碲锌镉晶体的 X 射线衍射形貌与腐蚀形貌

孙士文,隋淞印,何力,魏彦锋,周昌鹤,虞慧娴,徐超 (中国科学院红外成像材料与器件重点实验室,上海,200083)

摘 要: 碲锌镉晶体中存在着各种典型晶体缺陷,其缺陷研究一直倍受关注,x 射线衍射形貌术是一种非破坏性地研究晶体材料结构完整性、均匀性的有效方法。本文采用反射式 x 射线衍射形貌术对碲锌镉衬底的质量进行了研究,并将衬底的 x 射线衍射形貌与 Everson 腐蚀形貌进行了对比分析,碲锌镉衬底的 x 射线衍射形貌主要有六种特征类型,分别对应不同的晶体结构或缺陷,包括均匀结构、镶嵌结构、孪晶、小角晶界、夹杂、表面划伤,对上述特征类型进行了详细的分析。目前,衬底的 x 射线衍射形貌主要以均匀结构类型为主,划伤和镶嵌结构缺陷基本已消除,存在的晶体缺陷主要以小角晶界为主。通过对比分析碲锌镉衬底和液相外延碲镉汞薄膜的 x 射线衍射形貌,发现小角晶界等晶体结构缺陷会延伸到外延层上,碲锌镉衬底质量会直接影响碲镉汞外延层的质量,晶体结构完整的衬底是制备高质量碲镉汞外延材料的基础。

关键词: x 射线衍射形貌术; x 光貌相; 腐蚀形貌; 碲锌镉; 晶体缺陷

中图法分类号: TN3 文献标识码: A

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (60606026)

作者简介(Biography): 孙士文(1978-), 男,吉林省吉林市人,副研究员,博士,主要研究领域为碲锌镉单晶生长与衬底制备研究.shiwens@mail.sitp.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(60606026)

X-ray diffraction topography and etched surface morphology of CdZnTe single crystals

SUN Shi-wen, SUI Song-yin, HE Li, WEI Yan-feng, ZHOU Chang-he, YU
Hui-xian, XU Chao

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200083, China)

Abstract: Many kinds of typical crystal defects can be observed in the Cadmium Zinc Telluride (CdZnTe) single crystals. Characterization of the defects have long been focused. X-ray diffraction topography is a powerful method for the investigation of structural integrity and homogeneity of single crystals. In this paper, the defects of CdZnTe substrate and Mercury Cadmium Telluride (MCT) epitaxial layer grown by liquid phase epitaxy (LPE) were investigated by X-ray diffraction topography in reflection. The X-ray diffraction topography and etched surface morphology of the same substrate were compared to characterize the defects. Six types of X-ray diffraction topography of defects in the CdZnTe substrate were observed including perfect structure, mosaic structure, twin crystals, low-angle grain boundary, inclusions/precipitates, scratches. And they were studied in detail, respectively. At present, the major type of X-ray diffraction topography of CdZnTe substrate was perfect structure. Scratches and mosaic structure defects have been eliminated. Low-angle grain boundary was the major type of defects in the CdZnTe substrates. Comparing the X-ray diffraction topography of CdZnTe substrate and MCT epitaxial layer grown on the same substrate by LPE, the low-angle grain boundary defects on the substrate were also observed on the MCT epitaxial layer.

These results suggested that the quality of MCT epitaxial layer was closely related to the defects of CdZnTe substrate. The substrate with perfect structure was the foundation for the growth of MCT epitaxial layer with high quality.

Key words: X-ray diffraction topography; X-ray topography; Etched surface morphology; CdZnTe; crystal defects

引言

碲锌镉(CdZnTe,Cd_{1-x}Zn_xTe)单晶材料是制备高性能长波、甚长波碲镉汞红外焦平面探测器的最佳衬底材料^[1],在制备核辐射探测器 ^[2,3]、太阳能电池^[4]等方面也有着广阔的应用前景。碲锌镉晶体中存在着各种晶体缺陷,高质量碲锌镉单晶体的制备及缺陷研究一直倍受关注^{[5][6]}。碲锌镉晶体缺陷研究一般采用 Everson 腐蚀法^[7,8],该方法能够揭示位错、晶界等常见晶体缺陷,且分辨率较高,但采用该方法会破坏晶体表面,而且不能直观反映小角晶界等缺陷的晶向偏差。采用高分辨 X 射线衍射法测试双晶摇摆曲线半峰宽(FWHM)也是研究晶体质量的一种常用方法,但是该方法只能对样品某一点进行测试,不能对整个样品进行直观评价。

