

密级: 公 开

中国科学院研究生院

博士学位论文

InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器材料与器件研究

作者姓名: 周 易

指导教师: 何 力 研究员 中科院上海技术物理研究所

陈建新 研究员 中科院上海技术物理研究所

学位类别: 理学博士

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

2012 年 5 月

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本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。本学位论文原创性声明的法律 responsibility 由本人承担。

学位论文作者签名：

周易

2012 年 6 月 5 日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所保存学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：

周易

2012 年 6 月 5 日

指导教师签名：

何

2012 年 6 月 5 日

The study of InAs/GaSb Type II superlattice
Infrared detectors: materials and devices

By
Zhou Yi

A Dissertation Submitted to
Graduate University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science

Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Science

May. 2012

致 谢

当我第一次踏进技物所综合楼开始我保研面试的时候，我没有想到时间会过的那么的快，一晃五年的研究生生活即将告一段落。回首五年的学习生活，开心与失落共存，坚定与迷惘交错，品尝过遇到困难时不知所措的酸楚，也享受过解决问题后欣喜万分的成就感。在这五年的学习生活中，我得到了很多老师、家人、同学、朋友在科研上、生活上的指导和帮助。在此，借用文中这一点方寸之地，表达一下我对他们由衷的感谢。

首先要感谢的是我的导师何力研究员。何老师坚实而渊博的学术功底、求实创新的科研态度、不断进取的工作精神和高效的作风使我受益匪浅。

其次要感谢陈建新研究员，感谢他对我的悉心指导。陈老师为我创造了良好的科研条件，并在论文选题，实验方案确定、结果分析和讨论、论文撰写等具体工作中给予我精心指导和帮助。陈老师对待科研的坚定与执着，对工作的细致与严谨，都是我未来科研工作中最好的榜样。也是陈老师的严格要求和不断鞭策让我有信心和勇气克服科研道路上的道道难关，并在其中获得莫大的成就感。

同时也要感谢陈路研究员，是她将我带入了分子束外延的研究领域。在陈老师的悉心关怀下我学习了分子束外延的相关知识并掌握了相关测试技术，为之后的科研工作奠定了重要的基础。

感谢材器中心各位老师五年学习生活中给予的帮助，感谢室领导丁瑞军老师、杨建荣老师、胡晓宁老师、张勤耀老师、林春老师在各方面给予的关心和帮助以及在科研上给予的有益的指导和建议，感谢魏延峰老师、孙士文老师、叶振华老师、廖清君老师在材料和器件问题上一些启发性的讨论。感谢材器中心新技术组和芯片组的所有同事在器件制备中给予的无私帮助。

感谢 III-V 族及 II-VI 族分子束外延组的所有老师和同事，他们是徐庆庆、金博睿、许佳佳、王芳芳，于梅芳老师，乔怡敏老师，傅祥良师兄，王伟强，郭余英，王高，杨凤，张彬，王莹等，他们不仅在学业上给予了很大的帮助，更是成了我生活中最重要的朋友。

感谢同窗好友陪伴我走过五年的学习生活，他们是沈川，顾仁杰，白宗杰、陈喆、王伟，黄建，金巨鹏，崔晓攀，徐竟杰，李海滨，张姗，仇光寅，徐志成，

靳川等。

感谢技物所所有给予我无私的帮助的老师、同事。

感谢八百隆文先生用他在华的科研工作津贴提供的隆文优秀奖学金，获得隆文先生的奖学金既是对我学习工作的肯定，也是对未来更大的鞭策。

感谢这五年里生命中出现的所有的朋友和遇到的所有的事，让我感受到爱情、友情带来的快乐以及偶尔伴随的失落。这些经历都是生命中不可磨灭的印记，让我走向成熟，更积极开朗地面对未来的所有未知。

感谢我的父母，他们含辛茹苦地把我养育成人，在我的成长道路上倾注了无数的心血，这二十多年来给予了我世界上最无私最伟大的爱。这份爱将伴随我一路前行，这份爱也让我有勇气去战胜生命中的一切困难，这份爱，无以为报，只有用我不断的努力，希望能让他们一直可以保持欣慰的笑容。

最后，感谢各位专家于百忙之中对本论文的评阅和审议。

周易

2012 年 5 月

摘要

第三代红外探测系统对材料和器件提出了更高的要求,迫切需要发展新型红外探测器材料技术来满足红外焦平面探测器的不断增长的性能需求。自 1977 年 Esaki 等人提出了 InAs/GaSb II 类超晶格的概念,1987 年 Smith 等指出了该超晶格材料红外探测器领域的应用潜力后,InAs/GaSb 超晶格的优良性质引起人们的广泛关注并得到了迅速的发展。InAs/GaSb 超晶格材料通过改变 InAs、GaSb 各层的厚度,禁带宽度可调,探测范围可覆盖 $3\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。II 类超晶格红外探测器可实现更低的暗电流,更高的工作温度,同时 III-V 族材料生长和器件制备技术成熟,均匀性好,是新一代红外焦平面探测器的优选材料技术。

本课题以研究 II 类超晶格红外探测器的材料与器件为主要目的,对 II 类超晶格材料的能带理论、材料测试表征、器件制备与器件拟合分析等方面进行了细致的研究。主要研究内容有:

1. 从 II 类超晶格材料的能带理论出发,通过 K.p 方法下的包络函数近似模型计算超晶格材料的能带结构、截止波长、电子有效质量以及吸收系数等参数与材料结构的关系;并首次通过改进的四层结构模型考虑 InSb 界面层对能带结构的影响,解释了实际材料结构截止波长红移的现象,理论上发现不同的界面结构也会影响截止波长的变化。最终在能带计算的基础上设计并优化了 PBIBN 的器件结构,以更有效的降低器件暗电流,提高器件性能。

2. 采用高精度 X-射线衍射技术系统研究了 II 类超晶格的周期结构。X 射线衍射技术是一种对材料无损高效的测试技术,尤其对超晶格材料,可以从 X 射线摇摆曲线的卫星峰的位置,峰强等测试结果中获得材料的大量晶格信息。本文从应变超晶格 X 射线的测试分析及拟合入手,研究了超晶格材料的物理性质,首次通过摇摆曲线卫星峰峰强的拟合获得界面具体的组分结构信息。同时通过对超晶格材料 Bragg 峰宽的研究获得晶格质量与失配的关系,并用临界厚度的概念加以很好的解释。

3. 超晶格材料的生长中存在数百处界面层,因此研究界面处元素的互扩散

和分凝对材料的生长模型的理解相当重要。我们通过改进分子束外延动力学生长模型，引入分凝系数的概念，结合实际材料生长，研究了 As 压对 Sb 分凝的影响，并求得了分凝系数与 As 压的关系。

4. 在材料生长和器件结构设计优化的基础上，制备了超晶格长波单元器件，并通过四种不同暗电流机制进行模拟，以获得材料与器件之间的关系。文中详细比较了不同器件结构和不同生长温度下的器件结果，并研究了表面钝化对器件性能的影响。在此基础上成功制备了高性能的长波超晶格单元器件，截止波长达到 12.5 微米，黑体探测率达到 2.1×10^9 Jones。

5. 研究了快速热退火对材料及器件的影响。对不同时间和不同温度条件下退火的样品通过 X 射线测试分析研究其晶格质量，并通过卫星峰的峰强随温度和时间变化的衰减拟合出相应的扩散系数，最终获得最佳的退火条件。在此基础上进行器件验证，实验结果说明合适的快速热退火工艺对材料的产生复合寿命以及位错密度的降低起到了较好的作用，有效降低了器件暗电流。

关键词：InAs/GaSb II 类超晶格，分子束外延，红外探测器，暗电流，快速热退火

作者：周易

专业：微电子学与固体电子学

导师：何力 研究员 陈建新 研究员

完成时间：2012 年 5 月

字数：65,000

Abstract

Zhou Yi (Microelectronics and Solid electronics)

Directed by Prof. He Li and Prof. Chen Jianxin

The 3rd generation infrared detective system requests higher demand to materials and devices, which need superior infrared materials to fulfill the higher performance infrared focal plane arrays (IRFPAs). Since the concept of InAs/GaSb superlattice material was proposed by Esaki at 1977, its excellent properties have aroused wide range interests and developed quickly. The detective range of InAs/GaSb superlattice can be tuned from $3\mu\text{m}$ to $30\mu\text{m}$ by changing the thickness of each layer. Type II superlattice IR detectors have lower dark current and higher operating temperature. More over, III-V material growth and device process are much more mature than II-VI, which is competitive to HgCdTe and InSb.

This study investigated the energy band theory, X-ray measurement and analysis, device process and dark current simulation, whose aim is to study the material and device of Type-II superlattice infrared detectors. The research is listed as following:

1. The energy band structure of Type-II superlattice was calculated using K.p theory under envelope-function approach, as well as the cutoff wavelength, electron effective mass and absorption coefficient. We first used the four layers structure model to do the calculation considering the interface layer. The result showed that different interface structure cause different cutoff wavelength. Finally, we designed and optimized the PBIBN device structure which is used to lower the dark current and enhance the device performance.

2. X-ray diffraction is a nondestructive and effective technology. We can get lots of lattice information of supelattice material from the X-ray measured curves. In this work, we studied the physical properties of superlattice materials by X-ray

measurement and simulation. We first obtained the specific interface composition through the simulation of the satellite peak intensities. The Bragg peak width of the superlattice materials were also studied to find out the relationship of the lattice quality and lattice mismatch, which was well explained using a critical thickness theory.

3. There are hundreds of interface layers in a superlattice material. It is important to study the counter diffusion and the segregation during the MBE growth. We modified the MBE kinetics growth model which brings the concept of segregation coefficient. The materials were grown under different As pressure to study the relationship of As pressure and Sb segregation.

4. The long wavelength single element detectors were made based on the optimization of material growth and device structure design. Dark current densities were simulated to study the relationship of material quality and device performance. Devices under different structure and different growth temperatures were compared in this work. Passivation was also studied to enhance the device performance. Finally, a high quality long wavelength superlattice detector was fabricated successfully, which has a 50% cutoff wavelength of $12.5\mu\text{m}$ and blackbody detectivity is calculated to be $2.1 \times 10^9 \text{Jone}$.

5. The fast thermal process was studied to enhance the material quality. X-ray measurement was used to qualify the lattice quality of superlattice materials under different annealing conditions to find the best annealing time and temperature. Devices annealed under the best condition were fabricated and analyzed. The result showed that the annealing process can effectively enhance the GR lifetime and lower the trap densities, leading to the lower dark current densities.

Key Words: InAs/GaSb superlattice, Infrared detector, Molecular Beam Epitaxy, dark current, fast annealing

目录

致 谢.....	I
摘要.....	III
Abstract.....	V
目录.....	VII
引言.....	1
第一章 超晶格红外探测器文献综述.....	3
1.1 红外探测器.....	3
1.1.1 光子探测器.....	3
1.1.2 红外光电探测器的发展.....	6
1.2 II 类超晶格材料结构与能带结构的关系.....	7
1.3 InAs/GaSb II 类超晶格探测器的优点.....	10
1.4 超晶格红外探测器发展历史及发展现状.....	11
第二章 材料生长与表征技术.....	16
2.1 分子束外延技术.....	16
2.2 InAs/GaSb II 类超晶格的分子束外延生长.....	19
2.3 高分辨 X 射线衍射.....	20
第三章 InAs/GaSb 超晶格能带结构设计.....	25
3.1 Kane 的 K_p 模型.....	25
3.2 超晶格能带结构的包络函数近似.....	28
3.3 超晶格材料中的应变对能带结构的影响.....	30
3.4 吸收系数计算.....	32
3.5 标准模型的结果分析.....	33
3.6 四层结构模型.....	38
3.7 四层模型结构的应用.....	42
3.7.1 长波器件结构的设计.....	42
3.7.2 InAs/InAsSb II 类超晶格能带与组分的关系.....	46
第四章 InAs/GaSb II 类超晶格材料 X 射线衍射研究.....	50

4.1 InAs/GaSb II 类超晶格材料 X 射线摇摆曲线测试.....	50
4.2 InAs/GaSb II 类超晶格材料倒易空间图测试与应变分析.....	52
4.3 InSb 界面与超晶格材料晶格失配	55
4.4 InAs/GaSb II 类超晶格 X 射线摇摆曲线的拟合	57
4.5 As 压对超晶格材料晶格失配的影响.....	60
4.6 InAs/GaSb II 类超晶格 X 射线双晶衍射 Bragg 峰宽研究	62
第五章 MBE 运动生长模型的计算与修正	67
5.1 运动学生长模型.....	67
5.2 对生长模型的改进.....	69
5.3 结果与讨论.....	70
第六章 InAs/GaSb II 类超晶格长波探测器制备与暗电流分析	75
6.1 InAs/GaSb II 类超晶格长波探测器的制备与测试.....	75
6.2 InAs/GaSb II 类超晶格长波暗电流拟合	79
6.3 InAs/GaSb II 类超晶格长波不同器件结果比较.....	81
6.3.1 不同器件结构比较.....	81
6.3.2 不同温度生长下的器件结果比较.....	83
6.4 表面钝化对器件性能的影响	86
6.5 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件变温测试与分析.....	88
6.6 截止波长为 12.5 微米的单元器件制备与分析	89
第七章 InAs/GaSb II 类超晶格材料退火研究	95
7.1 超晶格材料退火的理论分析	95
7.2 材料制备与退火实验	98
7.3 不同温度退火的 Bragg 峰宽研究结果	99
7.4 不同退火时间的结果	100
7.5 卫星峰峰强与扩散系数的关系	102
7.6 器件结果的验证与暗电流拟合分析	105
总结.....	110
参考文献.....	112
作者简介及在学期间发表的论文和研究成果.....	116

引言

生长在 GaSb 衬底上的 InAs/GaSb II 类超晶格材料是新型的红外探测材料技术，近年来在国际上发展极为迅速。该技术基于材料性能稳定，均匀性好，工艺成熟的 III-V 族化合物半导体材料体系，并且其理论预期的探测性能可以超越碲镉汞技术，对发展下一代红外焦平面探测器技术具有十分明确的应用前景。InAs/GaSb 异质材料体系具有特殊的能带排列结构，InAs 材料的禁带宽度小于 InAs/GaSb 的价带偏离，因此 InAs 的导带底在 GaSb 的价带顶之下，构成 II 类超晶格，对这类超晶格材料，电子束缚在 InAs 层中，而空穴限制在 GaSb 层中。其有效禁带宽度为电子微带到重空穴微带的能量差。通过改变超晶格材料周期结构（如 InAs 层厚和 GaSb 层厚）可以调控它的有效禁带宽度。从原理上说，该超晶格材料的响应截止波长可在 3-30 μm 之间连续调节。同时，分子束外延具有原子层精度的材料生长控制技术，这十分有利于材料生长的均匀性，可控性和可重复性。

