

文章编号: 1672-8785(2019)04-0012-06

长波碲镉汞薄膜外延用碲锌镉 衬底筛选方法研究

折伟林 周立庆 刘 铭 李 乾 申 晨
晋舜国 李 达 师景霞

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 主要报道了用于提高液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)长波碲镉汞薄膜质量的碲锌镉衬底筛选方法研究。通过对碲锌镉衬底的锌组分、红外透过率、沉淀/夹杂、位错密度、X射线形貌像和X射线衍射半峰宽等参数进行全面测试以及对外延后碲镉汞薄膜的X射线形貌像和X射线衍射半峰宽进行测试评估,发现目前X射线形貌像和锌组分是影响LPE长波碲镉汞薄膜用碲锌镉衬底的重要参数。结果表明,锌组分处于4.2%~4.8%之间、形貌像衍射强度高且均匀性好是长波碲镉汞薄膜外延用衬底的理想选择。

关键词: 碲镉汞; 碲锌镉; 缺陷; 半峰宽; 位错密度

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2019.04.002

Study on Screening Method of CdZnTe Substrates for LPE LW HgCdTe Films

SHE Wei-lin, ZHOU Li-qing, LIU Ming, LI Qian, SHEN Chen,

JIN Shun-guo, LI Da, SHI Jing-xia

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

Abstract: Study on screening method of CdZnTe substrates for improving the quality of LW HgCdTe films grown by liquid phase epitaxy (LPE) is mainly presented. All of the CdZnTe substrate's parameters such as Zn composition, infrared transmittance, deposition & precipitation, etch pit density (EPD), X-ray topography and XRD FWHM are tested. And X-ray topography and XRD FWHM of HgCdTe films grown by LPE are evaluated. We find that the X-ray topography and Zn composition are important parameters which affect HgCdTe film's quality at present. The result shows that CdZnTe substrate involving appropriate Zn composition between 4.2% and 4.8%, and X-ray topography with good uniformity and high diffraction intensity is perfect for LW HgCdTe films grown by LPE.

Key words: HgCdTe; CdZnTe; defect; FWHM; EPD

收稿日期: 2019-03-26

作者简介: 折伟林(1983-), 男, 陕西绥德人, 高级工程师, 主要从事红外材料制备与测试技术研究。

E-mail: shwl.cn@gmail.com

0 引言

碲镉汞(HgCdTe)三元合金的禁带宽度随组分变化, 可以覆盖整个红外波段^[1-2]。因此, 该材料凭借优越的光电性能而成为一种重要的红外半导体材料。从 20 世纪开始, 世界各国的红外科研机构都在不断研究 HgCdTe 材料, 使其不管是在军用方面还是民用方面都表现得非常活跃。目前, HgCdTe 材料的生长方式有很多种:除了体晶生长之外, 在薄膜生长方面有 LPE、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)、金属有机化合物汽相沉积(Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)等方法。其中, LPE 法是迄今最为成熟的 HgCdTe 薄膜生长方法。通过调整碲锌镉(CdZnTe)中的 Zn 组分, 可以使其与 HgCdTe 晶格完全匹配。CdZnTe 也由此成为 HgCdTe 薄膜外延衬底的最佳选择。第二/三代高性能、大尺寸红外探测器组件研究对 HgCdTe 薄膜的缺陷密度和质量均匀性都提出了很高要求, 所以探索如何提高 HgCdTe 薄膜质量显得尤为迫切。

在多年研究 HgCdTe 薄膜 LPE 生长的基础上, 我们对 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 薄膜进行大量的测试表征分析, 以期找到 HgCdTe 薄膜缺陷的起因以及如何通过科学选用合适的 CdZnTe 衬底来实现高质量长波 HgCdTe 薄膜 LPE 生长的方法。

1 实验

本实验所用的衬底材料为基于垂直布里奇曼法生长的 CdZnTe 单晶材料^[3], 其切割方向为(111)。对于切割后的衬底材料, 采用机械和化学磨抛工艺去除表面残余应力和划痕损伤层, 并通过形貌测试选取合适的区域作为外延衬底。然后对划好的 CdZnTe 衬底材料进行全面的测试表征评估。具体的测试参数包括 Zn 组分、位错密度、X 射线形貌像、半峰宽和沉淀/夹杂。将 CdZnTe 衬底的(111)B 面作为生长面, 采用 LPE 法生长长波 HgCdTe 红

