

文章编号: 1672-8785(2024)08-0013-05

碲锌镉晶片的 X 射线貌相研究

李 乾 韩 岗 牛佳佳 李 达 刘江高 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: X 射线貌相测试是一种针对样品晶体结构完整性的非破坏性检测手段。通过高分辨率数字式 X 射线形貌仪对碲锌镉(111)晶片表层进行貌相测试, 通过缺陷形式及密度来评价碲锌镉晶体质量。经过大量数据分析统计出 5 种常见于碲锌镉晶体中的缺陷: 划痕、空洞、小角晶界、孪晶和杂晶。结合具体工艺阐述和分析了 5 类缺陷的形成原因, 并针对碲锌镉晶体生长和加工工艺提出了建设性意见。这有利于获取高质量衬底材料, 进而提升外延碲镉汞膜的质量。

关键词: 碲锌镉; X 射线; 缺陷; 貌相

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.08.002

X-Ray Topography Study of CdZnTe

LI Qian, HAN Gang, NIU Jia-jia, LI Da, LIU Jiang-gao, SHE Wei-lin

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

Abstract: X-ray morphology testing is a non-destructive testing method for detecting the integrity of the crystal structure of samples. Surface morphology testing of tellurium zinc cadmium (111) wafers was conducted using a high-resolution digital X-ray morphometer, and the quality of tellurium zinc cadmium crystals was evaluated by defect form and density. After extensive data analysis, five common defects in tellurium zinc cadmium crystals have been identified: scratches, voids, small angle grain boundaries, twinning and impurities. Based on specific processes, the reasons for the formation of 5 types of defects were explained and analyzed, and constructive suggestions were put forward for the growth and processing technology of tellurium zinc cadmium crystals, which is conducive to obtaining high-quality substrate materials and improving the quality of epitaxial tellurium cadmium mercury films.

Key words: CdZnTe; X-ray; defect; morphology

0 引言

碲锌镉晶体是由 CdTe 和 ZnTe 形成的一种固溶型化合物半导体。在 CdTe 中掺入一定量的 Zn^[1-2], 可以使其晶格常数在 0.610 ~ 0.642 nm 之间连续可调^[3], 理论上可与碲镉

汞形成零晶格偏差。用碲锌镉晶体制备的衬底材料是外延高质量碲镉汞薄膜的最佳材料, 在红外探测器制备领域有着广泛的应用。碲锌镉单晶材料的品质直接影响碲镉汞薄膜的质量^[4]。随着碲锌镉晶体生长技术的发展, 虽然

收稿日期: 2023-10-18

作者简介: 李乾(1990-), 男, 山东泰安人, 高级工程师, 主要从事红外材料与器件表征研究以及测试方法开发。E-mail: niujj1222@163.com

晶体质量已经得到了极大的提高,但作为衬底材料仍制约着碲镉汞材料的性能。优质的碲镉汞衬底决定着红外探测器性能的上限,所以如何准确检测并筛选出高质量的碲镉汞晶体尤为关键。

碲镉汞晶体属于闪锌矿结构,层错能低于宽禁带半导体,还存在热导率低、临界切应力小、生长条件不易控制等因素,生长过程中容易产生位错、孪晶、包裹物、沉淀相、杂晶和小角晶界等缺陷。同时碲镉汞晶片在机械磨抛加工过程中表面受到磨抛颗粒和应力作用,在晶体表面出现一些非肉眼可见的损伤。为保证外延选用衬底的质量,对碲镉汞晶片进行 X 射线貌相测试,通过获取晶片的 X 射线貌相对晶片内部缺陷进行准确定位。结合非接触式轮廓匹配系统和划片机的定位设置,在划取衬底时有效避开缺陷,为外延工艺提供质量较好的碲镉汞衬底。目前国内针对碲镉汞晶片的 X 射线貌相测试大多使用胶片式形貌仪,需要进行胶片的定影和显影,在消耗大量时间成本的同时难以控制成像衬度均匀性。

基于上述内容,本文通过开发数字式 X 射线形貌仪,能够实现测试参数的快速调节,获得衬度均匀性较好的貌相图,如图 1 所示。依据此项技术对目前碲镉汞晶片的缺陷结构进行研究,分析产生原因并提出后续优化方法,从而促进碲镉汞晶片质量的提升,最终提高外延膜的质量。

1 实验

用布里奇曼法生长的碲镉汞晶体经定向切割后得到 $\langle 111 \rangle$ 晶向的碲镉汞原切片。对所得晶片进行 $1\ \mu\text{m}$ 机械磨抛处理,得到表面光滑的碲镉汞晶片。

