

文章编号: 1672-8785(2024)09-0023-06

基于 X 射线衍射形貌术的碲锌镉晶体样品制备方法研究

王琰璋 刘江高 李振兴 柏 伟 李 乾 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 基于传统 X 射线衍射形貌术(X-Ray diffraction Topography, XRT)的碲锌镉晶体样品制备方法是通过测试晶片进行磨抛加工, 获得满足测试条件的表面。随着单晶晶片尺寸的增大, 晶片磨抛加工的难度变大、耗时变长, 而且还容易导致晶片损坏。针对上述问题, 通过对切割研磨后的晶片腐蚀方法进行研究, 获得了一种新的 XRT 样品制备方法。该方法能够快速去除晶片的表面损伤, 获得满足 XRT 测试要求的晶片表面, 大幅减小制样难度并缩短制样时间。使用该方法制备的样品 X 射线衍射形貌图像衬度均匀、信噪比较好, 各类型晶体缺陷均可被检测出来。此技术能够很好地应用于大尺寸碲锌镉晶片的后续筛选和加工。

关键词: 碲锌镉晶体; X 射线衍射形貌术; 晶体缺陷

中图分类号: TB31; TN213 **文献标志码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.09.004

Study on the Preparation Method of Cadmium Zinc Telluride Crystal Samples Based on X-ray Diffraction Topography

WANG Yan-zhang, LIU Jiang-gao, LI Zhen-xing, BAI Wei, LI Qian, SHE Wei-lin

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

Abstract: The sample preparation method of Cadmium Zinc Telluride (CdZnTe) crystals based on traditional X-ray diffraction topography (XRT) is to grind and polish the test wafer to obtain a surface that meets the test conditions. As the size of single crystal wafers increases, the difficulty and time consumption of wafer grinding and polishing processing become higher, and it is also easy to cause wafer damage. To solve the above issues, a new method for preparing XRT samples has been obtained by studying the corrosion method of wafers after cutting and grinding. This sampling method can quickly remove surface damage from the wafer, obtain the wafer surface meeting XRT test requirements, significantly reduce sampling difficulty and shorten sampling time. The XRT image of the sample prepared by this method has uniform contrast and good signal-to-noise ratio. All types of crystal defects can be detected. This technology can be well applied to the subsequent screening and processing of large-sized cadmium zinc telluride wafers.

Key words: CdZnTe crystal; X-ray diffraction topography; crystal defect

收稿日期: 2023-10-23

作者简介: 王琰璋(1999-), 男, 北京人, 助理工程师, 主要从事碲锌镉加工方面的研究。

E-mail: 1449010075@qq.com

<http://journal.sitp.ac.cn/hw>

INFRARED (MONTHLY)/VOL.45, NO.9, SEP 2024

0 引言

碲锌镉单晶材料是制备长波、甚长波以及高性能中短波碲镉汞红外焦平面探测器的最佳衬底材料^[1]。高质量碲锌镉单晶体的制备一直倍受关注。作为一种三元化合物半导体材料,碲锌镉晶体在生长过程中易产生各种典型晶体缺陷^[2-3]。它们会严重影响在碲锌镉衬底上生长出的碲镉汞薄膜的质量,最终影响红外探测器的性能。XRT 是一种非破坏性的研究晶体材料结构完整性和均匀性的有效方法^[4]。通过对碲锌镉晶片的 XRT 测试图片进行观察与分析,可以将孪晶、小角晶界、大尺寸夹杂等缺陷识别出来^[5-7]。

传统的碲锌镉 XRT 测试样品制备中,测试样片需经过研磨、粗抛光、精抛光等加工工艺,获得较光滑的表面后才能进行 XRT 测试。随着碲锌镉晶体生长技术的发展,碲锌镉单晶的晶片尺寸逐渐增大,大尺寸碲锌镉晶片的加工耗时较长,同时在加工过程中易产生裂纹、晶片解理等问题,加工晶片的制样难度明显增加。针对上述问题,本文提出了对切割研磨后的晶片腐蚀制备 XRT 测试样品的方法,研究了过氧化氢-氢溴酸-柠檬酸腐蚀液配方对晶片表面腐蚀速率和 XRT 测试效果的影响。