与目前主流的红外探测材料技术相比，II 类超晶格材料的优势主要体现在以下几个方面：1、II 类超晶格材料可以通过能带设计来优化材料结构，提高材料的吸收系数，能带结构中重轻空穴的分离又可以抑制 Auger 复合，降低相关暗电流提高探测器工作温度。理论计算表明，II 类超晶格材料在长波波段可实现比 HgCdTe 材料更高的探测率。2、超晶格材料探测波长的调节是通过改变超晶格材料的层厚来实现的，因此材料组分的涨落对其探测性能的影响较小。并且，基于成熟的 III-V 族化合物半导体工艺技术使得探测器的材料和器件均匀性能够得到保证，有利于发展大规模的焦平面探测器。3、InAs/GaSb II 类超晶格材料的电子有效质量大，尤其在长波波段，是 HgCdTe 的三倍，从而降低了隧穿电流，可以获得高的探测率。同时，II 类超晶格可以对垂直入射的光有强烈的吸收，因此有较高的响应率。77K 温度下外量子效率已经可以超过 50%。

InAs/GaSb II 类超晶格探测器是一种光伏器件，通过两种半导体材料交替生长获得，由于能带结构的关系，形成电子和空穴的量子阱，当每层材料厚度非常小并且层数很大时电子或空穴的波函数能够耦合形成微带。这种材料结构就称为超晶格。对实际应用来说，超晶格材料完全可以当作一种体材料，它的有效禁带

宽度就是第一个空穴微带顶到第一个电子微带底的能差。

基于不同的能带结构差异，超晶格可以分为三个类型，I 类，II 类，和 III 类。InAs 层的导带底比 GaSb 层的价带顶还要低 140meV，这种特殊的能带排列被称为 II 类超晶格。同时，这样的能带排列可以使得超晶格材料的有效禁带宽度比组成超晶格的两种材料的禁带宽度都要小。

尽管有这么多优势，目前基于 II 类超晶格材料的红外焦平面探测器的研究水平还落后于碲镉汞技术。当前在超晶格焦平面研究方面处于领先地位是美国西北大学量子中心、美国宇航局喷气推进实验室（JPL）、德国的弗朗霍夫固态电子研究所（IAF）等。II 类超晶格探测器理论预期性能的完全实现有赖于超晶格材料结构的设计和优化、高质量材料的生长、以及刻蚀、钝化等器件工艺的优化。

本文研究的目标就是实现 II 类超晶格材料在中波和长波的红外探测，为发展 II 类超晶格红外焦平面技术奠定基础。首先，在基于 K.p 理论的包络函数近似理论的基础上，发展了考虑界面 InSb 层的四层结构模型，通过理论模型计算设计和优化超晶格材料结构以获得高量子效率，高 Auger 寿命的高性能材料。在此基础上从生长温度，快门顺序等角度优化材料生长。通过 X 射线衍射表征材料性能并拟合分析材料结构性质和界面组分信息，同时通过不同衍射面的 Bragg 峰宽研究材料临界厚度，研究外延材料生长晶格性能和位错特性。在此基础上研究了分子束外延的动力学生长模型并加以改进，系统研究了 As 分凝的影响以及分凝与生长条件之间的关系，获得了实际生长中 As 压的分凝系数。在提高材料质量的前提下，设计带势垒的超晶格器件结构，获得器件结构的外延材料，通过完善湿法腐蚀和 SiO₂ 钝化等器件工艺制作单元探测器，测试器件的 I-V 特性，响应光谱以及黑体探测率，并对暗电流密度曲线进行拟合，以获得超晶格材料器件详细的物理关系，反馈材料生长，以获得高性能的 II 类超晶格材料器件。最后，通过 X 射线衍射、光致发光等手段研究了不同热退火工艺对材料质量的影响，并通过器件验证，适合的快速热退火能够有效减少位错密度，降低材料缺陷密度，提高少子寿命，降低器件暗电流，提高器件性能。

第一章 超晶格红外探测器文献综述

1.1 红外探测器

红外探测器是一种辐射能转换器件,主要用于将红外辐射能转换为便于测量的电能、热能等不同形式的能量。根据能量转换方式,红外探测器可分为热探测器和光子探测器两大类。热探测器是基于入射辐射的热效应引起探测器相关物理特性的变化来工作的,而光子探测器是基于入射光子流与探测材料相互作用产生的光电效应来工作,具体表现为自由载流子数目的变化。这样的变化是由入射光子数的变化引起,因此光子探测器的响应正比于吸收的光子数,而热探测器的响应则是正比于所吸收的能量。

1.1.1 光子探测器^[1,2,3,4]

光子探测器是目前用途最为广泛的红外探测器,由于它的工作机理主要由光子与探测器材料直接作用产生光电效应,它的探测率一般比热探测器要高出 1 到 2 个数量级,同时光子探测器的响应时间很短,为微秒或纳秒量级。当入射光子与金属材料中的电子碰撞时,即将能量传递给电子。如果电子获得了足够大的能量就可以使其穿过表面的势垒,从表面逸出。这一效应就是外光电效应或光电子发射效应。但是,外光电效应受到波长的限制,当超过截止波长的光子的能量均小于光电子发射所需要的逸出功的时候,材料就不足以产生能自表面逸出的自由电子,因此光发射探测器的响应只能延伸到近红外的一个小范围。

虽然能量小于逸出功的光子不足以产生表面的发射电子,但是仍然可以产生内光电效应。内光电效应是指光子传递的能量改变了探测器材料的导电状态,而这类的探测器一般都是由半导体材料制备的,光子型探测器按其工作原理有以下几种分类:光电导探测器、光伏探测器以及光发射-Schottky 势垒探测器。

光电导探测器的机理是探测器吸收了入射能量足够大的红外光光子,体内

一些载流子从束缚态转变为自由态，自由载流子浓度增大，进而改变了器件光敏元材料的电导率，这种现象称为光电导效应。可以对光电导探测器加一个恒流源，根据光敏元电压降的变化，检测电导率的变化。

光敏元件的电阻可以表示为：

$$R_d = \frac{l}{\sigma A_d} \quad (1-1-1)$$

其中， l 为长度， A_d 为光敏元面积， σ 为电导率。

光电导探测器的响应率正比于光照后电导率的相对变化，这个相对变化又可以表示为：

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\eta\tau\mu e}{d \cdot \sigma} \quad (1-1-2)$$

其中， η 为量子效率， τ 为自由载流子的寿命， μ 为迁移率， e 为电子电荷量， d 为探测器的厚度。

从式子中可以看出，要提高光电导探测器的响应率就要求探测器有较高的量子效率、较大的载流子迁移率和较长的自由载流子寿命，厚度也应该尽量可能小。寿命取决于载流子的复合过程，一般由材料质量和杂质含量来决定。提高响应率还要求探测器在无光子辐照的时候有相对较低的电导率，即要求器件非光子效应下的载流子数降到最低。对于红外长波的探测器，禁带宽度小，因此在室温下，没有光照也会产生大量的热激发载流子，只能通过制冷在低温下进行工作。

光伏探测器主要利用 p-n 结的光生伏特效应，在 P 型半导体和 N 型半导体的交界处形成 P-N 结。能量大于禁带宽度的红外光子在结区及附近激发电子空穴对，由于电子和空穴的相互扩散运动，在结的边界附近形成一个空间电荷区，电荷区产生的结电场将阻止电子空穴载流子的继续扩散，在这一区域中，能够移动的载流子很少，又被称为耗尽区。

探测器受到辐照后，入射的光子在 P-N 结附近被吸收，产生的电子空穴对在结电场的作用下被分开，空穴向 P 侧迁移，电子向 N 侧迁移。在探测器输出开路的情况下，可以形成正向的光电压，如果输出短路，将形成反向的光电流。光伏探测器在未受到辐照时的 I-V 特性曲线与普通二极管相同。当光伏探测器输出短路时，探测器偏置电压为零，称为零偏状态。如果将探测器加适当的反向偏

压,耗尽区的宽度将增加,因此可以增加信号光子在耗尽层附近被吸收的概率,从而减少了自由载流子从吸收处产生迁移至耗尽层所用的时间,即减少了器件响应的时间常数。因此,反偏的光伏探测器有较好的高频特性。

光伏探测器在理论上能够达到的最大探测率要比光电导型探测器大 40%。另外光伏探测器由于是高阻抗器件,偏置的功耗很小,并且较容易与同样为高阻的 CMOS 读出电路匹配。因此,红外焦平面探测器一般都是使用光伏型。

光伏型器件既可以用于探测,也可用于能量转换,如太阳能电池就是在不加偏压条件下工作的光伏器件,工作点在伏安曲线的第四象限,器件结构更侧重于能量的转换效率。

光发射-Schottky 势垒探测器的原理是金属和半导体接触而形成 Schottky 势垒,红外光子透过 Si 层被 PtSi 吸收,使电子获得能量跃迁至费米能级,留下空穴越过势垒进入 Si 衬底, PtSi 层的电子被收集,完成红外探测。

光子型探测器主要有 HgCdTe 探测器,量子阱红外探测器(QWIP), InAs/GaSb II 类超晶格(SLS)探测器,及量子点(QDIP)探测器等,它们之间各有其优缺点^[5,6,7,8]。

碲镉汞材料无疑是最适合制造红外探测器的天然半导体材料,其量子效率高和截至波长随组分可调一直是其在红外材料领域的最大优势。通过调节组分,碲镉汞材料的禁带宽度可从负禁带连续变化到 1.65 eV,从而可实现对所有红外波段的本征探测。碲镉汞材料具有电子直接跃迁的能带结构,其光电探测器的量子效率可以达到 80%以上。

然而, HgCdTe 材料的位错密度相比于几乎无位错的硅材料和砷化镓材料还是很高的,至少在 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 量级,这主要是因为 HgCdTe 材料中 Te 原子和 Hg 原子的成键合力太小,原子在晶体内的迁移相对容易发生,导致了层错、位错的形成能较小,因此生长过程很容易受到外界影响产生缺陷。同时, Hg 原子活泼的化学性质也造成 HgCdTe 材料中 Hg 的平衡蒸气压非常高,为防止 Hg 损失, HgCdTe 分子束外延因为 Hg 的分压问题不得不采用低温生长,因低温生长造成的原子迁移率低也给外延材料的质量带来一定的影响。

在 III-V 族材料体系中, InGaAs、InSb 以及 GaAs/AlGaAs 量子阱材料都是可以用来制备光子型红外探测器的。其中 InGaAs 探测器在近红外波段占据着优

势地位，其波段可以延伸至 $1.7\ \mu\text{m}$ 以外，在短波有很强的竞争力。

InSb 材料是一种很好的红外探测材料，它的晶格完整性在 HgCdTe 材料之上，尽管在响应波段上存在一定的局限 ($3\text{--}5\ \mu\text{m}$)，而且随着工作温度的升高，性能会明显衰退，该材料依靠出色的晶格完整性和低温下出色的探测性能在特定的波段上拥有自己的一席之地。

GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器的发展也是为了弥补 HgCdTe 材料在成本和规模上的不足，GaAs 体系材料的稳定性和材料器件工艺的可控性远远超过 HgCdTe，器件的规模和均匀性都具有明显的优势。但是量子阱探测器也有其自身的弱点，由于量子阱探测器对垂直入射光没有响应，因此其最致命的弱点是其量子效率很低，要求有更低的工作温度，且对于垂直入射辐射不敏感。

1.1.2 红外光电探测器的发展

在现代化红外探测器出现后的近 50 年内，红外光电探测器的发展经历了三个时代^[9]：

- 1) 诞生于 20 世纪 70 年代后期的第一代红外光电探测系统。主要运用单元红外探测器和线列式的红外探测器，以扫描的方式获取目标信号。第一代红外探测器的探测率低，获取信号的速度慢，整个探测系统是非集成的，应用范围很小。
- 2) 上个世纪 90 年代初期发展了第二代红外探测系统。第二代红外探测系统比第一代的显著改进包括：优良质量的芯片制备，系统具备信号预处理功能和多路传输功能的 Si 读出电路，探测芯片与读出电路直接耦合形成集成的探测系统。第二代红外探测系统以单波段扫描积分型线列器件和单波段中小规模焦平面器件为代表。
- 3) 近十多年开始逐渐发展起来的以大规模红外焦平面为核心的第三代红外探测系统。第三代红外探测器目前仍然在进一步的研究与发展中，其应具备的普遍特征为：大规模多像素、高空间分辨率、高工作帧频、优良的热分辨率、多波段探测等^[10,11,12,13]。

1.2 II 类超晶格材料结构与能带结构的关系

II 类超晶格材料使用了三种相近晶格常数的二元材料：InAs ($a=6.0584$)、GaSb ($a=6.0959$) 和 AlSb (6.1355)，互相之间晶格失配很小，如图 1-2-1 所示。生长的衬底使用 GaSb 材料，因此衬底材料与外延材料之间晶格失配很小，同时有相近的生长窗口。这就使得生长低缺陷和低位错的高质量材料成为可能^[14]。

