

分子束外延用碲锌镉(211)B衬底湿化学 预处理技术研究

吴亮亮,王 丛,高 达,王经纬,刘 铭,周立庆
(华北光电技术研究所,北京 100015)

摘 要:主要分析了不同溴甲醇溶液腐蚀方法对分子束外延用碲锌镉(211)B衬底表面粗糙度及反射式高能电子衍射(RHEED)图样的影响。实验发现化学抛光后未使用溴甲醇腐蚀的CZT(211)B衬底虽然表面粗糙度较小(小于1.0 nm),但表面RHEED衍射图样无任何衍射点或者条纹;采用0.05%溴体积比的溴甲醇溶液腐蚀CZT(211)B衬底时,即使腐蚀极短的时间,衬底表面粗糙度也达到2.0 nm以上,且表面存在高密度的柱状物,衬底表面RHEED图样呈圆点状或条纹较粗且存在亮点;采用0.01%溴体积比的溴甲醇溶液腐蚀CZT(211)B衬底,表面粗糙度可控制在1.0 nm左右,同时RHEED图样为特征的CZT(211)B晶面短条纹衍射图样,条纹清晰,同时多片衬底重复实验结果一致。同时在其上分子束外延的未优化的中波碲镉汞材料半峰宽为 (49.1 ± 5.9) arcsec,组分为 0.3083 ± 0.0003 ,厚度为 6.54 ± 0.019 μm 。

关键词:碲锌镉;溴甲醇;表面粗糙度;反射式高能电子衍射;碲镉汞

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2019.05.010

Investigation of wet chemical pretreatment of CZT(211)B substrates for MBE

WU Liang-liang, WANG Cong, GAO Da, WANG Jing-wei, LIU Ming, ZHOU Li-qing
(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: The influence of different bromomethanol solution etching methods on the surface roughness and Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) pattern of CZT(211)B substrate for molecular beam epitaxy were analyzed in this paper. It was found that CZT(211)B substrate which had not been etched with bromomethanol after chemical polishing had a small surface roughness (less than 1.0 nm), but the RHEED pattern had no diffraction spots or stripes. When the CZT(211)B substrate is etched by a 0.05% vol. % bromomethanol solution, even if the etching is extremely short time, the surface roughness of the substrate reaches 2.0 nm or more, and a high-density pillar is present on the surface, and the RHEED patterns are round or thick stripe with bright spots. When the CZT(211)B substrate is etched by a 0.01 vol% bromomethanol solution, The surface roughness can be controlled at about 1.0 nm, and the RHEED pattern is clear short stripes which is the standard diffraction pattern of CZT(211)B crystal face. At the same time, the results of repeated experiments on multiple substrates are consistent. The unoptimized medium-wave HgCdTe material by the MBE on these substrates has a Full Width at Half Maximum (FWHM) of (49.1 ± 5.9) arcsec, a composition of 0.3083 ± 0.0003 , and a thickness of (6.54 ± 0.019) μm .

Key words: CdZnTe; bromomethanol; surface roughness; RHEED; HgCdTe

作者简介: 吴亮亮(1986-),男,博士,高级工程师,主要从事红外材料分子束外延技术方面的研究。E-mail: wlldxxx@163.com

收稿日期:2018-09-15; **修订日期:**2018-10-17

1 引言

碲镉汞(HgCdTe , MCT)材料因其镉组分可调、直接带隙和高量子效率等特点,可实现短波、中波和长波三个“大气透明窗口”红外波段的高性能探测,所以在预警和侦查等军事领域及医疗和热探测等民用领域具有重要应用价值^[1]。

目前, HgCdTe 材料常用的生长方法为外延生长,特别是分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE),因其在低温下生长(185℃左右)并且对多层异质结生长可实现精确在线控制,所以MBE方法是生长高性能长波、双色及高温工作 HgCdTe 材料的首选外延方法^[2]。

碲锌镉 CdZnTe (211)B衬底常用于分子束外延 HgCdTe 材料。对于外延生长,其衬底的性能在一定程度上决定了 HgCdTe 外延材料的质量^[3]。碲锌镉(CdZnTe , CZT)材料和 HgCdTe 材料具有相同的闪锌矿晶体结构,通过调整锌组($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 中 $x \approx 0.04$),两者之间能在晶格上实现完全匹配,实现准同质外延,外延生长晶格失配小;其禁带宽度大于红外波段的光子能量,对红外光完全透明,可实现背入射,为混合集成创造条件;它与 HgCdTe 材料化学相容、热膨胀系数相近,使得由CZT衬底上外延生长 HgCdTe 材料制备的红外探测器的抗热循环能力强^[4]。