1 实验

碲锌镉晶体经过<111>定向切割、研磨制备成不规则<111>晶向碲锌镉晶片,表面总厚度变化(Total Thickness Variation, TTV)接近 2 μm。然后使用过氧化氢溶液、氢溴酸、柠檬酸按一定配比配置成腐蚀液(见表 1)。由于该反应初期放热剧烈,有大量 Br₂ 生成,在配置时需按照氢溴酸、柠檬酸、过氧化氢溶液的顺序依次将反应物置于烧杯中,在配置完成后静置冷却。待溶液降温至室温后,将晶片放入腐蚀液中;待测面朝上静置 10 min 后将晶片取出。腐蚀后的晶片使用去离子水冲洗 2 min,使用干燥氮气吹干。

采用 OLYMPUS-STM7 测量显微镜测试晶片腐蚀前后的晶片厚度,在 200 倍视场下自动聚焦,计算晶片的腐蚀速率 v :

$$v = (d_0 - d_1)/t \quad (1)$$

式中, d_0 为腐蚀前晶片的厚度, d_1 为腐蚀后晶片的厚度, t 为腐蚀时间。

采用 OLYMPUS-MX63 检测显微镜在 100 倍的视场下观察晶片表面状态。采用 X 射线衍射貌相分析仪测试衬底的 X 射线衍射形貌,分析衬底的晶格完整性。

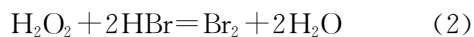
表 1 实验表

组号	过氧化氢溶液与 氢溴酸体积之比	柠檬酸 (vol%)
1#	2:1	0
2#	3:4	0
3#	1:5	0
4#	1:5	15
5#	1:5	40
6#	1:5	73
7#	1:9	15
8#	1:16	15
9#	1:20	15

2 结果与讨论

2.1 腐蚀液配置稳定性

本文采用腐蚀晶片表面去除损伤的方法。溶液配制时,过氧化氢与氢溴酸的反应是剧烈的氧化还原反应,其反应式为



为获得较稳定的腐蚀液,本文首先探究了在反应体系中以过氧化氢过量或氢溴酸过量两种条件下反应后腐蚀溶液的稳定性情况(所用氢溴酸的浓度为过氧化氢的 2 倍,故过氧化氢溶液与氢溴酸的体积之比大于 1:1 时,过氧化氢在反应体系中过量)。在该反应中,腐蚀液配置时加入过量的过氧化氢后(如实验组 1# 和 2#),溶液迅速放热并生成大量棕色气体,使得溴脱离反应体系,导致无法获得预期溴浓度的溶液。待反应稳定、溶液降至室温后将晶片放入溶液中进行腐蚀。腐蚀前后厚度无明显变

表 2 各实验条件下的腐蚀速率

组号	过氧化氢溶液与氢溴酸体积之比	柠檬酸(vol%)	腐蚀速率($\mu\text{m}/\text{min}$)
3 #	1:5	0	7.2
4 #	1:5	15	5.8
5 #	1:5	40	4.6
6 #	1:5	73	1.7
7 #	1:9	15	4.2
8 #	1:16	15	1.9
9 #	1:20	15	1.0

化, 在 XRT 测试中无信号反馈。若氢溴酸过量(如实验组 3 #), 在该反应初期依然会使溶液迅速变为棕色, 并生成棕色气体, 但反应速率比过氧化氢过量时平稳很多。因此在加入反应物后, 溶液静置至室温所需的时间也明显缩短, 该反应条件下更适合对碲锌镉晶片进行腐蚀处理。在氢溴酸过量的反应条件中, 主要是利用反应生成的溴与碲锌镉晶片表面发生反应, 形成溴化物, 然后溶解于腐蚀液中, 从而去除表面材料。

2.2 腐蚀液对比对腐蚀速率的影响

腐蚀液中加入的过氧化氢的量直接影响生成溴的量。溶液中的溴越多, 溶液与碲锌镉晶片的反应越快。柠檬酸在该反应体系中起到抑制氧化、减缓反应的作用^[8]。在固定过氧化氢和氢溴酸的比例条件下, 调整柠檬酸在腐蚀液中的占比并固定柠檬酸的体积分数, 调整过氧化氢溶液与氢溴酸体积之比。腐蚀速率的结果如表 2 所示。