外薄膜材料。最后对 HgCdTe 薄膜进行全面的测试评估, 具体包括 X 射线形貌像、半峰宽、组分、厚度和截止波长等内容。

在本文实验中, 利用日本理学公司生产的 ATX-E 型高分辨率 X 射线衍射仪测试 CdZnTe 衬底的半峰宽和 Zn 组分以及 HgCdTe 薄膜的半峰宽。该仪器将 Cu K_{α1}特征谱作为入射光, 单色采用两组 Ge(220)晶体。利用 X 射线形貌仪测试形貌像; 利用傅里叶变换红外光谱仪测试 CdZnTe 衬底的透过率以及 HgCdTe 薄膜的组分、厚度和截止波长^[4]; 利用红外透射显微镜观察 CdZnTe 衬底的沉淀/夹杂情况。另外, 采用光致发光(Photoluminescence, PL)光谱仪对 CdZnTe 衬底的 Zn 组分进行多方面的测试评价。测试过程中, 我们对 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 薄膜的测试点进行了精确对应, 以便很好地获得 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 薄膜缺陷的对应关系以及通过合理选用 CdZnTe 衬底来提高 LPE 长波 HgCdTe 薄膜质量的方法。

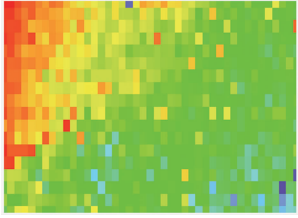
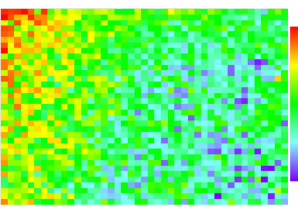
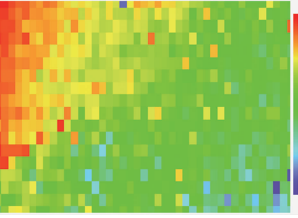
2 结果与分析

2.1 CdZnTe 衬底的全面表征

2.1.1 Zn 组分

表 1 列出了通过 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试得到的 CdZnTe 衬底的 Zn 组分数据。基于 Bond 法, 该测试利用 Vegard 定理^[5]来完成计算。其中, CZT1 衬底的 Zn 组分偏差较大, 整体范围处于 3.6%~4.8%之间, 右下角区域的 Zn 组分分布在 4.2%~4.5%之间。CZT2 衬底的 Zn 组分均匀性较好, 但整体都比较大, 超过了 5.3%。该衬底的切割部位来自 CdZnTe 晶体的头部。根据 CdZnTe 晶体的生长分凝原理, 其头部的 Zn 组分会偏大。由此可见, 实际测试结果与晶体生长理论相吻合。CZT3 衬底的 Zn 组分均匀性整体很好, 其范围大致处于 4.2%~4.5%之间。

表 1 CdZnTe 衬底的 Zn 组分

Zn 组分(%)														
编号	CZT1					CZT2					CZT3			
数据	3.6492	3.9277	4.0848	4.1896	4.8442	5.3417	5.9178	5.3155	5.6297	5.7083	4.3729	4.2158	4.3205	4.2158
	4.3205	3.8429	3.5611	4.4252	4.3991	5.3679	5.3941	5.5512	5.5512	5.8130	4.4252	4.3991	4.3467	4.2158
	3.3778	3.2207	4.1896	4.4252	4.4252	5.4465	5.4465	5.5512	5.7345	5.7869	4.4252	4.3729	4.3467	4.2158
	3.8492	4.0063	4.0848	4.3991	4.4514	5.4726	5.3679	5.4988	5.5512	5.6559	4.4252	4.4252	4.3991	4.2158
分布图 (PL)														

