

InN_{0.01}Sb_{0.99} 薄膜的红外反射光谱 及探测特性和退火的影响

黄亮, 景友亮, 刘希辉, 李倩, 陈平平, 李志锋*

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:对基于 GaAs 失配衬底的新型红外探测材料 InN_{0.01}Sb_{0.99} 薄膜的远红外反射光谱, 以及制备成光电导器件后的黑体响应和光电流谱进行了测试, 获得了 80 K 温度下, 响应峰值约为 4.4 μm、半高宽约为 3.5 μm、截止波长约为 5.7 μm 的中波宽带响应红外探测原型器件. 研究了退火对 InN_{0.01}Sb_{0.99} 薄膜光电导器件性能的影响, 发现退火能够改善晶体质量, 提高器件的响应能力, 并减小 Moss-Burstein 效应的影响.

关键词: InNSb 薄膜; 红外反射光谱; 红外探测器; 退火

中图分类号: O472 **文献标识码:** A

Far-infrared reflectance spectra and photoelectric characteristics of InN_{0.01}Sb_{0.99} thin films and the annealing effects

HUANG Liang, JING You-Liang, LIU Xi-Hui, LI Qian, CHEN Ping-Ping, LI Zhi-Feng*

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The far-infrared reflectance spectra and the infrared detection characteristics of the new infrared material of InN_{0.01}Sb_{0.99} thin films were reported. Far-infrared reflectance spectra, blackbody photoresponses and photocurrent spectra of the lattice mismatched InN_{0.01}Sb_{0.99} film on GaAs substrate have been measured. A prototype wide-band infrared detector whose response peak at 4.4 μm and cut-off wavelength at 5.7 μm with the FWHM of 3.5 μm has been obtained. By investigating the annealing effects on the device performance, it is found that the crystal quality and the response capability are improved and the Moss-Burstein effect is reduced after annealing.

Key words: InNSb film, far-infrared reflectance spectra, infrared detector, annealing

PACS: 77.55. Px, 72.40. + w, 81.40. Tv

引言

近年来通过对 GaNAs、GaNSb 以及 InNAs 等材料的研究发现, 这类 III-V 族半导体材料中每百分之一的 V 族原子被 N 原子取代可以使材料的带隙减小超过 100 meV^[1]. 因此可通过改变 N 元素的组分得到特定的带隙, 从而在半导体激光、LED 发光以及光电探测中具有诸多的应用, 这引起了人们对稀氮类 III-V 族半导体的广泛关注. 由于 InSb 是 III-V

族半导体中具有最小带隙的材料, 用 N 取代其中的 Sb 理论上将可获得零带隙的 InNSb 材料^[2-3]. 因此, 调节 InNSb 中 N 组分将可方便地调节红外探测器件的响应波长. B. N. Murdin 等人用 InNSb 薄膜材料在室温下获得了 15 μm 的吸收边, 并在 11 μm 吸收波段获得的 Auger 寿命是同波段碲镉汞材料的 3 倍^[4]. 因此, 在 8 ~ 12 μm 探测波段, InNSb 可能具有比碲镉汞器件性能更好的优势. Chen 等人已制备成功 p-n 型探测器件^[5], 并在 30 K 工作温度下获得了

收稿日期: 2014 - 03 - 04, 修回日期: 2015 - 02 - 17

Received date: 2014 - 03 - 04, revised date: 2015 - 02 - 17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB922004), 国家自然科学基金(61376053, 61405231)

Foundation items: National Basic Research Program of China(2011CB922004), National Natural Science Foundation of China(61376053, 61405231)

作者简介 (Biography): 黄亮 (1987-), 男, 江苏泰兴人, 博士研究生, 主要从事 InAsSb、InNSb 薄膜材料红外光谱分析及器件的研究. E-mail: phy23@mail.sitp.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: zfli@mail.sitp.ac.cn

截止波长 11.5 μm 的光电流谱^[6]. 但是目前国内对 InNSb 材料及器件的研究还很少见, 本文主要对 N 组分为 1% 的 InNSb 薄膜材料及其光导探测器进行了研究, 获得了 80 K 下, 截止波长为 5.7 μm 的宽波段响应红外探测器原理型器件.

