

Everson 腐蚀剂在表征碲锌镉材料位错中的应用

刘从峰* 杨建荣

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘 要 位错密度是晶体材料的重要参数之一, 碲锌镉晶体位错研究也一直是红外焦平面研究领域热点之一。由于外延材料对衬底晶向的要求, Everson 腐蚀剂在表征位错密度参数方面得到了非常重要的应用, 利用 Everson 腐蚀剂做的位错研究也取得了许多新成果。

关键词 Everson 腐蚀剂 位错密度 腐蚀坑密度

1 引言

半导体技术在 20 世纪得到了飞速的发展和广泛的应用, 而作为第三代半导体化合物的碲镉汞材料, 由于具有光学吸收系数大、电子空穴迁移率高等优点^[1], 并可通过组分调节来改变其禁带宽度, 实现全波段的响应, 也一直是研究和发展的热点。第三代基于碲镉汞材料的探测器也从 20 世纪 70 年代初期的线列探测器^[2]发展到基于外延碲镉汞材料的红外焦平面器件^[3], 这也标志着碲镉汞红外探测器进入实用化的新阶段^[4]。

碲锌镉晶体是碲镉汞外延薄膜最主要的衬底材料, 组分 $X=4\%$ 的碲锌镉 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) 晶体材料可以与碲镉汞 (MCT) 的晶格常数做到完全的匹配, 碲锌镉相关技术是红外焦平面技术中的一个重要组成部分^[4], 因而, 研究和评价碲锌镉晶体质量对制备高质量的外延材料和高质量的红外焦平面器件具有极其重要的意义。在碲锌镉晶体质量研究评价指标中, 位错密度是最基本也是最重要的指标之一, 研究表明, 外延薄膜位错密度和衬底材料位错密度有着直接的对应关系^[5], 而前者直接影响到光电二极管的探测率^[6]。

晶体中位错主要有两大来源。一是在长晶过程中产生的, 包括籽晶延伸到晶体中的位错、由于杂质粒子等原因引起的非均匀成核产生的位错以及空位片所形成的位错环及其进一步运动。二是晶体在受到应力或形变后位错的增殖, 晶体在受到应力形变时, 位错会在晶体中运动, 运动过程中会发生交滑移、攀移等形式的增殖^[7]。对于位错密度在 $10^4 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ 范围内的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体, 位错富聚在网络状的亚晶界结构周围, 这些亚晶界将大大影响外延质量的提高。总之, 表征碲锌镉材料的位错密度有着重要的理论研究价值和实际应用意义。

2 碲锌镉材料位错的表征

有许多方法可以用来研究位错的分布排列、位错性质以及位错密度。如表 1 所示, 各种方法各有利弊。

从表 1 中我们可以知道, 由于样品制备和测量过程简单, 结果准确, 表面法仍是目前晶体位错检测的主要手段。在表面法中最主要的就是使用有效的腐蚀法, 即通过腐蚀在晶体表面上的位错露头处形成腐蚀坑。

收稿日期: 2004-08-05

* 2003 级硕博连读研究生

表 1 位错研究方法的比较 [8]

方法	方法说明	优缺点比较
表面法	将位错在晶体表面的露头点显示出来	测量简单、结果准确
缀饰法	用沉淀颗粒缀饰透射晶体内位错	对少量透明材料适用
透射电子显微术	极高放大倍率研究	制备要求高、范围小
X 射线衍射法	X 射线散射局部差异	灵敏度低、准确率低
场离子显微术	显示单个原子位置	制备要求高、范围小

晶体的位错密度定义为单位体积中位错线的总长度,通常在表面法中,腐蚀坑密度就被用来衡量晶体材料中的位错密度,对于碲镉汞材料,情况也是如此。

3 Everson 腐蚀剂的应用

CdZnTe 晶体位错用腐蚀法显示,就是利用腐蚀剂在缺陷表面的各项异性腐蚀来将位错反映出来,而要对 CdZnTe 材料的位错进行合理的评价首先就需要选择理想的位错腐蚀剂。表 2 给我们总结了以前人们对这个问题的探索。