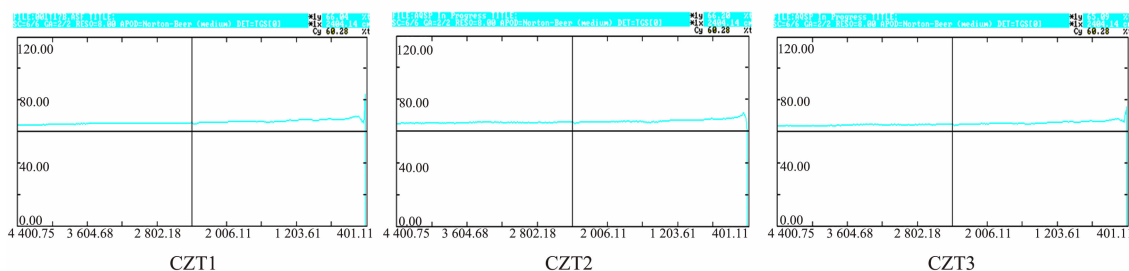


图 1 CdZnTe 衬底的红外透过率曲线

采用光致发光光谱仪对 Zn 组分分布图进行测试^[6]。与 XRD 相比,这种测试方法的速度快很多,可在短时间内获得大量的数据点,便于工艺过程使用。该方法是我们根据相关文献中报道的测试公式并通过摸索开发出来的。最终大量的 PL 和 XRD 测试数据对比结果表明,用这两种方法得到的 Zn 组分数据之间能够较好吻合。

2.1.2 红外透过率和沉淀/夹杂

图 1 所示为 CdZnTe 衬底的红外透过率曲线。三片 CdZnTe 衬底的红外透过率均高于 60%,而且在 2.5~25 μm 范围内的透过率曲线非常平直,说明我们选用的 CdZnTe 衬底在该红外波段的透过率都非常好。

考虑到外延前处理衬底时会腐蚀掉 CdZnTe 衬底表面的一层,我们用 500 倍的红外透射显微镜对 CdZnTe 衬底的距表面浅层区域进行沉淀/夹杂测试。其中每个衬底都均匀

选取 20 个点用于观察。结果表明,获得的沉淀/夹杂的密度基本接近,其平均值处于 10^3 量级;沉淀/夹杂的大小从几个微米到十几个微米不等。

单从红外透过率和沉淀/夹杂情况来看,我们使用的 CdZnTe 衬底都基本接近,均表现出了很好的红外透过率和较少的沉淀/夹杂。目前,大部分 CdZnTe 衬底在这两个参数上都没有太大区别,所以选择的长波 HgCdTe 薄膜外延用 CdZnTe 衬底在红外透过率和沉淀/夹杂方面不会有实质性的差别。

2.1.3 位错密度

CdZnTe 衬底的位错腐蚀液使用 Everson 腐蚀液(氢氟酸:硝酸:乳酸=1:4:25)^[7],腐蚀时间为 135 s,腐蚀效果见图 2。可以看出,位错腐蚀坑的形状非常清晰,形状也比较规整。腐蚀坑密度(Etch Pit Density, EPD)的数量级分别为 10^4 和 10^5 。