1 实验方法

InNSb 材料由 MBE 方法生长. 首先在 GaAs (100) 衬底上 350 °C 下外延生长 500 nm 的 InSb 缓冲层, 然后在 250 °C 下继续外延生长 750 nm 的 InNSb 薄膜, XRD 测试表明 N 组分的含量为 1%. 将获得的 InNSb 薄膜材料切分为两片, 其中一片未做任何处理, 另一片在真空环境下进行了半小时 380 °C 的普通热退火. 在薄膜表面制作出了尺寸为 150 μm \times 150 μm 的 Ge/Au/Ni/Au 方块电极, 间距为 100 μm .

2 结果与讨论

2.1 薄膜的远红外反射光谱

室温下 InNSb 薄膜材料的远红外反射光谱见图 1 中圆圈所示. 首先测试了未加入 N 的纯 InSb 薄膜的反射光谱, 可以看到 180 cm^{-1} 附近的 InSb 反射峰和 270 cm^{-1} 附近的 GaAs 衬底峰. 350 cm^{-1} 以上的弱结构来自于 GaAs 衬底背面反射而形成的多种 GaAs 双声子吸收. 尽管由于 N 组分较小而未能在反射谱中表现出 InN 的 TO 声子位于 478 cm^{-1} 的反射峰^[7], 但 InSb 和 GaAs 的反射峰受到明显的调制. 其中 180 cm^{-1} 附近的峰仍然为 InSb 的 TO 声子模, 位于 270 cm^{-1} 附近的复杂的反射结构为 InNSb 薄膜与 GaAs 衬底的共同作用导致. 在反射光谱左侧的低波数段, 反射率随着波数的减小出现增加的趋势, 则是由 InNSb 中等离子体的反射作用造成. 采用单振子的 Drude-Lorentz 模型对所测得的远红外反射光谱进行拟合^[8], 获得了较好的拟合结果, 如图 1 中实线所示, 拟合参数列于表 1. 可以看出因引入的 N 组分较小, 对 InSb 的 TO 声子模的频率造成的影响不大.

但是在引入 N 组分后, TO 声子模的阻尼明显增大, 说明 N 的引入在一定程度上破坏了 InSb 的长程有序的晶体结构, 导致 TO 声子振动受到的阻尼增大. 而对比退火前后 TO 声子模的阻尼可以发现, 由于退火的作用, TO 声子模所受的阻尼略有减小, 说明退火能减少薄膜中的无序结构, 提高 InNSb 晶体的质量. 拟合得到的等离激元的频率和阻尼可以计算出薄膜中的载流子浓度和迁移率大小. 通过文献 [8] 中的结果, 根据 $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}$ 和 $\gamma_p = \frac{e}{m^* \mu}$, 则由载流子有效质量就可计算载流子浓度和迁移率. 与 Mahboob 等人^[9] 由 $k \cdot p$ 理论计算出的等离激元频率 ω_p 与费米能级上的有效质量 m_F^* 的关系相比较, 可以获得 InN_{0.01}Sb_{0.99} 等离激元频率为 233 cm^{-1} 和 179 cm^{-1} 时的有效质量分别为 0.016 m_0 和 0.011 m_0 . 由此计算出的载流子浓度以及迁移率见表 1 所示, 所获得的载流子浓度与文献 [9] 中 $k \cdot p$ 理论计算出的结果相吻合. 根据本研究小组之前的工作, 红外反射光谱测量得到的迁移率其数值上与 Hall 测量得到的离化杂质散射机制的漂移迁移率相近, 并与 Hall 迁移率之间有 $\mu_p = 0.52\mu_{\text{Hall}}$ 的关系^[8], 由此也能够估算出样品中 Hall 迁移率的大致数值. 可以看出退火后, 随着载流子浓度的减小, 费米能级上的电子有效质量也出现随之减小的现象. 这是因为此时费米能级已经进入呈扁平非抛物线形的导带, 费米能级的升高使得费米能级处能带 $E(k)$ 的曲率变小所导致^[4,9]. 在 300 K 温度下, InSb 和 InNSb 已经本征激发^[2], 所以表 1 的结果中载流子浓度都比较高, 而迁移率则相对较低. 同时可以看出, 退火前后的 InNSb 薄膜都有比 InSb 薄膜高得多的载流子浓度, 但是迁移率相对低得多. 而且相对于未退火 InNSb 薄膜, 退火后的薄膜中载流子浓度出现明显降低的现象. 以上结果说明直接生长的 InNSb 薄膜中存在诸如 Sb 空位^[10]、N 间隙位和 N-N 对等大量缺陷^[11]. 缺陷形成大量的浅能级, 起到施主杂质的作用, 使得载流子浓度在室温下高达 1.52×10^{17}

表 1 远红外反射光谱拟合参数及计算得到的载流子浓度和迁移率 (因 N 组分较小, 高频介电常数均近似取为 15.68^[12])

Table 1 Fitting parameters of the far-infrared reflectance spectra and the calculated carrier concentrations and mobility (The high frequency dielectric constants are approximated to 15.68^[12] due to the small N component.)

