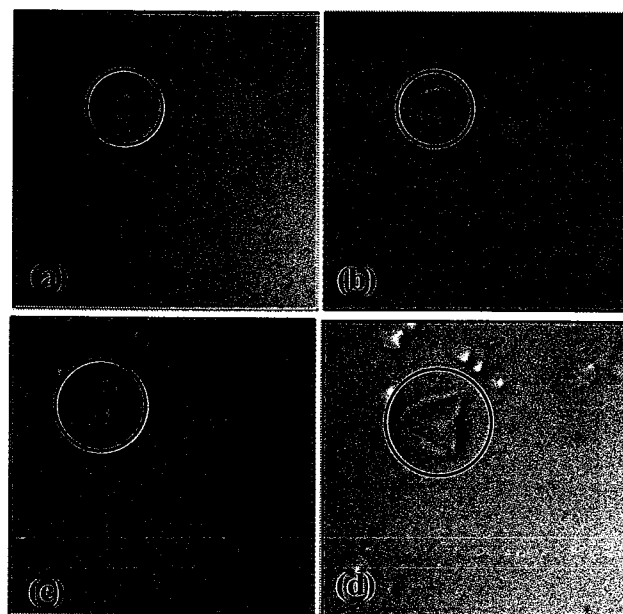


图 3.5 三角锥型坑随腐蚀次数（从 a 到 d）的演变

三角锥型坑的坑尖也随着腐蚀深度的变化而移动。在图 3.6 中，腐蚀按照 a-b-c-d 依次进行，每次腐蚀时间为 30 s。圆圈中的缺陷为不随腐蚀移动的缺陷；实心点为第一次腐蚀后，坑尖所在位置；图中三角形代表了样品表面特定的固定位置，并以此为参考坐标。实验结果显示，随着腐蚀的进行，该腐蚀坑的坑尖沿着同一方向移动。这一结果说明，该三角锥形坑所对应的缺陷具有定向穿越特性。

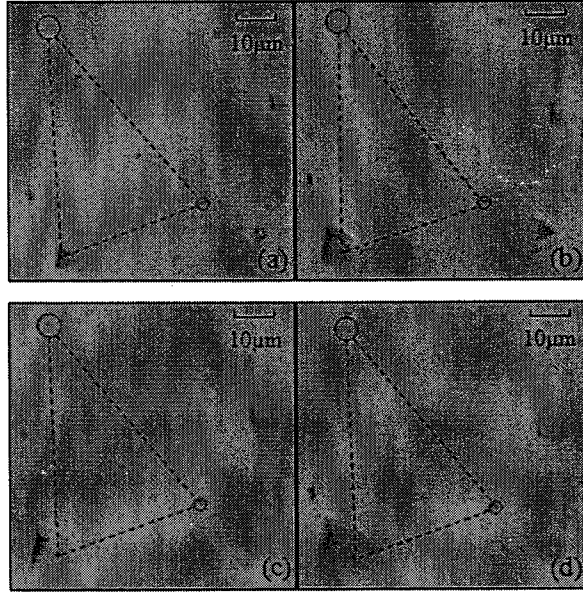


图 3.6 三角锥型坑的坑尖随腐蚀次数（从 a 到 d）增加而发生的横向移动

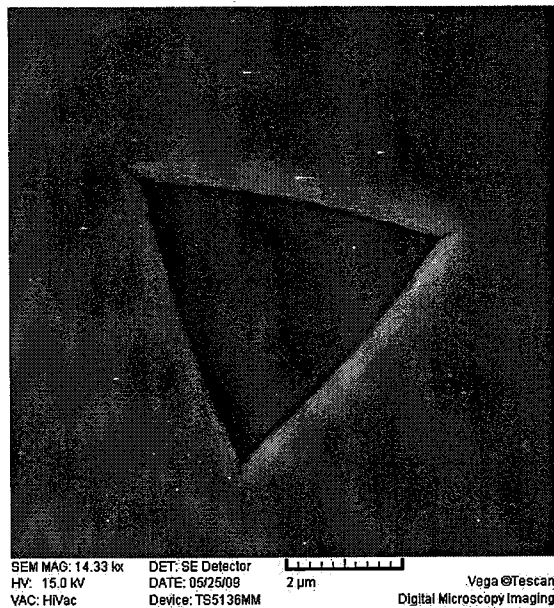


图 3.7 平底三角坑的 SEM 照片

平底三角坑一般经过 2~4 次腐蚀后便会消失，空间延伸范围在 $7.2 \mu\text{m}$ 以内，而且也没有观察到明显的移动。CLSM 观察的结果显示，三角锥型坑消失前形成的平底坑（亦称腐

蚀坑尸体) (如图 3.5 (d)所示) 和一般的平底三角坑是不同的, 腐蚀坑尸体的底部是有一定弧度的凹面, 而平底三角坑是比较平整的, 如图 3.7 所示。在配置有 Nomarski 模式的光学显微镜下观察, 也可以区分这两种腐蚀坑。

彗星状腐蚀坑在腐蚀过程中沿样品表面的移动非常快, 而且有向其它腐蚀坑移动的趋势。根据 CLSM 的观察, 其尾部的腐蚀面与样品表面夹角很小, 一般不超过 3~5 度, 图 3.8(e) 所示的彗星状腐蚀坑尾部的腐蚀面与样品表面夹角只有 1.167 度。图 3.8(a)-(d)为彗星状腐蚀坑随着腐蚀的进行而向一个缺陷移动的实验结果。腐蚀从 a 到 d 依次进行, 每次腐蚀时间为 30 s, 箭头表示彗星状腐蚀坑的移动方向以及和某一不动的缺陷之间的距离。从图 3.8 可以看出, 彗星状腐蚀坑也具有定向穿越特性。

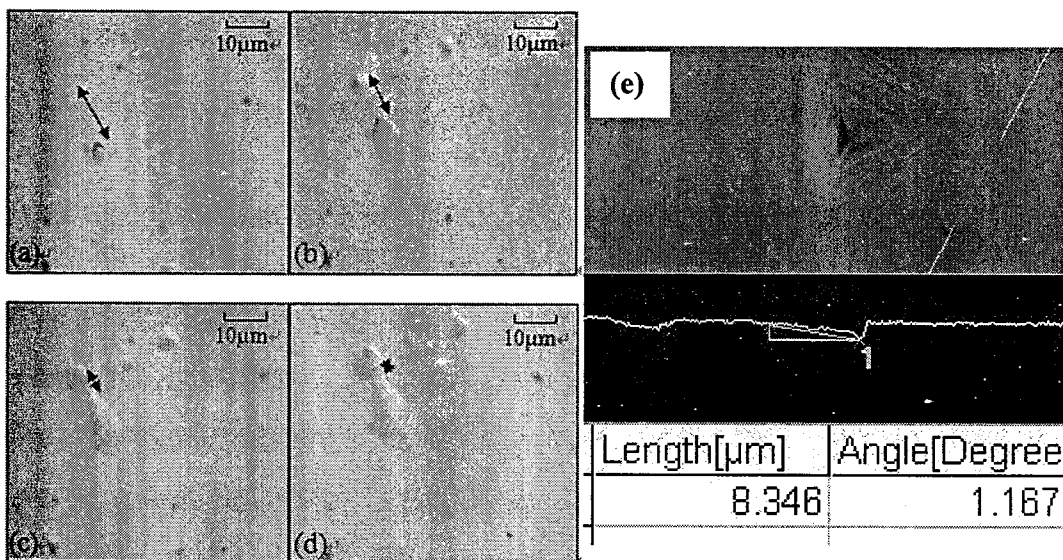


图 3.8 彗星状腐蚀坑: (a-d)随腐蚀次数 (从 a 到 d) 增加而发生的横向移动, (e) 彗星状腐蚀坑尾部的腐蚀面与样品表面夹角的测量结果

不规则腐蚀坑主要出现在网络分布的网格附近, 在腐蚀坑均匀分布的衬底中, 也会随机地出现。在 2701 锭条的样品中, 腐蚀坑绝大多数为不规则腐蚀坑。它们之间相互堆叠, 此消彼长, 非常密集, 呈网络状排列。研究表明, 这些宏观的“位错墙”会穿越大约 1 mm 的厚度^[104]。图 3.9 是跟踪观察不规则腐蚀坑随腐蚀的进行而移动的结果, 每次腐蚀时间为 30 s。圆圈内是两个不动的缺陷, 虚线圆圈中是被跟踪的不规则腐蚀坑的初始位置, 方框中的腐蚀坑是经过腐蚀后, 不规则腐蚀坑移动后的位置, 三角形代表了样品表面上特定的固定位置。结果显示, 不规则腐蚀坑也会随着腐蚀的进行而定向移动。这一结果说明, 该不规则腐蚀坑所对应的缺陷也具有定向穿越特性。

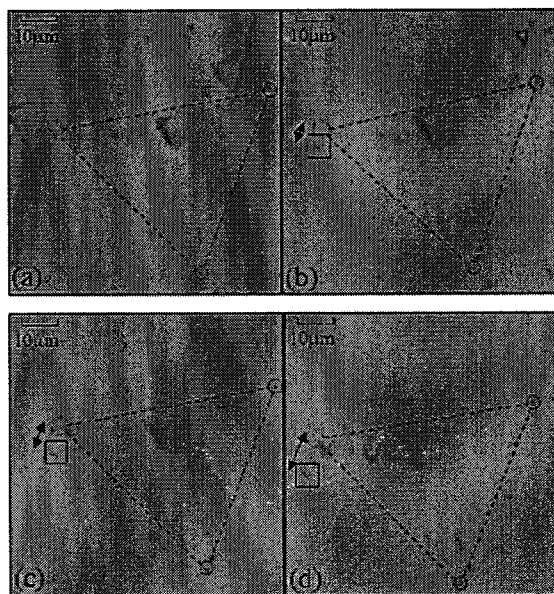


图 3.9 不规则腐蚀坑随腐蚀次数的（从 a 到 d）增加而发生的横向移动

3.1.3 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀坑对应缺陷分析

3.1.2 节的结果表明，三角锥型坑具有明显的定向移动特性，而且纵向延伸尺度较长，具有位错的典型特征。由此可以判断，三角锥型坑对应于 CdZnTe 材料中位错。一般认为，腐蚀坑的坑表面轮廓的中心与坑尖的连线与位错线相切^[105]，对于三角锥形坑来说，腐蚀坑的表面轮廓的中心与坑尖的连线与位错线相重合，如图 3.10 所示。根据三角锥型坑的 6 种精细结构推断，三角锥型坑所对应的位错，至少有 6 种晶体学取向。关于位错的短程穿越特性，比较合理的解释是，CdZnTe 材料中存在大量的微沉淀，位错仅存在于两个不同的微沉淀之间。位错消失后，腐蚀坑的坑尖不再存在，三角锥型坑逐渐变为平底坑，这时，慢腐蚀面为弧状的平底坑只是位错腐蚀坑的尸体残余，不再与表面缺陷相对应。

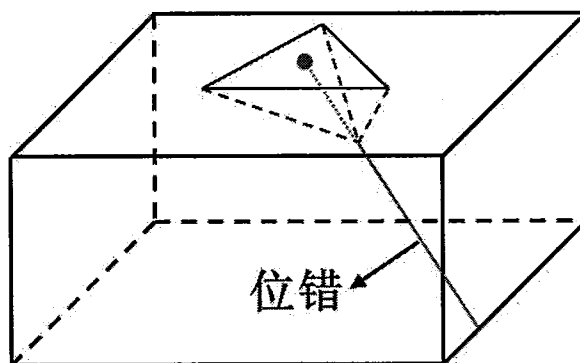


图 3.10 三角锥形坑与位错的关系示意图

平底三角坑的数量在腐蚀坑密度较低的 2636 样品中较多，密度大约为此样品 EPD 的

80%左右。在样品 2701 中, 平底三角坑数量较少, 在总坑数中所占比例很小。表 1 为在 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 视场下对样品 2636 表面的平底三角坑和其它种类腐蚀坑数量进行统计的结果, 结果表明这两类缺陷的分布和比例是比较均匀的。如果假设平底三角坑是刚消失的位错腐蚀坑所造成的, 这意味着在材料中每个面附近终结的位错是穿越该面的位错的 4 倍左右, 这在理论上是不成立的。结合平底三角坑的延伸特性, 我们认为平底三角坑可能对应于材料中的微沉淀。

表 1 样品 2636 表面不同位置上 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 区域内平底三角坑和其它腐蚀坑数量的统计

统计区域	1	2	3	4	5	6	7	总数
平底三角坑	4	7	10	8	7	11	10	57
其他腐蚀坑	3	2	3	1	0	2	2	13

根据彗星状腐蚀坑的空间延伸特性, 这类腐蚀坑缺陷对应于平行于(111)面的位错, 由于经过切割和抛光后, 样品表面总是和(111)面有一定的角度偏差, 由于这种角度偏差很小, 在腐蚀过程中, 腐蚀坑的移动非常快, 这就导致腐蚀前后腐蚀坑完全不重叠, 前面腐蚀坑的痕迹就构成了后者的拖尾, 从而形成彗星状的腐蚀坑。在样品 2636 中, 彗星状腐蚀坑数量很少, 相对于平底三角坑来说, 其数量可以忽略。而在样品 2701 中, 彗星状腐蚀坑数量较多, 但相对于三角锥型坑和不规则腐蚀坑, 其数量还是比较少的。

不规则腐蚀坑主要出现在缺陷呈网络状分布的网格附近, 现有的研究表明, CdTe 材料中网络两侧的材料有 60-120 弧度秒的晶向差 (也有 18 弧度分的报道)^[106], 从理论上讲, 网格上的位错多数是平行的, 且具有相同的伯格斯矢量^[107], 即 CdTe 材料通过“位错墙”构成小角晶界。有报道指出^[108], 在 LiF 晶体中, 生长过程中形成的位错 (aged dislocation), 在腐蚀剂的作用下, 产生的腐蚀坑是不规则的; 而在生长结束后, 受到应力作用而产生的位错 (fresh dislocation) 在腐蚀剂的作用下, 腐蚀坑则呈现规则的形状。不规则腐蚀坑的形成和位错周围存在杂质颗粒有关^[109]。根据以上分析可以推断, CdZnTe 材料中的不规则腐蚀坑所对应的缺陷可能是产生于生长过程中的位错, 其短程穿越特性和不规则的形状与材料中的微沉淀有关。

对于 EPD 较低的 2636 样品, 在腐蚀时间较短的情况下, 表面腐蚀坑并不呈现网络状分布, 但是随着腐蚀次数的增加, 前几次所形成腐蚀坑的尸体和新产生的腐蚀坑叠加在一起后, 依然会逐渐构成网络状分布, 这表明材料中缺陷的网络状分布的特征依然存在。

3.2 CdZnTe 晶体位错特性

上节我们分析了 CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑的形貌特征及空间延伸特性。本节我们将分析 CdZnTe 晶体中位错的特性。

3.2.1 CdZnTe 晶体位错的取向

我们知道, CdZnTe 晶体的三角锥形坑的三条边沿着三条 $\langle 110 \rangle$ 晶向, 但三条 $\langle 110 \rangle$ 晶向线可在(111)B (即 $(-1-1-1)$ 面)表面构成两种取向相反的三角形(图 3.11 中的实线和虚线三角形)。实验发现, HgCdTe 外延材料(111)B 面的腐蚀坑与其 CdZnTe 衬底的腐蚀坑正好对应着取向相反的两种情况^[59]。根据 HgCdTe 外延材料腐蚀坑形状与晶向之间关系的测定结果, 可确定 CdZnTe 衬底腐蚀坑形状在 $[-1-1-1]$ 晶向极图上所对应的形状为实线三角形(见图 3.11)。极图中的箭头标示出了 $[\bar{2}\bar{1}1]$ 的晶向线在极图上的投影线, 若位错取向为此晶向, 则腐蚀坑的坑尖将落在该投影线上。通过与实际测量的坑尖与中心点的连线在样品表面的投影进行对比, 可确定位错线取向的可能性, 再通过这几种可能晶向与(111)面的夹角, 推算出腐蚀坑的深度和该腐蚀坑的深宽比, 与光学显微镜测得的腐蚀坑深宽比进行对比, 即可确定腐蚀坑所对应位错的取向。