通过表 2 可以看到, 过氧化氢与氢溴酸的体积比以及柠檬酸的体积分数都对腐蚀速率有显著的影响。当腐蚀速率过快时, 材料表面尤其是材料边缘, 易受到溶液流动均匀性和生成物溶解速率的影响, 导致晶片腐蚀不均匀; 在制样后晶片平整度下降, 进而影响后续加工。当腐蚀速率过慢时, 前步研磨的损伤去除不净, 制样过程较慢, 从而影响测试结果。此外, 腐蚀速率的选择不仅需要考虑腐蚀过程均匀性的控制, 还需结合腐蚀后晶片表面的状态及测试情况进行综合分析。

2.3 腐蚀液对比对表面形貌和 X 射线衍射形貌的影响

图 1 为不同过氧化氢与氢溴酸体积比条件下腐蚀后的晶片表面显微照片。从图 1(a)~图 1(c)中可以看到, 经过腐蚀后, 碲锌镉衬底表面无明显划痕, 说明前步研磨产生的表面划痕已经完全去除, 有效避免了前步加工时的划痕在 XRT 测试中的干扰, 从而为评估晶体质量提升准确性。图 1(d)的左侧有明显的棕褐色印记, 推测为腐蚀的生成物未能脱落, 宏观表现为晶片表面的光泽度较差, 在光照射下看不到反射的光源。

图 2 为对应图 1 晶片的 XRT 测试图片。图 2(a)中有许多“白点”较为均匀地分布在整个晶片的 XRT 测试图上。结合图 1(a)中的晶片显微照片, 说明此时粗糙的表面使得测试出的图像信噪比较差, 完好单晶区域的衬度并不均匀, 需要测试者结合其他测试方式对晶体质量进行判断。图 2(b)和图 2(c)中的衬度均匀性依次变好, 对应 7 # 及 8 # 样品的粗糙度分别为 67.5 nm 和 37.8 nm, 说明晶片表面的粗糙度对 XRT 测试的信噪比有影响。粗糙度越低, 图像的衬度均匀性越好。图 2(d)显示出光泽度较差的部分在 XRT 测试下的结果。由于生成物未脱落影响测试结果, 在该区域信号缺失。此外, 在图中依然可以看到有一定数量的划痕没有去除掉。结合表 2 中的腐蚀速率可知, 该比例下腐蚀液的氧化性较弱, 未能完全去除研磨产生的划痕, 从而对 XRT 测试造成影响。

