



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波红外探测器研究

作者姓名: 黄 敏

指导教师: 陈建新 研究员

中国科学院上海技术物理研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 微电子学与固体电子学

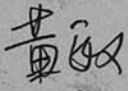
培养单位: 中国科学院上海技术物理研究所

2019 年 6 月

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：
日期：2019.06.11

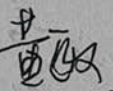
中国科学院大学

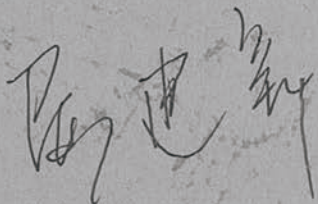
学位论文授权使用声明

本人完全了解中国科学院大学有关保留，使用学位论文的规定，即：学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存学位论文。

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的内容，愿意将学位论文提交《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社，编入 CNKI 学位论文全文数据库并充实到“学位论文学术不端行为检测系统”比对资源库，同意按章程规定享受相关权益。

保密论文在解密后遵守此规定。

论文作者签名：
日期：2019 年 06 月 18 日

指导教师签名：

**Studies on novel InAs/GaAsSb type-II superlattice long
wavelength infrared photodetectors**

By

Huang Min

**A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Philosophy
In Microelectronics and Solid electronics**

**Shanghai Institute of Technical Physics
Chinese Academy of Sciences**

June, 2019

摘 要

InAs/GaSb II 类超晶格因其独特的能带结构和天然的材料优势被视为是第三代高性能长波红外焦平面探测器的优选材料。尤其近年来随着科学技术的不断发展,大规模、高性能的超晶格焦平面探测器层出不穷,引起了各大研究机构和多方科学学者的广泛关注。但同时,随着人们对超晶格材料光电性质的进一步认识,该材料体系存在的不足也逐渐显现出来,其中较短的载流子寿命和较低的吸收系数已经成为限制超晶格长波焦平面器件性能进一步提升的主要障碍。为了解决这些问题,新的材料设计和器件结构纷纷涌现,为超晶格红外探测器的后续发展开启了新的大门。基于 InAs 衬底外延生长的 InAs/GaAsSb II 类超晶格也是其中之一,衬底和材料结构的改变理论上可以提升外延材料质量并有利于响应波长的拓展,使得超晶格材料在长波红外探测领域的发展更具优势。然而,对该超晶格材料体系的研究目前尚处于起步阶段,至今还未有有力的实验证据来证实其潜在的优异性。本文就 InAs/GaAsSb 超晶格材料及其长波器件的光电性质展开了系统而深入的研究,通过实验和理论模拟双重手段验证了该材料体系可应用于制备高性能长波红外探测器的可行性。具体研究内容如下:

1. 就吸收区导电类型及厚度对 InAs/GaAsSb 长波探测器光学响应的影响进行了研究。吸收区为弱 P 型掺杂的器件较本征 N 型器件的光学性能有了很大提升,在吸收区厚度相同的前提下,量子效率因吸收区掺杂类型的改变从 25%提升至 40%;且无论吸收区掺杂与否,该类器件光学响应均明显高于 InAs/GaSb 超晶格器件。对于弱 P 型掺杂的 InAs/GaAsSb 器件,其峰值量子效率随吸收度厚度的增加而变大,并在 800 周期时达到最大值 65%;通过变温黑体响应测试结果定性的证明当温度 $\leq 80\text{ K}$ 时,弱 P 型掺杂器件表现出较长的少子扩散长度($\sim 7.28\text{ }\mu\text{m}$),这对提升探测器的光学响应非常有利。

2. 就 InAs/GaAsSb 超晶格材料的吸收系数进行了测试和计算。分别对减薄后的外延片以及去掉外延层后的 InAs 衬底进行了透射谱测试,在考虑了界面反射后通过透射谱计算得到该材料体系的 $12\text{ }\mu\text{m}$ 长波超晶格材料在 $8\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ 波段

吸收系数仅约 1200 cm^{-1} , 甚至要低于目前普遍的 InAs/GaSb 超晶格材料的数值。

3. 基于上述 InAs/GaAsSb 器件较高的光响应和较低的吸收系数之间的矛盾, 就材料体系长波探测器的内部光响应机制进行了研究。通过时域有限差分法对器件结构的光场分布进行了模拟, 证明了当 InAs/GaAsSb 长波器件结构中存在一层折射率较低的 InAs 缓冲层时, 会导致界面反射的存在并进一步引发多层薄膜干涉效应, 最终由于入射光在器件内部的多次反射、吸收以及在特定波长下的相长干涉共同成就了探测器的高光学响应。此即说明, 尽管 InAs/GaAsSb 超晶格材料具有较低的吸收系数, 但通过合理的器件结构设计, 同样可以实现较高的量子效率。并且通过模拟该器件的背入射光场分布, 证实了无论衬底有无完全去除, 低折射率缓冲层的存在都十分有利于探测器整体光响应的提升。

4. 就不同器件结构、制备工艺对 InAs/GaAsSb 长波器件暗电流特性的影响进行了研究。通过对比 PIN、P π N 以及 PB π BN 型器件的暗场 I-V 特性, 发现电子空穴势垒的引入对器件暗电流没有明显的抑制, 且该类器件表现出较为严重的表面漏电。为了改善这个问题, 我们分别尝试了浅台面器件以及介质膜钝化, 测试结果表明, 这两种方式均能有效的抑制侧边漏电, 使器件的电学性能得到数量级的提升。

5. 就 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基 ICP 干法刻蚀技术进行了研究。首先通过计算不同刻蚀产物的饱和蒸汽压揭示了富铟材料在氯基 ICP 刻蚀中的刻蚀机理和必要条件, 并分别调试了直接接触和导热硅脂接触两种方法下适用于 InAs/GaAsSb 材料的氯基刻蚀工艺参数。通过对比不同刻蚀工艺下的刻蚀结果, 发现采用导热硅脂接触的刻蚀工艺较直接接触刻蚀具有更宽的工艺窗口, 亦能获得更优异的表面形貌。此外, 通过导热硅脂接触的氯基 ICP 刻蚀技术制备的 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件表现出较好的侧壁质量和均匀性, 电学性能较湿法腐蚀所得器件性能有数量级的提升。

6. 制备了长波红外焦平面探测器并进行了测试分析。实现了国际上首个 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波红外焦平面探测器, 该器件面阵规模 320×256 , 像元中心距 $30\text{ }\mu\text{m}$, 80K 温度下响应截止波长约 $8.1\text{ }\mu\text{m}$; 光阑 F 数 2.0, 积分时间 $400\text{ }\mu\text{s}$, 300K 的背景温度下探测器的 NETD 约 20.7 mK, 有效像元率高达 99.23%,

响应非均匀性约 4.6%；基于该焦平面得到了清晰的红外成像。

关键词：II 类超晶格，长波红外，光电探测器，InAs/GaAsSb，光学响应，ICP 刻蚀，焦平面

Abstract

InAs/GaSb type-II superlattice (T2SL) materials have been considered as a superior candidate for the third generation of high-performance long wavelength infrared (LWIR) focal plane arrays (FPAs) due to their unique band structure and natural advantage in material growth. Especially in recent years, with the development of epitaxy and fabrication technologies, many large-format and high-performance T2SL-based FPAs have been demonstrated, which have aroused significant research interest. However, there are still some drawbacks for T2SL photodetectors, such as the short carrier lifetime and poor absorption coefficient, which have been the main obstacles to further improve the FPAs' performance. To solve these problems, many new material designs and device structures have emerged, opening a new era for T2SL photodetectors. InAs/GaAsSb T2SL, which can theoretically improve the epitaxy quality and also help to extend the cut-off wavelength, is such a novel material to make T2SL LWIR detection more promising. So far, the research on InAs/GaAsSb T2SL is still in infancy, thus there are little experimental evidences to prove its superiority. In this work, the optical and electrical properties of InAs/GaAsSb T2SL have been systematically studied by both experimental and theoretical means, which verifies the feasibility of InAs/GaAsSb T2SL in LWIR detection. The details are as follows:

1. The influence of the doping type and thickness of the absorption region on the optical response for InAs/GaAsSb T2SL LWIR photodetectors were investigated. The optical performance of devices with P-doped absorbers show significant improvement over devices with intrinsic N-type absorbers, and the quantum efficiency (QE) increased from 25% to 40% due to the change of absorbers' doping type. Besides, the optical response of InAs/GaAsSb devices are always higher than these in GaSb-based InAs/GaSb devices. For P-type InAs/GaAsSb T2SL photodetectors, the peak QE increases with the absorber thicknesses, and reaches a maximum of 65% for sample-800, and a long minority diffusion length ($\sim 7.28 \mu\text{m}$) is inferred by further optical response measurements at variable temperatures, which is really beneficial for

elevating the QEs.

2. The absorption coefficients of InAs/GaAsSb T2SL materials were calculated from the transmission spectra. The transmission spectra of epitaxy and corresponding substrate were measured by FTIR in two steps, then an absorption coefficient about 1200 cm^{-1} for InAs/GaAsSb T2SL (lower than that of GaSb-based material) was obtained under consideration of interface reflection.

3. Based on the contradiction between the high response and low absorption coefficient of the InAs/GaAsSb T2SL devices, the internal response mechanism was further explored. The optical field of the device was simulated by FDTDs. By analyzing the simulations and experimental results, multiple absorption and the multi-layer thin-film interference due to the interface reflection contribute to a higher responsivity, when there is a low-refractive-index InAs buffer layer in the device structure. That is, although a low absorption coefficient was indicated in InAs-based materials, a high QE can be still achieved through reasonable device structure design. In addition, it has been confirmed by simulating the optical distribution in a back-side illumination configuration for FPAs that the buffer layer with a lower refractive index helps boost the total response, whether or not the InAs substrate is completely removed.

4. The effects of device structure and fabrication process on the dark current properties of InAs/GaAsSb T2SL LWIR photodetectors were studied. It was found that the barriers are useless in suppressing the dark current by comparing the IV characteristics of devices with different device structures (PIN, P π N and PB π BN), and the dark current in these detectors is always dominated by the surface leakage. Thus, a shallow-etch-mesa device structure and dielectric passivation were tried separately to solve the excess leakage, and significant improvements of dark current performances were achieved in both above treatments.

5. The chlorine-based ICP etching technique for InAs/GaAsSb T2SL material was investigated. Etching mechanism for In-rich material in chlorine-based ICP etching was inferred by calculating the vapor pressures of the etching products, then proper etching

parameters for InAs/GaAsSb T2SL were achieved under both direct contact and contact with vacuum grease. A wider process window and superior surface topography can be obtained by the etching technique using vacuum grease, and high-performance InAs/GaAsSb T2SL LWIR photodetectors were also achieved based on this technique.

6. InAs/GaAsSb T2SL LWIR FPA was fabricated and evaluated. The world's first InAs/GaAsSb T2SL LWIR FPA was achieved. The device has a format of 320×256 with pixel pitch of 30 μm . The cutoff wavelength for this detector is 8.1 μm at 80 K. Under an aperture of F/2.0 and an integration time of 400 μs , the NETD and uniformity are 20.7 mK and 4.6%, respectively. A high pixel operability of 99.23% is also achieved in this FPA. Based on this FPA, clear LWIR imaging is also performed. Realization of the high-performance FPA further confirms that the InAs/GaAsSb T2SL has great potential in LWIR detection.

Key words: Type-II superlattice, long wavelength infrared, photodetectors, InAs/GaAsSb, optical response, ICP etching, focal plane array

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 红外辐射与红外探测.....	1
1.2 长波红外探测器.....	3
1.3 碲化物超晶格红外探测器.....	6
1.3.1 基本概念及性质.....	6
1.3.2 InAs/GaSb II 超晶格红外探测器的研究现状	8
1.3.3 InAs/GaAsSb II 超晶格红外探测器.....	12
1.4 本文的研究目的和框架结构安排.....	16
第二章 超晶格材料生长及器件制备、表征实验方法.....	19
2.1 材料生长及表征技术.....	19
2.1.1 分子束外延技术.....	19
2.1.2 材料表征技术.....	21
2.2 器件制备工艺.....	24
2.3 红外探测器性能考察指标及相应的表征方法.....	25
2.3.1 IV 测试	26
2.3.2 黑体响应测试.....	27
2.3.3 光谱响应测试.....	27
2.4 本章小结.....	29
第三章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的光学特性研究.....	31
3.1 超晶格材料光学响应的影响因素.....	31
3.2 不同导电类型和厚度的吸收区下的光学响应.....	33
3.3 长波 InAs/GaAsSb 超晶格材料的吸收系数	38
3.4 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件的光学响应机制研究	44
3.4.1 多层薄膜干涉效应.....	45
3.4.2 器件结构参数对光响应的影响.....	49

3.5 InAs/GaAsSb 器件和 InAs/GaSb 器件的光学响应对比	54
3.6 本章小结.....	56
第四章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的暗电流特性研究.....	57
4.1 超晶格红外探测器的暗电流.....	57
4.2 器件结构对器件暗电流的影响.....	59
4.3 制备工艺对 InAs/GaAsSb 器件暗电流的影响	62
4.3.1 浅台面结构对器件暗电流的影响.....	63
4.3.2 不同钝化方式对器件暗电流的影响.....	65
4.4 InAs/GaAsSb 器件和 InAs/GaSb 器件的电学特性对比	66
4.5 本章小结.....	68
第五章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的干法刻蚀工艺研究.....	71
5.1 干法刻蚀技术的种类及其特点.....	71
5.2 超晶格材料的干法刻蚀技术.....	75
5.2.1 干法刻蚀的影响因素.....	75
5.2.2 刻蚀中存在的问题.....	78
5.2.3 干法刻蚀技术的评价指标.....	80
5.3 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀工艺优化	83
5.3.1 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀机理	83
5.3.2 直接接触下的氯基刻蚀研究.....	86
5.3.3 导热硅脂接触下的氯基刻蚀研究.....	90
5.4 本章小结.....	95
第六章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波焦平面探测器.....	97
6.1 焦平面探测器的制备.....	97
6.2 焦平面探测器的测试与结果分析.....	99
6.2.1 焦平面探测器与单元器件光电性能对比.....	99
6.2.2 焦平面探测器考察指标与测试结果.....	102
6.3 本章小结.....	106
第七章 总结与展望.....	107
7.1 工作总结.....	107
7.2 工作展望.....	109

参考文献.....	111
致谢.....	121
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果.....	123

第一章 绪论

随着科学技术的进步,红外探测技术经过长足的发展也展现出日新月异的变化,在航空航天遥感、军事识别、科学研究、工农业检测以及医疗诊断等多个领域均取得了广泛的应用,已成为体现综合国力的重要科学技术之一。其中红外探测器作为红外探测技术的核心,一直以来都备受关注,从上个世纪五十年代发展至今,红外探测器已经完成了从过去的第一代、第二代中小型规模探测技术向第三代大规模、高性能焦平面探测技术的完美转型。在这样的研究大背景之下,日益求精的军事、民事应用需求同时也进一步推动了对新型红外探测材料及器件基础性研究的发展。本文主要就新型 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波红外探测器的制备及其光电性质进行了系统的研究,为实现高性能超晶格长波红外探测器奠定了重要基础。本章主要介绍了红外探测技术以及 II 类超晶格红外探测器的一些基本概念,通过分析超晶格长波红外探测器的发展现状以及瓶颈,继而提出本文的研究重点——基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 超晶格红外探测器,章节的最后对课题的研究目的及全文的框架结构安排进行了阐述。

1.1 红外辐射与红外探测^[1-2]

红外辐射同可见光一样,是电磁辐射频谱的重要组成波段之一。但由于其表现形式已经超出了我们人眼可识别范畴,因而被大家认识得稍晚一些。直到 1800 年,英国科学家威廉赫歇尔采用温度计捕捉到了红外辐射的影子,这才使得其被正式载入现代科学发展史册。红外辐射覆盖的波段范围非常宽广,其波长上可至微波尺度,下衔接可见光区域,具体横跨了 $0.76\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 之间的所有区域,如图 1.1 所示。

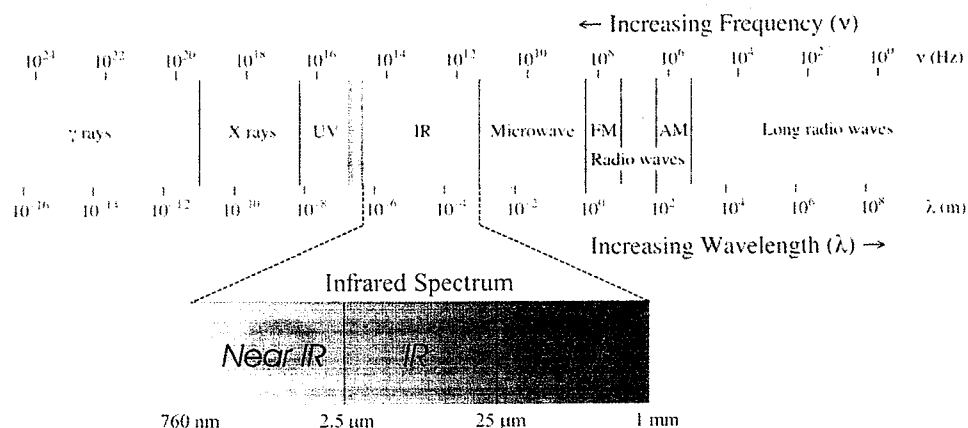


图 1.1 电磁辐射频谱与红外辐射波段

Fig. 1.1 Electromagnetic wave spectrum and infrared band

如此宽广的红外辐射波段，蕴含的内在信息必然也要远丰富于可见光，但由于红外辐射不能简单的被人眼度量，因此往往需要借助其他手段的辅助来解读其负载的信息。红外探测技术就是这样一种用于丈量和解读红外辐射的方法，其研究范围包括红外辐射的传输、接收以及后续的信息处理等过程。早期的红外技术主要应用于军事国防、遥感探测等方面，随着二次世界大战的爆发，人们愈加认识到其重要性和多元性，于是在随后的数年间红外探测技术得到了飞速发展，现在已经渗透到军事和民用的多个领域，成为当今最重要的探测技术之一。

尽管如此，真正能被人类所探测并加以利用的红外波段也只占了整个红外辐射波段的一小部分。为了更清楚的认识红外辐射整个波段，人们会对其进一步细分，根据红外辐射产生的原理、应用的不同领域等为标准可有多种划分方式。在红外探测领域中，其探测的波段受限于大气窗口的范围，因此其划分的标准通常需考虑红外辐射在大气中的传输特性。所谓大气窗口，即指电磁波在传输过程中受到大气损耗（反射、吸收、散射等）较小的波段，常见的红外大气窗口主要包括近红外波段的 $0.3\ \mu\text{m} \sim 1.3\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m} \sim 1.9\ \mu\text{m}$ ；中红外波段的 $3.5\ \mu\text{m} \sim 5.5\ \mu\text{m}$ 以及热红外波段的 $8\ \mu\text{m} \sim 14\ \mu\text{m}$ 等，如图 1.2 所示。根据大气窗口的具体分布，红外探测领域可将红外辐射大致细分为以下几个波段：近红外 ($0.75\ \mu\text{m} \sim 1.4\ \mu\text{m}$)、短波红外 ($1.4\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$)、中红外 ($3\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$)、长波红外 ($8\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$) 以及远红外 ($15\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$)。

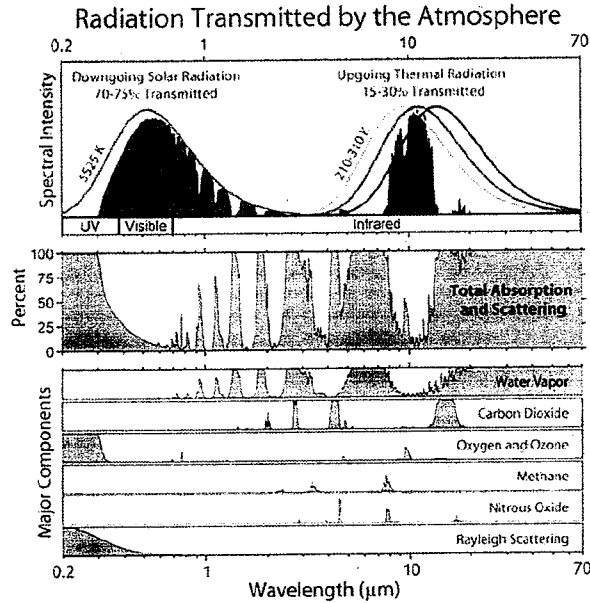
图 1.2 大气传输窗口^[3]

Fig. 1.2 Atmospheric window

1.2 长波红外探测器

红外探测技术主要依托于红外探测器来实现,探测器是通过光热或光电效应能将不可见的红外辐射转化为可计量的物理量的一种功能型器件,根据其工作的具体波段可进一步细分为短波、中波、长波和甚长波红外探测器,其中长波红外 (Long wavelength Infrared, LWIR) 探测器囊括的波段主要分布在 $8\ \mu\text{m}\sim 14\ \mu\text{m}$ 之间,本文研究的主要对象就是基于光电效应的长波红外探测器。

1999 年, Donald Reago^[4]等人首次提出第三代红外焦平面探测器的概念,为新一代红外探测技术提出高性能和低成本的要求^[5]。其中低成本主要体现在降低探测器的制备成本以及提高其工作温度等方面。而对于高性能的要求,则主要体现在扩大探测器的面阵规模和提高探测灵敏度等方面。提高探测器灵敏度的关键之一在于选择红外辐射强度强的探测波段进行探测^[6]。对于科技不断发展的今天,人们对红外探测器的要求远不止于早期对高温目标的探测,而更加倾向于对复杂室温环境目标的整体把握。根据斯特藩-玻尔兹曼定律 ($W = \sigma \cdot T^4$),任何温度高于绝对零度的物体都会辐射电磁波,且其辐射出射度与辐射波长的关系由其本身的温度决定,并遵循普朗克辐射定律:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (1-1)$$

其中 λ 和 c 分别是辐射光波长和光速, T 是辐射源温度, h 和 k 分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。可进一步将其转换为光子辐射出射度为:

$$P_{\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \quad (1-2)$$

由 1-1 式和 1-2 式可知, 对于 300 K 的室温物体, 其辐射的峰值波长约 $10 \mu\text{m}$ 左右, 因此其在长波波段的辐射强度要远高于中短波波段 (如图 1.3 所示)。这就意味着对于绝大多数的室温探测目标而言, 想要提高探测器的灵敏度, 其探测波长需要从传统的中短波向长波甚至甚长波方向延伸。加之 $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 刚好属于大气的红外传输窗口之一, 非常利于红外探测的进行, 因此大规模、长波红外焦平面探测器成为实现高性能第三代探测技术的重要发展方向之一^[6]。

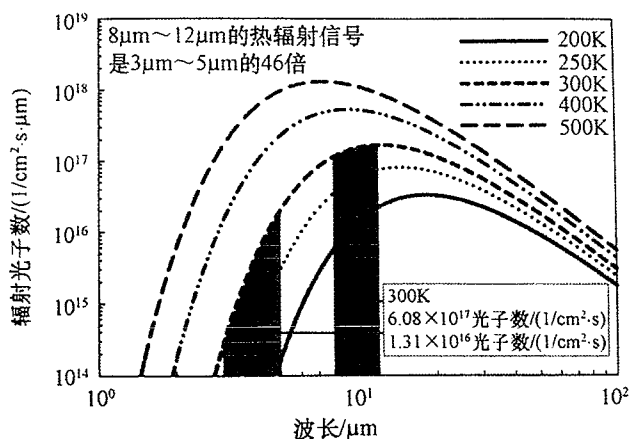


图 1.3 辐射光子数与辐射波长、物体温度的关系^[6]

Fig. 1.3 Photons as a function of wavelength and the temperature of the object

对于长波探测器而言, 尽管其探测信号变强, 但室温目标与背景环境之间的区分度也非常小, 因而对探测器的信噪比的要求会很高。但随着探测响应波长的拓展, 探测材料的带隙开始变窄, 一方面促使器件的暗电流呈指数上升 ($\propto \exp(-E_g/nkT)$); 另一方面, 缺陷辅助隧穿以及侧边漏电等效应也会愈加明显, 使得获得低暗电流的红外探测器暗度大大增加。此外, 由于第三代红外探测器对大规模的要求, 因此, 要实现高性能的长波红外焦平面探测器对探测材料的质量、均匀性以及探测器的制备工艺都提出了非常高的要求^[7-9]。目前公认的适用于长波探测且又保持优良的光电特性的窄带隙材料非常少, 其中仅包括基于材料组份调控的碲镉汞以及基于能带剪裁的量子阱和 II 类超晶格等^[10]。

碲镉汞 (HgCdTe, MCT) 红外探测器通过调控材料组份其探测波段可覆盖整个红外波段; 而且属于直接带隙半导体材料, 具有较高的吸收系数和量子效率 (通常在 80% 以上); 加之其电子有效质量小, 表现出较高的载流子迁移率以及器件响应速度等, 正因为这些优点, 使其自从被发现之后在红外探测技术中就一直占有主导和领先地位^[11-12]。21 世纪初陆续实现中心距从 50 μm 缩减至 12 μm 不等的长波大面阵焦平面探测器之后^[13], 2014 年美国的 DRS Technologies 公司又报道了基于其发明的高密度垂直集成光敏二极管 (high-density vertically integrated photodiode, HDVIP)^[14-15] 结构实现了中心距仅为 5 μm 的 1280 $\times$ 720 长波 MCT 焦平面器件, 且器件有效像元率高达 99.6%^[16]。但随着探测技术要求的进一步提高, 其自身的某些缺陷也开始限制其进一步发展, 例如由于 II-VI 族化合物的成键不稳定容易导致材料缺陷增多、均匀性下降, 以及昂贵的碲镉汞衬底和生长制备成本等, 已成为目前碲镉汞红外探测技术亟需攻关的难题^[17]。

量子阱红外探测器 (Quantum Well Infrared Photodetector, QWIP)^[18] 是基于势阱中的电子空穴的子带跃迁实现的, 目前应用最为广泛的当属 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器。该类探测器可通过调节材料组份及其周期厚度以实现探测波长的调节, 此外该材料属于 III-V 族化合物, 结构稳定且材料均匀性高, 加之其制备工艺稳定、成本较低, 非常适合产业化普及, 因而也备受青睐^[19]。目前 1k $\times$ 1k 的大规模长波量子阱焦平面红外探测器已经非常普遍且开始向产业化方向发展^[20]。但由于其光吸收属于子带跃迁, 且只对窄带的平行光响应, 因而具有极低的吸收系数和量子效率 (仅约 8% 左右), 使其应用范围十分受限。目前该类探测器的发展方向主要集中在通过采用表面微纳结构提升自身响应率以及多色焦平面探测等^[21-22]。

而对于 II 类超晶格探测器而言, 似乎正好集上述两种探测器的优势于一身, 尽管其发展时间有限, 但已经取得了许多令人瞩目的成绩, 成为目前炙手可热的红外探测器之一。但往往机遇与挑战并存, 该类探测器依然存在一些潜在问题亟待解决, 具体介绍见 1.3 小节。

1.3 碲化物超晶格红外探测器

1.3.1 基本概念及性质

InAs/GaSb II 类超晶格 (type-II superlattice, T2SL) 的概念由 Sai-Halasz、Tsu 以及 Esaki 等人于 20 世纪 80 年代提出^[23], 其主要材料组成来源于 III-V 族半导体内赫赫有名的 6.1 Å 群家族^[24] (如图 1.4 a)所示), 即 InAs ($a=6.0584$ Å)、GaSb ($a=6.0959$ Å) 以及 AlSb ($a=6.1355$ Å), 因这三种材料具有极其相近的晶格常数, 非常适用于生长各种晶格匹配的异质外延材料。更有趣的是, 其中 InAs 的导带底甚至要低于 GaSb 的价带顶 (如图 1.4 b)所示), 即二者具有破带隙 (broken-gap) 能带对准结构^[25-26], 这同时也是 II 类超晶格材料的基本特征之一。

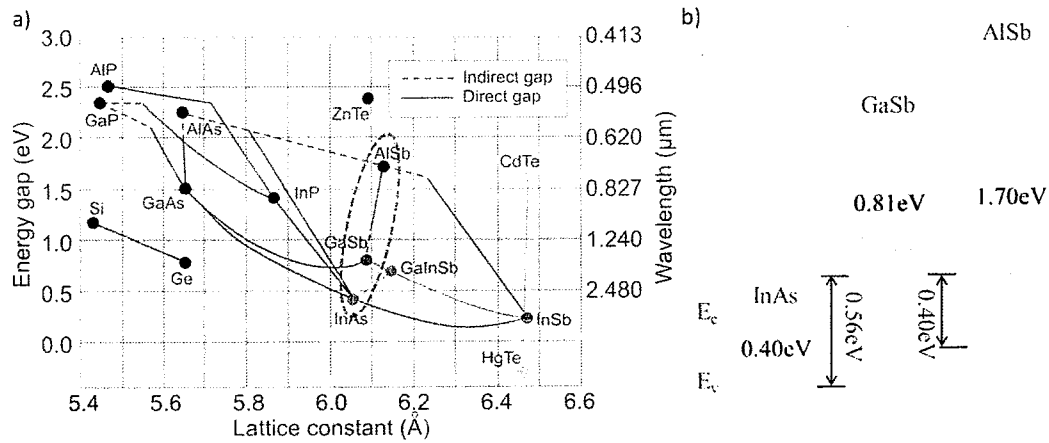


图 1.4 a) 部分半导体晶格常数与其禁带宽度、响应波长的关系^[27], b) 6.1 Å 群家族材料的能带信息

Fig. 1-4 a) Lattices constants as a function of energy gap and wavelength for some semiconductors, b) energy band for 6.1 Å family materials

InAs/GaSb II 类超晶格材料实则是采用不同周期厚度的 InAs 和 GaSb 交替生长而成的纳米尺度下的多周期结构。当 InAs 和 GaSb 组成异质结时, 由于导带和价带的偏移导致了电荷的转移, 其中电子主要进入 InAs 层, 而空穴主要存在于 GaSb 层; InAs 和 GaSb 交替外延时, InAs 层 (GaSb 层) 类似于电子势阱 (空穴势垒), 并在势阱 (势垒) 中形成量子化能级; 根据量子力学理论, 当 InAs 和 GaSb 的单周期厚度无限缩减至单个或几个单原子层厚度时, 相邻的量子阱不再是单独分立的势垒或势阱结构, 而会通过载流子的隧穿等相互作用以达到整体能量更低的平衡态。相邻势阱 (势垒) 中的电子 (空穴) 波函数相互交叠最终形成了类似于体材料能带结构的虚拟微带 (mini-band), 当存在外界环境微扰时, 例

如外部辐射光入射等,微带之间的电子空穴会发生与直接禁带半导体类似的跃迁行为,从而实现光的吸收和探测^[28-29],如图 1.5 所示。和 QWIP 类似,II 类超晶格也是通过调控组成材料在单周期内的厚度来实现带隙的调节。当 InAs 和 GaSb 的周期厚度较厚时,电子空穴的能级位置就无限接近于 InAs 的导带底和 GaSb 的价带顶,因而整个材料具有负带隙结构而显示出半金属特性;随着 InAs 和 GaSb 的周期厚度的渐小,电子能级不断上移同时空穴能级也相应的向下移动,使得材料开始转变为半导体属性;随着各层材料的周期厚度的变化,微带之间的有效带隙可实现数十到数百 meV 的转换,相当于可覆盖 3 μm 至 30 μm 的探测波长范围。

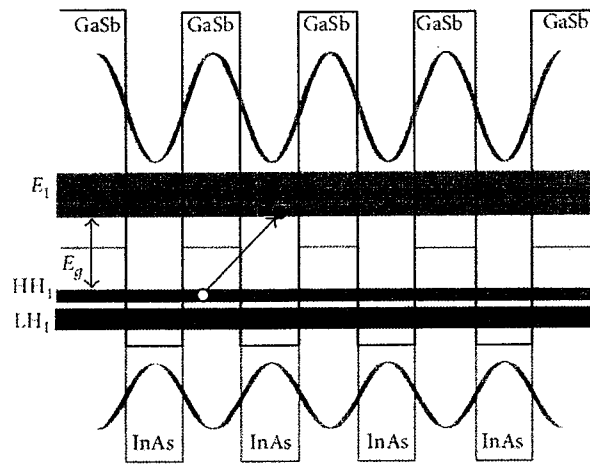


图 1.5 InAs/GaSb 二类超晶格材料的能带示意图^[30]

Fig. 1.5 Band diagram of InAs/GaSb type-II superlattice material

也正是由于 II 类超晶格材料特殊的能带结构,赋予了其许多体材料所不及的天然优势,使得其在红外探测技术发展史中得以迅速成长并占领重要地位。相较于传统的红外探测器材料,超晶格材料的优势主要体现在以下几个方面^[31]: 1) 带隙灵活可调,可覆盖的探测波长范围广; 2) 材料内部的电子空穴在实空间分离,且由于应力场的作用,轻重空穴带也进一步分裂,有效抑制了俄歇复合等暗电流的产生;同时利用能带剪裁可实现各种势垒型探测结构,以进一步提升器件的电学性能; 3) 具有和直接带隙半导体类似的光吸收性质,吸收系数高、且对入射光方向无要求,同时具有较高的垂直电子迁移率,表现出较高的响应速度; 4) 相对于其他同等带隙下的半导体材料,具有更大的有效电子质量,因而表现

出较小的隧穿电流；5) 基于稳定而成熟的 III-V 族半导体生长技术及制备工艺，使其在制备大规模及超大规模焦平面探测器时具有一定优势等。

1.3.2 InAs/GaSb II 超晶格红外探测器的研究现状

尽管 II 超晶格概念的提出始于 1977 年，但随后的相关研究主要集中在材料的能带结构及物理化学性质等方面，直到 1987 年 Smith 和 Mailhot^[32]等人提出将其应用于红外探测，且适逢砷源、锑源的带阀裂解炉技术的日渐成熟，超晶格材料才开始在红外探测领域崭露头角。随着生长技术以及制备工艺的进一步发展，超晶格红外探测技术也飞速进步，在 21 世纪初就已经实现了从单元器件到高性能焦平面探测器之间质的跨越，同时也正式开启了 II 类超晶格红外探测技术发展的黄金时代^[33]。国际上研究锑化物超晶格红外探测技术的机构主要集中在欧美地区以及以色列等，早期主要以美国西北大学^[34-35]、新墨西哥大学^[36]、亚利桑那州立大学^[37]、美国加州大学圣特芭芭拉分校^[38]等大学研究中心为主力；随着高性能超晶格探测器的问世，该探测技术引起了欧美政府的高度重视，各个国家国防实验室也纷纷加入这个行列，例如美国喷气动力实验室^[39-40]、美国陆军研究实验室^[41]、美国海军研究实验室、德国 Fraunhofer 固态电子研究所^[42]、以色列 SCD 实验室^[43]等；此后大面阵、高性能的超晶格焦平面探测器的进一步实现，促使一些企业研究中心也开始开始了相关研究，其中包括美国休斯实验室^[44-45]、美国雷神公司^[46]、美国 Teledyne Imaging System^[47]、美国的 QmagiQ 公司^[48]、美国 SK Infrared 公司^[49]、瑞典的 IRnova 公司^[50]等。目前超晶格红外探测技术的研究形成了真正的百家争鸣、百花齐放的局面。

InAs/GaSb II 类超晶格第一个高性能的中波 256×256 焦平面探测器出现在 2005 年，由德国的 Fraunhofer 固态电子研究所报道^[51]，该探测器截止波长约 $5.2 \mu\text{m}$ ，80 K 下噪声等效温差（Noise Equivalent Temperature Difference, NETD）约 11.1 mK。优异的器件性能再一次验证了超晶格材料体系在红外探测领域的天然优势，随后基于超晶格材料的长波红外探测器开始登上历史舞台。第一个高性能长波焦平面探测器由美国西北大学于 2007 年报道，该探测器规模为 320×256 ，量子效率高达 54%，80 K 温度下截止波长为 $12 \mu\text{m}$ ，NETD 约 23 mK^[52]。仅三年后，美国喷气动力实验室即发布了 InAs/GaSb II 类超晶格首个 $10 \mu\text{m}$ 长波百万

像素超大规模焦平面探测器的红外成像图^[53], 并且实现了在 4 英寸 GaSb 衬底上的外延生长以及后期器件制备工艺的完善^[54]; 同年, 美国西北大学也报道了基于 3 英寸外延片实现的高性能超晶格长波 $1\text{k}\times 1\text{k}$ 超大规模焦平面探测器, 该探测器中心距为 $18\text{ }\mu\text{m}$, 截止波长约 $11\text{ }\mu\text{m}$, 80 K 下量子效率高达 78%, 而 NETD 也仅约 23.6 mK, 并且可进行清晰的红外成像如图 1.6 所示^[55]。2012 年, 以 QWIP 起家的 QmagiQ 公司也开始了对超晶格长波探测器的研制, 并报道了截止波长为 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 、中心距为 $18\text{ }\mu\text{m}$ 的 $1\text{k}\times 1\text{k}$ 超晶格长波焦平面器件, 液氮温度下探测器量子效率和 NETD 分别为 50% 和 30 mK^[56], 为实现超晶格焦平面探测器的商业化奠定了基础。在接下来的时间里, 各大研究机构都继续致力于进一步扩大外延晶元尺寸以及焦平面规模、同时降低像元中心距以及器件的盲元率以实现高性能、超大规模的焦平面探测器^[57]。同时各种新型探测材料、新型探测结构也开始层出不穷, 2015 年, 以色列 SCD 实验室采用了新型数字读出电路“Pelican D-LW”^[58], 实现了截止波长约 $9.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 II 类超晶格 XBp 型 640×512 长波焦平面探测器, 该探测器像元中心距为 $15\text{ }\mu\text{m}$, 在 80 K 下有效像元率超过 99%, 且其 NETD 仅 13 mK (如图 1.7 所示)。

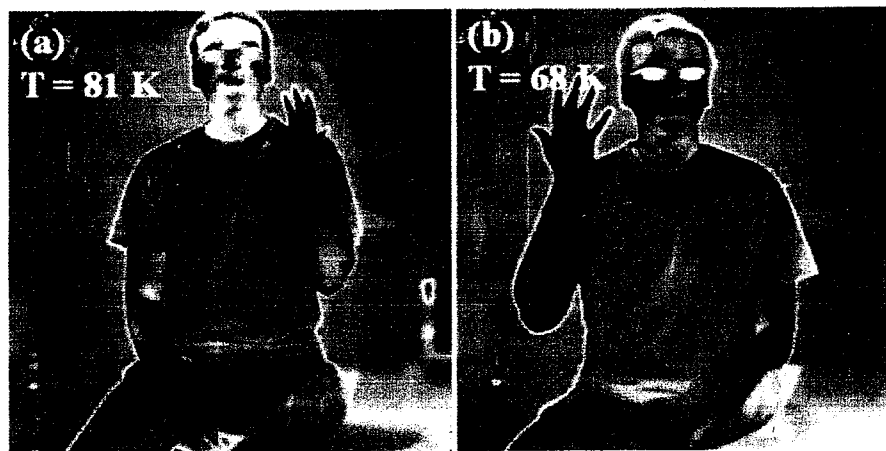


图 1.6 美国西北大学研制的超晶格 $1\text{k}\times 1\text{k}$ 超大规模焦平面探测器成像^[55]

Fig. 1.6 Image taken with the $1\text{k}\times 1\text{k}$ LWIR FPAs based on type-II superlattice from Northwestern University

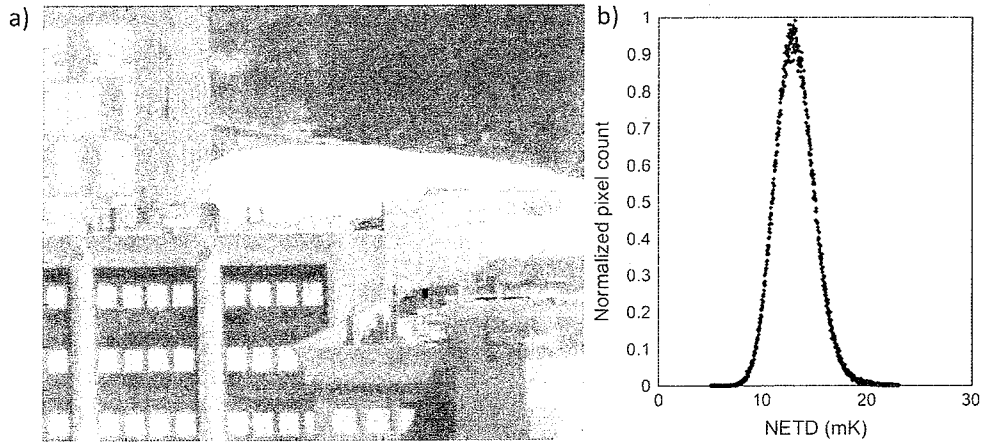


图 1.7 以色列国 SCD 实验室的 XBp 型超晶格 640×512 长波焦平面探测器: a) 红外成像图, b) NETD 分布直方图^[58]

Fig. 1.7 The Pelican-D LW T2SL FPA based on XBp structure from SCD. a) IR Image, b) NETD distribution at 77 K