正是由于CZT的上述优点,使得CZT材料在 HgCdTe 材料外延生长刚开始就被选为衬底材料,至今仍是制备高性能 HgCdTe 红外焦平面阵列(Infrared Focal Plane Arrays, IR FPAs)探测器不可或缺的衬底材料,特别是对于中长波双色、雪崩型、高温工作型和甚长波等新一代 HgCdTe 红外焦平面阵列^[5]。

但是由于在CZT(211)B衬底在制备过程中需要经过切磨抛等过程,所以在衬底表面存在损伤层、氧化层和沾污等情况,如果采用溴甲醇($\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$)作为抛光液,衬底表面还会存在富Te层,所以碲锌镉衬底很难做到即开即用(Epi-Ready)。正是由于上述问题,使得CZT(211)B衬底在正式生长 HgCdTe 之前必须经过湿化学预处理^[2]。

CZT(211)B衬底湿化学预处理的关键在于衬底腐蚀过程,腐蚀的目的是为了去除抛光过程中表面残留的损伤层以及氧化层和沾污等。但衬底在腐

蚀过程中也会因为腐蚀速率不均等影响衬底表面粗糙度以及总厚度偏差等。CZT(211)B衬底上分子束外延高质量的 HgCdTe 外延层,一般要求表面粗糙度低于1nm。同时为了保证后续材料工艺的稳定性及质量,要求不同批次CZT(211)B衬底腐蚀之后表面状态一致且稳定。

本文采用不同浓度 $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 腐蚀液和腐蚀时间对CZT(211)B衬底进行腐蚀预处理,研究不同腐蚀也浓度和腐蚀时间对衬底表面粗糙度以及衬底表面反射式高能电子衍射(RHEED)图样的影响,最后通过分子束外延碲镉汞材料验证CZT(211)B衬底的性能及稳定性。

2 实验

实验中CZT(211)B衬底样品根据湿化学腐蚀液工艺的不同分成三组,如表1所示。CZT(211)B衬底的所有样品选用同一根碲锌镉晶锭,切割、研磨、机械抛光和机械化学抛光时间和工艺一致。所有样品均经过化学抛光,抛光使用的抛光液为0.5 vol%溴甲醇溶液。A组样品化学抛光的时间不同;B组样品采用的化学抛光时间为30 s,再采用0.05 vol%溴甲醇腐蚀液进行湿化学腐蚀,腐蚀时间不同;而C组样品采用的化学抛光时间为30 s,再采用0.01 vol%溴甲醇腐蚀液进行湿化学腐蚀,腐蚀时间不同。

获得抛光衬底之后,对衬底样品进行湿化学处理,首先脱脂、除油污,一般使用加热的三氯乙烯(trichloroethylene)浸泡一定时间(30 min)或者利用丙酮和乙醇漂洗(rinse)。

再进行衬底腐蚀过程,国内外一般使用溴(0.05%~2%)甲醇溶液、HBr基溶液或者 I_2 基溶液腐蚀一定时间,去除表面一定厚度的碲锌镉材料。由于磨抛过程而形成的表面损伤层厚度不一,所以即使使用相同浓度的溶液,不同厂家的衬底腐蚀时间不一。腐蚀液种类以及浓度的选择至关重要,因为它会决定湿化学处理之后损伤层是否去除完全、是否形成富Te层等问题。根据前期实验,B组和C组样品使用的湿化学腐蚀液都为溴甲醇溶液,溴与甲醇的体积比分别为0.05%和0.01%。

最后漂洗、吹干。一般采用两次甲醇漂洗之后冲洗,去除残留的溴等物质;然后利用去离子水冲洗,去除残留的甲醇等有机物残留,之后用氮气吹干衬底。

表1 实验样品的化学抛光及湿化学腐蚀方法

Tab.1 The polishing and wet chemical etching methods of samples

组别	最终抛光方法	化学抛光液	湿化学腐蚀液	腐蚀液溴体积比/%	时间/s
A	化学抛光 CP	溴甲醇	未腐蚀	—	10(化学抛光)
A	化学抛光 CP	溴甲醇	未腐蚀	—	30(化学抛光)
A	化学抛光 CP	溴甲醇	未腐蚀	—	50(化学抛光)
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	100
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	80
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	60
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	40
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	20
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	5
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05	1
C	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.01	30
C	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.01	40
C	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.01	50
C	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.01	60