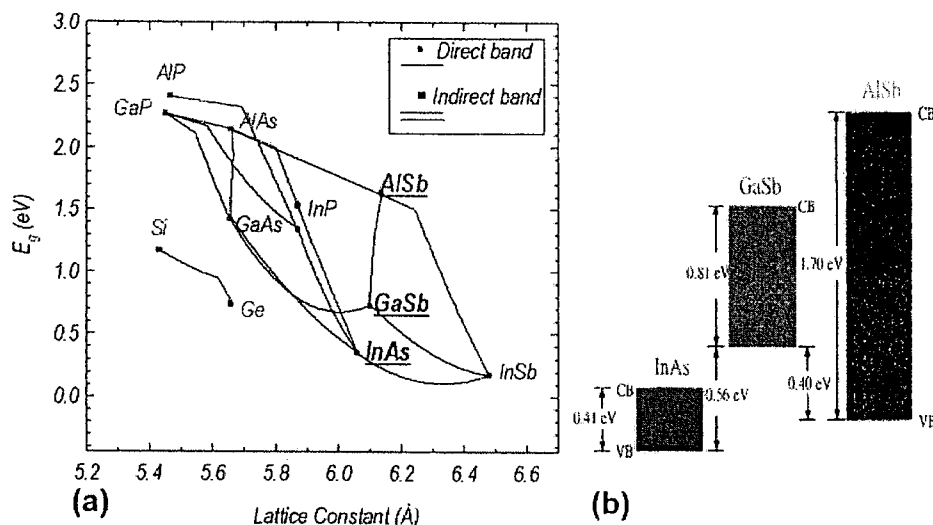


图 1-2-1 (a) 不同二元半导体材料的晶格常数和禁带宽度 (b) InAs、GaSb 和 AlSb 三种材料的能带排列^[14]。

InAs/GaSb II 类超晶格材料的微带形成与禁带宽度示意图如图 1-2-2。由于超晶格材料的短周期特性，相邻 InAs 层中的电子波函数及相邻 GaSb 层中的空穴波函数各自发生耦合，分别形成“电子微带”和“空穴微带”。“电子微带”的能量最小值和空穴微带的能量最大值都在动量空间坐标的 0 点处。因此在 K 空间，超晶格是直接带隙材料，电子微能带的最小值与空穴微能带的最大值之差，即有效微禁带宽度。超晶格材料的禁带宽度将由每层材料的宽度和界面组分决定，并且随着超晶格周期厚度的增加而减小。当超晶格周期厚度为 $150\text{\AA}$ 时，其有效禁带宽度为 0.0 eV ，也就是说超晶格材料此时类似与一个半金属材料^[4]。

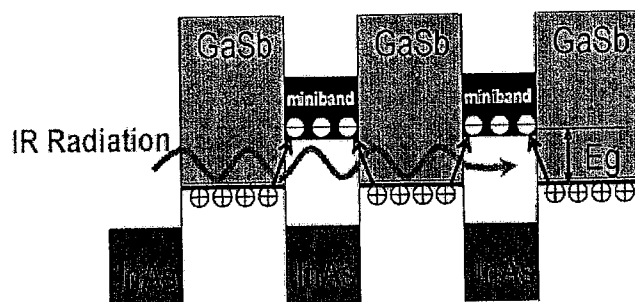


图 1-2-2 超晶格材料能带结构示意图

对于超晶格材料，不同的 InAs 和 GaSb 厚度组合可以实现相同的禁带宽度。比如在适当减小电子的阱宽使电子微带上移的同时改变空穴的阱宽，使得空穴微带有同样大小的上移，这样尽管禁带宽度完全相同，但是超晶格的能带结构却完全不同了。利用超晶格材料能带可调的优势，可以来设计适合不同工作要求的器件，如高温工作的红外探测器^[15,16]。

超晶格材料中的 InAs 层在超晶格的一个单周期中可以看作一个束缚电子的量子阱。由量子力学一维方势阱的解可以知道，处在势阱中粒子的能级是跟它的有效质量和势阱宽度的平方有紧密的关系。当 InAs 层变厚，II 类超晶格导带的能级会越低。长波及甚长波 II 类超晶格材料中 InAs 层会比中短波厚（基本在 10-20 个单层的厚度）。当 InAs 层过厚时，能级会比 GaSb 价带的能级还低，这样电子会直接在阱之间通过 GaSb 的价带隧穿，这样该超晶格就形成一个半金属材料。

同样，GaSb 层对空穴来说可以看作一个势阱，而对电子来说是起隔离作用的势垒。由于空穴的有效质量比电子大很多，阱宽变化对空穴能级的影响相对较弱。当 GaSb 层厚度超过 1.5nm（约 5 个原子单层），空穴的能级就几乎靠近 GaSb 的价带位置，也就是说此时超晶格的空穴微带几乎没有变化。

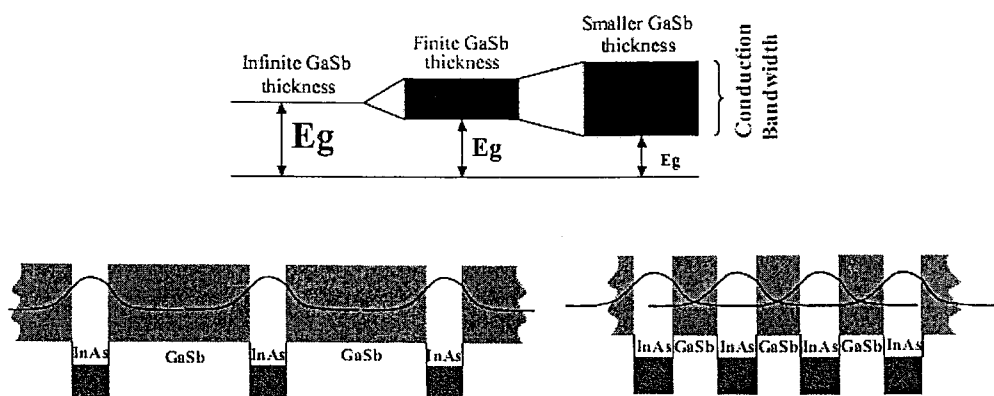


图 1-2-3 超晶格材料中 GaSb 厚度变化对电子微带位置的影响^[14]

但是，GaSb 的厚度还可以通过导带很强烈的影响着超晶格的禁带宽度。如图 1-2-3 所示，超晶格的导带由于阱之间的互相作用使得电子的能级相对扩展，其相互作用的强弱取决于 InAs 势阱之间的距离和势垒高度。当 GaSb 层非常厚的时候，超晶格可以看成是一个没有相互作用的多层量子阱。电子的能级就单方面由 InAs 势阱的宽度决定，而且电子将严格的束缚在势阱内部。当 GaSb 厚度减少时，电子的波函数开始重叠，单个的能级分裂成微能带，微能带的扩展使得最低的导带能级更低，更接近于价带。超晶格单周期中 GaSb 层越薄，电子的微带扩展越厉害，得到的禁带宽度越小。

II 类超晶格能带结构计算的模型和方法因为必须考虑价带中的重空穴、轻空穴和轨道自旋分裂的影响，计算相比量子阱（QW）较为复杂^[17,18,19,20,21]。对于 QW 一般用到的模型有包络函数近似（Envelope function approximation, EFA），单能带有效质量近似（one band effective mass approximation, EMA），计算方法有转移矩阵法（transfer matrix technology, TMT）和投试法（shooting method）、有限差分法（finite difference approximation）等。而对于 II 类超晶格的计算，一般用经验紧束缚的方法（ETBM）和 K.P 方法，考虑不同的因素时，K.P 方法中哈密顿矩阵的具体形式也会不同^[22]。对于 ETBM（Wei 2004）方法，可以计算出 GaSb 层和 InAs 层的厚度与禁带宽度的关系^[23]，如图 1-2-4 所示。

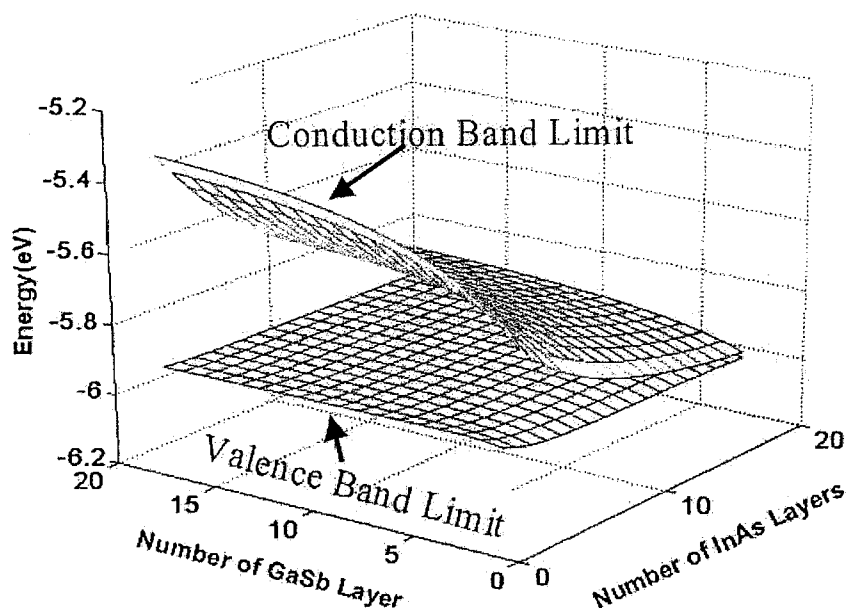


图 1-2-4 紧束缚近似模型计算得到的超晶格能带结构与层厚的关系^[23]

1.3 InAs/GaSb II 类超晶格探测器的优点^[24]

首先, InAs/GaSb 超晶格材料有较大的光学响应和量子效率, 这是由于 InAs/GaSb 超晶格材料对垂直入射光有很强的吸收。这样使得焦平面探测器的积分时间短, 响应速度快。

其次, InAs/GaSb 超晶格材料结构可以通过多层异质结的设计来改变能带结构, 即能带工程。对于相同的截止波长, 可以通过不同的层厚和不同组分(GaInSb)组合形成不同结构超晶格。设计者可以通过不同的设计优化能带结构, 增强吸收系数、载流子有效质量等材料参数。例如可以通过重轻空穴带的较大分离, 降低俄歇复合及相关的暗电流, 提高焦平面工作温度。

同时, InAs/GaSb 超晶格材料的载流子有效质量不直接依赖于截止波长, 且相比于碲镉汞材料有较大的电子有效质量, 尤其在长波和甚长波波段。这就可以有效降低了隧穿电流, 可获得高的探测率。理论计算表明, 在长波 $11\ \mu\text{m}$ 波段, InAs/GaSb 超晶格材料可以达到比 HgCdTe 更高的探测率。

超晶格材料的禁带宽度可以通过不同厚度调节, 使得响应波长从 $2\text{--}20\ \mu\text{m}$ 可调, 可制备中、长波、甚长波器件; 对于双色器件这样的多层异质结够, 双色超

晶格器件全部外延层的厚度不到双色 MCT 器件的三分之一，这给材料生长和器件工艺带来许多优势，具有更好的光谱调节能力和像元均匀性；同时超晶格的截止波长是由层厚来调节的，现代分子束外延技术已经可以在原子单层精度上控制材料生长，十分有利于材料性能的可靠性和均匀性。

InAs/GaSb 超晶格材料基于 III-V 材料生长技术，经过数十年的发展，不管是材料制备还是器件工艺都非常成熟，材料性能优良，器件工艺稳定性高。同时利用 MBE 进行材料的生长，具有很高的设计自由度，掺杂控制容易，焦平面探测器均匀性好。

相比常规量子阱探测器，InAs/GaSb II 类超晶格的优势在于能够吸收正入射，具有更高的量子效率，并且允许短的积分时间（1~2 ms）和高的帧频操作，而常规量子阱探测器积分时间为 5~10 ms。相比于碲镉汞探测器，共同点在于相近的吸收系数，截止波段从短波到超长波连续可调。优越性体现在降低了俄歇复合及漏电流，工作温度高，提高了探测器性能。理论计算表明，在长波波段，由焦耳热限制的探测率 InAs/GaSb II 类超晶格比碲镉汞高。

由此可见，InAs/GaSb II 类超晶格材料技术不仅可以实现高的量子效率和较高的工作温度，又有 III-V 族化合物半导体稳定的性能和成熟的材料器件工艺，有良好的稳定性和均匀性，是新一代红外长波焦平面探测器的优选材料。

1.4 超晶格红外探测器发展历史及发展现状

20世纪70年代，L.Esaki 和 R.Tsu 首先提出了超晶格与量子阱的概念，指出异质结构可以形成周期性的势场，这种结构有可能应用于红外探测。在此基础上，1977年G.A.Sai-Halasz等第一次发现了II类超晶格^[25]。1985年，L.C. West首先在GaAs量子阱的导带中发现了极大的红外偶极跃迁，证实了量子阱可应用于红外探测^[26]。1987年，贝尔实验室的B. F. Levine 等人制造出了第一个量子阱红外探测器，他们用的材料是GaAs/AlAs，其阱中为n型掺杂^[27]。同年Smith和Maihiot提出了InAs/Ga(In)Sb II类应变超晶格红外探测器的设想^[28]，这类超晶格材料形成贯穿整个超晶格材料的导带和价带结构，在光辐照的作用下，价带中的电子跃迁到导带中形成光电流，属于带间跃迁。通过调节II类超晶格的能带结构和带隙，

使截止波长在很宽的光谱范围(2~20 μm)变化, 因此适合制作晶格匹配的双色、双波段红外探测器。与传统的HgCdTe材料相比较。InAs/GaSb II类超晶格具有电子有效质量大、抑制俄歇复合速率及均匀性好等优点, 可以有效降低隧穿电流和工作在较高温度。

II 类超晶格红外探测器近年来在国际上的发展十分迅速。从 90 年代材料生长技术的研究和材料质量的提高到 2000 年左右具有器件质量的外延材料的成功制备, 从单元器件的获得到 21 世纪初陆续出现的焦平面探测器以及各种势垒结构器件和双色、多色探测器的研制, InAs/GaSb 超晶格红外探测器发展势头非常迅猛。目前的文献报道中可以看出, 美国和德国在 II 类超晶格红外焦平面探测器的研究中处于较为领先的地位。美国西北大学量子器件中心 (QCD) 的研究者从上世纪 90 年代中期开始一直致力于这一领域的研究, 并在近几年取得了显著的成就。1997 年报道的探测器在 77 K 下探测率为 $1.3 \times 10^9 \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ (截止波长为 12 微米)^[29]。2003 年该研究中心的 M. Razeghi 等人在国际上首次报道了截止波长为 8 μm 的 256 $\times$ 256 规模 InAs/GaSb II 类超晶格焦平面器件探测器, 第一次实现了演示性成像^[30]。2007 年该中心的 Pierre-Yves Delaunay 等人, 又报道了截止波长 11.3 μm 的 320 $\times$ 256 规模 InAs/GaSb II 类超晶格长波焦平面探测器, 单元器件峰值响应率为 3.22 A/W, 量子效率为 51%。焦平面峰值噪声等效温差 (NETD) = 0.27 K、均值 NETD 0.34 K, 在 81~185 K 分别进行了人头和电烙铁成像, 如图 1-4-1 所示。77K 温度下器件的探测率达到 $2.2 \times 10^{11} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$, 比 97 年提高了两个数量级^[31]。至此他们认为 InAs/GaSb II 类超晶格技术已经开始成为可以与 HgCdTe 和量子阱相竞争的红外探测技术。德国的 Fraunhofer 研究所在 II 类超晶格研究方面也取得了突破性成果。2005 年, 该研究所的 M. Walther 等人和德国的 AIM 公司的 W. Cabanski 等人合作, 研制了 256 $\times$ 256 规模的 InAs/GaSb II 类超晶格焦平面器件。该器件的探测波长范围为 3-5 μm , 量子效率超过 30%^[32]。2007 年, 他们又报道了 288 $\times$ 384 规模的中波单色焦平面器件, 同时他们还研制成功了 288 $\times$ 384 规模的双色 II 类超晶格焦平面器件^[33]。在 II 类超晶格的研究方面, 美国的雷神公司和 JPL 实验室也有相应成果。2007 年, D. R. Rhiger 等人, 与西北大学量子器件研究中心联合报道了工作温度为 78 K, 截止波长为 10.5 μm 的 256 $\times$ 256 InAs/GaSb II 类长波超晶格焦平面器件, 并进行了静态和动态成像^[34]。

