

Observation of Etch Hills of ZnGeP₂ Crystals

Ting Xu, Shi-fu Zhu, Bei-jun Zhao, Bao-jun Chen, Zhi-yu He, Jiang Cheng, Qiang Fan

Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Email: sfzhu@scu.edu.cn

Abstract: Iodine was saturated with the mixture of CH₃COOH, HF and HNO₃ with the volume ratio of 1:2:2 to dissolve into an etching solution. Then the ZnGeP₂ wafers were etched in the etching solution for 20 min with ice-water bath and vibration by ultrasonic. The etch hills were clearly observed in Scanning Electron Microscope (SEM). The etch hills with certain degree of symmetry have certain height and size. The formation of the etch hills is theoretically analyzed. Results of the research have certain reference value on orientation, device-processing and improvement of growth technique for ZnGeP₂ single crystals.

Keywords: ZnGeP₂ crystal; etch hill; SEM

ZnGeP₂ 晶体腐蚀丘观察研究

徐 婷, 朱世富, 赵北君, 陈宝军, 何知宇, 程 江, 范 强

四川大学材料科学系, 成都, 中国, 610064

Email: sfzhu@scu.edu.cn

摘 要: 将 I₂ 溶于体积比为 1: 2: 2 的 CH₃COOH, HF, HNO₃ 混合物中所形成的饱和溶液作为腐蚀剂, 在冰水浴中对晶体进行超声振荡腐蚀 20min, 用扫描电镜观察研究了 ZnGeP₂ 晶体的腐蚀丘形貌。腐蚀丘具有一定高度和大小, 形状规则且具有对称性。初步探讨分析了腐蚀丘的形成机理。研究结果对于晶体定向、器件加工, 改进单晶生长工艺等具有一定的参考价值。

关键词: ZnGeP₂ 晶体; 腐蚀丘; SEM

1 引言

磷锗锌晶体 (ZnGeP₂) 是一种黄铜矿结构的半导体晶体, 具有较高的非线性系数 ($d_{14}=75\text{pm/V}$) 和良好的热导率 ($0.35\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$), 损伤阈值高, 并且能够在 $0.74\sim 12\mu\text{m}$ 透光波段范围内实现相位匹配, 作为光参量振荡、光参量放大、二次谐波、四次谐波等的介质材料, 在中红外波段的频率转换方面具有广阔的应用前景^[1-3]。由于其优异的性能, ZnGeP₂ 晶体已成为国内外许多科研机构研究的热点之一, 俄罗斯和美国分别以垂直布里奇曼法和水平梯度冷凝法成功制备出较大尺寸的 ZnGeP₂ 单晶体^[4,5]。但是, 要得到质量优良, 无裂纹, 缺陷密度低的 ZnGeP₂ 晶体依然存在较大困难, 离实际应用仍然有很大的距离。

腐蚀技术是一种常用的表征材料宏观、微观缺陷的方法之一, 同时也是单晶形态研究的重要手段。可以通过观察晶体腐蚀形貌来研究其生长规律, 从而可

以为籽晶方向的选择、生长速率的调节以及后期晶体定向加工等提供依据。S. DHAR, B.R. NAG 等曾经进行过 ZnGeP₂ 晶体部分晶面腐蚀形貌的观察^[6], 但是所观察到的蚀坑形貌不够清晰而且不够全面。本文通过改进腐蚀剂配方与腐蚀条件, 观察到 ZnGeP₂ 晶体的腐蚀丘, 并对其形貌进行了探索研究。

2 实验

2.1 腐蚀过程

实验采用的样品来自无籽晶垂直布里奇曼法生长的 ZnGeP₂ 单晶体, 4 个样品分别具有一个 (204)、(312)、(110) 和 (112) 晶面。每个样品的晶面都采用金相砂纸研磨和 Al₂O₃ 粉末抛光处理后, 表面粗糙度均小于 $0.1\mu\text{m}$ 。腐蚀剂为 I₂ 溶于体积比为 1: 2: 2 的 CH₃COOH, HF, HNO₃ 混合饱和溶液^[7]。