	InSb TO 声子频率/ cm^{-1}	InSb TO 声子阻尼/ cm^{-1}	等离激元频率/ cm^{-1}	载流子浓度/ cm^{-3}	等离激元阻尼/ cm^{-1}	迁移率/ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
InSb	179.3	2.90	80	1.10×10^{16}	14.0	6.06×10^4
InNSb	179.0	4.39	233	1.52×10^{17}	133	4.38×10^3
InNSb annealed	178.9	4.01	179	6.14×10^{16}	137	6.19×10^3

cm^{-3} , 与文献[10]的报道基本一致. 退火则使得晶体的质量有所提高, 减少因浅能级带来的载流子的浓度. 由于晶体质量的提高减少了缺陷对载流子的散射作用, 因此退火后迁移率出现了增大的现象.

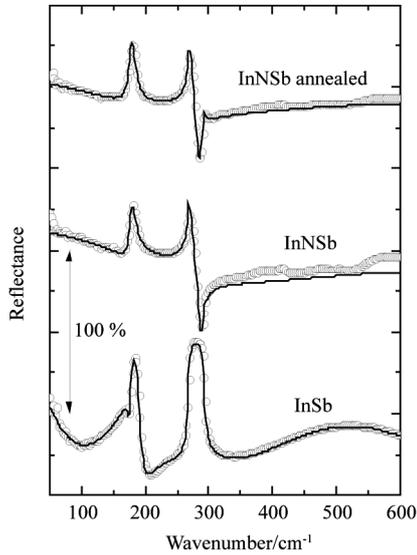


图1 InSb 以及 InNSb 薄膜材料退火前后的远红外反射光谱, 其中圆圈为实验结果, 实线为拟合结果

Fig. 1 Far-infrared reflectance of InSb, and InNSb films before and after thermal annealing

2.2 黑体响应特性

黑体响应测试采用标准黑体, 温度设置为 800 K, 频率设为 177 Hz, 信号采集由前置放大器 (Stanford SR570) 和锁相放大器 (Stanford SR830) 完成. 在 $-0.2 \sim 0.2$ V 的偏压、不同工作温度下, 退火的 InNSb 探测器的黑体响应测试结果见图 2(a) 所示. 可以看到, 黑体响应线性变化且通过原点, 说明欧姆接触良好, 测试得到的光电流响应特性由 InNSb 薄膜材料自身的光电特性决定, 成为光导型探测器. 图 2(a) 内插图表明, 在所测偏压范围内退火器件的黑体响应率明显高于未退火器件, 进一步说明退火能够提高 InNSb 晶体的质量, 从而提高器件的响应能力. 图 2(b) 则表明随着温度的逐渐升高, 器件的响应能力逐渐降低. 利用 0.2 V 偏压下器件的黑体响应电流的数值, 并将两电极之间 $100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ 的区域视为单元器件的面积, 可以估算出退火 InNSb 器件的黑体响应率约为 26.3 A/W . 黑体响应电流在所测范围内随偏压呈线性变化并有继续保持该变化的趋势说明增加偏置电压可以进一步提高器件的响应率.

