

文章编号: 1672-8785(2022)01-0001-05

碲锌镉晶体定向研究

折伟林 李 乾 刘江高 李 达

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 碲锌镉材料是制备高性能碲镉汞红外焦平面探测器不可或缺的衬底材料。液相外延工艺和分子束外延工艺分别需要使用(111)晶面和(211)晶面碲锌镉衬底制备碲镉汞薄膜材料。低偏角、高精度衬底的选取有利于高质量碲镉汞外延层的获得。介绍了孪晶线快速定向法、使用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)定向法确定碲锌镉晶体(111)晶面以及用 XRD 由(111)晶面获得(211)晶面碲锌镉的方法。研究结果对高性能碲镉汞探测器研制具有重要意义。

关键词: 红外焦平面探测器; 碲锌镉; 定向

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.01.001

Study on Crystal Orientation of CdZnTe

SHE Wei-lin, LI Qian, LIU Jiang-gao, LI Da

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

Abstract: CdZnTe material is an indispensable substrate material for the preparation of high-performance HgCdTe infrared focal plane detectors. The liquid phase epitaxy and the molecular beam epitaxy require the use of (111) and (211) CdZnTe substrates to prepare HgCdTe thin-film materials, respectively. The selection of low off-angle and high-precision substrates is conducive to the acquisition of high-quality HgCdTe epitaxial layers. The twin line rapid orientation method, the X-ray diffractometer orientation method to determine the (111) crystal plane of the CdZnTe crystal, and the method of obtaining (211) CdZnTe from (111) CdZnTe by X-ray diffractometer are introduced. The research results are of great significance to the development of high-performance HgCdTe detectors.

Key words: IRFPA detector; CdZnTe; orientation

0 引言

碲锌镉属于 ZnTe 和 CdTe 的二元理想混晶晶体, 是一种重要的红外半导体材料。由于碲锌镉材料和碲镉汞材料具有相同的闪锌矿结构, 通过调整锌组分可以改变晶格大小, 实现与碲镉汞材料的完全匹配; 该材料对红外光完

全透明, 而且选用晶格匹配度高的材料作为衬底能够减少外延层因晶格失配而引起的缺陷。因此, 碲锌镉材料成为制备高性能碲镉汞红外焦平面探测器不可或缺的衬底材料。而液相外延和分子束外延是碲镉汞外延方面较为成熟的两种技术^[1]。

收稿日期: 2021-10-18

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

目前,材料的晶向更多是根据材料生长工艺需求来选取的。考虑到材料表面结构和生长过程中的差异,液相外延法选用的(111)晶面材料表面相当光滑,不容易形成台阶;通过 X 光形貌图选取优良区域作为外延衬底^[2-3]。在碲镉汞分子束外延工艺中,汞的黏附系数低一直是难点之一。(211)晶面能够提供更多的表面悬挂键和台阶,从而提高汞的黏附系数^[4]。此外,(211)晶面分子束外延碲镉汞材料还能避免在(111)面生长时容易形成孪晶的问题。因此,碲镉汞分子束外延工艺必须采用(211)晶面衬底^[5]。

在碲镉汞薄膜外延工艺中,碲锌镉衬底与碲镉汞外延材料的晶格匹配度会直接影响外延层的质量^[5]。碲锌镉衬底的晶向偏角越大,碲镉汞外延材料的表面台阶现象就会越严重,导致表面形貌变差,进而影响器件的表面漏电流和光学信号传输特性。因此,获得高精度的(111)晶面和(211)晶面碲锌镉材料显得十分必要。而 XRD 是晶体材料定向的最佳设备之一。文中碲锌镉晶体(111)晶面的确定使用孪晶线快速定向法和 XRD 定向法;同时用 XRD 对(111)晶面的碲锌镉晶体进行定向,以获得(211)晶面碲锌镉晶体。这对获得低偏角、高精度碲锌镉衬底具有重要指导意义。

1 衍射原理

当单色 X 射线入射到样品上时,在满足布拉格衍射的条件下,会发生衍射(原理见图

1)。布拉格衍射公式为

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

式中, d 为衍射面的间距, θ 为衍射角, n 为衍射级数, λ 为 X 射线波长($\lambda_{\text{Cu}}=1.54056 \text{ \AA}$)。

调节样品台与探测器的角度,测量 X 射线衍射光强度在布拉格角附近随入射角的变化,得到摇摆曲线。该曲线的峰位对应的角为布拉格角,此峰位即为 X 射线衍射的衍射峰^[6]。图 2 为样品台各个角度的示意图。

