

УДК 621.315.592

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК CdZnTe С ДОСТИЖЕНИЕМ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A^2V^6 МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2024 г. А. А. Трофимов^{1, 2, *}, И. А. Денисов³, М. Б. Гришечкин³,
Д. О. Царегородцев¹, А. Е. Гончаров¹, К. А. Гладышева¹,
В. А. Малыгин¹, А. М. Косякова¹

¹Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Орион», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия

³Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия

*E-mail: aa-trofimov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Структурное совершенство эпитаксиального слоя HgCdTe с минимальным количеством протяженных структурных дефектов обеспечивается применением метода молекулярно-лучевой эпитаксии, а также ростом на согласованных по параметру кристаллической решетки подложках. Изготовленные в АО «НПО «Орион» подложки CdZnTe (211)В имеют разнотолщинность (TTV) менее 1.5 мкм и шероховатость поверхности $R_q = 0.45$ нм ($rms = 0.58$ нм).

Ключевые слова: фоточувствительный материал, длинноволновый ИК диапазон, CdZnTe, молекулярно-лучевая эпитаксия, химико-механическое полирование

DOI: 10.31857/S0367676524090225, EDN: OCLGFY

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие твердотельная фотоэлектроника стремительно развивается. Фактически она стала необходимым компонентом развития национальных экономик и их безопасности. Научными сообществами и правительствами передовых в техническом отношении стран фотоэлектроника включена в перечни базовых, высоких и критических технологий национального значения.

Фотоприемные устройства (ФПУ) длинноволнового ИК диапазона спектра (LWIR) детектируют объекты в условиях задымления, пыли, что связано с меньшим коэффициентом рассеяния на частицах атмосферы. Они могут работать при повышенной кадровой частоте за счет уменьшения времени накопления, что позволяет детектировать быстро движущиеся объекты. В LWIR-диапазоне возможна работа с объектами в условиях низко-контрастной фоноцелевой обстановки.

Преимущества мегапиксельных матриц неоспоримы, они позволяют осуществлять обработку

большого количества данных в широком поле зрения с высоким разрешением, что расширяет обзор наземного и воздушного пространства; улучшает вероятность обнаружения и распознавания целей на значительном расстоянии; захват и автосопровождение подвижных объектов; безопасное пилотирование в простых и сложных метеоусловиях, взлет и посадку (в том числе на неподготовленные площадки), повышает качество получаемого изображения систем различного назначения, поэтому создание мегапиксельных ФПУ ИК диапазона спектра является актуальной задачей.

В условиях развития технологий матричных или многорядных фотоприемных устройств материал теллурид кадмия-ртути (HgCdTe, КРТ) остается одним из лидеров среди полупроводниковых материалов. Благодаря фундаментальным свойствам КРТ — кристаллической структуре, прямой зонной диаграмме, незначительному изменению постоянной кристаллической решетки от состава тройного твердого раствора, большому коэффициенту оптического поглощения — обеспечиваются высокая

квантовая эффективность, высокая обнаружительная способность и чувствительность при производстве ФПУ ИК диапазона. Матричные ФПУ, созданные на основе КРТ, имеют параметры близкие к предельным фундаментальным характеристикам и могут функционировать в нескольких спектральных диапазонах прозрачности атмосферы. В настоящее время матричные ФПУ длинноволнового ИК диапазона на основе HgCdTe являются одними из востребованных фотоприемников в мире [1, 2].

В России разработка и опытное производство гетероэпитаксиальных структур КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) проводилась только на альтернативных подложках (Si, GaAs) [3–7]. Технология получения и обработки этих материалов хорошо отработана и обеспечивает высокое качество поверхности, удовлетворяющее требованиям метода МЛЭ, при относительно невысокой стоимости таких подложек, что позволяет снизить конечную стоимость приборов на основе слоев КРТ, выращенных на подложках Si и GaAs, а также способствует ускорению внедрения ФПУ КРТ в различные сферы применения. Однако, эти подложечные материалы имеют высокое рассогласование кристаллических решеток с КРТ (табл. 1) [8], химическую и температурную несогласованность, что обуславливает сложность и наукоемкость технологии эпитаксиального роста на таких подложках и затрудняет масштабирование производства.