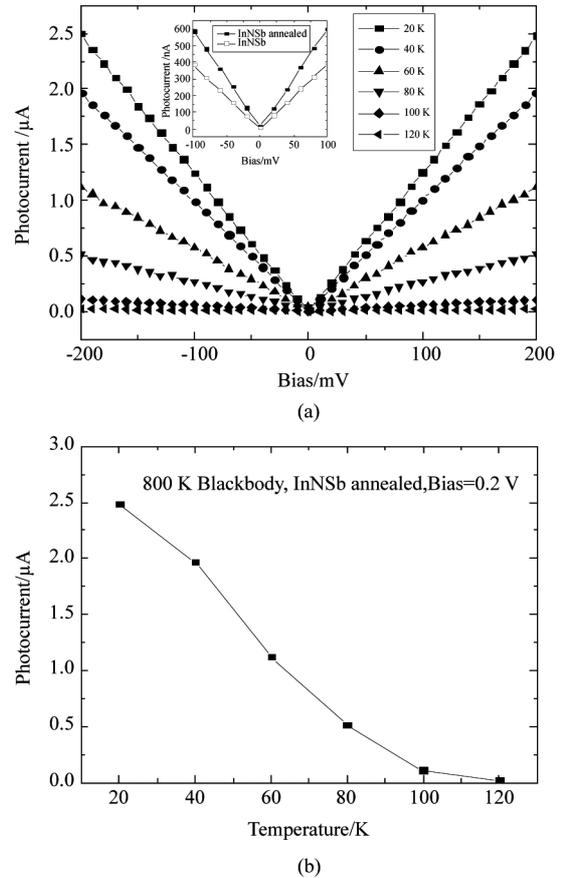


图2 (a) 在 800 K 黑体的辐照下, 退火的 InNSb 器件工作在不同测试温度时的黑体响应电流随所加偏压的变化, 内插图为相同条件下退火与未退火样品的黑体响应电流对比, (b) 0.2 V 偏压下, 退火的 InNSb 器件黑体响应电流随测试温度的变化

Fig. 2 (a) Under 800 K blackbody radiation, the change of the blackbody photocurrent when the annealed InNSb detector works at different temperatures, the inset is the comparison of annealed and unannealed detectors working at the same condition, (b) At the bias of 0.2 V, the response photocurrent of the annealed InNSb detector decreases as the working temperature increases

2.3 响应光电流谱

退火 InNSb 器件在不同温度下的响应光电流谱如图 3(a) 所示. 从图 3(a) 及其内插图可以看出, 随着温度的升高, 器件的相对响应光谱的信号强度逐渐减弱, 信噪比逐渐降低, 响应光谱的截止波长出现明显的红移. 未退火 InNSb 器件表现出的变化趋势完全相同, 文中并未特别画出. 由响应峰值的 10% 位置确定为器件的截止波长, 则图 3(a) 中的截止波长约为 $5.4 \sim 5.9 \mu\text{m}$, 对应的能量约为 $0.230 \sim 0.210 \text{ eV}$. 在 80 K 工作温度, 退火 InNSb 器件随不同偏置电压的测试结果见图 3(b) 所示, 可以看出, 随着偏置电压的升高, 响应光谱信号逐渐增强, 与前

文黑体响应测试的结论一致. 从图 3(b)内插图可以看出,不同偏置电压下的响应归一化光谱的谱形相同,说明在测试范围内,偏置电压对响应光电流谱的谱形基本没有影响.

与工作在 77 K 下未掺 N 的 InSb 器件的带间跃迁能量 0.225 eV (截止波长 5.5 μm) 相比^[13],图 3(a)和图 3(b)中退火 InNSb 器件在 80 K 时响应最小能量为 0.218 eV (截止波长在 5.7 μm),并未表现出期望中明显的带隙减小和截止波长的红移. 由文献[2]和[3]可知,理论上 InNSb 材料的带隙随着 N 组分的增加而减小. 在 N 组分为 1% 时,通过 $k \cdot p$ 计算的 InNSb 带隙在 300 K 时约为 0.11 eV^[2],而紧束缚理论计算的 0 K 带隙约为 0.15 eV^[3]. 本文测试的温度在 20 ~ 120K 范围,介于两者之间. 截止波长所对应的跃迁能量约为 0.230 ~ 0.210 eV,与带隙能量相比明显要大出很多,归结为 InNSb 材料本身的高浓度载流子将靠近导带底部的能级全部填满,使得电子从价带顶跃迁至导带中未填满能级所需的最小能量大于带隙,从而形成导带填充效应亦即 Moss-Burstein (M-B)效应所导致^[3,11,14]. 此外,通过图 3(c)内插图中退火和未退火器件在同一温度下的响应光谱对比可以看出,退火之后响应峰值与截止波长均出现红移的现象,归因于退火使得载流子浓度降低从而减小了 M-B 效应. 在 80 K 下,退火的 InNSb 器件获得了 5.7 μm 的截止波长,其响应峰值约为 4.4 μm 、半高宽约为 3.5 μm ,响应光谱见图 3(c)所示. 与同波段的碲镉汞器件半高宽约为

2.5 μm 相比^[15],具有响应波段更宽的优势. 由响应光电流谱及黑体响应,可以计算出器件的峰值响应率约为 55 A/W.