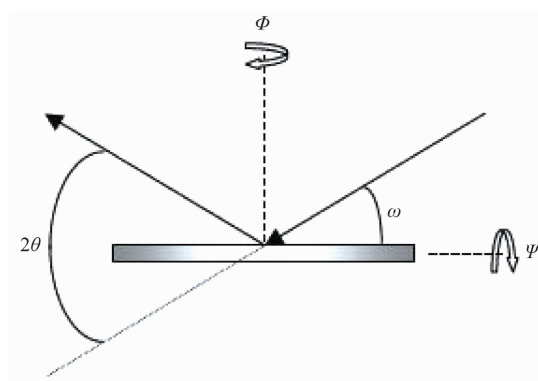


图 2 X 射线衍射仪各角度的示意图

碲锌镉材料和碲镉汞材料的基本结构都属于面心立方结构。面心立方结构晶体系统的消光特性见式(3)和式(4),晶面(hkl)的任何一级衍射都可以看作(HKL)衍射面的一级衍射,其中衍射指数(HKL)与晶面指数(hkl)的关系为

$$H=nh, K=nk, L=nl \quad (2)$$

那么晶胞的结构因子为

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)} = f e^{i2\pi(H+K+L)} \times [1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(L+K)}] \quad (3)$$

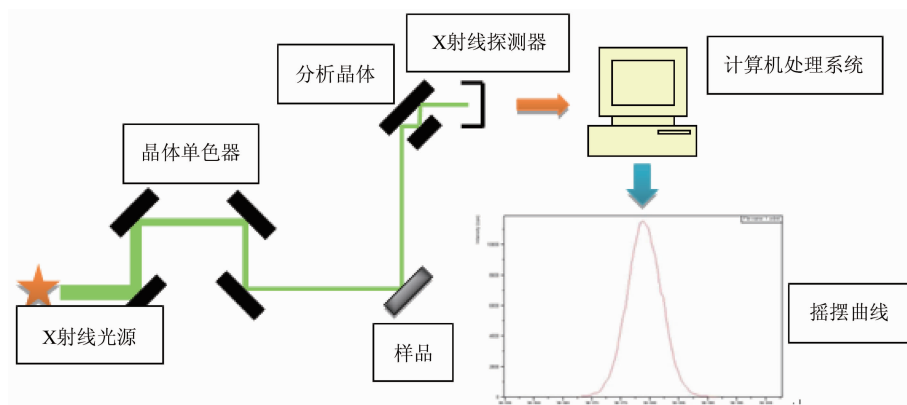


图 1 X 射线衍射仪的原理图

衍射指数(hkl)下晶体的衍射光强度为

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (4)$$

当 $H+K=2n$ 、 $H+L=2n$ 、 $L+K=2n$ (即 H 、 K 、 L 同为奇数或者偶数) 时, $F_{hkl} \neq 0$, 不会出现系统消光。 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($y=0.4$) 的晶格常数 $a=0.6485 \text{ nm}$, Cu 靶波长 $\lambda=0.154056 \text{ nm}$ 。根据碲锌镉的布拉格衍射限制条件 ($H^2+K^2+L^2 \leq \frac{4a^2}{\lambda^2}$), 可以计算出最高的衍射指数为 644 型^[7]。所以在对 (211) 晶面碲锌镉材料进行 X 射线相关测试时, 通常选用 (422) 作为衍射面。对于 (111) 晶面碲锌镉材料或者碲镉汞材料, 可以选用 (111)、(222)、(333)、(444) 作为衍射面。然而在定向测试中, 获得的 (111) 晶面和 (211) 晶面碲锌镉材料或者碲镉汞材料通常选用 (333) 和 (422) 作为衍射面。

2 实验及结果

2.1 定多晶<111>晶向

虽然碲锌镉晶体生长法经过了几十年的发展, 但单晶率依然存在很大的提升空间。对打磨过的晶体表面进行观测, 手工画出最大单晶的形状及位置, 如图 3 所示。



图 3 多晶晶锭 CZT01 实物及切割划线图

对于表面能看到孪晶的多晶晶体, 将已打磨的碲锌镉晶体表面晶界标出。根据晶粒大小在晶锭上选择预计切割的晶粒。在选择好的晶粒柱面与端面各选取 1 条孪晶线。以这两条孪晶线组成的平面即 (111) 晶面作为定向切割面。以端面的一条孪晶线作为垂直方向参考线, 以