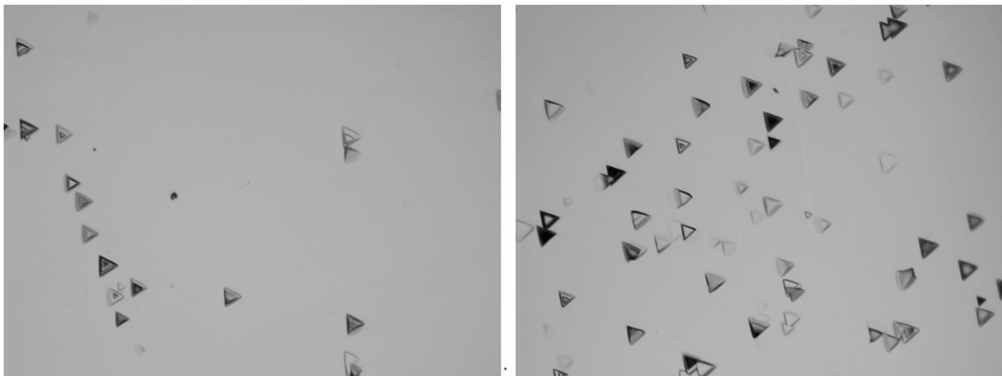


图 2 EPD 示意图

表 2 CdZnTe 衬底的位错密度

EPD(cm^{-2})															
编号	CZT1					CZT2					CZT3				
数据	7.49E+04	1.15E+05	4.88E+04	7.84E+04	3.66E+04	6.27E+04	2.09E+04	2.96E+04	2.09E+04	1.05E+04	1.39E+04	2.61E+04	2.26E+04	5.40E+04	2.61E+04
	7.32E+04	1.39E+05	9.93E+04	5.23E+04	5.57E+04	5.40E+04	3.48E+04	2.79E+04	2.26E+04	4.88E+04	6.97E+03	4.18E+04	4.88E+04	3.31E+04	2.61E+04
	9.41E+04	1.01E+05	1.41E+05	6.45E+04	1.57E+05	3.14E+04	3.31E+04	1.74E+04	1.22E+04	1.57E+04	2.96E+04	2.26E+04	2.09E+04	4.88E+04	3.83E+04
	1.74E+05	1.32E+05	1.67E+05	1.67E+05	7.32E+04	2.26E+04	1.22E+04	4.53E+04	1.22E+04	2.79E+04	2.16E+04	1.05E+04	3.14E+04	2.79E+04	2.26E+04

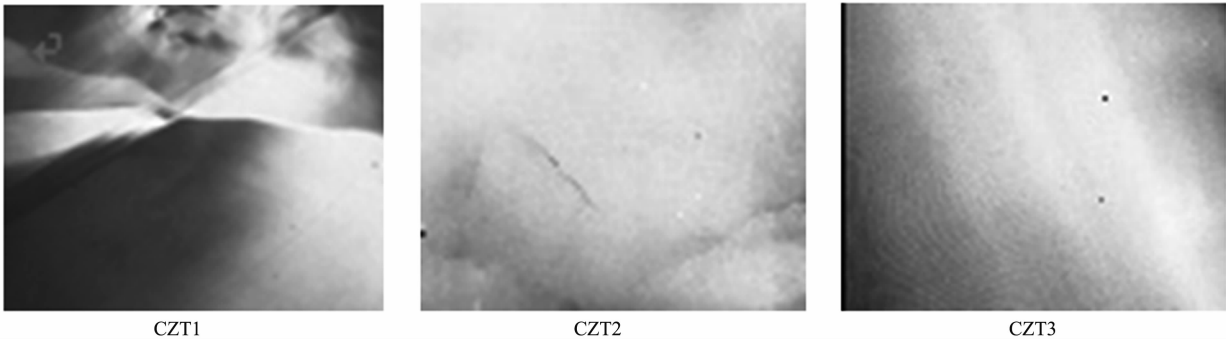


图 3 CdZnTe 衬底的形貌像

在 500 倍金相显微镜下观察时，三个衬底的 EPD 比较接近，都分布在 $10^4 \sim 10^5$ 范围内，其平均值均为 10^4 量级。单从 EPD 来看，三个衬底的差异并不是很大。CZT1、CZT2 和 CZT3 衬底的位错腐蚀密度标准偏差分别为 4.40×10^4 、 1.48×10^4 和 1.26×10^4 。

2.1.4 X 射线形貌像

图 3 所示为三个 CdZnTe 衬底的 X 射线形貌像，其记录方式为胶片式成像。为了提高成像质量，我们采用 (642) 面作为衍射晶面。从图 3 中可以明显看出，CZT1 的形貌像比其它两个衬底差很多，尤其是上半部分的晶界和孪晶都比较多，但下半部分的形貌像较好。CZT2

和 CZT3 这两个衬底的形貌像和衍射强度均匀性良好，衍射强度也比较高。它们在晶格质量方面表现得非常完美。总的看来，三个衬底以点来衡量的晶体质量都不错。若反映在整个衬度上，其质量则有一定的差异。这在双晶衍射半峰宽测试结果中可以很清晰地看出来。

2.1.5 XRD 半峰宽

(111) 方向 CdZnTe 衬底采用 (333) 高角衍射，衍射光路使用两组 Ge (220) 单色器，并且在探测器前加 1 个 Ge (220) 分析晶体。图 4 所示为 XRD 测试过程中选取的一条摇摆曲线。该曲线的对称性很好且衍射强度高，表明此衬底内部的晶格完整性很好。