X 射线衍射形貌术^{[9][10]}(X-ray Diffraction Topography,简称 X 射线形貌术或 X 光貌相)是一种非破坏性地研究大面积晶体材料结构完整性、均匀性的有效方法。它是利用 X 射线在晶体中传播及衍射的动力学原理,根据晶体中完美部分和不完美部分衍射衬度的变化和消光规律进行衍射成像,获得整个晶体表面的 X 射线衍射形貌,可直观地对大面积晶体材料的结构均匀性进行整体观察。

2005 年 Carini 等[11]采用同步辐射源 X 射线形貌术(Synchrotron

X-ray topography)对核辐射探测器用碲锌镉晶体进行了测试,并观察到了碲夹杂和孪晶。2010年 Markunas等^[12]采用双晶形貌术对碲锌镉衬底及其碲镉汞外延层进行了研究,观察到了小角晶界、面内位错线、穿越位错线、夹杂等缺陷。2012年 Egan等^[13]采用同步辐射源 X 射线形貌术对气相生长的碲锌镉晶体质量进行了较详细的研究,观察到了裂纹、空洞、晶界、小角晶界等缺陷,其中小角晶界缺陷数量最多,没有观察到夹杂/沉淀,还对线切割损伤进行了观察。

2003 年 Bede 公司 Bowen 等^{[14, 15][16]}提出了一种反射式 X 射线衍射形貌术(The BedeScan Method),本文采用该方法对碲锌镉衬底的质量进行了研究,并与衬底腐蚀形貌进行了对比分析,讨论了衬底质量对碲镉汞外延层质量的影响。

1. 实验

碲锌镉单晶采用垂直布里奇曼法(Vertical Bridgman Method)生长,单晶经过切、划、磨、抛等加工工艺制备成(111)衬底^[5]。使用 Everson 腐蚀液(乳酸:浓硝酸:氢氟酸=20:4:1)对衬底(111) B 表面进行腐蚀。使用 BedeScan™型 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。BedeScan™型 X 射线衍射貌相分析仪的设备结构与测试原理如图 1 所示。X 射线衍射貌相分析仪的 X 光光源采用 Cu 靶 Kα 射线,入射光源为线光源,长度 10mm,入射线狭缝宽度为 4mm − 0.5mm 可调,CCD 探测器像元尺寸为 10um。如无特殊说明,正常测试时碲锌镉衬底表面为 Everson 腐蚀表面,入射线狭缝宽度为 0.5mm,样品扫描步长 X 为 0.04mm,积分时间 T 为 0.4 秒,探测信号增益 G 为 5.0。使用本课题组自研的可见光成像系统拍摄衬底表面的腐蚀形貌。采用 OLYMPUS-BX51 红外光学显微镜在反射光状态下观察衬底表面的腐蚀坑分布。

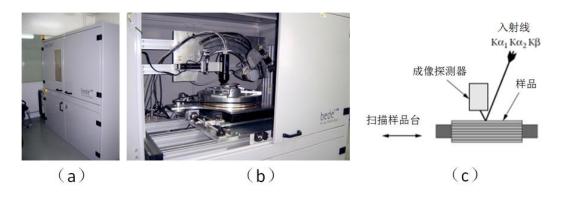


图 1 BedeScan[™]型 X 射线衍射貌相分析仪,(a)设备外观,(b)设备内部结构,(c)反射形貌术原理示意图。

Fig. 1 A BedeScan[™] X-Ray Defect Mapping Tool. (a) the appearance of the equipment, (b) the internal structure of the equipment, (c) schematic diagram of the topography configurations in reflection.

2. 实验结果与讨论

2.1 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型

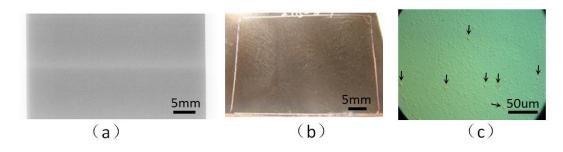


图 2 (a) 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 1: 均匀结构,(b) Everson 腐蚀形貌,(c) 腐蚀坑显微照片。

Fig. 2 (a) CdZnTe X-ray topography image of type I, perfect structure, (b) Etched surface morphology, (c) micrograph of etch pits.

