

文章编号: 1001-9014(2004)06-0405-03

用熔体外延法生长的截止波长 10 μm 以上的 InAsSb 单晶

高玉竹¹, 龚秀英¹, 方维政², 徐非凡², 吴俊², 戴宁²

(1. 同济大学电子与信息工程学院, 上海 200092; 2. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要: 用熔体外延法, 在液相外延系统中, 在 InAs 衬底上成功地生长出了截止波长为 11 μm 的 InAsSb 单晶。虽然使用液相外延设备, 但熔体外延具有不同于液相外延等常规晶体生长方法的创新生长工艺。红外傅里叶光谱测量证明 InAsSb 材料的截止波长超过 10 μm 。X 射线衍射光谱揭示 InAsSb 外延层具有相当完美的晶体取向结构, 且与 InAs 衬底取向一致, 均为 (100) 方向。霍尔测量结果给出 295K 下, InAsSb 的电子迁移率为 $4.75 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度为 $3.61 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 77K 下电子迁移率为 $2.86 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度为 $1.50 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。数据显示这种材料具有研制新型探测器的良好前景。

关键词: 长波红外材料, InAsSb, 单晶, 熔体外延

中图分类号: O612.5 **文献标识码:** A

InAsSb SINGLE CRYSTALS WITH CUTOFF WAVELENGTH LONGER THAN 10 μm GROWN BY MELT EPITAXY

GAO Yu-Zhu¹, GONG Xiu-Ying¹, FANG Wei-Zheng², XU Fei-Fan², WU Jun², DAI Ning²

(1. College of Electronics and Information Engineering Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The InAsSb single crystals with a cutoff wavelength of 11 μm were successfully grown on InAs substrates by melt epitaxy. Melt epitaxy differs from the normal crystal growth method such as liquid phase epitaxy (LPE), molecular beam epitaxy (MBE) and metalorganic vapor deposition (MOCVD). Infrared Fourier spectrum measurement confirms that the cutoff wavelength of InAsSb materials is longer than 10 μm . X-ray diffraction spectrum reveals that InAsSb epilayers have fairly perfect crystal orientation structure, and have the same crystal orientation as that for the InAs substrates, i. e., $\langle 100 \rangle$ orientation. Hall measurements show that the electron mobility is $4.75 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ and the carrier density is $3.61 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ at 295K, and the electron mobility is $2.86 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ and the carrier density is $1.50 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ at 77K. The results show that the material has a potential application for fabricating the photodetectors.

Key words: long wavelength IR material; InAsSb; single crystal; melt epitaxy

引言

8~12 μm 波长范围是红外大气窗口, 工作在这一波段的红外探测器在红外制导、红外遥感、监测、及资源探测等方面都有着广阔的应用前景。因此, 生长该波段的红外材料, 研制红外探测器在民用及军用上都有重要的意义。目前, 在 8~12 μm 波段主要使用 II-VI 族的 HgCdTe 探测器。但是, 由于相图上

碲镉汞的固、液两相线过于分离, 碲和汞之间的化学键太弱, 导致碲镉汞晶体存在着结构完整性差、合金组分不均匀等缺点。

近年来, III-V 族 Sb-化物材料及其光电器件的研究在国际上兴起, 并已在 3~5 μm 和 8~12 μm 波段取得了很大进展。其中, 在 8~12 μm 波段, 国外的一些研究小组生长并研究了 InAsSb^[1,2]、InSb-Bi^[3]、及 InTlSb^[4] 等 III-V 族长波红外材料, 发现

收稿日期: 2003-11-12, 修回日期: 2004-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60376002)

作者简介: 高玉竹 (1976-), 女, 北京人, 2002 年在日本获得工学博士学位, 主要从事 III-V 族红外薄膜材料的研究。

Received date: 2003-11-12, revised date: 2004-05-20

InAsSb 三元合金在常规 III—V 族化合物中具有最小禁带宽度(0.1eV),其室温截止波长能达到 8 ~ 12 μm ^[1]. 因此,InAsSb 材料的生长和特性研究及其研制长波长光电器件的前景在国际上引起了极大的兴趣.

但是,由于没有与外延层晶格匹配的合适的衬底材料,用常规的生长技术很难生长出波长 8 ~ 12 μm 的 InAsSb 材料. 近年来,国外用金属有机化学气相淀积及分子束外延技术生长出了截止波长 8 ~ 12 μm 的 InAsSb 外延层,厚度约为 2 ~ 4 μm ^[2,5]. 由于这些外延层的厚度较薄,外延层与衬底间的晶格失配度较大,失配位错高达 $10^7 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$,因而用这些外延材料制作实用的光伏型探测器是相当困难的. 目前为止,未见有国内生长出波长 8 ~ 12 μm InAsSb 材料的报道.