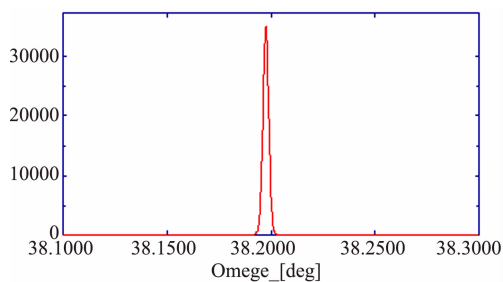
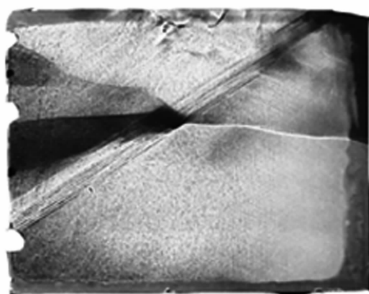


图 4 XRD 摇摆曲线

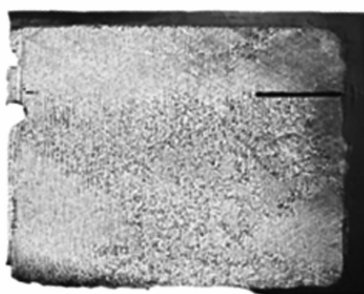
从表 3 中可以看出,三个衬底的半峰宽均较小,只有 CZT1 所对应的形貌像较差区域的半峰宽比较大(最大为 $55.8''$),说明该区域的晶体质量较差。CZT2 和 CZT3 的半峰宽都非常好。如果长波 HgCdTe 薄膜外延用衬底单从半峰宽来衡量,那么这两个衬底都完全能够满足需求。

表 3 CdZnTe 衬底的 XRD 半峰宽

FWHM(")															
编号	CZT1					CZT2					CZT3				
数据	22.48	19.80	19.44	55.80	22.32	15.48	33.84	21.60	23.40	10.80	10.08	8.28	8.28	9.72	11.52
	30.96	27.00	30.24	15.84	47.52	14.04	28.08	9.72	12.24	10.80	8.64	8.64	8.64	8.64	16.20
	12.24	18.36	25.92	21.24	21.60	11.16	12.24	18.72	14.04	14.04	7.56	12.60	14.40	10.08	12.24
	9.0	14.04	9.72	10.44	10.80	13.32	17.28	16.20	21.24	21.96	8.64	9.36	8.28	9.36	9.72



MCT1



MCT2



MCT3

图 5 HgCdTe 薄膜的形貌像

2.2 HgCdTe 薄膜的质量评估

三个长波 HgCdTe 薄膜的截止波长设计值为 $10 \pm 0.4 \mu\text{m}$, 目标厚度为 $13 \mu\text{m}$, 整个 LPE 工艺、外延炉和处理方式均保持一致。用 X 射线对所获得的 HgCdTe 薄膜进行了质量评估。其中编号为 MCT1、MCT2 和 MCT3 的 HgCdTe 外延片分别对应于编号为 CZT1、CZT2 和 CZT3 的 CdZnTe 衬底。

2.2.1 X 射线形貌像

图 5 为三个 HgCdTe 薄膜外延片的 X 射线形貌像, 其测试时间、衍射面和成像方式与 CdZnTe 衬底的测试条件相同。

很显然, 衬底形貌像中的缺陷会影响到 HgCdTe 薄膜。在 MCT1 的形貌像中, 孪晶线全部延伸到 HgCdTe 薄膜中, 所以对长波

HgCdTe 薄膜外延用 CZT 衬底进行形貌测试是非常关键的。CZT2 的形貌像也不错, 但外延后 HgCdTe 薄膜的形貌像比较差, 整体看上去缺陷较多, 衍射强度和方向不均匀, 其原因应该是由 Zn 组分不合适引起晶格不匹配。在 MCT3 的形貌像中, 可以很清晰地看到 Cross-hatch 像貌^[8], 其整体表现非常完美。

2.2.2 XRD 半峰宽

我们对 HgCdTe 薄膜进行了 XRD 半峰宽测试。测试点与衬底相对应, 结果见表 4。可以看出, MCT1 和 MCT2 的半峰宽整体上比 MCT3 大很多。其中, MCT1 右下角区域的半峰宽也较大, 该区域所对应 CZT1 衬底的形貌像比较好, Zn 组分在 4.4% 左右。MCT2 的半峰宽很差, 在测试过程中还出现了双峰现象;