МЛЭ имеет преимущество перед другими эпитаксиальными методами выращивания слоев КРТ благодаря в первую очередь низким температурам роста ($\sim 180^\circ\text{C}$), что предотвращает диффузию примесей из подложки и снижает фоновое легирование примесями [9]. Метод МЛЭ дает возможность получения многослойных объектов, что в свою очередь позволяет создавать гетероэпитаксиальные слои КРТ для многоцветных ИК ФПУ. При помощи метода МЛЭ получают структуры с эпитаксиальными слоями точно до единиц ангстрем с заданным химическим составом и концентрацией примесей в пределах долей процента мольного состава, а также с хорошей морфологией и плоскостностью поверхности, максимально пригодной для дальнейших технологических операций.

Использование согласованных, изотипных подложек для эпитаксиального выращивания HgCdTe методом МЛЭ позволит снизить плотность дислокаций в слое КРТ до 10^{-4} см^{-2} , обеспечить высокое структурное совершенство эпитаксиальных слоев, а также однородность фотоэлектрических характеристик по площади матрицы (менее 0,5 % дефектных элементов). Таким изотипным подложечным материалом для КРТ является теллурид кадмия-цинка (CdZnTe, КЦТ) с мольной долей ZnTe = $3 \div 5\%$. Получение минимальной высоты шероховатости поверхности подложки КЦТ представляет собой трудную научно-технологическую задачу ввиду малой твердости этого материала (по шкале Мооса 3.0–3.5 балла) и высокой хрупкости, что снижает процент выхода годных при обработке особенно для подложек увеличенной площади. Технология подготовки подложек CdZnTe с достижением среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности $rms \leq 1\text{ нм}$, что при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров соответствует результатам мирового уровня [10], в открытой зарубежной научно-технической литературе практически не представлена.

В АО «НПО «Орион» проведены работы по разработке технологии и освоению производства подложек CdZnTe диаметром 50.8 мм, предназначенных для выращивания эпитаксиальных слоев HgCdTe [11, 12]. Подложки изготовлены из слитков, выращенных методом Бриджмена в АО «Гиредмет» [13, 14].

Для шлифования/полирования подложек использовалась установка PM5 Logitech (Великобритания) с применением стандартной оснастки: джиг РР6 и стеклянный диск-носитель диаметром 112 мм. В ходе обработки подложки подвергались одностороннему шлифованию свободным абразивом на стеклянной шлифовальной плите с использованием абразивной суспензии на основе мелкодисперсного Al_2O_3 с зерном абразива 3 мкм, разведенного в деионизированной воде. Шлифование – необходимая операция, предназначенная для удаления нарушенного слоя образцов (около 40–50 мкм) после резки слитка КЦТ на пластины и первичной постобработки, которая, как правило, производится более крупнозернистыми абразивами. Плоскостность и разнотолщинность оценивались

Таблица 1. Рассогласование материалов CdHgTe и возможных подложек для его выращивания

	Рассогласование кристаллической решетки с $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2, T = 300\text{K}$)	Температурное рассогласование с $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2, T = 300\text{K}$)
$\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($y = 0.04$)	<0.1 %	3.53 %
GaAs	13.6 %	27.04 %
Si	19.47 %	51.85 %

на бесконтактном измерителе толщины NCG-2 Logitech (Великобритания).

После шлифования проводился процесс предфинишного полирования образцов КЦТ различными типами суспензий. Применялась суспензия Chemlox Logitech (Великобритания) на основе гипохлорита натрия и субмикронного Al_2O_3 . Также в рамках импортозамещения применялась полировальная суспензия отечественного производства DPM 0.1–0.5 на основе мелкодисперсного поликристаллического алмаза детонационного синтеза, изготовленного единственным в России производителем детонационных алмазных порошков микронных и субмикронных размеров (АО «ГосНИИ-Имаш») в реакторах собственной разработки [15] по отработанной технологии, позволяющей получать воспроизводимое качество детонационного алмаза [16, 17]. Материал имеет поликристаллическую структуру, каждая частица состоит из большого количества наноразмерных монокристаллических блоков с высокой плотностью дислокаций и обладает множеством режущих кромок. В процессе применения при разрушении частиц режущие кромки воспроизводятся, что обеспечивает сочетание высокой абразивной способности и чистоты обрабатываемой поверхности. Данный абразивный материал предназначен для применения в высокопрецизионных процессах полирования, характеризуется высокой производительностью по съему материала, высоким качеством поверхности и стабильностью процесса. Одним из типичных применений является полирование полупроводниковых материалов различной твердости [18, 19].