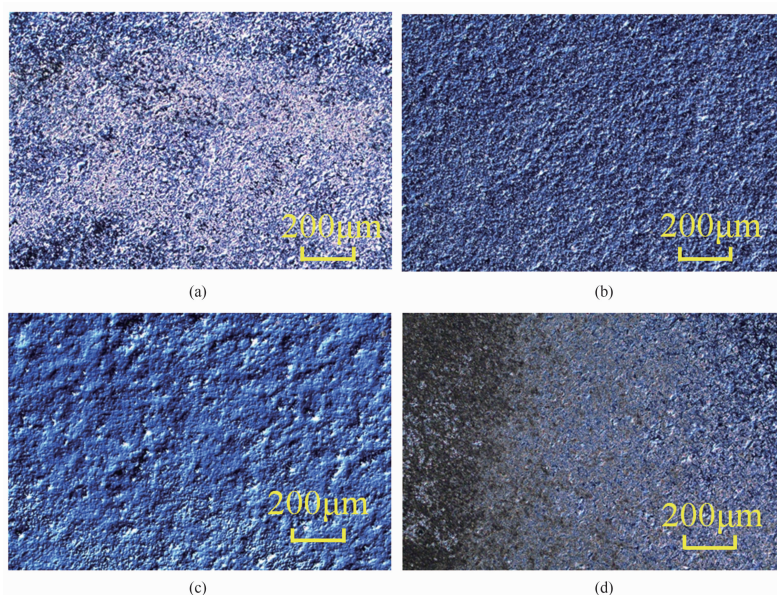


图 1 不同过氧化氢溶液与氢溴酸体积比条件下腐蚀后的晶片表面显微图像：(a) 4#；(b) 7#；(c) 8#；(d) 9#

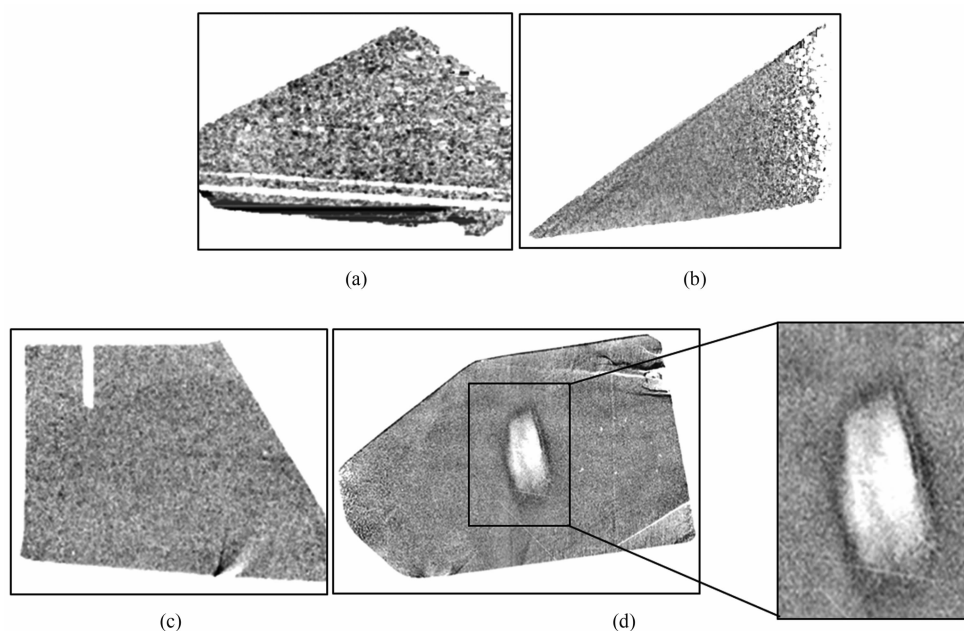


图 2 X 射线衍射形貌图像：(a) 4#；(b) 7#；(c) 8#；(d) 9#

2.4 腐蚀液应用效果

经过上述研究分析，碲锌镉研磨片在 8# 腐蚀液腐蚀后 XRT 测试图片的衬度均匀性较好。使用该腐蚀液对碲锌镉晶片进行腐蚀，测得腐蚀后晶片 X 射线双晶衍射曲线的半峰宽为 12~16 arcsec (见表 3 和图 3)，说明此时晶片表面晶格完整、晶格畸变小，晶片表面的损伤较小。所以在 X 射线衍射形貌图像中呈现