本文采用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 测量样品五个位置的方均根 (Root Mean Square, RMS) 粗糙度, 然后取平均值。采用反射高能电子衍射仪 (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED) 测量 CZT(211)B 衬底表面衍射图样, 反映衬底表面几个原子层的原子排列情况。采用高分辨 X 射线衍射仪测量分子束外延碲镉汞样品的双晶衍射半峰宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM), 测量样品均匀分布的 6 点位置, 取平均值。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 测量分子束外延碲镉汞样品的组分与厚度, 测量样品均匀分布的 99 个位置, 然后计算出平均值和标准偏差。

3 结果与讨论

CZT(211)B 衬底用作分子束外延 HgCdTe 材料, 其表面粗糙度直接影响其上 HgCdTe 外延材料的质量, 甚至直接影响分子束外延工艺的成败。一般要求分子束外延 HgCdTe 的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度低于 1 nm。通过前期的腐蚀实验^[6]发现, 经过化学抛光之后的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度一般都低于 1.0 nm, 所以我们选取采用不同的化学抛光时间的 CZT(211)B 衬底 (A 组样品) 3 片, 化学抛光时间分别为 10 s、30 s、50 s, 将衬底装入分子束外延腔室之后,

其 RHEED 衍射图样全部如图 1(a) 所示, RHEED 衍射图样中未见明显衍射点或者条纹, 反映衬底表面几个原子层为非晶状态, 可能为溴甲醇腐蚀衬底表面之后形成的富碲层或者表面形成氧化层。

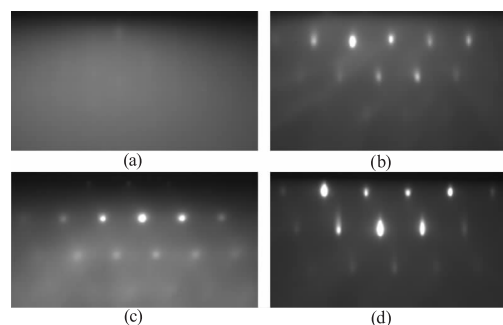


图1 未腐蚀以及 0.05 vol% 溴甲醇腐蚀后 B 组样品中 3 个 CZT(211)B 衬底表面 RHEED 衍射图样

Fig.1 The RHEED patterns of three CZT(211)B substrates from group B after unetch and etch by 0.05 vol% bromine methanol

其后, 选取采用不同的湿化学腐蚀时间的 CZT(211)B 衬底 (B 组样品) 7 片, 湿化学腐蚀时间从 100 s 至 1 s, 具体参数如表 1 所示。其中 CZT(211)B 衬底的不同腐蚀时间的表面 AFM 图如图 2 所示, AFM 测试范围为 500 nm × 500 nm。所有 7 个样品腐蚀之后的 AFM 图都与图 2 所示类似, 样品表面粗糙度在 2.0 ~ 3.0 nm, 都存在高密度的柱状物, 柱状物高度从 6 nm 至 25 nm, 随着腐蚀时间的增加, 柱状物高度增加。可能的原因是腐蚀采用小范围晃动

的腐蚀方法,导致样片内腐蚀不均匀,形成有些位置腐蚀快有些位置腐蚀慢,最终形成高密度的柱状物。

RHEED 衍射图样也能反映 CZT(211)B 衬底表面粗糙度的大小^[7],RHEED 衍射图样越接近圆点,说明样品表面粗糙度越大。RHEED 衍射图样越接近细条纹,说明样品表面粗糙度越小。如图 1(b)、(c)、(d)所示为 B 组样品中 3 个样品的 RHEED 衍射图样,所有 7 个样品腐蚀之后的 RHEED 衍射图样都与图 1(b)、(c)、(d)所示类似,都存在高亮度圆形衍射点,条纹较粗且存在亮点,说明样品表面粗糙度较大,不适宜于分子束外延 HgCdTe 材料。同时发现,即使湿化学腐蚀时间极短(1 s),样品表面粗糙度也大于 2.0 nm,通常存在高密度的柱状物,其 RHEED 衍射图样存在高亮度的圆点。