Шероховатость поверхности образцов КЦТ в ходе отработки режимов и исследования

возможностей различных типов предфинишных полировальных суспензий измерялась на атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus (Россия). Согласно результатам измерений, на длине 26 мкм средняя арифметическая шероховатость поверхности составила $R_a = 1.55$ нм, а среднеквадратическая – $rms = 1.93$ нм (см. рис. 1).

Предфинишное полирование предназначено для удаления нарушенного слоя, образовавшегося после шлифования, а также для подготовки образца к финишному полированию с применением химических полирующих травителей.

Химико-механическое полирование является важным неотъемлемым звеном в системе современных нанотехнологий. Целью финишного полирования является получение зеркально гладкой поверхности обрабатываемого материала с субнаповерхностным рельефом и высокосовершенной на наноуровне приповерхностной структурой, которая пригодна для дальнейших эпитаксиальных процессов.

Финишное полирование пластин КЦТ осуществлялось химико-механическим методом с применением полировальной ткани Chemcloth Logitech (Великобритания) и химического полирующего травителя следующего состава – $\text{Br} : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$, где концентрация брома составляет 0.1%. Определение технологических условий процесса таких как нагрузка на обрабатываемый образец скорость вращения полировальной плиты, тип полировальной ткани, время обработки, концентрация окислителя в составе химического полирующего травителя и, собственно, сам состав и дозировка его подачи – является комплексной научно-технологической задачей,

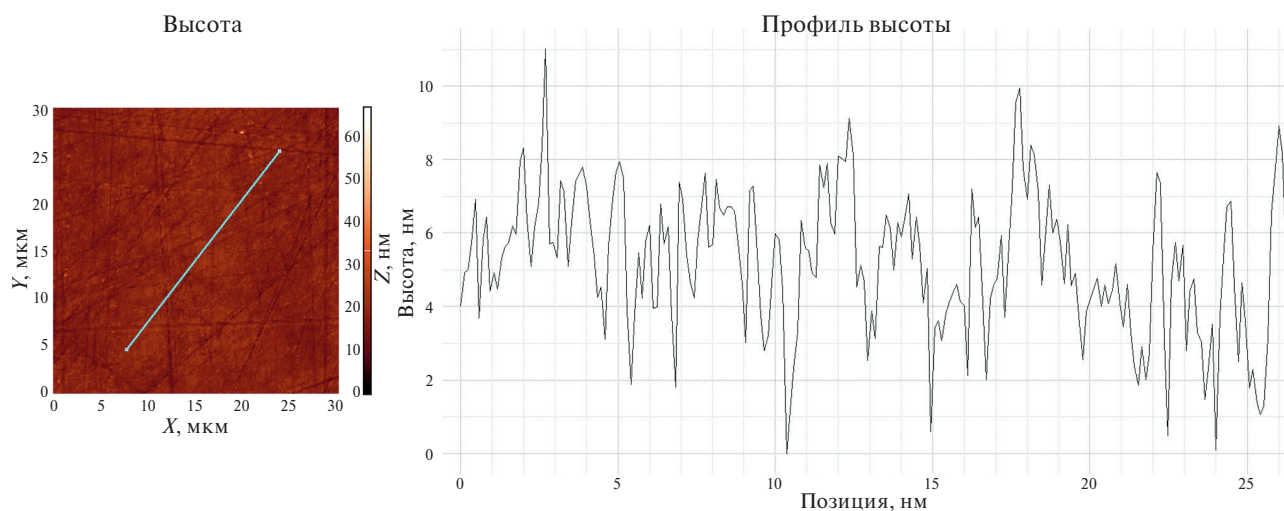


Рис. 1. Измерение шероховатости поверхности участка 30×30 мкм² образца CdZnTe после предфинишного полирования. На длине 26 мкм² $R_a = 1.55$ нм, $rms = 1.93$ нм.