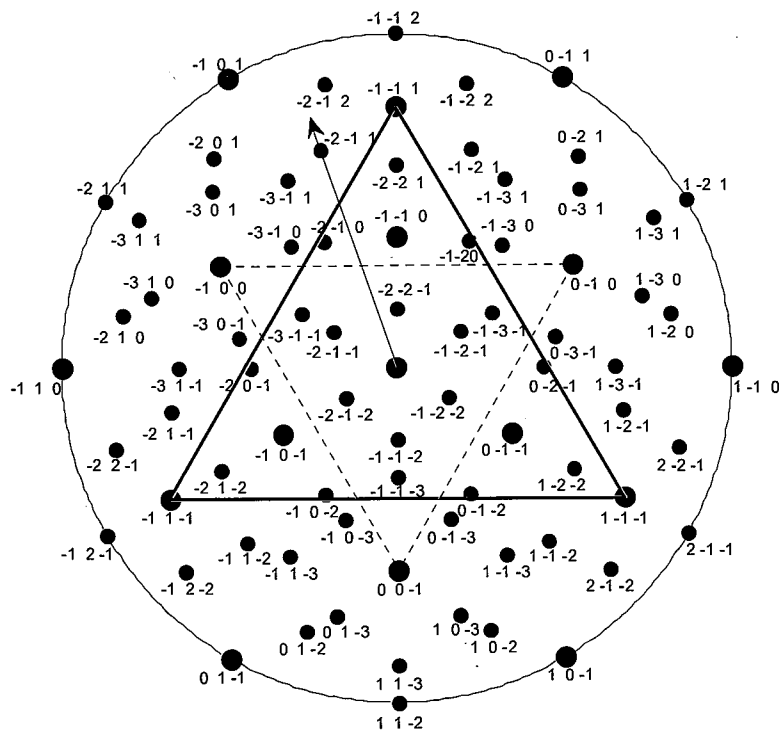


图 3.11 $[-1-1-1]$ 晶向极图。实线和虚线三角形表示在(111)B 面由三条 $\langle 110 \rangle$ 晶向线构成的两种取向相反的三角形。箭头线表示 $[\bar{2}\bar{1}1]$ 的晶向在极图上的投影线

SEM 无法测量待研究腐蚀坑的深度，需要通过其它手段来获得其深度信息。我们无法通过光学显微镜或者 CLSM 找到 SEM 图中的腐蚀坑，而同类的腐蚀坑也会由于露出表面的时间不同（有些位错会在腐蚀开始时就露头，有些位错会经过一定的腐蚀时间之后才露头）而导致其尺寸不同，但是对于同一类的三角锥形坑，腐蚀时其快腐蚀面和慢腐蚀面之间腐蚀速率的比例不会改变，故同类三角锥形坑的深宽比相同。我们只需使用光学显微镜或者 CLSM 测量与待研究的腐蚀坑同类的腐蚀坑的深宽比，即可通过其宽度，得出其深度信息。

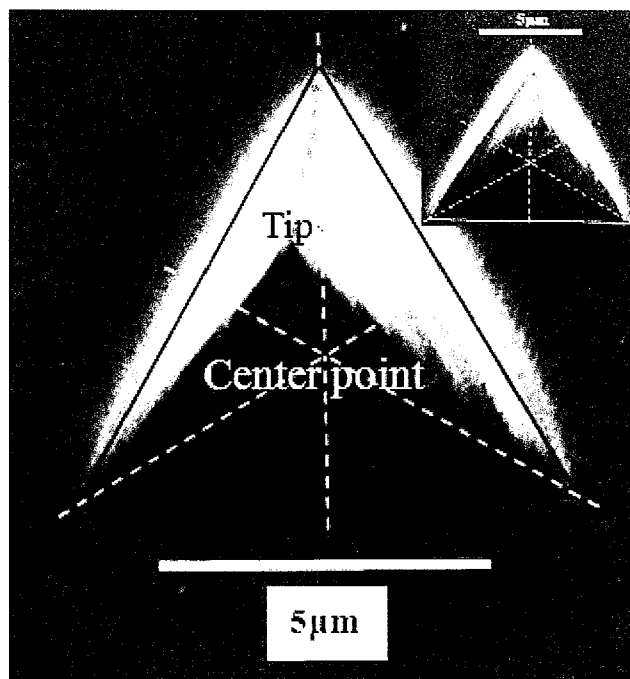


图 3.12 A 类三角锥形坑的结构图。右上角的三角锥形坑为与其沿 $\langle 211 \rangle$ 晶向呈轴对称的腐蚀坑

以图 3.12 所示的 A 类三角锥形坑为例，其边长为 $7.5 \mu\text{m}$ ，腐蚀坑坑尖与表面三角形中心的连线在样品表面的投影线长度为 $1.6 \mu\text{m}$ 。根据其坑尖位置以及极图，可以确定其对应的位错走向有 $[\bar{2}\bar{1}1]$ 和 $[\bar{2}\bar{1}2]$ 这两种可能性，其与 (111) B 面的夹角分别为 28.1° 、 11.1° ，由此计算出的腐蚀坑的深度分别为 $0.8 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ ，腐蚀坑的深宽比分别为 0.11、0.04。由于 CLSM 对坑尖深度测量时，坑尖处的反射信号极小，对三角锥形坑的深度测量有较大的误差。因此，在我们的实验中，使用了 Nomarski 模式的光学显微镜，通过分别对焦至三角锥形坑坑尖和样品表面，来测量三角锥形坑的深度和深宽比。为了提高实验结果的可信度，每种三角锥形坑都至少测量了 5 个，结果如图 3.13 所示，图中也列出了各类三角锥形坑对应位错的可能走向以及深宽比的计算值。结果显示， $[\bar{2}\bar{1}1]$ 走向的位错所形成腐蚀坑的深宽比正好落在实验值的范围内（图中实心三角形）。由此可以推断，A 类三角锥形坑所对应

位错的走向为 $[\bar{2}\bar{1}1]$ 晶向,而不可能是 $[\bar{2}\bar{1}2]$ (图中空心三角形)。由于 CdZnTe 晶体沿 $[111]$ 晶向的三重对称性以及沿 $\langle 211 \rangle$ 晶向的轴对称性,可以得出 A 类三角锥形坑所对应位错的走向有 $[\bar{2}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 、 $[1\bar{2}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{2}1]$ 、 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 或者 $[\bar{2}1\bar{1}]$ 这 6 种等价的晶向。我们用 $\langle 21\bar{1} \rangle$ 来表示这些晶向。

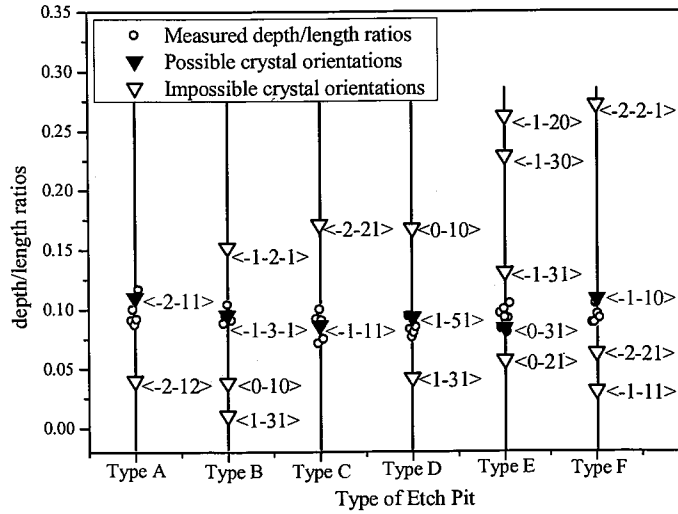


图 3.13 各类三角锥形坑深宽比的实验值和计算值及其所对应位错的可能取向, 实心三角代表与实验值吻合的位错取向

同理, 可以得出 B 类、C 类、E 类和 F 类三角锥形坑所对应位错的取向分别为 $\langle 131 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 、 $\langle 0\bar{3}1 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 。D 类腐蚀坑所对应的位错取向在图 3.11 中没有对应点, 在对高密勒指数的晶向进行分析计算后发现, D 类腐蚀坑所对应的位错走向应为 $\langle 1\bar{5}1 \rangle$ 。对于不同精细结构的三角锥形坑, 在不同样品中所占的比例也不同, $\langle 21\bar{1} \rangle$ 、 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\bar{5}1 \rangle$ 和 $\langle 0\bar{3}1 \rangle$ 走向的三角锥形坑较多见, 而另外两种则相对较少。在 2.2.3 节中, 我们使用红外透射显微镜, 以 CdZnTe 晶体中的沉淀物为定位标记, 测定了 C 类三角锥形坑的空间延伸特性, 认为其所对应缺陷的穿越取向为 $\langle 11\bar{1} \rangle$, 所得结果与本节所得结果一致, 这也证明 2.2.3 节中使用的新的跟踪定位方法的可行性和准确性。

3.2.2 CdZnTe 晶体的化学配比偏析对其位错特性的影响

根据位错理论, 位错只能终止于缺陷或者自由表面处, 而不会在晶体内终止。晶体内的体缺陷, 往往是位错的起始处。因此, 对 CdZnTe 衬底的体缺陷有主要影响的化学配比偏析会对位错的特性产生影响。对于 CdZnTe 晶体, 一般通过红外透射显微镜来辨别其化学配

比偏析状态。一般认为，沉淀物呈现六角星形的 CdZnTe 衬底为富 Cd 状态；而沉淀物呈现三角形或者六边形的 CdZnTe 衬底为富 Te 状态（也有文献^[110]做出相反的判断，认为星形的夹杂物也会出现在富 Te 状态生长的 CdZnTe 晶体中），如图 3.14 (b)和(d)所示。

我们发现，三角锥形坑占腐蚀坑的比例在不同的样品中可以有很大差别。图 3.14 (a) (c) 分别展示了三角锥形坑占腐蚀坑大多数和极少数的两种情况。统计结果显示，这一现象与 CdZnTe 晶体的化学配比偏析状态有关。图 3.14 (a)中的 CdZnTe 衬底一般是 Cd 过量的，如图 3.14 (b)所示；而图 3.14 (c)中的 CdZnTe 衬底一般是 Te 过量的，如图 3.14 (d)所示。

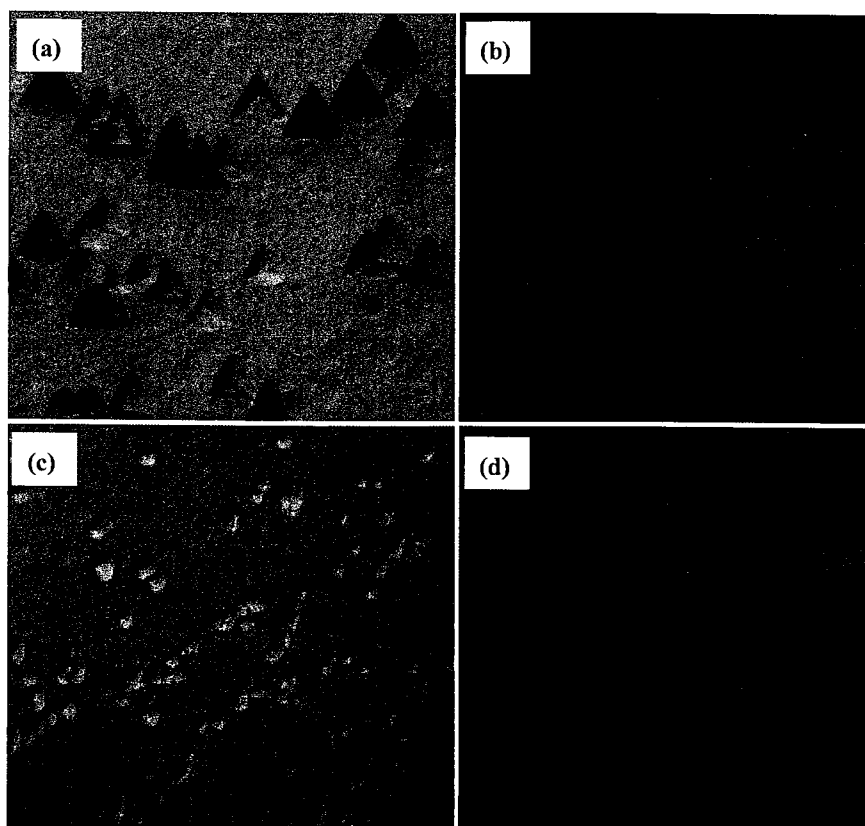


图 3.14 CdZnTe 晶体的化学配比偏离对其位错特性的影响。(a) Everson 腐蚀剂腐蚀后的 CdZnTe 晶体(111)B 表面照片，三角锥形坑占腐蚀坑大多数；(b)与(a)相对应的材料的六角星形的 Cd 沉淀物；(c) Everson 腐蚀剂腐蚀后的 CdZnTe 晶体(111)B 表面照片，不规则腐蚀坑占腐蚀坑大多数；(d)与(c)相对应的材料的三角形的 Te 沉淀物

为了研究这一现象，我们选取了 30 片 CdZnTe 晶片，使用红外透射显微镜，通过观察其沉淀物形状，来辨别其化学配比偏析状态。其中富 Te 的 CdZnTe 晶片 16 片、富 Cd 的 CdZnTe 晶片 14 片。图 3.16 为两组晶片的位错腐蚀坑的分类统计结果。结果显示，在富 Te 的 CdZnTe 晶片的位错腐蚀坑中，三角锥形坑数量很少，一般占总腐蚀坑的 10%左右；而在富 Cd 的 CdZnTe 晶片的位错腐蚀坑中，三角锥形坑数量较多，可以达到 80%以上，最少也在 20%以

上。前文指出，杨建荣等人^[65]曾将 CdZnTe 衬底 Everson 腐蚀坑分为“黑白”两种，分别对应于三角锥形坑和平底三角坑。我们认为，杨建荣等人之所以没有观察到不规则腐蚀坑和彗星状腐蚀坑，是因为其实验所用的样品为富 Cd 的 CdZnTe 衬底。

根据 3.1 节的分析我们得知，三角锥形坑和不规则腐蚀坑都对应于 CdZnTe 晶体的位错。二者之间的穿越特性有所不同，三角锥形坑的穿越深度较深，形状更规则。我们认为，造成富 Cd 和富 Te 的 CdZnTe 衬底位错腐蚀坑差异的原因是：富 Te 的 CdZnTe 晶体内有更高的体缺陷密度，这些体缺陷聚集在位错周围，使得这些位错的腐蚀坑的轮廓变的不规则；而且，由于位错不能终止于晶体内部，而只能终止于晶体的自由表面或者缺陷处，过高的体缺陷密度造成位错的穿越距离变短，很快地终止于体缺陷处。图 3.15 具体地描述了这一理论分析。

我们可以从 CdZnTe 材料相图中解释 Te 体缺陷密度较高的原因。图 1.18 为 CdTe 晶体固液相图。从图 1.18 可以看出，富 Te 侧 Te 元素的组分偏离远大于富 Cd 一侧 Cd 元素的组分偏离，当晶锭降温时，Te 元素在富 Te 晶锭中的组分的降低相对于 Cd 元素在富 Cd 晶锭中的组分的降低明显多出很多，从而富 Te 晶锭中析出的 Te 沉淀物的密度明显高于富 Cd 晶锭中 Cd 沉淀物的密度。受红外透射显微镜的分辨率限制，我们只能观察到尺寸大于 $1\ \mu\text{m}$ 的 CdZnTe 晶体的沉淀物（夹杂物）。Tao Wang 等^[111]使用 HRTEM 观察了 CdZnTe 晶体中的尺寸为纳米级的 Te 沉淀物，也发现纳米级的 Te 沉淀物周围会产生位错和层错，并且这些 Te 沉淀物的密度很高，约为 $10^8\ \text{cm}^{-3}$ 的量级，这也从侧面证实了我们的解释的合理性。