Lu [11] 等人在比较 Inoue 腐蚀剂和 Nakagawa 腐蚀剂时,根据 Nakagawa 腐蚀坑密度远大于 EAg-1 腐蚀坑密度这一实验结果,分析认为 EAg-1 腐蚀剂只能反映一些区域缺陷或者体缺陷,而 Nakagawa 腐蚀剂可以反映单个位错,但两者腐蚀坑密度都不能对应位错密度,它们只是定性的关联。由于被公认不能全面反映晶体中的位错, Inoue 腐蚀剂已经不再被人们使用。而 Bagai 和 Watson 腐蚀剂对实验条件要求很高,

并且可重复性很差,因此没有被广泛使用过。现在工业上广泛使用的是 Nakagawa 腐蚀剂,而 Everson 腐蚀剂则是 Everson 在 1995 年发明的。Everson 等人 [12] 认为每种腐蚀剂在不同晶向上的表现都不一样,而对于要进行外延的材料来说,这个问题显得尤为重要。从表 3 的比较可知,如果要满足材料外延对晶向包括 (111) 晶向和 (211) 晶向以及晶面都是 B 面的要求,那我们就只有选择 Everson 腐蚀剂作为位错腐蚀剂。图 1 显示的是用 Everson 腐蚀剂腐蚀 (111) 晶向 CdZnTe 晶体的 B 面坑形。

另外, Everson 通过对 15 个晶片位错腐蚀坑的统计分析得出结论,用 Nakagawa 腐蚀剂腐蚀 (111)A 面的位错腐蚀坑密度与用 Everson 腐蚀剂腐蚀 (111)B 面的位错腐蚀坑密度相当。表 4 给出了同一晶锭不同腐蚀剂和腐蚀面的腐蚀坑密度统计平均结果。而进一步的结果表明 (111)B 面的位错腐蚀坑密度 (EPD) 值是 (211)B 面 EPD 值的 1.7 至 6 倍。并且由于 (211)B 面的 EPD 值和材料的双晶衍射半峰宽没有明显的对应关系,

表 2 常见 CdZnTe 位错腐蚀剂 [9,10]

腐蚀剂	配比	腐蚀作用	
Nakagawa	3HF:2H ₂ O ₂ :2H ₂ O	(111)A	
Hahnert	1{HF:CrO ₃ 50%:1HNO ₃ }:20H ₂ O	(111)A	
Wermke [1]	1HF:3HNO ₃ :4AgNO ₃ 1%	(111)A B	
Wermke [2]	1HF:3HNO ₃ :5AgNO ₃ 0.5%	(111)B	
Bagai	4HF:0.5H ₂ O ₂ :2H ₂ O	(111)B	
Watson	35gFeCl ₃ (H ₂ O)+10mlH ₂ O	(111)A B	
Inoue	E 溶液	10ml HNO ₃ +20mlH ₂ O+K ₂ Cr ₂ O ₄ g	化学抛光
	E Ag-1	10ml E 溶液 +AgNO ₃ 0.5mg	(111)A B
	E Ag-2	10ml E 溶液 +AgNO ₃ 10mg	(111)A B
Everson	6HF:24HNO ₃ :150 乳酸	(111)B (211)B	

表 3 外延用 Cd(Zn)Te 的腐蚀坑特征^[12]

晶向 / 腐蚀剂	Nakagawa	Everson	Inoue	Hahnert /Schenk	0.1% 溴甲醇
(111)B	无	好	好, 位错无关	小坑	小坑, 位错无关
(111)A	好	无	好, 位错无关	好	小坑, 位错无关
(211)B	无	好	好, 位错无关	小坑	小坑, 位错无关
(100)(110)	无	无	好, 位错无关	/	小坑, 位错无关

因此 (111)B 面上的 EPD 值更能反映碲锌镉晶体中的位错情况^[13]。也就是说我们用碲锌镉晶体的 (111)B 面上的 EPD 值来表征该晶体的位错密度参数更加合理。