图 2 是一片结构均匀的碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌图、Everson腐蚀形貌图和腐蚀坑显微照片。图 2 (a) 中间的一条衬度较浅的条纹是由于图像拼接造成的,不是衬底缺陷,除此之外,整个衬底 X 射线衍射衬度均匀一致,无特征缺陷。从图 2 (b) 中可看到,该衬底腐蚀坑分布均匀,无明显腐蚀坑聚集的特征结构。在图 2 (c) 中,

箭头所指的腐蚀坑呈清晰的三角形,是常规的位错腐蚀坑,腐蚀坑密度(EPD)约为 1×10⁴ cm⁻²。除此之外,还有许多腐蚀坑,几乎呈圆形,坑深很浅,与背景的对比度很低,对于该类腐蚀坑的形成机理及对应的缺陷类型还需进行深入研究。综合来看,衬底质量较好,除均匀分布的腐蚀坑外,无其它特征缺陷结构。

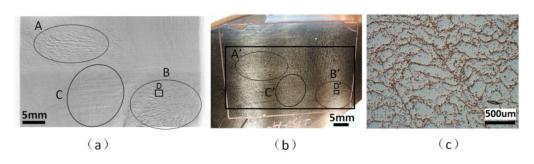


图 3 (a) 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 2, 镶嵌结构, (b) Everson 腐蚀形貌, (c) 腐蚀坑显微照片。

Fig. 3 (a) CdZnTe X-ray topography image of type II, mosaic structure (b) Etched surface morphology, (c) micrograph of etch pits.

图 3 是一片含有镶嵌结构缺陷的碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌、Everson 腐蚀形貌及腐蚀坑显微照片。在图 3 (a) 中,A 区和 B 区 X 射线衍射形貌呈明显的网络状镶嵌结构,C 区的镶嵌结构相对较轻,呈平行条带状。与图 3 (a) 中的 A 区和 B 区相比,图 3 (b) 中的 A'区和 B'区腐蚀坑分布较密集,在 C'区能看到腐蚀坑呈线状分布。将 D'区放在显微镜下放大 50 倍观察,如图 3 (c) 所示,腐蚀坑密度很高,EPD 在 5×10⁵ cm⁻² 以上,腐蚀坑呈明显的网络状或线状分布。从上述对比分析来看,X 射线衍射形貌的镶嵌结构与衬底高密度腐蚀坑的网络状或线状分布相对应。

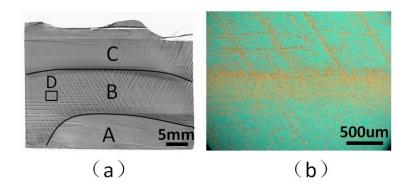


图 4 (a) 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 3: 孪晶, (b) 腐蚀坑显微照片。

Fig. 4 (a) CdZnTe X-ray topography images of type III, twin crystals, (b) micrograph of etch pits.

图 4 (a)、(b) 是一个与衬底表面平行的孪晶面显露在衬底表面的 X 射线衍射形貌与腐蚀坑显微照片。在该衬底上存在一个与衬底表面平行的孪晶面,通过磨抛方法使该孪晶面显露在衬底表面上,再对该表面进行 Everson 腐蚀。根据图 4 (a) 所示的形貌特征,大致可分为 A、B、C 三个区域,它们分别对应孪晶在衬底表面上不同的显露程度。由于该衬底磨抛表面不平整,存在高低起伏,平整度约为 10 um,因此,孪晶面在衬底表面上显露程度不同。从图中可看到,在 B 区有清晰的三组平行线成 120°相交,在 C 区可隐约见到与 B 区相同的三组平行线成 120°相交,在 A 区则几乎观察不到这三组平行线。分析来看,B 区对应于孪晶面刚好显露在衬底表面,C 区对应于孪晶面将要显露,A 区则对应于孪晶面显露后已被去除。图 4 (a) 中 D 点对应区域的腐蚀形貌的显微照片如图 4 (b) 所示,这三组平行线在腐蚀形貌图上显示为三组由密集腐蚀坑组成的平行线,三组平行线方向分别平行于腐蚀坑的一条边,因此,三组平行线方向分别是(111)面上的三个<110>方向。

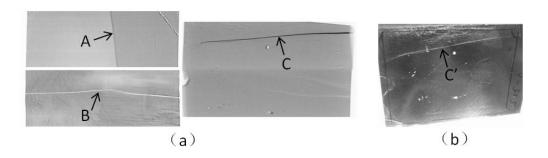


图 5 (a) 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 4: 小角晶界, (b) Everson 腐蚀形貌。

Fig. 5 (a) CdZnTe X-ray topography images of type IV, low-angle grain boundary, (b) Etched surface morphology.