同时,除了大面阵、小尺寸、高性能的长波红外探测器,根据第三代焦平面探测器的要求,高温中波探测器以及多色探测器也是其重点发展方向之一。2011 年,美国政府集结各大研究机构提出了针对实现基于 III-V 族 II 类超晶格材料的高性能高温中波焦平面以及中长波双色焦平面探测器的“VISTA”项目(the Vital Infrared Sensor Technology Acceleration program)^[55],该项目旨在取各家之长,共同合作以实现可取代 MCT 的高性能、低成本超晶格红外焦平面探测器(如图 1.8 所示)。2017 年,美国休斯实验室(Hughes Research Laboratory)报道了关于 VISTA 项目一期的部分研究成果,在各个研究机构的支持下,他们实现了中心距为 12 μm 的 1280×720 中/长波双色焦平面探测器,该器件的台面沟道小于 1.5 μm 、填充因子大于 76%,80 K 温度下,中波波段的 NETD 和有效像元率分别为 27.44 mK 和 99.40%,而长波波段下则分别达到了 27.62 mK 和 99.09%,图 1.9 为该探测器的室外双波段成像图^[45]。

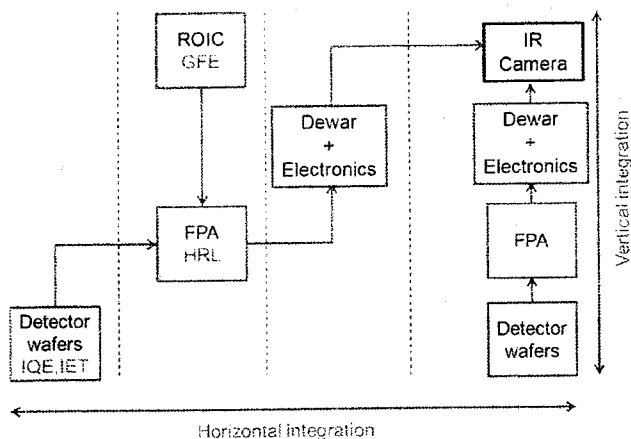
图 1.8 VISTA 项目针对超晶格探测器的集成发展路线^[45]

Fig. 1.8 Horizontal integration model for SLS detectors of VISTA program

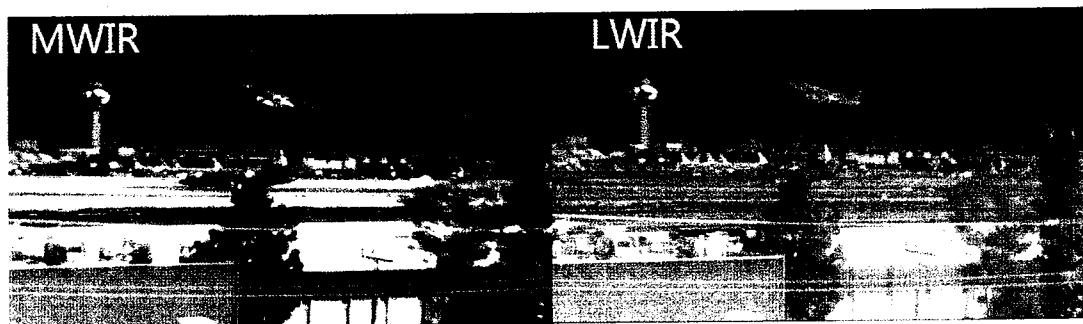
图 1.9 基于 VISTA 项目实现的中长波超晶格焦平面探测器红外成像图^[45]

Fig. 1.9 Image taken with a dual MW/LW FPA fabricated by VISTA

国际上对超晶格红外探测器空前高涨的研究热情以及雨后春笋般的研究进展同时也促进了国内的相关研究工作的开展。目前国内超晶格红外探测技术的研究主要集中在一些国家研究机构，例如中科院上海技术物理研究所、中科院北京半导体研究所、昆明物理研究所等。其中中科院上海技术物理研究所于 2012 年制备了国内首个 128×128 元 InAs/GaSb II 类超晶格焦平面探测器^[59]，其响应截止波长约 $8 \mu\text{m}$ ，在此基础上该机构于 2013 年又实现了高性能 320×256 的超晶格长波焦平面探测器，80 K 温度下探测器的 100% 截止波长约 $10.5 \mu\text{m}$ ，峰值探测率约 $8.41 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ^[60]；同年，国内首个中波超晶格 128×128 焦平面探测器也被该机构研制和报导，该器件响应截止波长约 $5.4 \mu\text{m}$ ，盲元率和 NETD 分别为 1.8% 和 33.4 mK ^[61]；2015 年，中科院技物所继续实现了 320×256 规模的超晶格中波双色焦平面器件，并得到了较为清晰的双色红外成像^[62]；近两年该机构主要工作则集中在更大规模的长波焦平面阵列的实现，并于 2018 年在国际分子束外

延会议中报道了国内首个百万像素超晶格长波红外焦平面探测器的实现。而中科院北京半导体研究所在与中科院材料科学与光电技术学院、中科大的量子信息与量子物理协同创新中心等单位共同合作下也相继于 2015 年报道了 320×256 的超晶格长波焦平面探测器的相关研究成果^[63]；随后 2017 年又陆续报道了 320×256 元的甚长波焦平面探测器以及中长波双色焦平面探测器等^[64-66]。当然，国内关于超晶格红外探测器的研究进展和国际上的报道性能还有很长一段距离，不过衷心希望国内的超晶格红外探测事业能够逆流而上、顺风而行，勇创佳绩。

1.3.3 InAs/GaAsSb II 超晶格红外探测器

尽管在过去的 20 年里，InAs/GaSb II 类超晶格探测器已经取得了相当不错的成绩，材料生长技术以及器件制备工艺上的问题被相继攻克或改善，一方面，通过优化和调控界面、温度、组份等一系列参数提高了超晶格的外延质量；借助势垒结构和各种各样的钝化处理有效的抑制了器件的暗电流，共同促进了大面阵、高性能的焦平面器件的实现。但随着探测器波长不断向长波方向拓展，其材料自身的缺陷也变得越来越明显，主要体现在较低的载流子寿命和较低的吸收系数两方面，这两点在一定程度上决定了器件的暗电流特性和光学响应，即与探测器的探测率和信噪比息息相关，因而已经成为限制超晶格长波红外焦平面探测器性能进一步提升的关键因素^[27]。

理论上而言，由于超晶格分离的能带结构，能有效的抑制其体内的俄歇复合过程，因而使其被预言在长波范围内探测性能有望超过 MCT^[67]。然而在实际的器件测试中，不仅没有观察到明显的俄歇抑制现象，反而其载流子寿命甚至要远低于 MCT（如图 1.10）。导致该问题的原因，一方面，由于 InAs/GaSb 超晶格材料具有较高的本底载流子浓度（一般在 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间）^[68]，使得材料内部的俄歇复合速率增强^[69]；另一方面，由于超晶格材料在外延过程中会产生大量深能级缺陷，这将大大促进器件内部的 Shockley-Read-Hall（SRH）产生复合过程以及缺陷辅助隧穿过程，从而制约器件性能^[70]。当然，在上述两种贡献中，SRH 复合始终是目前限制载流子寿命的主要因素，因此如何降低材料内部缺陷、提高外延晶格质量，对超晶格红外探测器的发展具有举足轻重的影响。

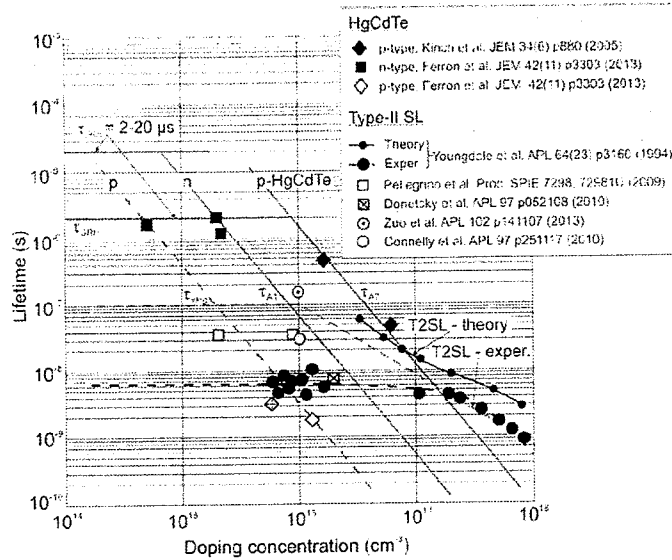


图 1.10 80 K 温度下长波碲镉汞材料与超晶格材料的载流子寿命比较^[27]

Fig. 1.10 Comparison of carrier lifetime between LWIR MCT and SLs at 80 K

目前已有研究结果表明, 超晶格材料中的深能级缺陷的主要与 Ga 相关的本征缺陷有关^[27], 为了消除材料中的该类缺陷提高晶格质量, 有人提出了 InAs/InAsSb 超晶格的概念, 无 Ga 的材料设计似乎完美的解决了这个问题, 也的确表现出更长的载流子寿命^[71], 但遗憾的是由于其能带对准结构导致载流子较大的分离, 从而表现出很小的光学响应, 在一定程度上限制了该材料体系的应用。此外, 随着探测器波长的扩展, InAs/GaSb 超晶格中 InAs 层的厚度将不断增加 (由于电子有效质量较空穴低得多, 因而 InAs 势阱宽度对电子量子化能级的影响要远大于 GaSb 对空穴能级的影响, 如图 1.11 a)), 从而导致 InAs 和 GaSb 之间由于晶格常数差异引起的应力作用会不断增大^[72] (一般而言, 由于 InAs 具有较小的晶格常数, 在超晶格材料中表现为拉伸应力, 而 GaSb 层表现为压缩应力, 如图 1.12 所示, 当 InAs 层厚度增加时, 材料内部的拉伸应力增大); 因此为了避免应力场进一步提高材料的位错和缺陷, 往往需要插入较厚的 InSb 界面层来平衡^[73-75] (如图 1.11 b)); 但又由于 InSb 与 GaSb 之间存在较大的晶格失配, 导致其在 GaSb 衬底上的外延临界厚度十分有限 (~1 ML), 因而对于长波超晶格材料而言, 其 InSb 界面的调控使实现一定厚度的高质量的外延材料具有一定难度, 且随着波长的扩展该问题更甚。

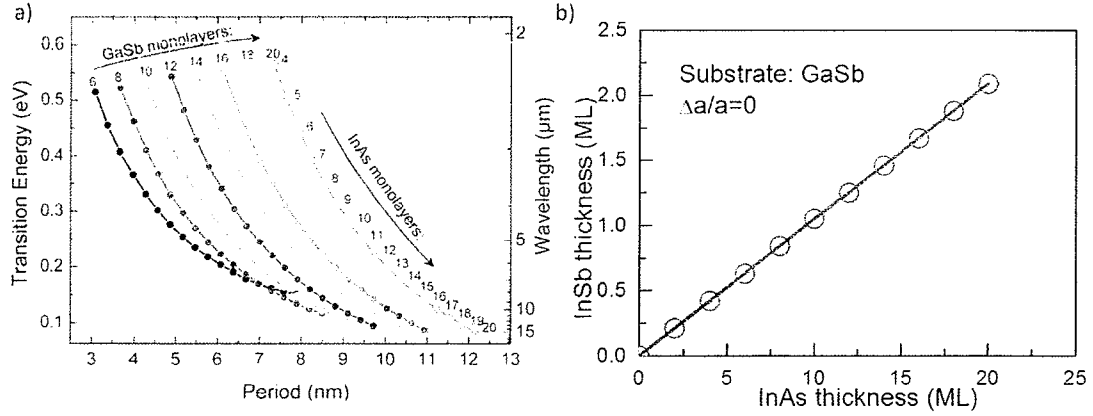


图 1.11 a) InAs 和 GaSb 层厚对超晶格带隙的影响^[31], b) 不同 InAs 厚度维持应力平衡所需的 InSb 界面厚度

Fig. 1.11 a) The influence of thickness of InAs and GaSb on band gap of SLs, b) The InSb thickness as a function of InAs at $\Delta a/a=0$

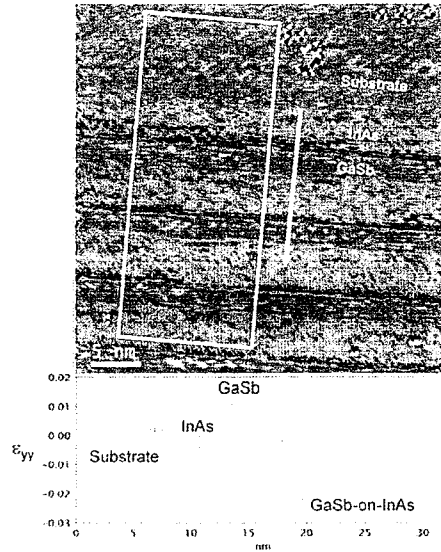


图 1.12 InAs/GaSb II 类超晶格材料各层材料之间的应变分布^[72]

Fig. 1.12 Map of the strain tensor in InAs/GaSb type-II superlattice

针对上述现状, 本课题组于 2015 年首次提出了采用 MBE 生长技术在 InAs 衬底上外延生长 InAs/GaAsSb II 类超晶格的设想^[76]。这样的生长方式具有诸多优点: 改变衬底之后超晶格和 InAs 层之间再无应力失配, 因而不需复杂的界面调控即可实现波长的无限拓展, 降低了由于界面控制不当引入缺陷的可能; 同时, 去掉 InSb 界面之后可有效的提高材料的外延温度(InSb 外延温度限制在约 400℃, 去掉 InSb 界面后 InAs/GaAsSb 超晶格生长温度可升至 480℃), 有研究成果表明, 较高的生长温度对于降低 GaSb 的本征缺陷非常有利, 高温下外延的 GaSb 显示

出更长的载流子寿命^[77]；更重要的是，我们在 GaSb 内部引入了 9% 的 As 组份，让各层材料之间完全匹配，可进一步降低由于应力存在导致材料内部缺陷^[78]。实际早在 2011 年佐治亚理工学院的 Huang 等人在研究采用 MOCVD 技术生长超晶格材料时，由于高温下高质量的 InSb 界面较难实现也曾在 InAs 衬底上进行过超晶格材料的外延生长^[79]，衬底的改变有效的改善了外延材料的质量，在一定程度上验证了在 InAs 衬底上外延超晶格材料的优势。尽管如此，采用 MOCVD 外延生长的超晶格材料与传统的超晶格材料之间依然还有一定的差距，而我们采用 MBE 技术进行的晶格匹配的 InAs/GaSb 超晶格的外延，则进一步保证了超晶格材料的晶格质量^[80]。

综上所述，采用 MBE 技术外延生长的 InAs/GaSb II 类超晶格有望具有较 InAs/GaSb 超晶格更优异的晶格质量以及器件性能。我们课题组的前期实验结果也已经从侧面验证了这个猜测，如图 1.13 所示，我们就具有不同 InAs 层周期厚度的 InAs/GaSb 超晶格材料进行了生长，随着 InAs 层厚度的增加，材料的响应波长从 6 μm 延展至 16 μm ，但超晶格材料的晶格质量始终稳定维持在同一水平^[78]。当然，为了进一步验证 InAs/GaSb 超晶格材料的优势及其应用价值，还需要我们对该材料以及相应的器件的光电性质进行更加系统而深入的研究，这同时也是本文研究的主要内容和最终目的。

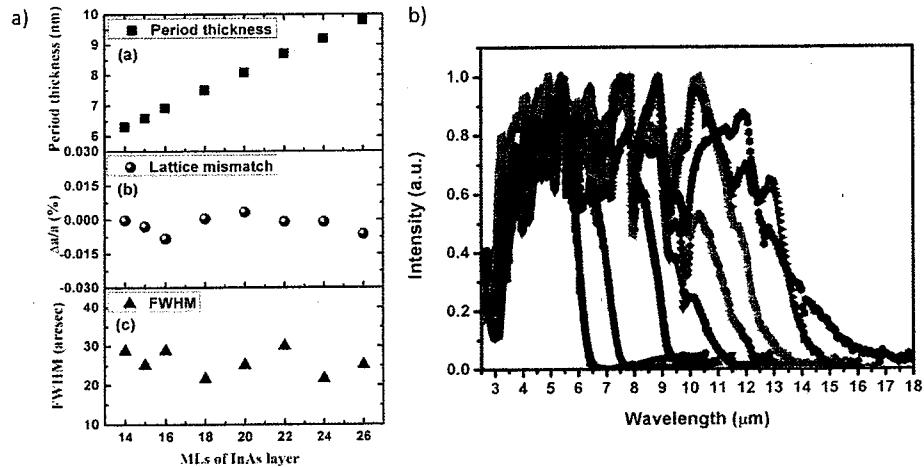


图 1.13 a) 不同 InAs 层厚度对 InAs/GaSb 超晶格质量的影响, b) 不同截止波长下的 InAs/GaSb 超晶格材料的相对响应光谱

Fig. 1.13 a) InAs thickness as a function of period thickness, lattice mismatch and FWHM, b) The relative optical response of InAs/GaSb superlattice with different cut off wavelength

1.4 本文的研究目的和框架结构安排

InAs/GaSb II 类超晶格材料由于其能带灵活可调、均匀性高、较低的俄歇复合和隧穿电流以及较高的量子效率等特点而备受关注,同时也被公认为第三代高性能长波焦平面探测器的主要候选材料之一。尽管近年来不断有高性能的超大规模超晶格焦平面探测器被竞相报道,但其依然存在一些本质问题亟待解决,例如由于材料内部缺陷导致的较短的载流子寿命等。为了解决这个问题,本课题组提出了基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 超晶格材料的概念,在 InAs 衬底上外延超晶格材料具有更高的外延温度、无需刻意的界面调控即可实现应力平衡以及不存在波长扩展的限制等优势,使得其有望打破目前 InAs/GaSb 超晶格瓶颈,实现更高性能的长波红外探测器。为了验证 InAs/GaAsSb 超晶格材料体系可应用于高性能长波红外探测器的可行性,本文就 InAs/GaAsSb 超晶格长波材料的光电性质、器件的制备工艺等展开了系统而深入的研究,并与 InAs/GaSb 长波器件进行了对比分析,最终通过制备焦平面器件来进一步证明其在长波红外探测领域的潜在价值。根据上述研究目的,本文的结构安排具体如下:

第一章首先介绍了红外探测技术以及超晶格探测器的一些基本概念,然后结合目前超晶格长波红外探测器的研究现状以及存在的问题,引出本文的主要研究对象和研究目的——InAs/GaAsSb II 类超晶格长波红外探测器。

第二章则主要介绍了本课题开展过程中涉及到的一些技术手段及实验方法,其中包括分子束外延生长技术、器件的制备工艺以及材料和器件的表征手段等。

第三章主要针对 InAs/GaAsSb II 类超晶格材料及其相应的器件的光学性质展开研究,通过测试不同器件结构的光学响应以及材料的吸收系数,并结合时域有限差分法对器件的光场进行模拟,揭示了 InAs/GaAsSb 器件的光学响应机制,并与 InAs/GaSb 器件进行了光学性质的对比。此外,通过理论模拟进一步分析了 InAs/GaAsSb 超晶格材料应用于焦平面探测器的发展优势。

第四章主要就 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件的暗电流特性进行了初步研究,通过对比不同器件结构的暗场 IV 特性,发现该器件暗电流主要由表面漏电主导,继而就浅台面结构以及器件的钝化方式展开了研究,为后续获得低暗电流长波红外探测器奠定了基础。

第五章主要就 InAs/GaAsSb 超晶格材料的 ICP 干法刻蚀工艺展开了研究, 通过分析目前 InAs/GaAsSb 的刻蚀技术并结合实验室现有条件, 选择 Cl_2/N_2 作为 InAs/GaAsSb 超晶格材料的反应气体并进行了条件实验。实验过程中分析了氯基刻蚀富 In 材料的缺点和条件, 并对比和分析了两种导热方法下的刻蚀结果, 确定了适用于 InAs/GaAsSb 超晶格材料的刻蚀条件并制备了低暗电流的长波超晶格红外探测器。

第六章则简单介绍了一下 InAs/GaAsSb 超晶格焦平面探测器的制备工艺及测试方法, 并制备了截止波长约 $8.1\ \mu\text{m}$ 的 InAs/GaAsSb 超晶格 320×256 焦平面探测器, 进一步验证了该材料体系的潜在应用价值。

论文的最后是对博士期间工作的总结和展望。

第二章 超晶格材料生长及器件制备、表征实验方法

上一章介绍了红外辐射与红外探测器的基本概念,以及超晶格红外探测器的发展现状和瓶颈,并引出了本文的研究对象——新型 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波红外探测器。本章则主要介绍在对 InAs/GaAsSb 超晶格材料和器件进行研究时所涉及到的实验研究方法,其中主要包括超晶格材料的生长及表征技术、红外探测器的制备方法以及器件常用的性能表征手段等。

2.1 材料生长及表征技术

2.1.1 分子束外延技术

超晶格材料往往由两种或多种材料交替生长而成,其中每一层的厚度通常都需要精确控制在纳米量级,因而对生长技术提出了很高的要求,生长技术的好坏将直接决定外延材料的质量并进一步影响器件的性能。目前生长超晶格材料的技术手段主要有分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)技术、有机金属化学沉积技术(Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)^[81]等。其中 MOCVD 技术在 III-V 族化合物半导体制备方面采用金属有机源和 V 族氢化物在衬底表面裂解进行外延生长,在含磷化合物半导体及其后的含氮化合物外延生长方面独具优势,因而备受研究者青睐。但采用该技术进行超晶格材料的外延时,由于其所需的生长温度较高,稳定而陡直的异质界面较难实现,且材料内部容易产生局域结晶缺陷,导致获得高质量的超晶格材料难度较大。近年来,使用 MOCVD 在 InAs 衬底上采用 GaAs 界面作为补偿界面生长超晶格材料取得了不错的进展^[82-83],但得到的材料晶格质量与 MBE 技术外延的材料相比还有一些差距,需要进一步提升。

MBE 技术是在超高真空环境中,将各种源材料采用热激发方式产生的分子束或原子束喷射到热活化的衬底上并与之发生物理化学反应,以实现单原子层尺度生长的高纯度薄膜外延技术,由贝尔实验室的 Alfred Y. Cho 以及 J. R. Arthur 于二十世纪六十年代发明^[84]。MBE 设备是一个多功能的高度集成系统,可以实现对材料生长过程的在线监测、实时调控。尽管该技术依托的设备昂贵、维护复

杂,但由于其具有低速率沉积、大面积、超纯度、高均匀性等特点,能实现单原子层尺度的高度可控生长;且其生长温度相较于 MOCVD 更低,能有效抑制互扩散实现陡直的异质界面,一直以来都是各种异质结薄膜材料的主流生长技术。

为了获得超高质量的超晶格外延材料,本课题选择 MBE 技术进行材料的生长,采用的 MBE 设备是法国 RIBER 公司的 Compact21。其主要配置包括进样室、预处理室和生长室三个部分,其中进样室与外部环境直接互连,用于衬底或外延片的进出样,以及衬底的预除气过程;预处理室是进样室和生长室的过渡区域,主要完成衬底的除气过程以及样品的暂存;生长室则是整个 MBE 系统的核心,顾名思义主要是监测并完成材料的生长过程,其结构示意图如图 2.1 所示。三个腔室之间由阀门和法兰接口相互隔离,并分别配备有独立的真空系统,腔室之间的传输采用传送杆实现,设备的巧妙设计保证了 MBE 系统的超高真空环境。

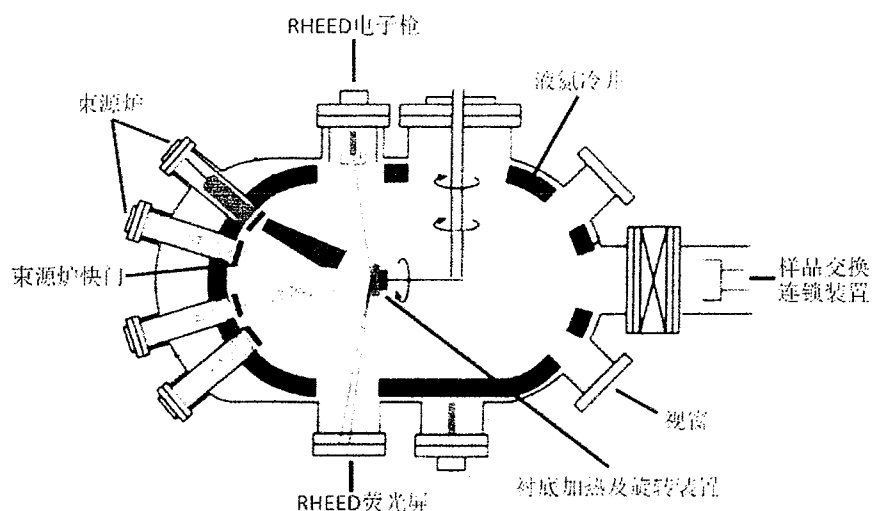


图 2.1 MBE 系统生长室装置示意图

Fig. 2.1 Schematic diagram of a MBE growth chamber

由图 2.1 可知,生长室配备了真空系统、样品架辅助系统、束源炉、以及实时监控系统等多个装置。其中真空系统包括分子泵、离子泵、低温泵等多个高真空泵,且整个腔室内壁配备液氮循环冷阱以吸附杂质气体分子并抑制内壁表面原子的挥发,进一步降低和保持整个腔室的真空,一般情况下,MBE 设备的真空度可维持在 10^{-11} torr,为外延高纯度薄膜材料提供了基础。样品架辅助系统则主要负责样品在腔室里的多维移动以及控制外延时衬底的温度等,材料的外延温度是影响其晶格质量的重要参数之一,在生长过程中,可结合红外测温仪对外延表

面温度实时监控,并通过样品架辅助系统中的加热装置进行温度调控。束源炉则是放置或加热源材料的容器,一般 MBE 系统会配备多个束源炉以实现多元薄膜生长。对于本课题超晶格材料的生长实验,采用的是高纯固态源加热的方法产生分子束或原子束,其中涉及的源材料包括 In、As、Ga、Sb 以及用于掺杂的 Si 和 Be 等。In、Ga、Si、Be 等束流直接由高纯固态源加热提供,而 As 和 Sb 束流则需要借助裂解炉通过高温裂解实现。通过控制束源炉的加热温度可以改变束流大小,从而实现生长速率的可控性。实时监控系统则负责对外延生长过程进行在线实时监测,也是 MBE 系统区别于其他外延系统最具优势的地方。一般 MBE 都会配置多个实时检测设备,例如反射式高能电子衍射仪(Reflection High-energy Electron Diffraction, RHEED)^[85]、红外辐射测温仪、四极质谱仪等,其中 RHEED 是 MBE 系统中最能直接反馈外延材料质量的在线监测仪器,通过观察反射电子的衍射图像,可以判断材料的晶体结构;且根据衍射峰的强度振荡曲线也可以得到实时的材料生长速率,再通过控制束流大小从而实现真正的单原子层外延沉积^[86]。除此之外,有些实验室还会专门配备吸收光谱分析仪及透射电子显微镜等,以专门原位研究材料的外延生长过程^[87]。

总之,MBE 系统非常复杂,但同时也能实现其他外延技术不能实现的材料生长。相较于其他外延技术,其工艺难度也较大。通常要完成一次超晶格材料的外延,往往需要经过多个工艺步骤,主要包括:衬底装片、衬底和钼块的预处理和除气、束流测定、衬底表面脱氧、外延温度控制、生长过程的维稳、以及生长完成之后的降温取片等^[12]。实验中所涉及到的衬底均为采购的商用 InAs (100) 衬底,该衬底为低掺 N 型 ($\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$),平均腐蚀坑密度约 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。

2.1.2 材料表征技术

在得到外延材料之后,首先要对材料的质量、电学性质、光学性质进行表征,以反馈后期器件性能以及下一次的材料生长。其中主要的表征手段包括:高分辨 X 射线双晶衍射(High Resolution X-ray Diffraction, HRXRD)、原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和 X 射线能谱分析(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)、霍尔测试及光致发光谱(Photoluminescence, PL)等。

其中 XRD 主要负责表征材料的结构特性以及晶格质量。当 X 射线以一定角度入射样品后会发生晶体衍射（如图 2.2 a）所示），衍射条件满足 Bragg 定律，通过分析外延层衍射峰与衬底衍射峰的角间距可以判定外延层的晶格常数，进一步推断出外延层的组份及结构信息；而衍射曲线的半峰宽（Full width at half maximum, FWHM）则可以反映晶格质量的好坏。图 2.2 b) 为典型的 InAs/GaAsSb 超晶格材料的 XRD 曲线，超晶格的 0 级峰和衬底峰完全重合，说明外延材料晶格常数和应力均完美匹配，尖锐清晰的七级衍射峰同时也反映了良好的外延晶格质量。

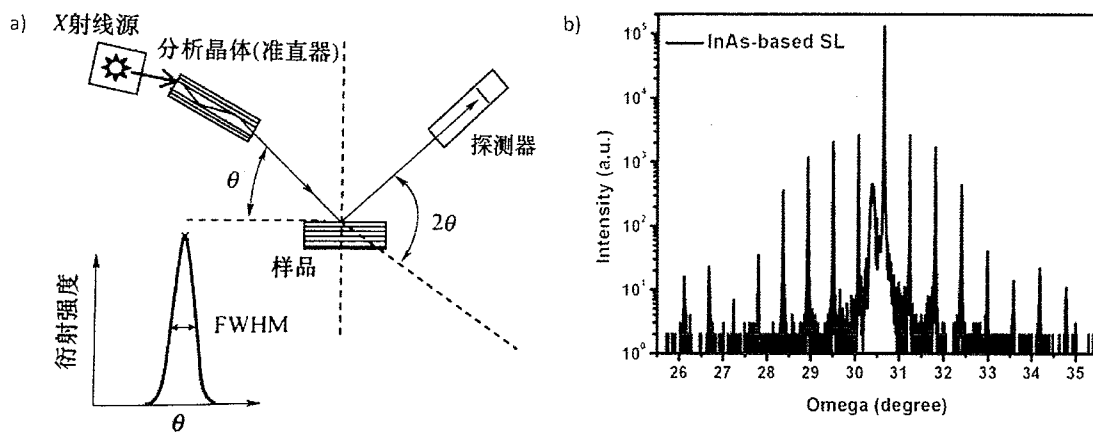


图 2.2 a) X 射线双晶衍射示意图^[12], b) InAs/GaAsSb 超晶格材料 X 射线衍射图
Fig. 2.2 a) Schematic diagram of XRD, b) XRD curve of a typical InAs/GaAsSb superlattices material

AFM 是一种纳米级高分辨率的扫描探针显微镜，主要用于表征外延材料的表面形貌及生长结构等信息。其原理依托于胡克定律，材料表面起伏会使悬臂探针受力从而发生弯曲偏移，偏移由激光反射至探测器接收，如图 2.3 a) 所示。测试过程中，探针对选定区域进行步进式扫描，扫描过程中的连续偏移经电脑采集、处理后即可得到材料的二维表面形貌 mapping。图 2.3 b) 就是实验生长的超晶格材料的 AFM 图，可以看出材料表面非常平整，且呈现出理想的二维层状结构。

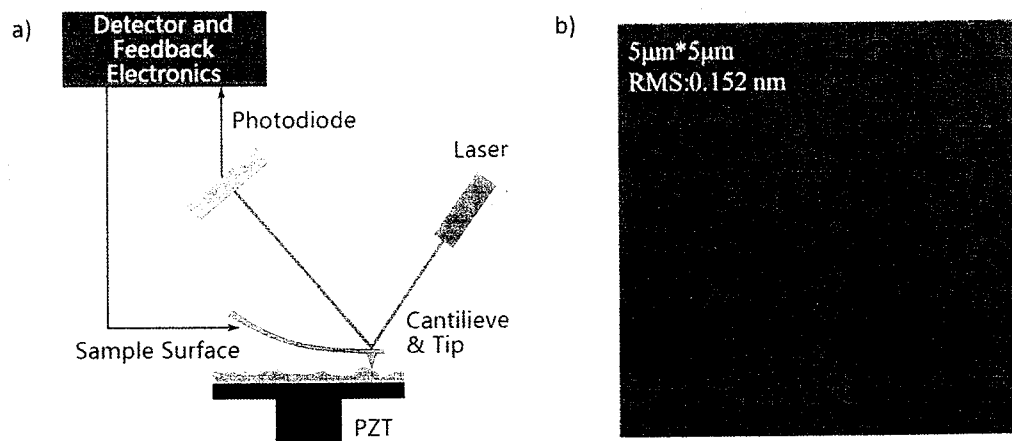


图 2.3 a) AFM 原理示意图, b) InAs/GaAsSb 超晶格材料的表面形貌

Fig. 2.3 a) Schematic diagram of AFM, b) AFM topographic image of a typical InAs/GaAsSb superlattices material

SEM 其实也是一种微观表面形貌的表征手段，其主要是利用电子束激发的样品表面原子的二次电子或背散射电子成像。通过 SEM，可以更直观的看到外延材料的表面形貌，且结合 EDX 能进一步分析材料表面或近表面的某些缺陷态的具体信息，例如元素组成、成分占比等，有助于溯源缺陷态，并反馈给材料生长过程进一步提高外延质量。如图 2.4 所示，a)是外延材料表面的一个宏观缺陷点，通过 EDX 的面元素扫描分析，发现该缺陷主要是由于 Ga 元素大量聚集于此所致。

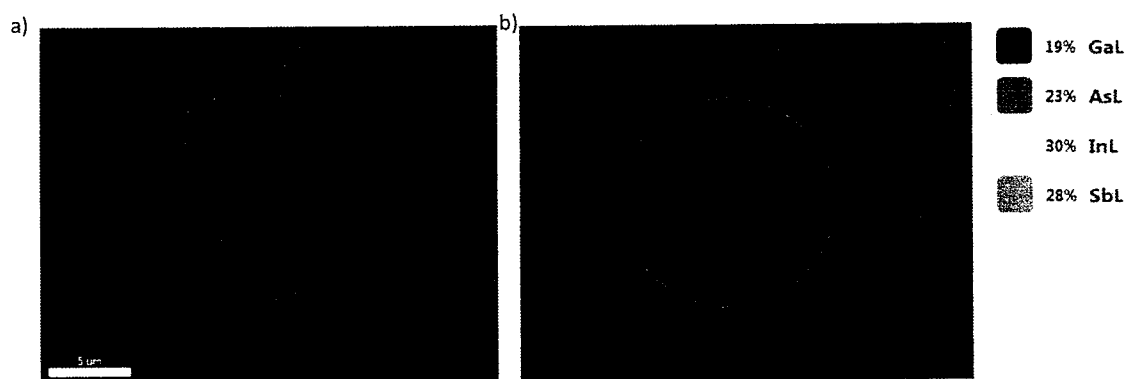


图 2.4 a) 外延超晶格材料表面缺陷的 SEM 图, b)对应的 EDX 目标元素面分布图, 缺陷处表现为 Ga 聚集

Fig. 2.4 a) SEM image for surface of epitaxy with a defect, b) Corresponding distribution of target elements by EDX, there is a Ga-accumulation at the defect

霍尔测试是表征半导体材料电学性能最基本的测试之一，其基于 1879 年由 Edwin Herbert Hall 发现的霍尔效应所实现，通过测试可以得到材料的掺杂类型、

载流子掺杂浓度、载流子迁移率以及杂质电离能等信息。一般情况下，常采用范德堡法在常温或低温进行测试，测试结果可以反馈和优化材料生长时的掺杂参数，同时也能对后期器件的电学性能分析提供帮助。

PL 谱测试则是一种探测材料电子结构的有效手段，从材料的 PL 谱中可以得到材料带隙、杂质能级和缺陷等多种信息。多样的材料表征手段有助于反馈和提升外延超晶格材料的晶格质量。

2.2 器件制备工艺

在完成了超晶格材料的外延生长后，仅通过 2.1.2 中描绘的表征手段对材料进行评估是远远不够的，往往还需要将其制备成探测器芯片进一步测试分析。在实际的研究过程中，常常采用单元器件来验证和研究材料的光学、电学性质，在获得肯定的结果之后，再进行焦平面探测器的制备和应用。在小本节中主要介绍单元器件的制备工艺，焦平面器件的制备因较为复杂放至 6.1 小节单独介绍。

单元器件即单个像元器件，实验中往往会设计一系列不同面积的单像元阵列，以方便从更深层次剖析器件的电学特性和光学特性，是研究材料性质和完善制备工艺的有效手段。单元器件的制备主要包括表面清洗、台面形成、钝化以及金属电极沉积等步骤，其具体工艺流程图如图 2.5 所示。

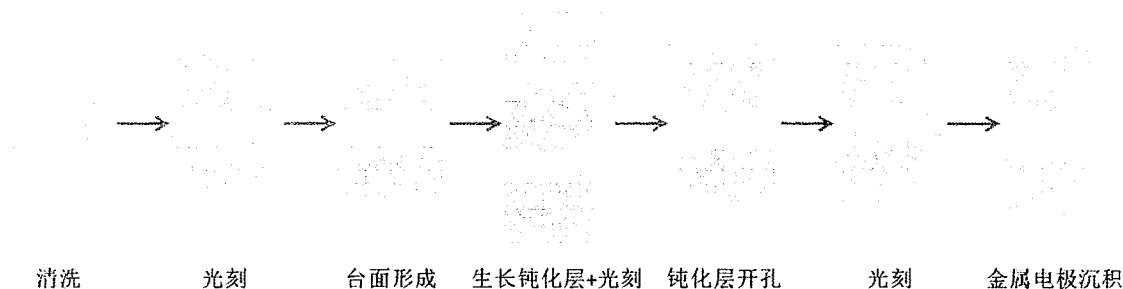


图 2.5 单元器件制备工艺流程图

Fig. 2.5 Fabrication process for a single element device

探测器台面制备是器件工艺最重要的环节之一，像元隔离能有效抑制相邻探测器之间的串音。目前制备超晶格探测器台面主要有湿法腐蚀和干法刻蚀两种方法。其中湿法腐蚀一般采用光刻胶作为掩膜通过化学溶液腐蚀的方式形成台面，本文中采用的腐蚀液是柠檬酸-磷酸-双氧水混合试剂，双氧水作为溶剂中的氧化剂，磷酸主要和生成的氧化物反应，而柠檬酸主要用于络合锑的氧化物等难溶物

质进一步提高侧边平整度^[88]。该方法具有操作简单、重复性高、腐蚀的台面平滑无晶格损伤等优点，因而被广泛应用于实验研究，本课题中的单元器件如非特别说明也均采用湿法腐蚀完成。而干法刻蚀技术因第五章会系统研究，在此就不赘述。

台面形成之后，为了避免由于表面氧化而引入表面态或引起表面能带弯曲，从而导致器件侧边漏电的问题，因此隔绝外部环境对器件性能的影响往往需要即刻对制备的台面进行侧边钝化处理。尽管目前 II 类超晶格探测器的表面钝化机理解释还尚未明晰，但各个研究机构都已渐渐发展了适合自己的钝化方式并取得了不错的结果。目前主流的钝化处理包括：介质膜钝化（ SiN_x 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等）、有机物钝化（SU-8、聚酰亚胺等）、表面宽禁带半导体再生长、化学试剂钝化（ NaClO 处理、硫化处理等）^[89]。在完成表面钝化之后，采用电子束蒸发沉积 Ti/Pt/Au 金属作为接触电极，即可键压至液氮杜瓦进行下一步的测试与分析。

2.3 红外探测器性能考察指标及相应的表征方法

在完成红外探测器芯片制备之后，要对探测器性能进行测试和评价。由于探测器规格和应用领域不同，其核心考察指标会有稍许不同。但无论如何，对于光伏探测器而言，响应率和噪声都是其固有的两个核心性能参数，而噪声等效功率（noise equivalent power, NEP）则是衡量其性能好坏的最重要的指标之一。NEP 定义为当探测器所产生的探测器信号电压刚好等于探测器本身的噪声电压时所对应的入射辐照功率，即：

$$NEP = \frac{P}{S/N} \quad (2-1)$$

其中 P 为辐照功率，S 和 N 分别为探测器的信号和噪声。一般 NEP 值越小，说明探测器性能更优异。为适应人们的思维习惯，Jones 建议采用 NEP 的倒数来衡量探测器的探测能力，即现在大家熟知的探测率 D（detectivity），即：

$$D = 1/NEP \quad (2-2)$$

但实际情况中，探测器的 NEP 又与像元面积、放大器带宽等参数息息相关，因此仅采用 NEP 很难比较和衡量不同探测器之间的性能好坏。为了形成统一的评价标准，在探测率的基础上进一步引入了比探测率 D^* 的概念（specific

detectivity, D-star)。D*是指探测器在单位带宽、单位面积下，每单位辐照功率产生的信噪比，即：

$$D^* = D(A_d \Delta f)^{1/2} = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{NEP} \quad (2-3)$$

其中 A_d 指探测器的光敏元面积， Δf 是放大器带宽。对于侧重探索材料本身的光电性质的红外探测器单元器件而言，D*是衡量其性能好坏的最直接有效的考察指标。当热噪声占主导，其它噪声源忽略不计时（例如系统调制噪声或背景光子噪声等），D*可以表示如下：

$$D^* = \frac{\eta q}{2E_\lambda} \sqrt{\frac{R_0 A_d}{KT}} \propto \eta \sqrt{R_0 A_d} \quad (2-4)$$