柱面的一条孪晶线作为水平方向参考线, 将晶体固定在夹具上进行切割, 即可获得多片 (111) 晶面晶片。

2.2 由<111>晶向定<211>晶向

在晶向确定过程中, 存在很多确定晶向材料定其他晶向的问题。这需根据立方晶系晶面夹角计算公式确定:

$$\cos \Psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (5)$$

将 (111) 和 (211) 对应值代入式 (5)。结合材料利用率, 一般选取晶向偏角较小的角度, 即 $\Psi=19.47^\circ$ 。测试时, 先对晶体 CZT02 沿 (111) 晶面切割下的 CZT02-1 晶片进行 (111) 晶面的晶向角度验证。然后将 ψ 增加 19.47° , 将 (422) 衍射面衍射角 2θ 调为 71.4° , 进行精细扫描, 获得相应的 ψ 和 φ 的角度。根据此角度对原晶体进行切割面调节, 以获高精度的 <211> 晶向材料。定向完成后, 将其粘在晶体原位置, 按照图 4 所示的位置建立坐标系, 将晶锭 Y 负半轴抬升 19.47° , 然后绕原点顺时针转动 3.12° 并固定, 接着按垂直方向切割, 获得 <211> 晶向碲锌镉晶片。

2.3 定单晶晶体<111>晶向

由于单晶晶体生长方向未知, 定单晶晶体 <111> 晶向的过程是最复杂的。将从单晶晶体 CZT03 径向切割下的 CZT03-1 晶片用于定向。径向切割的优势在于垂直于晶片的理想晶体与实际晶体方向一致, 方便后续待切割晶体参照已测晶片粘接和切割。

将晶片固定在样品台上, 测试完样品的厚度后, 调节样品台的 Z 轴, 获得一个较好的光斑。在实际测试过程中, (333) 的 2θ 为 76.5° 时, 测试信号更强, 所以一般作为第一选择。然后设 $2\theta=76.5^\circ$, $\psi=0^\circ$, 对 φ 进行 360° 扫描; 若没有出现衍射峰, 则将 ψ 增加 5° , 继续对 φ 轴进行 360° 扫描, 直至出现衍射峰为止; 然后对衍射峰进行 ψ 和 φ 角度的精细扫描, 以确认 ψ 和 φ 的角度。由于 $2\theta=76.5^\circ$ 对应的 $h^2+k^2+l^2=27$ (h 、 k 、 l 为整数), 根据面心立方晶体

衍射的全奇全偶原则得到的衍射面包含(333)和(511)。需要验证该角度的衍射峰是否为(333)衍射面,根据 ψ 和 φ 的角度检验(111)面即 $2\theta=23.8^\circ$ 处是否有衍射峰。若不存在衍射峰,则此晶面不是(111),如图5所示。若存在衍射峰,则此晶面为(111),如图6所示。结合材料利用率,选取 ψ 和 φ 的角度分别为 46.07° 和 -191.07° ,即对CZT03-1晶片进行定向后将其粘在单晶原位置,按照测试时摆放的位置建立坐标系,将晶体截面Y负半轴抬升 46.07° ,然后绕原点逆时针转动 191.07° 并固定,接着按照垂直方向进行切割,获得(111)碲锌镉晶片。