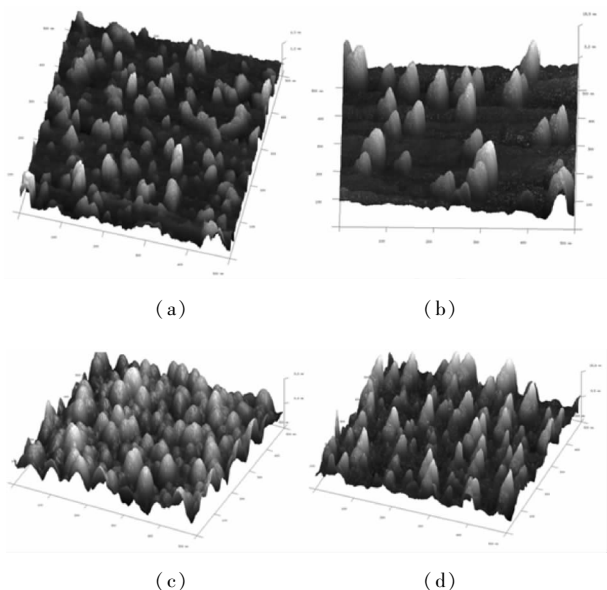


图 2 B 组样品中 4 个 0.05 vol% 溴甲醇不同腐蚀时间腐蚀后 CZT(211)B 衬底的表面 AFM 图

Fig. 2 The AFM image of four CZT(211)B substrates from group B after etch at different etching times by 0.05 vol% bromine methanol

最后,选取采用更低溴体积比的腐蚀液不同的湿化学腐蚀时间的 CZT(211)B 衬底(C 组样品)4 片,湿化学腐蚀时间从 30 s 至 60 s,具体参数如表 1 所示。AFM 测量 3 个样品的表面粗糙度都在 1.0 nm 左右。如图 3 所示为其中腐蚀时间为 30 s 的 CZT(211)B 衬底腐蚀前后的 AFM 图。如图 3(a)腐蚀前 AFM 图,表面粗糙度约为 0.6 nm,如图 3(b)为腐蚀后 AFM 图,表面粗糙度约为 1.1 nm,表面形貌均匀。采用更低溴体积比的溴甲醇溶液腐蚀 CZT

(211)B 衬底,腐蚀速率进一步降低,在腐蚀去除表面非晶层后,对衬底表面腐蚀较少,基本保持腐蚀前的衬底表面形貌。

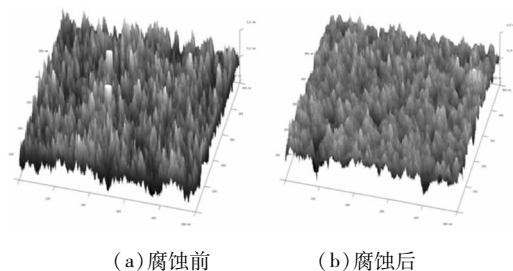


图 3 0.01 vol% 溴甲醇腐蚀 30 s 前和后 CZT(211)B 衬底表面 AFM 图

Fig. 3 The AFM image of CZT(211)B substrate before and after etch at 30 s by 0.01 vol% bromine methanol

如图 4 所示为 C 组样品中 4 个样品腐蚀后的表面 RHEED 衍射图样,如图 4 所示 4 个样品的 RHEED 衍射均呈现典型的 CZT(211)B 衬底的短条衍射图样,条纹细长清晰,不同腐蚀时间对衬底表面 RHEED 图样影响较小。表明在 0.01 vol% 溴甲醇溶液腐蚀 CZT(211)B 衬底表面状态(表面粗糙度及 RHEED 衍射图样)重复,同时反映样品表面粗糙度达到分子束外延 HgCdTe 材料的要求。