近几年, 各种新型器件结构的提出又给 II 类超晶格的发展带来了更大的前景, 通过不同的势垒结构可以明显减小器件暗电流, 尤其是长波红外探测器。如美国西北大学的“M”型结构^[35], 喷气动力实验室的互补势垒红外探测器 (CBIRD) 结构^[36]和新墨西哥大学的双势垒异质结构 (PBIBN)^[37]等。这些新型的结构利用超晶格材料体系能带可调的优势, 人工设计的电子势垒和空穴势垒, 既能够抑制台面器件的纵向漏电, 又能够将耗尽区主要形成在势垒区, 减少长波器件的隧穿电流。2010 年西北大学量子中心报道了基于新型结构材料研制的焦平面器件结果, 他们成功研制了 1024×1024 InAs/GaSb II 类超晶格长波焦平面器件, 其 81 K 温度下有效像元达到 95.4%, 噪声等效温差为 27 mK^[38]。图 1-4-2 给出了 II 类超晶格焦平面器件结构示意图, 采用背入射模式。背入式的设计在 HgCdTe 材料中被证明是很成功的, 红外 (IR) 光子从器件的衬底入射, HgCdTe 材料的 CdZnTe 衬底在红外波长高于 $0.9 \mu\text{m}$ 有很高的透过率^[39,40]。而对于 II 类超晶格材料, GaSb 衬底的禁带宽度为 0.75 eV, 理论上该衬底在波长高于 $1.7 \mu\text{m}$ 波段有很高透过率。但是, 由于 Sb 的体材料对红外自由载流子的吸收很强, 在背入射的 II 类超晶格焦平面器件中减薄衬底以减少衬底的吸收。图 1-4-3 给出了器件 R_0A 值与截止波长的关系以及主要研究机构的不同结果比较。从图中可以看到, 西北大学量子中心近年来给出的结果已经接近甚至好于 HgCdTe 的器件结果, 尤其是新型的 M 型结构器件, 有明显高的 R_0A 值, 揭示了 InAs/GaSb II 类超晶格材料的广阔前景。

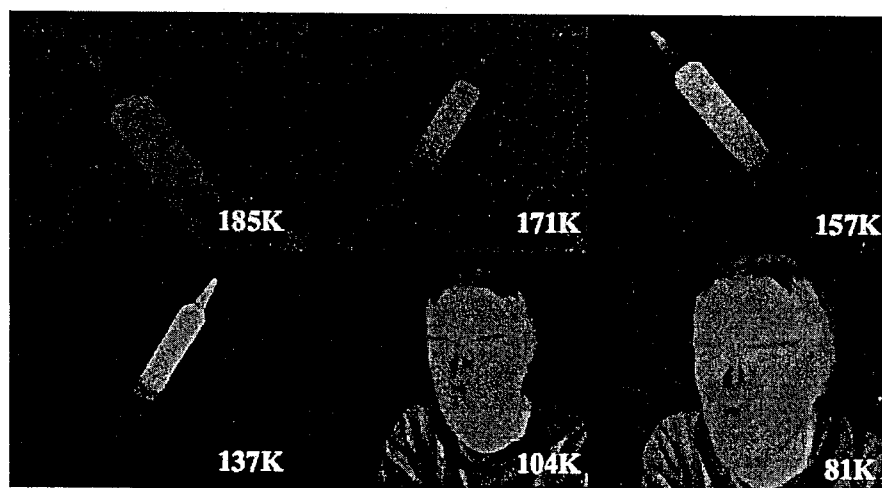


图 1-4-1 西北大学量子中心 2007 年报道的 $11.3 \mu\text{m}$ 320×256 规模 InAs/GaSb II 类超晶格焦平面器件 81~185K 人头和电烙铁成像^[31]

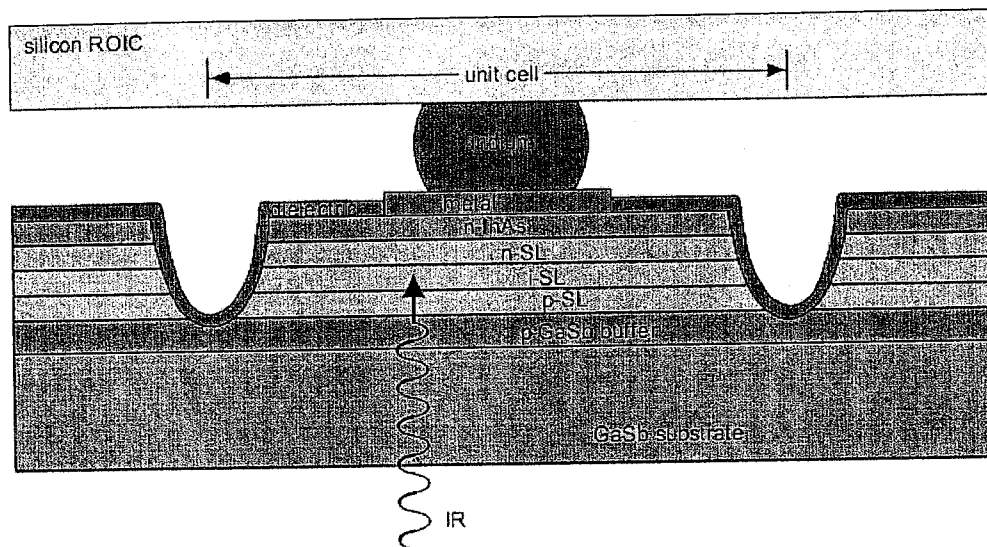
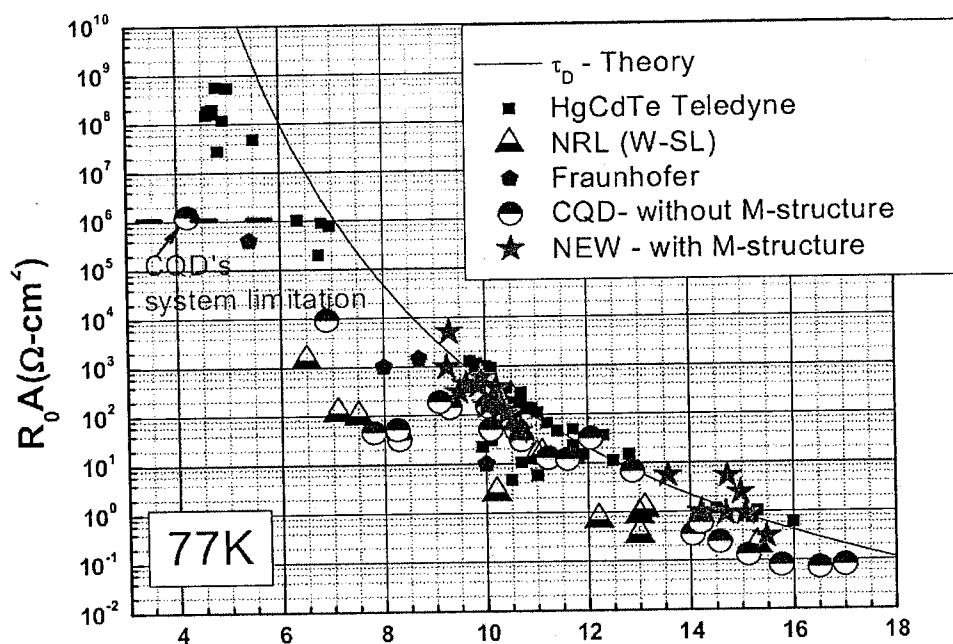


图 1-4-2 II 类超晶格焦平面器件结构示意图

图 1-4-3 国际上主要研究机构报道的超晶格、碲镉汞探测器 R_0A 值结果比较^[30]

II 类超晶格探测器在国内的发展比较晚，国内的文章还没有报道过基于 InAs/GaSb II 类超晶格的焦平面器件。但也有研究人员对这一领域进行了初步的研究。西北工业大学的郭杰等用 MBE 方法在 (001) 晶向的 GaAs 衬底上分别生长了短周期的 II 类超晶格 InAs/GaSb (2 ML/8 ML) 和 InAs/GaSb (8 ML/8 ML)。利用 X 射线衍射 (HRXRD) 方法计算出超晶格周期分别为 $31.2\text{\AA}$ 和 $57.3\text{\AA}$ 。利

用这两种结构,制备了短波和中波的单元光导型红外探测器。77 K 下的截止波长分别为 $2.1\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ ^[41]。中科院北京半导体所的马文全等通过不同界面控制生长了长波甚长波超晶格材料并进行了器件验证,77K 下 50%截止波长分别为 $13.1\ \mu\text{m}$ 和 $14.5\ \mu\text{m}$, RoA 分别达到 $0.143\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.031\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[42]。其它国内的文章基本上都是介绍性的报道了 II 类超晶格探测器的发展情况^[43,44,45]。

第二章 材料生长与表征技术

2.1 分子束外延技术^[46]

分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, 缩写 MBE) 技术是在超真空条件下, 将加热的原子束或分子束以一定速度喷射到加热的衬底表面, 在衬底表面进行吸附, 迁移等相互作用而沉积半导体、金属等薄膜材料的高新外延技术。各种束源的束流强度由它们的蒸汽压决定, 可以通过束源炉的温度精确控制。图 2-1-1 为分子束外延原理示意图。

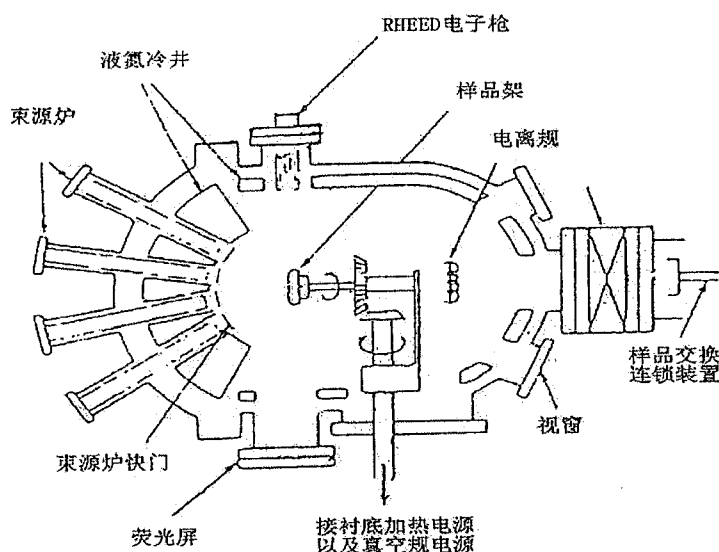


图 2-1-1 分子束外延设备原理示意图

MBE 设备将生长薄膜材料的厚度从微米量级提高到单原子层尺度。分子束外延设备与能带剪裁工程技术相结合, 成功创造了一系列人工异质结材料, 如超晶格材料、量子阱半导体微结构材料等, 产生了诸如分数霍尔效应等一系列物理新现象, 积极推动了半导体低维物理前沿科学的发展, 诞生了新一代高电子迁移率晶体管、超高速微波器件、量子级联激光器等新型光电器件。可以说 MBE 设备的诞生带来了半导体光电领域包括材料、物理、器件上的重大变革。

MBE 系统集成了超高真空科学与技术, 光电子技术, 材料科学与技术,

精密机械，在线控制与在线测试等多种高新技术于一身。MBE 系统的标准几何结构配置包括了样品的进样室，预处理室和生长室三个部分，每个室之间通过闸板阀隔开，并通过预处理室的过度和预除气，保证生长室一直处在一个高清洁度和超高真空度的环境。

主腔体的超高真空可以保证束流原子可以直接到达衬底表面。也就是说束流原子到达衬底表面之前彼此之间不会发生作用，或者说原子的平均自由程大于束源炉到衬底之间的距离。原子的平均自由程由气体分子浓度 n 和分子直径 d 决定：

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} \quad (2-1-1)$$

分子浓度 n 由气体压强 P 和温度 T 决定：

$$n = \frac{P}{K_B T} \quad (2-1-2)$$

其中 K_B 是玻尔兹曼常数。在 MBE 设备中从束源炉口到衬底表面的距离通常在 20 到 30 cm 左右，远远小于平均自由程（当腔体压强为正常生长时的 $P=10^{-10}$ Torr 时，平均自由程 L 为千米量级）。

与常规的气相外延以及液相外延薄膜生长技术相比，分子束外延具有以下优势：一是生长速率高度可控，束源炉温度决定束流大小，也就决定了生长速率。二是高均匀性，可重复性和可控性。三是分子束外延生长温度低，就消除了原子扩散对组份和掺杂浓度分布的影响，而且通过控制束源炉高速快门挡板的开关可以达到突然喷射或终止束流，得到突变界面和陡变的掺杂浓度分布。最后，超高真空和高清洁度的生长环境使得更利于生长出低缺陷，低杂质，高性能的材料。

同时，在 MBE 设备中，由于高真空度，生长条件远没有达到热动力平衡，生长过程主要决定于表面过程动力学。这也是 MBE 生长与其他外延生长的区别之一，例如液相外延的生长条件就是接近于热力学平衡并且通常情况下由衬底表面的扩散机制控制。MBE 的生长过程是将加热的分子束和原子束入射到加热的衬底表面，并与衬底表面进行反应的过程，其步骤包括：1.原子或分子入射并吸附到表面。2.吸附的分子在表面迁移和离解为原子。3.将组成成分的原子结合到衬底表面或外延层的晶格上来并成核形成单晶薄膜。4.最后将没有结合到晶格中的成分热脱附。