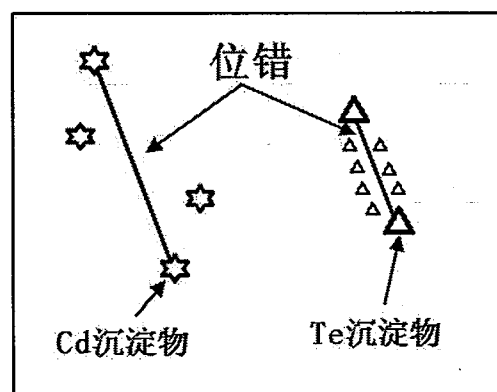


图 3.15 CdZnTe 衬底中位错的模型

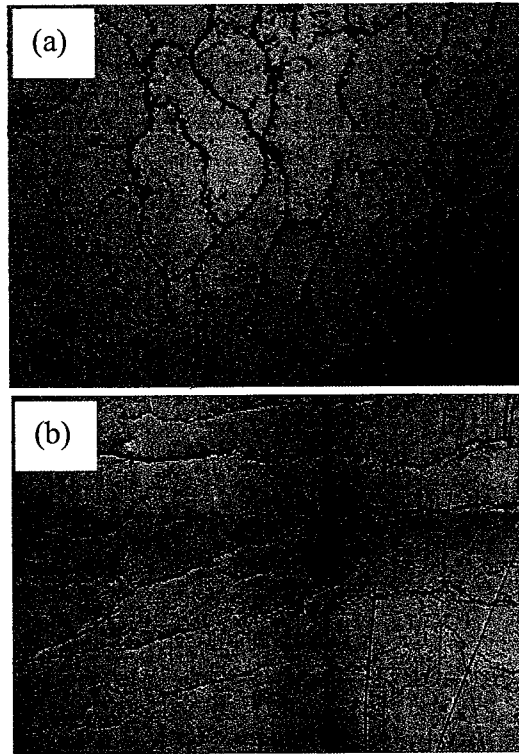


图 3.18 CdZnTe 晶片在的(a)球状和(b)针状位错网络结构

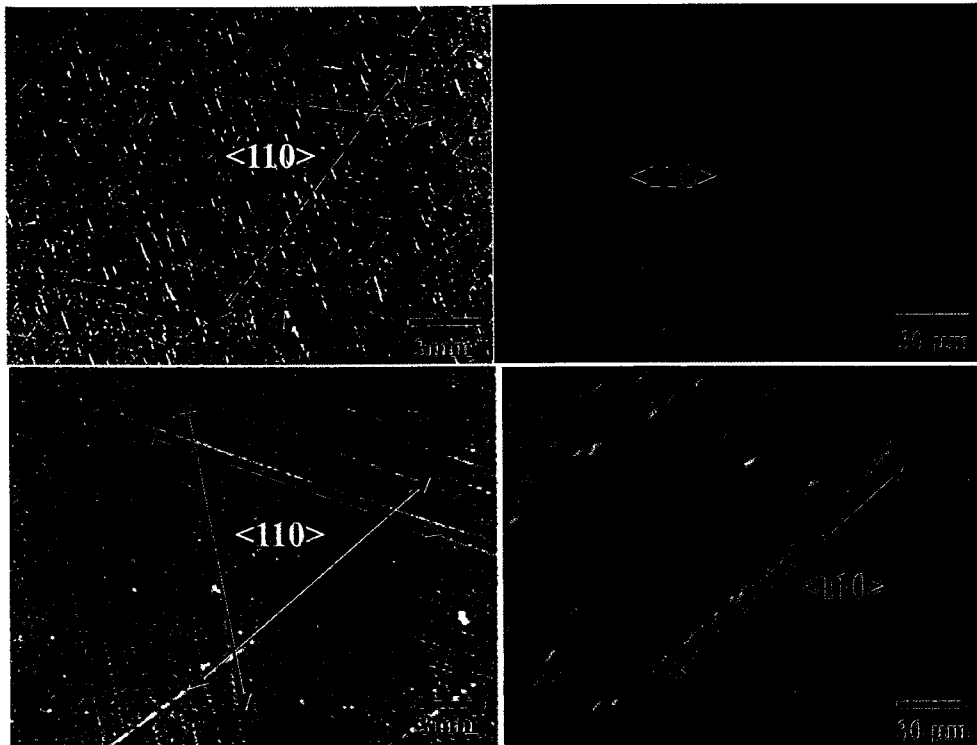


图 3.19 CdZnTe 晶片中的沿着 3 条<110>晶向排列的位错网络

我们在垂直布里奇曼法生长的 CdZnTe 晶体中发现了一种新的位错网络状结构。这种位错网络结构的最大特点是：位错墙不是随机曲折地分布在 CdZnTe 晶体(111)B 面，而是沿着 3 条<110>晶向排列，如图 3.19 所示。结合 CdZnTe 晶体的结构，我们可以得出，这些位

错墙躺在 3 个 {111} 面内，当与 (111)B 面相截时，交线（(111)B 面内的位错墙）既是 3 条 $\langle 110 \rangle$ 晶向的直线。

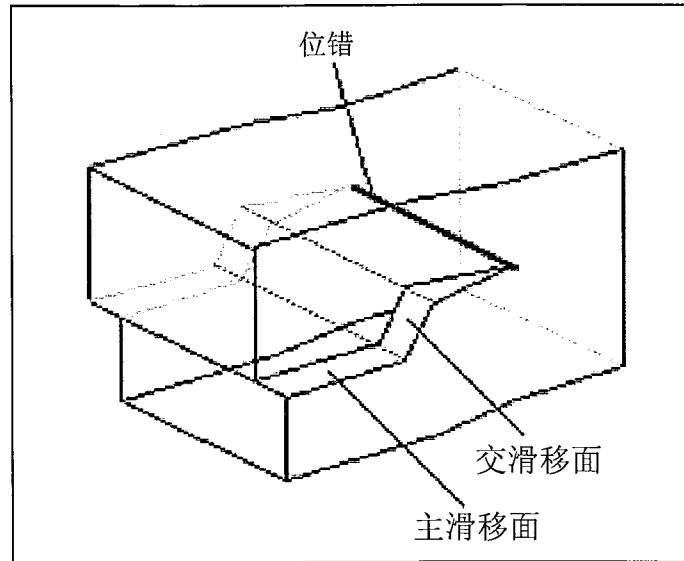


图 3.20 螺型位错的交滑移示意图。

位错可以通过滑移和攀移来实现运动。一般来说，位错是借助晶体中的空位而通过攀移来形成位错网络。但是，位错也可以通过滑移来形成位错网络，只是通过滑移而形成的位错网络要满足严格的几何配置要求，例如位错墙中的位错要具有相同的伯格斯矢量，且他们都必须位于滑移面内^[113]。CdZnTe 晶体的滑移面正好是 {111} 面，说明这种新的位错网络结构符合上述的几何配置要求。由此，我们认为，这种新的位错网络结构是通过位错的滑移而非攀移形成的。位错通过滑移而非攀移来形成位错网络结构的原因是 CdZnTe 晶体内缺少对攀移来说至关重要的空穴。

3.3 本章小结

本章系统地研究了 CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑的形貌特征，观察到的典型的腐蚀坑形状有以下四种：(1)三角锥形坑 (2)平底三角坑 (3)彗星状腐蚀坑 (4)尺度较小，形状不规则的不规则腐蚀坑。采用 SEM 和 CLSM 对三角锥形坑进行精细观察后发现，其还具有 6 种精细结构，该结果表明，三角锥形坑对应 6 种不同类型的缺陷（至少在缺陷空间延伸的取向上存在差异）。

跟踪观察了 CdZnTe 晶体 Everson 腐蚀坑随腐蚀时间的增加而发生的形貌变化以及空间延伸特性。实验发现，三角锥型坑一般在经过 5~10 次腐蚀（室温下每次腐蚀 30 s）后消失。在消失过程中，三角锥型坑会先变成平底坑，然后再逐渐消失。在所有腐蚀实验中，没有

观察到穿越深度超过 20 μm 的腐蚀坑。实验观察到，三角锥形坑、彗星状腐蚀坑和不规则腐蚀坑都具有定向穿越特性，但穿越的取向各有不同。这一结果说明，这三种 Everson 腐蚀坑对应于 CdZnTe 晶体中的位错；没有观察到平底三角坑的移动特性，我们认为平底三角坑可能对应于材料中的微沉淀。

使用 SEM、光学显微镜等设备，深入地分析了三角锥形坑的 6 种精细结构，结果显示，六种三角锥形坑所对应位错的取向分别为 $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 3\ 1 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 。在这 6 种三角锥形坑中， $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 取向的三角锥形坑较多见，而另外两种则相对较少。实验还发现，CdZnTe 晶体的化学配比偏析对其位错腐蚀坑特性具有一定的影响。在富 Cd 状态的 CdZnTe 晶体的腐蚀坑中，三角锥形坑占多数；而在富 Te 状态的 CdZnTe 晶体的腐蚀坑中，不规则腐蚀坑占多数。通过分析 CdZnTe 材料的相图，定性地解释了这一现象的原因。

首次报道了一种特殊的 CdZnTe 位错网络状结构。这种位错网络结构的最大特点是：位错墙不是随机地曲折地分布在 CdZnTe 晶体 (111)B 面，而是沿着 3 条 $\langle 110 \rangle$ 晶向排列。分析显示，这种新的位错网络结构是通过位错的滑移而非攀移形成的。位错通过滑移而非攀移来形成位错网络结构的可能原因是 CdZnTe 晶体内缺少对攀移来说至关重要的空穴。

4 CdZnTe 衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

HgCdTe 外延材料的位错起源有很多种, 例如从 CdZnTe 衬底延伸至外延层的穿越位错 (Threading Dislocation), 界面附近由晶格失配所导致的失配位错以及生长过程中引入的位错等等。图 4.1 是外延层中主要的位错的示意图^[114]。

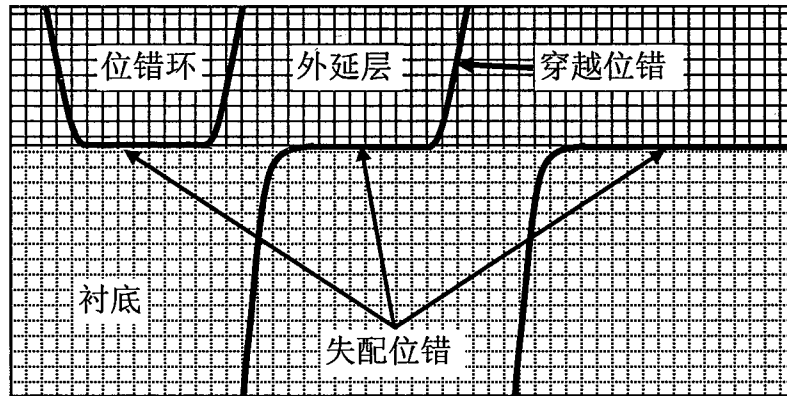


图 4.1 HgCdTe 外延材料位错的起源^[114]

为了研究 HgCdTe 外延材料位错的起源, 众多学者从 CdZnTe 衬底出发, 做了大量的研究工作。Yoshikawa 等人^[71,72]的结果显示, HgCdTe 外延材料的 EPD 几乎与 CdZnTe 衬底的 EPD 一致, 如图 4.2 所示。从图 4.2 可以看出, 其研究的 EPD 的量级在 10^4 cm^{-2} 到 10^7 cm^{-2} 之间, 在如此大的量级范围内, 实验数据点相对较少, 且目前的 CdZnTe 衬底的 EPD 水平一般在 10^4 - 10^5 cm^{-2} 量级, 因此, 需要在此范围内 (图 4.2 中矩形区域) 进行更多的实验研究。也有实验结果^[78]显示, HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配有明显的相关性。而我所曹秀亮^[75]等人的结果显示, HgCdTe 外延材料 EPD 与其衬底 EPD 的关系具有较大的离散性, 如图 4.3 所示。可以看出, CdZnTe 衬底参数与 HgCdTe 外延材料性能之间的关系还不明确, 认识还不充分, 这也限制了 HgCdTe 外延材料位错密度水平的进一步提高。本章从 CdZnTe 衬底的 EPD 和晶格失配这两个方面, 通过测量大量的实验数据, 研

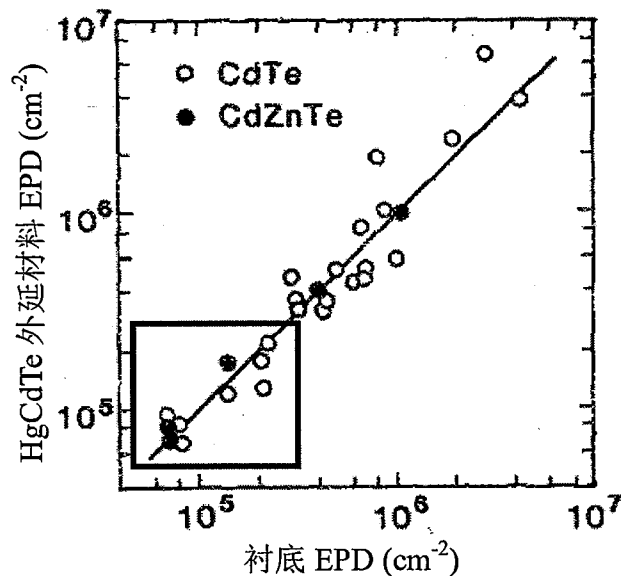


图 4.2 Yoshikawa 等人报道的 HgCdTe 液相外延材料腐蚀坑密度与衬底腐蚀坑密度的关系^[71]

究了 CdZnTe 衬底参数对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。同时，还研究了晶格失配对 HgCdTe 外延材料晶格完整性的影响。

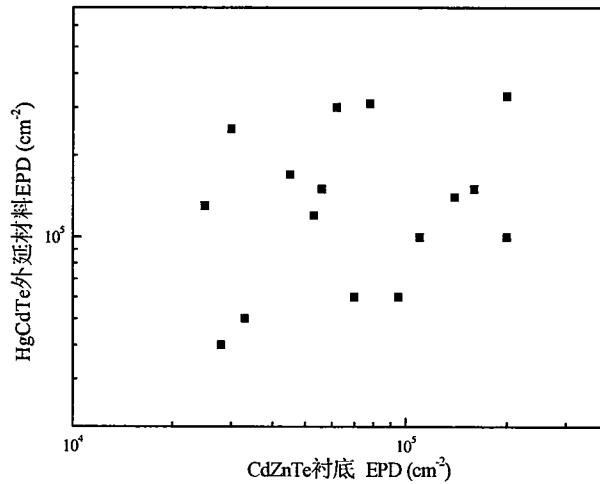


图 4.3 曹秀亮等人报道的 HgCdTe 外延材料 EPD 与 CdZnTe 衬底 EPD 的关系^[75]

4.1 CdZnTe 衬底 EPD 对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

根据 1.5.1 节的描述，CdZnTe 衬底的螺型位错会随着生长的进行而穿越至 HgCdTe 外延层。但是我们也要看到，穿越位错的穿越过程是较复杂的，比如穿越过程的位错反应、界面失配位错的产生等等。穿越位错的穿越过程的复杂性和 CdZnTe 衬底缺陷的复杂性导致了 HgCdTe 外延材料位错密度与 CdZnTe 衬底的 EPD 的关联性变得十分复杂，对此国内外也缺乏统一的认识。因此，有必要对 CdZnTe 衬底 EPD 对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响进行更深入的研究。

我们测量了大量的相同位置的 CdZnTe 衬底 EPD 和 HgCdTe 外延材料 EPD，HgCdTe 外延材料是采用富 Te 母液生长，生长温度约 460℃，所有样品的 Cd 组分处于 0.22~0.32 范围内，生长方式即有垂直浸渍式，也有水平推舟式。CdZnTe 衬底的 EPD 使用 Everson 腐蚀剂腐蚀 150 s 来显现，而 HgCdTe 外延材料的 EPD 则使用赵氏腐蚀剂来显现。赵氏腐蚀剂腐蚀 HgCdTe 外延材料的时间约为 4 分钟，腐蚀深度约为 4~5 μm。从 HgCdTe/CdZnTe 系统位错的纵向分布特性可以得知，在位于界面约 2~4 μm 处，存在一个横向穿越的位错的聚集区域，该处位错密度非常高^[71,115]，如图 4.4 所示。为了在统计 HgCdTe 外延材料 EPD 过程中，避开这一位错聚集区，（即经过位错腐蚀后，HgCdTe 外延材料厚度大于 4 μm）所有实验样品的厚度都选择大于 9 μm，并剔除了腐蚀坑分布严重不均匀的样品。样品厚度的测量

是使用傅里叶红外光谱仪来完成，其原理是：透射光在 HgCdTe 外延层的两个表面之间发生发射，导致透射光谱在透射波段产生干涉，根据该干涉的周期，即可计算出样品的厚度。当完成对 HgCdTe 外延材料 EPD 的统计之后，将这些样品用蜡粘在石英圆盘上，使用抛光机将 HgCdTe 外延层抛掉。为了消除抛光引入的损伤对 CdZnTe 衬底 EPD 的影响，在进行缺陷腐蚀之前，对 CdZnTe 衬底进行三氯乙烯加热清洗，并使用浓度为 0.2% 的 Br 甲醇溶液对其腐蚀以去除表面损伤层。

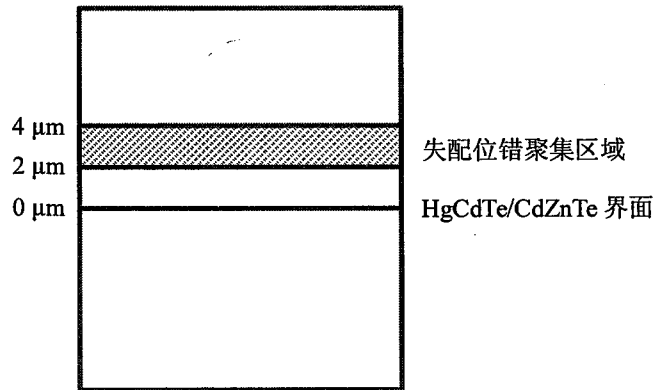


图 4.4 HgCdTe 外延材料位错密度的纵向分布示意图

图 4.5 为 CdZnTe 衬底 EPD 和 HgCdTe 外延材料 EPD 的关系图，共测量了 89 个 HgCdTe 样品。从图 4.5 中我们可以看出，低位错密度的 HgCdTe 外延材料都生长在低位错密度 CdZnTe 衬底上，但是低位错密度 CdZnTe 衬底同样可以外延出位错密度较高的 HgCdTe 外延材料，即低的 CdZnTe 衬底 EPD 只是生长低位错密度的 HgCdTe 外延材料的必要而非充分条件。这个结果与 Yoshikawa 等人的结论^[71,72]不同，也与 Tobin 等人^[78]的结论不一样。