先将样品在室温下浸入 1: 1 的 HCl+HNO₃ 中进行化学抛光以消除晶体表面的划痕, 然后用去离子水洗净之后再浸入该腐蚀剂中, 腐蚀过程在冰水浴 (0℃) 中

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50672061, No. 50732005) 和 863 计划项目 (No. 2007AA03Z443)。

进行且伴随超声振荡。腐蚀20min后取出，用去离子水冲洗洁净，干燥后采用 SEM 观察其腐蚀形貌。

2.2 形貌观察

在 SEM 观察过程中，发现每个样品表面都呈现出腐蚀丘和腐蚀坑。其中腐蚀丘形状规则且对称性好，大小在 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 范围，密度较小，主要分布于晶体边缘，形状多呈六边形，也有一些为平行四边形和三角形。腐蚀坑出现在晶体样品表面大部分区域，其尺寸约 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，密度较大，形状较不规则。图 1 和图 2 分别为 ZnGeP_2 晶体(204)和(312)晶面腐蚀丘的 SEM 图像，图 3 和图 4 分别为(110)和(112)晶面腐蚀丘和腐蚀坑 SEM 图像。可以看出，图 1、图 3、图 4 中的腐蚀丘平台具有一定高度，其侧面为一些台阶面，台阶面与台阶面、台阶面与平面之间的界限可以清晰分辨。图 2 中的腐蚀丘与其它几个样品相比较，高度较低且无明显台阶。

3 讨论

由于晶体存在各向异性，腐蚀液对晶体各个方向的腐蚀速度存在差异，当腐蚀速度较快时，差异不明显。实验表明，若以 HF ， HNO_3 和 I_2 的混合液作为腐蚀剂， CH_3COOH 为稀释剂，以冰水浴降低反应温度，则腐蚀速度的各向异性表现得较为显著。位错露头点由于其 Gibbs 自由能较高得以优先腐蚀，因而形成腐蚀坑。而在晶体的边缘或者划痕处，由于表面悬键密度较大，使得该区域能量更高一些，更容易腐蚀，多个方向的固-液界面在推进过程中相遇则形成规则的腐蚀丘。

由于晶体边缘形状不规则和划痕方向、深度具有随机性，因此腐蚀丘常以不同形状、不同尺寸出现。进一步地观察表明，若在腐蚀过程中固-液界面受到两个及以上非平行且原子密度较大面的阻挡，最终形成的腐蚀丘侧面易成为台阶面，这种腐蚀丘一般具有较大的高度；若腐蚀过程中固-液界面主要受到一个垂直

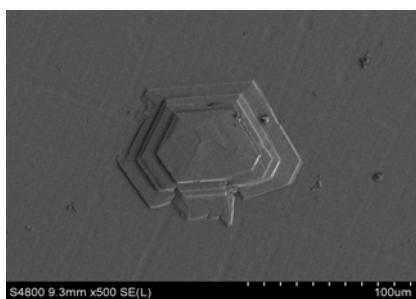


Figure 1. SEM photograph of etch hills on the (204) face of ZnGeP_2 crystal
图 1. ZnGeP_2 晶体(204)晶面腐蚀丘的 SEM 图像

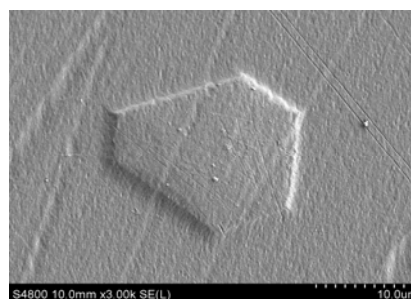


Figure 2. SEM photograph of etch hills on the (312) face of ZnGeP_2 crystal
图 2. ZnGeP_2 晶体(312)晶面腐蚀丘的 SEM 图像