图 5 是含有小角晶界缺陷的碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌与 Everson 腐蚀形貌。图 5 (a) 为小角晶界在 X 射线衍射形貌图上的几种不同的表现形式,其主要特征包括小角晶界线两侧存在衬度差(A)、白色小角晶界线(B)、黑色小角晶界线(C)。图 5 (a) 中的小角晶界 C 对应于图 5 (b) 同一衬底 Everson 腐蚀形貌图中的 C', 它是由腐蚀坑连成的一条线。

小角晶界在 X 射线衍射形貌图上的表现形式与样品扫描方向和小角晶界两侧晶粒的位向差有关。由于小角晶界两侧存在位向差,当样品扫描方向垂直于小角晶界时,线光源分别在小角晶界两侧扫描时获得的衍射强度不同,因此,在衍射形貌图上会看到小角晶界 A 两侧存在衬度差。当样品扫描方向平行于小角晶界时,同一条线光源在小角晶界两侧的衍射方向不平行,因此,小角晶界两侧的衍射图像会发生重叠或分离。图 6 为小角晶界两侧位向示意图。当小角晶界两侧位向如图 6 (a) 所示时,衍射图像在小角晶界上会发生部分重叠,重叠部分的衬度较深,从而形成黑色衬度的小角晶界(如 C)。当小角晶界两侧位向如图 6 (b) 所示时,衍射图像会沿着小角晶界分离,从而在两个衍射图像之间就会形成空白区域,即我们看到的白色小角

晶界(如B)。

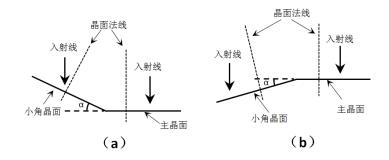


图 6 小角晶界两侧位向示意图。

Fig. 6 Schematic diagram of low-angle grain boundary.

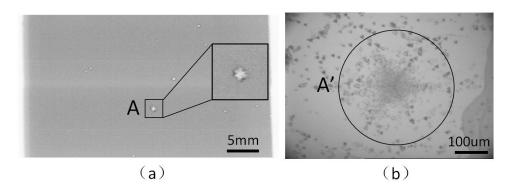
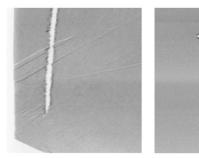


图 7 (a) 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 5: 夹杂,(b) 腐蚀坑显微照片。

Fig. 7 (a) CdZnTe X-ray topography image of type V, inclusion/precipitate, (b) micrograph of etch pits.

图 7 是夹杂显露在衬底表面的 X 射线衍射形貌及腐蚀坑显微照片。在图 7 (a) 上分布着多个大小不同的"白点", 其中 A 点最大, 将其在反射显微镜下观察, 如图 7 (b) 中的 A'所示, A'是典型的 Cd 夹杂显露在衬底表面的腐蚀形貌。在 A 点的局部放大图上可看到, 在"白点"的边缘有清晰的 Cd 夹杂的 6 角形结构。由上述分析可知, 图 7 (a) 中所示的"白点"缺陷是由于夹杂显露在衬底表面上产生的。



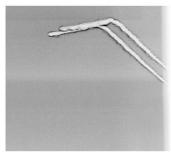


图 8 碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌类型 6:表面划伤 Fig. 8 CdZnTe X-ray topography images of type VI, scratches.