文献[10]及[14]中对与本文组分相近的 InNSb 材料的变温测试显示,从液氮温度至室温甚至更高的温度,载流子浓度基本保持不变,与本文一致均处于 10^{17} cm^{-3} 量级. 说明在较低温度下浅杂质能级已经完全激发,对载流子浓度的贡献占主导作用. 在本文所测量的器件工作温度从 120 K 降低到 20 K 的情况下,截止波长表现出蓝移的现象,并未出现因温度降低可能导致 M-B 效应退化而形成截止波长的红移. 由此可以推断出浅杂质能级的热激活温度比 20 K 更低,M-B 效应在所测温度范围内一直存在. 又由于 InSb 基材料的带隙随着温度的升高而减小,因此在图 3(a)中表现出截止波长随温度的升高而红移主要是由于带隙-温度的关系导致. 与碲镉汞的反常带隙-温度关系不同,InNSb 器件的响应波长随着工作温度的升高而增大,且工作温度相同时可以具有更高的 Auger 寿命^[4],因此 InNSb 器件在中长波波段相对于碲镉汞器件可能更具有优势. 本文的黑体响应与光电流谱响应的结果表明,欲实现更高的工作温度,InNSb 材料的晶体质量还需要提高,制备成的器件性能有待进一步的研究.

3 结论

对 $\text{InN}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}$ 三元合金薄膜的远红外反射光谱进行了测试,并对反射光谱的变化特性进行了拟

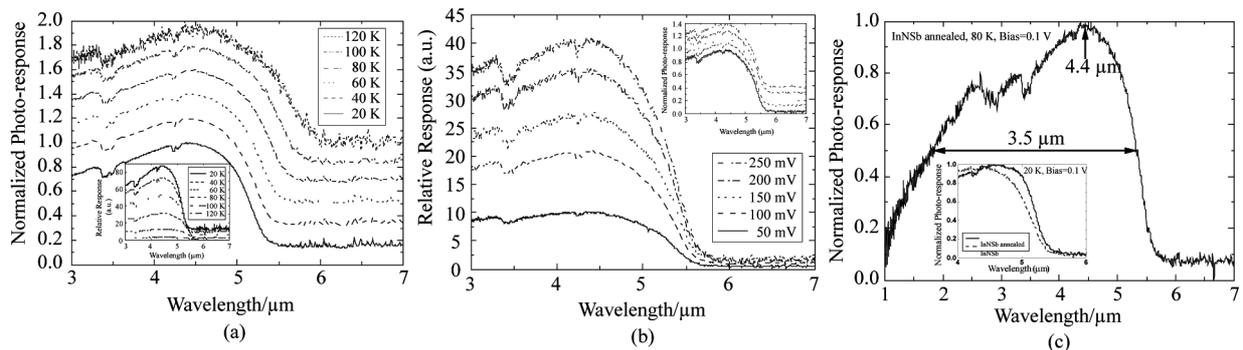


图 3 (a) 退火 InNSb 器件在不同温度下的归一化响应光谱,每隔 20 K 纵向移动 0.2. 内插图为未归一化的不同温度下相对响应光谱 (b) 80 K 下退火 InNSb 器件不同偏置电压下的响应光谱,每隔 50 mV 纵向移动 0.1. 内插图为归一化的响应光谱 (c) 80 K 下退火 InNSb 器件的响应光谱,峰值位于 4.4 μm 左右,半高宽约为 3.5 μm ,截止波长约为 5.7 μm . 内插图 20 K 下的退火 (实线) 和未退火 (虚线) 器件归一化响应光谱

Fig. 3 (a) Normalized photo-response spectra of the annealed InNSb detector, data up-shifted every 20 K. The inset is the relative response at different temperatures. (b) The photo-response spectra of the annealed InNSb detector working at 80 K with different bias voltages. The inset is the normalized photo-response spectra, data up-shifted every 50 mV. (c) The photo-response spectrum of the annealed InNSb detector working at 80 K with the peak at 4.4 μm , the FWHM about 3.5 μm , and the cut-off at 5.7 μm . The inset is the normalized photo-response spectra for annealed (solid) and unannealed (dashed) InNSb detectors working at 20 K