超高真空水平生长条件的另一个好处是可以使用功能强大的在线表征监控技术。例如反射式高能电子衍射 (RHEED) 可以用来在生长中研究表面状态；在一个 RHEED 的系统中，一束能量为 5-50keV 的电子以一个掠入射角 θ 的方向入射到衬底表面，通过衍射在接收屏幕上形成衍射条纹。RHEED 有两种不同的表征方式，静态表征与动态表征。

第一种模式下，表面的原子构成可以通过 RHEED 衍射花样获得。因为原子的表面再构是由喷射到衬底的束流，衬底的温度以及外延材料的应变等决定的，从衍射花样上可以反应很多在线生长信息。例如，本文中使用的 GaSb 缓冲层材料的生长温度就是由 GaSb 发生从 1×3 到 2×5 表面再构的温度决定的，约在 460°C 。

动态表征 RHEED 是基于这样的原理，即主要衍射条纹的强度与衬底表面的粗糙度有成比例的相关性。从一个原子级平整的完整表面开始生长，新的原子生长部分覆盖了表面，使得表面粗糙度增加。当表面覆盖度达到 50% 时，表面粗糙度最大，之后随着表面覆盖度的增加而下降，直至一个完整的新的一层原子单层生长完毕。这时的表面粗糙度又再次回到最小。可以观测到 RHEED 的强度在生长中随着这样的周期性发生强弱变化。这就提供了一种在线精确测量生长速率的方式。

在材料生长过程中，一个关键的参数就是衬底的温度，我们采用了红外测温仪对超晶格材料表面温度进行监测，根据红外辐射的原理分析表面温度的变化趋势，可以很好地控制温度。

通常的 MBE 衬底温度的控制都是通过热电偶测得的电信号反馈到控温仪，由控温仪来控制加热丝的电压或电流，达到控温的目的。一般情况，热电偶放在样品头中心位置，热电偶和钼块之间留有一定的空间，保证钼块转动时，碰不到热电偶，由于钼块和热电偶不接触，因此，热电偶测得的温度与钼块的实际温度有一定的偏差。

为了真正获得衬底表面的温度，达到控制表面温度的目的，我们采用非接触式测温方法，即利用红外辐射测温仪来测量衬底温度，其优点是方便、容易操作，特别适用于旋转衬底的生长测温。现在大多数 MBE 系统，在衬底对面的腔体上，都留有一个窗口，用于安装红外辐射测温仪。但是在材料生长过程中，普遍存在

窗口污染、辐射仪可靠性、表面辐射量变化等问题。另外，红外辐射信号与材料类别、结构参数也有十分复杂的相关关系。

在实际生长过程中，衬底温度的变化受到多方面因素的影响。比如：衬底仰角的位置、衬底的大小、衬底的表面状况、钼块的状况、束源炉的温度及衬底的固定方法（有 In 和无 In 方法）等，为了控制好衬底温度的变化，必须要把这些因素考虑进去。

生长温度与超晶格材料的质量有着极其重要的关系，因此有必要实时监控并记录超晶格的生长温度。利用 LabVIEW 软件自编程序可以实时记录红外测温仪所测到的衬底温度。

2.2 InAs/GaSb II 类超晶格的分子束外延生长

本篇论文中所有的 InAs/GaSb 超晶格材料生长都是在法国 RIBER 公司的 Compact21 分子束外延设备上进行的，超晶格材料的 As 源和 Sb 源分别由 As 带阀的裂解炉和 Sb 带阀的裂解炉提供 As_2 和 Sb_2 。In 源和 Ga 源分别是 7N 的高纯金属 In 和 Ga。实验采用 (100) 晶向的 GaSb 衬底，衬底表面的脱氧过程由在线的反射式高能电子衍射 (RHEED) 花样监控，材料外延生长的速率由 RHEED 强度振荡曲线获得，In/As 和 Ga/Sb 的束流比由在线的离子规测量得到，衬底温度由红外测温仪监控。

生长工艺对材料性能有着重要的影响。首先是衬底温度对外延层生长质量的影响。由于 InAs/GaSb 超晶格材料的生长温度窗口很窄，因此合适的生长温度是获得高质量超晶格材料的一大关键。同时，在保证表面质量的同时，由于超晶格内数百个界面的存在，合适的温度有利于产生突变的界面，高质量的界面也是生长高质量超晶格的关键。除此之外，高性能的红外探测器需要器件的本征区有低的自由载流子浓度。材料的本底浓度也跟生长温度有着密切的关系。从我们研究的结果看，衬底温度还与衬底材料的质量有关，不同批次的衬底材料有不同的合适温度。总的来说，衬底温度范围从 380°C 到 450°C 是比较合适的。

其次，高质量超晶格材料的生长还需要合适的界面层结构。由于 InAs/GaSb 之间没有共同原子，因此 InAs 和 GaSb 的界面处会形成两种界面类型，InSb 界

面和 GaAs 界面。由于 InAs 的晶格常数小于 GaSb，短周期的应变超晶格中 InAs 层处于张应变的状态，所以需要引入晶格常数较大的 InSb 界面，用来平衡超晶格材料的张应变，进行应变补偿，提高外延材料质量。

以 400°C 生长 InAs/GaSb 超晶格材料为例简单介绍整个 MBE 生长过程：首先将 GaSb 衬底生长面朝下放置在加工好的钼块中间，然后在其上放置氮化硼片和钼环，以保证在生长过程中整个 GaSb 衬底受热均匀。将上述准备好的衬底装入进样室，并在 120°C 的红外烘烤温度下除气 8-12 小时，以除去衬底和钼块上的水汽以及部分吸附的碳、氢、氧等杂质。第一步除气完成后，通过传送杆将衬底传至缓冲室，随后在缓冲室继续对 GaSb 衬底在 300°C 温度下除气半小时，进一步解吸附 GaSb 衬底上的杂质。此环节完成后，通过传送杆将衬底传入生长室，生长室的真空度保持在 1×10^{-10} Torr 水平，在这样的真空环境下，可以减少生长室中杂质对生长材料的污染，减少本底浓度，提高材料质量。生长室中，紧靠着 GaSb 衬底背面的是加热装置，可以通过不同的功率在不同的升温速率下将衬底温度升高到需要的材料生长温度。在生长材料之前需要对衬底材料进行脱氧，一般将衬底温度升高到 530°C 左右会观测到点状的 RHEED 图像，表面衬底上的氧化物开始解吸附，继续升高衬底脱氧温度至约 560°C 左右，看到点状的 RHEED 图像变为 1×3 的线状条纹，保持 3-5 分钟，随着时间的推移，线状条纹更加锐利清晰，说明表面的氧化物已基本去除。至此，将衬底温度降到 GaSb 缓冲层的生长温度 500°C，到温后运行生长程序，缓冲层生长完成后，再将衬底温度降到超晶格材料的生长温度 400°C 进行超晶格材料的生长。整个材料生长结束后，在有 Sb 氛围的环境下将衬底降温到 200°C 以下，再将材料由生长室传至装载室然后取出。

2.3 高分辨 X 射线衍射^[47,48]

InAs/GaSb II 类超晶格材料的高分辨 X 射线衍射研究是在 Philips X' Pert MRD 四晶衍射仪上进行的。

X 射线衍射的基本原理是 Bragg 衍射公式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-3-1)$$

其中 d 是发生衍射的晶面间距, θ 是 Bragg 角, λ 是入射 X 射线的波长。对一般的立方晶体, 四方晶体, 正交晶体和六方晶体, 晶面间距的计算公式如表所示, 其中的 h, k, l 为晶面 Miller 指数。

表 2-3-1 晶面间距的计算公式

晶系	公式
立方	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
四方	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
正交	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
六方	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

并不是任何晶面都会出现衍射, 只有那些结构因子不为 0 的晶面才会出现衍射。对一般 III-V 族化合物半导体而言, 绝大部分为面心立方点阵, 因此只有 hkl 为全奇或全偶的情况下才会出现衍射斑点。

任何一片衬底或外延材料, 其表面都有一定的方向, 例如我们的 InAs/GaSb II 类超晶格材料就是通过 MBE 生长技术外延到 GaSb 衬底 (0 0 1) 上的。凡是在平行于这个表面的晶面上发生衍射, 就叫做对称衍射; 而在不平行于这个表面的晶面上发生衍射, 就叫做非对称衍射。例如对于 (0 0 1) 面的 GaSb 衬底, (0 0 2) 面、(0 0 4) 面衍射就是对称衍射; (1 1 1) 面、(0 2 4) 面衍射等就是非对称衍射。对于非对称面衍射, 可以有掠入射和掠出射两种几何, 这两种几何有相同的 θ_{Bragg} , 其入射角分别是 ($\theta_{\text{Bragg}} \pm$ 衬底表面与衍射晶面的夹角)。为了区别上述两种几何, 现在一般不再把入射角称为 θ , 而是称为 ω 。不论对于对称衍射还是非对称衍射, 出射光和入射光之间的夹角为 $2\theta_{\text{Bragg}}$, 而入射角 ω 却不一定等于 $2\theta_{\text{Bragg}}$ 的一半。

从 Cu 靶上发出来的 X 射线有一定的波长色散, 并且还有一定的发散角, 这将严重影响 X 射线衍射测试的准确性。为了消除 X 射线的色散和发散, 在 X 射

线到达样品前,先让它经过一个四晶单色器,进行了四次反射。四晶单色器由两个 U 形的 Ge (2 2 0) 晶体构成,如图 2-3-1 所示。它的好处在于,第一个 U 形晶体包含了两次衍射几何,其出射光虽然没有改良波长色散,但其发散角很小。第二个 U 形晶体的放置使得 X 射线又回到了与 X 光光源出射线相同的路线上,它与第一个 U 形晶体的配置几何是波长色散几何。这样通过四晶单色器后的 X 射线就具有了很好的准直性和单色性,其分辨率达到 $12''$ (波长色散 $\Delta\lambda/\lambda=2\times 10^{-5}$, 发散角 $5.32''$)。

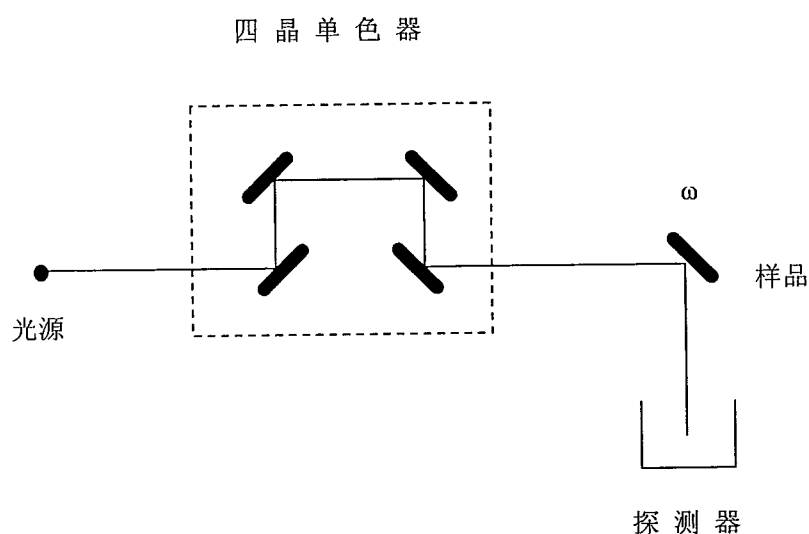


图 2-3-1 X 射线四晶衍射几何

常规的测试主要采用 X 射线衍射仪的摇摆曲线功能,因此有必要先介绍 ω 扫描、 $\omega/2\theta$ 扫描、摇摆曲线之间的差别。

考虑如图的衍射几何:(1)当样品转动而探测器不动时,称为 ω 扫描;(2)当样品以固定角速度转动而探测器以 2 倍该角速度运动时,称为 $\omega/2\theta$ 扫描。如图 2-3-2 所示,通过 Ewald 球的概念可以清楚的区别这两种扫描。

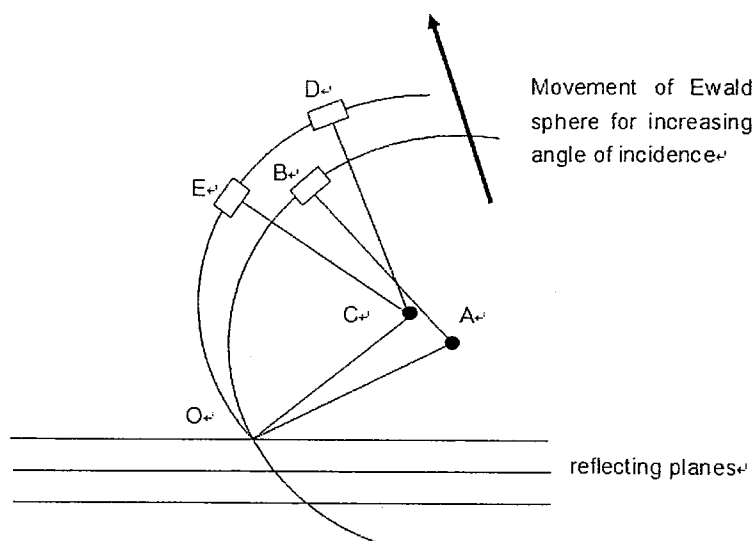


图 2-3-2 样品转动时 Ewald 球的移动

在进行 ω 扫描时，在一段很小的时间 Δt 内，图中样品由 A 位置转到了 C 位置，转过角度为 $\angle AOC$ 。由于 ω 扫描时探测器是保持不动的，出射光线与入射光线之间的夹角是不变的，因此在倒易空间中探测器的位置由 B 位置变到了 E 位置， $\angle ECO = \angle BAO$ 。在很小的范围内，可以认为 BE 是平行于衍射面的，也就是说 ω 扫描反映的是样品中平行于反射面的晶格质量和特性。

同样我们考察 $\omega/2\theta$ 扫描。当样品转到 C 位置时，由于此时探测器以 2 倍于样品转动角度的速度运动，探测器将转到 D 位置，有

$$\angle DCO - \angle BAO = 2\angle AOC。$$

此时 DB 近似垂直于衍射晶面，也就是说 $\omega/2\theta$ 扫描更多反映的是垂直于衍射晶面的晶体质量。

在我们实际的扫描测试中，双晶衍射必须通过外延层与衬底衍射峰之间的位置差异来确定外延层晶格对衬底的失配，从而获得外延层的晶格常数。在实验中，我们采用的是开口探测器做 $\omega/2\theta$ 扫描来作摇摆曲线。