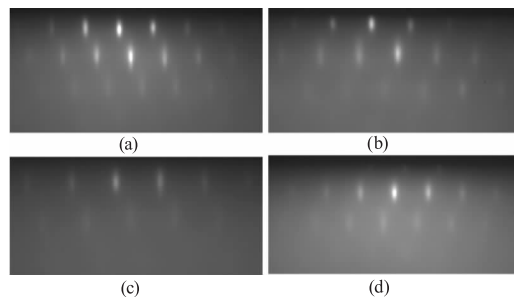


图 4 C 组样品中 4 个 0.01 vol% 溴甲醇腐蚀 CZT(211)B 衬底后表面 RHEED 衍射图样

Fig. 4 The RHEED patterns of four CZT(211)B substrates from group C after etch by 0.01 vol% bromine methanol

综上所述,化学抛光之后未使用溴甲醇腐蚀的 CZT(211)B 衬底虽然表面粗糙度较小(小于 1.0 nm),但表面 RHEED 衍射图样无任何衍射点或者条纹;采用 0.05 vol% 溴甲醇腐蚀的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度较大(2.0 ~ 3.0 nm),样品表面 AFM 图显示存在高密度的柱状物,同时样品表面 RHEED 衍射图样存在高亮度圆形衍射点或者条纹较粗且存在亮点;而采用 0.01 vol% 溴甲醇腐蚀的 CZT(211)

B衬底表面粗糙度较小($\sim 1.0\text{ nm}$),样品表面 AFM 图显示表面形貌均匀,同时样品表面 RHEED 衍射图样呈现典型的 CZT(211)B 衬底的短条衍射图样,条纹细长清晰。

根据此湿化学腐蚀的结果,采用 0.01 vol% 溴甲醇腐蚀 CZT(211)B 衬底 30 s,然后在其上分子束外延中波 HgCdTe 材料。分子束外延采用芬兰 DCA 公司的 P600 分子束外延系统,CZT(211)B 衬底为 $20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$,采用无钨钼托方式固定衬底。在未优化分子束外延工艺参数条件下获得中波 HgCdTe 材料,其中外延过程中 $\langle -111 \rangle$ 和 $\langle 01-1 \rangle$ 晶向 RHEED 衍射图样如图 5 所示,RHEED 衍射图样呈现典型的碲镉汞的长条纹衍射图样。

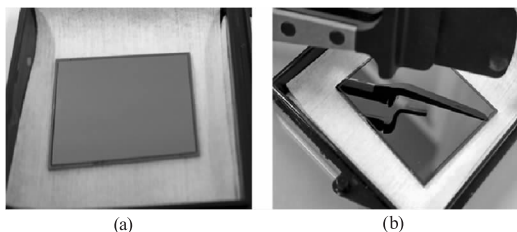


(a) $\langle -111 \rangle$ 晶向 (b) $\langle 01-1 \rangle$ 晶向

图 5 分子束外延 HgCdTe 材料过程中 $\langle -111 \rangle$ 和 $\langle 01-1 \rangle$ 晶向 RHEED 衍射图样

Fig. 5 The RHEED patterns of $\langle -111 \rangle$ and $\langle 01-1 \rangle$ during the MBE process of HgCdTe material

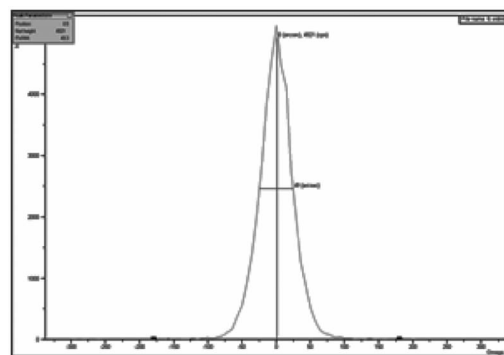
分子束外延 HgCdTe 材料的表面图如图 6 所示,HgCdTe 材料表面光亮呈镜面,表面宏观缺陷($\leq 10\text{ }\mu\text{m}$)密度在 10^4 cm^{-2} 量级。HgCdTe 材料的 XRD 和 FTIR 测试结果如图 7 所示,多点测试的 HgCdTe 材料的 FWHM 平均值为 $(49.1 \pm 5.9)\text{ arcsec}$;组分平均值为 0.3083 ± 0.0003 ,峰峰值为 0.0013 ,折算成截止波长为 $(4.84 \pm 0.008)\text{ }\mu\text{m}$,峰峰值为 $0.0038\text{ }\mu\text{m}$;HgCdTe 薄膜材料厚度平均值为 $(6.54 \pm 0.019)\text{ }\mu\text{m}$,峰峰值为 $0.074\text{ }\mu\text{m}$,折算分子束外延生长速率为 $1.3\text{ }\mu\text{m/h}$ 。