其中 η 指器件的量子效率（quantum efficiency, QE）， q 是电子电荷， E_λ 是光子能量， K 和 T 分别是玻尔兹曼常数和绝对温度。因此，对于单元器件，通过测试器件的光响应和暗电流特性即可大致评价其性能优劣。而对于面向于应用的焦平面探测器，除了噪声等效温差（Noise Equivalent Temperature Difference, NETD）之外，还会着重考虑面阵的非均匀性、盲元率、串音等性能指标，相关的细节会在 6.2 小节进一步介绍。这里我们则主要介绍单元器件中对光响应和电学特性的三种最基本的表征手段，即 IV 测试、黑体响应测试、光谱响应测试等。

2.3.1 IV 测试

IV 测试是红外材料电学性质的基本表征手段，器件的 IV 特性与探测器的性能息息相关。对光电器件而言，决定其性能的本质是器件的漏电特性和光电转化特性。一般情况下，为了研究器件的漏电特性要避免光生载流子的干扰，因此常常需要在暗场环境下采集电流电压信号，也被称为器件的暗电流特性。器件的暗电流与偏压、温度等因素有关，通过测试不同温度、不同偏压条件下器件两端产生的暗电流信号，可以对器件的电学性能整体把握。测试结果不仅可以直观反映例如反向漏电、零偏结阻抗、正向接触阻抗等信息；结合载流子的输运泊松方程，还能进一步分析器件的暗电流机制，以及载流子寿命、迁移率等信息，以便追溯材料电学性质与器件性能的关系；分析不同温度下的器件暗电流主导成分，可以进一步帮助判断器件性能的主要限制因素，并确定其合适的工作温度。除此之外，对比器件不同温度下的光、暗场 IV 特性还能进一步掌握器件的光学特性。本课

题实验的 IV 测试均采用源表 Keithley236 或 6430 完成。

2.3.2 黑体响应测试

红外探测器的响应率描述了其光电转换能力,是光电器件最重要的考察指标之一。对于光伏型探测器而言,往往采用电流响应率来表达,即每单位辐射功率下器件产生的输出短路电流信号。探测器的响应率不仅与入射光功率有关,还与辐射源的波长有关,因此需要采用辐射功率、波长分布均已知的辐射源来标定器件的响应率。在实际的测试过程中,常常采用黑体源作为辐射源,标准黑体的辐射光谱分布满足普朗克辐射定律(式 1-1)。那么对于光敏元面积为 A_d 的红外探测器,当其距离黑体源 L 时,其表面接收到的辐射强度可以表示为:

$$\varphi_s = \frac{\sigma (T_b^4 - T_d^4) A_b A_d}{2\sqrt{2}\pi L^2} \quad (2-6)$$

其中 σ 是斯特潘常数 ($5.67 \times 10^{-12} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-4}$), T_b 和 T_d 分别是黑体源的温度和测试的环境温度, A_b 指黑体源的出射孔径。探测器吸收入射光子产生电压信号,经电流前置放大器转换后得到最终的电流信号 i_s ,继而由 i_s/φ_s 计算可得器件的电流响应率 R_i 。黑体响应测试的具体流程如图 2.6 所示,为了得到较为准确的电流信号,测试光路图中会引入斩波器调制辐射光谱,并由锁相放大器读取信号以过滤系统噪声和背景噪声。

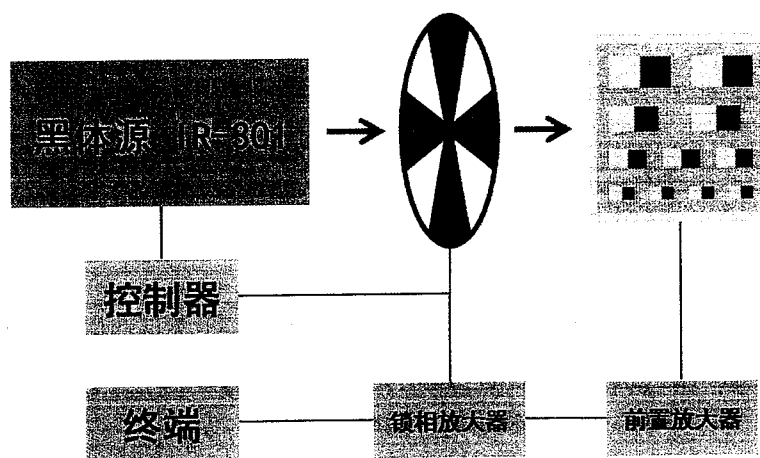


图 2.6 黑体响应测试示意图

Fig. 2.6 Schematic diagram of blackbody response test

2.3.3 光谱响应测试

黑体响应测试得到是探测器对宽光谱辐射源的整体响应,为了得到探测器响

应率随辐射波长的变化关系,则需要进行光谱响应测试。光谱响应测试可采用单色辐射源测试得到,通过变化辐射源波长即可得到探测器的响应光谱。实验中一般采用分光光谱仪进行光谱响应测试,光谱仪常采用的分光方法一般有棱镜分光、光栅分光、干涉分光等,其中棱镜分光光谱仪或光栅光谱仪是利用复合光通过棱镜或衍射光栅后发生色散从而实现单色光的分离,该类方法测试精度较高,但固定的棱镜或光栅的测试光谱范围有限,对于宽光谱探测器则需要多个棱镜或光栅转换;而干涉分光光谱仪一般是基于迈克尔逊干涉仪和傅里叶变换信号处理系统实现的,因而又被成为傅里叶光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)。本课题实验中的光谱测试均采用 Nicolet 8700 进行,光谱仪系统如图 2.7 a)所示。复合红外辐射光由碳硅棒等中红外光源发出后进入迈克尔逊干涉仪,其中干涉仪的动镜以一定速率移动,从而赋予干涉光以时域特性,再照射至样品表面产生光电流信号,最终根据样品信号的时域特性做傅里叶逆变换后得到需要的光谱响应信息。除了测试探测器的响应光谱之外,通过改造光谱仪测试系统,还能得到材料的透射谱、表面反射谱、PL 谱等信息,进一步把握材料的吸收特性、带隙特征以及晶格质量等性质,因而是研究材料或探测器光学性质的强有力手段。

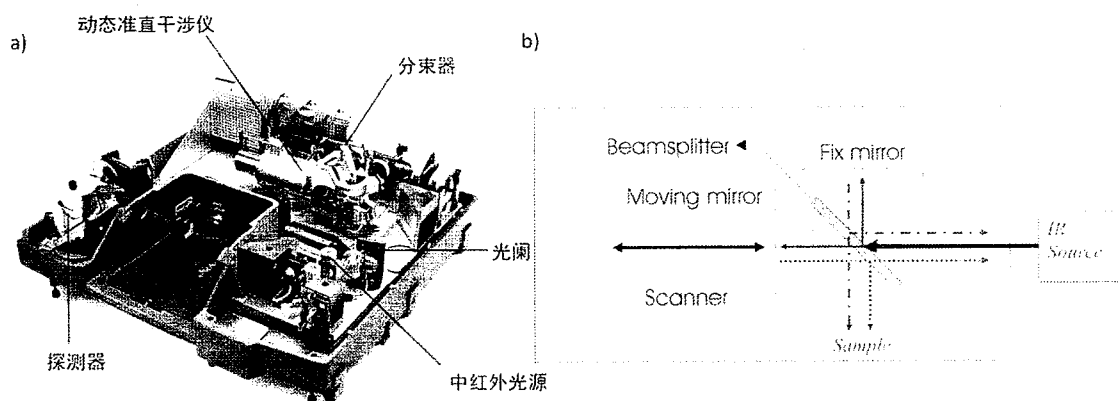


图 2.7 a) 傅里叶红外光谱仪结构示意图 b) 迈克尔逊干涉仪原理示意图

Fig. 2.7 a) Schematic diagram of Fourier Transform Infrared Spectrometer, b) The principle of a Michelson interferometer

经傅里叶光谱仪测试得到的响应光谱只是相对响应光谱,经过黑体响应标定之后可以得到探测器的电流光谱响应率。探测器的峰值电流响应率 $R_{\lambda p}$ 和黑体响应率 R_b 的关系如下:

$$R_{\lambda p} = \frac{R_b}{g} \quad (2-7)$$

其中 g 因子可通过测试的相对响应光谱 $R(\lambda)$ 和黑体辐射功率分布 $\phi(\lambda)$ 计算得到:

$$g = \frac{\int_0^{\infty} R(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} \phi(\lambda)d\lambda} \quad (2-8)$$

由此, 可进一步计算得到探测器的量子效率谱:

$$\eta(\lambda) = \frac{R_i(\lambda)*hc}{q\lambda} \quad (2-9)$$

2.4 本章小结

本章主要介绍了课题研究过程中材料生长、器件制备、性能测试三部曲。其中超晶格材料的生长部分采用 MBE 技术完成, 由于其生长高度可控的特点, 使得外延高质量的异质薄膜材料成为可能, 为开展超晶格红外探测器研究奠定了坚实的基础; 器件制备环节采取了单元器件验证、焦平面应用的研究思路, 有效的降低了实验研究的时间和精力; 加之单元器件的制备相对焦平面而言更为简单和快速, 是研究材料性质、调试制备工艺的有效手段, 为实现高性能焦平面探测器提供了重要保障; 而性能测试部分主要介绍了对红外探测器响应率和电学特性两个指标的基本表征方法, 分析测试结果有助于反馈和优化材料生长以及制备工艺。三个环节相对独立但又相互影响, 共同促进课题的进一步完成。

第三章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的光学特性研究

红外探测器是将光信号转换为可计量电信号的光电器件, 因而其光电转换效率的高低尤为重要, 而光电转换效率又取决于器件的光学特性, 因此, 研究探测器的光学特性对促进其进一步发展具有重要意义。InAs/GaAsSb II 类超晶格材料是近几年来发展起来的一个新材料体系, 因其具有生长温度高、晶格匹配无需界面调控等优势, 使之在长波红外探测领域具有无限潜力。虽然其材料性质与传统的 II 类超晶格材料类似, 但 InAs/GaAsSb 超晶格器件表现出来的光电性质却与普遍的 InAs/GaSb 超晶格器件不太一样。本章则主要围绕 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器的光学特性展开研究, 首先研究了不同吸收区厚度及掺杂浓度对探测器的光学响应的影响, 发现该类探测器表现出优异的光响应, 为了解释这个现象, 我们从材料本征的光学吸收特性出发, 测试并计算了材料的吸收系数, 并结合理论模拟进一步解释了 InAs/GaAsSb 长波器件的光学响应机制, 最后与 InAs/GaSb 器件的光学响应进行对比, 验证了 InAs/GaAsSb 器件的发展潜力。

3.1 超晶格材料光学响应的影响因素

探测器的光学特性一般通过测量其光学响应率来研究, 我们常用的器件光学响应率的表征手段包括光谱响应测试和黑体响应测试, 具体测试细节已经在 2.3 小节中介绍过, 这里就不再赘述。通过测试探测器的响应率, 我们可以进一步计算其 QE 和 D^* , 这是评价探测器性能优劣的重要参数。影响探测器量子效率的参数众多, 包括材料的吸收系数、少子扩散长度以及吸收区极性和掺杂浓度等。通过研究不同器件结构的量子效率的变化, 可以帮助我们进一步掌握材料的物理特性。

光伏型红外探测器主要是基于 PN 结实现的, 对于一个普通的 nip 型红外探测器, 红外辐射进入器件内部被吸收, 产生的光生载流子经过漂移扩散运动至两端电极被收集^[90]。整个器件的量子效率主要由耗尽区以及耗尽区两侧扩散长度范围内的区域共同贡献, 即 $\eta = \eta_n + \eta_{DR} + \eta_p$, 其中:

$$\eta_n = (1 - R) \cdot \frac{\alpha L_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \cdot \left\{ \frac{\alpha L_p e^{-\alpha d_n + \sinh(d_n/L_p)}}{\cosh(d_n/L_p)} - \alpha L_p e^{-\alpha d_n} \right\} \quad (3-1)$$

$$\eta_{DR} = (1 - R) \cdot \{e^{-\alpha d_n} - e^{-\alpha(d_n + d_{DR})}\} \quad (3-2)$$

$$\eta_n = (1 - R) \cdot \frac{\alpha L_e}{\alpha^2 L_e^2 - 1} \cdot e^{-\alpha(d_n + d_{DR})} \cdot \left\{ \alpha L_e - \frac{\alpha L_e e^{-\alpha d_p + \sinh(d_p/L_e)}}{\cosh(d_p/L_e)} \right\} \quad (3-3)$$

其中 R 是器件的表面反射率，由表层材料的折射率决定； α 则为该材料的吸收系数； L_p (L_e) 为少子空穴 (电子) 的扩散长度； d_n 、 d_{DR} 和 d_p 分别是器件 n 区、耗尽区、 p 区的厚度。由上述关系式，我们可以发现探测器的 QE 与 α 和 L 密切相关，。材料的吸收系数对应着其吸收红外辐射的能力，其值越大吸收的红外辐射越多，产生的光生载流子也就越多；而扩散长度则表征着器件收集光生载流子的能力，当材料的扩散长度越长时，耗尽区两侧越宽范围内的光生载流子能够被收集，因而可通过增加吸收区厚度而实现更大的光电流信号。因此，材料的吸收系数和少子扩散长度对器件的量子效率在本质上有着决定性意义。

对于超晶格探测器，其吸收区厚度 ($\sim \mu\text{m}$) 要远大于 PN 结的耗尽区 ($\sim \text{nm}$)，大部分的光生载流子需要依靠扩散至耗尽区，足够长的扩散长度尤为重要。根据爱因斯坦关系：

$$Dq = \mu k_0 T \quad (3-4)$$

其中 D 和 μ 分别是载流子的扩散系数和迁移率， q 为电子电荷， k_0 为玻尔兹曼常数。于是扩散长度又可以表示为：

$$L = \sqrt{\frac{\tau \mu k_0 T}{q}} \quad (3-5)$$

其中 τ 是载流子寿命。也就是意味着扩散长度又取决于材料的载流子迁移率和寿命的共同作用。尽管超晶格材料的能带结构比较特殊，其载流子的传输特性具有各项异性特点。但理论结果表明，超晶格材料的纵向电子迁移率在低温下几乎与面内电子迁移率 ($\sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}$) 相同，但随温度的升高而发生锐减，而空穴的迁移率 ($\sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}$) 则远小于电子迁移率^[91]。因此，以电子作为少子即具有 p 型吸收区的探测器，其性能将远胜于 n 型吸收区的探测器^[92]。本征的超晶格材料显示为弱 n 型，因此为了获得更高的器件性能吸收区往往需要进行 p 型掺杂，但值得注意的是，吸收区的掺杂浓度同样也会响应探测器的光电特性，掺杂浓度过高，引入的杂质越多，反而会阻碍载流子的输运，从而导致器件光电性能的衰退^[93]。

3.2 不同导电类型和厚度的吸收区下的光学响应

由 1.3.3 小节, 较高的生长温度有助于提高超晶格材料的晶格质量, 有望实现更长的载流子寿命, 从而提高探测器的光电性能。为了验证这个猜测, 我们进行了一系列变吸收区厚度和极性掺杂的器件结构生长, 以探寻该材料体系的光电物理特性。

首先, 我们在 InAs 衬底上外延生长了一系列 PIN 型结构的长波 InAs/GaAsSb II 类超晶格材料, 具体的器件结构如下图 3.1 所示。探测器采用 P on N 型排列结构, 首先在 InAs 衬底上外延 1.2 μm 后的 N 型重掺 InAs 缓冲层 ($n=1\times 10^{18}/\text{cm}^3$), 随后依此是 50 周期的 N 型超晶格 ($n=1.5\times 10^{17}/\text{cm}^3$)、若干周期的本征吸收区、50 周期的 P 型超晶格 ($n=5\times 10^{17}/\text{cm}^3$), 然后以 50 nm 的 P 型重掺 InAs 盖层结束。其中 N 区、吸收区和 P 区超晶格每周期包括 20 单层的 InAs 和 9 单层的 GaAsSb (20ML InAs/9ML GaAsSb), 吸收区分别包含 200、300、400 周期超晶格不等。N 型和 P 型掺杂分别采用硅和铍来实现。

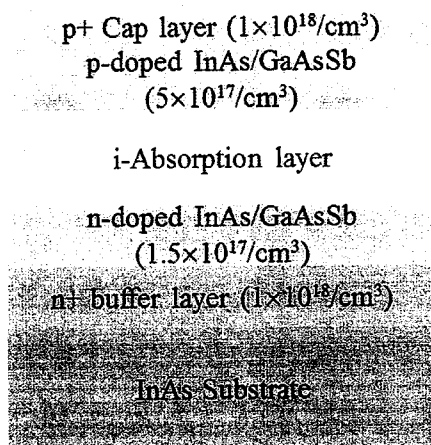


图 3.1 PIN 型超晶格探测器材料结构示意图

Fig. 3.1 Device structure diagram of a PIN superlattice photodetector

随后, 采用 2.2 小节中的标准工艺将上述材料制备了单元器件 (未钝化), 并进行了基本的光电性能测试, 具体测试结果如图 3.2 所示。其中相对响应光谱采用 FTIR 测试得到, 80 K 工作温度下, 这批器件显示出相似的截止波长 (100% 截止波长 12-14 μm)。同时采用 500 K (该温度下黑体的峰值辐射波段位于长波红外波段) 的标准黑体进行响应率标定得到了电流响应率光谱和量子效率谱, 具体计算方法见 2.3 小节。

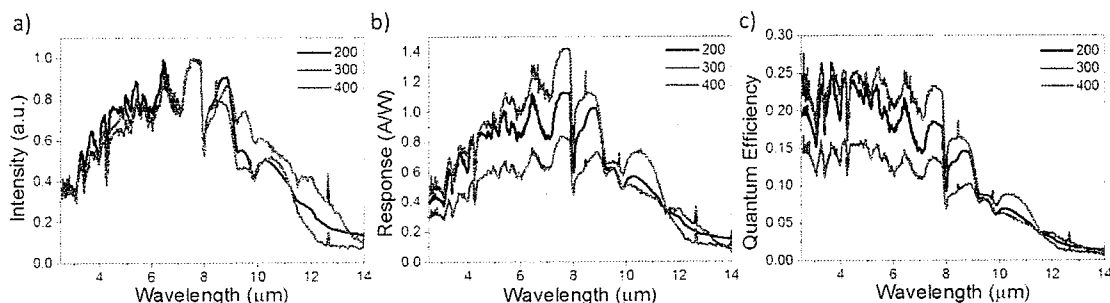


图 3.2 80 K 不同吸收区厚度的 PIN 型长波 InAs/GaAsSb 超晶格探测器的光学响应: a) 相对响应光谱, b) 电流响应率谱, c) 量子效率谱

Fig. 3.2 Optical response spectra of a set of InAs/GaAsSb PIN LWIR photodetectors with different absorption thicknesses at 80 K: a) Relative response, b) Optical responsivity, c) QE

由图 3.2 b)可知,探测器的峰值响应率一开始随着吸收区厚度的增加而增加,从最初的 1.1 A/W 升到了 1.4 A/W,但当超晶格周期数进一步增大至 400 周期时,器件的峰值响应率骤降至 0.8 A/W。量子效率的变化趋势亦是如此,峰值量子效率在 300 周期厚度的吸收区时达到最高 (~25%)。由 3.1 小节中 QE 的表达式可知,对于 200 周期的吸收区厚度 (~1.6 μm),少子空穴的扩散长度足够长,能够收集整个吸收区产生的光生载流子;随着吸收区厚度的增加 (~2.5 μm),更多的载流子被收集,因而导致器件响应率的增大;但当厚度增加至 3.3 μm 时,已经远大于少子的扩散长度,在吸收区产生的一部分光生载流子还未扩散至空间电荷区即被复合掉了,因为最终表现为光学响应的下降。原本通过拟合量子效率和吸收区厚度的关系,可以进一步得到材料的少子扩散长度以及吸收系数等信息,但由于 400 周期的样品具有更长的截止波长,导致其量子效率偏小,且仅通过三个样品数据,拟合误差较大因此作罢。但与 InAs/GaSb PIN 型探测器相比,基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 探测器似乎确实显示出了更优越的光电性能,且从上述的结果讨论中可以大致推测该材料的扩散长度在 1.6 μm 和 2.5 μm 之间,而此前本课题组在进行 InAs/GaSb II 类超晶格 PIN 型探测器 (100%截止波长为 9 μm) 的变吸收区厚度实验中,拟合得到的空穴扩散长度仅 1.2 μm ^[94]。

为了进一步验证上述结论,我们又设计和生长了一组变吸收区厚度的探测器。这批器件的吸收区结构采用了 22ML InAs/9ML GaAsSb 的周期厚度,并且均进行了弱 p 型掺杂。由于吸收区变掺杂浓度的实验此前已进行过了,因此在此处直接统一采用优化后的掺杂浓度 $2.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。且因测试器件是未经钝化处理的裸片,

为避免侧边漏电对光学响应测试产生影响,这批器件均采用宽禁带 N 区设计 (13ML InAs/5ML GaAsSb) 和 PB π BN 器件结构,电子空穴势垒均为缓变宽禁带超晶格。具体如下图 3.3 所示,吸收区厚度为 300、500、600、800 周期超晶格不等,对应具体厚度从 2.77 μm 到 7.28 μm 不等。

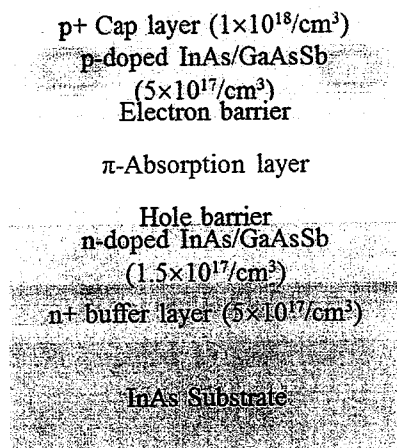


图 3.3 PB π BN 型超晶格探测器材料结构示意图

Fig. 3.3 Device structure diagram of a PB π BN superlattice photodetector

制备单元器件后在 80 K 温度下得到的测试结果如图 3.4 所示。四个样品显示出相似的 100%截止波长 ($\sim 12 \mu\text{m}$), 且具有相当的暗电流特性, 峰值探测率均达到了 $10^{11} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 以上。同样 300 周期样品的性能与图 3.2 中吸收区未掺杂的样品相比, 光学响应有了很大的提升, 这主要源于少子由原来的空穴变为电子之后, 拥有更大的迁移率以及扩散长度。根据 3.4 的测试结果, 器件的峰值响应率和峰值量子效率均随着吸收区厚度的增加而增加, 并在 800 周期的样品时达到最大值。其中 8.9 μm 下外量子效率最高达到了 65%, 就连 300 周期的样品的量子效率也超过了 40%。如此高的光响应远大于相似截止波长下、具有相同吸收区厚度的 InAs/GaSb 器件, 这似乎表明 InAs/GaAsSb 超晶格具有较 InAs/GaSb 超晶格更高的吸收系数。而且, 值得注意的是, 对于 7.28 μm 厚的吸收区器件的光响应在 80K 温度下也并没有显示出衰退的现象, 那么似乎可以说明 InAs/GaAsSb 器件的电子扩散长度可以达到 7 μm 之高, 这样的表现在目前 InAs/GaSb 超晶格材料中无疑已是非常优异。当然上述推测还需要更多的实验结果验证。

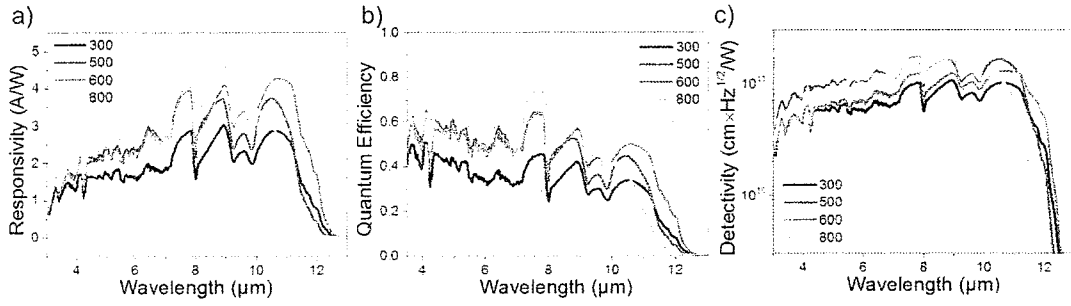


图 3.4 80 K 下不同吸收区厚度的 PB π BN 型长波 InAs/GaAsSb 超晶格探测器的光学响应: a) 电流响应率谱, b) 量子效率谱, c) 探测率谱

Fig. 3.4 Optical response spectra of a set of InAs/GaAsSb PB π BN LWIR photodetectors with different absorption thicknesses at 80 K: a) Optical responsivity, b) QE, c) detectivity

为了验证上述猜想,我们首先对上述四个器件分别进行了变温光学响应测试,测试结果如下图 3.5 所示。通过不同温度下的量子效率的变化,我们可以定性的判断少子扩散长度的大致范围。当温度低于 80 K 时,所有样品的量子效率或电流响应率均随温度的变化而保持稳定,也就是说,在这个温度范围内,少子的扩散长度足够长能有效的收集到吸收区产生的所有光生载流子。此即,当温度 ≤ 80 K 时, InAs/GaAsSb 器件的电子扩散长度至少会与四个样品中最厚的吸收区厚度相当 ($\sim 7.28 \mu\text{m}$)。同时为了进一步验证,光学响应随偏压的变化也进行了测试,也得到了同样的结果,即响应随偏压的增加基本保持不变。当温度进一步升高,材料的扩散长度急剧减小,最终表现为响应变差。从图 3.5 可以观察,四个样品响应率降低的速率分别是 $\text{Sample}_{800} \leq \text{Sample}_{600} < \text{Sample}_{500} < \text{Sample}_{300}$,符合吸收区厚度依次递减的情况。其中 Sample_{600} 的下降趋势略微快一点,这与其略差的电学性能有关。而且随着温度的增加, InAs/GaAsSb 器件的光学响应下降得特别快,这与样品生长方向的电子迁移率随温度升高而锐减有关。

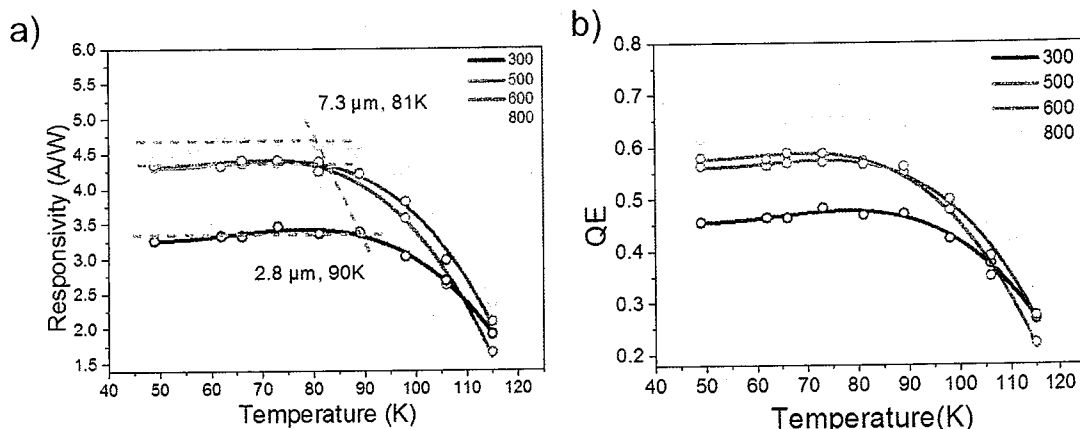


图 3.5 不同吸收区厚度的 PB π BN 型长波 InAs/GaAsSb 超晶格探测器的变温光学响应: a) 电流响应率 (8.9 μ m 处), b) 量子效率 (8.9 μ m 处)

Fig. 3.5 Optical response spectra of a set of InAs-based PB π BN LWIR photodetectors with different absorption thicknesses at different temperature: a) Optical responsivity, b) QE at 8.9 μ m

同时, 根据不同吸收区厚度下的量子效率的变化关系, 我们可以同过理论数值拟合反推得到材料吸收系数和少子扩散长度定量的估计。测试中采用的是正入射配置 (如图 3.6), 并且为了去除中短波杂散光对器件响应的干扰, 我们在杜瓦窗口前叠加了一个 8 μ m 前截止的滤光片。对于 P on N 型且吸收区为弱 p 型器件, 其 PN 结在远离入射光的位置, 考虑入射光的单次吸收 QE 可简单表示如下:

$$QE = \frac{\alpha}{\alpha - 1/L_p} e^{-d/L_p} \cdot (1 - e^{-d \cdot (\alpha - 1/L_p)}) \quad (3-6)$$

其中 d 表示器件的吸收区厚度。

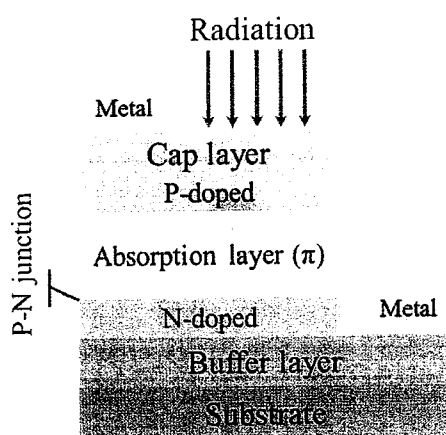


图 3.6 长波 InAs/GaAsSb 超晶格探测器的正入射测试示意图

Fig. 3.6 Schematic view of the cross section profile of a single element detector, which is mounted into a liquid-nitrogen-cooled Dewar in front-side illumination configuration with a ZnSe window for optical response test

计算得到的长波量子效率谱如图 3.7 a)所示, 由于 800 周期的样品截止波长略短与其他样品, 因而导致其 $11\ \mu\text{m}$ 处的光谱响应变弱小于 500 周期和 600 周期的样品, 不满足响应随吸收区厚度的整体变化趋势。因此, 用于数值拟合的 QE 值均取值于 $8.9\ \mu\text{m}$ 处的峰值响应值, 具体的拟合结果如下图 3.7 b)所示。尽管实验值和理论曲线非常符合, 但我们得到的材料吸收系数和少子扩散长度非常大, 其中 $\alpha \sim 2000\ \text{cm}^{-1}$ 、 $L \sim 20\ \mu\text{m}$, 甚至远大于目前报道的所有 InAs/GaAsSb 长波超晶格探测器的数值。加之, 目前较低的吸收系数和较短的载流子寿命一直是限制 InAs/GaAsSb 长波超晶格材料进一步发展的主要障碍, 如果此次模拟的数值是准确的, 那么该材料体系对超晶格长波红外探测技术的发展将具有重要意义。为了进一步验证这个结果, 我们继续就超晶格材料的吸收系数进行了表征和计算。但无论是图 3.5 中变温响应测试结果亦或是图 3.7 的理论拟合数值, 都从一定程度上反映了 InAs/GaAsSb 超晶格材料具有较长少子扩散长度的事实, 我们猜测这可能源于更高的生长温度下的高质量外延材料所致, 但具体原因还需要后续进一步的验证。

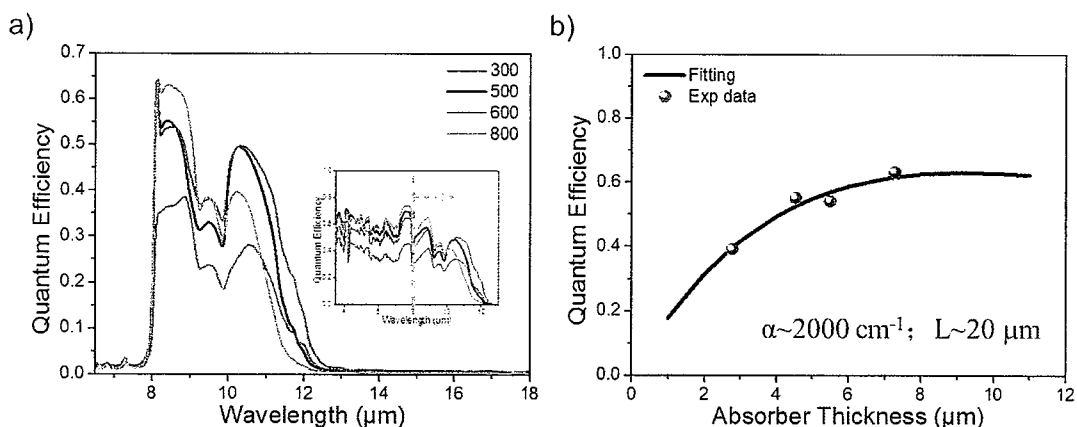


图 3.7 a)采用 $8\ \mu\text{m}$ 前截止滤光片之后得到的不同吸收区厚度下的长波 InAs/GaAsSb 超晶格探测器量子效率, b) $8.9\ \mu\text{m}$ 处的量子效率随吸收区厚度变化的实验值和理论模拟值

Fig. 3.7 a) QE spectra of InAs/GaAsSb PB π BN LWIR photodetectors with different absorption thicknesses though a $8\ \mu\text{m}$ long-wave filter, b) the experimental and fitting QEs at $8.9\ \mu\text{m}$

3.3 长波 InAs/GaAsSb 超晶格材料的吸收系数

吸收系数是衡量材料对光信号吸收能力高低的重要指标, 一般而言, 吸收系数越大的材料, 其光电器件的光电转换效率也越高。当入射光到达材料表面, 由

于折射率差异会发生反射 (Reflection, R) 和透射 (Transmission, T), 同时也伴随着光吸收 (Absorption, A) 过程的发生。根据比尔-朗伯定律 (Beer- Lambert law) 假设入射光强为 1, 那么穿过厚度为 d 的材料之后的光强为 I , 则材料的透射率 T 可以表示为:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (3-7)$$

那么就有 $A = 1 - R - T \propto f(\alpha)$ 。

半导体中的光吸收主要包括以下几种机制: 本征吸收、杂质吸收以及自由载流子吸收^[95], 其中本征吸收基于价带导带之间的跃迁实现的, 也是光子型红外探测器进行光电探测的主要机制。对于直接带隙半导体而言, 往往具有较间接半导体更高的吸收系数, 因而是光子型探测器的首选材料, 例如 MCT 正是如此。

II 类超晶格材料由能带错开的两种材料周期性交替生长而成, 根据 1.3.1 小节可知, 其能带结构与普通的体材料不同, 由于各层材料之间能带对齐排列, 导致电子和空穴在实空间分离开来, 分别局域在 InAs 层和 GaSb 层, 而无法实现价带导带之间的跃迁吸收。但由于不同势阱 (势垒) 中的电子 (空穴) 波函数相互交叠形成了电子空穴微带, 为光学吸收提供了新的路径。而超晶格材料微带之间恰好属于直接带隙, 因而也具有较高的吸收系数。但值得注意的是, 超晶格材料的光吸收利用的是电子空穴在微带之间的跃迁, 因而其吸收系数与电子空穴波函数的交叠程度相关^[96], 即 $\alpha \propto |O_{eh}|^2$ 。由于空穴的有效质量远大于电子的有效质量, 因而空穴波函数主要被限制在势垒区, 而电子波函数却几乎拓展到了整个实空间, 因而电子空穴波函数的交叠主要存在于 GaSb 层。但遗憾的是, 随着红外探测不断往长波方向的拓展, 超晶格材料中的 InAs 层厚度会不断增加, 而 GaSb 层厚度相对于整个超晶格材料的厚度也越来越小, 意味着电子空穴波函数的交叠也越来越小, 如图 3.8 所示。因此, 对于长波超晶格材料而言, 其吸收系数要远小于中波超晶格材料。Vurgaftman^[97]等人通过理论计算和实验测试对比了长波超晶格材料和与其具有相同禁带宽度的体材料 (包括 MCT 以及 InAsSb 等) 的吸收系数, 如图 3.9 所示, InAs/GaSb 长波超晶格材料的吸收系数要远低于其他同类的长波红外探测体材料, 因此研究并寻找具有高吸收系数的超晶格材料体系对实现高性能的红外探测器具有重要意义。

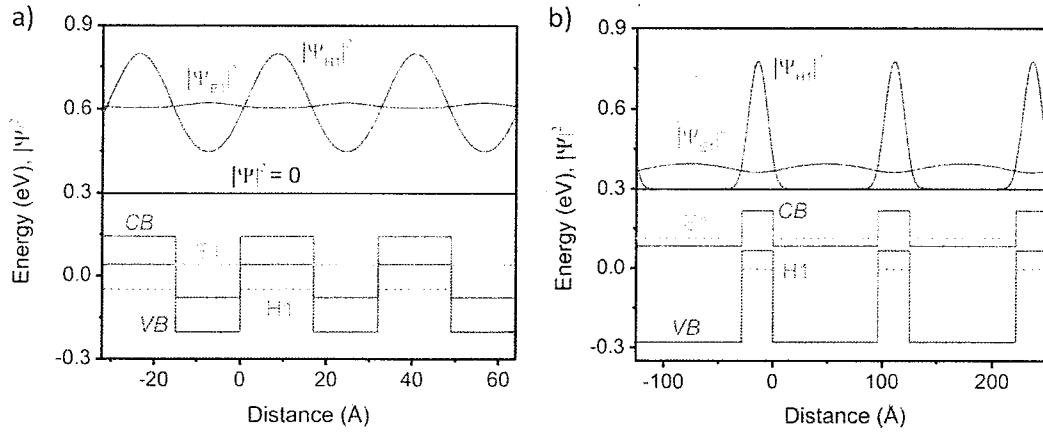


图 3.8 超晶格材料的能带示意图^[97]: a)中波超晶格材料, b)长波超晶格材料

Fig. 3.8 Band diagram for superlattice materials with different cut-off wavelength: a) Mid-wavelength, b) Long-wavelength

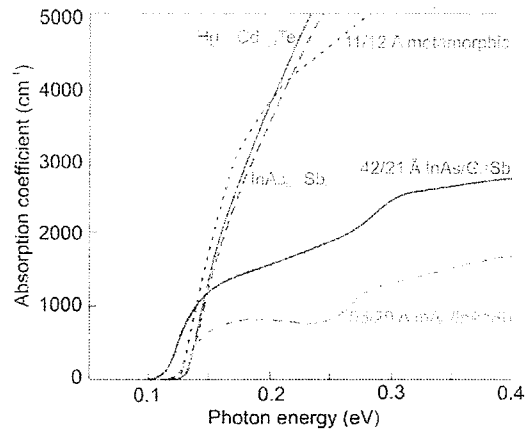


图 3.9 长波超晶格材料与其具有相同禁带宽度的体材料的吸收系数与光子能量的关系^[27]

Fig. 3.9 Absorption coefficients as a function of photo energy at 80 K for both superlattice and bulk materials

由 3.2 的实验结果可知, 基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 长波探测器显示出较 InAs/GaSb 超晶格探测器更大的光学响应(相同器件结构、吸收区厚度下的对比), 那是否真的就如同拟合的结果 InAs/GaAsSb 超晶格长波材料具有比 InAs/GaSb 超晶格材料更大的吸收系数呢? 为了进一步验证这个推论, 我们对 InAs/GaAsSb 基材料的吸收系数进行了测试。

通过 FTIR 测试材料的透射谱来计算其吸收系数已经是非常普遍而实用的方法, 通常情况下, 将处理过的外延片放在带双光学窗口(长波红外波段通常采用 ZnS 或 ZnSe)的低温杜瓦里, 在样品前再放置一个小孔光阑(以消除环境杂散光的影响)即可以进行测试, 具体的测试装置图如下图 3.10 所示。为了提高实验

结果的可信度,我们同时对 300 周期和 600 周期的样品进行了透射谱测试以作对比。

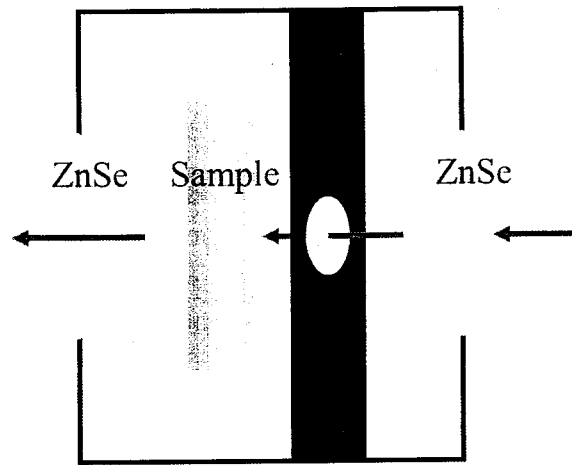


图 3.10 长波材料的透射谱测试示意图

Fig. 3.10 Schematic diagram of transmission spectrum test for LWIR material

对超晶格材料的透射谱测试采用的是两步法进行,即首先对整个外延材料进行测试,随后通过湿法腐蚀的方法去除外延层后采用同样的方法再对衬底进行测试。同时为了削弱 InAs 衬底对透射信号的影响,所有测试的样品衬底均从原来的 $500\text{ }\mu\text{m}$ 减薄抛光至 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。测试分别选取了 80 K 和 300 K 两个温度点进行,具体的透射谱结果如下图 3.11 所示。80 K 温度下,材料透过率在三点几微米以前的波段均为零,这是由于 InAs 带隙范围内强烈的本征吸收导致的;在 InAs 截止波长之后衬底的透射谱随波长增长保持稳定,并与 300 周期、600 周期样品的透射谱在 $12\text{ }\mu\text{m}$ 处重合,这说明外延层对红外辐射的吸收止于此,这与 80 K 温度下光谱响应测试得到的样品截止波长符合。对于 300 K 温度下的透射谱结果,衬底的透射谱随波长的增加而变低,这是由于温度升高后 InAs 的自由载流子吸收变强所致;且由于温度升高材料的截止波长会发生红移,导致三条透射谱的重合位置将与 80 K 温度下的情况有所差异。80 K 和 300 K 两个温度下材料及衬底的透射谱充分的展示了其光学吸收特性。