本次实验使用高分辨率 X 射线数字式形貌仪对碲镉汞晶片进行 X 射线貌相检测。该设备的工作原理如下:电子在真空中高速运动,轰击阳极靶材,产生 X 射线;该射线经过准直器后入射到碲镉汞晶体上,产生衍射现象;携带晶体信息的射线被探测器收集后,经过后期处理转换为貌相图像,最终得到了碲镉汞晶体的 X 射线貌相。

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,将会发生衍射:

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

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($\lambda_{\text{Cu}}=1.54056\ \text{\AA}$)。

利用 X 射线貌相的衬度一致性可以检验晶片的结构质量。将晶片看成平行的原子面,晶片的衍射线亦当是由原子面衍射线叠加而得。通过探测器对 X 射线衍射信号的采集,在图像上反映出晶体结构质量的高低。晶体质量越高,信号强度越强,X 射线貌相的衬度相对一致。若出现缺陷,衍射强度就会降低,X 射线貌相也随之发生变化。因此可以采用该测试方法揭示碲镉汞晶片的缺陷。

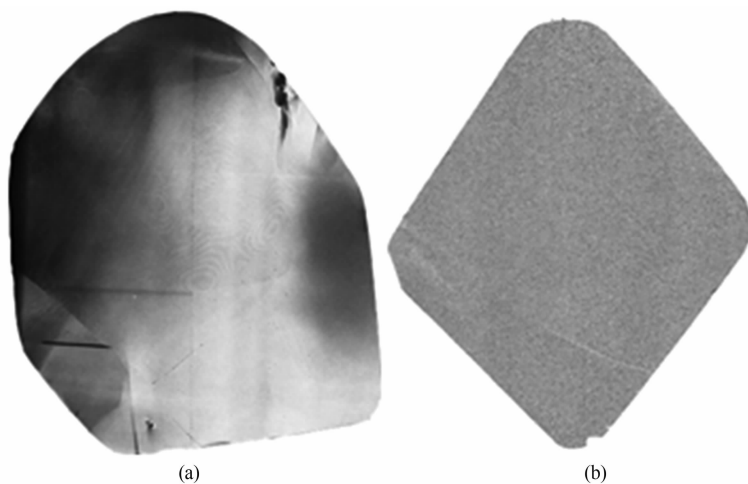


图 1 貌相对比图:(a)胶片式;(b)数字式

依据 X 射线貌相图, 确定缺陷特征, 从而研究缺陷产生原因, 更好地指导晶体生长工艺与晶片加工工艺。

2 实验结果及分析

2.1 划道

首先, 工艺加工过程中形成的划道缺陷如图 2 中红色圆圈处所示。通过数据统计分析可知, 该类缺陷存在于不同批次的个别晶片中, 在 X 射线貌相图上表现为长条形的凹坑, 且灰度由浅及深再变浅。对缺陷尺寸及形状进行对比后, 判断此类缺陷为切割或 3 类研磨抛阶段出现的划痕, 切割误差或者抛光膏的颗粒差异造成了这种缺陷。由于此划痕过深, 在后期晶片减薄加工过程中并未将晶片减薄到划痕底部, 致使该划痕变浅变短, 但仍残留在晶片表面。此种缺陷并不能在肉眼或者光学显微镜下显现, 而 X 射线形貌仪作为较好的划痕检测

手段则可直观地将其显现出来。此类缺陷可以通过增大晶片的切割厚度或者增加晶片精加工时间去除, 从而在外延生长前获得质量更高的衬底材料。

2.2 空洞

在碲锌镉衬底表面存在些许尺寸在微米级别、大多为六角形的凹坑(见图 3 中的红色圆圈区域)。此类缺陷存在于多数晶片中, 在同一根晶体中的不同位置随机分布。通过 X 射线貌相观察众多同根晶体相邻晶片的缺陷, 发现位置并不对称。据相关文献报道, 此缺陷为 Cd 沉淀在磨抛加工过程中脱落留下的凹坑, 说明 Cd 沉淀在晶体生长过程中会以包裹物的形式出现在晶片内部^[5]。产生沉淀相的原因主要包括: (1)在径向或者轴向上存在成分不均匀的现象, 部分区域出现成分富集而析出, 形成沉淀相。(2)胞状界面产生在晶体生长过程