表 4 HgCdTe 薄膜的 XRD 半峰宽

FWHM(")															
编号	MCT1					MCT2					MCT3				
数据	40.32	78.84	72.72	63.36	17.28	41.04	50.40	57.60	59.76	36.00	8.28	18.36	18.72	27.00	36.00
	82.44	70.56	87.48	35.64	26.28	47.88	50.40	69.84	61.92	61.20	9.72	12.96	21.60	27.00	35.64
	113.40	40.32	52.92	27.36	24.84	38.52	58.68	50.76	60.12	66.24	8.64	11.88	23.04	27.00	31.68
	37.80	39.60	42.84	20.88	12.60	36.72	72.72	71.28	47.88	40.68	10.80	11.52	19.08	22.32	38.16

与之对应的 CZT2 衬底的形貌像很好, 但 Zn 组分比较大, 都超过了 5.0%, 说明由于 Zn 组分过大引起晶格不匹配, 导致半峰宽变大和双峰现象。MCT3 的半峰宽都很好, 与之对应的 CZT3 衬底的形貌像很好, Zn 组分基本上都在 4.2%~4.5%之间。

3 结束语

通过大量的测试表征和对比, 我们发现在 CdZnTe 衬底的常规指标达到一定程度以后, 选用长波 HgCdTe 薄膜外延用衬底的关键是要从细节入手。CdZnTe 衬底的红外透过率、沉淀/夹杂和位错密度均会影响到外延 HgCdTe 薄膜的质量, 同时这些参数也非常重要。但我们现在的 CdZnTe 衬底在这几个参数上都比较接近, 所以现阶段这些参数不是筛选 CdZnTe 衬底的最关键因素。利用 XRD 半峰宽可以定量地获得衬底的晶格完整性参数, 这在研究中非常重要。但它是以来衡量, 具有片面性, 且测试效率较低。Zn 组分和 X 射线形貌像在此次表征测试中显得尤其重要。用这两种测试手段检测出的 CdZnTe 衬底的结果差异与 HgCdTe 薄膜质量高低对应得非常好, 因此可以直观地筛选长波 HgCdTe 薄膜用衬底。而且这两种方法都属于无损检测, 对于昂贵的 CdZnTe 衬底来说不会造成浪费, 所以它们是现阶段比较有效的衬底筛选方法。经过后期大量的实验摸索, 我们发现适合于长波 HgCdTe 薄膜用 CdZnTe 衬底的 Zn 组分的理想范围为 4.2%~4.8%, 而且波长较长的 HgCdTe 薄膜所对应的 Zn 组分在这个范围内稍大点更好。形貌像的选择则非常直观, 衍射强度高且均匀

性好的 CdZnTe 衬底经 LPE 外延出的长波 HgCdTe 薄膜的质量会更好。此次试验给我们指明了测试表征方向, 为今后通过合理的测试表征来正确使用 CdZnTe 衬底以提高 HgCdTe 薄膜质量打下了一定的基础。

参考文献

- [1] Norton P. HgCdTe Infrared Detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, **10**(3): 159-174.
- [2] Rogalski A. Infrared Detectors: An Overview [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2002, **43**(3): 187-210.
- [3] 周立庆. 碲镉汞外延用衬底材料的现状和发展 [J]. *激光与红外*, 2005, **35**(11): 808-811.
- [4] Higgins W M, Pultz G N, Roy R G, et al. Standard Relationships in the Properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1989, **7**(2): 271-275.
- [5] 折伟林, 田璐, 晋舜国, 等. $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/Si$ 薄膜厚度测试方法的研究 [J]. *激光与红外*, 2012, **42**(12): 1351-1354.
- [6] 许秀娟, 折伟林, 周翠, 等. 碲锌镉晶体 Zn 组分的光致发光实用化研究 [J]. *激光与红外*, 2013, **43**(1): 54-57.
- [7] Everson W J, Ard C K, Sepich J L, et al. Etch Pit Characterization of CdTe and CdZnTe Substrates for Use in Mercury Cadmium Telluride Epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(5): 505-510.
- [8] Tobin S P, Smith F T J, Norton P W, et al. The Relationship between Lattice Matching and Cross-hatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1189-1199.