本文报道了用我们首创的熔体外延(melt epitaxy, ME)方法生长出了截止波长超过 10 μm 的 InAsSb 单晶. 熔体外延法已获国际承认^[6-10]. 295K 下,InAsSb 样品的电子迁移率为 $4.75 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 截流子浓度为 $3.61 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 77K 下,电子迁移率为 $2.86 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 截流子浓度为 $1.50 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 显示了研制光电探测器的良好前景. 该材料可直接用于制作光导型探测器,或光伏型(形成 p-n 结后)InAsSb 探测器,也可用作同质衬底.

1 实验

我们在带有高纯石墨舟的标准水平液相外延系统中,在氢气氛中生长 InAsSb 样品. InAsSb 溶液的原料是 99.999 99% 的 Sb、In 及非掺杂的 InAs 多晶.

首先,将 InAs 衬底及原料放入石墨舟中,使原料熔化,配成生长溶液. 然后使炉温缓缓下降至 610 $^{\circ}\text{C}$,使溶液与衬底接触,并立即将多余的溶液从

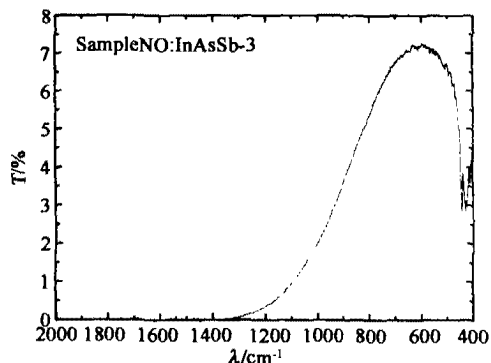


图 1 InAsSb 外延层的室温透过光谱

Fig. 1 The room temperature transmittance spectra of InAsSb epilayers

衬底上推走. 但此时需在衬底的表面残留一层溶液. 最后,将衬底推到液槽尾部的压块下,使这层残留的溶液在压块下结晶,生成外延层^[8]. 外延层的厚度取决于衬底的厚度与舟的衬底槽的深度之差. 从生长后的样品上在(110)方向解理下一小条,放入适当的染色剂中,以显示外延层与衬底间的交界线. 然后在光学显微镜下观察剖面,并测量外延层的厚度. 通常,外延层的厚度在 100 μm 以上^[7].

外延层的位错密度是采用一种酸性腐蚀剂显示的,在显微镜下用计数法获得其为接近 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$.

熔体外延具有以下特点:(1)熔体外延具有创新的生长工艺:在生长之前,先在衬底上残留一层溶液,然后使这部分溶液在压块下结晶,从而在衬底上生成外延层^[8]. (2)用熔体外延生长的材料,其禁带宽度明显变窄. 例如,用熔体外延生长的 InAsSb 和 InGaSb 合金,禁带宽度都比用常规技术生长的相同组份的材料窄^[8,9]. (3)熔体外延能在外延层与衬底间晶格失配度较大的情况下,生长出外延单晶. 例如用熔体外延在 InAs 衬底上生长的 InAsSb^[8] 及 InAsSb 单晶^[10]、在 GaAs 衬底上生长的 InGaSb 单晶^[9]. (4)在熔体外延的生长过程中,没有发生溶质分凝现象. 这使得外延层的组份与溶液的组份基本相同^[8],且截止波长不随外延层的厚度变化.

2 测量结果与讨论

图 1 给出了用傅里叶变换红外光谱仪测得的 InAsSb 样品的室温透过光谱. 通常,截止波长定义在透过率最大值的一半处. 图 1 中 InAsSb 样品的室温截止波长为 11 μm . 因此,InAsSb 的截止波长向长波方向移动,其禁带宽度比相同组份下用常规液相外延生长的明显变窄. 熔体外延材料禁带宽度变窄的原因可能与能带弯曲参数的变大有关,这可能是熔体外延特殊的生长工艺引起的,其具体机构尚有待作进一步研究. 此外,图 1 中当波长增加到超出本征吸收边以后,透过率出现下降趋势,这是由于自由载流子吸收引起的.

图 2 示出用 Philips X'pert 多功能 X 射线衍射仪(Cu 靶),在电压 35KV、电流 30mA 下测量的 InAsSb/InAs X 射线衍射光谱.

图 2(a)清晰地显示出 InAsSb 外延层和 InAs 单晶衬底的(200)和(400)衍射峰,无其它晶面的晶体结构,这说明外延层具有相当完美的晶体取向结构,外延层生长方向与衬底表面方向一致,都是(100)

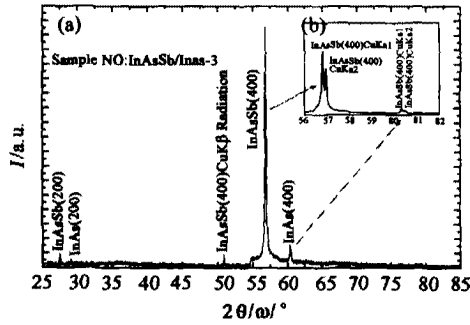


图2 InAsSb/InAs(100)异质结构的X射线衍射光谱(a). (b)示出InAsSb(400)CuK α 衍射峰的局部放大
Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of InAsSb/InAs(100) heterostructure (a). (b) shows the magnification of InAsSb(400)CuK α diffraction peak