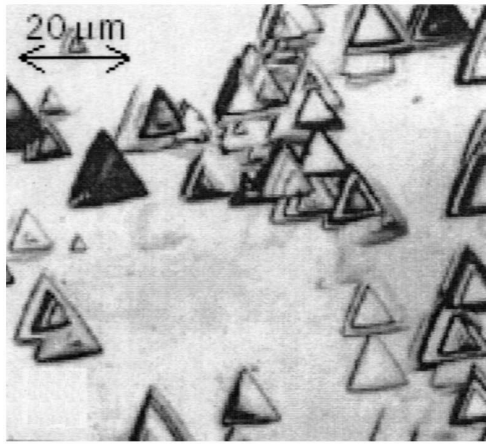


图 1 Everson 腐蚀剂腐蚀 (111)B 坑形

表 4 同一晶体位错腐蚀坑密度 (EPD) 统计分析^[12] (单位: cm^{-2})

方向 / 腐蚀剂	Nakagawa	Everson
(111)A	44×10^4	无
(111)B	无	35×10^4
(211)A	无	无
(211)B	无	20×10^4

4 国内研究进展

对碲锌镉材料的位错研究在世界范围内一直是个热点。在国内尤其是上海技术物理研究所在这方面取得了很大进展。顾惠明在改进 Everson 腐蚀剂的基础上, 建立了一整套的碲锌镉位错腐蚀评价体系, 探讨了包括腐蚀前的抛光、化学配比、腐蚀时间和温度等各项因素的影响关系, 确定了最佳的工艺条件, 并在晶体

(111) 晶向 B 面和 (211) 晶向 B 面统计分析得出了位错密度在同一表面和同一锭条的分布规律^[13] 如图 2 所示。该分布遵从瑞利分布, 其数学表达式为

$$P(x) = \begin{cases} 1.885x/\mu^2 \exp(-x^2/1.061\mu^2) & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

但文中没有给出为什么会出现这种分布而不是正态分布的原因。

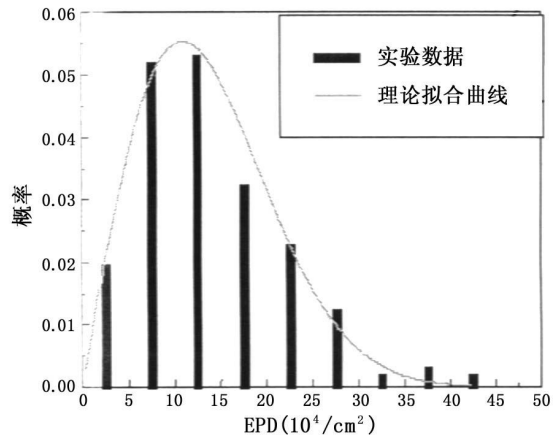


图 2 同一表面位错腐蚀坑分布规律图

本人^[14]在对大量晶片的腐蚀坑数据进行统计分析后, 得出了大量晶片位错数据的分布规律, 该分布接近瑞利分布, 如图 3 所示。这一分布规律和图 2 的分布规律相同, 这一结果对位错理论的研究将有一定的指导意义。另外分析了碲锌镉晶锭前后两段的晶片位错数据, 结果显示前段材料的位错密度要略低于后段材料的位错密度。

杨建荣等^[15]发现 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体 (111) 面存在两种类型的位错, 一种是平底三角形坑 (称为 P1), 另一种是锥形三角坑 (称为 P2); (211)

面也存在两种位错,一种是棒状坑(称为P1),另一种是三角形坑(称为P2),在两个晶面上都是P1密度约为P2密度的五倍。如图4所示。由于Nakagawa或E Ag-2腐蚀出的坑密度是E Ag-1腐蚀出的坑密度的5至50倍,作者认为应该存在着第三种类型的位错。