对于单层外延层，外延层与衬底之间的失配度可以直接由 Bragg 公式推导获得：

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta_B \cdot \Delta\theta \quad (2-3-2)$$

对超晶格多量子阱外延层材料， $\omega/2\theta$ 扫描可以获得更多的材料信息，例如，多量子阱的周期厚度可以通过如下 Bragg 公式略作变形得到。周期厚度

$$t = \frac{\lambda \cos(\theta - \phi)}{\Delta\omega \cdot \sin 2\theta} \quad (2-3-3)$$

其中 θ 是 Bragg 角, ϕ 是衬底表面与衍射晶面之间的夹角, λ 是 X 射线波长, $\Delta\omega$ 是两个相邻卫星峰之间的角差距。

对 X 射线衍射曲线的模拟可由 Takagi-Taupin (T-T) 公式得到^[49]。近年来, 基于 X 射线衍射动力学理论的模拟软件已经商业化。本文中所利用到的拟合软件是衍射仪自带的 Philips 公司的 Eptaxy 软件。

X 射线三轴二维 mapping 技术是在双晶衍射的基础上, 在样品和探测器之间增加了一个具有独自转轴并能与探测器仪器转动的第三晶体作为分析器。加入这个分析晶体之后, 又称为三轴衍射, 当单色器、样品和分析晶体都放置在各自衍射面的布拉格衍射位置, 假定样品也是完美晶体, 则进行 ω 扫描时, 当样品转动后, 将偏离其布拉格衍射位置, 探测器接收到的强度将迅速下降; 如果样品中存在镶嵌结构等取向缺陷时, 当样品转动后, 可能满足取向偏离的另外一个区域的布拉格衍射, 从而在样品转动的过程中, 不同取向的晶格先后满足其衍射条件, 使缺陷峰宽化。当进行 $\omega/2\theta$ 扫描时, 探测器接收不到样品不同取向的衍射信号, 因为对相同的晶面间距, 不同取向的晶格衍射方向相同, 即入射角和衍射角的夹角不变。当分析晶体联动转动后, 原衍射线不再满足分析晶体的布拉格条件, 接收不到原晶面间距的晶格所产生的衍射。因此, 进行 $\omega/2\theta$ 扫描得到的是晶格常数变化的信息。分析晶体的引入使得样品衍射出的 X 射线只有满足分析晶体布拉格反射才能被探测器收集, 从而减小了探测器的接收角, 大大提高了角分辨率。对于每个倒易点附近的每一个 ω 值, 做一次 $\omega/2\theta$ 扫描就能够获得倒易点附近给定角度范围内衍射强度的分布, 即倒易空间二维 mapping 技术。通常这种倒易点二维图在 ω 和 $\omega/2\theta$ 构成的平面内有着特殊的形状, 对应着被测晶体的结构特性参数; 对于一个理想的体晶材料, 没有取向缺陷及晶格常数变化, 其倒易空间二维图将呈现出圆形结构; 当片状样品存在弯曲、倾斜、镶嵌结构等取向缺陷时, 倒易空间二维图将沿 ω 方向展宽, 甚至出现分立的椭圆结构; 当片状样品存在组分梯度或应变引起的晶格常数变化时, 倒易空间二维图将沿着 $\omega/2\theta$ 方向展宽, 若晶格常数相差很大还会出现分立的圆形或椭圆结构; 另外, 若外延层存在侧向晶粒边界时, 分布图将沿平行于样品表面方向展宽^[50]。

第三章 InAs/GaSb 超晶格能带结构设计

认识 II 类超晶格材料性质的第一步是对其能带结构的计算和模拟。目前，用于 II 类超晶格能带计算的理论方法或模型主要有：基于 K.P 方法的包络函数近似（EFA），半经验紧束缚近似（ETBM）和赝势平面波近似等^[51,52,53]。这几种方法中，K.P 微扰法具有物理概念明晰，计算方法简便等优势。本文使用基于 K.P 方法的包络函数近似进行 II 类超晶格材料的能带结构模拟。

标准的包络函数近似模型没有考虑 InSb 界面给超晶格能带结构带来的影响。然而，在实际的材料生长中，由于 InAs 与 GaSb 有 0.6% 的晶格失配，为了生长高质量的材料，必须进行应变补偿，因此 InSb 的界面控制在超晶格材料生长中起着相当重要的作用。界面的存在对能带结构产生的影响有两个方面，一是破坏了波函数的对称性，导致即使在 $K_{\perp} = 0$ 时，重轻空穴带也产生耦合，使得超晶格材料重空穴带上移，材料截止波长红移。Haugan 等人提出通过考虑界面耦合影响的方式优化标准包络函数近似计算，得到更接近实验值的计算结果^[54]。另一个影响在于 InSb 本身的能带结构在超晶格整体中所起到的作用，尤其在长波材料需要较厚的 InSb 界面作为补偿的时候，InSb 本身能带结构的影响就不可忽略。本章从标准模型入手进行计算能带结构、有效质量以及吸收系数等，并通过四层结构模型进行优化，考虑 InSb 界面第二个影响，获得更为准确的计算结果。

3.1 Kane 的 K.p 模型^[55]

模型主要考虑的都是具有闪锌矿结构的晶体。这类晶体是由两个面心立方晶格套构而成，一个原胞包含两个不同的原子。我们感兴趣的是求出材料布里渊区中心（ Γ 点）附近的色散关系。而对这样的直接带隙化合物半导体，Kane 的 K.p 模型考虑了导带、重空穴带、轻空穴带以及自旋分裂带这四个带，每个带由于具有向上和向下两种自旋，又都是二重简并的。

这种模型下, 晶体布里渊区中心附近 $k=0$ 处的哈密顿量为:

$$H = H_0 + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \sigma \cdot \nabla V \times \vec{p} \quad (3-1-1)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \quad (3-1-2)$$

式中 m_0 是电子质量, σ 是电子自旋, (3-1-1) 中的第二项是自旋轨道带的耦合项, 由于涉及键与键之间的矩阵元权重重大, 因而这一项的值很大。

解为 Bloch 函数的原始薛定谔方程为:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} [\nabla V \times \vec{p}] \cdot \sigma \right\} \psi_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (3-1-3)$$

考虑到 $V(r)$ 和它的 Bloch 波都具有原胞周期性, 因此对原胞的周期函数 $u_{nk}(r)$ 有:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} [\nabla V \times \vec{p}] \cdot \sigma + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \nabla V \times \vec{k} \cdot \sigma \right\} u_{nk}(\vec{r}) = E' u_{nk}(\vec{r}) \quad (3-1-4)$$

$$E' = E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (3-1-5)$$

由于自旋轨道的耦合发生在远离周期势中心的区域, 而此区域中的晶格动量 $\hbar k$ 远小于原子动力 p , 因此上式中的最后一项可以忽略不计。这样, 原胞周期势中的哈密顿量为:

$$H = H_0 + \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \sigma \cdot \nabla V \times \vec{p} \quad (3-1-6)$$

本征函数 $u_{nk}(r)$ 可以展开为带边本征函数的线性组合

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_{n'} a_n u_{n'0}(\vec{r}) \quad (3-1-7)$$

其中带边函数在 8 带模型中为:

导带两个: $|S \uparrow\rangle$, $|S \downarrow\rangle$, 其本征能量为 E_s ;

价带六个: $|X \uparrow\rangle$, $|X \downarrow\rangle$, $|Y \uparrow\rangle$, $|Y \downarrow\rangle$, $|Z \uparrow\rangle$, $|Z \downarrow\rangle$, 其本征能量为 E_p 。

一般为了方便起见, 往往选取一阶球谐函数作价带的基矢, 又由于自旋简并, 在计算能量的时候, 只需要取以下两组基矢中的一组即可。

$$|iS \downarrow\rangle, \left| \frac{X-iY}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle, |Z \downarrow\rangle, \left| -\frac{X+iY}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle;$$

或者

$$|iS \uparrow\rangle, \left| \frac{X-iY}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle, |Z \uparrow\rangle, \left| -\frac{X+iY}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle。$$

因此导带、空穴带、自旋耦合分裂带的本征波函数如下

u_i	$ j, m_j\rangle$	Ψ_{jm}	E (K=0)
u_1	$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$ iS \uparrow\rangle$	0
u_3	$\left \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} Z \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} (X+iY) \downarrow\rangle$	$-\varepsilon_0$
u_5	$\left \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (X-iY) \downarrow\rangle$	$-\varepsilon_0$
u_7	$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} Z \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} (X+iY) \downarrow\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$
u_2	$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$ iS \downarrow\rangle$	0
u_4	$\left \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} Z \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} (X-iY) \uparrow\rangle$	$-\varepsilon_0$
u_6	$\left \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} (X+iY) \uparrow\rangle$	$-\varepsilon_0$
u_8	$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} Z \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} (X-iY) \uparrow\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$

其中

$$\Delta \equiv i \frac{3\hbar}{4m_0 2c^2} \left\langle X \left| \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \right| X \right\rangle \quad (3-1-8)$$

因此哈密顿量中在函数 u_i 为基矢的子空间中, $k.p$ 矩阵表示为:

	u_1	u_3	u_5	u_7	u_2	u_4	u_6	u_8
u_1	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z$	$P\hbar k_+$	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z$	0	$-\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_-$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_-$
u_3	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z$	$-\varepsilon_0$	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_-$	0	0	0
u_5	$P\hbar k_-$	0	$-\varepsilon_0$	0	0	0	0	0
u_7	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z$	0	0	$-\varepsilon_0 - \Delta$	$\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+$	0	0	0
u_2	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_-$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z$	$P\hbar k_-$	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z$
u_4	$-\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z$	$-\varepsilon_0$	0	0
u_6	0	0	0	0	$P\hbar k_+$	0	$-\varepsilon_0$	0
u_8	$-\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+$	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z$	0	0	$-\varepsilon_0 - \Delta$

其中

$$P \equiv -i \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_z | Z \rangle \quad (3-1-9)$$

3.2 超晶格能带结构的包络函数近似

包络函数近似是 Bastard 于 80 年代初在 $k.p$ 模型基础上提出的计算能带的方法^[22]。考虑一个二元的超晶格 AB 由 A 材料层和 B 材料层交替生长形成的。并且假定两种材料有相同的晶格参数和相同的晶体对称性。每一层材料 A (B) 的厚度为 L_A (L_B)。对于沿着超晶格轴方向平移一个基本超晶格周期 $d=L_A+L_B$ 的任何整数倍时整个能带系统有不变性。因此我们假设电子和空穴的波函数包括两个部分: 由晶格周期性产生的周期部分和由超晶格结构产生的包络函数部分。

假设 $f_l^{(A,B)}(r)$ 为材料 A 和 B 层中的包络函数, 是 Bloch 函数的周期性部分,

l 指的是计算中所涉及的能带的数量。

又, 对在界面 $z = z_0$ 处, $\psi(r)$ 必须是连续的,

$$f_l^{(A,B)}(r_\perp, z_0) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(ik_\perp \cdot r_\perp) \chi_l^{(A,B)}(z), \text{ 这里 } r_\perp \text{ 表示垂直于生长方向, } z \text{ 为生}$$

长方向, $k_\perp = (k_x, k_y)$ 为垂直于生长方向的波矢, $\chi_l^{(A,B)}(z)$ 是 l 带平行于生长方向的包络函数。计算的主要部分就是求这个包络函数。

$\chi_l^{(A,B)}(z)$ 必须满足本征方程:

$$D\chi = E\chi$$

$\chi = (\chi_l, \chi_m, \dots)$ 是一个 $1 \times N$ 的向量对应与 N 个不同的能带, 而 D 是个 $N \times N$ 的矩阵, 其中:

$$D_{l,m} = [E_{l,0}^{(A)} Y_A + E_{l,0}^{(B)} Y_B + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2}] \delta_{l,m} + \frac{\hbar k_\perp}{2m_0} \cdot \langle l | p_\perp | m \rangle - \frac{i\hbar}{2m_0} \cdot \langle l | p_z | m \rangle \frac{\partial}{\partial z}$$

m_0 是电子有效质量, p_z 是沿着 z 方向的动量。

在窄禁带 II 类超晶格材料中, 导带, 重空穴, 轻空穴, 自旋分裂带四带之间互相作用, 因此选择 k.p($N=8$) 的模型,

这个 8×8 的矩阵在 $K_\perp = 0$ 下分解成两个 4×4 的矩阵:

$$\begin{bmatrix} D_+ & 0 \\ 0 & D_- \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{bmatrix}$$

$K_\perp = 0$ 时, $D_+ = D_- = D$, $\chi_+ = \chi_- = \chi$, 本征能量两重简并,

矩阵 D 等于:

$$D = \begin{bmatrix} V_s(z) + \frac{1}{2m_0} p_z F p_z & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \Gamma p_z & \frac{\sqrt{1}}{3} \Gamma p_z \\ 0 & -\varepsilon_A + V_p(z) - \frac{1}{2m_0} p_z (\gamma_1 - 2\gamma_2) p_z & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{3} \Gamma p_z & 0 & -\varepsilon_A + V_p(z) - \frac{1}{2m_0} p_z (\gamma_1 + 2\gamma_2) p_z & \frac{\sqrt{2}}{m_0} p_z \gamma_2 p_z \\ \frac{\sqrt{1}}{3} \Gamma p_z & 0 & \frac{\sqrt{2}}{m_0} p_z \gamma_2 p_z & -\varepsilon_A - \Delta_A + V_s(z) - \frac{1}{2m_0} p_z \gamma_1 p_z \end{bmatrix}$$

其中 F , γ_1 , γ_2 被称为 Luttinger 的高能参数。 γ_1 , γ_2 考虑了通过向远处能带跃迁引起的 P-P 相互作用, F 是同样机理引起的 S-S 耦合项。同时, 将 $\chi(z)$ 写成 Bloch 波的形式, χ 满足周期性条件 $\chi(z+d) = \exp(iqd) \chi(z)$, $-(\pi/d) < q \leq (\pi/d)$; 在两层材料的两个界面, 四个连续性条件, 可以得到:

$$\cos(qd) = \cos(k_A L_A) \cos(k_B L_B) - \frac{1}{2}(\xi + 1/\xi) \sin(k_A L_A) \sin(k_B L_B) \quad (3-2-1)$$