方向,表明外延层为单晶. 由于系统中 Ni 滤光片的选择吸收特性,且 Ni 滤光片的厚度较薄(厚度为 0.125mm),因此图 2(a)中可见到一个很弱的 InAsSb(400)CuK β 衍射峰. 为了清楚地显示高强度衍射峰 InAsSb(400)CuK α 的微细结构,对图 2(a)中相应的衍射峰局部进行了放大处理,见图 2(b). 图 2(b)中的衍射峰分别对应 InAsSb 外延层和 InAs 衬底的 CuK α_1 和 CuK α_2 衍射峰. 外延层 InAsSb(400)CuK α_1 衍射峰的峰型尖锐且对称,其半高宽为 0.06° (216rad/s),这说明 InAsSb 晶体具有良好的晶体结构.

根据 Bragg 定律,图 2 中 InAsSb 外延层的晶格常数计算如下:

$$a_{\text{InAsSb}} = n\lambda/2\sin\theta = 6.4786\text{\AA}. \quad (1)$$

其中, a 和 θ 分别是晶格常数和衍射角,图 2 中 InAsSb(400)CuK α_1 的 $2\theta = 56.7951^\circ$, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$, $n=4$. 进而可计算出图 2 中 InAsSb 外延层与 InAs 衬底间的晶格失配度:

$$\Delta a/a_{\text{InAs}} = 6.94\%. \quad (2)$$

其中, Δa 是 InAsSb 外延层与 InAs 衬底的晶格常数之差, InAs 的晶格常数 $a_{\text{InAs}} = 6.0584\text{\AA}$.

我们用霍尔测量,在 295K 及 77K 下,测得了 InAsSb 样品的电学特性. 在霍尔测量之前,从 InAs 衬底侧研磨,并在光学显微镜下观察外延层和衬底的交界线,确认衬底已被完全磨掉,以消除 InAs 衬底对外延层电学性能的影响. InAs 衬底的电学性能如下:295K 的载流子浓度为 $2 \sim 4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $2.0 \sim 2.2 \times 10^4\text{cm}^2/\text{Vs}$. 测试前在样品表面上用 In 作接触电极. 样品在 295K 及 77K 下,霍尔系数的符号均为负,指示 InAsSb 样品为 n 型. In-

AsSb 的 295K 电子迁移率为 $4.75 \times 10^4\text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流子浓度为 $2.61 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$; 77K 电子迁移率为 $2.83 \times 10^4\text{cm}^2/\text{Vs}$, 载流浓度为 $1.50 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. 此结果为研制光电探测器提供了可能. 77K 电子迁移率较 295K 下降,这可能是由于石墨舟的碳沾污,导致低温下杂质散射的加剧引起的.

3 结语

我们用熔体外延法,在液相外延系统中,在 InAs 衬底上成功地生长出了截止波长 $11\mu\text{m}$ 的 InAsSb 单晶. 傅里叶变换红外透过光谱、X 射线衍射光谱及霍尔测量的电学特性,均显示了此材料研制长波红外探测器的希望.

REFERENCES

- [1] Fang Z M, Ma K Y, Jaw D H, *et al.* Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(11): 7034—7039.
- [2] Kim J D, Wu D, Wojkowski J, *et al.* Long-wavelength InAsSb photoconductors operated at near room temperatures (200–300K)[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(1): 99—101.
- [3] Lee J J, Kim L D, Razeghi M. Room temperature operation of 8–12 μm InSbBi infrared photodetectors on GaAs substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(5): 602—604.
- [4] Kim J D, Michel E, Park S, *et al.* Room-temperature operation of InTlSb infrared photodetectors on GaAs[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(3): 343—344.
- [5] Yen M Y, People R, Wecht K W. Long wavelength (3–5 and 8–12 μm) photoluminescence of InAs_{1-x}Sb_x grown on (100) GaAs by molecular-beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(2): 952—955.
- [6] Gao Y Z, Gong X Y, Kan H, *et al.* InAs_{1-x}Sb_x single crystals with cutoff wavelength of 8–12 μm grown by a new method[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(4A): 1939—1940.
- [7] Gao Y Z, Kan H, Aoyama M, *et al.* Germanium and Zinc-Doped P-type InAsSb single crystals with a cutoff wavelength of 12.5 μm [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(5A): 2520—2522.
- [8] Gao Y Z, Kan H, Gao F S, *et al.* Improved purity of long-wavelength InAsSb epilayers grown by melt epitaxy in fused silica boats[J]. *J. Crystal Growth*, 2002, **234**(1): 85—90.
- [9] Gao Y Z, Kan H, Murata J, *et al.* High purity In_{0.9}Ga_{0.1}Sb single crystals with cutoff wavelength of 7–8 μm grown by melt epitaxy[J]. *J. Electronic Materials*, 2000, **29**(10): 125—127.
- [10] Gao Y Z, Yamaguchi T, Gong X Y, *et al.* InAsSb single crystals with cutoff wavelength of 11–13.5 μm grown by melt epitaxy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(7A): 4203—4206.