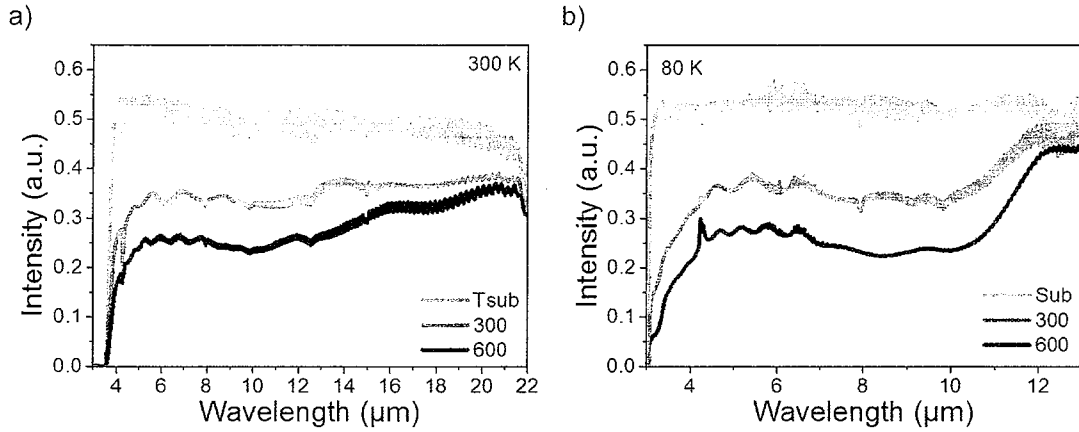


图 3.11 不同温度下 300 周期和 600 周期样品及其相应的衬底的透射谱: a) 300 K, b) 80 K
Fig. 3.11 Transmission spectrum for sample_300, sample_600 and corresponding substrates at different temperature: a) 300 K, b) 80K

通过透射谱的具体数值,我们可以进一步计算得到材料的吸收系数,计算方法采用的是 Gamini Ariyawansa 等人提到的 Kubelka-Munk Method^[98],在这个方法里,考虑了由于界面折射率差异而导致的多次透反对吸收系数的影响,其计算精度要略高于不考虑界面反射时的计算结果。在本次实验中,为了简化计算,我们将整个外延材料简化为两层材料结构,即外延 InAs/GaAsSb 超晶格和 InAs 衬底;同时假设 InAs 衬底具有和超晶格相似的折射率,此即表示忽略材料内部的反射,而只考虑材料表面和空气界面之间的多次透反,且上下表面的反射率相同,如图 3.12 所示。

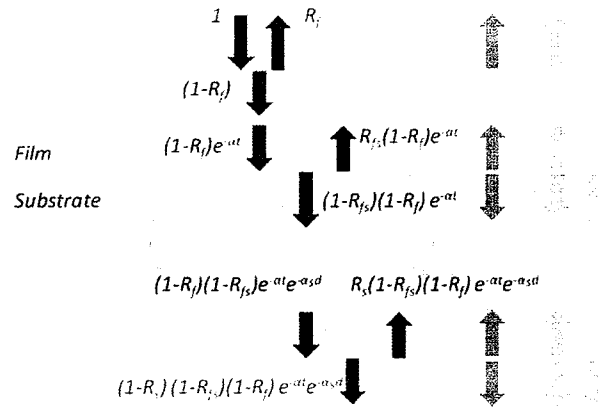


图 3.12 简化的两层结构示意图及其光传输特性^[98]

Fig. 3.12 Schematic diagram of a two-layer structure and its light propagation

由菲涅尔方程 (Fresnel equation) 可知不同折射率表面的反射系数为:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3-8)$$

其中 n_1 和 n_2 分别是两种介质的折射率。当 $n_{SLs} = n_{Sub} \sim 3.51$ 、 $n_{air} \sim 1$ 时, 则有图 3.11 中的 $R_{fs} = 0$ 且 $R_f = R_s = R \sim 31\%$, 那么该结构最终的透过率 T 则可以表示为:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-d\alpha_{SLs}} e^{-t\alpha_{Sub}}}{1-R^2 e^{-2d\alpha_{SLs}} e^{-2t\alpha_{Sub}}} \quad (3-9)$$

其中 α_{SLs} 和 α_{Sub} 分别为外延超晶格材料和 InAs 衬底的吸收系数, d 和 t 分别为外延层的厚度好衬底的厚度。当 $d = 0$ 时, 可以根据衬底的透射谱计算出 InAs 衬底的吸收系数; 随后再带入 3-7 式根据整个材料的透射谱计算出超晶格材料的吸收系数, 计算的结果如图 3.13 所示。

300 周期和 600 周期样品计算得到的吸收基本吻合, 且常温下的数值和低温下相比变化也不大。但遗憾的是, 80 K 温度下 8-10 μm 波段下 InAs/GaAsSb 超晶格材料的吸收系数仅 1200 cm^{-1} 左右, 甚至低于图 3.9 中给出的 InAs/GaSb 超晶格的吸收系数。就算考虑到整个外延层中还有部分对中长波吸收较小的盖层、势垒区一级宽禁带的 N 区, 修正后得到的吸收系数也不到 1500 cm^{-1} , 依旧与上一小节中的理论拟合值存在巨大差距。但根据前面描述的超晶格的光吸收原理, 似乎也能理解 InAs/GaAsSb 材料较低的这样一个吸收系数。由 1.3.3 小节, 基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 超晶格需要更厚的 InAs 组份才能得到与 InAs/GaSb 超晶格类似的截止波长, 当 InAs 层厚度增加时, 超晶格中电子空穴波函数的交叠也响应变小, 自然会导致较 InAs/GaSb 超晶格材料更低的吸收系数。

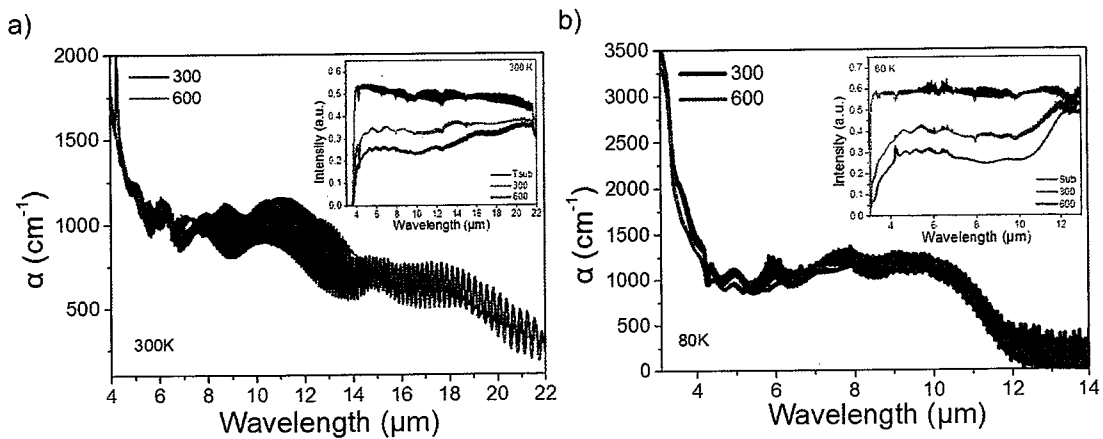


图 3.13 不同温度下计算得到的超晶格材料的吸收系数: a) 300 K, b) 80 K

Fig. 3.13 Absorption coefficients of InAs-based superlattice material at different temperature: a) 300K, b) 80K

3.4 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件的光学响应机制研究

根据上述的吸收系数测试结果，表明图 3.7 b) 中的拟合实际是存在问题的，且当我们将实验所得的 1200 cm^{-1} 的吸收系数带入式 3-6，去计算不同少子扩散长度下量子效率的理论值时，有趣的是，就算材料的少子扩散长度趋于无穷，理论的量子效率也始终要低于实际测试值（如图 3.14 所示）。理论和实验结果的矛盾促使我们进一步研究 InAs/GaAsSb 长波器件内部具体的光学响应机制，以解释其表现出高光响应的缘由。

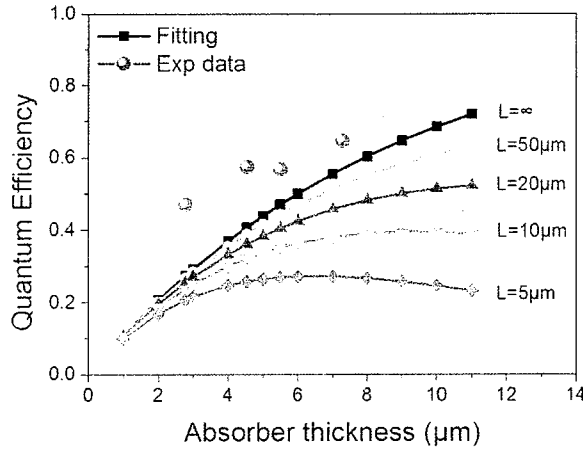


图 3.14 当吸收系数为 1200 cm^{-1} 时不同扩散长度下理论计算的量子效率与实验测试值对比
Fig. 3.14 Comparison between experimental QEs and fitting values with different diffusion length at absorption coefficient of 1200 cm^{-1}

由于以上器件完全基于 PN 结实现，光响应测试均在零偏下进行，所以基本能排除内部增益的可能。考虑到背入射的焦平面器件，由于底部金属的高反射效应，可以导致多次吸收从而提高器件的响应率^[99]，因此我们猜测在 InAs/GaAsSb 器件结构中同样存在这样的高反界面^[78]。确实有研究结果表明，对于某些半导体当其掺杂浓度达到一定高度时，自由载流子的振荡作用会对磁导率和电导率产生影响，继而改变材料的折射率和表面反射率^[100]。这个效应具体可以通过 Drude 模型来解释，当电磁波入射至半导体表面时，其正交电场分布会引起整个电子系统与正离子背景之间的相对运动，即发生等离子体振荡效应，该振荡存在一个长波限振荡频率 $\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2}$ ，当入射电磁波的频率与材料内部自由载流子的振荡频率相当时，将对材料的介电常数产生重要影响 ($\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$)，继而改变其折射率和表面反射率。当电磁波的频率 $\omega < \omega_p$ 时，会导致半导体的介电常数的

虚部为 0，即电磁波将被全部反射而无法继续在半导体内部传播，此时半导体表现为类金属性质；而在电磁波频率略大于 ω_p 处，则会出现表面反射趋近于 0 的情况，随着频率的进一步增大，半导体的表面反射率再逐渐回归正常状态。对于掺杂浓度约为 10^{19} cm^{-3} 的半导体， $\omega_p \sim 10^{14} \text{ Hz}$ ， $\hbar\omega_p \sim 0.1 \text{ eV}$ ，其表面反射率随波长的增大而变小，并在 $12 \mu\text{m}$ 左右趋近于 0。实验上已经验证在诸多半导体中均存在这个效应，例如不同极性的锗、硅、锑化铟以及 N 型的砷化物等^[101]。当然，这其中也包括高掺的 N 型 InAs，实验上也已经证实对于掺杂浓度约 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的样品，其折射率随着波长的增加而减小，并在甚长波波段趋近于 1。我们在进行实验生长时已经刻意的降低了 InAs 缓冲层的掺杂浓度 ($\sim 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) 以避免这个效应，但现在看来似乎并没有成功。仔细观察图 3.12 中的材料吸收系数光谱，可以发现吸收系数随波长变化的确存在轻微振荡现象，尤其在 300 K 时振荡愈加明显，且不同吸收区厚度的器件具有不同的振荡峰谷位置，类似于 FP 腔中的干涉效应，因此，我们猜测即使在较低的掺杂浓度下，也会引起底部 InAs 缓冲层表面反射率的变化，并导致器件响应的提升。为了进一步验证上述猜想，我们采用了时域有限差分法 (Finite-difference time-domain method, FDTD) 对 InAs/GaAsSb 超晶格器件进行了光学特性模拟，以揭示当内部存在高反层时器件的具体光学响应机制；并通过模拟和分析不同器件参数对最终光学响应的贡献，并反馈于材料结构设计以实现更高性能的超晶格红外探测器。

3.4.1 多层薄膜干涉效应

时域有限差分法由 K. S. Yee 在上个世纪六十年代提出^[102]，其模型基础源于电动力学中的基本关系——麦克斯韦方程 (Maxwell's equation)，是一种将带时间变量的麦克斯韦旋度方程转化为差分形式的近似求解数值算法。由于该方法能够直接模拟不同结构的电磁场分布，且能有效地节约运算和存储空间，使其在之后的数十年时间里迅速发展和普及开来，成为当今光学领域最经典的算法之一^[103]。

在模拟过程中，我们抛开了超晶格材料中复杂的界面关系，简单的假设 InAs/GaAsSb 长波器件由三层不同厚度的体材料构成，即 InAs/GaAsSb 超晶格、高掺的 InAs 缓冲层和 InAs 衬底；并且为了节约计算空间和时间，我们采用了二维模型近似代替实际的三维模结构，如图 3.15 a)。在实际运算过程中，超晶格材

料和 InAs 衬底的折射率均设置为 3.5，吸收系数分别为 1200 cm^{-1} 和 60 cm^{-1} ，二者的消光系数可通过公式 $\kappa = \alpha\lambda/4\pi$ 得到；InAs 缓冲层折射率忽略了其与波长的依赖关系，直接设置为 1 和 3.51 之间的常数，吸收系数和消光系数同 InAs 衬底；模型的 Z 方向采用了完全匹配层边界条件，X 和 Y 方向均采用周期性边界条件；入射光为 3-15 μm 的平面波。整个计算过程采用的 Lumerical 公司开发的 FDTD Solutions 模拟软件进行。

为了分析结构内部高反缓冲层对器件光吸收的影响，我们首先对缓冲层折射率分别为 2 和 3.5 情况下的光场分布进行了模拟。以 600 周期样品为例（超晶格厚度约 $6.54 \mu\text{m}$ ，缓冲层厚度约 $1.2 \mu\text{m}$ ，衬底厚度约 $500 \mu\text{m}$ ），得到的超晶格表面反射和光吸收对比如 3-15 b) 所示。当 $n_{\text{buffer}} = 3.5$ 时，器件的表面反射稳定在 30% 左右（与普通的超晶格器件情况类似），且对于 $6.54 \mu\text{m}$ 的吸收区厚度、 1200 cm^{-1} 的吸收系数，器件的单次吸收甚至不足 40%；然而当 $n_{\text{buffer}} = 2$ 时，反射和吸收均随波长的变化而表现出强烈的振荡现象，某些波长下器件的吸收甚至超过了 50%，尽管整个吸收谱中依旧存在小于 $n_{\text{buffer}} = 3.5$ 时的吸收区域，但存在振荡时器件的总吸收还是要明显高于没有振荡时的情形，这似乎可以在一定程度上帮助解释 InAs/GaAsSb 超晶格器件中得到的高 QE。此外，我们发现振荡的吸收或反射曲线与薄膜干涉中的相长干涉和相消干涉非常类似，即由于高反层的引入，不仅导致了入射光在器件内部的多次反射和吸收，而且引入了薄膜干涉效应，进一步促进了光响应的增大。

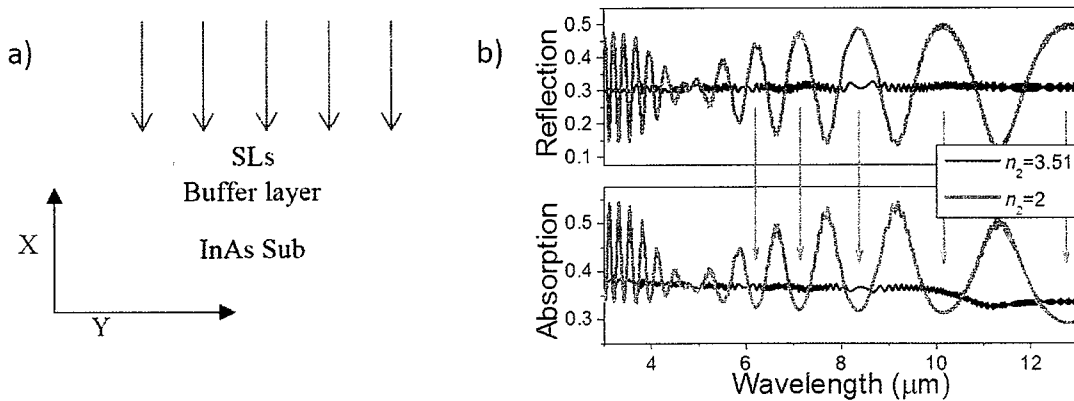


图 3.15 a) FDTD 中简化的三层模型示意图，b) 不同折射率下的缓冲层对应的表面反射和材料吸收模拟结果

Fig. 3.15 a) Schematic diagram of simplified tri-layer device structure, b) Simulation results of reflection and absorption for sample-600 with different refractive indices of buffer layer by FDTD

但奇怪的是,图 3.15 b)中的振荡光谱与普通的干涉曲线又不太一样,在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处还存在一个弱振荡区域。为了解释这个现象,并且帮助进一步理解 InAs/GaAsSb 器件内部的光传输特性及其响应的光学响应机制,我们采用了多层薄膜干涉的概念来进行阐述。当器件结构中存在一层厚度不可忽视的低折射率材料时,光的宏观传输方向如 3.16 a)所示。其中假设空气折射率为 1,超晶格材料和缓冲层的折射率和厚度分别为 n_1 、 d_1 和 n_2 、 d_2 ,空气/超晶格、超晶格/缓冲层以及缓冲层/衬底三个界面的反射光强分别为 I_1 、 I_2 和 I_3 。考虑各个界面的反射光之间的相互干涉对材料吸收的贡献分别为 f_{12} 、 f_{13} 及 f_{23} ,由干涉理论课可将三个分量具体表示如下:

$$f_{12} = -[I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_1 d_1 + \Delta\varphi_1\right)] \quad (3-10)$$

$$f_{13} = -[I_1 + I_3 + 2\sqrt{I_1 I_3} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_1 d_1 + \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_2 d_2\right)] \quad (3-11)$$

$$f_{23} = I_2 + I_3 + 2\sqrt{I_2 I_3} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_2 d_2\right) \quad (3-12)$$

其中 $\Delta\varphi_1 = -\pi$ 是由于光密介质表面反射引起的反射光相位改变 (Reflection phase change),而 f_{12} 和 f_{13} 负号是因为反射光的干涉相长作用恰好是削弱材料的整体光吸收。

根据图 3.16 b)中的模拟使用参数对三个干涉分量进行了计算,结果如图 3.16 b)中的插图所示,三个分量均是标准的薄膜干涉图形,当相互干涉的反射光光程差为波长的整数倍时,则发生相长干涉。将三个干涉分量叠加后即得到了和 FDTD 中模拟得到的吸收谱 (3.15 b) 中 $n=2$ 的情况)类似的光谱形状,尤其是二者的振荡峰位和弱振荡区位置均一一对应;其次,吸收谱的峰谷位置主要由强度最大的 f_{12} 的峰谷 (缓冲层上表面的发射) 决定,即主要取决于除缓冲层以外的所有外延层的总厚度;再者, $5\text{ }\mu\text{m}$ 处的弱振荡区来源于 f_{12} 和 f_{13} 的干涉相消作用,亦是结构中存在多层薄膜干涉的有力证据。3.16 c)是由 FDTD 模拟得到的沿 x 方向器件截面电场分布随波长的变化关系,可以观察到无论是真空中还是器件中,其电场强度分布随着入射光波长的变化均表现出强烈的干涉振荡效应,且同前面所述,吸收增强的位置正好对应着表面反射干涉相消。

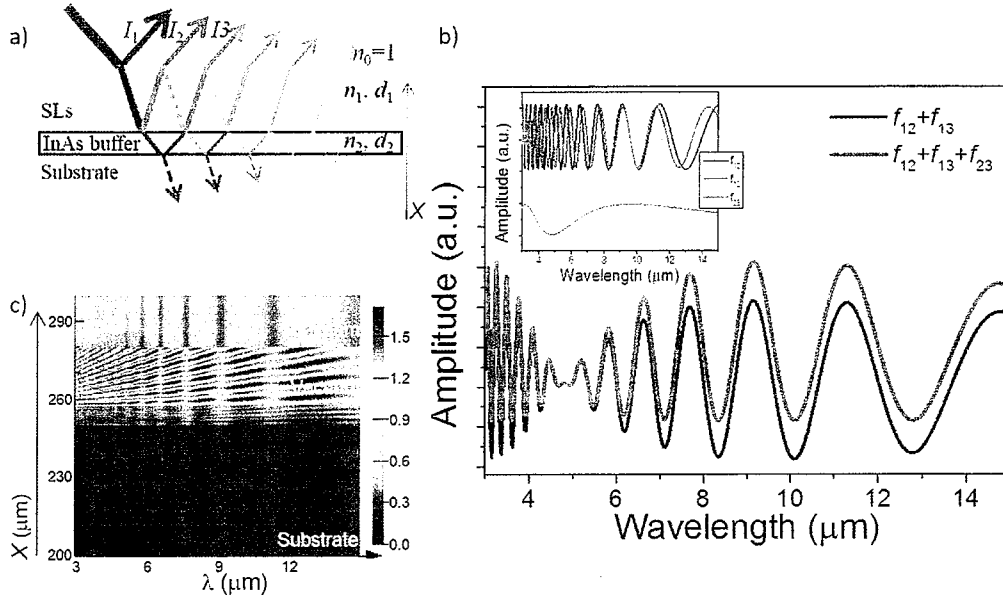


图 3.16 a) 入射光在三层模型中的传输路径 (实际情况下正入射), b) InAs/GaAsSb 器件结构中主要反射光之间的干涉项及其对光吸收的贡献, c) 经 FDTD 模拟得到的沿 x 方向的器件截面电场分布随波长的变化示意图, 光源 (位于 $x=280 \mu\text{m}$) 沿 x 的负方向入射到器件表面, $x=250$ 、 251.2 、 $257.7 \mu\text{m}$ 处分别对应缓冲层下表面/衬底、缓冲层上表面/超晶格以及超晶格/真空, $x>280 \mu\text{m}$ 区域表示器件表面反射光的光场分布

Fig. 3.16 a) Transmission path of incident in a tri-layer structure, in actual situations, the light is in normal incidence, b) The three main thin-film interferences in the device and their contributions to the total optical absorption, c) The FDTD-simulated electric field distribution at the x -slice across the device over a waveband from 3 to 15 μm . Light source is positioned at $x=280 \mu\text{m}$. The light travels along the negative x -direction. $x=250$, 251.2 , $257.7 \mu\text{m}$ are corresponding to the interfaces of InAs buffer layer/substrate, InAs buffer layer/SLs, and SLs/vacuum. $x>280 \mu\text{m}$ means the region where reflected light from the device surface is.

通过以上对多层薄膜干涉的讨论, 我们发现, 光谱中的振荡效应是结构内部存在界面反射的最佳证明, 并且振荡的峰谷位置也可以进一步佐证该效应。为了验证该三层模型的有效性, 我们模拟了 600 周期样品的透射谱、吸收谱以及反射谱, 并与此前的实验测试数据进行了对比, 结果如图 3.17 所示。可以发现, 三种光谱的实验值和理论值的振荡峰谷位置均呈现出很好的一致性。但由于模拟时设置的材料吸收系数和折射率等参数与实际情况必然存在差异, 因此实验值和理论值的振荡幅值存在些许差异也是正常情况。总体而言, 简化的三层模型与实际的器件结构还是比较吻合, 能够很好的解释测试结果。更重要的是, 该结构很好的证实了我们此前的猜想, InAs/GaAsSb 器件中的高光学响应确实与结构底部折射率较低的高掺缓冲层有关, 正是由于缓冲层与超晶格和衬底之间的折射率差异,

导致了器件内部存在多次反射,使得光吸收有了整体提升;其次,缓冲层上下表面的反射光引发了多层薄膜干涉效应,利用干涉相长效应进一步提高了某些波长下的光学响应。当然,该效应是建立在材料对入射光的不完全吸收的基础上的,也就是说,尽管 InAs/GaAsSb 超晶格具有较低的吸收系数,但通过合理的设计器件结构,不仅可以弥补这个缺陷,反而可以得到意料之外的收获。

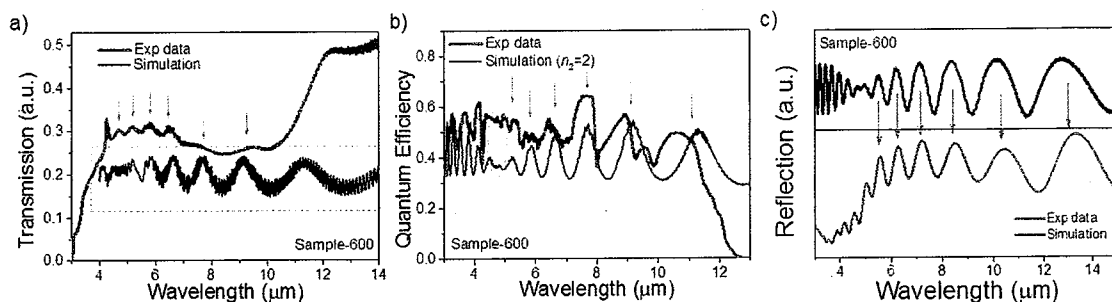


图 3.17 模拟的 600 周期样品的透射谱、量子效率谱、表面反射谱与实验测试结果对比,其中透射谱和吸收谱均为低温测试结果,而表面反射谱为常温测试结果

Fig. 3.17 Comparison of the peak positions between the experimental data and simulation results in a) transmission spectrum, b) absorption/QE spectrum, b) surface reflection spectrum. The transmission spectrum and absorption spectrum were measured at 80 K, while the reflection spectrum was measured at 300 K.

3.4.2 器件结构参数对光响应的影响

根据上一小节分析,可以发现 InAs 缓冲层对器件的性能至关重要,这同时也促使我们进一步研究器件的结构参数对其光学响应的具体影响趋势,以反馈器件结构设计实现更高性能的探测器。这里考虑的主要是一些结构的宏观参数,例如缓冲层的折射率以及外延层的厚度等。

对于 InAs/GaAsSb 长波红外器件而言,其实现红外吸收依旧是依赖于 PN 结实现,由 3.1 小节,在少子扩散长度足够长的情况下吸收区厚度越厚,器件的光响应越大;其次,当器件结构内部存在高反层时,一方面会导致入射光在器件内部的多重反射多次吸收从而提高光响应,另一方面,当界面折射率足够大时,会导致强烈的多层薄膜干涉效应,从而进一步促进特定波长下的光吸收。由前所述,影响 InAs/GaAsSb 超晶格器件光响应率水平高低的参数主要有两个,即吸收区厚度以及 InAs 缓冲层的折射率变化,二者对器件的光吸收具体影响如图 3.18 和 3.19 所示。

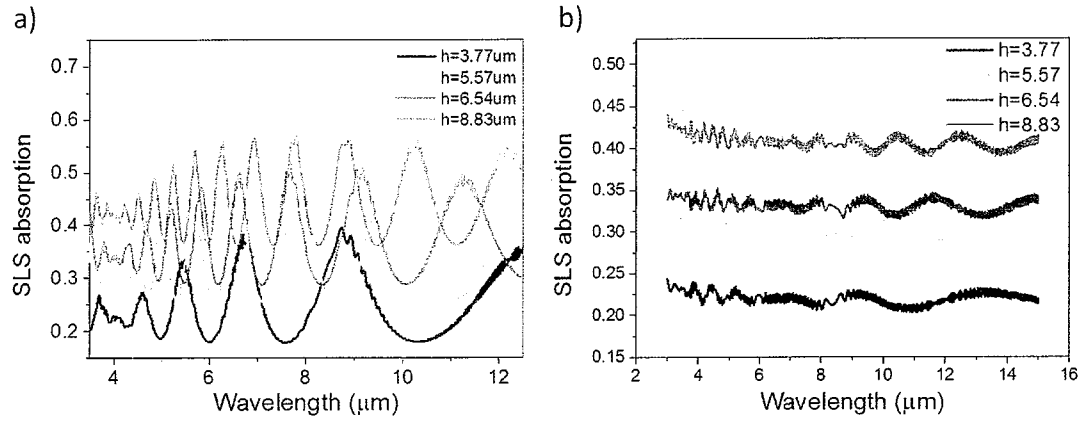


图 3.18 不同折射率下超晶格厚度对器件光吸收的影响: a) $n_2=2$, b) $n_2=3.3$

Fig. 3.18 Simulated optical absorptions at various superlattice thickness and different refractive indices of InAs buffer layer. a) $n_2=2$, b) $n_2=3.3$

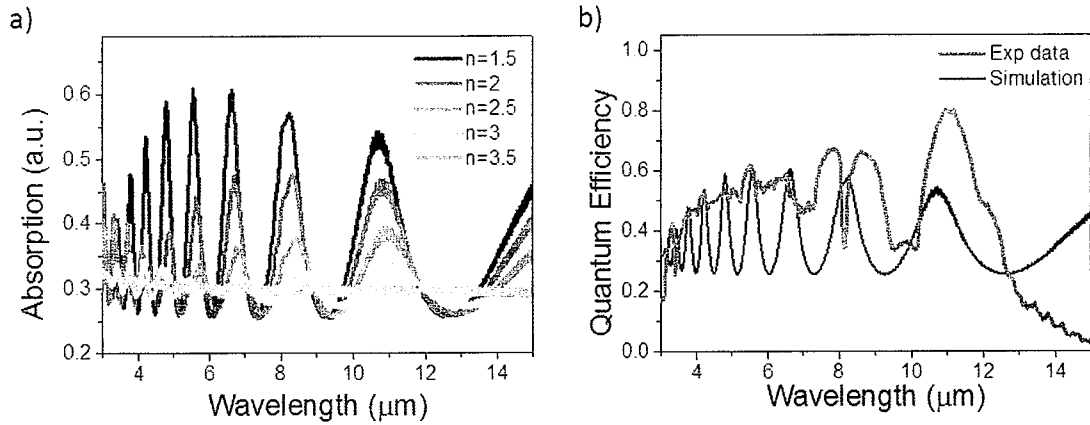


图 3.19 a)缓冲层折射率对器件光吸收的影响, b)拥有更高掺杂浓度缓冲层的器件的 QE 谱及其相应的模拟结果 ($n_2=1.5$)

Fig. 3.19 a) Simulated optical absorptions at various refractive indices of InAs buffer layer, b) The experimentally measured QE spectrum and the simulated optical absorption spectrum for devices whose buffer layer has a higher doping concentration

首先是吸收区厚度, 为了更明显的看到其对光响应的影响, 图 3.18 中同时给出了 $n_2=2$ 和 $n_2=3.3$ 两种情况下的模拟结果。由 $n_2=3.3$ 的吸收曲线可以发现, 器件的响应随着吸收区厚度的增加而增加, 但对于吸收系数仅约 1200 cm^{-1} 的 InAs/GaAsSb 超晶格材料而言, 当其吸收区厚度高达 $7\mu\text{m}$ 时其量子效率也仅 40% 左右; 当考虑内部存在较强的界面反射时 (即 $n_2=2$ 的情况), 由于多次吸收和薄膜干涉效应的加持使得器件的峰值量子效率可达到 60%。

其次是缓冲层的折射率的影响, 图 3.19 给出了三层结构在不同 n_2 时对应的

光吸收光谱。可以发现,缓冲层的折射率对器件的光学响应影响非常之大,更低的折射率意味着更大的光学响应。而根据半导体理论,材料的掺杂浓度与其折射率的变化息息相关,对于掺杂浓度越高的半导体,其内部的等离子体振荡效应越明显,因而其折射率更容易表现出明显的变化。因此,通过简单的设计 InAs 缓冲层的掺杂浓度,我们可以获得不同折射率的反射界面,从而达到调控器件的 QE 的目的。为了验证这个想法,我们对此前具有更高掺杂浓度缓冲层($n=1\times 10^{18}/\text{cm}^3$)的 InAs/GaAsSb 超晶格器件进行了测试和比较,结果如图 3.18 所示。值得一提的是,该器件的吸收区厚度仅 $3.55\text{ }\mu\text{m}$,但由于内部界面反射导致的多次吸收以及强烈的多层薄膜反射效应,使其在没有涂覆任何减反膜的情况下获得了大于 60% 的 QE。这个结果进一步验证了三层模型的有效性,并且为我们提供了一种简单但又能有效提升探测器光学响应的方法。

除此之外,从图 3.19 b)中的实验数据可以发现,强烈的薄膜干涉效应可以有效提高器件在某波段下的响应率,从而可以实现选择性波段探测的应用。而吸收光谱的振荡峰谷主要决定于干涉光之间的光程差,通过控制器件结构的厚度,可以改变干涉薄膜的腔体长度,并进一步实现对响应峰值波段位置的调控。不同器件结构参数对吸收光谱振荡峰谷位置的影响如图 3.20 所示。可以发现,缓冲层折射率及其厚度的变化对响应峰值位置影响不大,随着折射率或厚度的增长,峰值位置只是出现微弱的红移;但二者对弱振荡区位置的影响却很明显,通过对比不同缓冲层下的光谱响应曲线,可以帮助判定器件内部的多层薄膜干涉效应。相比之下,吸收区厚度的变化对峰值位置的调控就非常明显了(图 3.20 c)),随着外延层厚度的增长,振荡峰谷迅速蓝移,振荡峰谷的分布也随之变得密集。通过简单合理的设计缓冲层的掺杂浓度以及外延层的厚度,不仅可以获得更高的光响应,还能实现选择性波段响应增强,这对于超晶格红外探测器的应用是非常有利的。

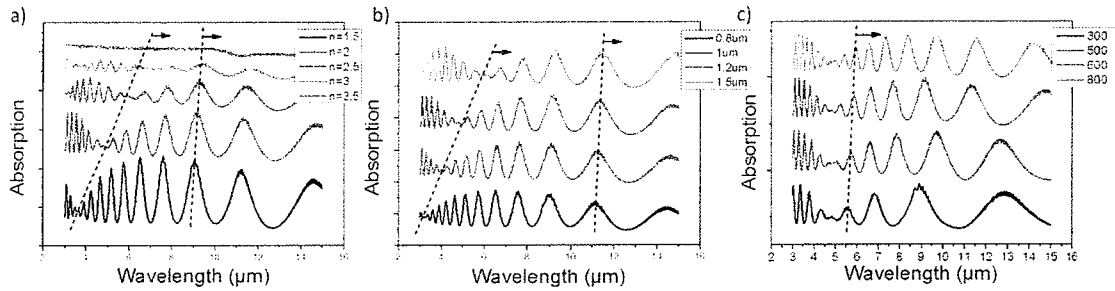


图 3.20 不同器件参数对吸收谱振荡峰谷位置的影响: a)缓冲层折射率, b)缓冲层厚度, c) 超晶格厚度

Fig. 3.20 The influence of device parameters on the peak positions of absorption spectrum: a) the refractive indices of InAs buffer layer, b) the thickness of the buffer layer, c) the thickness of superlattice

对于焦平面测试,与此前分析的单元器件测试方法不同,采用的通常是背入射辐照方式。在正入射的情况下,较低折射率的缓冲层和空气之前形成了类似非平行谐振腔结构,因而能有效的将入射光局域在外延层内,达到提高器件光学响应的目的。因此,在入射方向改变之后,入射光需要先经过折射率较低的缓冲层后再被吸收区吸收,通过前期模拟可以帮助我们快速得到高掺缓冲层对焦平面探测器性能的影响。

在焦平面的制备过程中,通常采用钢柱倒焊的方式将探测器阵列与读出电路连接,为了提高探测器的均匀性以及光响应,通常需要将 $500\ \mu\text{m}$ 的衬底减薄抛光到超薄甚至完全去除,详细制备工艺见 6.1 小节。因此我们分别对剩余 $200\ \mu\text{m}$ 衬底和衬底完全去除的两种阵列结构的光场特性进行了 FDTD 模拟,吸收区和缓冲层的具体设置参数同 3.4.1 中 600 周期样品,结果如图 3.21 所示。当衬底未被完全去除时,低折射率的缓冲层能有效的提高器件的整体响应水平(从 20%提高至 40%以上);当衬底完全去除时,由于探测器底部存在的高反金属层同样也能引起光响应的严重振荡,此时,缓冲层的折射率对器件的总响应影响不大。

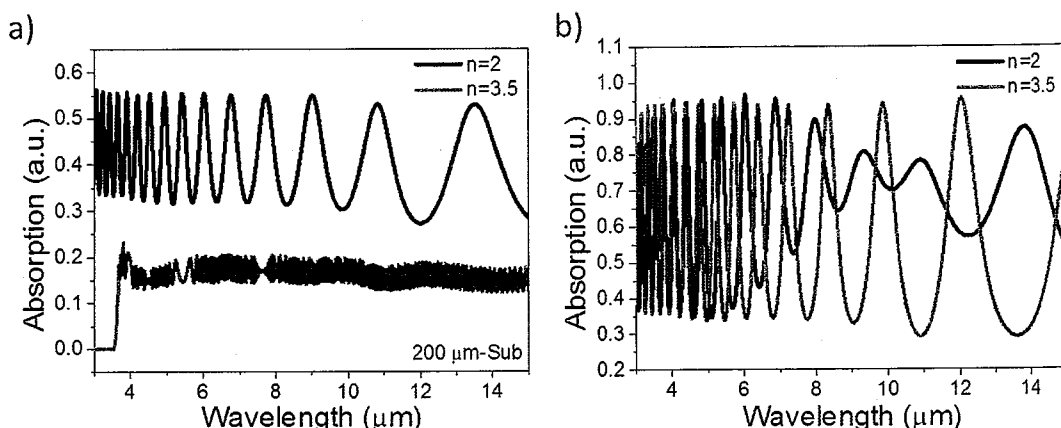


图 3.21 缓冲层折射率对具有不同衬底厚度的焦平面探测器的光吸收影响: a)衬底厚度为 200 μm, b)衬底被完全去除时

Fig. 3.21 The influence of the refractive indices of InAs buffer layer on the absorption spectrum for devices with different InAs substrate thickness: a) 200-μm-substrate, b) Without substrate

当然,上述结果是在完全理想的情况下得到的,考虑底部的金属反射率为 100%,且同时覆盖了整个光敏元面积。而实际中,一方面生长的 Ti/Pt/Au 电极为多晶金属,其表面存在一定程度的漫反射,因此实际中的探测器响应峰值会远小于图 3.21 b)中所示;另一方面,光敏元底部的接触电极并不是 100%覆盖光敏元面积,在 30 μm 中心距的像元面阵中,其金属覆盖率仅 50%左右,这将大大降低因多次吸收和薄膜干涉效应变大的光响应。为了考虑 P 区金属电极面积对探测器响应的影响,我们亦进行了模拟和比较,结果如下图 3.22 所示。当衬底未完全去除,且缓冲层折射率较低时,器件的响应随着像元电极金属的覆盖率增长而快速提升;相较之下,若缓冲层折射率与衬底以及超晶格折射率不存在差异时,电极覆盖率对器件响应的影响甚微,这也进一步印证了图 3.22 a)中的结果;当衬底完全去除后,电极覆盖率对具有不同缓冲层折射率的器件的光学响应有明显影响,且值得注意的是,在缓冲层折射率较低的情况下,由于多层薄膜干涉效应,使得器件长波波段的光吸收有了显著提升,使其长波光响应要远大于普通器件结构的响应。因此低折射率的缓冲层的设计对于无论是衬底是否去除完全的焦平面器件性能均存在一定的促进作用。