出的是碲锌镉晶体的本征缺陷而非由加工产生的缺陷。

表 3 8# 腐蚀液腐蚀后晶片 X 射线双晶衍射曲线半峰宽测试表

测试点位	FWHM(arcsec)
P1	15.30
P2	12.62
P3	13.39

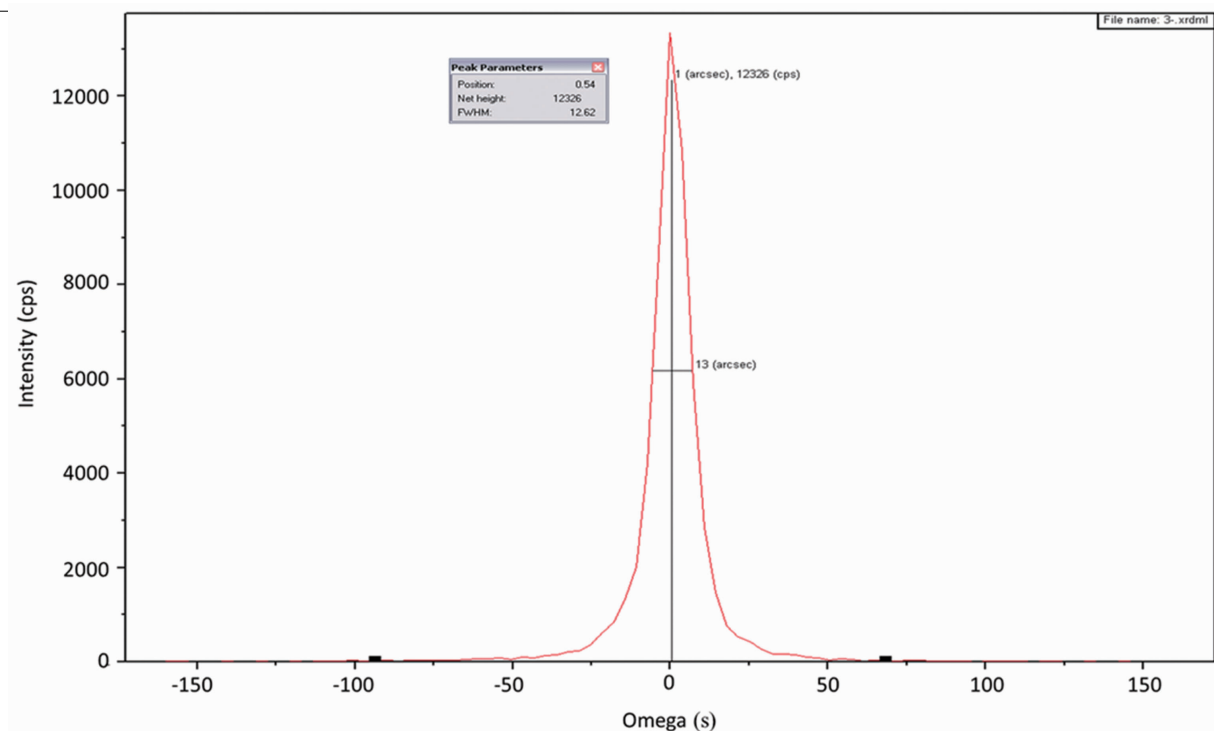


图 3 X 射线双晶衍射曲线测试图

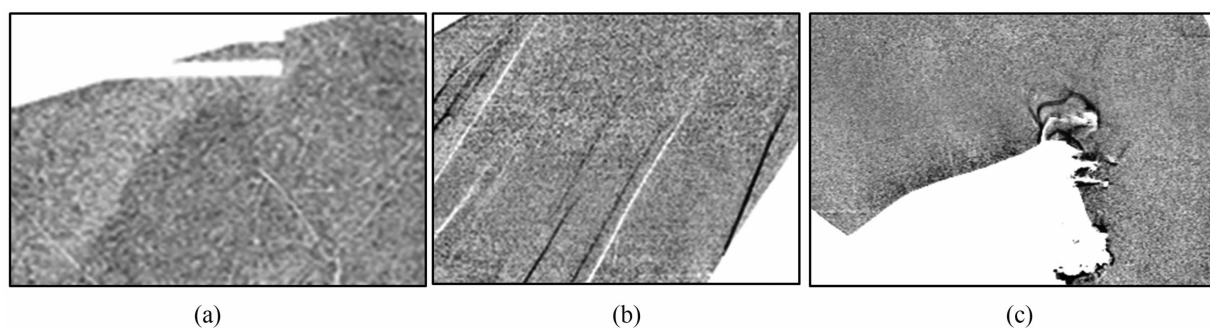


图 4 碲锌镉晶片局部的 X 射线衍射形貌测试图: (a) 孪晶; (b) 小角晶界; (c) 杂晶

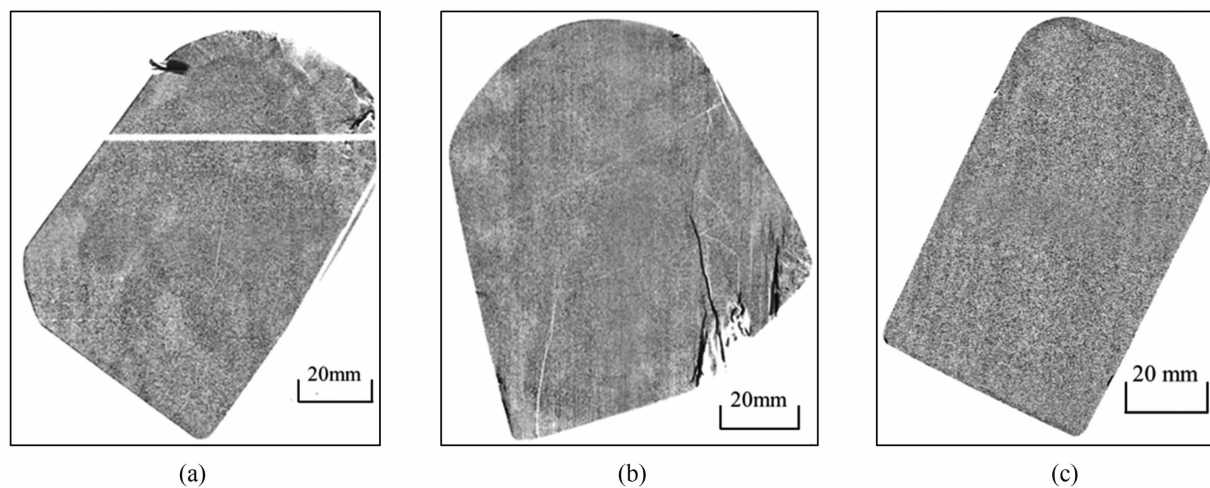


图 5 大尺寸碲锌镉晶片的 X 射线衍射形貌图: (a) 有孪晶; (b) 有杂晶及小角晶界; (c) 较好单晶

利用 8# 腐蚀液对带有不同晶体缺陷类型的晶片进行腐蚀, 然后对其进行 XRT 测试。如图 4 所示, 可分辨出孪晶、小角晶界和杂晶等缺陷。

大尺寸碲锌镉晶片在应用此腐蚀液后的 XRT 测试图片如图 5 所示。可以看出, 测试图衬度均匀, 信噪比较好。该腐蚀液的成功研制为加工难度大的大尺寸碲锌镉单晶晶片的 XRT 测试制样提供了新方法。

3 结束语

本文提出了一种新的 XRT 测试样品制备方法。通过对该方法使用的腐蚀液进行配比研究, 最终腐蚀后的碲锌镉晶片的测试效果较好, XRT 测试图像信噪比较好, 衬度均匀性好, 能够准确识别出碲锌镉晶体中的孪晶、小角晶界、杂晶等缺陷。该腐蚀方法可以解决超大尺寸碲锌镉单晶晶片在 XRT 测试样品制备时面临的加工难度大、易裂片碎片、耗时长等问题, 有效支撑了后续超大尺寸碲锌镉晶片的选区加工。该腐蚀液及腐蚀体系能够快速去除晶片损伤, 比磨抛、碎片、裂片的风险更低, 未来有望将此类腐蚀液应用于碲锌镉晶片加工中。

参考文献

[1] Reddy M, Peterson J M, Vang T, et al. Molecu-

lar Beam Epitaxy Growth of HgCdTe on Large-Area Si and CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1706–1716.