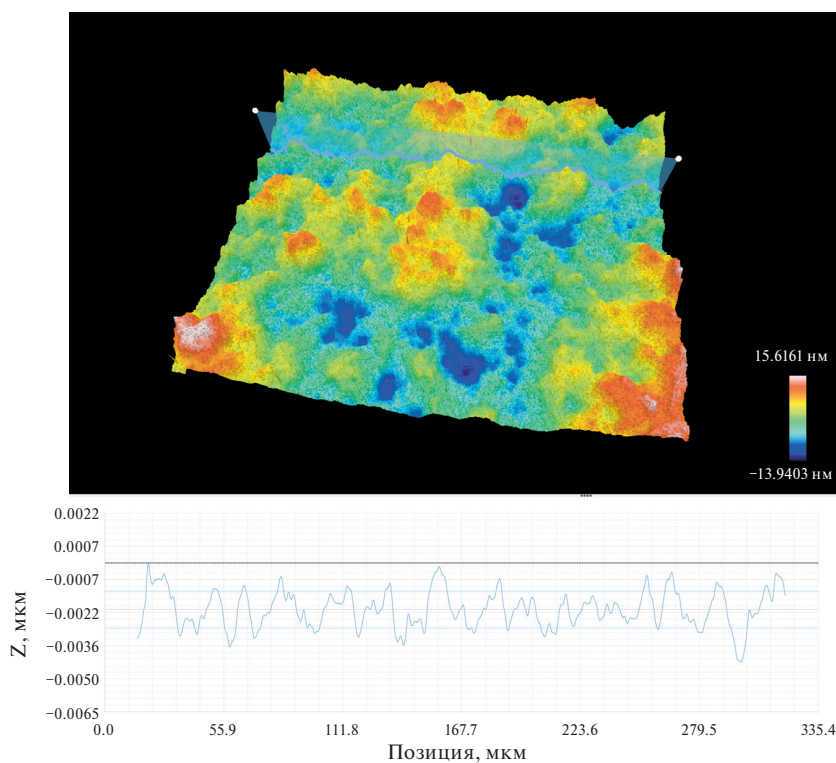


Рис. 2. Оценка морфологии и шероховатости поверхности участка размером $337 \times 282 \text{ мкм}^2$ образца CdZnTe после финишного химико-механического полирования. На длине 330 мкм^2 $R_a = 0.69 \text{ нм}$, $rms = 0.80 \text{ нм}$.

призванной обеспечить равномерный подвод химического полирующего травителя ко всей поверхности обрабатываемого образца, а также равномерный отвод продуктов химической реакции и, по возможности, уравнивание скоростей химического травления и механического воздействия на образец полировального полотна, что

имеет критическое значение с увеличением размеров подложки.

После химико-механического полирования морфология и шероховатость поверхности пластин КЦТ предварительно оценивалась на оптическом профилометре Sensofar S Neox (Испания) (см. рис. 2) и окончательно измерялась на