合,发现退火后薄膜载流子浓度出现明显降低,迁移率有所升高的现象.在薄膜表面制作电极后获得了基于 $\text{InN}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}$ 三元合金薄膜的中波红外光电探测器件.通过对比退火前后薄膜的红外反射谱以及制成器件后的黑体响应电流,发现退火能够有效提高晶体的质量,减少载流子浓度,提高迁移率,同时提升器件的响应能力.红外光电流谱的测试发现由于 M-B 效应的影响,所获得的 $\text{InN}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}$ 探测器截止波长明显小于理论上的带隙,而退火可以减少载流子浓度,从而减小 M-B 效应的影响.在 80 K 工作温度下,获得了截止波长为 5.7 μm 、峰值为 4.4 μm 、半高宽约为 3.5 μm 的 InNSb 中波红外探测器件.作为一个初步的工作,本文仅对组分 $x = 0.01$ 的 $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ 的样品进行了研究.尽管文献报道和理论计算表明 InNSb 具有十分诱人的优势,但其明显较强的导带填充 M-B 效应将在很大程度上主导着探测器的响应特性.要想获得理想的器件特性将要求所生长的材料具有高的晶体质量,即低的浅能级缺陷密度,从而降低本征施主浓度,抑制 M-B 效应,这无疑对材料生长是较大的挑战.作为又一种新型候选的中波红外探测材料, InNSb 的发展还有很多值得研究的工作.

References

- [1] Shan W, Walukiewicz W, AGER J W, *et al.* Band Anti-crossing in GaInNAs Alloys [J]. *Physical Review Letters*, 1999, **82**(6): 1221-1224.
- [2] Veal T D, Mahboob I, Mcconville C F. Negative band gaps in dilute $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys [J]. *Physical Review Letters*, 2004, **92**(13): 136801.
- [3] LINDSAY A, O' REILLY E P, ANDREEV A D, *et al.* Theory of conduction band structure of $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ and $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ dilute nitride alloys [J]. *Physical Review B*, 2008, **77**(16): 165205.
- [4] Murdin B N, Kamal-Saadi M, Lindsay A, *et al.* Auger recombination in long-wavelength infrared $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(11): 1568-1570.
- [5] Chen X Z, Wang Y, Zhang D H, *et al.* InSbN junction diode fabricated by ion implantation [C]. *In PhotonicsGlobal @ Singapore*, 2008. *IPGC 2008. IEEE*, 2008:8-11.
- [6] Chen X Z, Zhang D H, Liu W, *et al.* Narrow band gap InSbN films fabricated by two-step ion-implantation for long wavelength infrared photodetection [C]. *In Photonics and Optoelectronic (SOPO)*, 2010 *Symposium on*, 2010:19-21.
- [7] Osamura K, Naka S, Murakami Y. Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, **46**(8): 3432-3437.
- [8] LI Zhi-Feng, Optical spectroscopy studies on several functional semiconductor materials [D]. Shanghai Institute of Technical Physics (李志锋, 几种半导体功能材料的光谱研究), 中国科学院上海技术物理研究所博士论文, 2000.
- [9] Mahboob I, Veal T D, Mcconville C F. Electron dynamics in $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ [J], *Applied Physics Letters*, 2003, **88**(11): 2169-2171.
- [10] Mahboob, Veal T D, Mcconville C F. Low-energy nitrogen ion implantation of InSb [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96**(9): 4935-4938.
- [11] Lim K P, Pham H T, Yoon S F, *et al.* Effect of thermal annealing on properties of InSbN grown by molecular beam epitaxy [J], *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(16): 161903.
- [12] Yang J J, Byung H K, Hyung J L, *et al.* Electrical transport and energy-band structure in InAs [J]. *Physical Review B*, 1982, **26**(6): 3151-3164.
- [13] Ban D, Luo H, Liu H C, *et al.* Wafer-fused mid-infrared optical up-converter based on MOCVD grown InSb [C] *In SPIE Proceedings 5970, Photonic Applications in Devices and Communication Systems*, 59700C, 2005.
- [14] Ashley T, Burke T M, Pryce G J, *et al.* $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ growth and devices [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, **47**(3): 387-394.
- [15] YE Zhen-Hua, LI Yang, HU Wei-Da, *et al.* Simultaneous mode MW/LW two color HgCdTe infrared detector [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (叶振华, 李杨, 胡伟达, 等. 同时模式的中波/长波碲镉汞双色红外探测器. *红外与毫米波学报*), 2012, **31**(6): 497-500.