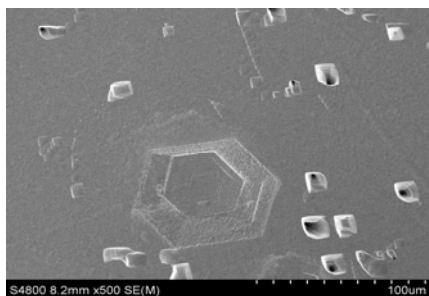


Figure 3. SEM photograph of etch hills on the (110) face of ZnGeP_2 crystal
图 3. ZnGeP_2 晶体(110)晶面腐蚀丘的 SEM 图像

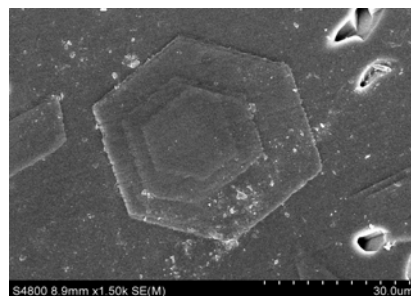


Figure 4. SEM photograph of etch hills on the (112) face of ZnGeP_2 crystal
图 4. ZnGeP_2 晶体(112)晶面腐蚀丘的 SEM 图像

方向晶面的阻挡,则会形成各个侧面垂直晶面的腐蚀丘,这种类型的腐蚀丘一般具有较小的高度。

由于晶体的腐蚀是生长的逆过程,因此研究腐蚀丘的形态对于了解晶核的形成、发育及生长过程具有一定参考价值。同时,对 ZnGeP_2 单晶的腐蚀形貌特别是腐蚀丘的观察研究,还可以用于晶体定向,对于晶体器件加工具有一定的参考价值。

4 结论

将 I_2 溶于 CH_3OOH , HF 和 HNO_3 混合液中所形成的饱和溶液作为腐蚀剂,在冰水浴中对 ZnGeP_2 晶体的(204)、(312)、(110)和(112)面进行腐蚀。扫描电镜下观察到,各个晶面上都出现了腐蚀丘和腐蚀坑,其中腐蚀丘具有一定高度和大小,形状规则且对称性好,不同晶面上的腐蚀丘形貌略有差异。探讨分析了 ZnGeP_2 晶体腐蚀丘的形成机理,初步认为腐蚀丘是由于固液界面在腐蚀过程中受到原子密度较大晶面的阻挡而形成。研究结果对于晶体定向,器件加工以及采用籽晶定向法生长 ZnGeP_2 单晶工艺具有一定的参考价值。

References (参考文献)

- [1] G.A. Verozubova, A.O. Okunev, A.I. Gribenyukov, et al. Growth and defect structure of ZnGeP_2 crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312: 1122-1126.
- [2] Meng Wang, Chun-Hui Yang, Zuo-Tao Lei, et al. Intermediates and transport phenomena in two-temperature synthesis of ZnGeP_2 [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2010, 45(1): 25-30.
- [3] S. Haidar, K. Miyamoto, H. Ito. Generation of tunable mid-IR (5.5-9.3 μm) from a 2- μm Pumped ZnGeP_2 optical parametric oscillator [J]. *Optics Communications*, 2004, 241: 173-178.
- [4] G.A. Verozubova, A.I. Gribenyukov. Growth of ZnGeP_2 crystals from melt [J]. *Crystallography Reports*, 2008, 53(1): 158-163.
- [5] Kevin T. Zawilski, Peter G. Schunemann, Scott D. Setzler, et al. Large aperture single crystal ZnGeP_2 for high-energy applications [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 1891-1896.
- [6] S. Dhar, B.R. Nag. Etching Solutions for the Determination of the Crystallographic Axes of ZnGeP_2 [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1978, 43: 120-122.
- [7] ZHANG Yu, ZHAO Bei-jun, ZHU Shi-fu, et al. Study on Etching of ZnGeP_2 Single Crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(2): 304-307.
张羽, 赵北君, 朱世富等. 磷锗锌单晶体的腐蚀研究 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 304-307.