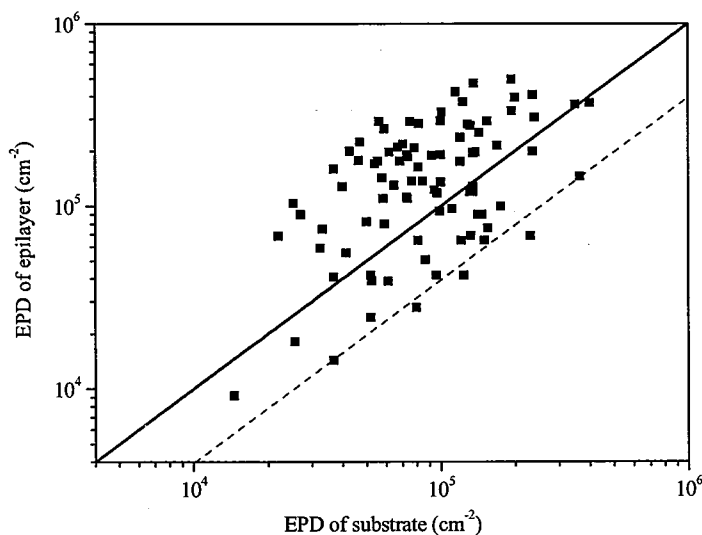


图 4.5 HgCdTe 外延材料的 EPD 和 CdZnTe 衬底 EPD 的关系

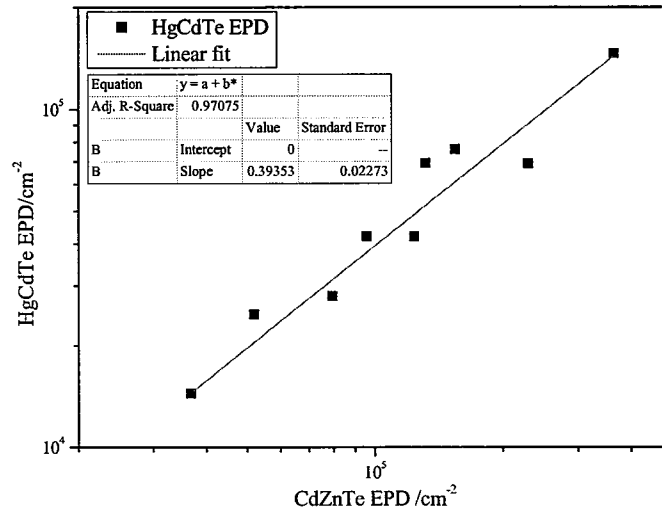


图 4.6 EPD 降低最多的 HgCdTe 外延材料的 EPD 与其衬底 EPD 的关系

从图 4.5 中也可以看出, 部分 HgCdTe 外延材料的位错密度低于其衬底的 EPD, 而 EPD 的统计误差并不能解释这一现象。相对于 CdZnTe 衬底的 EPD, 这些 HgCdTe 外延材料的 EPD 最多降低了约 60%。图 4.6 为 EPD 降低最多的 HgCdTe 外延材料的 EPD 与其衬底 EPD 的关系。

为了解释这一现象, 我们引入位错的反应融合或者湮灭 (fusion or annihilation) 理论。A. E. Romanov 等人^[116]指出, 在应力层内, 穿越位错会发生横向移动, 在界面处产生横向的失配位错, 以释放晶格失配导致的应力。如果两个穿越位错运动交汇, 将会发生位错反应, 该反应满足伯格斯矢量的叠加原理, 将导致穿越位错密度的降低。但是, 失配位错有可能会“扎钉” (blocking) 穿越位错, 使得其横向移动被阻止。可以看出, 一方面晶格失配会促使穿越位错发生横向移动, 另一方面晶格失配产生的失配位错又反过来阻止穿越位错的横向移动, 也就是说, 穿越位错密度的降低不会随着晶格失配的增加而一直增加。他们指出, 对于具有连续组分梯度的应力层内, 在合适的组分梯度和厚度下, 可以避免螺型位错的钉扎, 螺型位错的横向移动将会频繁发生, 这非常有利于螺型位错的运动-交汇-反应-湮灭这一过程。我们知道, HgCdTe 外延材料正好是具有连续组分梯度的应力层。按照该理论的计算, 在 0.1% 的晶格失配下, 穿越位错最多可以降低 66%, 这与我们 60% 这一实验结果非常地接近。我们认为, 图 4.6 中描述的现象可以用这一理论来解释。另外一种可能机制是: 正如第三章所述, CdZnTe 衬底的缺陷具有短程穿越的特点, 这些短程缺陷露在衬底的表面, 在生长发生前, 部分缺陷有可能被过热的富 Te 母液融化掉, 结果导致外延时实际 CdZnTe 衬底 EPD 低于测量值, 在没有其它因素导致位错增殖的情况下, HgCdTe 外延材

料 EPD 出现了低于 CdZnTe 衬底 EPD 测量值的情况。

4.2 CdZnTe 衬底位错网络状结构对 HgCdTe 外延材料的影响

如第三章所示, CdZnTe 衬底的位错可能呈现网络状分布。由于位错墙等效与小角晶界, 在相邻的网络结构之间, CdZnTe 晶体会有一定的晶向偏差, 导致 CdZnTe 衬底表面并非是完全的晶体学平面, 这会影响 HgCdTe 外延材料的生长过程。而且, 位错墙上的位错密度远高于网络结构内部的位错密度以及平均密度, 这会影响穿越位错的穿越特性^[114]。为此, 我们对比了经过位错腐蚀的 HgCdTe 外延材料和 CdZnTe 衬底的位错分布, 研究了 CdZnTe 衬底各种位错网络状结构在外延过程中的穿越特性。

从图 4.7 可以看出, CdZnTe 衬底具有针状位错网络结构, 与其同一位置的 HgCdTe 外延层也具有几乎一致的位错网络结构。图中的箭头指出了位错网络结构的相同部分。该 CdZnTe 衬底的位错墙上, 位错的线密度 n_l 大约为 $2.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 位错墙界限明显, 宽度较窄, 约为 $10 \text{ }\mu\text{m}$, 位错墙上的位错的面密度 n_s 约为 $2.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。在图 4.8 中, CdZnTe 衬底具有沿 3 条 $\langle 110 \rangle$ 晶向排列的位错网络结构, 同样地, 我们在相对应的 HgCdTe 外延材料上也看到了一致的位错网络结构。CdZnTe 衬底的位错墙的 n_l 约为 $2.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, n_s 约为 $2.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。然而, 在图 4.9 中, CdZnTe 衬底具有球状位错网络结构, 但是其对应的 HgCdTe 外延材料的位错却几乎是均匀分布的, 这个结果与 Yoshikawa 的结果^[72]相一致。该 CdZnTe 衬底的位错墙较宽, 界限不是特别明显, 其 n_s 约为 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。

从上面的实验结果可以得出, 位错墙中的位错密度 n_s 会明显地影响到 CdZnTe 衬底位错网络结构的穿越。当 CdZnTe 衬底位错墙的位错密度较高时, 可以在 HgCdTe 外延材料相应的区域看到相同的位错网络结构; 相反, 如果 CdZnTe 衬底位错墙的位错密度较低时, HgCdTe 外延材料中的位错几乎是均匀分布, 看不到相似的位错网络结构。

我们知道, 穿越位错会在衬底/外延层界面处产生失配位错段, 以抵消晶格失配所产生的应力, 如图 4.10 所示。失配位错的长度 l 反比于衬底的位错密度 n_s , 表达式为^[114]:

$$l = g n_l / n_s \quad (4.1)$$

其中 g 为对称因子, n_l 为位错的线密度。前面我们也指出, 位错墙处的位错密度 n_s 会明显地高于平均位错密度, 当 n_s 超过一定值后, l 可以非常地小, 此时意味着位错墙中的位错几乎被“扎钉”在原位置, 则穿越至 HgCdTe 外延层的位错具有与 CdZnTe 衬底相同的位错网络结构。这个理论可以解释为什么 HgCdTe 外延材料中是否出现相似的位错网络结构依赖于

CdZnTe 衬底位错墙上的位错密度 n_s 。图 4.9 (b)中之所以没有出现与其衬底相似的位错网络结构，是因为衬底的位错墙具有较小的 n_s 。

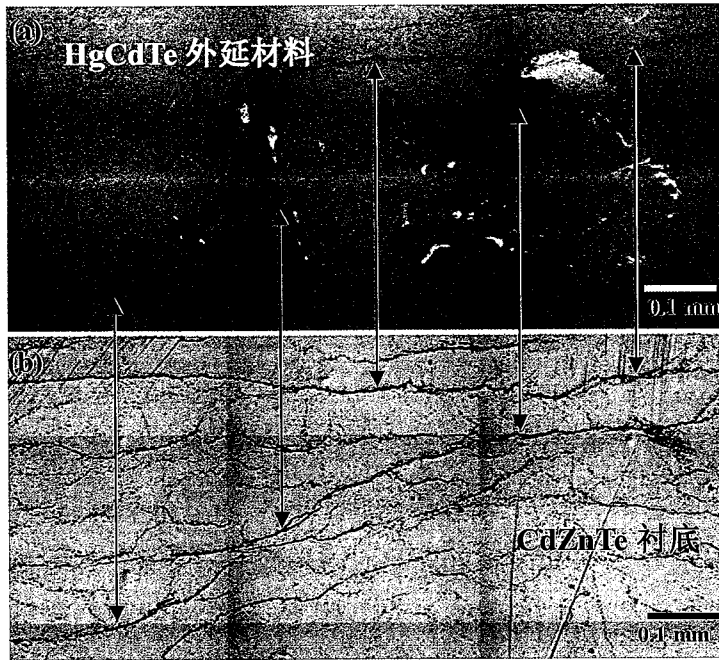


图 4.7 针状位错网络结构的穿越特性

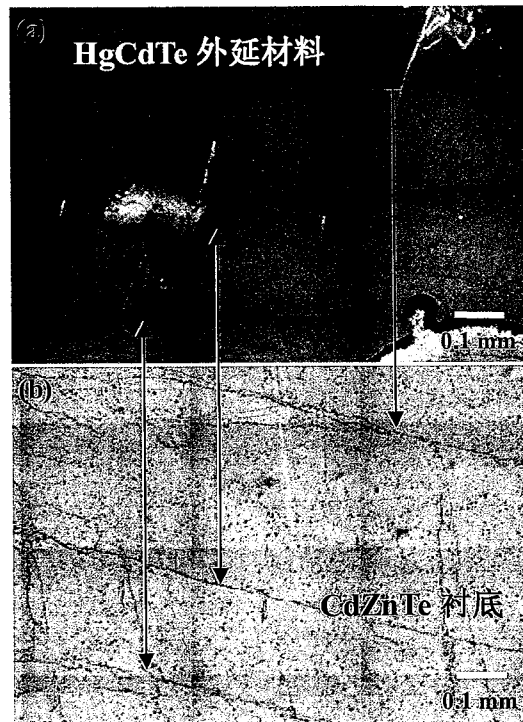


图 4.8 沿 3 条<110>晶向排列的位错网络结构的穿越特性

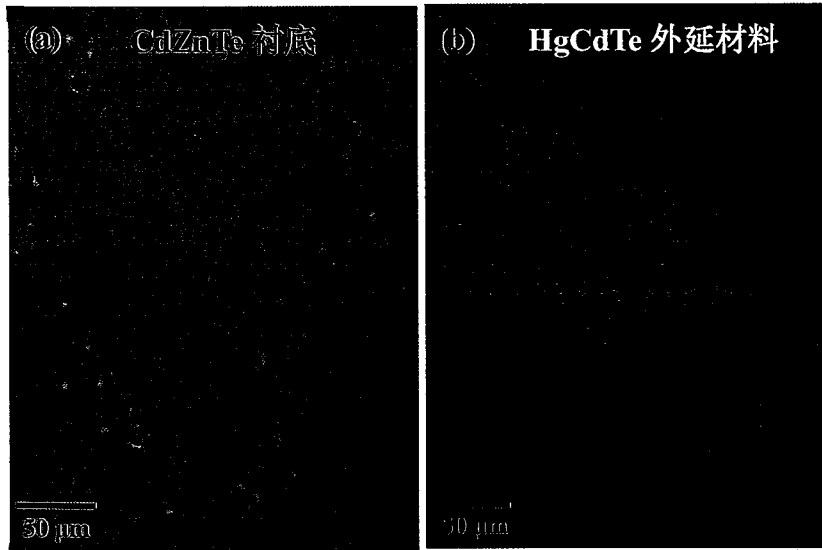
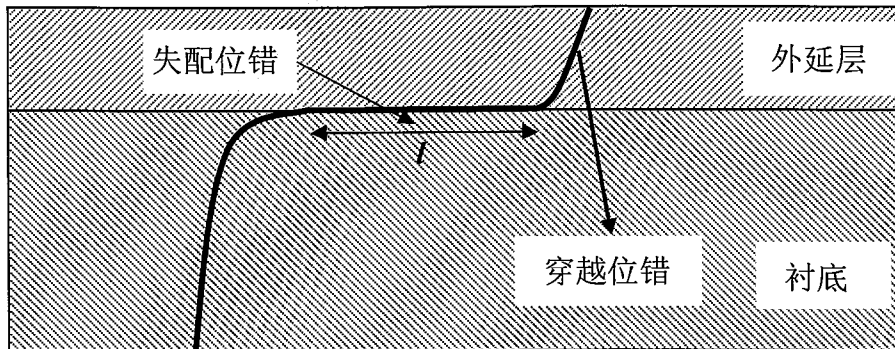


图 4.9 球状位错网络结构

图 4.10 产生失配位错的原理图。其中 l 为失配位错的长度^[114]

4.3 晶格失配对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料之间的晶格失配在日常生产工艺中难以避免。而且，由于 HgCdTe 外延材料组分梯度的存在，在其中也存在连续的晶格失配。晶格失配会影响 HgCdTe 外延材料的位错密度。曹秀亮^[75]曾经研究了 HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配的关系，但是结果显示，二者的关系的离散性很大，如图 4.11 所示。

Tobin 等人^[78]在同一片衬底上也进行了相似的研究，他们选取横向组分梯度较大的衬底来实现同一样品中的不同晶格失配度。实验结果显示，HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配明确相关，在晶格失配大于 0.02%~0.04% 以后，HgCdTe 外延材料的位错密度将大于 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。在 Tobin 等人的实验中，样品的位错密度大约在 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \sim 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 之间，而在同一片样品下，晶格失配为特定值的区域面积较小，因此 EPD 的统计误差较大。其次，晶格失配会影响穿越位错的穿越过程，而这一影响也会受到其他因素的作用，例如 4.1 节所提到的外延材料的组分梯度和厚度（受生长条件等因素影响）等。在同一样品中，

其生长参数均相同，而某一生长参数引入的位错可能将该 HgCdTe 外延材料的 EPD 整体提高，甚至改变 HgCdTe 外延材料 EPD 与晶格失配之间关系的整体趋势。因此，Tobin 等人的结果是在某一特定生长条件下才成立。从以上的分析也可以看出，有必要对 HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配的关系进行更深入的研究。

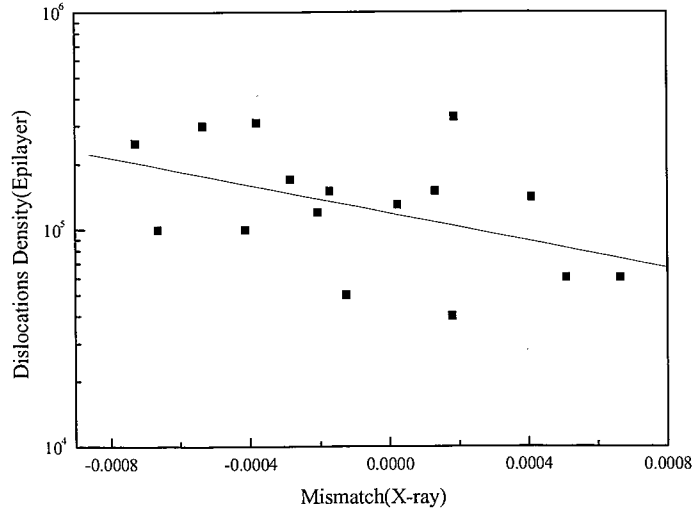


图 4.11 曹秀亮等人得出的 HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配的关系^[75]