[2] Cui X P, Fang W Z, Sun S W, et al. Characteristics of the Dislocations in CdZnTe Crystals Revealed by Etch Pits [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **321**(1): 40–44.

[3] Sheng F F, Cui X P, Sun S W, et al. Etch Pits of Precipitates in CdZnTe Crystals on (111) B Surface [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **354**(1): 76–80.

[4] Black D R, Long G G. X-Ray Topography [M]. Washington: U.S. Government Publishing Office, 2004.

[5] 孙士文, 隋淞印, 何力, 等. 碲锌镉晶体的 X 射线衍射形貌与腐蚀形貌 [J]. *红外与毫米波学报*, 2015, **34**(3): 291–296.

[6] 孙士文, 隋淞印, 何力, 等. X 射线衍射形貌术在碲锌镉晶体中的应用 [J]. *激光与红外*, 2014, **43**(11): 1216–1219.

[7] 孙士文, 隋淞印, 何力, 等. 碲锌镉小角晶界的反射式 X 射线衍射形貌 [J]. *红外技术*, 2014, **36**(259): 588–591.

[8] Ivanitska V G, Moravec P, Franc J, et al. Chemical Etching of CdTe in Aqueous Solutions of H_2O_2 -HI-Citric Acid [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(8): 1802–1808.