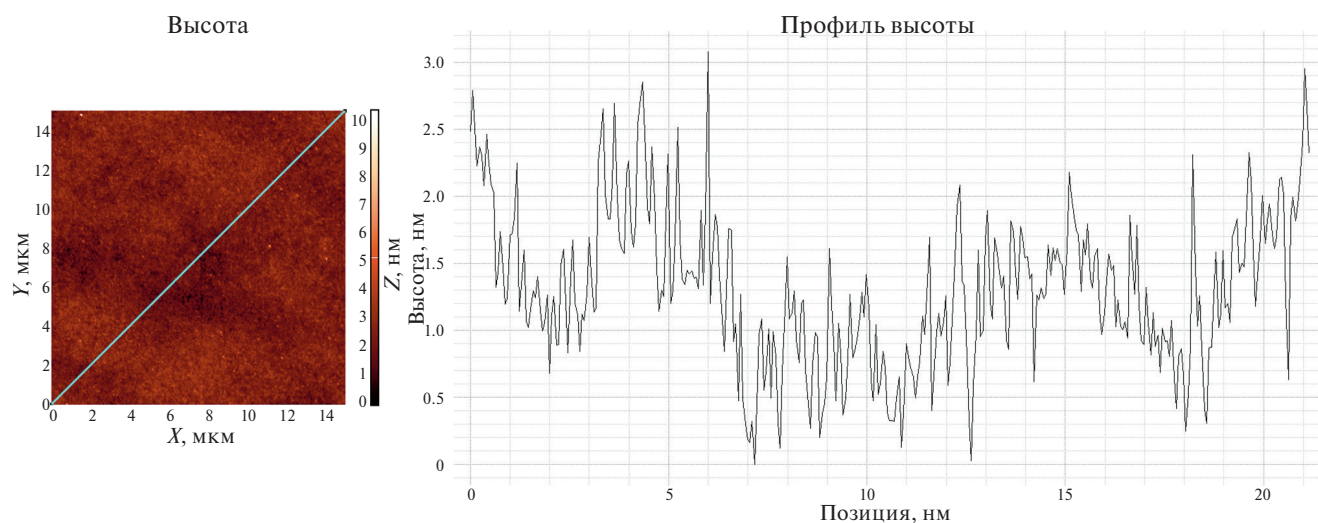


Рис. 3. Измерение шероховатости поверхности участка $15 \times 15 \text{ мкм}^2$ образца CdZnTe после финишного химико-механического полирования. На длине 21 мкм $R_a = 0.45 \text{ нм}$, $rms = 0.58 \text{ нм}$.

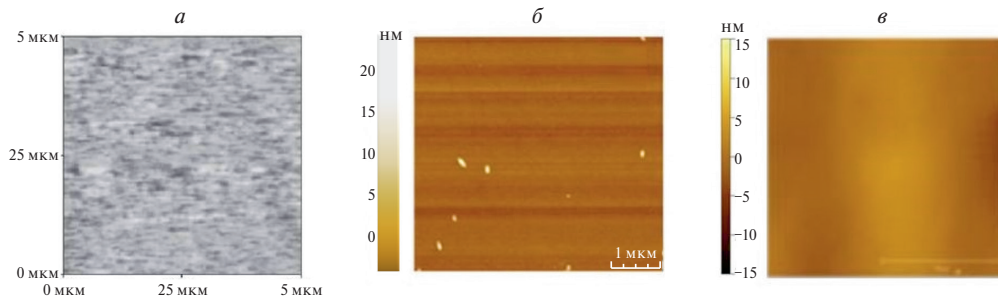


Рис. 4. Результаты подготовки коммерчески доступных подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В для выращивания HgCdTe методом МЛЭ: подложка размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$, изображение атомно-силового микроскопа участка $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, $rms = 0.44 \text{ нм}$ (а); подложка размером $25 \times 25 \text{ мм}^2$ (Nippon, Япония), изображение атомно-силового микроскопа участка $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, $rms = 0.3 \text{ нм}$ (в центре участка), $rms = 0.95 \text{ нм}$ (с учетом преципитатов Те) (б); подложка размером $15 \times 15 \text{ мм}^2$ (Nippon, Япония), изображение атомно-силового микроскопа участка $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, $rms = 1.0 \text{ нм}$ (в).

атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus (Россия) (см. рис. 3).

В настоящее время показатели качества подготовки поверхности подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В и диаметром 50.8 мм в АО «НПО «Орион» характеризуются следующими значениями: разнотолщинность (TTV) составляет $\leq 1.5 \text{ мкм}$; шероховатость поверхности, измеренная методом атомно-силовой микроскопии, составляет на длине 21 мкм $R_a = 0.45 \text{ нм}$ ($rms = 0.58 \text{ нм}$). Плотность дислокаций в подложках определяется структурным совершенством слитков КЦТ, из которых они изготавливаются, и составляет величину менее 104 см^{-2} .

Показатели качества коммерчески доступных подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В для выращивания HgCdTe методом МЛЭ ведущих мировых производителей [20–22] представлены на рис. 4. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности rms находится в пределах 0.44–0.95 нм на измеренных методом атомно-силовой микроскопии участках $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ представленных подложек CdZnTe размерами до $25 \times 25 \text{ мм}^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достижение требований к структурному совершенству фоточувствительных эпитаксиальных слоев КРТ и близких к предельным фотоэлектрических характеристик LWIR ФПУ на их основе возможно при использовании технологии МЛЭ с использованием согласованных по периоду кристаллической решетки подложек КЦТ. В АО «НПО «Орион» разработана технология и организовано производство подложки КЦТ для МЛЭ КРТ диаметром 50.8 мм с кристаллографической ориентацией поверхности (211)В, $TTV \leq 1.5 \text{ мкм}$; с шероховатостью поверхности $R_a = 0.45 \text{ нм}$ ($rms = 0.58 \text{ нм}$)