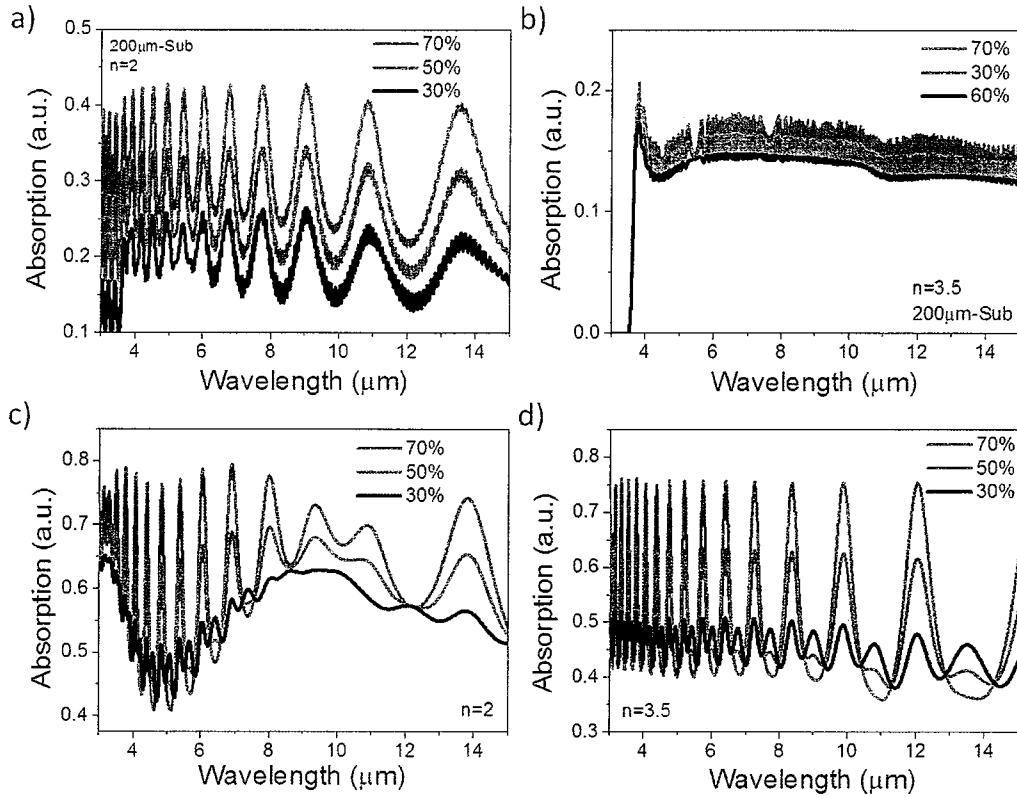


图 3.22 电极覆盖面积对具有不同缓冲层折射率以及衬底厚度的焦平面探测器光吸收的影响: a) 衬底厚度为 200 μm , 缓冲层折射率为 2; b) 衬底厚度为 200 μm , 缓冲层折射率为 3.5; c) 衬底被完全去除, 缓冲层折射率为 2; d) 衬底被完全去除, 缓冲层折射率为 3.5

Fig. 3.22 The influence of electrode area on the absorption spectrum for devices with different InAs substrate and buffer layer: a) 200- μm -substrate, refractive indices of InAs buffer layer is 2; b) 200- μm -substrate, refractive indices of InAs buffer layer is 3.5; c) Without substrate, refractive indices of InAs buffer layer is 2; d) Without substrate, refractive indices of InAs buffer layer is 3.5

3.5 InAs/GaAsSb 器件和 InAs/GaSb 器件的光学响应对比

通过 3.3 小节和 3.4 小节的讨论, 可以发现 InAs/GaAsSb 超晶格材料其实具有较 InAs/GaSb 材料略低的吸收系数, 但是通过后期的器件结构设计, 依然可以获得较高的光学响应, 加之其在材料生长方面存在的天然优势, 使其在长波红外探测方面极具发展潜力。当然, 为了证实这个推论, 我们将基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 长波探测器与具有相似截止波长、相同器件结构的基于 GaSb 衬底的 InAs/GaSb 超晶格长波器件进行了对比, 其中光学性能对比结果如图 3.23 和 3.24。

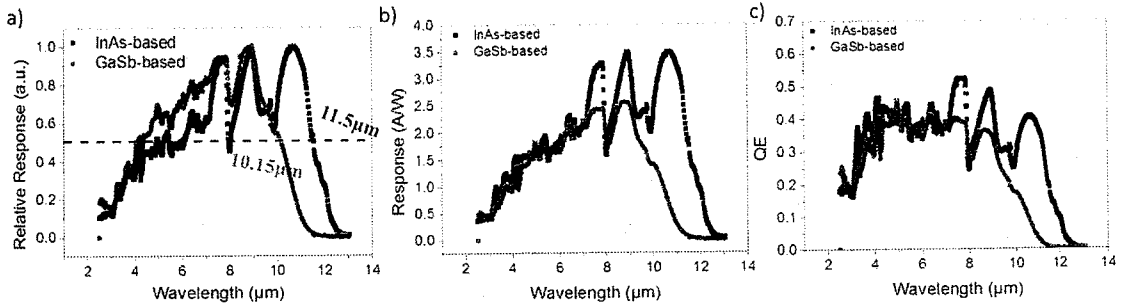


图 3.23 80 K 下 InAs/GaAsSb 长波器件和 InAs/GaSb 长波器件的光学响应对比: a) 相对响应光谱, b) 电流响应率谱, c) 量子效率谱

Fig. 3.23 Comparison of optical response spectra between InAs/GaAsSb LWIR photodetector and InAs/GaSb LWIR detector at 80 K: a) Relative response spectrum, b) Optical responsivity, c) QE

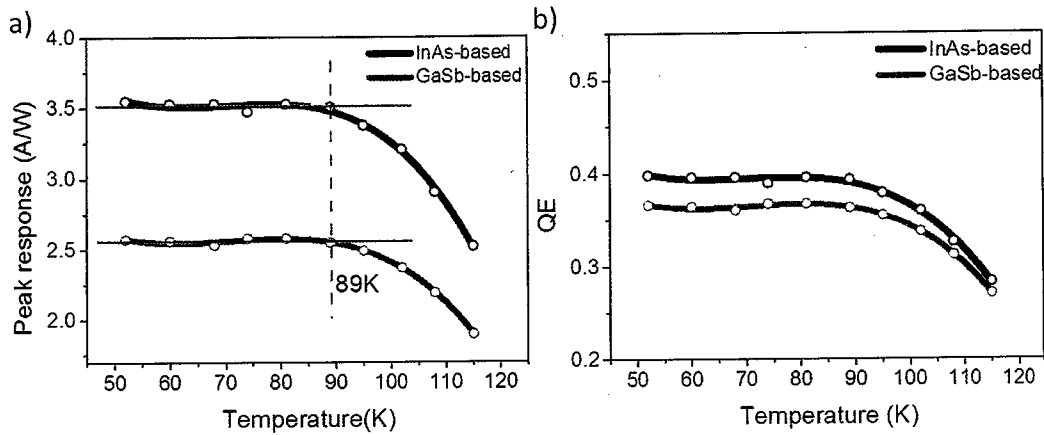


图 3.24 InAs/GaAsSb 长波器件和 InAs/GaSb 长波器件的变温光学响应结果对比: a) 峰值电流响应率, b) 峰值量子效率 (InAs/GaAsSb 器件~10.6 μm 处、InAs/GaSb 器件~8.7 μm)

Fig. 3.24 Optical response spectra of InAs/GaAsSb LWIR photodetector and InAs/GaSb LWIR detector at different temperature: a) Optical responsivity, b) QE at 10.6 μm for InAs/GaAsSb device and 8.7 μm for InAs/GaSb device

对比的两个器件均为 $\text{PB}\pi\text{BN}$ 结构, 其中 InAs/GaAsSb 器件具体参数同 3.2 小节中的 300 周期样品, 而 InAs/GaSb 器件吸收区超晶格的周期厚度为 14.2ML InAs/ 7ML GaAsSb, 周期数为 400 周期; 两个器件实际吸收区厚度分别约 2.7 μm (InAs/GaAsSb 器件) 和 2.6 μm (InAs/GaSb 器件)。测试结果表明, InAs/GaAsSb 器件 ($\text{QE}_{\text{peak}} \sim 40\%$) 具有较 InAs/GaSb 器件 ($\text{QE}_{\text{peak}} \sim 36\%$) 略高的光学响应, 尤其是在长波波段。同时也对两个器件进行了变温响应测试, 当工作温度 $\leq 90\text{ K}$ 时, 二者的响应率均不随温度的变化而变化; 当温度 $> 90\text{ K}$ 时, 二者的少数载流子扩散长度均不足以收集整个吸收区的光生载流子, 因而表现为光学响应的退化, 但值得注

意的是, InAs/GaAsSb 器件的响应衰退速度要远大于 InAs/GaSb 器件。这就意味着, 在低温下, InAs/GaAsSb 器件能获得和 InAs/GaSb 器件类似甚至更优异的光学表现, 但随着工作温度的升高, 其性能将快速衰退而差于 InAs/GaSb 器件。

3.6 本章小结

本章主要就基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 长波超晶格材料及其长波红外探测器的光学特性进行了系统研究, 通过实验结果和理论模拟同时验证了 InAs/GaAsSb 长波器件具有优异的光电特性, 在长波红外探测方面极具发展潜力。

首先我们对具有不同厚度和极性的吸收区的 InAs/GaAsSb 长波器件均进行了光学响应测试, 测试结果表明, 不同器件结构下的 InAs/GaAsSb 器件均显示出比 InAs/GaSb 器件更大的响应率; 并且通过拟合不同吸收区厚度下的量子效率, 得到了远优于目前报道的所有超晶格材料体系的吸收系数和少子扩散长度的数值。为了验证上述拟合结果, 我们测试了 InAs/GaAsSb 超晶格材料的透射谱并计算了其相应的吸收系数, 但遗憾的是, 该材料实际的等效吸收系数仅约 1200cm^{-1} , 甚至较 InAs/GaSb 材料更低。较低的吸收系数和较高的光学响应之间的矛盾促使我们对器件内部的光学响应机制进行了研究, 提出了器件结构中存在高反层以促进光吸收的猜想, 并通过时域有限差分法对该猜想进行了模拟验证。模拟结果证明, 确实由于 InAs/GaAsSb 长波器件结构中存在一层折射率较低的 InAs 缓冲层, 导致了其高光学响应的产生。通过理论模拟和实验结果的对比分析揭示了 InAs/GaAsSb 器件的内部光学响应机制: 一方面, 较厚的吸收区厚度贡献了一定程度的光响应; 其次, 具有折射率差异的界面引起了入射光的多次反射和多次吸收, 继续提升了器件的整体光吸收; 再者由于多层薄膜干涉效应的存在, 使得特定波长下的光响应进一步增强。基于这样的响应机制, 通过合理的结构设计, 不仅弥补了 InAs/GaAsSb 长波材料吸收系数较低的缺点, 反而使其在焦平面探测器的应用中更具优势。最后, 我们将 InAs/GaAsSb 器件与 InAs/GaSb 器件的光学特性进行对比, 更高的光响应和相似的变温特性进一步验证了该材料体系在长波红外探测的巨大潜力。

第四章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的暗电流特性研究

为了实现高性能长波红外探测器、获得高探测率的光电器件,由 2-4 式可知,不仅需要器件具有高的光学响应,还要求在不断探索提高量子效率的同时降低器件的暗电流水平。上一章已经对基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器的光学特性进行了系统的研究,尽管该材料体系的吸收系数并没有非常出彩,但通过器件结构设计仍然可以实现较高的光学响应,加之该材料体系在材料生长方面较 InAs/GaSb 超晶格材料具有天然优势,因此还是极具研究价值。本章则主要针对 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件的暗电流特性展开研究,对比了不同器件结构、制备工艺对 InAs/GaAsSb 长波器件暗电流的影响,为后续实现具有低暗电流的高性能红外探测器奠定基础。

4.1 超晶格红外探测器的暗电流

光伏红外探测器的基础结构是 PN 结光电二极管,只要工作温度大于绝对零度,就算完全屏蔽外部辐照,器件内部由于热激发的存在依旧会产生电子空穴对,这些电子空穴对和光生载流子一样可以通过漂移、扩散运动到器件两端,使其产生微弱的电流信号,这就是所谓的暗电流。光伏探测器的暗电流是其散粒噪声的主要来源,当探测器暗电流过大时,会使得信噪比降低,从而大大提升光信号的检测和提取难度,因此降低器件暗电流对提高探测器的探测能力也是至关重要。研究探测器的暗电流特性有助于我们进一步提升探测器的性能,加之由于读出电路的工作需要,普通的 PIN 型探测器大都需要在一定偏压下工作,因此器件在小反偏下的 IV 特性是该部分研究的重中之重。红外探测器电学性能的考察指标主要包括 PN 结的电流特性和相应的结阻抗特性,一般情况下,为了消除探测器光敏元面积大小的影响,通常会采用暗电流密度 J_d 或动态电阻面积 RA (探测器的动态电阻 R 与光敏元面积 A_d 的乘积) 作为衡量器件品质的参数指标。

InAs/GaSb II 类超晶格材料由于其特殊的能带结构,较传统的红外探测 MCT 材料而言具有更大的电子有效质量,能有效的抑制隧穿电流,特别是往长波方向

发展、带隙愈发变窄的情况下该优势更加明显。加之，由于材料内部应变的存在使得 T2SLs 的重空穴带和轻空穴带有较大的分离，从而导致器件具有较低的俄歇复合电流^[67]，同时也意味着该材料体系具有更长的俄歇载流子寿命，能有效降低光伏器件的扩散电流。早期就有理论研究证明，当产生复合电流的影响可忽略不计时，T2SLs 红外探测器甚至拥有较 MCT 和 QWIP 等探测器更高的探测性能，这也是超晶格在红外探测界掀起热潮的初衷。当然，T2SLs 超晶格材料从概念的提出、结构的实现、长足的发展，至今已经过数年的不断探索和实验，探测器的性能在各个研究机构的不懈努力之下得到了不断提升，其 R0A 也日渐与“rule 07”不断逼近（如图 4.1），尤其在长波波段，高性能的大面阵焦平面器件的报道层出不穷，俨然已经成为当今红外探测的主流之一。尽管如此，超晶格红外探测器仍存在一些不足还需要进一步探索，其暗电流密度等指标与 MCT 探测器也还具有一定差距，而且材料的少子寿命也一直是其短板，至今尚未得到很好的解决，典型的长波超晶格少子寿命仅有几十 ns，较相同带隙的 MCT 低了近一个数量级。

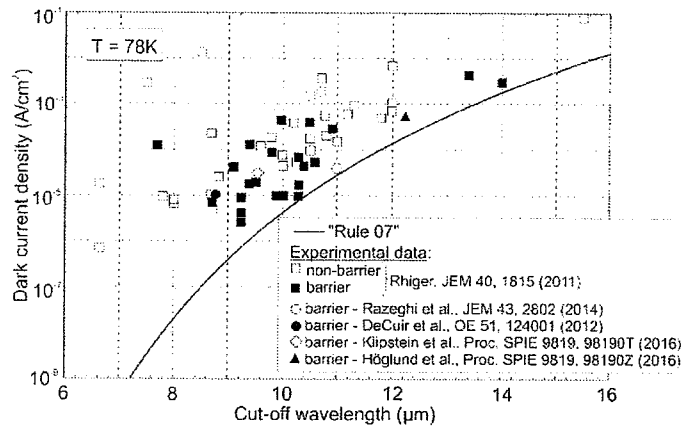


图 4.1 78K 下不同截止波长二类超晶格红外探测器的暗电流密度与“rule 07”^[33]

Fig. 4.1 Comparison between dark current densities of T2SLs LWIR detectors with different cut-off wavelengths and “rule 07” at 78K

针对这个问题，不少机构对超晶格的电子输运机制都进行的系统的研究，期望从根本上把握和解决问题。总体而言，导致超晶格探测器暗电流难以降低的原因其实不外乎为以下两点^[1]：

1) 高质量的 T2SLs 材料生长具有一定难度，虽然 MBE 生长技术为实现原子级平整的材料提供了途径，但较低的外延温度下引入的与 Ga 相关的本征缺陷

使得外延的 T2SLs 材料具有较多的深能级复合中心，从而导致探测器具有较大的 SRH 产生复合电流。此外，由于应用需求红外探测器往长波方向不断拓展，单周期的超晶格材料厚度以及各层材料之间的应力都不断增加，加之为实现高量子效率对吸收区厚度提出的要求，使得获得一定厚度的高质量 T2SLs 材料难度越来越大。

2) 作为台面型器件，由于加工工艺带来的表面悬挂键、表面态以及侧边能带弯曲等问题而导致的 T2SLs 探测器的侧边漏电问题一直是各大机构的研究难点之一，尤其是在追求像元分辨率、要求台面尺寸不断缩小时，器件的表面漏电在其整个暗电流的比重也越来越凸显，已然成为实现高灵敏超晶格红外探测器道路中不可忽视的绊脚石。

但对于新型的 InAs/GaAsSb 长波超晶格探测器，由于其生长温度高、各层材料之间应力完全匹配因而对材料周期厚度的拓展毫无压力等特点，使其更容易获得高质量的长波超晶格材料，理论上有利于降低由于晶格缺陷导致的产生复合电流^[104]。3.2 小节中对于不同吸收区厚度的器件光响应的变温结果已经定性的证明，在 80 K 温度下 InAs/GaAsSb 器件具有较 InAs/GaSb 器件更长的少子扩散长度，这也从侧面反映了其优异的晶格质量。但同时，应力匹配的材料结构也会让 InAs/GaAsSb 超晶格材料的重轻空穴带分离变弱，可能会导致较传统材料更大的俄歇复合电流；此外，InAs/GaAsSb 超晶格中较大的 InAs 组份也更容易使探测器受到侧边漏电的困扰（InAs 具有较 GaSb 更窄的禁带宽度，在 InAs 体材料中很容易出现表面能带弯曲、电子大量积累从而形成侧边导电通道）。因此，研究 InAs/GaAsSb 长波器件的暗电流特性，有助于我们掌握材料的物理性质，进一步提升器件的综合性能。

4.2 器件结构对器件暗电流的影响

为了有效抑制超晶格探测器的暗电流水平，进一步提高器件的性能，近年来各大机构也纷纷进行了各种尝试，也实现了一定的效果，其中最为有效的方法之一就是势垒结构引入到探测器结构中。实际上早在 1983 年，White 等人就提出了势垒型探测器（barrier detectors）^[105]的概念，由于外延材料的难度太大一直

没能普及。直到二十一世纪初,美国罗切斯特大学的 S. Maimon 和 G. W. Wicks^[106] 等人提出并首次在 InAs、InAsSb 材料体系中实现了 nBn 型中波红外探测器, 宽禁带势垒的介入有效的抑制了 SRH 产生复合过程, 使得器件暗电流较传统 PIN 型探测器有明显下降。随即, 由于超晶格材料本身能带灵活可调的特点, 势垒结构迅速在超晶格探测器中推广开来^[107]。目前最具代表性的势垒结构主要有以下几种: 美国西北大学提出的“M”型结构红外探测器^[108]; 美国喷气动力实验室提出的互补势垒红外探测器 (Complimentary Barrier Infrared Detector, CBIRD)^[109]; 美国新墨西哥大学提出的 PB π BN 结构以及用于高温探测的 nBn 型探测器^[110]; 美国海军实验室提出的“W”结构红外探测器^[111]; 以及土耳其的毕尔肯大学提出的“N”型结构等^[112]。

图 4.2 分别是传统的 PIN 结构红外探测器和典型的双势垒结构探测器的能带示意图, 光生载流子在吸收区产生并分别扩散、漂移至两侧的高掺杂区被收集。因此, 势垒结构需要经过非常巧妙的设计, 使电子势垒的价带 (空穴势垒的导带) 与吸收区的价带 (导带) 对齐, 才能达到既降低器件暗电流又不影响光电流正常运输的效果。从图中可以明显的看出, 由于电子势垒和空穴势垒的介入, 有效的阻止了从高掺杂区扩散至吸收区的电子 (或空穴), 从而达到降低器件的扩散电流的目的。而且由于势垒的存在, PN 结的空间电荷区从整个吸收区转移至了势垒附近, 由于势垒层相对于吸收层而言有较大的禁带宽度, 因而外加电势也主要作用于宽禁带的势垒区, 能一定程度的抑制 SRH 产生复合电流和缺陷辅助隧穿电流。

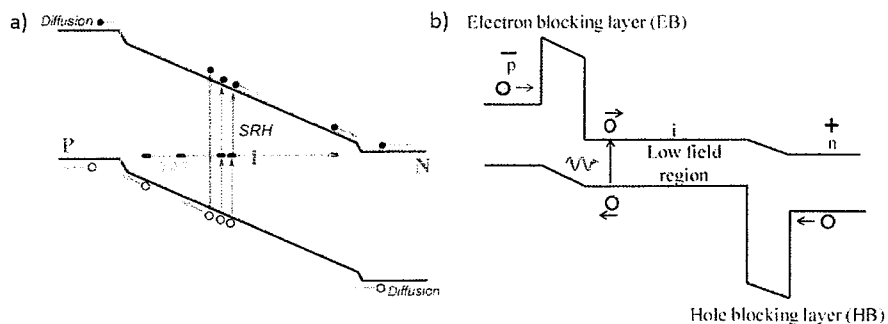


图 4.2 小反偏下不同器件结构的能带示意图, 其中 a) 代表传统的 PIN 型红外探测器, b) 代表典型的双势垒型红外探测器^[113]

Fig. 4.2 Band diagrams of a) a conventional PIN IR detector and b) a barrier detector with both electron and hole barriers under small reverse bias

在 InAs/GaAsSb 器件的结构优化中,我们采用了与 InAs/GaSb 材料结构类似的双势垒缓变结构设计^[114],并且为了进一步抑制侧边表面漏电,N 区采用了宽禁带结构设计。具体的结构示意图如图 3.3 所示,其中电子势垒是 Be 掺杂的弱 P 型 ($2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$) 的中波超晶格结构设计 (9ML InAs/9ML GaAsSb),共 55 周期;而空穴势垒为弱 N 型的梯度缓变势垒 (22ML InAs/9ML GaAsSb $\rightarrow$ 13ML InAs/5ML GaAsSb);N 区为 Si 掺杂 ($1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) 的 13ML InAs/5ML GaAsSb。同时为了方便对比和分析势垒的作用,同样也对具有相同截止波长的 PIN 型和 P π N 型两个参照器件进行了测试,PIN 型器件结构如图 3.1 所示,P π N 与其结构类似,只不过采用了弱 P 型掺杂 ($2.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) 的吸收区。

三个样品均采用 P on N 的结构设计,吸收区统一采用 300 周期 20ML InAs/9ML GaAsSb 的超晶格,并采用相同的湿法腐蚀制备,所有器件均为采用钝化处理,其相对光谱响应和 IV 特性如图 4.3 所示。三个样品具有相似的 100%截止波长 ($\sim 12 \mu\text{m}$),且 -0.02V 偏压下三个样品的暗电流密度分别为 $6.38 \times 10^{-3} \text{A}/\text{cm}^2$ (PIN 结构)、 $2.95 \times 10^{-3} \text{A}/\text{cm}^2$ (P π N 结构) 以及 $3.12 \times 10^{-3} \text{A}/\text{cm}^2$ (PB π BN 结构),也就是说小反偏下 P π N 器件的暗电流密度甚至要更优于双势垒型器件;但随着偏压的增大,PB π BN 器件中的势垒优势稍微显现出来,遂穿电流受到一定程度的抑制,表现为较其他两种器件更低的暗电流密度。但遗憾的是,总体而言三种器件结构下的样品暗场下的 IV 特性区别并不大,这意味着说器件结构中的势垒并没有起到好的阻拦暗电流的作用。仔细观察三种器件的 IV 特性,可以发现,三种器件的暗电流均主要受限于强烈由于侧边漏电而导致的遂穿作用,且使得其暗电流水平要远低于相同截止波长下 InAs/GaSb 器件。其中 P π N 器件同样也用于 5.3.3 小节中的氯基 ICP 刻蚀实验,干法刻蚀得到的器件暗电流水平较湿法腐蚀的器件提高了一个多数量级,这也印证了不合适的制备工艺极容易使 InAs/GaAsSb 长波器件存在较高的表面漏电。在这样的漏电机制下,我们很难判断电子空穴势垒的有效性,因而接下来的工作主要集中于通过优化器件制备工艺来提升 InAs/GaAsSb 的表面质量,再获得由体漏电主导的长波器件之后再进一步进行势垒结构的优化。

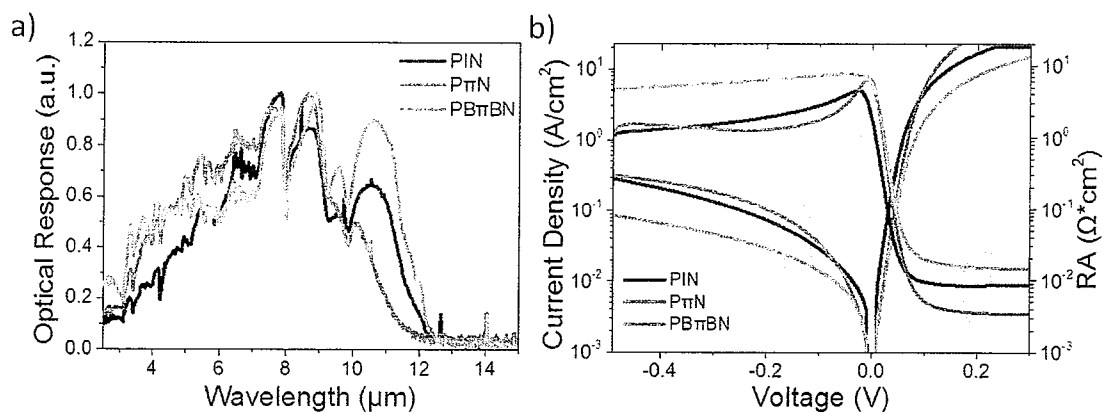


图 4.3 三种不同器件结构探测器的 a)相对响应光谱, b)暗电流特性对比

Fig. 4.3 Performance of detectors with different device structure: a) Relative optical response, b) dark current and RA

4.3 制备工艺对 InAs/GaAsSb 器件暗电流的影响

目前超晶格探测器均是基于台面型结构实现的,相较于平面结器件,台面型器件最大的问题在于由侧边漏电导致的低电学性能^[115]。对于超晶格材料而言,较其他体材料更为特殊,其侧壁包含数微米的异质断层,因此较体材料更容易产生悬挂键和位错缺陷;其次 InAs 和 GaSb 均属于极易被氧化的物质,已有研究表明, GaSb 暴露在空气中时,就算在常温下也会自发进行氧化反应,生成 Ga_2O_3 和导电的单质 Sb,从而形成侧边漏电通道;再者,由于表面氧化或沾污会进一步导致表面能带的弯曲或者费米能级的钉扎效应,也为表面缺陷辅助隧穿提供路径^[116]。综上所述,超晶格的侧壁往往处于非常复杂的状态,尽管通过在 PN 结中引入各种势垒结构能在一定程度上改善这种情况,但在表面漏电依然是超晶格探测器不可忽视的问题之一,亟需高质量的表面处理或钝化技术以进一步提升器件性能。

完全理想的钝化必须满足以下条件:首先能有效阻隔侧边与大气接触发生氧化或其他物理化学反应;其次能有效降低侧边界面态及悬挂键的存在;还要本身具有良好的绝缘惰性,拒绝侧壁和钝化层之间存在载流子相换;并且应具有热稳定性和长期稳定性。但实际中很难找到满足以上所有条件的钝化方式,至今国际上也没有形成统一有效的钝化工艺,均是按照各自需求和已有的实验条件行事。目前 InAs/GaSb 超晶格材料常用的钝化手段包括:电介质钝化(例如 SiN_x 、 SiO_2 等)、有机物钝化(光刻胶、聚酰亚胺等)、宽禁带半导体钝化、硫化、特殊台面

结构钝化（浅台面结构）等^[89]。考虑到实验室条件以及与后期焦平面其他制备工艺的整合关系，我们选用了浅台面结构以及电介质两种钝化方法进行对比实验。

4.3.1 浅台面结构对器件暗电流的影响

浅台面结构的提出是由于超晶格台面型器件复杂的侧壁状态难以得到妥善处理，因此选择避免侧壁存在而导致较大的表面漏电的一种器件结构，加之，将上台面停留在 PN 结界面处还能进一步减少 PN 结的结面积（如图 4.4 a)), 亦能在一定程度上降低器件的体漏电^[117]。美国海军实验室采用这种器件结构将探测器的暗电流降低了两个量级（图 4.5 a)), 并且依靠该技术制备了 320×256 的长波焦平面器件，该焦平面中心距为 $40 \mu\text{m}$ ，浅台面尺寸为 $24 \mu\text{m}$ ，50 K 工作温度下没有明显串音现象并得到了清晰的红外成像图^[118]（图 4.5 b)）。

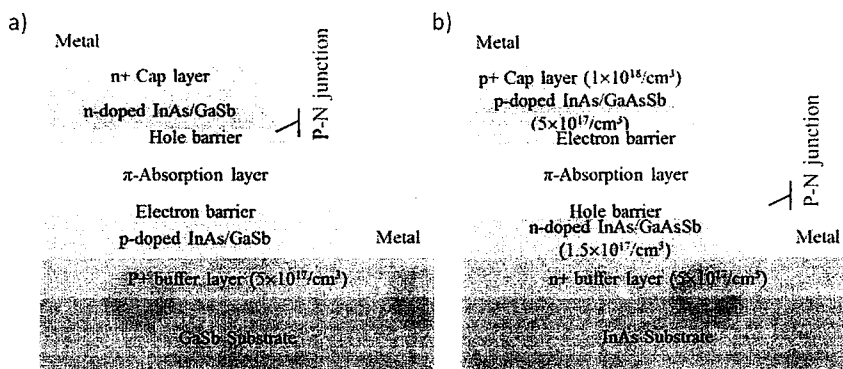


图 4.4 a)普通的 N on P 型器件中的浅台面结构, b)本文中采用的浅台面结构

Fig. 4.4 a) A normal shallow-etch-mesa device with a N on P structure, b) Shallow-etch-mesa in our experiment

本文采用的 InAs/GaAsSb 器件采用的是 P on N 型结构，且吸收区采用的是弱 P 型掺杂，因而严格意义上与浅台面器件并不同，该结构并不能帮助改善器件的体漏电；但在本实验中，浅台面停留在电子势垒处（图 4.4 b)), 因而窄禁带的吸收区也能被有效保护，因此从理论上亦能在一定程度上抑制表面漏电。实验采用的外延材料同 4.2 小节中的 PB π BN 型器件，浅台面器件中大台面边长为 $500 \mu\text{m}$ ，中间浅台面边长从 $400 \mu\text{m}$ 递减至 $150 \mu\text{m}$ ，在不采取任何表面钝化处理的情况下，其电学性能和相同器件结构下的深台面器件（台面边长为 $500 \mu\text{m}$ ）对比如图 4.6。浅台面的器件的暗电流随浅台面的面积变小而减小，从 $400\text{-}\mu\text{m}$ 台面的 $2.12 \times 10^{-5} \text{A}$ 降低到 $5.14 \times 10^{-6} \text{A}$ ($150\text{-}\mu\text{m}$ 台面)，暗电流较相同面积下的深台

面器件减低了半个数量级。

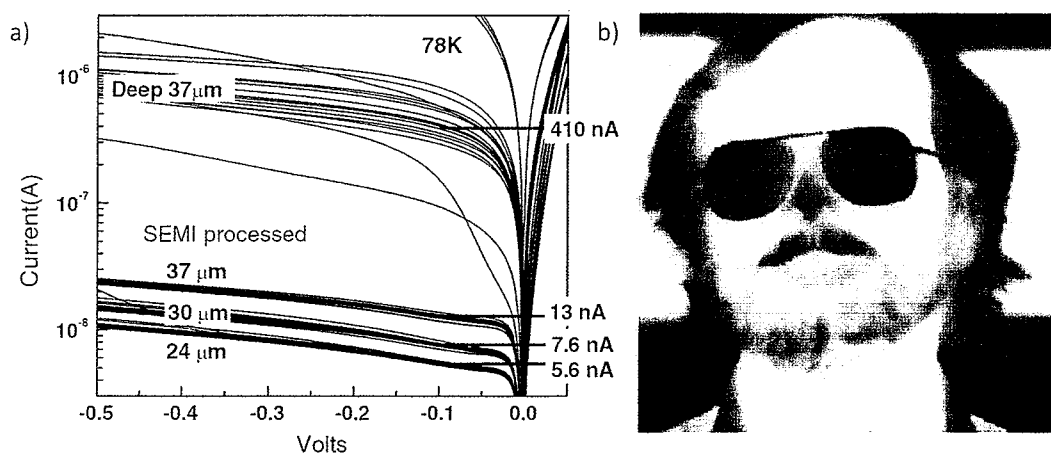


图 4.5 a) 浅台面器件和深台面器件暗电流比较, b) 浅台面焦平面器件成像图^[118]

Fig. 4.5 a) Comparison of IV characteristics between shallow-etch-mesa devices and deep-mesa devices, b) An image from a shallow-etch-mesa FPA operated at 50 K

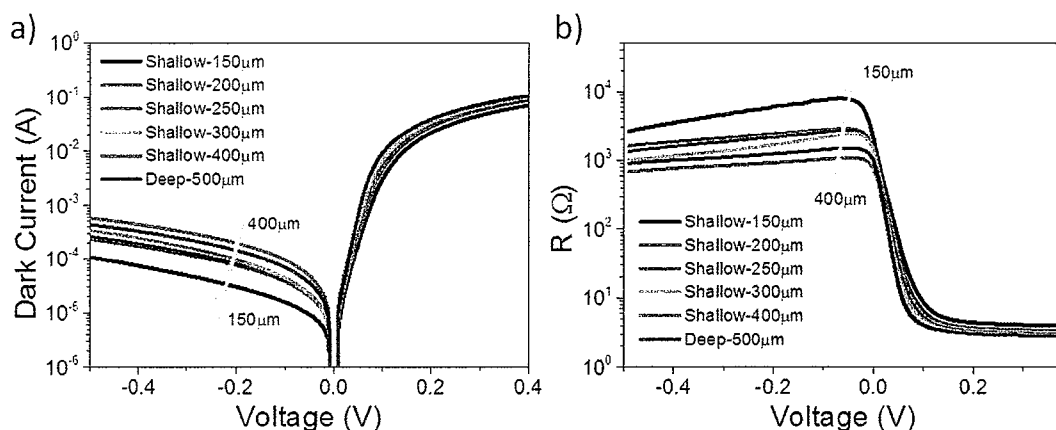


图 4.6 不同台面面积下的浅台面器件和深台面器件暗场 IV 特性对比

Fig. 4.6 Comparison of IV characteristics between deep-mesa devices and shallow-etch-mesa devices with different mesa areas

并对上述的深台面器件和 150- μm 浅台面器件进行了变温 IV 测试, 二者的测试结果如图 4.7 所示。对于深台面器件而言, 由于具有较大的表面漏电, 因而其暗电流随着温度的降低变化有限, 特别是当温度低于 87 K 后, 器件暗电流开始由表面漏电主导基本不再随温度的变化而降低; 对于浅台面器件, 表面漏电得到一定程度的抑制, 因而直到温度低于 70 K 时, 整个器件暗电流才变为不随温度变化的隧穿电流主导; 在 50 K 工作温度时, 浅台面器件较深台面器件暗电流降低了一个数量级。

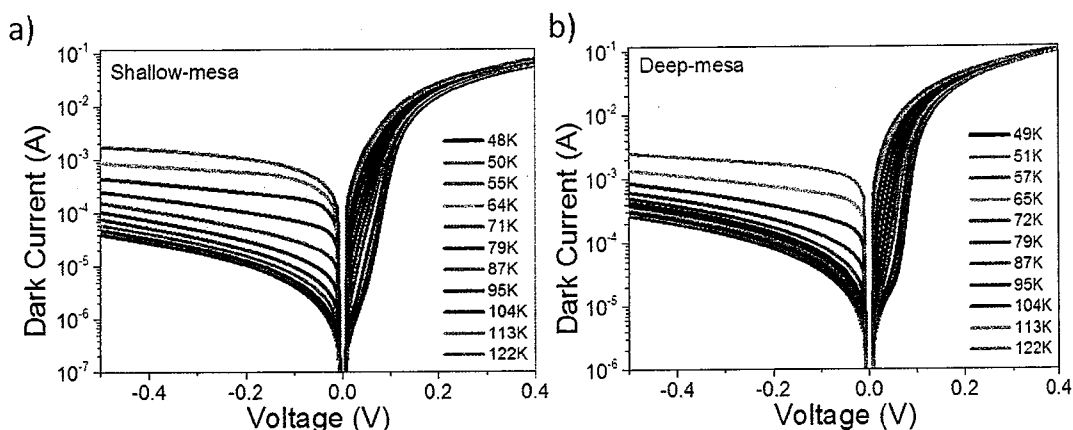


图 4.7 a)浅台面器件和 b)深台面器件暗场 IV 特性对比

Fig. 4.7 Comparison of IV characteristics between a) shallow-etch-mesa device and b) deep-mesa devices and shallow-etch-mesa device

综上,采用浅台面器件结构在一定程度上有效抑制了由于侧壁暴露而导致的较大的侧边漏电,且由于表层 P 区材料的去除,导致正入射情况下的器件光响应得到进一步增大。但对于采取背入射的焦平面器件,除了周知的串音问题,由于顶部台面面积减小将使得电极覆盖率变低,这对于吸收系数较低的 InAs/GaAsSb 长波器件的光学响应十分不利,因而该台面结构的运用还有待于进一步商榷。

4.3.2 不同钝化方式对器件暗电流的影响

降低表面漏电的另一个有效手段是对侧壁进行有效钝化。虽然如前所述,目前超晶格器件的钝化方式多种多样,但为了能和我们焦平面其他工艺完美融合,电介质钝化是目前的最优选择。为了对比不同钝化层对器件性能的影响,我们采用同一外延片进行了不处理、 SiO_2 钝化以及 SiN_x 钝化的器件制备,该材料为空穴单势垒 $\text{P}\pi\text{BN}$ 结构,同时吸收区含 500 周期的 22ML InAs/9ML GaAsSb 超晶格。电介质的生长采用 ICP-CVD 进行,由于此前课题组已经在研究 InAs/GaSb 器件的钝化方式时已经优化过介质膜的沉积参数,在此就直接沿用此前的钝化工艺。三种处理方式下的 IV 特性对比如下图 4.8 所示, -0.02 V 偏压下未钝化、 SiO_2 钝化以及 SiN_x 钝化的器件暗电流密度分别为 $2.39 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、 $1.91 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 以及 $1.54 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 其中采用 SiO_2 钝化的器件电学性能无论在大小反偏下相对于未钝化和 SiN_x 钝化的器件存在明显提升。这意味着对于 InAs/GaAsSb 长波器件而言, SiO_2 钝化是能有效保护其侧壁的可选钝化技术之一。该钝化方式在第六章

的焦平面探测器的制备中继续沿用，也同样表现出了较好的性能。

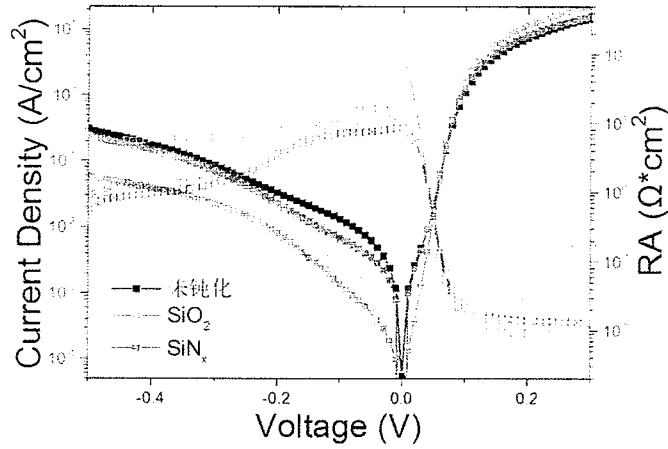


图 4.8 不同钝化方式下的器件电学特性对比

Fig. 4.8 Comparison of IV characteristics among devices with different surface treatment

4.4 InAs/GaAsSb 器件和 InAs/GaSb 器件的电学特性对比

在 3.5 小节中我们就 InAs/GaAsSb 长波器件和 InAs/GaSb 长波器件的光学性质进行了对比，在这里我们将继续对比两种器件的电学性能，其中进行对比的器件结构同 3.5 小节，均为进行表面钝化处理。80 K 温度下，两种器件的暗场 IV 特性如下图 4.9 所示，由于 InAs/GaSb 器件的截止波长较 InAs/GaAsSb 器件更短一些（图 3.22 a)), 因此在小反偏下其具有更优异的电学性能；但随着反偏的进一步增长，InAs/GaAsSb 器件具有更低的遂穿电流，从而表现出更优异的电学性能。

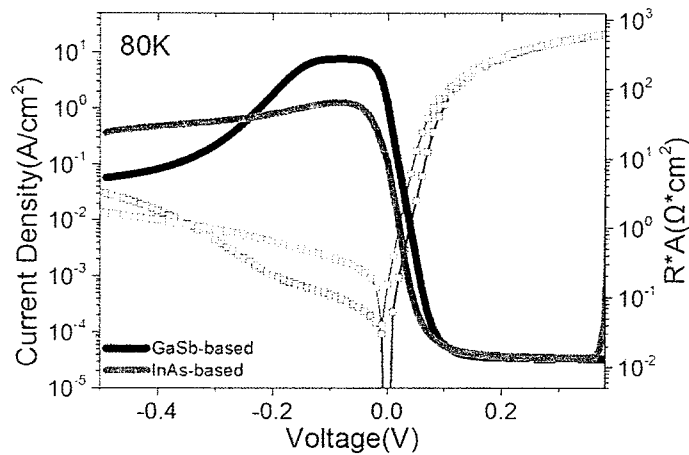


图 4.9 80 K 下 InAs/GaAsSb 长波器件和 InAs/GaSb 长波器件电学性能对比

Fig. 4.9 Comparison of IV characteristics between InAs/GaAsSb LWIR photodetector and InAs/GaSb LWIR detector at 80 K