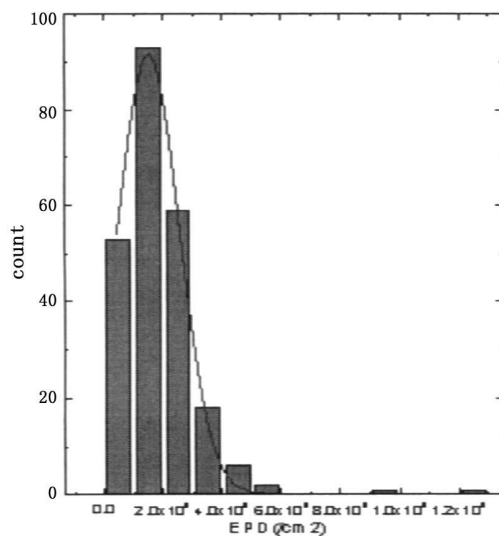


图3 位错数据分布规律图

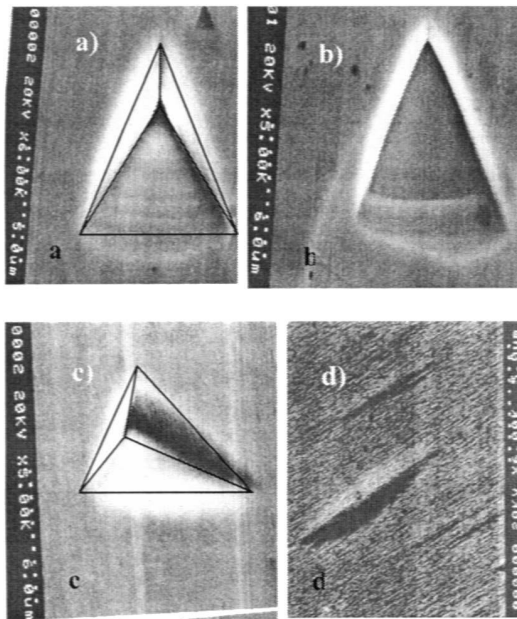


图4 Everson 腐蚀剂腐蚀碲锌镉材料典型表面形态。(a)和(c)分别是(111)B面和(211)B面上P2腐蚀坑。(b)和(d)分别是(111)B面和(211)B面P1腐蚀坑

5 讨论

位错的概念早在20世纪初就已提出,对于

它的研究,在二战后才不断发展完善起来。最近关于碲锌镉材料的位错研究也有很多新成果,但是许多问题依然存在。首先,人们对碲锌镉材料位错的基本模型的认识是否正确还是未知数。一般认为腐蚀坑对应着穿越(111)面的位错线,但实际上人们并没有用实验说明腐蚀剂腐蚀出来的坑和位错线露头存在着——对应的关系。其次,人们对不同腐蚀剂的比较讨论也只是基于腐蚀坑的统计分析,并没有对各个腐蚀坑进行深入的跟踪分析。尽管Nakagawa腐蚀坑密度和Everson腐蚀坑密度相等,但我们并未证明两者所揭示的是否是同一种位错。目前也没有关于其他种类位错的表征工作报告。

6 结论

总之,目前已经证实Everson腐蚀液是显示 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体材料中位错的有效腐蚀剂。它很好地符合了外延材料对位错评价的要求,在某种程度上较好地起到了表征位错密度这一重要参数的作用。通过对不同的腐蚀剂腐蚀结果的比较探讨,我们也认识到用腐蚀坑密度(EPD)来表征晶体位错密度还不够全面和准确,研究工作还有待于深入。

参考文献

- [1] Kruse P. W. The emergence of (HgCd)Te as a modern infrared sensitive material, *Semiconductors and Semimetals*, Vol.18 (Willardson R K and Beer A C, eds.), Academic Press, INC. (London) LTD. P.1-20(1981).
- [2] C. W. Chapman. *Electro-Optics/Laser Conf.*, p49, (1979).
- [3] Arias JM, Shin SH, Pasko JB, et al. *J. Appl. Phys.* 65(4): 1747-53(1989).
- [4] K. Zanio. In "Semiconductors and Semimetals", Vol.13, Academic Press, New York. San Francisco, London.(1978).
- [5] M. Yoshikawa, K. Maruyama, T. Saito, T. Maekawa, et al. *J. Vac. Sci. Technol*, A5(5), Sep/Oct(1978).
- [6] M. C. Chen, R. S. List, D. Chandra, et al. *J. Electron. Mater.* 25(8), 1375(1996).

(下转第27页)