图 8 是碲锌镉衬底表面被严重划伤的 X 射线衍射形貌。从图中我们可以看到不同形状的"白条"缺陷,"白条"形状不规则,边缘呈锯齿状,一般在"白条"内没有衍射衬度。在图 8 左图中所示的"白条"穿过孪晶带及其他晶体结构缺陷,这说明"白条"缺陷不是晶体结构缺陷。经过观察研究发现,该缺陷是由于镊子等对样品表面划伤造成的,这种划伤又可分为两种,第一种,镊子等对样品表面划伤,直接对该表面测试,在 X 射线衍射形貌图上就会看到对应的"白条"缺陷。第二种,在镊子等划伤样品表面后,对样品进行抛光处理,如果划伤造成的晶格损伤深度为 ΔD,而抛光去除厚度小于 ΔD,则划伤引起的晶格损伤没有完全去除,在 X 射线衍射形貌图上仍会看到对应的"白条"缺陷。

综上所述,碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌主要有六种特征类型,分别对应六种晶体结构或缺陷:均匀结构、镶嵌结构、孪晶、小角晶界、夹杂、表面划伤。通过注意保护样品表面,表面划伤已完全消除。在单晶生长工艺中采用 pBN 坩埚代替石英熏碳坩埚,衬底 EPD 降至 5 × 10⁴ cm⁻² 以下,镶嵌结构缺陷基本已消除^[5,17],目前,本课题组制备的衬底的 X 光貌相 70%以上是均匀结构类型,仍存在的主要缺陷类型是小角晶界。

2.2 碲锌镉衬底表面质量对碲镉汞外延层的影响

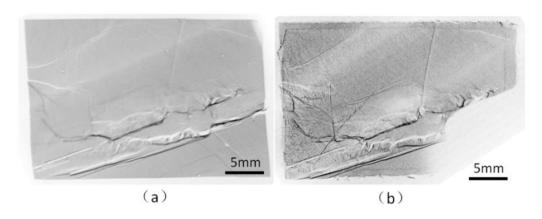


图 9 (a) 碲锌镉衬底 X 射线衍射形貌, (b) 液相外延碲镉汞外延层 X 射线衍射形貌。

Fig. 9 X-ray topography images of (a) a CdZnTe substrate, (b) the MCT epitaxial layer grown by LPE.

图 9 是一个有较多缺陷的碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌,以及在该衬底上液相外延生长的碲镉汞外延层的 X 射线衍射形貌。在图 9 (a)中的衬底上可看到各种表现形式以及不同晶向偏离程度的小角晶界结构缺陷。图 9 (b)右下角无成像部分是由于样品表面残留母液引起的,图像的粗糙感说明碲镉汞外延表面的粗糙度比较大,除此之外,图 9 (b)所示的碲镉汞外延层的 X 射线衍射形貌特征与衬底基本一致,衬底上的各种小角晶界全部"复制"到了外延层上。

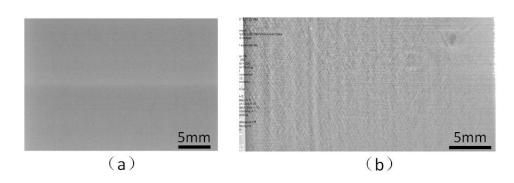


图 10 (a) 碲锌镉衬底 X 射线衍射形貌,(b) 液相外延碲镉汞外延层 X 射线衍射形貌。

Fig. 10 X-ray topography images of (a) a CdZnTe substrate, (b) the MCT epitaxial layer grown by LPE.

图 10 是一个近乎无晶体结构缺陷的碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌,以及在该衬底上液相外延生长的碲镉汞外延层的 X 射线衍射形貌。图 10(a)所示碲锌镉衬底的 X 射线衍射形貌衬度均匀,基本无缺陷。在图 10(b)所示的碲镉汞外延层上,可看到均匀的"CrossHatch"结构,焦翠灵等^[18]认为这是衬底与外延层晶格失配度约为 0.03%时的表现,除此之外,外延层 X 射线衍射形貌均匀一致,未见其它缺陷。

从以上分析中可看出,碲锌镉衬底质量对碲镉汞外延层质量具有 直接的影响,小角晶界等晶体结构缺陷会"复制"到外延层上,晶体 结构完整的衬底是制备高质量碲镉汞外延材料的基础。

3. 结论

反射式 X 射线衍射形貌术是一种非破坏性整体研究碲锌镉衬底及碲镉汞外延层晶体结构缺陷的有效方法。X 射线衍射形貌与 Everson腐蚀形貌相比,Everson腐蚀形貌法揭示的缺陷更多,分辨率更高,可以分辨一个腐蚀坑大小的缺陷,其缺点是不能直观反映小角晶界等缺陷的晶向偏差,而且需要破坏衬底表面; X 光貌相法的分辨率取决于探测器的分辨率,它的优点是可以对准备外延的衬底表面进行无损检测,并与外延结果进行对比。两种方法各有优缺点,可以相互补充。