也就是说, E-K 关系需要满足上面的式子有非零解。其中:

$$\xi = \frac{\frac{k_B}{k_A} \left[\frac{2}{\varepsilon + \varepsilon_A - V_p} + \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_A + \Delta_A - V_\delta} \right]}{\left[\frac{2}{\varepsilon + \varepsilon_A} + \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_A + \Delta_A} \right]} \quad (3-2-2)$$

$$\varepsilon(\varepsilon + \varepsilon_A)(\varepsilon + \varepsilon_A + \Delta_A) = \hbar^2 k_A^2 P^2 (\varepsilon + \varepsilon_A + 2\Delta_A / 3) \quad (3-2-3)$$

$$\begin{aligned} & (\varepsilon - V_s)(\varepsilon - V_s + \varepsilon_B)(\varepsilon - V_s + \varepsilon_B + \Delta_B) \\ & = \hbar^2 k_B^2 P^2 (\varepsilon - V_s + \varepsilon_B + 2\Delta_B / 3) \end{aligned} \quad (3-2-4)$$

其中, k_A, k_B 表示每层的波矢, V_s 表示从 A 进入 B 材料时 S 带边 ($l=1, 2$) 能量移动的代数值, 同样, V_p 表示从 A 进入 B 层时, 最高价带 ($l=3, 4, 5, 6$) 能量移动的代数值, V_δ 表示自旋分裂带 ($l=7, 8$) 的相应的量。

3.3 超晶格材料中的应变对能带结构的影响^[56]

整个计算中使用到的超晶格真空能带位置排列还需要考虑到超晶格材料的应变。短周期超晶格由于每层厚度很薄, 在失配仅为 0.6% 时, InAs 层在 GaSb 衬底上保持应变状态。由于 InAs 晶格常数小于 GaSb 晶格常数, 因此 InAs 层为张应变。

对于应变引起的异质结能带排列的变化, 准确的理论计算非常困难, 虽然有很多方法来计算这个排列^[57], 但是这些方法都不适合于我们的模型, 都是需要大量的计算。固体理论给出了一个简单但基本准确的计算应变引起的能带变化的方法^[58], 用到了材料的形变势能。

假设 a_s 是衬底材料的晶格常数, a_e 是外延层材料的晶格常数, 平行于异质结方向的应变为:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_s}{a_e} - 1 \quad (3-3-1)$$

而垂直方向的应变为:

$$\varepsilon_{\perp} = -D\varepsilon_{\parallel} \quad (3-3-2)$$

不同的晶面方向的 D 值是不同的：

$$D^{001} = 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \quad (3-3-3)$$

$$D^{110} = \frac{c_{11} + 3c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \quad (3-3-4)$$

$$D^{111} = 2 \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \quad (3-3-5)$$

其中 c_{11} , c_{12} 和 c_{44} 是外延层材料的弹性系数。

对于 InAs/GaSb 超晶格材料，由于生长在 (0 0 1) 方向上的 GaSb 衬底上，我们主要计算沿着 (0 0 1) 方向上应变导致的重空穴带，轻空穴带，以及自旋分裂带的具体位置变化。

$$E_{HH} = E_{V,av} + a_v(2\varepsilon_{||} + \varepsilon_{\perp}) + \frac{\Delta_0}{3} - \frac{1}{2}\delta E_{001} \quad (3-3-6)$$

$$E_{LH} = E_{V,av} + a_v(2\varepsilon_{||} + \varepsilon_{\perp}) - \frac{\Delta_0}{6} + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2]^{1/2} \quad (3-3-7)$$

$$E_{SO} = E_{V,av} + a_v(2\varepsilon_{||} + \varepsilon_{\perp}) - \frac{\Delta_0}{6} + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2]^{1/2} \quad (3-3-8)$$

其中 $E_{V,av}$ 是平均的价带位置， Δ_0 是自旋分裂带到价带之间的能隙， a_v 是价带的静压形变势， $\delta E_{001} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{||})$ ，其中 b 是剪切形变势。

导带的位置可以由以下公式计算：

$$E_c = E_{V,av} + (a_v + a_c)(2\varepsilon_{||} + \varepsilon_{\perp}) + \frac{\Delta_0}{3} + E_g \quad (3-3-9)$$

其中 a_c 是导带的静压形变势， E_g 是禁带宽度。

按照该理论计算 InAs 和 InSb 材料在 GaSb 衬底上应变后的能带位置如下：

表 3-1-1 各种材料在 GaSb 衬底上应变后的能带位置

能带位置	InAs (应变前)	InAs (应变后)	InSb (应变前)	InSb (应变后)
导带	0 eV	-0.029 eV	0.61 eV	0.982 eV
重空穴带	-0.417 eV	-0.436 eV	0.313 eV	0.592 eV
轻空穴带	-0.417 eV	-0.389 eV	0.313 eV	0.422 eV
自旋分裂带	-0.79 eV	-0.792 eV	-0.516 eV	-0.497 eV

从计算的结果可以看到，材料的应变会导致重轻空穴的分离，对于张应变，

轻空穴带位置高于重空穴带位置，如 InAs；对于压应变，重空穴带位置高于轻空穴带位置，如 InSb。同时，四个能带的位置都发生一定程度的变化，应变程度越高，变化相对越大。

3.4 吸收系数计算

重空穴子带 (HH₁) 到电子第一能级子带 (E₁) 的吸收系数正比于态密度以及 HH₁ 带和 E₁ 带之间的跃迁矩阵元：

$$\alpha_{HH_1 \rightarrow E_1}(\omega) = AE_p |\langle \chi_1^h | \chi_1^e \rangle|^2 \times (m_e M_1 / m_e + M_1) Y(h\omega - E_g - E_1 - HH_1) / 4$$

其中， $A = 4\pi^2 e^2 / ncm_0 \omega \Omega$ ， E_p 、 m_e 、 M_1 、 E_1 和 HH₁ 由色散方程获得， n 是材料折射率， c 是光速， Y 是标准台阶函数^[59]。

对于 II 类超晶格的吸收系数，需要计算空穴与电子波函数的叠加。由于空穴有效质量很大，可以认为空穴的波函数被限制在 GaSb 层从而简化计算。空穴波函数可以写成：

$$\chi_r^h(z) = (2/\sqrt{\lambda}) \sin[k_v(z - L/2)] Y(z - L/2) \quad (3-4-1)$$

$$\chi_l^h(z) = (2/\sqrt{\lambda}) \sin[k_v(z + L/2)] Y(-z - L/2) \quad (3-4-2)$$

其中波函数在 $-\lambda/2 \sim +\lambda/2$ 的长度范围内归一化， λ 是波函数递减到 0 附近的长度，远大于 L ， L 是阱的宽度。 k_v 是 z 方向上的波数。这样我们可以定义波函数的奇函数和偶函数为：

$$\chi_{even}^h(z) = (1/\sqrt{2}) [\chi_r^h(z) + \chi_l^h(z)] \quad (3-4-3)$$

$$\chi_{odd}^h(z) = (1/\sqrt{2}) [\chi_r^h(z) - \chi_l^h(z)] \quad (3-4-4)$$

对于电子 E₁ 的波函数，可以写成：

$$\chi_l^e(z) = A_e \cos(k_e z); \quad |z| \leq L/2 \quad (3-4-5)$$

$$\chi_l^e(z) = B_e \exp[\kappa_e(z - L/2)]; \quad |z| > L/2 \quad (3-4-6)$$

其中 k_e 是阱内电子的波数， κ_e 是阱外的电子波函数， A_e 和 B_e 是归一化后的系数。空穴波函数的奇函数部分跟电子波函数的叠加为 0，偶函数部分叠加的结

果为:

$$\langle \chi_{even}^h | \chi_i^e \rangle = 2\sqrt{2/\lambda} \cdot B_c \cdot k_v / (k_v^2 + \kappa_c^2) \quad (3-4-7)$$

这样, II 类超晶格的吸收系数可以表示为:

$$\alpha_{HH1 \rightarrow E1}(\omega) = \frac{B_c^2}{\kappa_c} \cdot \frac{2e^2 E_p}{ncm_0 \omega \hbar^2} \cdot \frac{m_e M_1}{m_e + M_1} \left[\frac{-x}{1+x^2} + \arctan(x) \right] \quad (3-4-8)$$

$$x^2 = \frac{2m_v}{\hbar^2 \kappa_c^2} (\hbar\omega - Eg + \Delta_v - E1) \quad (3-4-9)$$

其中, Δ_v 是异质结位置价带带阶。对于大的 ω , x 可以认为是无穷大, 这样吸收系数就近似等于

$$\alpha_{HH1 \rightarrow E1}(\omega) = \frac{B_c^2}{\kappa_c} \cdot \frac{2e^2 E_p}{ncm_0 \omega \hbar^2} \cdot \frac{m_e M_1}{m_e + M_1} \quad (3-4-10)$$

这里, 由于空穴有效质量远大于电子有效质量, 对吸收系数的第一项系数进行计算, 通过对波函数的归一化计算,

$$a = \frac{B_c^2}{\kappa_c} = 1 / \left\{ 1 + \frac{\kappa_c}{2 \cos^2(k_c \cdot L/2)} \cdot \left[\frac{1}{k_c} \cdot \sin(k_c \cdot L) + L \right] \right\} \quad (3-4-11)$$

3.5 标准模型的结果分析

从矩阵 D 可以看出, 导带、轻空穴带、自旋分裂带相互耦合, 而重空穴带与这三带之间没有耦合可以独立计算。理论计算通过 Matlab 自编程序获得。计算得到的 InAs (8 ML) / GaSb (8 ML) 材料的 E-K 关系如图 3-5-1。这里以 InAs 导带底为 $E=0$ 的位置, 图中包含了计算得到的 E1 带, 重空穴 HH1 带和轻空穴 LH1 带。可以看到应变超晶格材料的重空穴和轻空穴在带边是分离的。由于短周期波函数的交叠, 电子子带和轻空穴子带都有一定的展宽, 在材料中形成了一个微带。随着 InAs/GaSb 周期厚度的增加, 禁带宽度减小, 当周期厚度到近 150Å 时, 材料显示出半金属的特性 (如图 3-5-2)。

图 3-5-3 是 GaInSb 三元合金中 In 组分对 InAs/GaInSb 超晶格能带结构的影响, 对于同样周期厚度的材料, 当 GaInSb 中 In 组分增加时, 禁带宽度减小, 这就可以使得生长长波超晶格材料时, 可以使用更薄的 InAs 层, 增加波函数的叠

加。这为优化超晶格材料结构提供了一种新的途径。

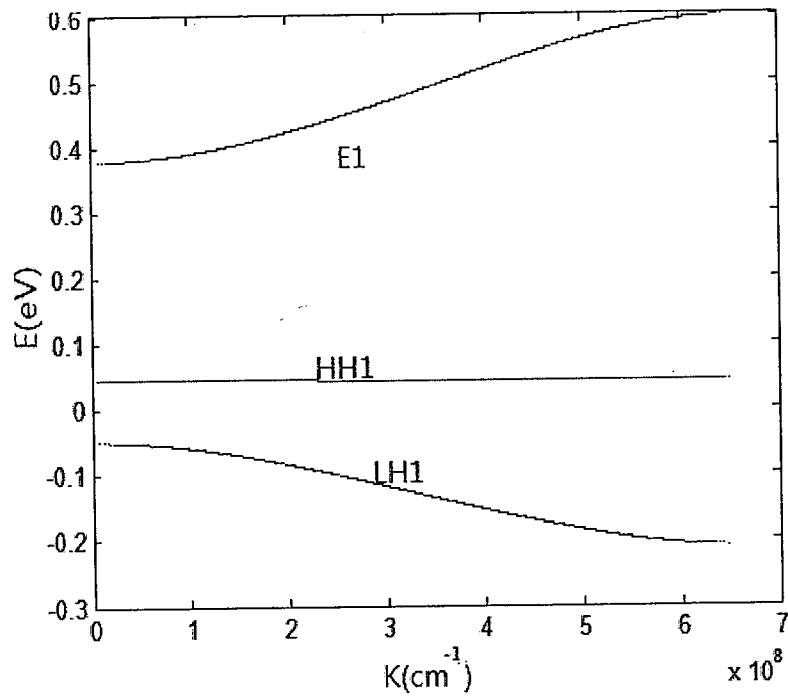


图 3-5-1: InAs(8ML)/GaSb(8ML)超晶格结构的 E-K 关系。

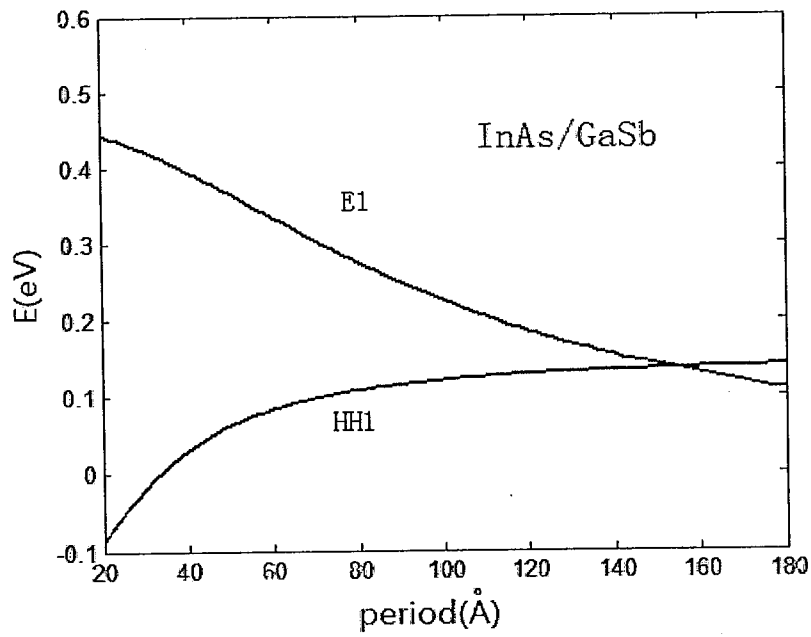


图 3-5-2: 超晶格 E1 带和 HH1 带位置与周期厚度的关系 ($d_{\text{InAs}}=d_{\text{GaSb}}$)。

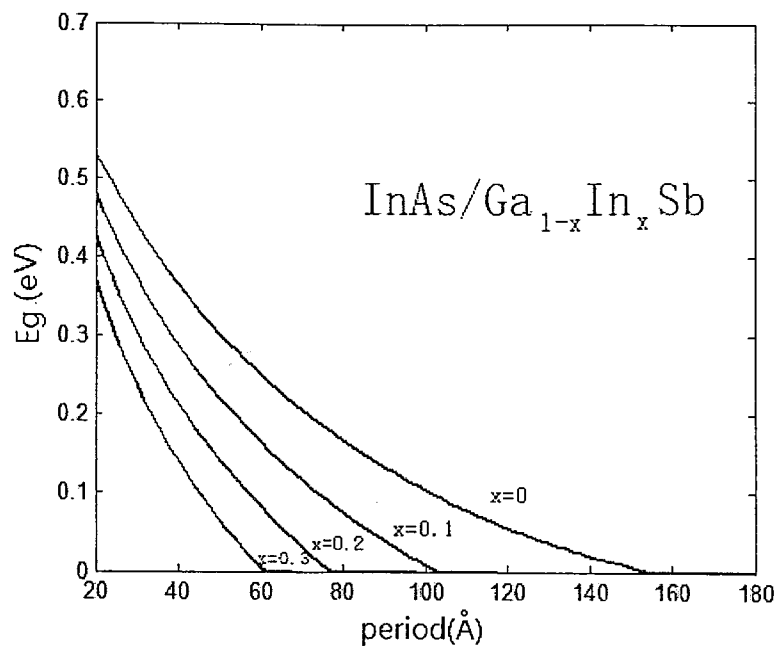


图 3-5-3: InAs/GaInSb 不同 In 组分材料截止波长与周期厚度的关系 ($d_{\text{InAs}}=d_{\text{GaInSb}}$)。