为了进一步分析两种器件的暗电流机制,我们对其进行了变温暗场 IV 测试,测试结果如图 4.10 a)、b)所示,尽管在小反偏下 InAs/GaSb 器件具有更低的暗电流密度,但随着温度的降低,其表面漏电占比渐渐变大,最终变得与 InAs/GaAsSb 器件无异。随后我们将不同温度下两种器件在小反偏 (-0.02V) 时的暗电流密度进行了提取和拟合,结果如图 4.10 c)、d)所示。对于 InAs/GaAsSb 器件而言,当温度大于 73 K 时,其暗电流密度与温度的关系满足 $J \propto \exp(E_g/kT)$,此时器件的暗电流由扩散电流主导,即处于扩散限;当温度位于 61 K 和 73 K 时,存在 $J \propto \exp(E_g/2kT)$,即此时器件处于产生复合限;当温度低于 61 K 时,器件的暗电流密度随温度的变化保持恒定,即为遂穿限。而对于 InAs/GaSb 器件而言,其暗电流满足扩散限的温度在 79 K 之上;在 73 K 和 79 K 之间处于产生复合限,当温度低于 73 K 时,器件暗电流已经为遂穿电流主导了。InAs/GaAsSb 器件具有较 InAs/GaSb 器件更宽的扩散限温度,也就意味着其具有更低的产生复合电流,这也从侧面反映了 InAs/GaAsSb 长波材料具有更优异的晶格质量(产生复合电流往往源于材料内部由于生长缺陷引起的复合中心);此外,在未经钝化的情况下,InAs/GaSb 器件表现出较 InAs/GaAsSb 器件更大的表面遂穿电流。

经过对比相似截止波长、相同器件结构下的 InAs/GaAsSb 长波器件和 InAs/GaSb 长波器件的光电性质,更加笃定 InAs/GaAsSb 超晶格同 InAs/GaSb 材料一样非常适合应用于红外探测。甚至在长波范围内,更优异的晶格质量、更低的产生复合电流以及其更高的光学响应使得 InAs/GaAsSb 器件可能具有较 InAs/GaSb 器件更为优异的性能。

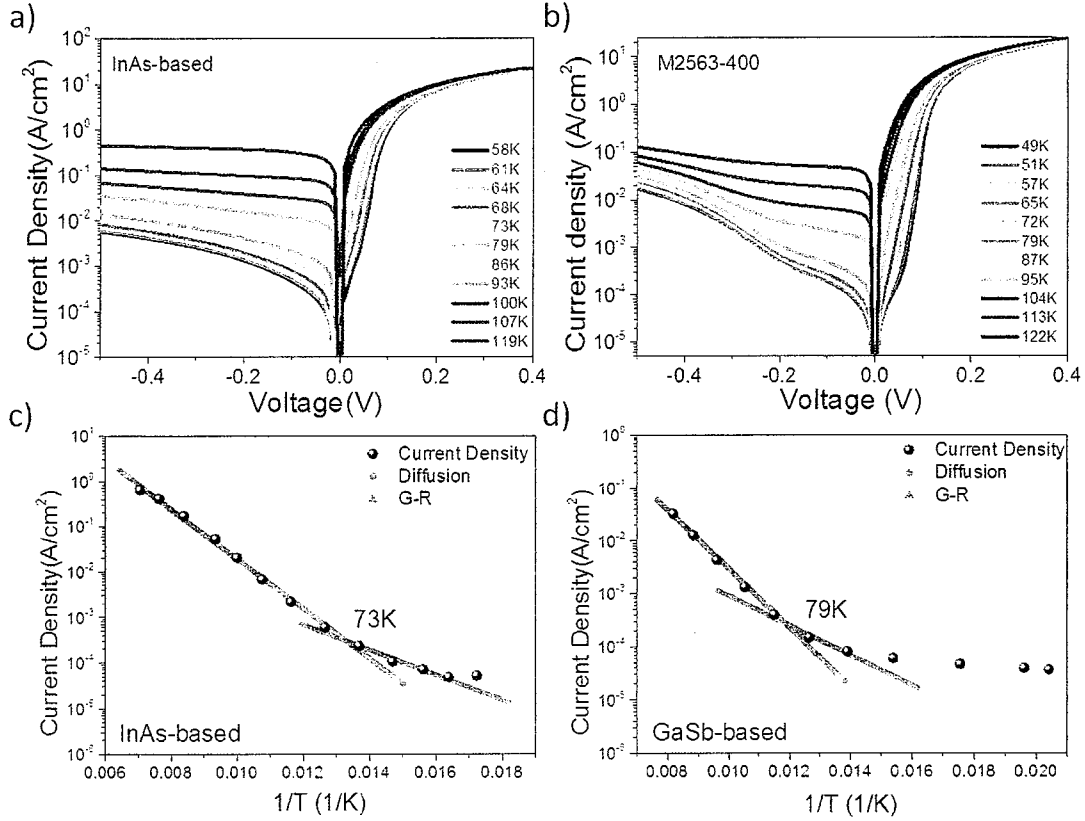


图 4.10 两种器件的变温光学响应结果: a) InAs/GaAsSb 长波器件和 b) InAs/GaSb 长波器件的变温暗电流密, 以及-0.02V 下暗电流密度与温度的关系

Fig. 4.10 IV characteristics of InAs/GaAsSb LWIR photodetector and InAs/GaSb LWIR detector at different temperature: dark current of a) InAs/GaAsSb device and b) InAs/GaSb device, dark current at -0.02V of c) InAs/GaAsSb device and d) InAs/GaSb device as a function of temperature

4.5 本章小结

本章主要就基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 长波红外探测器的暗电流特性进行了初步研究。首先我们对比了 PIN、P π N 以及 PB π BN 三种器件结构下的暗场 IV 特性, 发现对于 InAs/GaAsSb 长波器件而言, 其暗电流主要为表面漏电所主导, 且电子空穴势垒对暗电流的抑制作用并不明显。因此我们继而企图通过优化制备工艺来提高器件性能, 采取的方式有二, 一方面是采用浅台面结构希望通过降低窄禁带吸收区与外界的接触来改善器件的电学特性, 该方法确实在一定程度上抑制了表面漏电, 在低温下器件暗电流水平较未钝化的器件降低了一个数量级; 另一方面, 我们采用电介质钝化的处理方式, 通过对比发现利用 ICP-CVD 生长的 SiO₂ 保护侧边亦能提升器件的电学性能。随后我们将 InAs/GaAsSb 器件与 InAs/GaSb 器件的低温和变温电学特性均进行了对比, 发现前者在更宽的温度范

围内保持扩散限行为,且在大反偏下具有较后者更低的遂穿电流。本章节的工作虽然比较简单,但为后续 InAs/GaAsSb 长波探测器工作的开展奠定了基础,目前的实验结果也进一步说明了 InAs/GaAsSb 超晶格材料体系在长波红外探测的部分优势。

第五章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波探测器的干法刻蚀工艺研究

目前的超晶格红外探测器均采用台面型器件结构设计,因而台面制备是器件制备过程中必需的工艺环节之一。由 2.2 小节,台面形成的方法主要有湿法腐蚀和干法刻蚀两种,尽管在单元器件的制备中,简单而快速的湿法腐蚀发挥了很大的作用,但由于该方法同时又具有腐蚀各向同性、均匀性较差等缺点,导致其在完成小尺寸的图形转移时表现出较差的控制性。因而对于不断往小像元、大面阵趋势发展的第三代焦平面器件而言,湿法腐蚀已经不能满足其制备要求。而干法刻蚀因具有高度的各向异性、均匀性好、重复性高等优势开始在焦平面探测器的制备工艺中脱颖而出。本章首先简单介绍几种干法刻蚀方法,然后阐述一下目前超晶格探测器的干法刻蚀研究现状,最后是本课题对 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基 ICP 刻蚀工艺进行的一些研究和探索。

5.1 干法刻蚀技术的种类及其特点^[119-120]

刻蚀是指通过物理或化学方法对材料进行选择性的去除,从而实现设计的结构图形的一种技术。干法刻蚀技术其实是一个非常宽泛的概念,可泛指一切用于去除表面材料、实现微纳图形转移的非湿法刻蚀技术,包括激光刻蚀、气浴刻蚀以及化学蒸汽刻蚀等多种技术手段。但本文提到的干法刻蚀技术实际上只是基于等离子体放电产生的物理或化学过程对材料表面进行加工处理的狭义的干法刻蚀。本小节主要介绍几种常用于工业制备的刻蚀技术,其中包括离子束刻蚀 (Ion Beam Etching, IBE)^[121]、反应离子刻蚀 (Reactive Ion Etching, RIE)^[122]、以及后来基于高密度等离子体反应离子的电子回旋共振等离子体刻蚀 (Electron Cyclotron Resonance, ECR)^[123]和电感耦合等离子体刻蚀 (Inductively Coupled Plasma, ICP)^[124]。

其中 IBE 又被称为离子铣,是上个世纪 70 年代发展起来的一种纯物理刻蚀技术,其原理是利用惰性气体 (例如 Ar, Xe 等) 产生的离子束经加速电压作用后高速轰击靶材表面,轰击过程中离子束不断的将能量传递给材料表面原子,当表面原子积累的能量大于其自身结合能时,则会脱离固体表面发生溅射,从而达

到刻蚀的目的，其原理示意图如图 5.1 a)所示。该技术采用加速电压控制离子束的方向及能量，因而刻蚀表现出极好的各向异性和速率可控性，加之其完全属于纯物理刻蚀，可应用的材料范围也非常广，至今在刻蚀化学性质非常稳定的材料（例如陶瓷、某些金属等）时依然发挥着重要作用。但正因为如此，该技术的掩膜选择比往往较低，在刻蚀较深的沟槽时需要采用很厚的掩膜而影响刻蚀精度；且高速轰击的离子束容易造成表面晶格损伤，给器件带来不可避免的电学损伤。

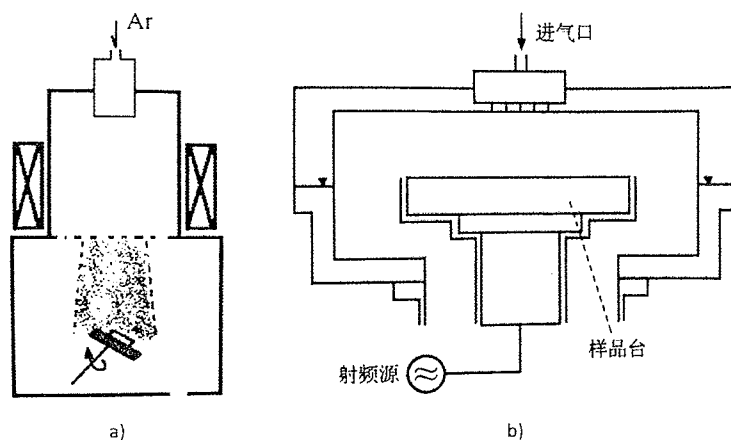


图 5.1 a) 离子束刻蚀, 反应离子刻蚀^[125]

Fig. 5.1 Schematic diagram of a) Ion Beam Etching, b) Reactive Ion Etching

RIE 是在 IBE 基础上发展而来的一类化学反应为主、离子物理轰击为辅的干法刻蚀技术。与 IBE 相比，RIE 具有更高的刻蚀速率且同时也表现出优异的各向异性以及大面积均匀性，是目前微纳加工过程中使用最为广泛的刻蚀技术之一。其具体结构示意图如图 5.1 b)所示，当在平行板电极系统两侧施加射频电压时，腔室内的电子会加速轰击反应气体导致其发生电离，电离过程中会进一步产生自由电子继续参与碰撞，直至达到平衡的辉光放电状态，在平行板一侧形成稳定的等离子体。由于电子的质量较轻因而运动速度也比较快，阳极附近的电子在射频电压的加速下碰撞到接地的金属内壁被直接导走，而阴极附近的电子则被基板吸附形成负电荷积累，从而导致整个等离子体带了一定的正电势，而阴极基板处于负电位状态，在腔室内部自然形成一定的电势差，带正电的等离子体在该偏置电压的作用下加速轰击到与阴极电极互连的待刻样品表面，从而实现刻蚀作用。刻蚀过程中整个腔室保持在一定的低压环境下（0.1~10 Pa），半真空环境在一定程度上提高了反应气体电离率，同时也加速了中性活性基团到达样品表面发生化学反

应的过程。一般而言, RIE 刻蚀需要反应生成物具有一定的挥发性, 以便在刻蚀过程中能及时有效的被真空系统抽离, 从而避免二次沉积从而保持刻蚀的高精度。

在 RIE 刻蚀系统中, 射频电场的 RF 功率直接决定了等离子体的浓度以及加速偏置电压的大小, 继而可以控制刻蚀速率。但遗憾的是, RIE 在提高等离子密度的同时也会提高加速偏置电压, 加速轰击离子使其具有较高的能量, 可能会导致材料产生晶格损伤, 同时也降低了掩膜选择比, 因此在刻蚀应用中还是具有一定限制。随着大规模集成电路的迅速发展, 晶体管的尺寸不断缩小, 对微纳加工技术的精度、深宽比等指标提出了更高的要求, 由此基于高密度等离子体的干法刻蚀技术应运而生, 为电子信息技术的进一步发展带来了新的曙光。

早期的一种实现高密度等离子体的方式是基于微波电子回旋共振技术实现的, 即 ECR 刻蚀技术, 其结构示意图如图 5.2 所示。该系统从顶部导入高频微波 ($\sim 2.5\text{GHz}$), 利用微波与腔体内的电子形成共振, 并在腔体外侧施加与之频率匹配的、均匀分布的磁场, 使电子发生回旋共振以获得较高的能量, 从而提高电离率。通过该方法可以得到高于 $10^{11}/\text{cm}^3$ 的等离子体密度, 较 RIE 至少提高了两个数量级 ($10^9\sim 10^{10}/\text{cm}^3$)。同时, 底部样品台依旧与射频源相连, 通过控制射频源功率可以独立控制等离子体的加速偏置电压。ECR 刻蚀技术的出现, 弥补了 RIE 刻蚀技术等等离子体密度和偏置电压不能分别控制的缺点, 同时高密度的等离子体大大提高了刻蚀速率和掩膜选择比, 促进了微纳加工中超高深宽比刻蚀图形的实现。但该技术的实现依托于微波源、射频源、磁场等多个系统的共同作用, 设备结构设计一般都比较复杂, 同时存在各个射频源之间相互调节匹配的问题, 给实际操作也带来一定难度。因此在 ECR 刻蚀技术提出不久后, 又衍生出了新的 ICP 刻蚀技术。

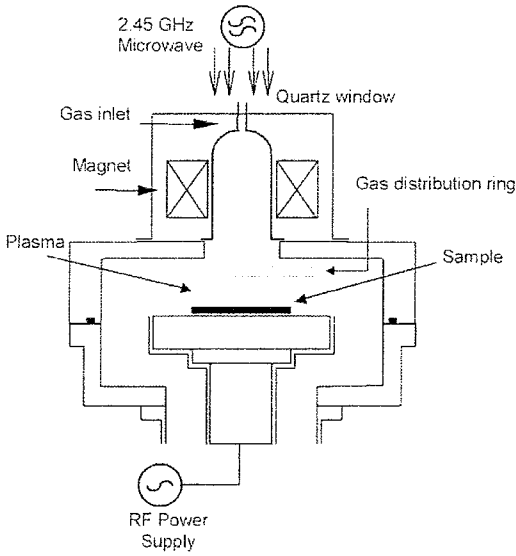


图 5.2 电子回旋共振等离子体刻蚀^[119]

Fig. 5.2 Schematic diagram of Electron Cyclotron Resonance Etcher

ICP 刻蚀技术在 ECR 技术的基础上进一步简化, 采用两个 13.56MHz 的射频源分别控制等离子体的产生和加速偏置电压的大小, 同时通过螺旋线圈感应出交变电磁场的方式代替 ECR 中的外部磁场, 其结构示意图如图 5.3 所示, 射频源通过电磁耦合将能量传递给内部电子, 电子在感应电磁场内做回旋运动碰撞反应气体使其电离, 且可以获得与 ECR 相当的等离子体密度。ICP 刻蚀技术基本上兼顾了上述几种刻蚀系统的所有优点, 同时满足了高刻蚀速率、高选择比、大面积均匀性且设备结构简单易控等需求, 因此也迅速取代了 ECR 成为了新一代高密度等离子刻蚀技术的首选。本课题使用的干法刻蚀技术均是基于 ICP 刻蚀系统完成, 具体的设备型号是 Oxford 公司的 plasmalabsystem100。

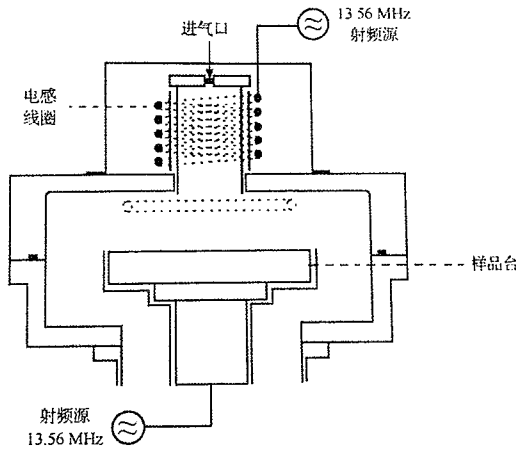


图 5.3 电感耦合等离子体刻蚀^[126]

Fig. 5.3 Schematic diagram of Inductively Coupled Plasma Etcher

5.2 超晶格材料的干法刻蚀技术

二类超晶格材料自 1977 年提出至今, 经过四十余载的不断发展和进步, 在红外探测领域占领了重要地位, 亦是当今第三代红外探测器的首选材料之一。对于二类超晶格第三代焦平面阵列而言, 低的暗电流密度和高的填充因子是其关键所在。近年来利用能带剪裁引入势垒结构之后, 有效抑制了 SRH 产生复合电流和缺陷辅助隧穿电流, 使得探测器的体漏电大大降低; 另一方面, 由于应用需要, 焦平面探测器不断往大面阵、小像元方向发展, 因而能有效降低表面漏电的高质量刻蚀技术和表面钝化技术的重要性愈加明显, 成为了实现高性能的焦平面探测器的关键技术^[127]。

对于台面型红外探测器而言, 刻蚀技术是实现台面隔离的必需手段, 同时也决定了侧壁表面的物理化学状态, 为后续的表面处理和钝化奠定了基础。因此除了实现高的填充因子和深宽比、保持侧壁的干净平滑等要求之外, 在刻蚀过程中还需要避免侧壁晶格损伤、尽量不引入氧化物以及表面缺陷态等。早期的超晶格红外探测器采用湿法腐蚀形成台面结构, 工艺简单, 但由于化学反应的各向同性导致侧壁严重内凹, 大大降低了有效台面面积, 难以满足小尺寸焦平面阵列的制备要求, 因而开始寻求高质量的干法刻蚀技术。特别是高密度等离子体刻蚀技术出现之后, 由于等离子体鞘层电势和电离气体的方向性导致刻蚀呈现高度各向异性, 为高填充因子以及高深宽比焦平面探测器的实现提供了可能。早在 2003 年, 美国西北大学就已经开始采用 ECR 刻蚀技术, 随着干法刻蚀技术的不断发展, 目前各大研究机构也已经普遍采用 ICP 刻蚀技术制备台面^[128-129]。

5.2.1 干法刻蚀的影响因素

根据上一节内容, ICP 刻蚀系统由两个单独的射频源控制, 因此改变两个射频源的控制功率将直接影响刻蚀结果。其中将控制等离子体产生的线圈电源功率称为 ICP 功率, 而将偏置电源功率称为 RF 功率。ICP 功率直接影响腔体内部回旋电子的能量, 当增加 ICP 功率时, 电子动能增加, 反应气体的电离率也会相应增加。更高密度的等离子体能有效的提高刻蚀速率但同时也会影响刻蚀的各向异性度。而 RF 功率则影响的是刻蚀中的离子轰击的能量即物理溅射过程, 增强离子轰击的能量能在提高刻蚀各向异性度的同时能在一定程度提升刻蚀速率, 但对

掩膜的侵蚀也会增加,从而降低掩膜选择比。在刻蚀调试过程中,ICP 功率和 RF 功率实则是相辅相成难以完全分开考虑的两个参数,需要根据最终刻蚀台面形貌具体分析具体调试。

ICP 刻蚀过程同时也是一个非常复杂的物理化学反应过程,整个刻蚀系统看似简单,除了上述两个可调控的射频源功率参数之外,其实还有很多其他的影响因素,例如反应气体的种类和气流比、刻蚀样品的温度控制、反应室的气压以及腔体环境等,都会在一定程度上影响最终的刻蚀结果^[130]。尽管目前已经有各种理论模型来定性的描述和解释整个刻蚀过程,但依旧不能定量的预测不同参数下的刻蚀结果,因此往往需要进行大量的实验以确定每种参数对刻蚀结果的大致影响趋势,以得到最终满足应用需求的工艺参数。

刻蚀过程一般可简单的归纳为物理溅射、离子反应、自由基的产生于反应等三个过程,如下图 5.4 所示。其中反应气体的离子或自由基与被刻材料之间的反应属于化学反应过程,该过程要求产生的刻蚀副产物需要具有一定的挥发性,在生成之后能及时的被真空系统抽除。目前对 III-V 族半导体的 ICP 刻蚀技术的研究已经基本趋于成熟,采用的反应气体一般以氯基气体(例如 Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 等)为主,对于某些特殊的材料也常使用氢基或烷基气体^[131]。

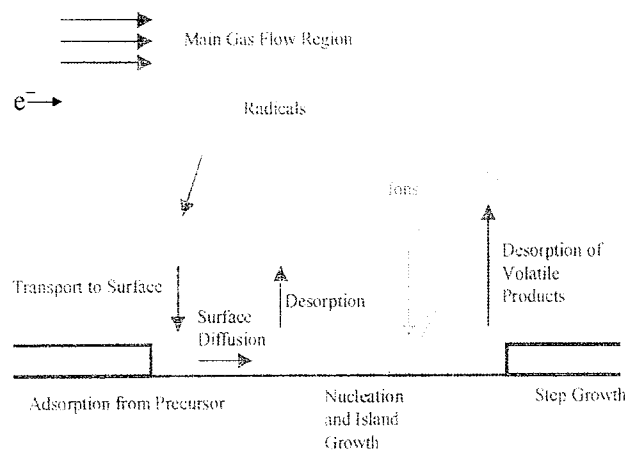


图 5.4 ICP 刻蚀中的基本反应过程

Fig. 5.4 Basic reaction processes in ICP etching

ICP 刻蚀技术应用到超晶格探测器的制备最早是由美国西北大学提出的,最早采用的也是氯基刻蚀体系(BCl_3/Ar 组合),得到的器件性能相较于其他方法例如湿法腐蚀、ECR 刻蚀等要优异很多。尔后,各大研究机构也对超晶格材料的不

同的刻蚀体系进行了系统的研究和对比,以期得到适用于该材料的最优反应气体组合。目前超晶格材料 ICP 刻蚀技术可选的反应气体主要包括卤素气体和烷基气体等,其中应用较为广泛的主流刻蚀体系主要有^[132-133]:

1) Cl_2/Ar 或 Cl_2/N_2 体系^[134],以氯气为主要反应气体是 III-V 族半导体刻蚀中应用最早、最为广泛的刻蚀体系之一,该体系具有刻蚀速率快、台面相对陡直平滑等特点,与之相似的还有 BCl_3 、 SiCl_4 等反应气体。但在刻蚀过程中产生的 InCl_x 副产物的挥发性远低于其他产物,因而存在明显的优先刻蚀而增加侧壁的粗糙度,对于富 In 材料,产生的大量不易挥发的 InCl_x 二次沉积在材料侧壁或底部,进一步形成微掩膜,甚至会导致刻蚀表面太过粗糙而发黑的情况。因而在采用氯基刻蚀体系时,为了改善副产物的二次沉积,往往会采用高温刻蚀以及较大的物理轰击,但这样同时也会增加等离子体损伤几率,进而影响器件的电学性能。但由于该体系气体成分相对简单易控,因而还是有很多机构一直沿用。

2) BCl_3/Ar 体系^[135],该体系 Cl_2/Ar 反应过程相似,主要是利用 Cl 自由基与材料反应形成可挥发产物从而达到刻蚀的目的。较氯气基刻蚀体系, BCl_3 可以有效的去除刻蚀表面产生的一些惰性氧化物,对于超晶格材料而言,氧化物或其他污染物附着在侧壁表面,会导致表面具有非零电势并使得表面能带弯曲,为多数载流子的累积甚至反转提供契机,最终产生平行于表面的导电通道而增加漏电。但同时该气体组合在刻蚀过程中也会在侧壁沉积一些刻蚀副产物,使得刻蚀速率较慢。

3) CH_4/H_2 体系^[136],烷基气体在和含 In 化合物反应是生成的副产物具有较低的沸点温度 ($\sim 60^\circ\text{C}$, 远低于 InCl_x),因而无需高温和离子轰击也能达到较高的刻蚀速率,也是超晶格材料常用刻蚀工艺之一。同时烷基气体在刻蚀过程中容易形成碳氢聚合物,一方面聚合物沉积在侧壁能有效提高刻蚀的各向异性度,同时碳氢聚合物的固定电荷比氧化物少,亦能有效降低表面电势从而达到钝化的作用,但也容易对刻蚀腔体造成污染,影响其他等离子体反应。

以上各刻蚀体系优缺点不一,对不同器件结构下的超晶格材料的刻蚀均有不同的效果。美国西北大学沿用之前的 BCl_3/Ar 刻蚀体系制备了高性能焦平面探测器^[52];新墨西哥大学对比了 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 、 SiCl_4/Ar 、 Cl_2/Ar 等多个刻蚀

体系,最终采用 Cl_2/Ar 的气体组合实现了性能较好的小台面中波器件,而其他刻蚀体系制备的器件则显示出较大的表面漏电^[132];而美国喷气推进实验室认为单一的刻蚀气体往往很难兼顾好的刻蚀形貌和优异的器件性能,他们通过比较不同刻蚀体系对超晶格长波红外探测器的刻蚀效果,提出了复合气体刻蚀体系,他们采用的 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 所得到的器件表面缺陷漏电流要比其他单一刻蚀气体的结果小 2.5 倍,并且基于此刻蚀技术,成功制备了高性能的长波 $1\text{k}\times 1\text{k}$ 焦平面探测器^[137]。但复合刻蚀体系的气体繁杂性增加了更多的刻蚀可调变量,导致工艺参数的调试更加复杂,同时对实验设施的要求也更高,因此根据制备需求和实验条件选择合适的反应气体组合非常重要。由于课题组前期在 InAs/GaSb 材料的氯基 ICP 刻蚀中已经积累了较为丰富的经验,且为了避免甲基刻蚀对刻蚀设备的交叉污染,最终本课题也选择了氯基刻蚀体系进行探索。

在氯基刻蚀研究中,由于存在挥发性较低的副产物,对样品表面的温度控制则显得尤为重要,温度的高低将直接影响刻蚀的速率或最终的刻蚀形貌。一般的刻蚀机均会配备氦气背冷装置,使刻蚀的样品表面能长期稳定在设定温度值。此外,由于刻蚀腔体内部压强一般处于 $0.1\sim 10\text{ Pa}$ 的低压环境下,在低温刻蚀时往往需要在样品和载盘之间填涂导热介质,以避免样品在长期刻蚀中由于离子轰击造成的自然升温,5.3 小节的实验结果也证实了这一点。

5.2.2 刻蚀中存在的问题

由上小节可知,影响干法刻蚀结果的因素多种多样,不合适的刻蚀参数或刻蚀环境不仅不能满足应用需求,反而会伴随其他问题的产生,例如负载效应、沟槽效应以及充电效应等^[126],这些问题在 5.3 小节的刻蚀工艺调试中也常会碰到,在实际应用中我们应该尽量避免以对最终的刻蚀结果产生影响。

其中负载效应 (Loading effect) 是刻蚀中最常见的问题之一,其主要指在刻蚀过程中由于反应等离子体不充足而引起的刻蚀速率降低或刻蚀不均匀的效应。引起负载效应的原因有多种,根据不同原因还可以将该效应进一步细分为宏观负载效应和微观负载效应,其具体表现形式如图 5.5 所示。负载效应是由刻蚀系统特点决定的,普遍存在于所有的反应离子刻蚀中,为了缓解该效应对刻蚀结果的影响,一方面需要更高密度、分布更均匀的等离子体,另一方面,可以在反应气

体中加入辅助气体以稀释和均匀等离子体、提升真空系统性能以加快等离子体的交换和刻蚀产物抽除、以及在设计光刻板时注意平衡图形密集程度等。

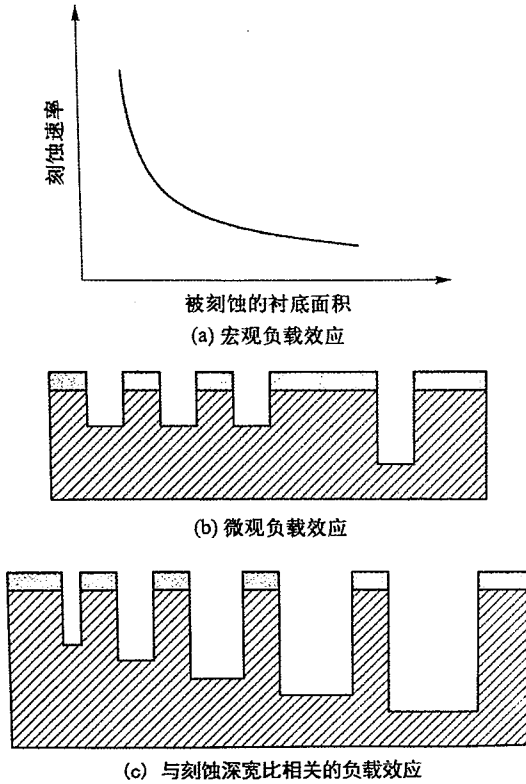


图 5.5 ICP 刻蚀中的负载效应^[126]

Fig. 5.5 Load effects in ICP etching

微沟槽效应（Trenching effect）是指在刻蚀过程中侧壁附近的刻蚀速率大于沟槽中心的刻蚀速率而导致的倒角现象，如下图 5.6 a)所示。该效应是由于高能粒子以一定角度轰击到刻蚀侧壁时，能量未能损耗完全而被侧壁反射下滑至底部形成继续刻蚀而导致的，该效应的产生与高能粒子的入射角度以及侧壁的倾角均有关系，因此侧壁沟槽的出现往往伴随着非完全陡直的侧壁。图 5.6 b)是该效应的蒙特卡罗模拟验证图，随着刻蚀深度的增加，边角的沟槽效应越来越明显。加大 RF 功率能在一定程度上增加入射粒子的准直性从而提高侧壁陡直度和降低沟槽效应。但除此之外，刻蚀掩膜的负电荷积累也会在一定程度上加重侧壁沟槽的产生，具体解释见后面的充电效应。

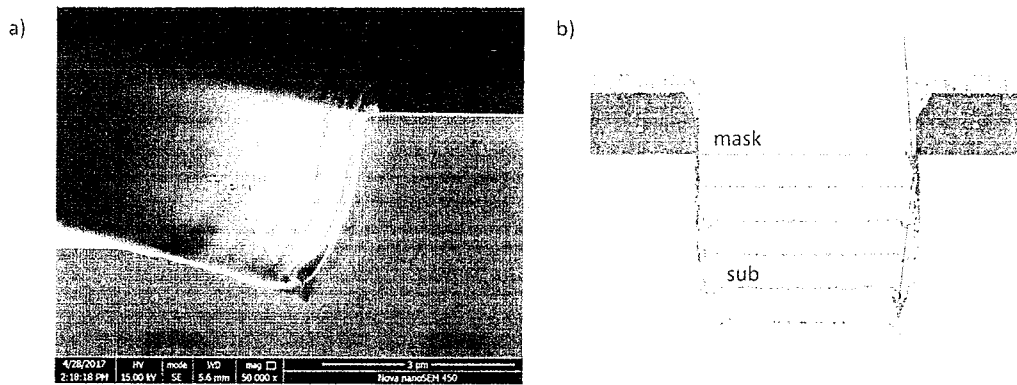


图 5.6 刻蚀过程中的 a)微沟槽效应以及 b)其形成的原因^[124]

Fig. 5.6 a) Trenching effect in ICP etching, b) Mechanism of trenching effect

充电效应（Charging effect）是由于刻蚀掩膜的绝缘性导致的，由 5-1 小节内容可知，反应等离子体是带正电的离子和带负电的电子的平衡态，在偏置电压的作用下，反应离子垂直入射刻蚀表面，但由于电子质量轻、速度快，其具有一定程度的各向异性，克服反向电势到达样品表面的部分电子聚集在不导电的掩膜表面，在样品顶部形成一个微局域电场，从而对入射粒子的方向产生一定的影响，如图 5.7 a)所示。一方面，带正电的反应离子会在该电场的作用下发生偏转，轰击到刻蚀的侧壁上，导致刻蚀的各向异性度降低，具体情况如图 5.7 b)所示；另一方面，该电场也会通过影响带电粒子的入射角而加重沟槽效应。该效应在刻蚀窄沟道图形时较为常见，且刻蚀时间越长，电子聚集越多该效应越明显。该效应可通过采用合适的刻蚀掩膜或间歇性刻蚀的方式减缓。

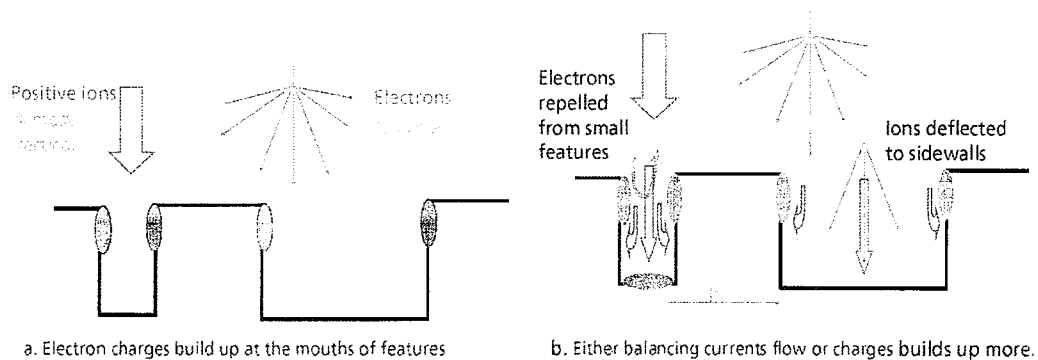


图 5.7 刻蚀过程中 a)充电效应的产生原因以及 b)其对刻蚀结果的影响^[124]

Fig. 5.7 a) Mechanism of charging effect in ICP etching, b) Charging effect on etching results

5.2.3 干法刻蚀技术的评价指标

干法刻蚀技术以各向异性度好、刻蚀速率高等优点取代了湿法腐蚀并迅速在微纳加工中占领了主要地位。好的干法刻蚀技术的评判标准主要有：掩膜选择比、

各向异性度、刻蚀速率、整体均匀性、表面平滑晶格损伤等。由于评估指标众多，具体情况还是需要根据制备需求而定。

对于干法刻蚀而言，其最直观的考察指标即表面形貌，包括刻蚀底面及侧壁平整度、刻蚀台面的各向异性度等，且二者均可通过控制化学反应与物理轰击的比例调控。刻蚀后的微观形貌表征主要采用扫描电子显微镜（FEI Nova nanoSEM 450）以及原子力显微镜（Bruker Multi-mode 8）完成。在台面型红外探测器的制备中，不平整的侧壁和底面被认为可能会引入额外的电学缺陷，继而影响到器件的电学性能；当我们首次采用氯基 ICP 刻蚀 InAs/GaAsSb 超晶格时，就存在刻蚀形貌差、电学性能差等问题，因此该指标一直是后续研究的重点关注对象之一。理想的刻蚀侧壁与底面的倾角为 90° ，但在实际应用中略微大于直角的形貌更有利于后续的钝化处理；在 III-V 族材料的刻蚀过程中，陡直的刻蚀侧壁通常较为容易实现，因而并非后续的研究重点。

除了刻蚀形貌之外，刻蚀速率也是另一个需要重视的指标。一般情况下，高速率刻蚀更满足工业生产需求，但对于超晶格这种新型多元异质周期性层状外延结构而言，不同层的材料刻蚀速率的一致性则更为重要，其对侧壁的形貌以及平整度均存在一定影响^[137]。当 InAs 和 GaSb 各自的刻蚀速率差别很大时，则容易使刻蚀台面侧壁呈波纹层状结构，如下图 5.8 所示，晶体表面终止的不规则性可能会引入大量的缺陷点和悬挂键，从而造成较大的侧边漏电，且层状结构的侧壁变相增加了台面的比表面积，会进一步影响器件的电学性能，同时也为后期的表面处理及钝化等步骤增加了难度；另一方面，超晶格材料的整体刻蚀速率也将受限于速率低的材料，表现出较低的刻蚀速率。因此，后续的实验中采取先分别研究不同刻蚀参数对 InAs 和 GaSb 体材料的刻蚀情况，继而确定出二者速率一致的刻蚀窗口，再对超晶格材料的 ICP 刻蚀进行研究。需要注意的是，在比较相同刻蚀条件下不同材料之间的刻蚀速率差异时，需要采用相似的材料大小和图形，以避免 5.2.2 中的负载效应的影响。实验中刻蚀速率的确定由单位刻蚀时间内的刻蚀深度决定，刻蚀深度采用 Dektak 台阶仪测量得到。

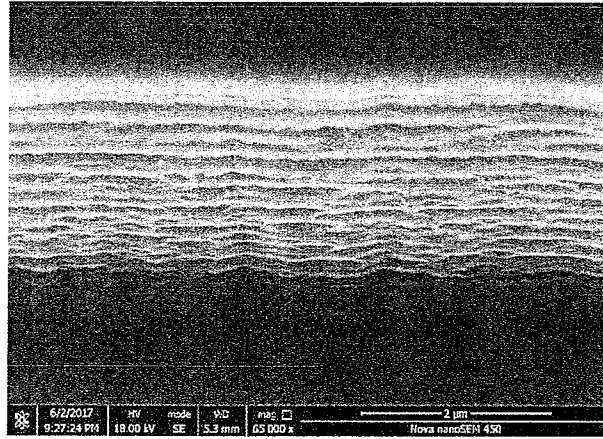


图 5.8 由于各层材料刻蚀速率不一致导致的侧壁层状结构

Fig. 5.8 Layered structure of sidewall due to inconsistent etching rate of each layer

掩膜选择比即相同刻蚀条件、相同刻蚀时间内掩膜的刻蚀深度与材料的刻蚀深度之比，一般而言，选择比越好，图形转移精度也越高。ICP 刻蚀常用的掩膜主要有光刻胶、金属以及介质膜等，其中光刻胶的选择比较差且在高温或高能量轰击下容易变性；而金属具有极高的选择比，但在去除掩膜时存在一定难度，往往需要采取多层掩膜的方式进行，且金属掩膜在刻蚀过程中可能会附着在台面侧壁形成漏电通道。因而在超晶格材料的刻蚀中往往采取硬介质掩膜，例如 SiN_x 、 SiO_2 等，加之硅的化合物可采用氟基气体刻蚀，工艺成熟且稳定。在后续氯基刻蚀研究中，采用的 SiN_x 掩膜选择比远优于 1:10，完全满足实验需求，因而该指标并非本次实验的主要考察指标。

至于晶格损伤，是由于加速的离子轰击导致，刻蚀过程中离子的能量分布在几到几百 eV 不等，文献中认为 III-V 族化合物成键较为稳定，在刻蚀中由于物理轰击带来的晶格损伤仅存在于表面 nm 深度范围内，远低于 MCT 等 II-VI 族材料 ($\sim \mu\text{m}$ 量级)，一般而言可忽略不计，但不乏某些高能离子以一定角度入射到材料的某些低晶面指数表面时，由于沟道效应会对更深层的晶格造成损伤和影响^[126]。对于深度较大的大面积损伤一般可以通过 XRD 表征或激光诱导光电流谱 (Laser Beam Induced Current, LBIC) 侧面反映^[138]，但对于表面浅层的损伤或单个的晶格缺陷至今还没有特别合适的评估方式，仅能通过制备器件的电学性能来反映一二。

因此，在本文的刻蚀实验中，首要考察指标为 InAs 层和 GaSb 层的刻蚀速

率一致性以及最终的刻蚀形貌,并通过制备器件的电学性能侧面评估刻蚀中带来的刻蚀电学损伤。

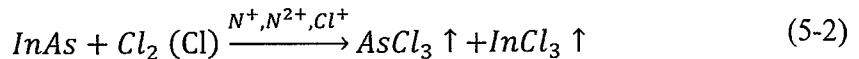
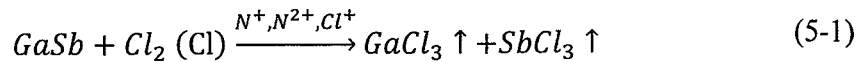
5.3 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀工艺优化