本文结合 X 射线衍射形貌术与 Everson 腐蚀形貌两种测试方法,对碲锌镉衬底的晶体结构缺陷进行了对比分析,总结出六类 X 射线衍射形貌类型,包括均匀结构、镶嵌结构、孪晶、小角晶界、夹杂、表面划伤,目前,存在的主要缺陷是小角晶界。对衬底与外延层的 X 射线衍射形貌研究发现,小角晶界等晶体结构缺陷会延伸到外延层上,晶体结构完整的衬底是制备高质量碲镉汞外延材料的基础。因此,消除小角晶界缺陷是目前提高碲锌镉衬底质量的主要研究方向。

致谢:感谢衬底组同事在晶体生长与衬底制备方面所做的工作, 感谢杨建荣老师对本文研究内容的有益讨论和指导。

REFERENCES

- [1] Reddy M, Peterson J M, Vang T, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of HgCdTe on Large-Area Si and CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1706-1716.
- [2] Hansson C C T, Owens A, Van der Biezen J. X-ray, gamma-ray and neutron detector development for future space instrumentation [J]. *Acta Astronautica*, 2014, **93**: 121-128.
- [3] Zha G Q, Xiang H, Liu T, et al. The analysis of X-ray response of CdZnTe detectors [J]. Science China-Technological Sciences, 2012, **55**(8): 2295-2299.
- [4] Yang R L, Bai Z Z, Wang D Z, et al. High efficient thin film CdTe solar cells [J]. Proceedings of the 2013 Spanish Conference on Electron Devices (Cde 2013), 2013: 341-344.
- [5] Sun S W, Zhou C H, Yu H X, et al. Progress in the CdZnTe Single Crystal Growth and Substrates Fabrication [J]. *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2013: Infrared Imaging and Applications*, 2013, **8907**.
- [6] Peter Capper, James Garland. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications [M], Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2011: 21.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] D. K. Bowen and B. K. Tanner, X-ray Metrology in Semiconductor Manufacturing [M], Boca Raton: CRC Press, 2006,
- [10] David R. Black and Gabrielle G. Long, X-Ray Topography [M], Washington: U.S. Government Printing Office, 2004: 1.
- [11] Carini G A, Camarda G S, Zhong Z, et al. High-energy X-ray diffraction and topography investigation of CdZnTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 804-810.

- [12] Markunas J K, Almeida L A, Jacobs R N, et al. X-ray Diffraction Imaging of Improved Bulk-Grown CdZnTe(211) and Its Comparison with Epitaxially Grown CdTe Buffer Layers on Si and Ge Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(6): 738-742.
- [13] Egan C K, Choubey A, Moore M, et al. Characterisation of vapour grown CdZnTe crystals using synchrotron X-ray topography [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **343**(1): 1-6.
- [14] Bowen D K, Wormington M, Feichtinger P. A novel digital x-ray topography system [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2003, **36**(10A): A17-A23.
- [15] Bowen D K, Wormington M, Feichtinger P, et al. Full-wafer defect identification using x-ray topography [J]. *Characterization and Metrology for Ulsi Technology*, 2003, **683**: 284-288.
- [16] D. K. Bowen, M. Wormington, L. Pina, and P. Feichtinger, X-ray Topographic System [P]. U. S. Patent 6,782,076, granted 2004.
- [17] SUN Shi-wen, LIU Cong-feng, FANG Wei-zheng, et al. The Qualities of Cadmium Zinc Telluride Single Crystals Grown From Different Materials Crucibles [J]. LASER & INFRARED (孙士文, 刘从峰, 方维政, et al. 采用不同材料坩埚对碲锌镉晶体质量的影响 [J]. 激光与红外), 2007(S1): 924-927.
- [18] JIAO Cui-ling, ZHAO Shou-ren, CHEN Xin-qiang, et al. Relationship between Lattice Mismatching and X-ray Topography of HgCdTe/CdZnTe [J]. LASER & INFRARED (焦翠灵, 赵守仁, 陈新强, 等。HgCdTe/CdZnTe 晶格失配与 X 光衍射貌相的关系研究 [J]. 激光与红外), 2007(S1): 910-914.