我们测量了大量的 HgCdTe 外延材料的晶格失配和 EPD，研究了这二者之间的关系。晶格失配是通过分别测试 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料的晶格常数而得出，晶格常数的测试是使用 Philips 公司的 X-Pert MRDpro 型高分辨率 x 射线衍射仪，测试采用三轴模式，其衍射角的测试精度可以高达 0.0001°。衍射面为 (333) 面，x 射线为 Cu 原子的 $K\alpha_1$ 线，波长为 1.54056 Å，经 Ge(220) 准直单色器(2 个晶体 4 个反射面)准直，光斑大小为 2×2 mm²。对于三轴衍射，其探测器前端的分析晶体为 Ge(220)。对 HgCdTe 外延材料的晶格常数测试完成之后，使用赵氏腐蚀剂，对其进行位错腐蚀，统计其 EPD。随后，抛掉 HgCdTe 外延层，使用浓度为 0.2% 的 Br 甲醇溶液对样品进行腐蚀，以去除抛光过程中引入的损伤层。之后，测试 CdZnTe 衬底的晶格常数，结合 HgCdTe 外延材料晶格常数的测试，计算出样品的晶格失配。

本实验结果如图 4.12 所示。可以看出，在晶格失配处于 -0.04%~0.11% 的大范围内，依然可以生长出位错密度低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 的 HgCdTe 外延材料。这一结果说明，晶格失配引入的 HgCdTe 位错在很大范围内都低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。在特定晶格失配度下，晶格失配引入的位错不可能超过测量到的 HgCdTe 外延材料位错密度的最小值，因此，图中的包络线代表了晶格失配引入的位错密度。图 4.12 中的红色圆圈是 Tobin 等人^[78]的实验结果，其结果显示，

当晶格失配大于 0.04% 时, 就无法获得位错密度低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 的 HgCdTe 外延材料, 这一结果无法解释我们的实验数据。从图 4.12 也可以得出, CdZnTe 衬底筛选过程中, 若要求获得小于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 位错密度的 HgCdTe 外延材料, 对晶格失配的要求可以较大幅度地放宽。在我们的生产工艺中也验证了此结论。图 4.13 为连续生长 20 轮次的 41 片 HgCdTe 外延材料 EPD 的测量结果, 虽然这些样品的晶格失配处于 -0.04%-0.11% 的大范围内, 但约有 75% 的样品的 EPD 小于等于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。

HgCdTe 外延工艺放宽对晶格失配的要求, 可以明显地提高 CdZnTe 晶锭的利用率。以 Cd 组分为 0.22 的长波 HgCdTe 外延材料为例, 如需将晶格失配控制在 -0.02%-0.04% 范围内, CdZnTe 衬底的 Zn 组分需控制在 0.042-0.052 之间; 而按照我们的晶格失配控制标准, CdZnTe 衬底 Zn 组分只需控制在 0.038-0.064 之内。图 4.14 为典型的 CdZnTe 晶锭 Zn 组分分布图, 蓝色线标示出 Tobin 等人得到的晶格失配控制标准下的 CdZnTe 晶锭利用范围, 红色线标示出我们的晶格失配控制标准下的 CdZnTe 晶锭利用范围。可以看出, 新的晶格失配控制标准明显地提高了 CdZnTe 晶锭的利用率。

另外, 从图 4.12 可以看出, 在新的晶格失配控制标准中, 正失配的容许范围明显宽于负失配的容许范围。这一结果表明, 正失配比负失配更有利于 HgCdTe 外延材料位错密度的降低。

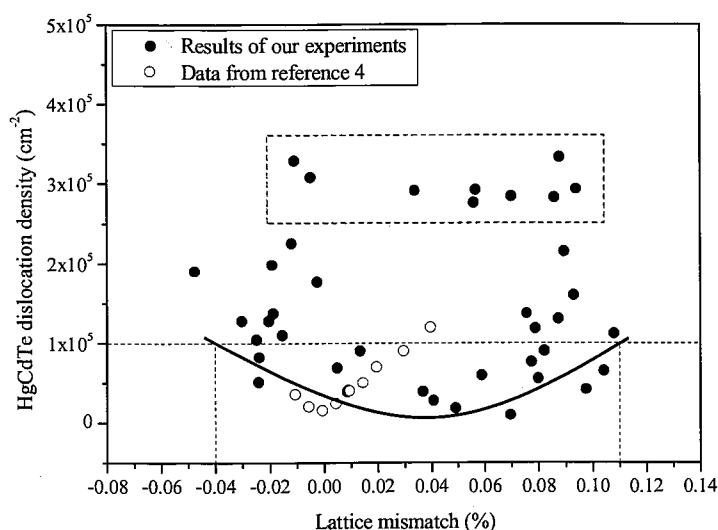


图 4.12 HgCdTe 外延材料 EPD 与晶格失配的关系

从图 4.12 中也可以看出, 很多 HgCdTe 外延材料的位错密度远高于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 尽管这些样品的晶格失配在 -0.04%-0.11% 的范围内 (图 4.12 中的虚线框)。我们统计了这些样品的 CdZnTe 衬底的 EPD, 结果列于表 4.1 中。可以看到, 除了样品 Sample_201d 和 Sample_180c,

这些样品的衬底的 EPD 并不明显偏高, 属于正常水平, 对于这些样品来说, 晶格失配和衬底的 EPD 对 HgCdTe 外延材料位错密度不具有决定性影响。

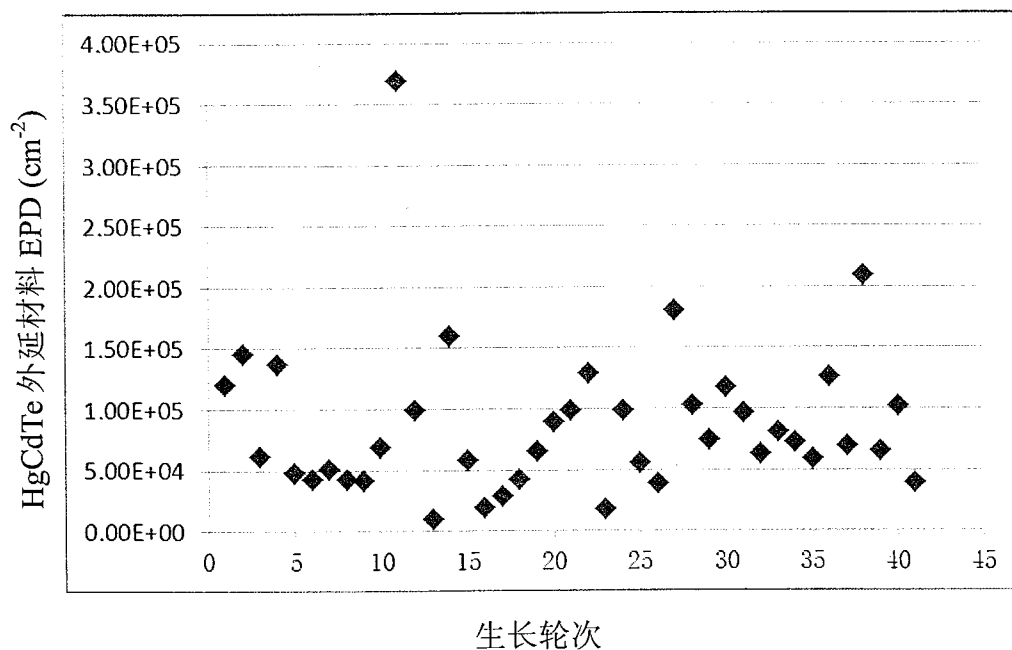


图 4.13 连续 20 轮生长的 HgCdTe 外延材料 EPD 统计结果

表 4.1 图 4.12 中具有高位错密度的 HgCdTe 外延材料的参数

Samples	Mismatch (%)	HgCdTe EPD (cm ⁻²)	CdZnTe EPD (cm ⁻²)
Sample_217b	0.070	2.84E+05	8.16E+04
Sample_207c	0.057	2.92E+05	5.64E+04
Sample_210a	0.056	2.76E+05	1.32E+05
Sample_202c	-0.011	3.29E+05	1.01E+05
Sample_180c	-0.005	3.08E+05	2.40E+05
Sample_146b	0.034	2.91E+05	7.53E+04
Sample_201a	0.086	2.82E+05	1.29E+05
Sample_201d	0.088	3.33E+05	1.94E+05
Sample_200c	0.094	2.93E+05	1.54E+05

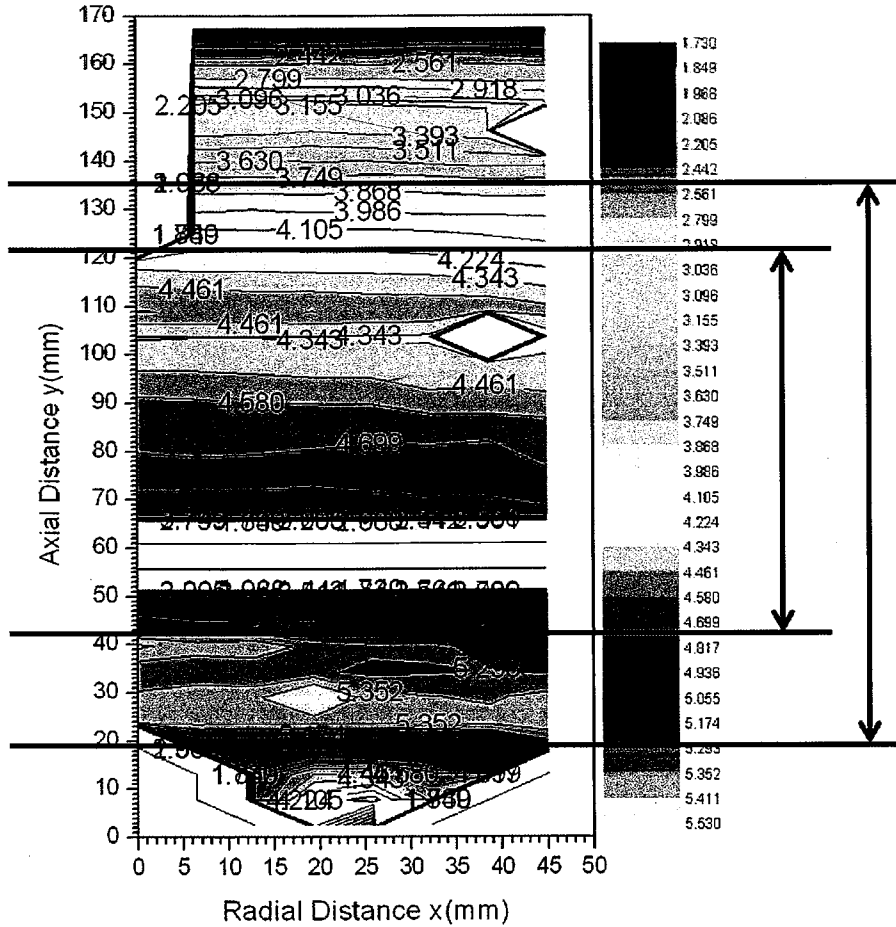


图 4.14 CdZnTe 晶锭典型的 Zn 组分分布图^[117], 蓝色线为 Tobin 等人得出的晶格失配标准下的晶锭利用范围, 红色线为新标准下的晶锭利用范围

4.4 晶格失配对 HgCdTe 外延材料晶格完整性的影响

我们还研究了晶格失配与 HgCdTe 外延材料的晶格完整性 (双晶半峰宽-FWHM) 的关系, FWHM 的测试使用 x 射线衍射仪的双轴模式, x 光斑大小为 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 。实验结果如图 4.15 所示。晶格失配对 HgCdTe 外延材料的 FWHM 有明显地影响, 当晶格失配在 0.02% 处时, FWHM 达到最小值, 这个结果与 Tobin 等人的结果一致。HgCdTe 外延材料的 FWHM 之所以没有在晶格匹配的条件达到最小值, 是因为 HgCdTe 材料和 CdZnTe 衬底具有不同的热膨胀系数, 在生长温度 ($\sim 460^\circ\text{C}$) 实现晶格匹配与常温下晶格失配在 0.02% 相对应^[78]。在最小值两边, HgCdTe 外延材料的 FWHM 与晶格失配成线性关系。但是, 从图 4.15 中可以明显地看出, 最小值点两边的线性关系并不对称, 根据线性拟合的结果, 最小值点左边的线性关系的斜率为 -574.941, 右边的为 311.323。在相同的失配度下 (相对于最小值点), 正失配更有利于 HgCdTe 外延材料晶格完整性的提高。

图 4.15 中有两个数据点，偏离线性关系很远，我们仔细分析了这两个样品的数据 (Lpev156d 和 Lpev157c)，发现样品 Lpev156d 的衬底的位错密度高于 $3.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，而样品 Lpev157c 衬底的位错密度更高，以至于腐蚀坑相互交错重叠，无法统计。由此可见，CdZnTe 衬底的位错密度也会影响 HgCdTe 外延材料的晶格完整性。然而，这种影响只有在衬底位错密度非常高的情况下，才会体现得较为明显。

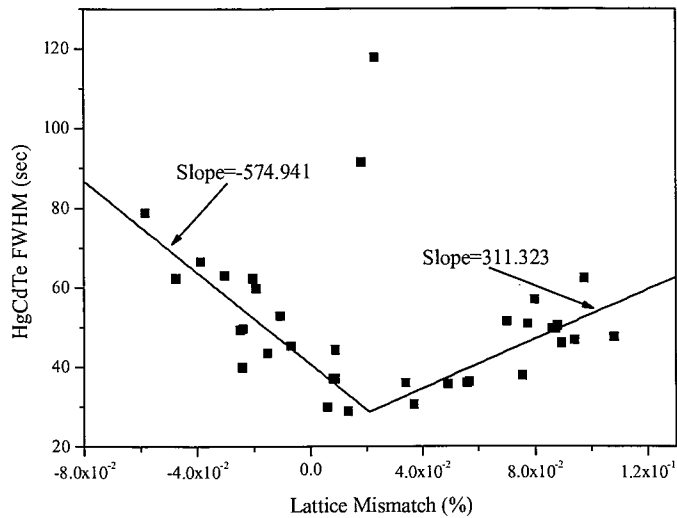
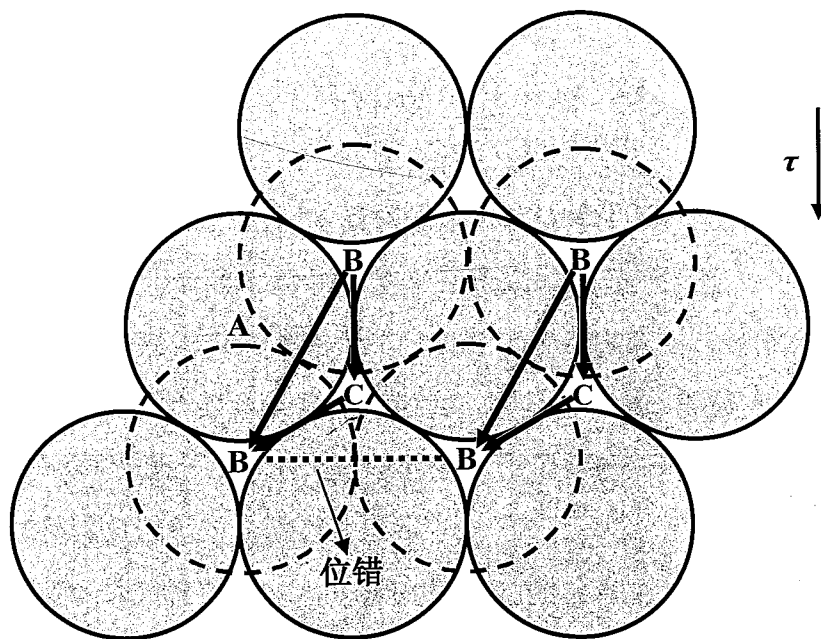


图 4.15 晶格失配与 FWHM 的关系

P.M.J. Maree 等人^[118]曾经研究了半导体材料中失配位错的产生和应力的弛豫过程。他们发现，由于几何结构的作用，薄膜中失配位错的成核在张力 (negative lattice mismatch) 或者压力 (positive lattice mismatch) 的情况下是不同的。对于闪锌矿结构的材料，其单位位错为 $a/2\langle 110 \rangle$ 位错，伯格斯矢量如图 4.16 中蓝色线所示，位错线如图中虚线所示，位错线与伯格斯矢量 (蓝色线) 成 60° 角，即所谓的 60° 位错。实际滑移过程中，B 原子会先滑移至 C 原子位置，再滑移至 B 原子位置，即 $1/2\langle 110 \rangle$ 位错分解为两个 $1/6\langle 211 \rangle$ Shockley 部分位错，分别为 90° Shockley 位错和 30° Shockley 位错，其与应力 τ 的夹角分别为 0° 和 60° ，故应力对 90° Shockley 位错所施加的力是其对 30° Shockley 位错所施加力的 2 倍。当薄膜具有张应力时， 90° Shockley 位错先成核，并形成层错，但是 30° Shockley 位错不会立即成核，直至应力足够大，薄膜中很容易观察到层错；相反，当薄膜具有压应力时 (图 4.16 中的箭头反向)，成核所需应力较大的 30° Shockley 位错先成核，但是其一旦成核， 90° Shockley 位错会随即成核，故很难观察到层错的存在。图 4.15 中所示的不对称性可能与这一材料正负失配下应力弛豫的不对称性有关。