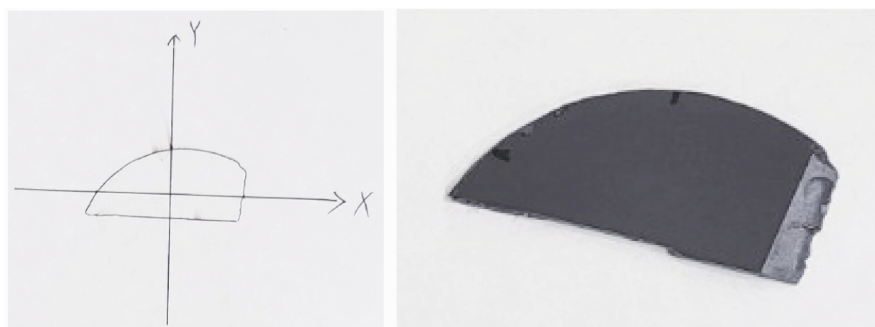


图4 晶片测试前建立坐标系

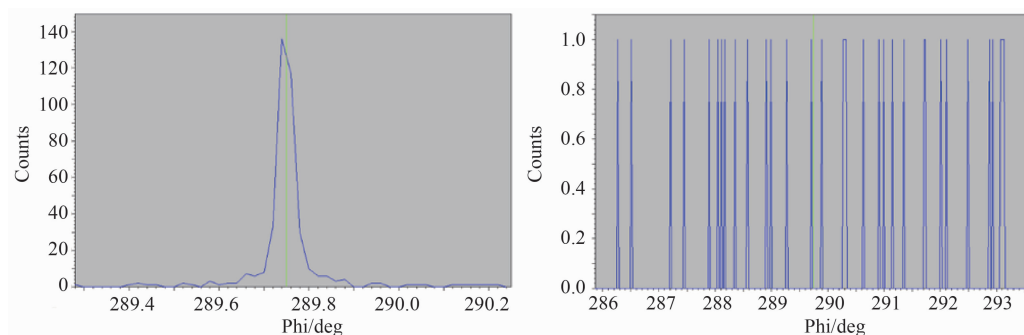


图5 (511)在 $2\theta=76.5^\circ$ 和 $2\theta=23.8^\circ$ 时的测试结果

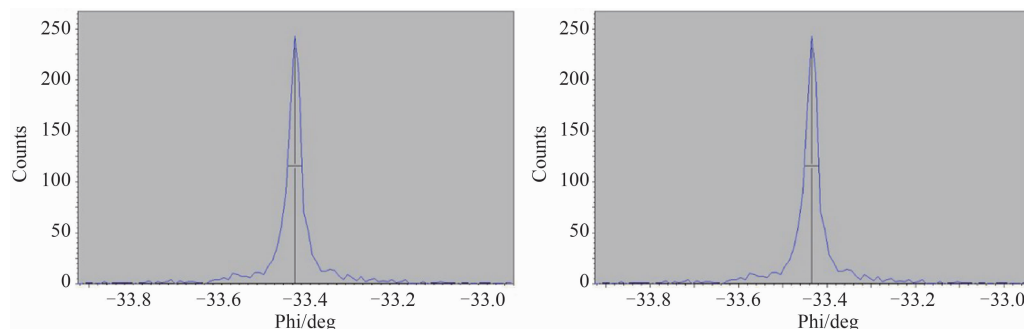


图6 (111)在 $2\theta=76.5^\circ$ 和 $2\theta=23.8^\circ$ 时的测试结果

定单晶晶体 $\langle 211 \rangle$ 晶向的过程与上述定 $\langle 111 \rangle$ 晶向类似,根据全奇全偶衍射原则,测试衍射面为(422),相应 2θ 为 71.4° ;然后通过精细扫描,获得相应 ψ 和 φ 的角度;根据此角度对原晶体进行切割面调节,以获高精度的 $\langle 211 \rangle$ 晶向材料。

3 结论

针对低偏角、高精度碲锌镉衬底的获得,本文介绍了三种定向方法:快速定带有孪晶线的多晶晶体 $\langle 111 \rangle$ 晶向、定单晶晶体 $\langle 111 \rangle$ 晶向以及由 $\langle 111 \rangle$ 晶向定 $\langle 211 \rangle$ 晶向。同时,对于未知晶向晶体,采用横截面晶片进行定向,有效简化根据已定晶片调节待切晶体摆

放方向的问题。通过对未知晶片俯仰角度和自转角度的不断改变, 获得多个可供选择的切割方向。结合晶体最大使用率确定最终的切割方向。本文涵盖的定向问题的解决方案, 对于其它材料的定向或者其它晶向的确定具有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 周立庆, 刘铭, 巩锋, 等. 3 英寸 CdTe/Si 复合衬底外延技术研究 [J]. **激光与红外**, 2011, **41**(5): 537-541.
- [2] 折伟林, 周立庆, 刘铭, 等. 长波碲镉汞薄膜外延用碲锌镉衬底筛选方法研究 [J]. **红外**, 2019, **40**(4): 12-17.
- [3] 杨建荣. **碲镉汞材料物理与技术** [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [4] 王丛, 高达, 王经纬, 等. 偏转角 (211) Si 基 CdTe 复合衬底研究 [J]. **激光与红外**, 2018, **48**(7): 876-879.
- [5] 杨海燕, 周晓郡, 侯晓敏, 等. 碲锌镉衬底晶向对碲镉汞薄膜表面形貌的影响 [J]. **激光与红外**, 2018, **48**(11): 1391-1394.
- [6] 刘粤惠, 刘平安. **X 射线衍射分析原理与应用** [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] She W L, Zhou L Q, Bruker Q B, et al. Manufacturing Application Study of CdZnTe Wafers Using Automated X-ray Metrology [C]. New York: Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2018.