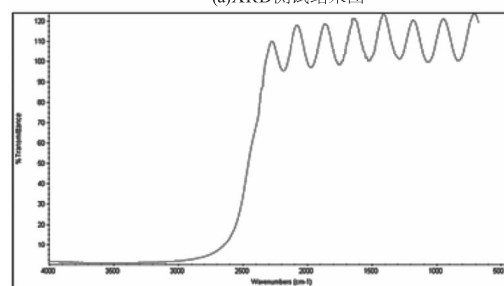
(a) (b)

图 6 CZT(211)B 衬底上分子束外延 HgCdTe 材料的表面图

Fig. 6 The images of HgCdTe material by MBE on CZT(211)B substrate



(a)XRD测试结果图



(b)FTIR测试结果图

图 7 CZT(211)B 衬底上 HgCdTe 材料的 XRD 和 FTIR 测试结果图

Fig. 7 The XRD and FTIR images of HgCdTe material by MBE on CZT(211)B substrate

4 结 论

本文研究了不同溴甲醇溶液腐蚀方法对 CZT(211)B 衬底表面粗糙度及 RHEED 衍射图样的影响。研究发现,采用 0.01 vol% 溴甲醇腐蚀的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度较小($\sim 1.0\text{ nm}$),样品表面 AFM 图显示表面形貌均匀,同时样品表面 RHEED 衍射图样呈现典型的 CZT(211)B 衬底的短条衍射图样,条纹细长清晰。采用更低溴体积比的溴甲醇溶液腐蚀 CZT(211)B 衬底,腐蚀速率进一步降低,在腐蚀去除表面非晶层后,对衬底表面腐蚀较少,基本保持腐蚀前的衬底表面形貌。说明采用较低浓度的溴甲醇溶液腐蚀可使粗糙度保持在 1 nm 左右的同时,形成“新鲜表面”(无氧化或富碲等层),且实验结果重复,这将有利于后期的碲镉汞分子束外延。同时在采用此腐蚀方法腐蚀的 CZT(211)B 衬底上分子束外延中波 HgCdTe 材料,在未经优化的工艺条件下,分子束外延生长的中波 HgCdTe 材料的表面光亮呈镜面,FWHM 值为 $(49.1 \pm 5.9)\text{ arcsec}$,组分值为 0.3083 ± 0.0003 ,厚度值为 $(6.54 \pm 0.019)\text{ }\mu\text{m}$ 。

参考文献:

[1] GONG Feng,ZHOU Liqing,et al. The status and develop-

- ment of substrates for HgCdTe epilayer[J]. *Laser & Infrared*, 2004, 34(5): 362–363. (in Chinese)
- 巩锋, 周立庆等. 优质碲镉汞单晶的生长及性能测试[J]. *激光与红外*, 2004, 34(5): 362–363.
- [2] WU Liangliang, HOU Xiaomin, et al. Analysis on the influence of CZT(211)B substrate on HgCdTe grown by MBE[J]. *Laser & Infrared*, 2015, 45(6): 650–655. (in Chinese)
- 吴亮亮, 侯晓敏, 等. CdZnTe(211)B衬底对MBE外延碲镉汞材料的影响分析[J]. *激光与红外*, 2015, 45(6): 650–655.
- [3] Triboulet, R. Tromson-Carli A. Substrate issues for the growth of mercury cadmium telluride[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1993, 22(8): 827–834.
- [4] ZHOU Liqing. The status and development of substrates for HgCdTe epilayer [J]. *Laser & Infrared*, 2005, 35(11): 808–811. (in Chinese)
- 周立庆. 碲镉汞外延用衬底材料的现状与发展[J]. *激光与红外*, 2005, 35(11): 808–811.
- [5] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [6] WU Liangliang, WANG Jingwei, et al. Analysis of influence of etching time on CZT(211)B substrate[J]. *Laser & Infrared*, 2018, 48(10): 78–83. (in Chinese)
- 吴亮亮, 王经纬, 等. 不同腐蚀时间对CZT(211)B衬底的影响分析[J]. *激光与红外*, 2018, 48(10): 78–83.
- [7] Dhanaraj, G. Springer handbook of crystal growth[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.