图 4.16 闪锌矿结构{111}面上的滑移^[118]

4.5 本章小结

本章研究了 HgCdTe 外延材料位错密度与 CdZnTe 衬底的关系。测量了大量的 HgCdTe 外延材料及其衬底的位错密度。研究发现，低位错密度的衬底只是生产低位错密度 HgCdTe 外延材料的必要条件，而不是充分条件。

研究了 CdZnTe 衬底位错网络状结构对 HgCdTe 外延材料的影响。实验发现，位错墙中的位错密度 n_s 会明显地影响 CdZnTe 衬底位错网络结构的穿越。当 CdZnTe 衬底位错墙的位错密度较高时，可以在 HgCdTe 外延材料相应的区域看到相同的位错网络结构；相反，如果 CdZnTe 衬底位错墙的位错密度较低时，HgCdTe 外延材料中的位错几乎是均匀分布，看不到相似的位错网络结构。

实验还研究了 HgCdTe 外延材料位错密度与晶格失配的关系。研究结果显示，晶格失配在 -0.04% 到 0.11% 这一较大范围内，对 HgCdTe 位错密度的影响小于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。该结论在生产工艺中得到了进一步的验证，和先前的研究结果相比，较大幅度地放宽了 CdZnTe 衬底的使用条件。

与此同时，还研究了晶格失配对 HgCdTe 外延材料晶格质量的影响。结果发现，晶格失配对 HgCdTe 外延材料的双晶半峰宽 (FWHM) 会产生明显影响，晶格失配为 0.02% 时，FWHM 达到最低值，在最低值两边，FWHM 与晶格失配成线性关系，但两边的斜率并不对称。总的来说，在相同的失配度下（相对于最小值点），正失配更有利于 HgCdTe 外延材料位错密度水平和晶格质量的提高。

5 HgCdTe 外延生长工艺对其位错密度的影响

我们的 HgCdTe 外延材料使用富 Te 液相外延工艺技术生长, 生长方式有水平推舟式, 也有垂直浸渍式。图 5.1 和图 5.2 分别为水平推舟式和垂直浸渍式液相外延原理图。水平推舟式和垂直浸渍式的外延生长母液的量和生长环境有很大差别, 其降温过程也有不同。垂直浸渍外延的母液量很大, 导致其热容量很大; 而且由于 Hg 的回流、Hg 珠的分布等因素的影响, 生长环境更为复杂, 温度重复性较差。为了更精确地控制温度, 垂直浸渍式外延在生长前有两个预降温过程, 如图 5.4 所示^[4]。

由于对生长温度场均匀性的要求, 不管是哪种 LPE 生长方式, 都不能对外延过程中固液界面处的温度直接进行测量, 外延系统中的测温点都设置在石墨舟或坩埚的外侧。对于外延起始温度(衬底插入母液时, 母液的温度), 测量值和实际值之间有一定的温度差。此外, 外延起始温度和实际外延温度(固液相变开始的温度)之间也会存在一定的温度差, 该温度差通常用过冷度(一般是指液相线温度和实际外延温度之差, 我们关注的是衬底插入母液时, 母液相对于实际外延温度的过冷程度, 故本文将过冷度定义为实际外延温度和外延起始温度的差)来描述, 当过冷度为负时(过热现象), 外延初期将出现衬底回熔现象。在实际工艺中, 外延起始温度实际值与测量值之间的温度差以及外延起始温度和实际外延温度之间的温度差会受到以下因素的影响^[4,119]:

1) 降温过程和降温速率。降温过程和降温速率会影响外延起始温度实际值与测量值之间的温度差, 同时, 降温速率还会影响过冷度, 这又会影响实际的外延温度;

2) 母液的汞损失。HgCdTe 的富 Te 液相外延系统一般都采用了防止母液中 Hg 损失的措施, 但少量的 Hg 损失仍然无法避免, 并会对母液的液相点产生影响, 因每次工艺中母液的 Hg 损失量有一定的波动, 进而会影响过冷度;

3) 衬底的表面状态会影响实际外延温度, 进而影响过冷度。

由于外延起始温度和实际外延温度之间的温差较小, 上述干扰因素导致我们在工艺上无法精确控制这一参数。这给我们研究外延工艺中回熔对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响带来了困难。

HgCdTe 的液相外延技术中, 对 HgCdTe 材料位错密度影响最显著的是降温速率、外延起始时母液的过冷度以及衬底的表明处理工艺, 本章我们仔细地研究分析了这些工艺参数对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响, 这些结果为研制低位错密度 HgCdTe 外延材料提供了

非常有价值的实验数据,将有助于我们进一步改进HgCdTe富Te液相外延工艺,提高HgCdTe外延材料位错密度水平。

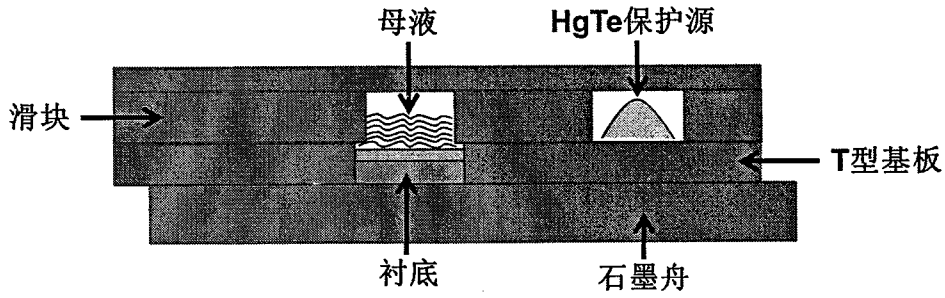


图 5.1 水平推舟式液相外延原理图^[4]

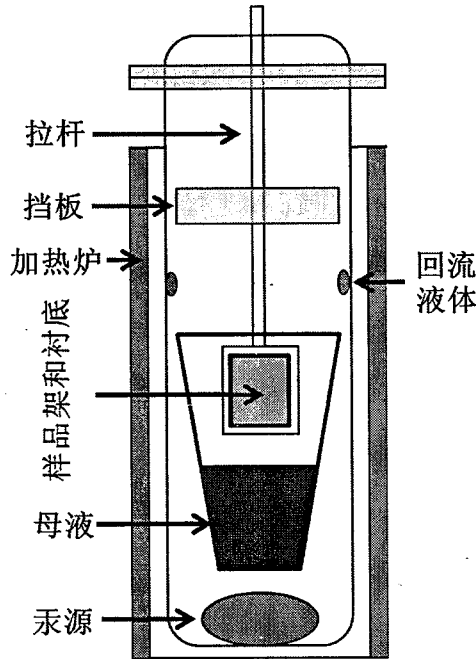


图 5.2 垂直浸渍液相外延炉^[4]

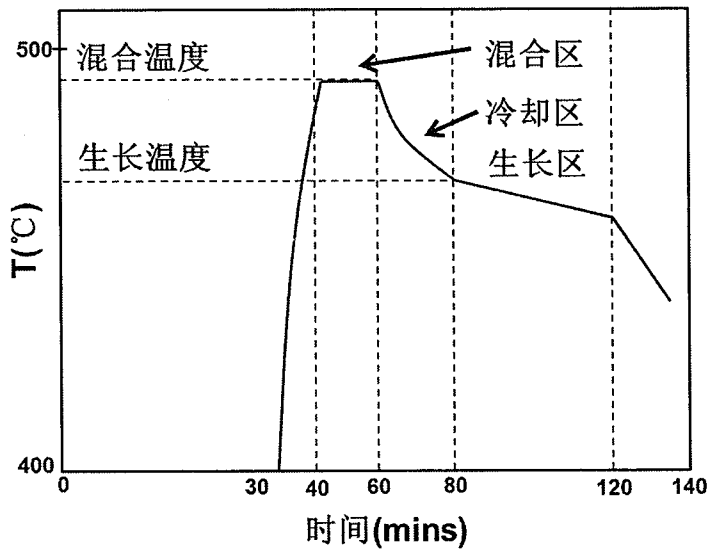


图 5.3 水平推舟式液相外延的降温过程^[4]

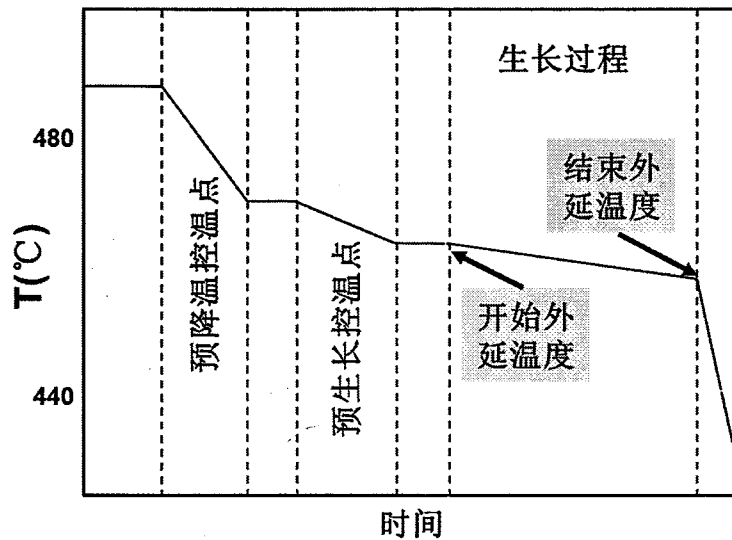


图 5.4 垂直浸渍式液相外延的降温过程^[4]

5.1 起始过冷度对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

母液的过冷现象 (supercooling) 是指其温度低于液相线以下, 依然处于过饱和的液态而不发生结晶的现象。我们关注的是衬底插入母液时, 母液相对于实际外延温度的过冷程度, 故本文将过冷度定义为实际外延温度和外延起始温度的差。当母液处于过冷状态时, 只要有结晶所需的核, 结晶便会发生。在 HgCdTe 液相外延中, 这个结晶所需的核就是衬底。当过冷度值为正时, 说明起始母液处于过冷状态 (supercooling), 当衬底插入母液后, 外延生长会很快开始; 当此值为负时, 说明起始母液处于过热状态 (superheating), 此时衬底插入母液, 会被母液回熔。

正如前面所讲, HgCdTe 的 LPE 技术的特点决定了我们无法直接精确测量外延起始时母液的过冷度。为了克服这一困难, 在本研究工作中, 我们选取降温曲线基本相同, 生长温差 (开始生长温度和结束生长温度的差) 基本相同 (约为 $6.6\text{ }^{\circ}\text{C}$), 生长时间也基本相同的样品 (约为 35 min), 用这些样品的厚度来间接地表征外延起始时母液的过冷度。样品的厚度越厚, 说明其开始生长时, 母液的过冷程度越深。实验结果如图 5.5 所示, HgCdTe 外延材料的位错密度与起始过冷度的相关性较为明显, 起始过冷度越大, HgCdTe 外延材料的位错密度越高。由此可以得出结论, 在生长 HgCdTe 外延材料时, 应该尽量保持母液具有小的起始过冷度, 或者可以使母液处于一定的过热状态。当然, 母液的过热会导致衬底的回熔, 这将导致母液组分的变化, 进而影响母液的液相点以及 HgCdTe 外延材料的组分等参数。因此, 需要将母液过冷度 (或者过热度) 和组分的控制结合起来考虑, 谨慎地选择合适的起始母液过冷度或者过热度。

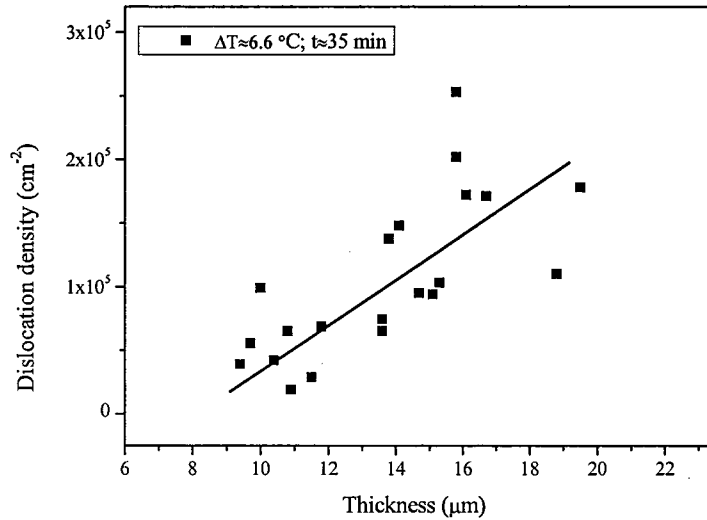


图 5.5 HgCdTe 外延材料位错密度与起始过冷度的关系

5.2 降温速率对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

降温速率是液相外延工艺中重要的参数,它可以影响 HgCdTe 外延材料的生长速度以及组分梯度(也有报道指出,降温速率对 HgCdTe 外延材料的组分梯度没有影响^[120]),进而对 HgCdTe 外延材料的位错密度产生影响。国外见诸报道的 HgCdTe 富 Te 液相外延的降温速率有 0.05 °C/min^[72]、0.5 °C/min^[121,122]、0.3 °C/min^[123]、0.25 C/min^[124]、2 °C/min^[125]、0.1 °C/min^[126]、0.3 °C/min^[127]、0.12°C/min^[128]。这些文献中的降温速率差别较大,而降温速率对 HgCdTe 液相外延材料位错密度的影响却一直缺乏深入的研究。

有鉴于此,我们研究了 LPE 工艺中降温速率对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。在选取样品上,为了排除起始过冷度对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响,我们选取起始过冷度基本相同、降温曲线也正常的样品,研究了这些样品的位错密度和降温速率的关系,在读取降温速率的时候,选择降温了曲线稳定变化的部分,实验结果如图 5.6 所示。

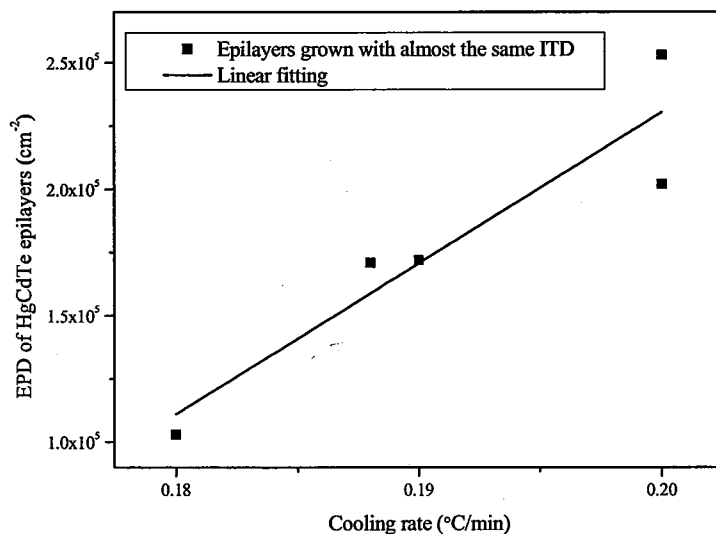


图 5.6 HgCdTe 外延材料位错密度与降温速率的关系

从图 5.6 中看出, 随着降温速率的增大, HgCdTe 外延材料的位错密度也会升高, 且线性度较为明显。我们认为, 当降温速率增加时, HgCdTe 外延材料生长速度加快, 纵向组分梯度变大, 纵向的晶格失配也会变大, 这将导致 HgCdTe 外延材料中应力变大, 这些因素是 HgCdTe 外延材料位错密度随降温速率的增加而增加的原因。因此, 保持较低的降温速率可以降低 HgCdTe 外延材料位错密度。

5.3 CdZnTe 衬底处理工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响

在进行 HgCdTe 外延生长之前, CdZnTe 衬底需要进行彻底的清洗和抛光, 这个过程主要包括化学机械抛光、有机溶剂的清洗和表面的腐蚀这三步。CdZnTe 衬底的化学机械抛光和腐蚀会对其表面产生非常明显的影响, 而 CdZnTe 衬底的表面状态会影响实际外延温度, 进而影响过冷度。因此, CdZnTe 衬底处理工艺对 HgCdTe 材料的外延来说非常重要。