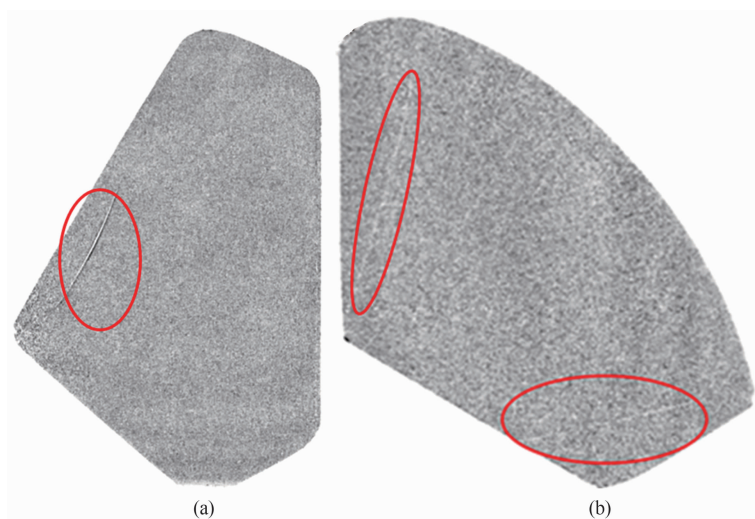


图 2 划道貌相图

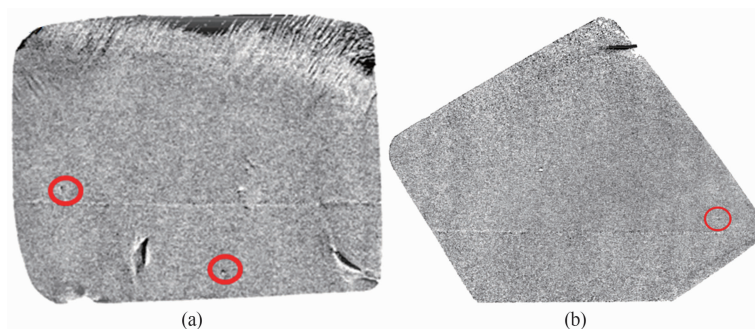


图 3 空洞貌相图

中,逐步形成胞晶;在胞晶间发生元素偏析,长时间累积后在该位置出现沉淀相。(3)根据相图原材料在高温固溶区形成固溶液;随着温度降低,固溶体冷却成晶体。在这个过程中,由于温度变化饱和析出沉淀相。此项缺陷可通过成分控制在生产初期消除,或者通过工艺控制来减轻。

2.3 小角晶界

图4所示的缺陷存在于晶片中,呈黑色线型。通过文献调研,该类缺陷为小角晶界。由于单晶在生长过程中受热应力或者机械应力作用而形成,从晶格结构上看是由于位错叠加、位错密度较大导致的。解决小角晶界问题的有效途径是降低晶体中的位错密度。上述位错的形成原因主要包括:(1)晶体表面的位错由于应力作用发生滑移,运动到内部,形成晶内位错,在貌相图中显示出来;(2)在晶体生长过程中产生的沉淀相会导致内部的晶格结构发生局部变化,在温度变化过程中的应力集中进一步加强,最终导致位错的形成;(3)元素偏析

造成晶格常数发生变化,在元素富集的区域(如晶间)形成位错;(4)在冷却过程中形成的点缺陷阻碍晶格运动,不断积聚,形成位错环;(5)晶体冷却过程中存在温度不均匀的现象,这种差异会产生位错。因此,需要控制热应力,降低位错密度,从而降低小角晶界产生的概率^[6]。

2.4 孪晶

如图5所示,根据不同切割角度,缺陷可存在于晶片中间位置,也可从晶片边缘至中心位置。缺陷呈一条边角分明的直线,我们将此类缺陷称为孪晶。由于碲锌镉的孪晶形成能非常低,非常容易在(111)晶面上形成孪晶,破坏晶格的完整性。晶体在生长过程中遇到孪晶时会利用孪晶的台阶持续性生长,直到遇到外部阻力或者晶体尾端为止。孪晶产生的原因主要是元素偏析和成分富集。上述现象的存在会导致晶格结构改变和晶格常数变化,进而产生孪晶。此外,生长过程中的应力变化和温度不均匀也会导致孪晶的产生。通常可以通过温场