氯基刻蚀体系在 InAs/GaSb 超晶格材料的刻蚀中应用较多,此前本课题组在制备 InAs/GaSb 超晶格焦平面探测器时也是基于此刻蚀体系完成的,并取得了不错的器件性能。但当继续沿用该刻蚀工艺制备 InAs/GaAsSb 长波红外探测器时,效果却不甚理想,刻蚀得到的侧壁呈波纹层状结构、底面粗糙甚至发黑,导致器件性能较湿法腐蚀所得器件有数量级的差异。因此研究适用于 InAs/GaAsSb 超晶格材料的 ICP 刻蚀工艺迫在眉睫,对 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器的发展也具有重大意义。

5.3.1 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀机理

基于此前 InAs/GaSb 材料的氯基刻蚀的实验经验以及其他机构采用氯基刻蚀的成功案例,本课题依旧选取氯气为反应气体,并选用原子量较小的 N_2 代替 Ar 作为辅助气体以降低因离子轰击而造成的晶格损伤,并在原有的刻蚀工艺基础上,研究不同工艺参数对 InAs/GaSb 材料刻蚀情况的影响,以获得适用于该材料体系的氯基刻蚀工艺。

在 Cl_2/N_2 作为反应气体的等离子体源中,包含了高能离子和反应自由基,其中 N^{2+} , N^+ and Cl^+ 等离子主要参与轰击溅射去除表面原子、加速刻蚀产物的脱附等物理刻蚀过程,而 Cl 和 Cl_2 等自由基则主要参与材料的化学反应过程。整个刻蚀过程可以简单概括如下:



对于 InAs/GaAsSb 超晶格材料而言,其材料的组成元素和 InAs/GaSb 超晶格材料并无二样,唯一的区别在于 InAs 和 GaSb 的组份比例不同,在之前的研究成果中,已经从理论和实验上证明相同截止波长下 InAs/GaAsSb 超晶格材料中的 InAs 组份要远大于 InAs/GaSb 材料中的比例^[76]。也正是如此,由 5.2.1 小节中所

述, 高 In 组份的材料在氯基刻蚀体系中会生成不易挥发的 InCl_x 产物, 从而导致刻蚀底面粗糙, 因而使得原有的氯基刻蚀工艺在应用的时候出现问题^[139-140]。将采用 SEM 去观察刻蚀发黑样品的微观表面时, 刻蚀表面形貌异常粗糙如下图 5.9 所示, 这是由于刻蚀副产物未能及时挥发形成表面微掩膜所致, 这与文献报道的原因也相符合。

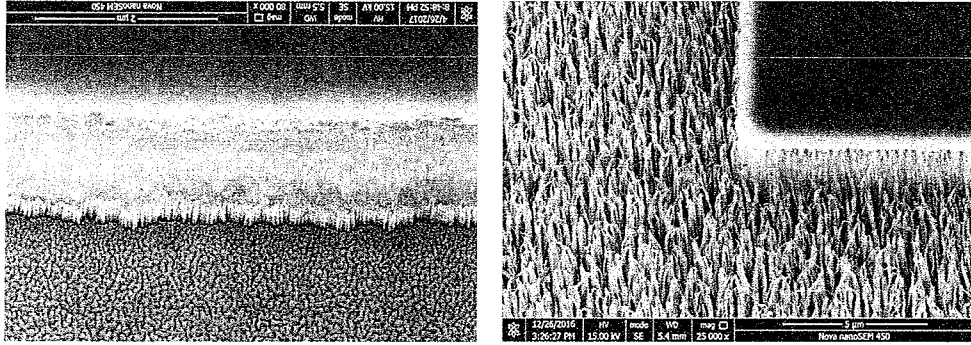


图 5.9 两种刻蚀发黑的 InAs/GaAsSb 材料表面微观形貌图

Fig. 5.9 Surface topography of two kinds of “black” etched InAs/GaAsSb superlattice by SEM

对于刻蚀产物的挥发性, 文献中常采用沸腾温度 (Boiling temperature) 来描述, InCl_x 的沸腾温度与其升华温度相同约为 300°C , 远高于其他刻蚀产物, 此即表示该物质在大气下挥发所需达到的温度至少需高于 300°C ^[141]。考虑到刻蚀过程中腔体环境不仅与刻蚀温度相关还和腔体气压也有联系, 为了更直观的看到超晶格材料不同刻蚀产物的挥发温度随气压的变化关系, 以确定合适的刻蚀温度参数, 这里采用热力学中的饱和蒸气压的概念来描述^[142]。根据克劳修斯-克拉佩龙方程 (Clausius-Clapeyron relation):

$$P = P_1 \times \exp\left(\left(-\Delta H_{vap}/R\right) \times (1/T - 1/T_1)\right) \quad (5-3)$$

其中 (P_1, T_1) 是刻蚀产物在一定温度下 (一般为常温) 已知的饱和蒸汽压, ΔH_{vap} 则是对应产物的相变焓, 而 R 为对应产物的气体常数, 由物态方程 $PV = nRT$ 得出。该方程通过不同产物的相变焓以及其已知的 (P_1, T_1) 值, 则能得到该产物饱和蒸汽压随温度的变化关系。InAs/GaAsSb 超晶格在氯基刻蚀体系中的部分刻蚀副产物的 P-T 关系如下图 5.10 所示, 其中涉及的各个产物的热力学参数均来源于物理化学手册^[143-144]。

由图 5.10 可知, 在 $-100-400^\circ\text{C}$ 温度范围内, InCl_x 产物的饱和蒸气压均要远低于其他产物; 同时在 ICP 刻蚀系统中常用的腔体气压范围内 ($1-10 \text{ mtorr}$),

AsCl_x 、 GaCl_x 以及 SbCl_x 等产物在室温即可正常挥发, 远低于 InCl_x 挥发时所需温度 ($>250^\circ\text{C}$)。这同时也意味着在超晶格材料的氯基刻蚀中, InCl_x 的解吸附是整体刻蚀速率的主要限制因素, 而未及时挥发的 InCl_x 产物二次沉积在刻蚀侧壁以及底面, 影响了刻蚀的进一步进行从而导致了粗糙的刻蚀面的产生。由此, 刻蚀温度是超晶格材料氯基刻蚀的核心之一, 但由于实验采用的刻蚀机难以达到并维持 200°C 以上的刻蚀温度, 因而需要借助辅助气体 N_2 共同完成刻蚀产物的解吸附的过程。一般而言, 物理溅射的刻蚀速率要远低于化学反应速率, 因而在低温以及物理轰击机制主导下很难获得高速率的刻蚀。而低速率刻蚀条件下, 不同材料的刻蚀速率差异性则可能会被放大, 继而导致如图 5.8 所示的侧边层状结构。

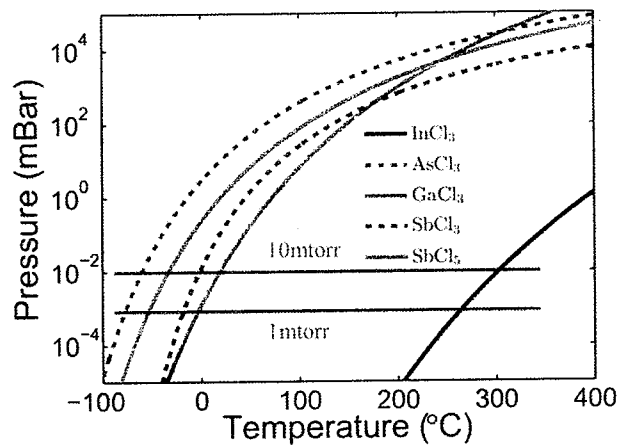


图 5.10 部分刻蚀产物 (InCl_3 , AsCl_3 , GaCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5) 的蒸气压随温度的变化关系
Fig. 5.10 Vapor pressure values for partial volatile reaction products as a function of temperature: InCl_3 (dark line), AsCl_3 (red dashed line), GaCl_3 (magenta line), SbCl_3 (blue dashed line), SbCl_5 (green line)

基于以上分析, 本实验以 Cl_2/N_2 为 InAs/GaAsSb 的氯基刻蚀反应气体, 且刻蚀温度的确认是刻蚀工艺重点, 应该首先考虑, 在确认好刻蚀温度之后再依此考虑其他参数, 例如 Cl_2/N_2 气体比例、ICP 功率以及 RF 功率对刻蚀结果的作用。基于氯基刻蚀对高温环境的需求, 实验设计了直接接触、导热硅脂接触等两种样品与阴极基板的接触方式, 并对这两种接触方式下的氯基刻蚀进行了系统的研究, 目的在于获得具有良好刻蚀形貌的 InAs/GaAsSb 台面, 继而进一步提升器件的电学性能。

5.3.2 直接接触下的氯基刻蚀研究

已有研究结果证明,在刻蚀过程中,高能粒子轰击到被刻材料表面时,除了完成物理溅射过程,其多余的能量会传递给样品以热量的形式释放,因此会造成样品在刻蚀中出现自然升温的现象^[142]。在低温刻蚀时,样品和阴极基板之间需要涂覆导热良好的介质并配备氦气背冷装置,以维持低温操作。而当高温刻蚀时,对导热介质和背冷循环的要求则相对简单。因此,为减轻设备的负担,我们首先采取了样品与阴极基板直接接触的方式(不填涂导热介质,以借助离子轰击使得样品自然升温而实现刻蚀产物的脱附),来进行 InAs/GaAsSb 超晶格材料的刻蚀工作。

刻蚀中首先对 InAs 和 GaSb 材料进行变参数刻蚀,实验中采用 SiNx(800nm)作为刻蚀掩膜,刻蚀的基准参数是此前刻蚀 InAs/GaAsSb 超晶格所采用的参数(电极温度为 130℃,Cl₂/N₂ 比例为 6:1,RF 功率为 125W,ICP 功率为 350W,腔体压强为 4mtorr),在此基础上依此单变量改变电极温度、Cl₂/N₂ 气体比例、RF 功率以及 ICP 功率等参数进行刻蚀,刻蚀时间统一为 8min,完成刻蚀之后采用去离子水冲洗,尔后进行微观形貌表征以及刻蚀速率的测定等。不同实验条件下 InAs 和 GaSb 的图形结构以及面积大小均相似,以避免负载效应对后续考察指标的影响。

首先是变温度刻蚀实验,实验依此选取了 70-190℃ 范围内五个温度工作点,但刻蚀得到的结果与预想的结果却不太一致,图 5.11 为不同温度下 InAs 材料刻蚀后的微观形貌(GaSb 的刻蚀结果随温度变化不大,因此主要考虑 InAs 材料以及超晶格的表面形貌)。随着刻蚀温度的增长,InAs 的表面粗糙度及发黑程度也进一步加深。通过后续采用大面积 InAs 材料的刻蚀形貌表征,当温度升高时,样品更容易发生分布不均的粗糙或发黑情况(如下图 5.12 所示)。因而,我们猜测在刻蚀的低真空条件下,由于局部热量过高来不及传导,而导致了非均匀分布的粗糙表面。需要注意的是,本轮实验中提到的刻蚀温度为阴极电极的加热温度,而非刻蚀中样品的实际温度。但通过对比图 5.14 和图 5.17 中相同刻蚀条件下的刻蚀速率值,可以发现直接接触下 70℃ 的刻蚀速率已经和有导热硅脂接触下 190℃ 时的刻蚀速率相当,也就是说直接接触下样品在刻蚀过程中由于粒子碰撞等原因,

其温度已然升至 190℃ 甚至更高，已经超出了本刻蚀机的稳定工作范围，继而导致了刻蚀非均匀性产生。

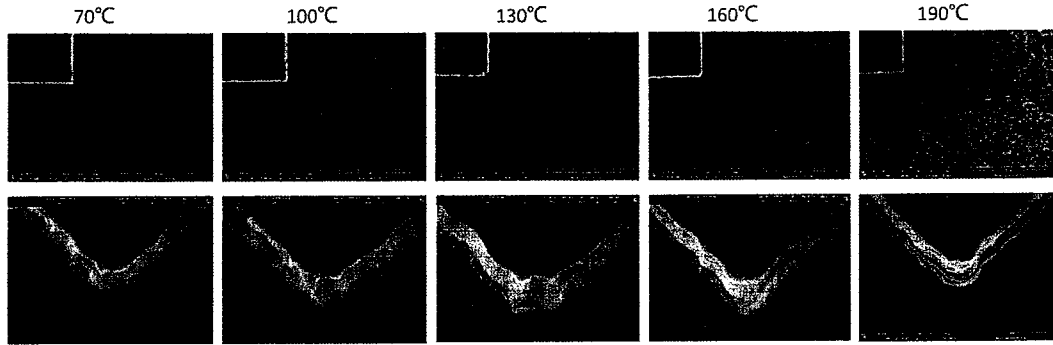


图 5.11 不同电极温度下得到的 InAs 材料的表面微观形貌

Fig. 5.11 Surface topography of InAs etched at different temperature by SEM

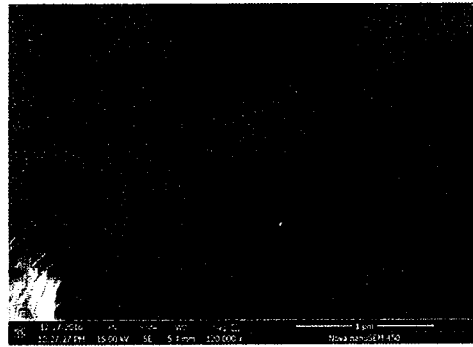


图 5.12 高温刻蚀的 InAs 材料底面粗糙度分布不均

Fig. 5.12 Non-uniformly distributed rough surface of InAs etched at high temperature

根据上面的实验结果，我们暂定刻蚀温度为 70℃，继而进行其他参数的变量实验。由于刻蚀中 InAs 表面的粗糙和发黑现象较为严重，因此后续实验中重点表征刻蚀后 InAs 的表面粗糙情况。图 5.13 则是不同 Cl_2/N_2 比、RF 功率以及 ICP 刻蚀功率下的 InAs 表面形貌。当 Cl_2/N_2 比较大时，即化学反应比例增加时，表面附着物增加，成为后续刻蚀的微掩膜，最终导致表面粗糙度也变大；当增加反应气体中的 N_2 时， InCl_x 由于粒子轰击的辅助得以挥发，刻蚀表面也因此愈加平滑。ICP 功率对其影响也类似，当 ICP 功率加大时，等离子体密度增加，参与反应的粒子浓度升高，对于同一腔体气压、相同真空抽取能力情况下，侧壁和表面的刻蚀产物来不及脱附而导致表面粗糙。但对于 RF 功率，出现了与刻蚀温度类似的反常情况，当 RF 功率变大时，根据理论粒子的轰击能量变大，似乎将更有利于刻蚀产物的脱附，但实际情况恰恰相反，大功率、高能量的粒子会进一步提升样品的局部表面温度，使得刻蚀底面愈发粗糙；因此反而在较低 RF 功率时

获得的 InAs 表面更为平整。

除了表面形貌，不同刻蚀参数条件下的 InAs 和 GaSb 刻蚀速率对超晶格材料的刻蚀形貌也同样重要，具体结果如下图 5.14 所示。同 5.3.1 小节中分析，由于低温下刻蚀体系中物理轰击占重比例大于化学反应，因而 InAs 和 GaSb 刻蚀速率均较低，集中在 200~300 nm/min。但尽管在如此低速率刻蚀条件下，InAs 和 GaSb 刻蚀速率差异始终较为明显（速率差值与较小的刻蚀速率之比甚至高达 50%），很难实现预想中平滑的超晶格侧壁；且这种差异在直接接触刻蚀情形下，几乎无法通过改变其他刻蚀条件，例如 Cl_2/N_2 比、RF 功率及 ICP 功率等来完全去除。如图 5.14，当 Cl_2/N_2 比升高时，由于化学反应的参与，刻蚀速率将迅速升高，但由于 InAs 和 GaSb 两种化合物的物理结合能不同，继而表现出更大的刻蚀速率差异；当降低 RF 功率时，似乎在一定程度上有助于提升 InAs 和 GaSb 的速率一致性，但此时实际的刻蚀速率也进一步降低甚至已经不满足我们的实验需求。

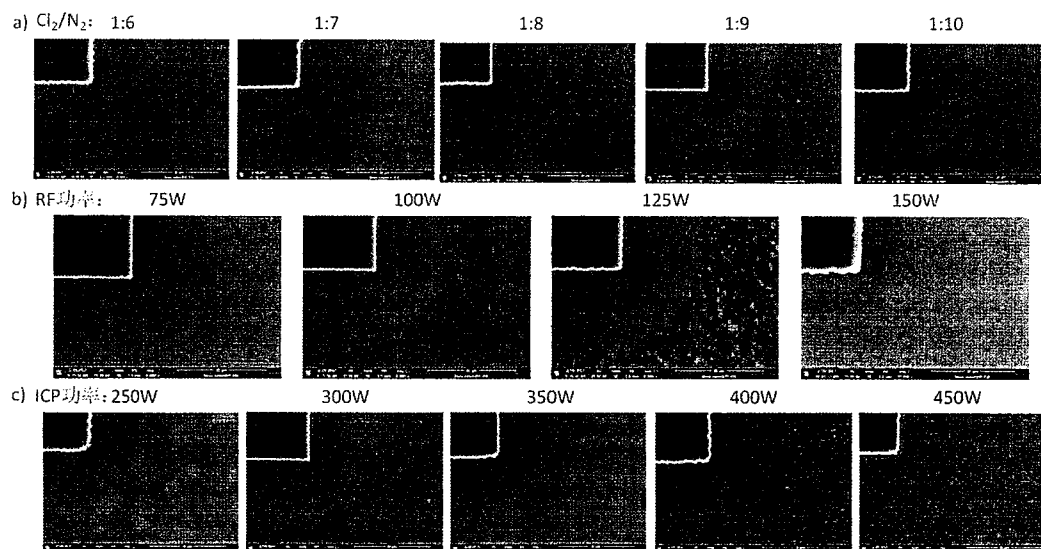


图 5.13 不同刻蚀条件下得到的 InAs 材料的表面微观形貌：a) Cl_2/N_2 比，b) RF 功率，c) ICP 功率

Fig. 5.13 Surface topography of InAs etched at different etching conditions: a) Cl_2/N_2 ratio, b) RF power, c) ICP power

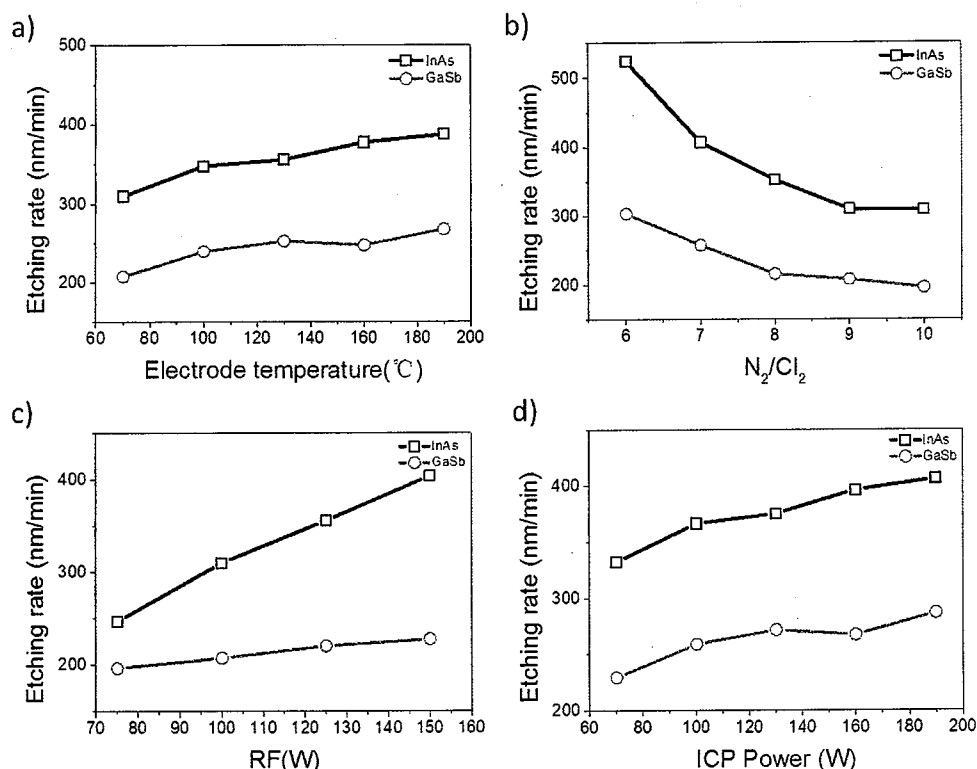


图 5.14 不同刻蚀条件下 InAs 和 GaSb 的刻蚀速率: a) 电极温度, b) Cl_2/N_2 比, c) RF 功率, d) ICP 功率

Fig. 5.14 Etching rates of InAs and GaSb at different etching conditions: a) temperature, b) Cl_2/N_2 ratio, c) RF power, d) ICP power

尽管如此,在忽略刻蚀速率差异性的情况下,通过上述的变参量实验,从刻蚀底面平整度的角度出发,我们依旧对 InAs/GaAsSb 超晶格材料进行了刻蚀,得到的台面形貌如图 5.15 所示,该图形刻蚀深度 $>3\ \mu\text{m}$ 并且已经到达底部的 InAs 缓冲层,优化的刻蚀参数使得刻蚀底面干净平滑,侧壁也表现出较高的陡直度,但由于 InAs 和 GaSb 刻蚀速率的差异,侧壁仍然存在明显的层状结构。基于该刻蚀参数,我们进一步制备了 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器(PB π N 器件结构),并与原始刻蚀参数制备的单元器件电学性能做了比较,比较结果如图 5.16 所示。该探测器在 80K 温度下 100%截止波长约为 $10\ \mu\text{m}$,尽管改良后的工艺参数将器件的电学性能($-0.02\ \text{V}$ 时暗电流密度为 $1.9\times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$, R_{0A} 约 $107\ \Omega\text{cm}^2$)较原始工艺制备的器件性能($-0.02\ \text{V}$ 时暗电流密度为 $1.5\times 10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$, R_{0A} 约 $14\ \Omega\text{cm}^2$)提升了近一个数量级,但与相同截止波长下湿法腐蚀制备的器件性能依然存在数量级的差异。同时也说明不仅刻蚀表面粗糙度对器件性能有影响,侧壁的状态也与之息息相关。

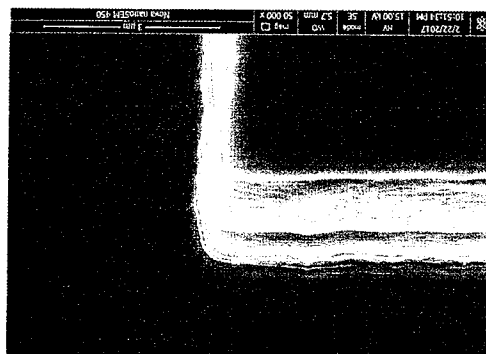


图 5.15 刻蚀温度 70°C、Cl₂/N₂ 比为 1/9、RF 功率和 ICP 功率分别为 100W 和 350W 条件下得到的 InAs/GaAsSb 超晶格材料表面形貌

Fig. 5.15 Surface topography of InAs/GaAsSb superlattice etched at 70°C, Cl₂/N₂ ratio of 1/9, RF power of 100W and ICP power of 350W

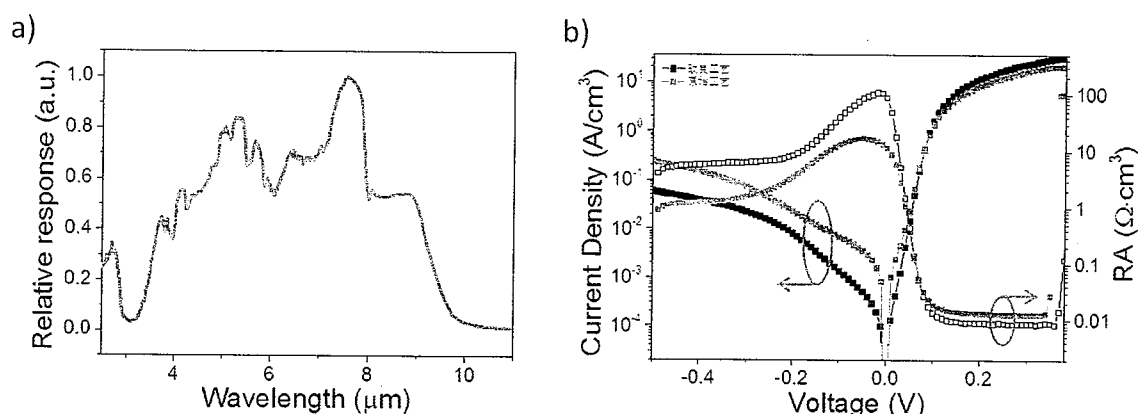


图 5.16 氯基 ICP 刻蚀制备的长波 InAs/GaAsSb 长波红外探测器 a) 相对光谱响应, b) 两种刻蚀工艺制备的探测器电学性能对比

Fig. 5.16 Performance of InAs/GaAsSb superlattice long wavelength infrared detector: a) Relative optical responsivity b) I-V characteristic for devices fabricated at different etching parameters

5.3.3 导热硅脂接触下的氯基刻蚀研究^[145]

由于直接接触下的氯基刻蚀并没有得到较好的研究成果,制备的器件依旧存在侧壁层状结构、器件性能较低的问题。考虑到此前进行温度变量实验时,高温下的刻蚀底面呈现出不均匀的粗糙分布,猜测是由于导热不及时造成的局部温度过高导致。因此随即在样品和阴极电极之间涂覆了导热硅脂后进行了同样的刻蚀工艺研究。该部分工作实验条件基本与 5.3.2 小节中描述的类似,仅将基准工艺由原来的 InAs/GaSb 刻蚀工艺变成了直接接触下改良后的工艺。

在采用导热硅脂之后,同样首先进行了变温度刻蚀实验,值得庆幸的是,InAs 材料的刻蚀表面在较宽温度范围内均呈现出较好的平整度,正好也证实了之前的

猜测。因此,在本轮实验中,我们将更加注重 InAs 和 GaSb 速率的一致性以实现平滑的台面侧壁。不同刻蚀参数对 InAs 和 GaSb 的刻蚀速率的影响如图 5.17 所示,其中为了进一步帮助理解,同时给出了阴极的偏置电压(DC Bias)与不同刻蚀参数的关系。DC-bias 虽然决定于 RF 功率,但同时也受到其他参数和刻蚀环境的影响,该数值是等离子体在电极基板间受到直流偏置实际值,理论上可等同于离子的平均能量^[146],有助于帮助我们定性的判断刻蚀中的物理轰击过程。

由图 5.17 a)可得,InAs 和 GaSb 的刻蚀速率随温度的增加而增加,并在 170°C 附近趋于一致,而 DC Bias 却随温度的变化保持恒定。此即表示温度的升高对物理轰击并没有太大的影响,而根据阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation),温度升高,化学反应进行所需能量呈指数降低,因而进一步验证刻蚀速率的增长主要来源于化学反应的变化^[147]。在较低温度时,尽管有离子轰击的辅助,但 InCl_x 依旧难以完全挥发,因而 InAs 的刻蚀速率要始终远小于 GaSb。此即要实现刻蚀速率的一致性,高温刻蚀是氯基反应体系的必要条件。

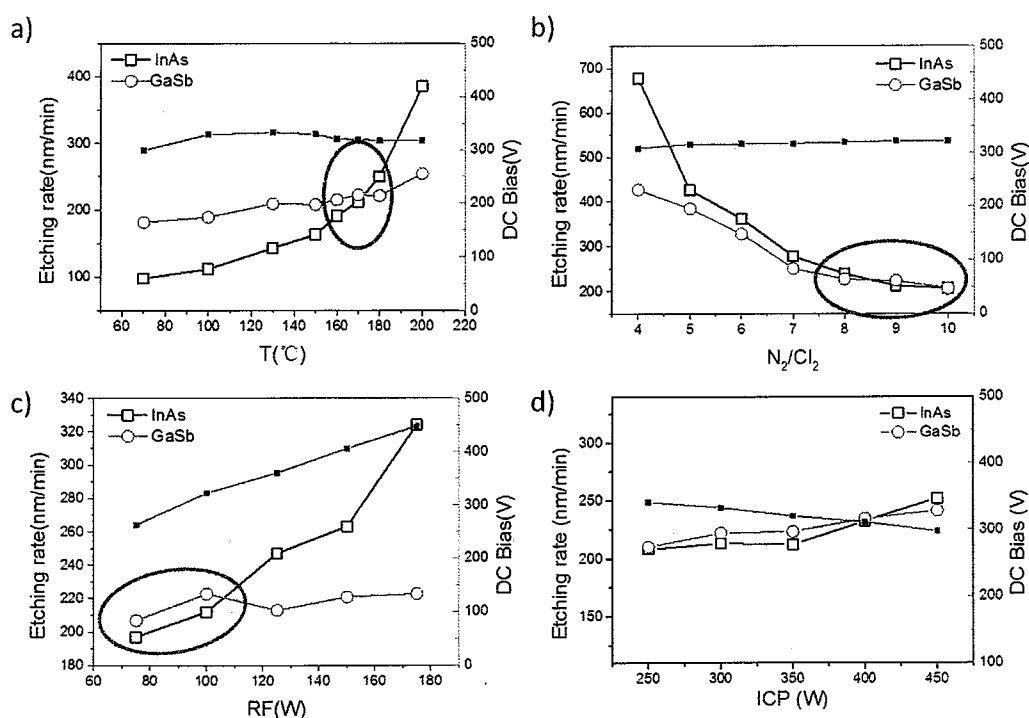


图 5.17 不同刻蚀条件下 InAs 和 GaSb 的刻蚀速率以及阴极偏置电压: a) 电极温度, b) Cl_2/N_2 比, c) RF 功率, d) ICP 功率

Fig. 5.17 DC Bias (blue lines and symbols) and Etching rates of InAs and GaSb at different etching conditions: a) temperature, b) Cl_2/N_2 ratio, c) RF power, d) ICP power

但与直接接触刻蚀不同的是, Cl_2/N_2 比在小于 1/5 的条件下均能得到一致的

InAs 和 GaSb 刻蚀速率,而在提高 Cl_2/N_2 比例的同时,不仅可以提升超晶格材料的整体刻蚀速率,也有助于提高掩膜选择比,更有利于高深宽比图形的刻蚀。而对于 RF 功率,InAs 的刻蚀速率随其增加而迅速上升,这也验证了 InClx 在 170°C 的刻蚀温度下其实并未完全挥发。图 5.17 d)则说明 ICP 功率对刻蚀过程的影响其实是多元化的,它实际是物理刻蚀和化学刻蚀之间的相互竞争之后的结果。当 ICP 功率增加时,等离子体浓度也随之上升(化学刻蚀比重增加),但粒子之间的相互碰撞和能量消耗也变大(物理刻蚀比重降低),继而会对刻蚀速率及形貌产生影响。值得注意的是,在这些刻蚀条件下,DC Bias 都保持在一个较高的数值($\sim 300\text{V}$),这可能会对晶格造成一定损伤,在不影响台面形貌的情况下,可以通过适当降低 RF 功率、提高 Cl_2/N_2 比例和 ICP 功率等方式来缓解这个问题。

同时,在匹配好 InAs 和 GaSb 的刻蚀速率之后,就不同参数对刻蚀形貌的影响也进行了整理。其中刻蚀温度和 Cl_2/N_2 比对 InAs 底面平整度影响比较明显,而 RF 功率则主要影响侧壁的倾角即各向异性度。如图 5.18 所示,当温度较低($<130^\circ\text{C}$)或较高($>180^\circ\text{C}$)时,均容易出现粗糙或发黑现象。低温时表现为刻蚀残留物导致的粗糙,与 InClx 的未完全挥发有关;当温度足够高时,刻蚀产物能够自发脱附,因而过量的物理刻蚀反而使得刻蚀面变得不平整。当固定刻蚀温度为 170°C 后进行变 Cl_2/N_2 比实验,发现将 Cl_2/N_2 比控制在小于 1/5 的比例均能实现较为平整的刻蚀底面(图 5.19)。但当 Cl_2/N_2 比不断减小时,反应中的物理刻蚀比例远大于化学刻蚀比例,会导致图 5.6 a)所示的微沟槽效应的产生,此时则需要调节 RF 功率以及 ICP 功率来平衡物理化学刻蚀比例,以达到需要的侧壁陡直度。

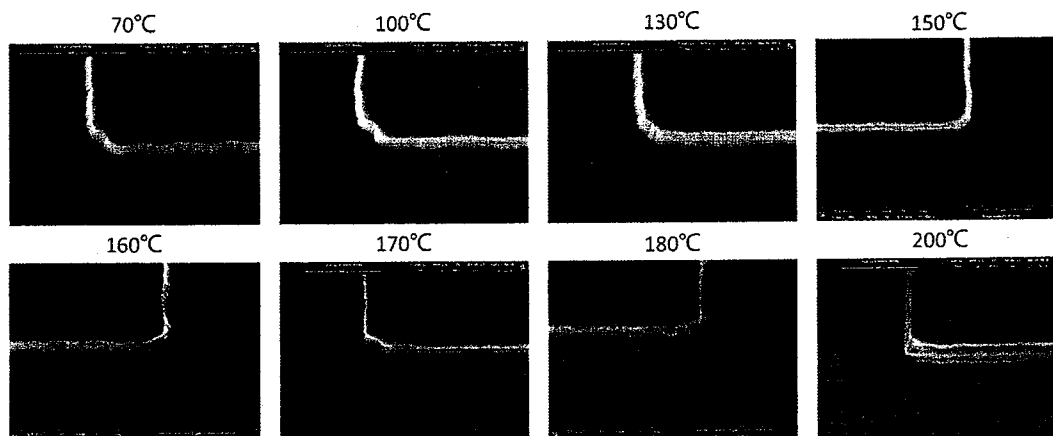
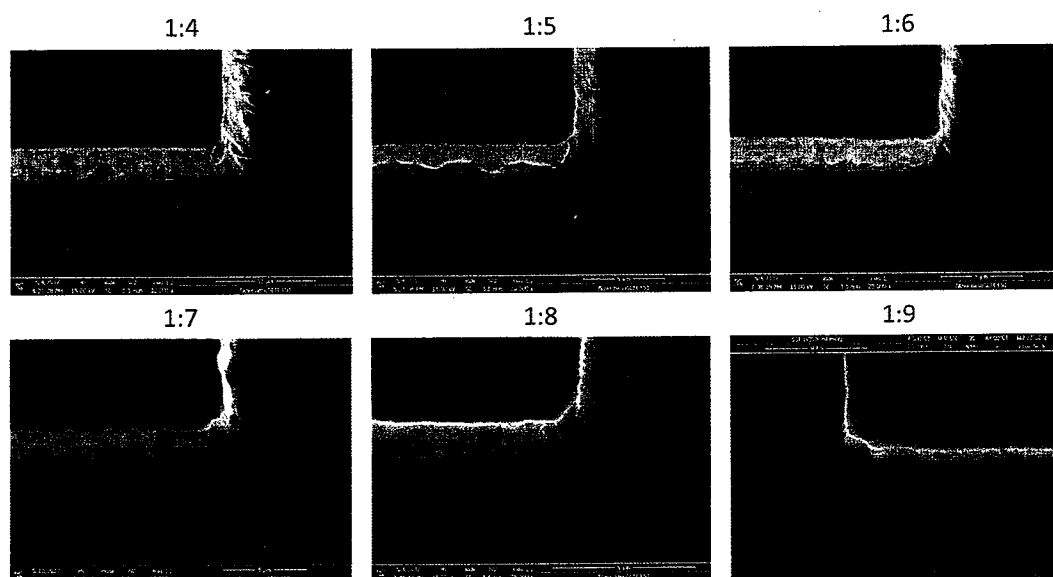


图 5.18 不同电极温度下得到的 InAs 材料的表面微观形貌

Fig. 5.18 Surface topography of InAs etched at different temperature by SEM

图 5.19 不同 Cl_2/N_2 比例下得到的 InAs 材料的表面微观形貌Fig. 5.19 Surface topography of InAs etched at different Cl_2/N_2 ratio by SEM

通过优化 InAs 的刻蚀形貌以及两种材料的刻蚀速率的一致性，可以得到更加具体的适用于 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀窗口，再根据上述不同刻蚀参数对刻蚀形貌和速率的影响趋势，我们最终得到了适用于富 In 超晶格材料的刻蚀参数。采用该工艺刻蚀的 InAs/GaAsSb 超晶格材料具有较好的表面形貌，如图 5.20 所示，刻蚀底面和侧壁干净而平滑，满足红外探测器的制备需求。同时通过该刻蚀工艺实现的基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 长波红外探测器亦获得了较好的性能，如图 5.21。该探测器采用 PIN 型器件结构，在 80 K 温度下 100%截止波长约为 $12\ \mu\text{m}$ ，黑体响应率约 $1.5\ \text{A/W}$ ， -0.02V 偏置下暗电流密度为 $5.5 \times 10^{-}$

$^4 \text{A/cm}^3$, $R_0 A$ 约 $15 \Omega \cdot \text{cm}^3$, 较湿法腐蚀所得器件性能提升了一个量级。通过统计两种工艺下不同面积的光敏元的电学性能分布, 由下式可计算得到器件的表面电阻率:

$$\frac{1}{RA} = \frac{1}{(RA)_{\text{bulk}}} + \frac{1}{r_{\text{surface}}} \cdot \frac{P}{A} \quad (5-3)$$

其中 RA 和 $(RA)_{\text{bulk}}$ 分别指器件实际的结阻抗和体结阻抗, P 和 A 分别表示光敏元的周长和面积, 而 r_{surface} 则是表面电阻率, 该值直接反映了侧壁表面质量的好坏。由图 5.21 c) 可知, 采用 ICP 刻蚀得到的器件具有良好的表面质量和均匀性, 其表面电阻率 ($4.4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) 较湿法腐蚀所得器件 ($1.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) 高出两个数量级。

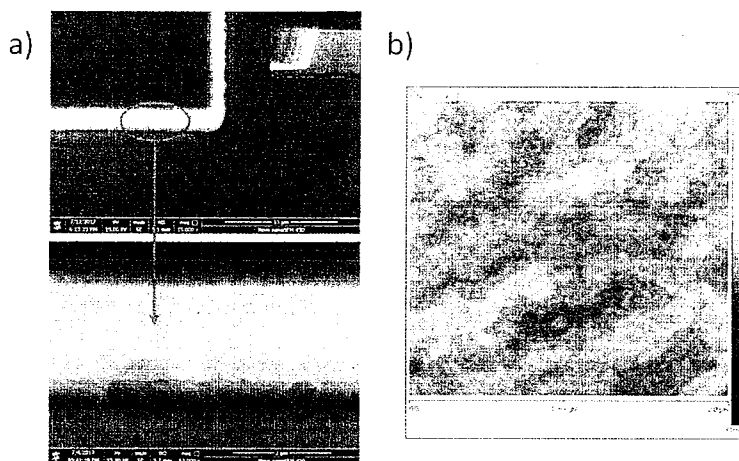


图 5.20 a) 电极温度 170°C 、 Cl_2/N_2 比例 1:7、RF 功率 80 W、ICP 功率 400 W 参数下刻蚀得到的 InAs/GaAsSb 超晶格材料表面形貌; b) 刻蚀底面的 AFM 图, 其表面粗糙度约 1.39 nm

Fig. 5.20 a) Surface morphology of etched InAs/GaAsSb superlattice at 170°C , Cl_2/N_2 1:7, RF power 80 W and ICP power 400 W b) AFM picture of the etched surface, RMS~1.39 nm

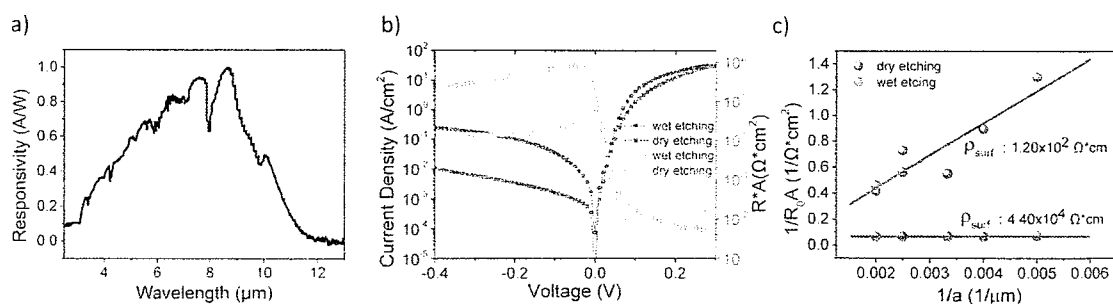


图 5.21 InAs/GaAsSb 长波超晶格红外探测器 a) 相对光谱响应, b) 两种台面形成工艺制备的探测器 IV 特性对比, c) 两种台面形成工艺制备的探测器表面电阻率对比