最常用的 CdZnTe 衬底抛光液和腐蚀液是 Br/甲醇溶液。但是有文献^[129]指出, Br 基的溶液会导致 CdZnTe 衬底表面的化学配比发生变化, 产生富 Te 的表面; 而且, 也会在表面生成 Te 的氧化物。有专利^[130]显示, 作为衬底使用的 CdZnTe 晶片, 表面的 Te 氧化物/Te 比重不能超过 30%, 否则, HgCdTe 外延材料的缺陷会显著增加。另外, 不同的抛光液对 CdZnTe 衬底平整度也有明显的影响。为了研究衬底处理工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响, 我们分别使用了 2% Br/甲醇溶液和 0.1% Br/乙二醇溶液作为抛光液, 0.2% Br/甲醇溶液和 LB 腐蚀剂 (2% Br+20%乳酸+乙二醇) 作为腐蚀剂的抛光工艺, 对 4 片 CdZnTe 衬底进行了

抛光, 其中一片的抛光面为 (111) A 面, 其他 3 片为 (111) B 面抛光。抛光过程中, 衬底抛光面压力由其自身重力提供, 约为 0.5 g/cm^2 。实验发现, 使用 0.1% Br 乙二醇抛光的 CdZnTe 衬底表面非常平整, 相当于镜面; A 面和 B 面在抛光结果上没有明显区别。我们还使用这些衬底, 进行了 HgCdTe 垂直液相外延, 发现这些 HgCdTe 外延材料的位错密度相对于其衬底的 EPD 来说, 并没有明显地变化, 实验结果见表 5.1。这些实验结果可以说明: a) 使用 CdZnTe 衬底的 A 面或 B 面生长的 HgCdTe 外延材料至少在位错密度上没有表现出差别; b) 虽然 4 片 CdZnTe 衬底抛光后的平整度有差别, 但是生长出的 HgCdTe 外延材料的位错密度并没有很大差别, 这暗示在改进衬底抛光工艺时, 仅需考虑抛光工艺对平整度的影响; c) 和使用 0.2% Br/甲醇溶液相比, 使用 LB 腐蚀剂腐蚀衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度影响可以忽略, 对最终的 HgCdTe 器件性能的影响有待进一步的研究。

表 5.1 改进 CdZnTe 衬底抛光和腐蚀工艺对比实验结果

衬底编号	抛光液	腐蚀液	CdZnTe 衬底 EPD (cm^{-2})	HgCdTe 外延层 EPD (cm^{-2})	备注
2904-B-27	2% Br 甲醇	0.2% Br 甲醇	$7\sim 9\times 10^4$	1.40×10^5	A 面生长
2904-B-24	2% Br 甲醇	LB 腐蚀剂	7.0×10^4	9.10×10^4	B 面生长
2904-B-30	0.1% Br 乙二醇	0.2% Br 甲醇	$7\sim 9\times 10^4$	1.20×10^5	B 面生长
2904-B-28	0.1% Br 乙二醇	LB 腐蚀剂	$7\sim 9\times 10^4$	1.10×10^5	B 面生长

为了找出作为 CdZnTe 衬底抛光液的 Br/乙二醇溶液的合适浓度, 我们分别使用浓度为 0.1%、0.5%、1.0%、2.0% 的 Br/乙二醇溶液对 CdZnTe 衬底进行抛光, 并使用 AFM 测试了这些 CdZnTe 衬底的表面微观平整度, 实验数据如图 5.7 和表 5.2 所示。结果显示, 使用 0.5% Br/乙二醇溶液作为抛光液的 CdZnTe 衬底具有最佳的表面平整度。

表 5.2 CdZnTe 衬底抛光实验

衬底编号	抛光工艺	宏观平整度	微观平整度
a	0.5%Br 乙二醇(3.5 分钟)	镜面	1.5 nm
b	1%Br 乙二醇(3 分钟)	镜面、有波纹	3 nm
c	2%Br 乙二醇(3 分钟)	有波纹	5 nm
d	0.1%Br 乙二醇(4 分钟)	有波纹	4 nm

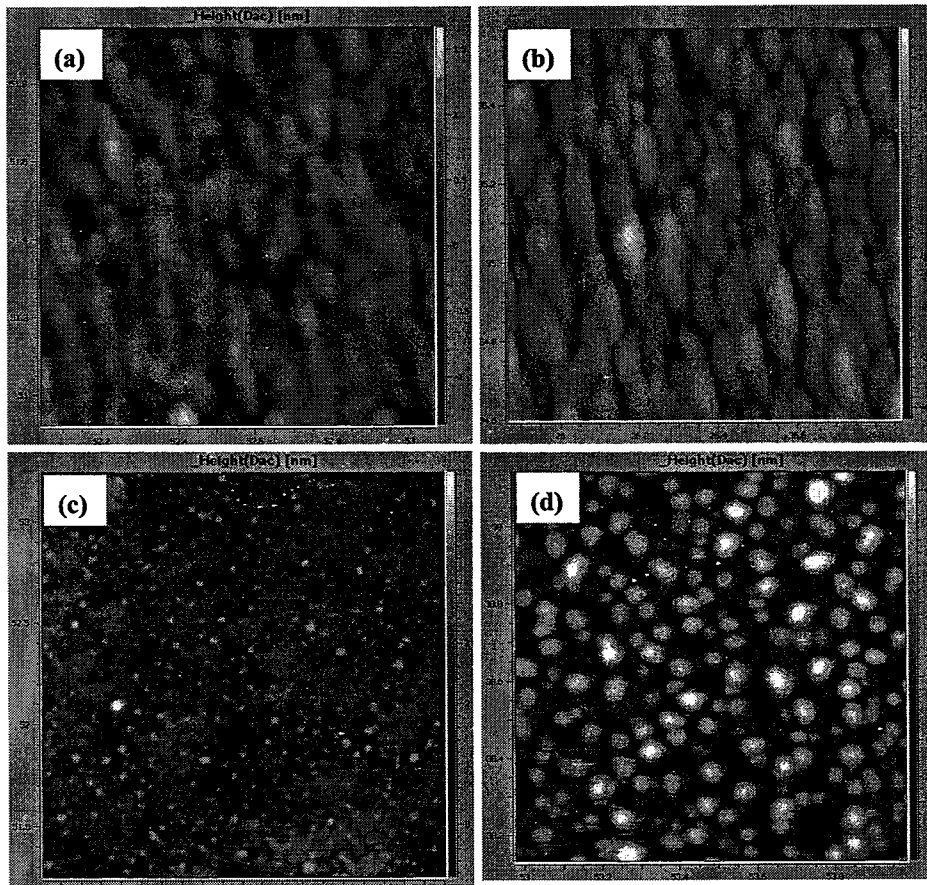


图 5.7 CdZnTe 衬底抛光后的 AFM 显微图，抛光液分别为：(a) 0.5%Br/乙二醇，(b)1%Br/乙二醇，(c) 2%Br/乙二醇，(d) 0.1%Br/乙二醇

5.4 HgCdTe 表面宏观缺陷的研究

HgCdTe 液相外延材料会有很多宏观缺陷，例如凸起 (hillock)、凹坑 (crater)、线条等。这些宏观缺陷直接导致 HgCdTe 外延材料不合格，严重影响了 HgCdTe 外延材料的成品率和产量。本节重点讨论两类宏观缺陷：凹坑和线。

5.4.1 HgCdTe 外延材料表面发毛现象

在日常外延过程中，有些 HgCdTe 外延材料会有大量的凹坑，如图 5.8 所示。肉眼直接观察时，发现 HgCdTe 外延材料表面呈现发毛状。有文献^[131]指出，这些表面缺陷是 HgCdTe 外延材料中的夹杂物和沉淀物，且其密度与降温速率有关。有学者^[120]认为，这种缺陷是 CdZnTe 衬底的位错或者体缺陷随着外延的进行而延伸至外延层，然后“扎钉”了生长台阶的推进而导致的。也有学者^[122]指出，这种缺陷与 CdZnTe 衬底表面的氧化物等有关。由此可见，目前对这种 HgCdTe 外延材料表面宏观缺陷的起源还缺乏统一明确的认识。

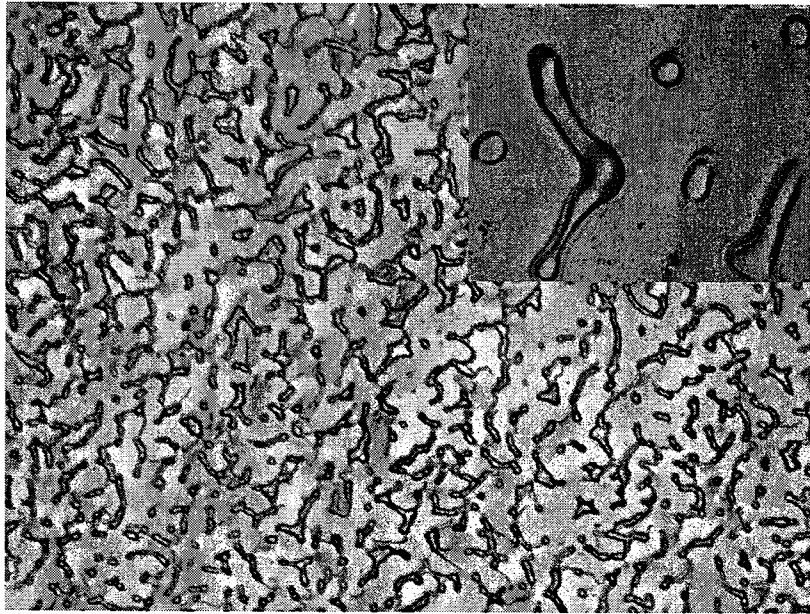


图 5.8 表面具有大量凹坑的 HgCdTe 外延材料形貌，右上角为其放大图

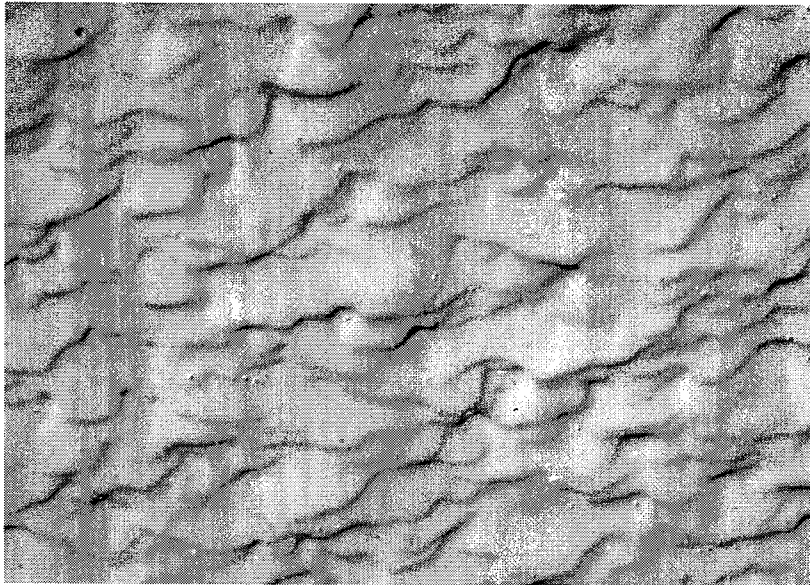


图 5.9 重新生长的 HgCdTe 外延材料表面形貌。表面波纹为正常的生长波纹

为了研究这种现象产生的原因,我们将发毛的 HgCdTe 外延层抛掉,重新进行外延生长。结果显示,重新生长的 HgCdTe 外延材料表面形貌正常,如图 5.9 所示。这表明,该现象的发生至少与 CdZnTe 衬底中的位错和体缺陷无直接关系。其次,该现象的发生和 LPE 工艺有一定的关系。我们认为,这种现象主要是外延层表面台阶密度过大,多核同时生长的结果使得各外延层在交汇时产生缺陷所导致的。影响外延层表面台阶密度的因素主要有两个,一是 CdZnTe 衬底表面的台阶密度,这主要由衬底表面偏离(111)B 面的程度决定;二是 HgCdTe 外延层生长速率。衬底表面偏离(111)B 面越大,生长速率越快,导致外延表面越容易出现发毛现象。图 5.8 所示的样品的发毛现象可能是生长速率过快而导致,抛掉其外

延层进行重新生长时，外延层生长速率可能降低，虽然其衬底表面依然偏离 (111) B 面，但是这一偏离不足以引起表面发毛现象。

在同一片 HgCdTe 样品中，存在即有发毛区域，也有正常区域的情况，如图 5.10 (a) 所示。图 5.10 (b) 为相应区域的 CdZnTe 衬底腐蚀后的貌相图，从图中可以看出，衬底右边有一条晶界，将衬底分为两个区域，外延发毛区域对应于晶界右边的区域，晶界左右两边区域的 EPD 并无明显的差别。图 5.10 (c) 为图 5.10 (a) 中白色方框区域的 HgCdTe 外延材料 x 射线貌相图 (由孙权志测试)，从图中可以看出，发毛区域并没有明显的体缺陷，但其 x 貌相较粗糙，而正常区域有明显的 crosshatch 结构。(图 5.10 (a)和(b)由虞慧娴拍摄)

我们使用 x 射线定向仪，测试了该 CdZnTe 衬底中晶界两边区域表面的晶向偏离 (111) B 面的程度 (由储远洋完成)。结果显示，晶界两边的表面都非常接近于 (111) B 面，偏离角度都在 0.1° 以内，完全符合我们的 LPE 工艺要求。

我们也测试了这些区域的 FWHM 和晶格常数等参数，具体结果如表 5.3 所示。可以看出，发毛区域和正常区域的 HgCdTe 外延材料 FWHM 和晶格常数基本没有差别，但是 HgCdTe 外延材料发毛区域对应的 CdZnTe 衬底的晶格常数明显小于正常区域对应的 CdZnTe 衬底晶格常数，使得发毛区域的 HgCdTe 外延材料的晶格失配达到了 -0.1%，且该区域 CdZnTe 衬底的 FWHM 较大，晶体质量相对较差。这一结果表明，过大的晶格失配也会导致 HgCdTe 外延材料表面发毛现象的发生。从图 5.11 可以得到，图 5.10 (b) 中 CdZnTe 衬底点 2 处的 Zn 组分约为 0.033，而点 1 处的 Zn 组分约为 0.048。在同一块样品上且距离如此近，其 Zn 组分差别如此之大，这说明该晶锭生长过程中可能发生了反常的 Zn 组分分凝。有文献^[132]模拟了 Electrodynamic Gradient Freeze (EDG) 法生长 CdZnTe 晶体的 Zn 组分分布，发现有反常的 Zn 组分分凝现象，这一现象主要是因为对流对质量的传输产生了非常强的影响，尤其是在固液界面处。也有文献^[133]报道了 Zn 的组分分凝现象，其结果显示，在晶锭的起始区域，在垂直于生长方向上 2.5 cm 的距离内可以有 0.02 的组分差别，在生长相对稳定的晶锭中间区域，垂直于生长方向上 2.5 cm 的距离内也存在约 0.015 的组分差别。

表 5.3 发毛区域和正常区域的对比数据

样品/区域	FWHM	晶格常数	晶格失配	组分
CZT_1	22.7 sec	6.46481 Å	-	0.048
CZT_2	27.0 sec	6.47021 Å	-	0.033
MCT_1	67.0 sec	6.46390 Å	-0.014%	-
MCT_2	71.6 sec	6.46375 Å	-0.1%	-

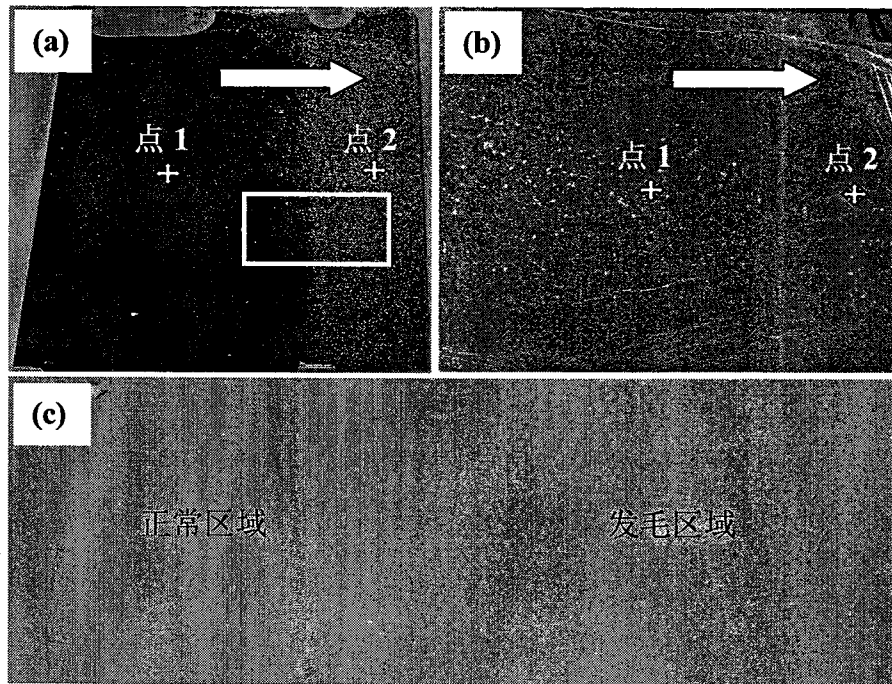


图 5.10 同一 HgCdTe 样品中存在的不同的表面相貌：(a) HgCdTe 样品的可见光貌相，(b) 相应区域 CdZnTe 衬底表面腐蚀形貌，(c) 图 (a) 中白色方框区域的 x 射线貌相图