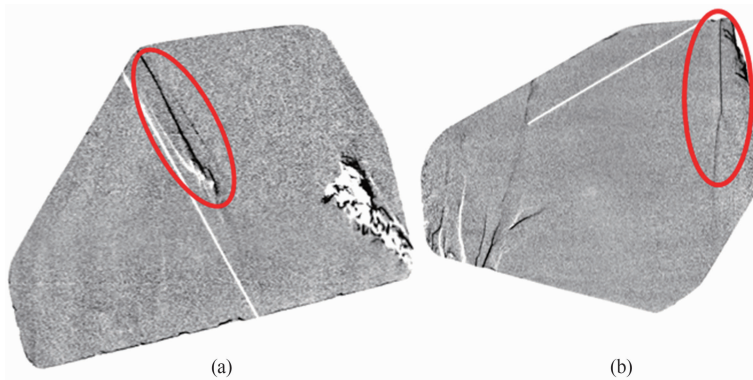


图4 小角晶界貌相图

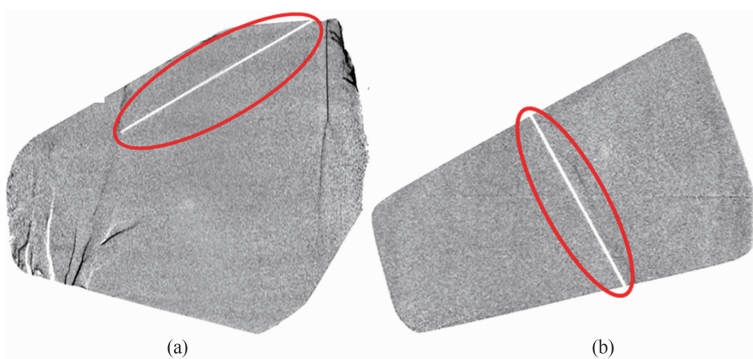


图5 孪晶貌相图

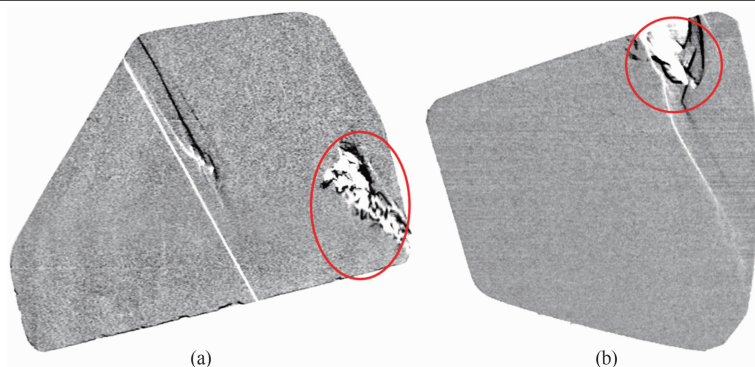


图 6 杂晶貌相图

控制减小应力产生, 从而控制孪晶的形成。

2.5 杂晶

如图 6 所示, 在测试过程中, 晶片部分区域存在未出现衍射的现象, 形貌图上呈细碎晶粒状。我们将此类缺陷称为杂晶或者碎晶。杂晶的产生是由于晶体生长过程中生长界面波动, 出现组分过冷的非稳态生长, 促使新的、细小的晶粒形成。晶体生长过程中需要对生长工艺进行控制和优化。

通过对众多碲锌镉晶片的检测实验, 归纳总结出了 5 种常见晶体缺陷: 划道缺陷、空洞缺陷、小角晶界缺陷、孪晶缺陷和杂晶缺陷。其中, 划道缺陷属于加工类缺陷, 出现在晶体表面。文中提到的划道缺陷大多为肉眼或者光学显微镜观测不到的缺陷。空洞缺陷、小角晶界缺陷、孪晶缺陷和杂晶缺陷为晶体内部缺陷, 都与晶体生长过程紧密相关。

3 结束语

通过使用高分辨率数字式 X 射线形貌仪对碲锌镉衬底进行无损测试, 能够快速发现晶片缺陷。根据貌相图判定的晶片缺陷可以协助定位碲锌镉晶体的问题所在, 对于优质衬底的筛选起着至关重要的作用。同时, 该测试手段可以帮助确定缺陷产生的原因。若是由加工过程引起的划道缺陷, 则需要优化晶片加工工

艺, 进而避免该类缺陷的产生。例如, 合理控制温度, 有效避免因温区分布不均匀产生的热应力, 进而减少晶界类缺陷; 优化成分配比, 减少成分偏析, 避免形成沉淀相等缺陷。然而该项测试仅能观测材料表面的各类缺陷, 缺陷的深度和内部形貌仍难以检测。这还是一个亟待解决的难题。

参考文献

- [1] Terterian S, Chu M, Ting D. Distribution of the High Resistivity Region in CdZnTe and its Effects on Gamma-ray Detector Performance [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 640–644.
- [2] Chu M, Terterian S, Ting D, et al. Effects of Excess Tellurium on the Properties of CdZnTe Radiation Detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, **32**(7): 778–782.
- [3] Takahashi T, Watanabe S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe Detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001, **48**(4): 950–959.
- [4] 朱履冰. 表面与界面物理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- [5] 范叶霞, 徐强强, 吴卿. 碲锌镉晶体中微观缺陷分析 [J]. *红外技术*, 2017, **39**(8): 694–699.
- [6] 介万奇. 新型 II-VI 族材料的晶体生长与缺陷控制 [J]. *中国科学基金*, 2000, **14**(2): 92–96.