на базовой длине 21 мкм. Плотность дислокаций в подложках составляет величину менее 104 см^{-2} . Отличительной особенностью разработанной технологии является использование полировальных суспензий на основе детонационных алмазов отечественного производства. Достигнутые показатели качества подготовки поверхности подложек CdZnTe находятся на уровне мировых аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogalski A. Infrared detectors. CRC Press, 2019. 898 p.
2. Бурлаков И.Д., Болтарь К.О., Кузнецов С.А. и др. // В кн.: Материалы XXVI Междунар. научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. (Москва, 2022). 475 с.
3. Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2001. Т. 35. № 9. С. 1092. // Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Varavin V.S. et al. // Semiconductors. 2001. V. 35. No. 9. P. 1092.
4. Якушев М.В., Брунев Д.В., Варавин В.С. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2011. Т. 45. № 3. С. 396; Yakushev M.V., Brunev D.V., Varavin V.S. et al. // Semiconductors. 2011. V. 45. No. 3. P. 396.
5. Якушев М.В. Гетероэпитаксия ZnTe, CdTe и твердых растворов CdHgTe на подложках GaAs и Si. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 2011. 251 с.
6. Базовкин В.М., Варавин В.С., Васильев В.В. и др. // УПФ. 2018. Т. 6. № 6. С. 501.
7. Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Варавин В.С. и др. // Тезисы докл. XXVI Междунар. научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. (Москва, 2022). С. 66.
8. Capper P. Mercury Cadmium Telluride. Growth, properties and applications. Wiley, 2011. 600 p.

9. De Lyon T.J., Rajavel R.D., Roth J.A. et al. // In: Handbook of infrared detection technologies. Ch. 9. Elsevier Science, 2002. P. 309.
10. Павлюк М.Д. Детекторные кристаллы на основе CdTe и CdZnTe для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов. Дисс. ... канд. физ.-мат наук. Москва: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2020. 153 с.
11. Трофимов А.А., Денисов И.А., Смирнова Н.А. и др. // УПФ. 2022. Т. 10. № 3. С. 289.
12. Трофимов А.А., Денисов И.А., Гришечкин М.Б. и др. // Тезисы докладов ФОТОНИКА 2023. (Новосибирск, 2023). С. 24.
13. Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Силина А.А. и др. // Прикл. физ. 2014. № 5. С. 72.
14. Grishechkin M.B., Denisov I.A., Silina A.A. et al. // Non-Ferrous Metals. 2016. No. 2. P. 23.
15. Кузнецов И.А., Ларюшина Н.Н., Смирнов А.С. и др. Устройство для синтеза сверхтвердых материалов. Патент РФ № 2671731. 2017.
16. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 1999. 595 с.
17. ТУ 321212-001-07512007-2019 Микropорошок алмазный поликристаллический детонационный. АО «ГосНИИмаш».
18. Трофимов А.А., Ухабин О.А., Смирнов А.С. и др. // УПФ. 2022. Т. 10. № 5. С. 459.
19. Мирофьянченко Е.В., Мирофьянченко А.Е., Попов В.С. // Прикл. физ. 2020. № 2. С. 46.
20. Moravec P., Höschl P., Franc J. et al. // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. No. 6. P. 1206.
21. Lauten O. Comparative study of CdZnTe substrates prepared by different methods. Master of science in physics and mathematics thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2017.
22. Kakkireni S. Chemical polishing of cadmium zinc telluride (CdZnTe) and cadmium telluride (CdTe) for molecular beam epitaxy (MBE) applications. Master of science in mechanical engineering thesis. Washington State University, 2017.

Chemical polishing of CdZnTe substrates with achievement of surface morphology for synthesis of A²B⁶ solid solutions by molecular beam epitaxy

A. A. Trofimov^{1, 2, *}, I. A. Denisov³, M. B. Grishechkin³, D. O. Tsaregorodcev¹,
A. E. Goncharov¹, K. A. Gladysheva¹, V. A. Malygin¹, A. M. Kosyakova¹

¹Orion R&P Association JSC, Moscow, 111538, Russia

²MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454, Russia

Giredmet JSC, Moscow, 119017, Russia

*e-mail: aa-trofimov@yandex.ru

The structural perfection of the HgCdTe epitaxial layer with a minimum number of extended structural defects is ensured using the molecular beam epitaxy method, as well as growth on substrates matched to the crystal lattice parameter. CdZnTe (211)B substrates manufactured at Orion R&P Association JSC have a thickness variation (TTV) of less than 1.5 μm and a surface roughness of $R_a = 0.45$ nm ($rms = 0.58$ nm).

Keywords: photosensitive material, long-wave IR range, CdZnTe, molecular beam epitaxy, chemical-mechanical polishing