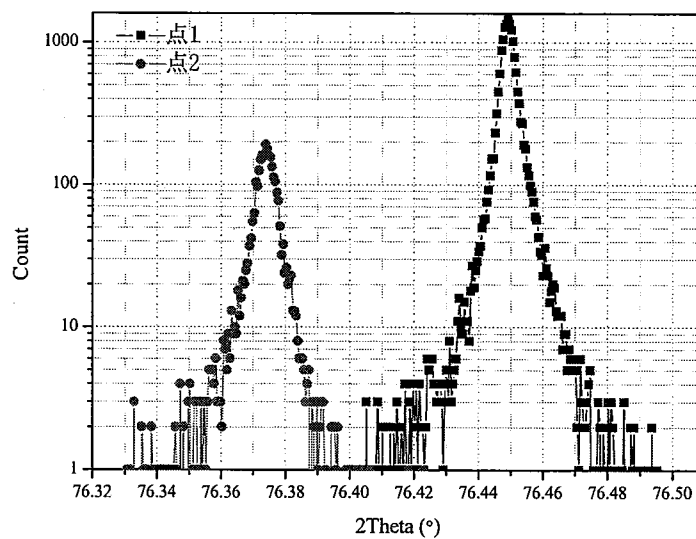


图 5.11 图 5.10 (b) 中的 CdZnTe 衬底点 1 和点 2 的 x 射线三轴衍射图

5.4.2 HgCdTe 外延材料表面线状宏观缺陷

在日常生长工艺中，HgCdTe 外延材料表面还出现了一类肉眼可见的线状的表面宏观缺陷，如图 5.12 所示。图 5.12 中的 3 片样品为使用垂直液相外延方式生长的同一批次样品，

这些线贯穿于整个样品，且 3 片样品的线的方向几乎一致，都平行于样品的短边。图 5.13 为这类线状缺陷的显微照片。

为了研究这类线状表面宏观缺陷的起源，我们将图 5.12 (a) 中的 HgCdTe 样品外延层抛掉，然后使用 Everson 腐蚀剂，腐蚀了其衬底的表面，其腐蚀后的形貌如图 5.14 所示。从该图可以看出，其衬底上并没有类似的线状缺陷。为了进一步证实这一结论，我们使用 x 光貌相仪，对该衬底进行了扫描成像，结果如图 5.15 所示（由魏彦锋老师测试）。从图 5.15 也可以看出，衬底上并不存在类似的线状宏观表面缺陷。图 5.14 和图 5.15 中的亮点为 CdZnTe 衬底表面露头的体缺陷。

以上结果说明，衬底固有的缺陷并不是这类线状宏观缺陷的起源。我们认为，造成这类缺陷的可能原因有两种：一种是母液中存在没有融化的固体颗粒（或者杂质颗粒，例如衬底碎屑和样品架上掉落的石墨碎屑等），在进行 HgCdTe 外延生长时，这些颗粒与旋转的衬底产生摩擦碰撞，导致这些 HgCdTe 外延材料表面产生宏观的线状缺陷。这三片样品是沿着平行于长边的方向垂直地插入母液中的，外延生长的过程中，整个样品架在旋转，衬底和母液之间存在相对运动。可以发现，这些线的方向正好和衬底相对于母液的运动方向一致。这也可以解释为什么 3 片样品表面的线的方向都平行于样品的短边。另外一种可能是：衬底的抛光过程中，可能会从衬底上掉下一些碎屑，这些碎屑对 CdZnTe 衬底表面产生了较为严重的划伤，在外延过程中，这些划伤随着外延的进行而延伸至 HgCdTe 外延层。

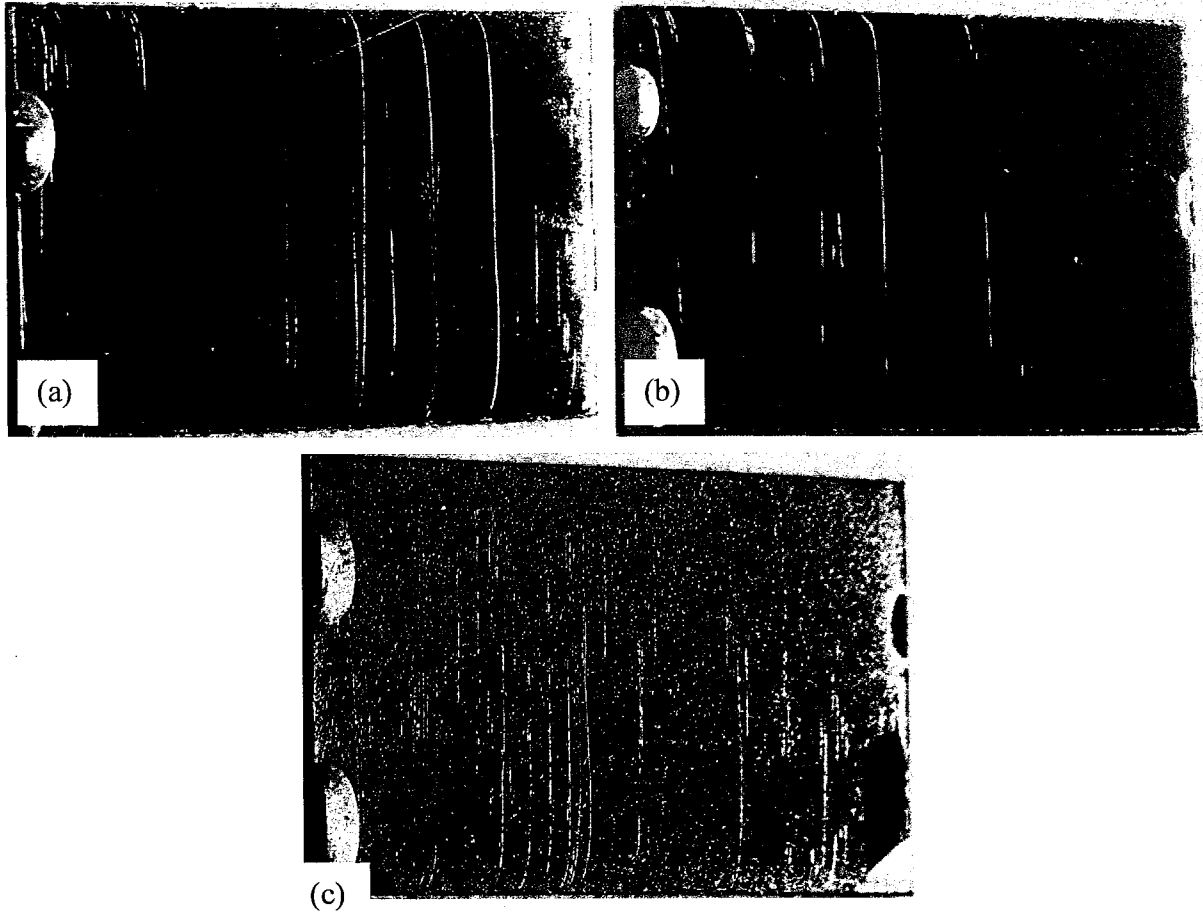


图 5.12 HgCdTe 外延材料表面线状缺陷

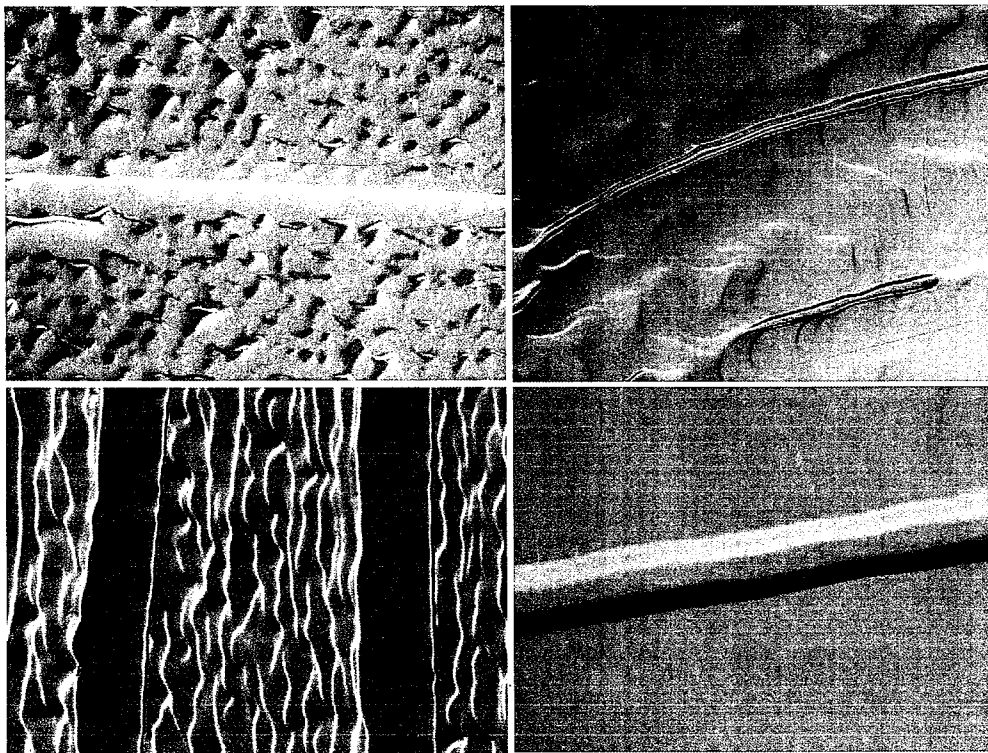


图 5.13 HgCdTe 外延材料表面宏观缺陷的显微照片

对 HgCdTe 外延材料位错密度影响可以忽略,对最终的 HgCdTe 器件性能的影响有待进一步的研究。

研究了 HgCdTe 外延材料表面变毛和线状的宏观缺陷产生的原因。结果显示,表面发毛现象与 CdZnTe 衬底中的位错和体缺陷无直接对应关系。分析表明,衬底表面偏离(111)B 面越大,生长速率越快,导致外延表面越容易出现发毛现象。另外,过大的晶格失配也会导致 HgCdTe 外延材料表面发毛。对表面缺陷成线的 HgCdTe 外延材料的分析结果表明,该缺陷的形成也与衬底的缺陷无关,它的形成可能与母液中的固体颗粒或者衬底的表面划伤有关。

6 总结与展望

6.1 全文总结

本文以降低 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延材料的位错密度为主要目的，系统地研究了 CdZnTe 衬底缺陷的特性及其对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响；并分析了生长工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响，这些实验结果将有助于改进 HgCdTe 外延工艺，提高 HgCdTe 外延材料的位错密度水平。主要获得的结论如下：

1. 发现 CdZnTe 衬底的 Everson 腐蚀坑具有三角锥型坑、平底三角坑、彗星状腐蚀坑和不规则腐蚀坑四种类型，其中三角锥型坑的坑尖又有 6 种不同的空间取向。彗星状腐蚀坑、三角锥型坑和不规则腐蚀坑具有定向移动特性。这表明这类腐蚀坑所对应的缺陷与材料的位错相关。没有观察到穿越深度超过 20 μm 的腐蚀坑，即缺陷具有局域化的特性。没有观测到平底三角坑的空间延伸特性，其所对应的缺陷可能是材料中的微沉淀缺陷。

2. Everson 腐蚀剂在 CdZnTe(111)B 面形成的三角锥形坑所对应的位错具有 6 种取向，它们分别为 $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 3\ 1 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 。在这 6 种位错中， $\langle 2\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ 、 $\langle 1\ \bar{5}\ 1 \rangle$ 和 $\langle 0\ \bar{3}\ 1 \rangle$ 走向的位错较多见，而另外两种则相对较少。实验还发现，CdZnTe 晶体的化学配比偏析对其位错特性具有一定的影响。在富 Cd 的 CdZnTe 晶体的腐蚀坑中，三角锥形坑占多数，而在富 Te 的 CdZnTe 晶体的位错腐蚀坑中，不规则腐蚀坑占多数。这是因为富 Te 状态下 Te 元素的组分偏离远大于富 Cd 状态下 Cd 元素的组分偏离，从而富 Te 晶锭中析出的 Te 沉淀物的密度明显高于富 Cd 晶锭中 Cd 沉淀物的密度，进而影响了 CdZnTe 衬底的位错特性。

3. 低位错密度的 CdZnTe 衬底只是生产低位错密度 HgCdTe 外延材料的必要条件，而不是充分条件。研究表明，晶格失配在 -0.04% 到 0.11% 这一较大范围内，对 HgCdTe 位错密度的影响小于 $1 \times 10^5\ \text{cm}^{-2}$ ，该范围比原先预测的范围 (-0.02% 到 0.04%) 要大出许多。晶格失配也会对 HgCdTe 外延材料的双晶半峰宽 (FWHM) 会产生明显影响，晶格失配为 0.02% 时，FWHM 达到最低值，在最低值两边，FWHM 与晶格失配成线性关系，但两边的斜率并不对称，总的来说，正失配比负失配更有利于 HgCdTe 外延材料位错密度水平和晶格完整性的提高。

4. 发现起始过冷度和过快的降温速率，都可以导致 HgCdTe 外延材料位错密度的增值。对 CdZnTe 衬底的表面处理工艺的研究结果显示，a) 使用 CdZnTe 衬底的 A 面和 B 面生长在位错密度上没有表现出差别；b) 使用 0.5%Br/乙二醇溶液作为抛光液，抛光后衬底的表面平整度最高；c) 和使用 0.2% Br/甲醇溶液相比，使用 LB 腐蚀剂腐蚀衬底对 HgCdTe 外延材料位错密度影响可以忽略。

5. 表面发毛现象与 CdZnTe 衬底中的位错和体缺陷无对应关系。分析表明，表面发毛现象主要受两个因素影响，一是 CdZnTe 衬底表面偏离正 (111) B 面；二是 HgCdTe 外延层生长速率。这两个因素都有可能导致 HgCdTe 外延材料表面发毛现象。对 HgCdTe 外延材料表面线状宏观缺陷的研究表明，其可能与母液中的固体颗粒或者衬底的划伤有关。

由于很多因素可以影响 HgCdTe 外延材料位错密度，故常常无法观察到这些因素与 HgCdTe 外延材料位错密度一一对应的关系。从以上的研究可以看出，为了生长低位错密度的 HgCdTe 外延材料，需要同时对 CdZnTe 衬底 EPD、晶格失配、起始过冷度和降温速率等参数进行控制。

6.2 本课题展望

虽然本文对 CdZnTe 衬底缺陷特性以及 HgCdTe 外延材料位错的起源进行了较深入的研究，也得到了大量的实验数据，但是还有些问题需要进一步的探讨，具体如下：

1. 目前对 CdZnTe 衬底位错的伯格斯矢量只有理论上的分析，缺乏实验支持。因此有必要使用 TEM，对 CdZnTe 晶体位错的伯格斯矢量进行测试。这将非常有助于我们更进一步地认识 CdZnTe 晶体位错特性。

2. CdZnTe 衬底不同类型的缺陷与 CdZnTe 晶体生长方法和工艺条件的关系还不明确，需要更进一步研究二者的关系，进而改进 CdZnTe 晶体生长工艺，切实有效地，可重复可实用化地降低 CdZnTe 晶体位错和沉淀物缺陷密度。例如，研究生长系统温度场的精确控制，各组分的化学配比及分压的控制，降温曲线的优化设计等等。

3. CdZnTe 衬底具有不同类型的缺陷，但每种缺陷与 HgCdTe 外延材料位错密度的关系还缺乏研究。需要更进一步细化地研究不同类型的 CdZnTe 衬底缺陷对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响。

4. 虽然研究了 LPE 生长工艺对 HgCdTe 外延材料位错密度的影响，但是在实际生长过程中，由于生长系统的复杂性、温度的不可重复性、组分和厚度的控制等等因素，还需要工艺人员进一步地将这些结果实用化，以生产低位错密度的 HgCdTe 外延材料。

5. CdZnTe 衬底的抛光工艺与 HgCdTe 外延材料的位错密度关系还需要进一步地研究。

例如选择抛光液的种类以及浓度，优化抛光时抛光液的流量、抛光过程中衬底所受到的压力等等。

6. 5.3 节中提到，HgCdTe 外延材料的 FWHM 与晶格失配的关系具有不对称性，这一现象需要更深入的研究，以找到这一现象的深层次原因。