Fig. 5.21 Performance of InAs/GaAsSb superlattice long wavelength infrared detector: a) Relative optical responsivity b) I-V characteristic for devices fabricated by Chlorine-based ICP etching and wet etching c) Surface resistivity of devices

尽管经过改良后的氯基刻蚀工艺基本能满足目前的探测器制备要求,但该工艺还是存在一些问题值得我们继续探索,例如为了实现 InCl_x 的脱附,工艺采用了较大的物理刻蚀比例,提高了表面平整度的同时也降低了侧壁的陡直度(台面倾角约为 $70^\circ\sim 80^\circ$ 之间),对实现窄沟道或吸收区较厚的器件较为困难;目前采用的工艺的刻蚀速率较低,约在 $300\sim 400\text{ nm/min}$ 之间,当刻蚀大面积样品时会受到宏观负载效应的影响而变得更低,可能会需要较厚的刻蚀掩膜,而且低速刻蚀对不同材料的速率一致性要求非常高,否则很容易出现层状侧壁;刻蚀时 DC Bias 一般在 150 V 左右,尽管后期制备的器件显示出较好的电学性能,但是依旧不排除由于过高的离子能量引入了晶格损伤的存在等。

5.4 本章小结

本章主要介绍了 InAs/GaAsSb 超晶格的氯基 ICP 刻蚀工艺的优化过程。干法刻蚀技术是第三代红外焦平面制备的核心技术之一,对超晶格材料而言,可以选择的反应气体体系种类繁多各有利弊,需要根据应用需求和实际情况进行选择。由于氯基刻蚀应用广泛、工艺参数简单、且存在前期实验基础,因而被选为本次工作的研究对象。

InAs/GaAsSb 超晶格材料较 InAs/GaSb 超晶格而言,含有更多的 InAs 组份,而富 In 材料使用氯基刻蚀时容易因刻蚀副产物难以挥发而导致较差的表面形貌。通过计算 InAs 和 GaSb 在氯基刻蚀中主要副产物的饱和蒸气压,发现在 $1\sim 10\text{ mtorr}$ 的刻蚀气压下, InCl_x 自然挥发所需温度要远高于其他产物,甚至已经超过了刻蚀机的极限工作温度。因此在优化富 In 材料的氯基刻蚀工艺时,应采取相对的高温条件并借助辅助气体的物理轰击来共同完成刻蚀。其中高温刻蚀条件又分别采取了直接接触刻蚀和导热硅脂接触刻蚀两种方式来实现。实验首先采用 InAs 和 GaSb 体材料分别进行不同刻蚀参数的变量实验,以得到各个参数对两种材料的影响趋势,根据这些结果进一步调试得到适用于 InAs 超晶格的工艺参数,并进行器件性能验证。工艺优化过程中主要的考察指标包括: InAs 体材料以及 InAs/GaAsSb 超晶格材料的刻蚀形貌、InAs 和 GaSb 的刻蚀速率一致性、最终器件的电学性能等。

实验结果表明采用导热硅脂接触刻蚀工艺较直接接触刻蚀具有更宽的工艺窗口也能获得更优异的表面形貌。刻蚀形貌直接影响了器件的电学性能。且通过导热硅脂接触下的氯基刻蚀技术制备的 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器表现出较好的侧壁质量和均匀性, 电学性能较湿法腐蚀所得器件性能有数量级的提升。

第六章 InAs/GaAsSb II 类超晶格长波焦平面探测器

本文的前几章分别就 InAs/GaAsSb 超晶格材料的光电性质以器件制备工艺进行了研究,发现尽管该材料体系具有较低的吸收系数,但通过合适的结构设计依然可以实现较高的光响应,加之采用合适的钝化手段和台面加工技术可以有效的抑制器件暗电流,因此 InAs/GaAsSb 超晶格材料体系完全具备发展高性能长波焦平面探测器的必要条件。本章继续制备了基于 InAs 衬底的 InAs/GaAsSb 超晶格长波焦平面器件,通过对器件的性能的测试评估进一步验证了该材料体系应用于红外长波探测的可行性。

6.1 焦平面探测器的制备

在 2.2 小节中我们就单元验证器件的制备流程进行了简单介绍,对于焦平面器件的制备而言,其相对于单元器件除了在像元中心距上大大缩减之外,其加工步骤和制备工艺也更加复杂,具体的工艺流程如下图 6.1 所示。

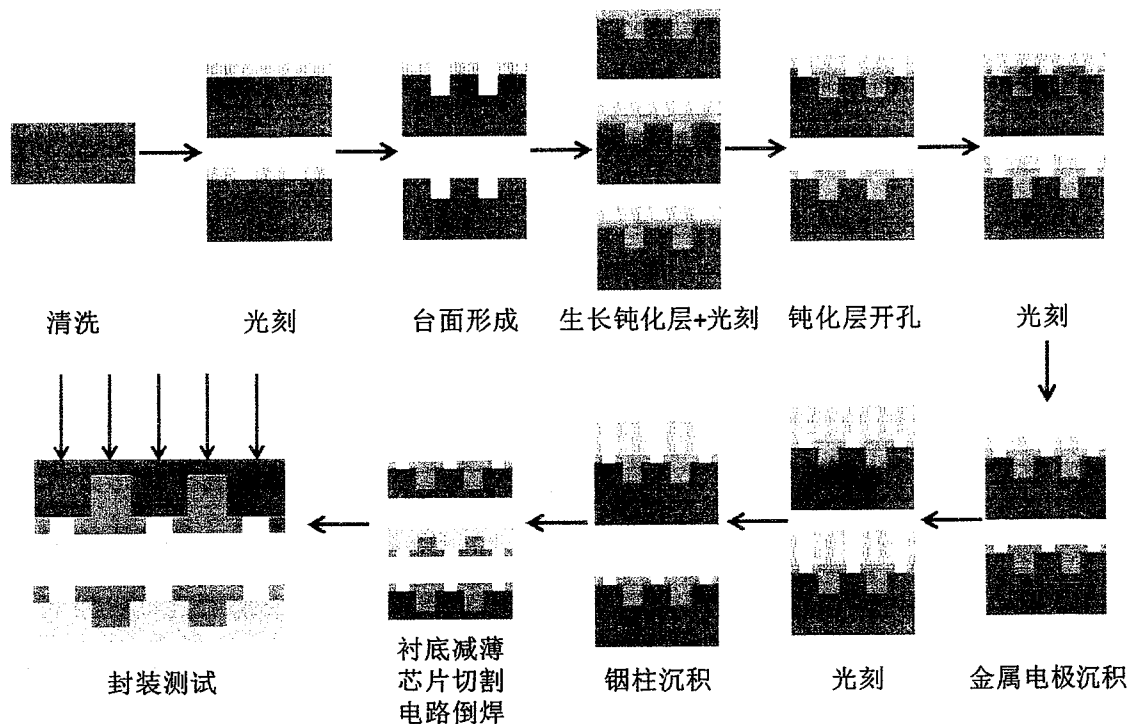


图 6.1 焦平面探测器制备工艺流程图

Fig. 6.1 Fabrication process for Focal Plane Arrays

和单元器件的制备一样,台面形成与侧壁钝化同样是焦平面制备的关键工艺

之一，这主要由超晶格红外探测器的器件结构及光电性质决定。本实验中制备的焦平面探测器规格为 320×256 ，像元中心距约 $30 \mu\text{m}$ ，本应该采用干法刻蚀技术形成台面结构，但由于此前我们仅对 InAs/GaAsSb 单元器件的 ICP 刻蚀工艺进行了研究，在进行窄沟道图形刻蚀时由于微负载效应以及充电效应等因素的影响，刻蚀工艺还需要进一步优化，因此这里我们暂时先采用了湿法腐蚀工艺来完成台面的制备。图 6.2 c)和 d)分别为生长了铟柱之后的焦平面台面以及其截面的扫描电子显微镜图片，可以发现，由于湿法腐蚀的各向同性严重的削减了台面的面积（从最初的 $27 \mu\text{m}$ 缩减至现在的 $20 \mu\text{m}$ ），直接影响了焦平面器件的填充因子及光学响应。因此湿法腐蚀对于小台面像元的制备并不实用，亟需调试适用于 InAs/GaAsSb 超晶格材料的微台面刻蚀技术。侧壁钝化根据 4.3.2 小节的实验结果最终采用了 ICP-CVD 沉积 SiO_2 的方式，6.2 小节的测试结果也印证了该钝化方式的有效性。

除此之外，铟柱倒焊互联与衬底减薄在焦平面器件制备流程中也十分关键。由于该器件采用的是目前红外探测器主流的混成型器件结构，InAs/GaAsSb 超晶格焦平面芯片与读出电路之间往往采用铟柱相互衔接，铟作为一种延展性好、导电性佳的金属，能有效缓解在升降温过程中由于芯片和电路的热膨胀系数不一致而导致的热失配问题。温度变化导致的芯片或电路的面形变化可能高达数微米，因而往往需要生长较高的铟柱阵列（ $\sim 10 \mu\text{m}$ ）来弥补，实验中我们采用了光刻剥离的方式来完成该步骤，整个过程依托于超厚的具有倒台面特征的负胶实现，最终得到了符合倒焊要求且均匀的铟柱阵列，如图 6.2 a)所示。铟柱互联的方式是采用压力直接倒焊，压力的选择根据面阵的大小、像元尺寸等因素变化，具体的工艺参数我们沿用了 InAs/GaSb 焦平面器件的制备经验。图 6.2 b)即为已经和电路倒焊好的焦平面探测器阵列。此外，由于焦平面探测器均采用背入射辐照方式，对于 InAs/GaSb 器件而言，因衬底在长波波段具有强烈的自由载流子吸收效应，为了提高器件的光响应一般都需要将衬底减薄到足够薄甚至完全去除^[99]，由 3.4.2 小节分析可知，衬底完全去除之后对器件的响应增加将非常明显。对于衬底完全去除的器件，一般采用前期物理磨抛与后期化学腐蚀的方式共同完成，但本实验中采用的 InAs/GaAsSb 超晶格材料其器件结构底部没有设计专门的腐

蚀阻挡层，故无法实现衬底的完全去除，幸而 InAs 衬底具有较 GaSb 衬底更高的透过率，且考虑到较薄的芯片在外界环境变化时容易裂片或钢柱分离等因素，因而后续仅将衬底减薄至 200 μm 厚进行测试。

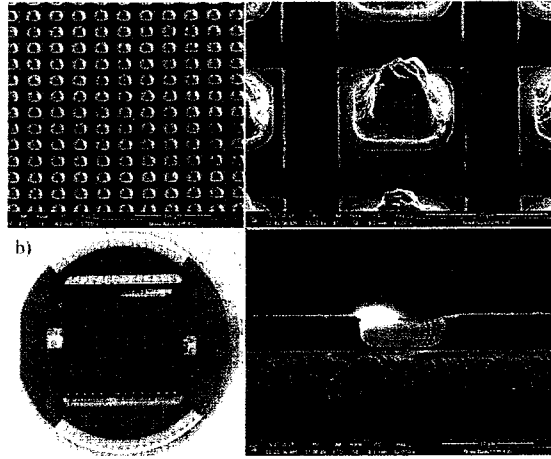


图 6.2 湿法制备的焦平面阵列 a)、c)、d) SEM 图，b) 最终倒焊好后的探测器

Fig. 6.2 Images of FPA fabricated by wet etching: a), b) SEM, c) the final hybrid-packaged FPA photodetectors

焦平面探测器的制备流程十分繁复，根据实际情况不同每个芯片都会经过数十道工序，且其中的每一个步骤都可能会直接或间接对器件性能造成不可逆影响，最终在探测器的均匀性和有效像元率中体现出来。因此，焦平面探测器的制备过程要远比单元器件更为精细。在完成好器件的制备之后，就可以封装入低温杜瓦进行后续测试。

6.2 焦平面探测器的测试与结果分析

6.2.1 焦平面探测器与单元器件光电性能对比

用于制备焦平面器件的 InAs/GaAsSb 超晶格长波器件结构同图 3.3，不过为了避免小尺寸像元出现较大的侧边漏电，我们采取了响应截止波长较短、吸收区较薄的器件进行尝试，该器件的吸收区包含 300 周期的 18ML InAs/9ML GaAsSb 超晶格，对应器件 100%截止波长约 10 μm （如图 6.5）。在进行焦平面器件制备之前，为了验证外延材料的光电性能，我们首先对该材料进行了变面积单元器件的制备和测试，器件（未钝化）的暗场 IV 特性如图 6.3 所示，80 K 温度下，-0.02V 偏置时最佳的暗电流密度为 $6.73 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ， R_0A 约 $139 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ；且器件的

电学特性与台面的面积之间没有明显联系,甚至某些较小尺寸的光敏元表现出更低的暗电流特性,这也从侧面证明该器件暗电流主要由材料本身的质量和均匀性决定而非为表面漏电主导。

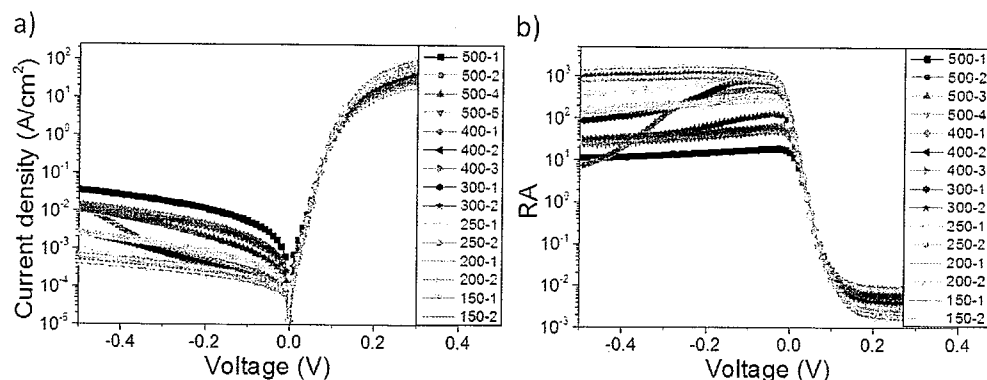


图 6.3 不同台面面积下的单元器件暗场 IV 特性

Fig. 6.3 IV characteristics of single-element devices with different mesa areas

最终焦平面阵列在和读出电路倒焊之前,往往还有一个初测筛选过程,即随机选取一个芯片先与中测宝石片进行互联测试,以避免造成对读出电路的浪费。48 个小尺寸光敏元的中测结果如图 6.4 所示,小反偏下,器件电学性能具有非常好的均匀性, -0.02 V 偏置下暗电流约 0.5 nA , 零偏结阻抗均在 $2 \times 10^7\ \Omega$ 左右。台面尺寸 $27\ \mu\text{m}$ 焦平面器件与 $150\ \mu\text{m}$ 的单元器件暗电流密度对比如图 6.5 a)所示,经 SiO_2 钝化后的焦平面器件在小反偏下甚至表现出略优于单元器件的暗电流密度;但随着偏压的增大,小尺寸光敏元受表面隧穿电流的影响比较明显,因而表现出较大的暗电流。为了进一步探索焦平面器件的暗电流机制,我们对该器件进行了变温 IV 测试,结果如图 6.6 a)所示,随着温度的升高,器件的暗电流水平不断上升,PN 结的整流特性也越来越弱。图 6.6 b)是 -0.02 V 小反偏下器件暗电流密度随温度的变化关系,通常可以采用阿伦尼乌斯公式 (Arrhenius equation) 来描述。由图可知,当温度高于 75 K 时,器件暗电流密度与温度呈 $\exp(E_a/kT)$ 变化关系,此即表明在这个温度区间内,器件的暗电流主要由扩散电流主导,其中 E_a 为反应激活能,其数值与材料的带隙相当;当温度低于 75 K 时,二者的关系开始呈 $\exp(E_a/nkT)$, 其中 $n \geq 2$, 表明在此温度范围内,器件的暗电流主导因素开始变为产生复合电流和隧穿电流。

同样,我们也将两种器件的相对响应光谱进行了对比 (如图 6.5 b)), 需要注

意的是, 进行光谱测试时单元器件采用的是正入射辐照, 而焦平面器件采用的是背入射辐照, 两种测试条件下得到了相似的响应截止波长, 80 K 温度下探测器 50%截止波长约 $8.1\ \mu\text{m}$, 100%截止约 $10\ \mu\text{m}$ 。由测试结果可以看出, 焦平面器件光谱曲线因存在微弱的衬底薄膜干涉效应而变得不太平滑, 但遗憾的是, 由于等离子体效应在 $10\ \mu\text{m}$ 长波才愈加强烈, 因此我们并没有观测到和 3.4 小节类似的明显的振荡增强现象。采用 500 K 温度的黑体辐射源测试得到焦平面器件的电流响应率约 $0.4\ \text{A/W}$, 进而可以计算得到器件的量子效率谱, 如图 6.7 所示, 在 $7\ \mu\text{m}$ 波长处, 器件的量子效率约 25%。值得一提的是, 该器件还存在有 $200\ \mu\text{m}$ 厚的衬底并未完全去除, 后续可以通过进一步减薄或完全去衬底来进一步提升器件的光响应。

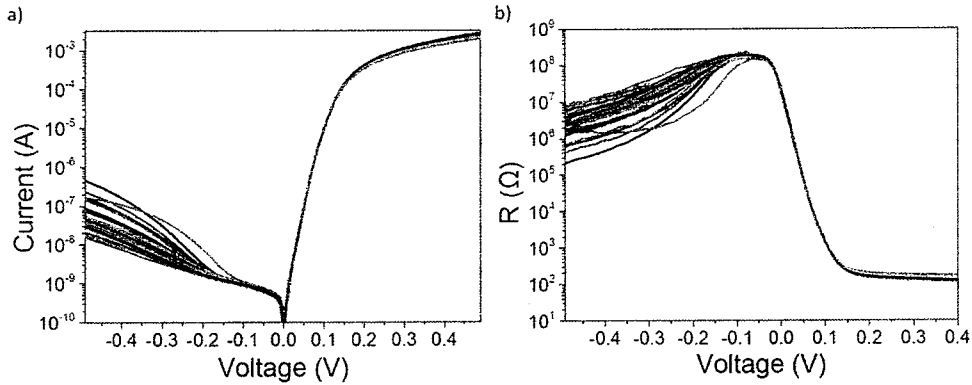


图 6.4 48 个焦平面光敏元的暗场 IV 特性

Fig. 6.4 IV characteristics of 48 devices from FPA

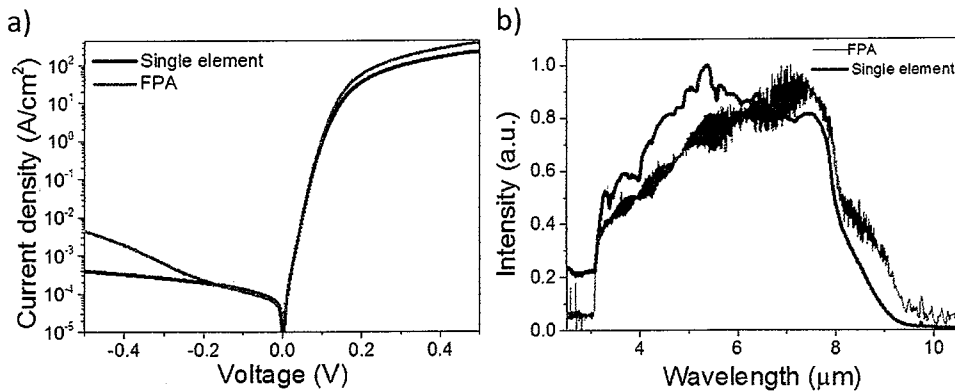


图 6.5 单元器件与焦平面器件 a)暗电流密度对比, b)相对响应光谱的对比

Fig. 6.5 Comparison of dark current density and relative optical response between single-element device and FPA.

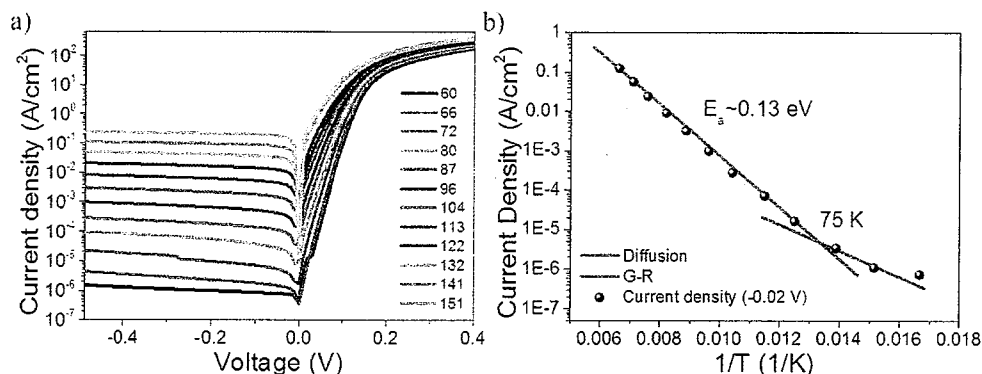


图 6.6 焦平面器件的变温电学性能 a)不同温度下的 IV 特性, b)暗电流密度和温度倒数的关系

Fig. 6.6 Dark current as a function of bias at different temperature for FPAs: a) I-V characterizations at different temperatures, b) the dependence of dark current density on $1/T$

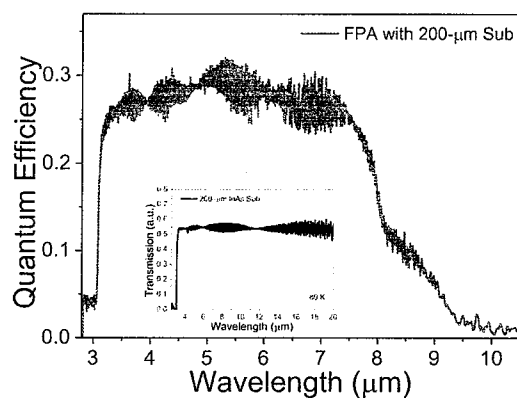


图 6.7 焦平面器件的量子效率谱, 插图为 200 μm InAs 衬底的光谱透率

Fig. 6.7 The QE spectrum for the FPA, and the inset is the transmission spectrum of a 200- μm InAs substrate.

6.2.2 焦平面探测器考察指标与测试结果

与单元器件的测试不同的是,在进行焦平面探测器性能测试时并非直接将探测器与放大器或测试源表相连,而是在与之倒焊互联的读出电路辅助下提取其光电信号;且最终我们关注的也并非单个像元的具体光电性能,而是探测器阵列的整体表现。焦平面测试是由专门的红外测试系统完成,具体示意图如图 6.8 所示。测试过程中,通常会采集两个不同黑体温度下对应的 320×256 个像元的响应电压值,继而根据该数值分布计算得到焦平面所需的特性参数。

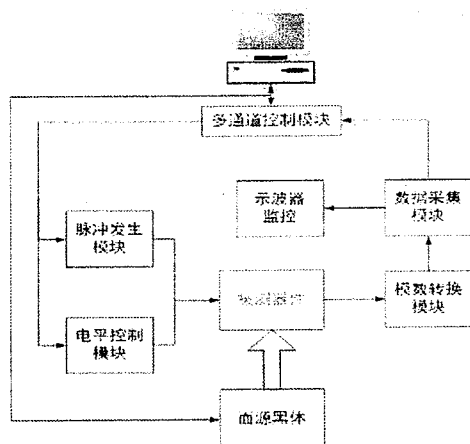
图 6.8 红外焦平面测试系统^[148]

Fig. 6.8 Schematic diagram of test system for FPAs

红外焦平面探测器性能的主要考察指标包括 NETD、有效像元率、非均匀性、像元平均响应率及探测率等。其中 NETD 表示探测器信噪比为 1 时所对应的辐射温差，即：

$$NETD = \frac{T_1 - T_0}{V_s / V_N} \quad (5-3)$$

其中 T_0 和 T_1 分别为测试时所设置的两个黑体温度， V_s 和 V_N 分别为探测器的信号电压和噪声电压。根据上述定义，NETD 代表了探测器所能识别的最小温差，其反应了焦平面的温度灵敏度，是衡量器件性能好坏的最主要指标之一。有效像元率则为探测器所有像元和无效像元的差值占总像元的百分比。非均匀性主要是根据像元响应分布来计算的，通常可以表示为响应率的均方根偏差与其平均值的比值。焦平面探测器的有效像元率以及非均匀性在一定程度上可以反映材料质量以及制备工艺的均匀性。而器件的平均响应率和探测率则与其本身的光电性质息息相关。

根据图 6.8 所示的红外测试系统，我们对 6.1 小节中制备的 320×256 元 InAs/GaAsSb 长波焦平面探测器进行了测试，测试中设定的黑体温度分别为 293 K 和 308 K，光阑 F 数为 2.0，积分时间为 $400 \mu\text{s}$ 。基于上述测试条件，80 K 温度下该器件展现出优异的光电性能，其 NETD 分布表现为较为标准的正态分布，中值约 20.7 mK；此外，该器件有效像元率高达 99.23%，非均匀性约 4.6%，平均响应率为 $1.4 \times 10^8 \text{ V/W}$ ，峰值探测率与平均探测率分别为 $5.88 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 和 $1.49 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。基于上述条件，采用该焦平面器件进行了红外成像，如

图 6.9 所示, 得到的图像人物轮廓清晰可见, 进一步印证了该器件优异的光电特性。

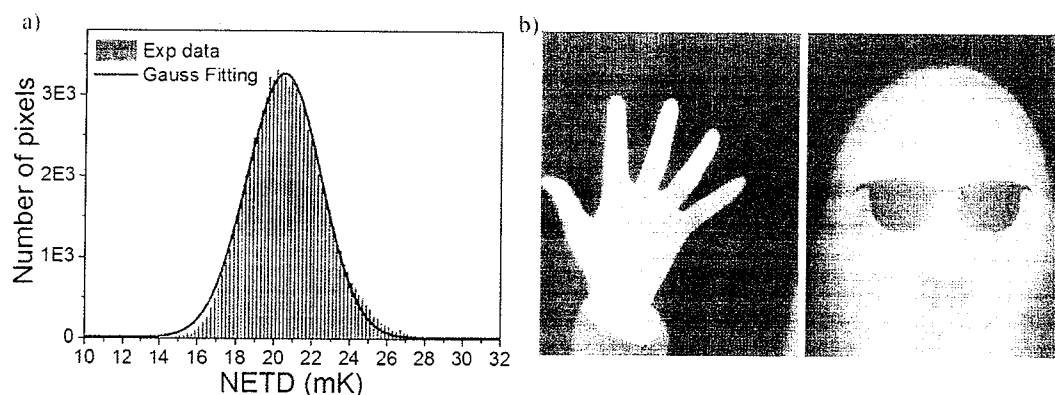


图 6.9 InAs/GaAsSb 超晶格焦平面探测器的 a) 噪声分布和响应分布, b) 等效噪声温差分布
Fig. 6.9 Distribution of noise, responsivity and NETD of InAs/GaAsSb SLs FPAs

为了进一步探索上述探测器的盲元来源为后续实验奠定基础, 我们对器件的盲元分布进行了初步分析。测试中该焦平面探测器总共存在 630 个盲元, 大多为随机分布没有明显团簇现象, 具体如图 6.10 所示, 且整体而言, 器件的噪声分布也比较对称, 没有明显拖尾 (图 6.11 c))。测试结果显示探测器的大部分盲元 (~88.3%) 均来源于响应盲元, 而根据图 6.8 a) 所示的响应分布, 这些响应盲元产生的主要原因主要是响应较小或完全没有响应信号 (即响应电压为 0)。通过进一步对响应盲元进行分类和分析, 可以发现, 大部分的响应盲元 (~86.3%) 均来源于响应电压为 0 的盲元 (图 6.12 a)), 而这些零响应盲元同时又表现出噪声为 0 且处于电平饱和状态 (图 6.12 c)), 此即说明这些盲元的产生主要是源于像元的高暗电流所致, 在测试过程中较大的暗电流迅速将积分电容充满达到电平饱和, 从而导致光电流或暗电流的变化均无法被读出; 剩余的另一部分响应盲元 (~13.7%) 则来源于响应较小的像元 (响应电压小于中值的一半), 而这些像元同时也表现出较高的电平以及较大的噪声电压, 这主要是由像元较高的暗电流所致。

以上这些高暗电流或较高暗电流的像元可能来源于材料内部缺陷、后期制备工艺的影响亦或是二者的共同作用, 但无论如何, 想要进一步降低该器件的盲元率、实现更高性能的 InAs/GaAsSb 长波焦平面探测器, 都需要我们进一步提升材料质量的均匀性以及制备工艺的规范合理性。此外, 尽管根据上述分析 200 μm

厚的 InAs 衬底并非为探测器阵列的响应盲元的主要来源，但将衬底完全去除亦能有效降低像元间的响应差异，有益于提高探测器的探测率以及非均匀性；另一方面，采用适用的干法刻蚀技术进行台面制备在提高焦平面器件的填充因子的同时，亦能在一定程度上提高器件的光响应以及信噪比。

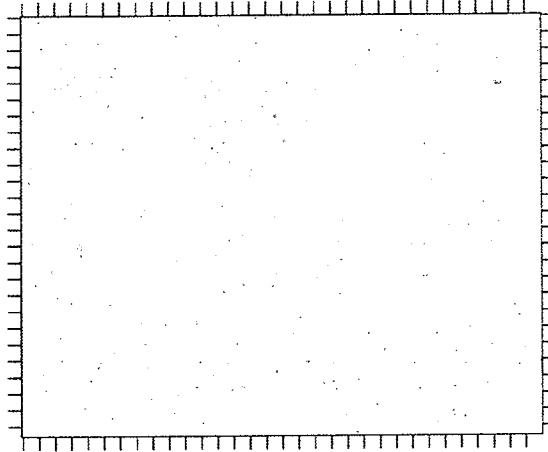


图 6.10 InAs/GaAsSb 超晶格焦平面探测器的盲元分布

Fig. 6.10 Bad pixel distribution of an InAs/GaAsSb SLs FPA

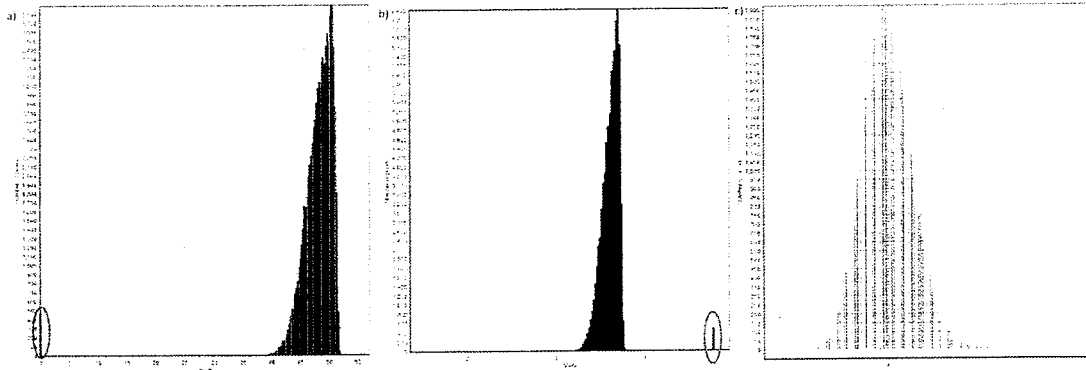


图 6.11 InAs/GaAsSb 超晶格焦平面探测器的 a)响应分布, b)电平, c)噪声分布

Fig. 6.11 Distribution of responsivity, bias and noise of InAs/GaAsSb SLs FPAs

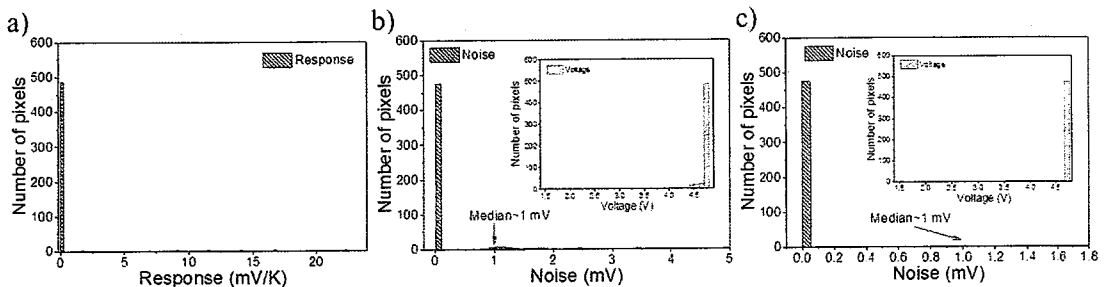


图 6.12 InAs/GaAsSb 超晶格焦平面探测器的 a)响应盲元分布, b)响应盲元的电平及噪声分布, c)零响应盲元的电平及噪声分布

Fig. 6.12 Distribution of responsivity bad pixels and the distribution of their bias and noise of InAs/GaAsSb SLs FPAs

6.3 本章小结

本章主要介绍了基于 InAs 衬底的新型 InAs/GaAsSb 超晶格长波焦平面探测器的制备流程及其相应的性能测试分析等工作。基于前三章的积累,我们采用湿法腐蚀、SiO₂ 钝化的方式制备了首个 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外焦平面探测器,该器件面阵规模为 320×256,像元中心距约 30 μm,80 K 温度下响应截止波长约 8.1 μm,其电学性能在小反偏下与单元器件无异;光阑 F 数为 2.0,积分时间为 400 μs 时,对应的 NETD 约 20.7 mK,有效像元率高达 99.23%,非均匀性约 4.6%;基于该焦平面器件得到了清晰的红外成像。该焦平面探测器优异的光电性能进一步证实了 InAs/GaAsSb 超晶格材料在红外长波探测领域的巨大发展潜力。

第七章 总结与展望

InAs/GaAsSb II 类超晶格材料即指在 InAs 衬底上外延的 II 类超晶格材料, 由于其生长温度高、晶格匹配无需刻意引入 InSb 界面调控等优点理论上可有效降低外延材料缺陷密度, 加之其对 InAs 层的厚度没有限制非常有利于探测波长的拓展, 使得该材料体系在红外探测领域尤其是长波、甚长波波段极具研究意义。本文主要针对长波 InAs/GaAsSb II 类超晶格材料及其器件的光电性质展开了系统而深入的研究, 通过实验结果分析了该材料体系存在的优势与不足, 为新型 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测技术的进一步发展奠定了基础。

7.1 工作总结

本文的主要工作即在本课题组的前期研究基础上, 进一步研究了 InAs/GaAsSb 超晶格材料及其长波红外探测器的光电性质, 研究内容包括器件的制备及其光电测试与分析, 研究路线为单元器件分析、焦平面性能验证, 最终通过实验结果和理论分析双重手段证实了 InAs/GaAsSb 超晶格材料体系在长波红外探测领域的优势和潜能。研究的具体成果如下:

1. 通过对比具有不同极性、不同厚度吸收区的 InAs/GaAsSb 长波探测器的光学响应, 可以发现同 InAs/GaSb 器件类似的是, 弱 P 型掺杂的器件较本征 N 型器件的光学性能有了很大提升, 在具有相同厚度的吸收区前提下, 量子效率从 25% 提升至 40%; 且通过变温黑体响应测试定性的证明了弱 P 型掺杂器件具有较长的少子扩散长度 ($\sim 7.28 \mu\text{m}$), 这非常有利于器件光学响应的提升, 80 K 温度下, 具有 $7.28 \mu\text{m}$ 吸收区的样品其峰值量子效率高达 65%; 同时通过材料的透射谱测试, 计算得到 InAs/GaAsSb $12 \mu\text{m}$ 长波超晶格材料在 8-10 μm 波段的吸收系数仅约 1200 cm^{-1} 。

2. 针对上述 InAs/GaAsSb 器件较高的量子效率和较低的吸收系数之间的矛盾, 就 InAs/GaAsSb 长波探测器的内部光响应机制进行了探索。首先提出了器件结构中存在高反层因而导致光学响应增强的猜想, 并采用了时域有限差分法对器件结构的光场分布进行模拟验证。通过对比和分析模拟结果和实验结果, 证明确

实由于 InAs/GaAsSb 长波器件结构中存在一层折射率较低的 InAs 缓冲层, 因界面反射的存在导致了多层薄膜干涉效应, 最终由于入射光在器件内部的多次反射和吸收以及在特定波长下的相长干涉共同成就了探测器的高光学响应。这同时也说明尽管 InAs/GaAsSb 超晶格材料具有较低的吸收系数, 但通过合理的器件结构设计, 同样可以实现较高的量子效率。并且通过模拟器件的背入射光场分布, 证实无论在衬底有无完全去除的情况下该器件结构都十分有利于提升探测器的整体光响应。

3. 通过对比不同器件结构下的 InAs/GaAsSb 长波器件的暗场 IV 特性, 发现该类器件主要体现为表面漏电主导的暗电流机制, 且引入的电子空穴势垒对暗电流似乎并没有明显的抑制。为了解决这个问题, 一方面我们采用了浅台面的器件结构, 窄禁带吸收区的隔离有效的降低了表面漏电的产生, 50 K 温度下, 浅台面器件暗电流较深台面器件降低了一个数量级; 另一方面, 采用 ICP-CVD 生长 SiO_2 钝化介质层的方式也在一定程度上抑制了侧边漏电, 80 K 温度下, 钝化后的器件的暗电流密度或 R_0A 较未钝化的器件提升了一个数量级。

4. 对比了具有相似截止波长、相同器件结构的 InAs/GaAsSb 长波红外探测器与目前 InAs/GaSb 器件的光电性能。其中 InAs/GaAsSb 器件显示出较 InAs/GaSb 器件更大的光学响应, 且在更宽的温度范围内保持扩散限行为, 进一步体现了该材料体系优越性。

5. 通过计算不同刻蚀产物的饱和蒸汽压揭示了富 In 材料的氯基 ICP 刻蚀的刻蚀机理和必要条件, 并分别调试了直接接触和导热硅脂接触两种方法下适用于 InAs/GaAsSb 超晶格材料的氯基刻蚀工艺参数; 通过对比不同刻蚀工艺下的刻蚀结果, 发现采用导热硅脂接触的刻蚀工艺较直接接触刻蚀具有更宽的工艺窗口, 也能获得更优异的表面形貌; 且通过导热硅脂接触的氯基 ICP 刻蚀技术制备的 InAs/GaAsSb 长波器件表现出较好的侧壁质量和均匀性, 电学性能较湿法腐蚀所得器件性能有数量级的提升。

6. 实现了首个 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外焦平面探测器, 该器件面阵规模为 320×256 , 像元中心距约 $30 \mu\text{m}$, 在 80K 下响应截止波长约 $8.1 \mu\text{m}$; 光阑 F 数为 2.0, 积分时间为 $400 \mu\text{s}$ 时, 探测器的 NETD 约 20.7 mK, 有效像元率高达

99.23%，非均匀性约 4.6%，基于该焦平面器件得到了清晰的红外成像。高性能的 InAs/GaAsSb 长波焦平面的实现证实了 InAs/GaAsSb 超晶格材料在长波红外探测领域巨大发展潜力。

7.2 工作展望

在开展 InAs/GaAsSb 超晶格长波红外探测器的研究过程中，尽管我们取得了上述一些初步的研究成果，但实则还存在很多需要改进和加强的地方，主要体现在材料和器件光电性质的进一步研究、器件结构设计、以及后期焦平面制备工艺的优化等方面上。具体如下：

1. 理论上在 InAs 衬底上更容易获得高质量的超晶格外延材料，继而有利于提升材料的载流子寿命。尽管从变温变偏压的响应测试可以定性的判断出 InAs/GaAsSb 器件具有较长的少子扩散长度，且变温暗场 IV 测试的结果也表明该器件具有更低的产生复合限转变温度，这些似乎均能从侧面印证 InAs/GaAsSb 超晶格材料体系的优异性，但实则并没有直接有力的证据证明上述观点。因此后续可以展开关于 InAs/GaAsSb 材料缺陷研究以及载流子寿命、少子扩散长度的定量测试等工作，以进一步验证和提升该材料体系的晶格质量。

2. 在 InAs/GaAsSb 器件中引入的电子空穴势垒对器件的电学性能并没有很大的提升，除了较大的表面漏电的影响之外，还有可能是势垒结构的设计不够合理，因此后续可以通过能带计算对 InAs/GaAsSb 器件的势垒结构进行优化和设计，以进一步提升器件的电学性能。

3. 在上述 InAs/GaAsSb 器件的光场模拟中，很多参数都是文献中的大概值，因而导致模拟结果和实验测试值会存在较大偏差。为了进一步完善理论模型并更好的反馈器件结构设计，有必要对具有不同掺杂浓度的 InAs 衬底、超晶格材料进行进一步的光学常数测试，并与外延生长条件一一对应。除此之外，考虑到焦平面器件的背入射辐照情况，可以进一步设计具有折射率梯度变化的多层缓冲层结构，一则可以作为完全去除衬底时的腐蚀阻挡层，二者可以更大限度的提高器件的整体光响应。

4. 针对第三代焦平面探测器大规模、小像元的发展趋势，必须开发适用于

InAs/GaAsSb 材料的微台面干法刻蚀工艺以及更优异的钝化膜系,并进一步实现具有更长截止响应波长、更小像元尺寸、更大面阵规模的高性能焦平面探测器。