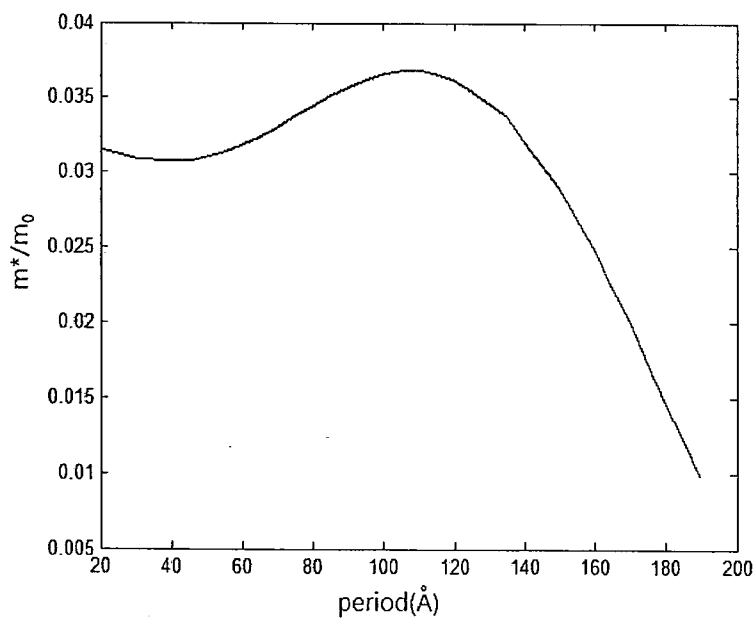


图 3-5-4: 超晶格材料电子有效质量与周期厚度的关系 ($d_{\text{InAs}}=d_{\text{GaSb}}$)。

由计算出的能带结构可以得出电子微带和轻空穴微带对应的电子有效质量。从图 3-5-4 的计算结果中可以知道, InAs/GaSb 的电子有效质量在 $0.03 m_0$ 左右, 而且在周期厚度在 2 nm 到 120 nm 的范围内可以认为是个不变的常数。这就使得超晶格材料在所对应的截止波长在长波波段的时候, 材料有较小的隧穿电流, 降

低探测器噪声，提高器件性能。

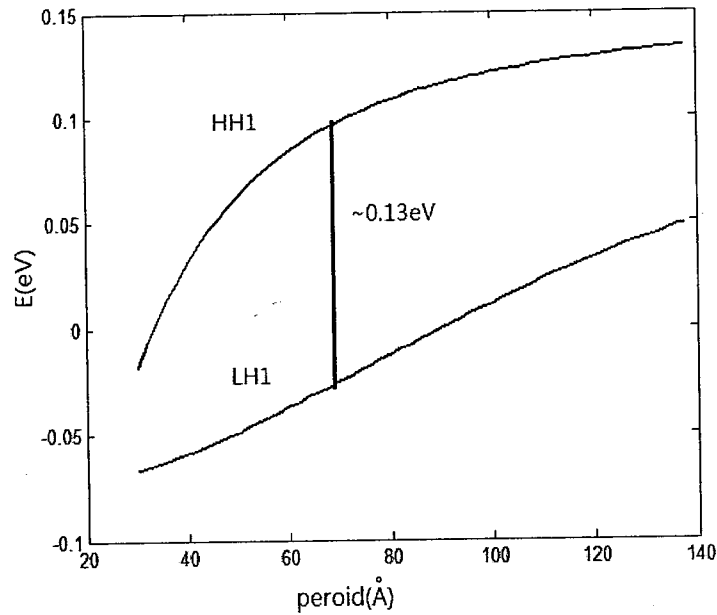


图 3-5-5: InAs/GaSb 超晶格材料重轻空穴带位置与周期厚度的关系 ($d_{\text{InAs}}=d_{\text{GaInSb}}$)。

如图 3-5-5 所示, InAs/GaSb 应变超晶格能带结构中重轻空穴带之间存在一定的分离 (如周期厚度为 7 nm 时重轻空穴的分离为 0.13 eV), II 类超晶格材料这种能带结构特性有助于抑制 Auger 复合, 提高 Auger 寿命。这样的分离尤其在长波材料中意义更为明显, 使得 II 类超晶格材料性能在更长的波段有达到甚至超过 HgCdTe 材料的理论优势。

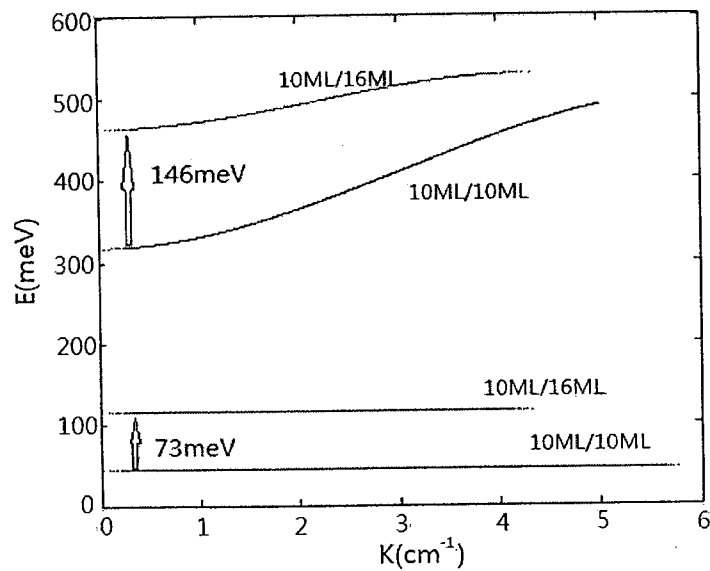


图 3-5-6: InAs(10ML)/GaSb(10ML) 超晶格结构和 InAs(10ML)/GaSb(16ML) 的 E-K 关系。

图 3-5-6 显示 GaSb 层厚度对超晶格能带结构的影响关系。图中的超晶格结构的 InAs 层均为 10 ML，GaSb 层分别 10 ML（结构 A）和 16 ML（结构 B）。可以看到在 k 接近于零处，结构 B 的导带能级和价带能级分别相对于结构 A 上移了 146 meV 和 73 meV，因此，有效禁带宽度增加了 73 meV，这就意味着当 InAs 层厚不变时，GaSb 层厚的减少带来了材料截止波长的红移。但是 GaSb 层厚度的增加也将使得超晶格的吸收边更陡峭，这是因为电子势垒层 GaSb 变厚时，相邻 InAs 势阱中的电子波函数的交叠减小，导致导带的能级展宽减小。

图 3-5-7 为计算出的吸收系数随超晶格结构的变化，可以清楚的得出，随着 InAs 厚度和 GaSb 厚度的增加，吸收系数减少。因此，为了增加超晶格材料的吸收系数，更短周期的超晶格材料在这方面更有它的优势。尤其对于长波材料，InAs 的厚度基本决定了截止波长，因此减少长波超晶格材料中 GaSb 的厚度是增加长波材料吸收系数有效可行的方式。以上的结果可以知道，薄的 GaSb 会增加材料吸收系数，同时会使得材料截止波长的吸收边变得平缓，因此需要应对不同的需求设计合适的超晶格材料结构。

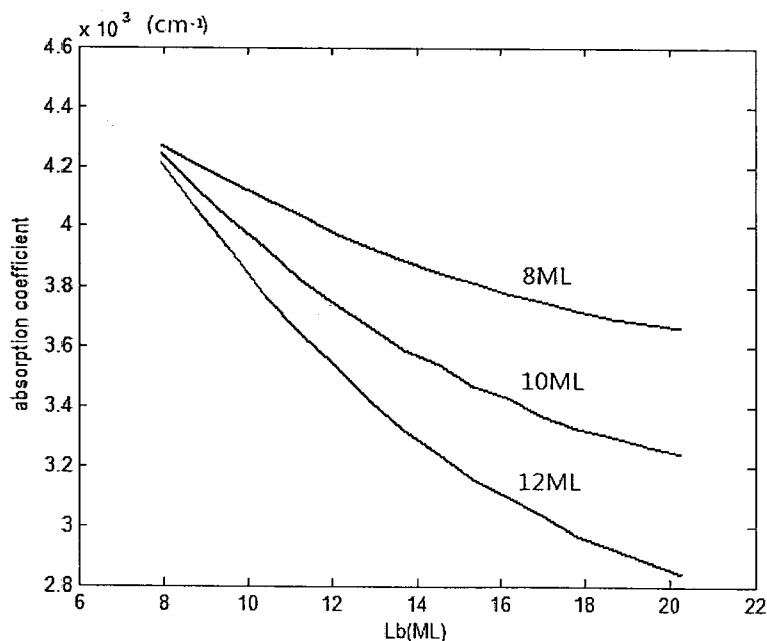


图 3-5-7 计算获得 InAs 厚度分别为 8, 10, 12ML 时超晶格材料吸收系数随 GaSb 厚度变化结果。

3.6 四层结构模型

标准模型通常考虑 InAs 和 GaSb 双层结构而并不考虑界面因素。而我们认为界面带来的影响不仅仅是一个耦合项所产生的能带位置的变化, 界面层材料本身的能带位置也会影响到整个超晶格材料的 E-K 关系。考虑界面结构可以获得比双层模型更为准确的结果, 它的优点在于可以考虑不同界面结构对能带结构的影响。

用 InAs/InAsSb/GaSb/InAsSb 四层结构替代标准模型的 InAs/GaSb 双层结构, 并固定界面层厚度为 0.3 nm (约 1 ML), 通过调节界面 Sb 的组分来变化界面结构的能带位置, 对应不同的应变补偿度。这样在计算中考虑到界面层能带位置对电子波函数以及空穴波函数的影响, 相当于一个周期是四种不同材料的能带排列, 同样可以用包络函数近似理论进行计算求解。

四层模型的计算与标准模型的区别主要在界面连续性方程上的变化, 原本双层模型共两个界面, 每个界面两个连续性方程, 而四层模型下共有 8 个连续性方程需要求解, 相当于解一个 8×8 的行列式。具体的计算依然是通过 Matlab 编程求解。

对中波 8ML/8MLInAs/GaSb 材料的 E-K 关系分别用标准模型和四层结构模型计算, 来比较两种不同模型下计算结果的差别。在应变完全补偿的情况下考虑对称界面, 四层模型为如图 3-6-1 所示。

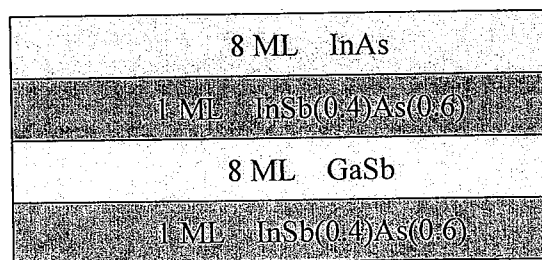


图 3-6-1 考虑了界面 InAsSb 层的四层中波 II 类超晶格结构

表 3-6-1 标准模型与四层结构模型下能带结构计算对比

标准模型	四层结构模型
$E1=0.3820\text{ eV}$	$E1=0.3779\text{ eV}$
$HH1=0.0448\text{ eV}$	$HH1=0.0717\text{ eV}$
$LH1=-0.048\text{ eV}$	$LH1=-0.0299\text{ eV}$
截止波长: $3.68\text{ }\mu\text{m}$	截止波长: $4.12\text{ }\mu\text{m}$

表 3-6-1 是标准模型和四层结构模型下对 8 ML/8 ML InAs/GaSb 材料能带结构计算结果的比较(计算参数以 77 K 为标准), 文献报道的截止波长 77K 下约为 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ ^[60]。因此四层结构模型考虑界面能带结构后计算结果更接近实验。从两种模型计算的比较可以看到, 四层结构模型主要优化了重空穴带位置的计算, 由于界面的存在, 重空穴带位置上移, 导致了跃迁能量的减小和截止波长的红移。也就是说, 两层模型计算的偏差主要还是由重空穴位置的偏差引起的, 导致了标准两层模型的计算获得的截止波长相比实际结果偏小。

图 3-6-2 将标准模型和四层结构模型计算得到的截止波长结果进行对比。针对 GaSb 厚度为 12 ML 的超晶格材料, 分析 InAs 层厚度变化对截止波长的影响。相比之下, 四层结构模型计算的截止波长均相对标准模型红移, 且波长越长红移越明显, 这也是由于波长越长, 同样红移的能量差导致的波长的变化越明显。图中圆圈点为我们实验室实际生长的中长波材料通过荧光光谱测试的截止波长结果。中波结构 9 ML InAs/12 ML GaSb 超晶格材料测得的截止波长为 $4.6\text{ }\mu\text{m}$, 长波结构 14 ML InAs/12 ML GaSb 超晶格材料测得的截止波长为 $8.9\text{ }\mu\text{m}$ 。可以看到, 四层结构模型的结果相比标准模型更接近实测值, 截止波长的偏差小于 5%。

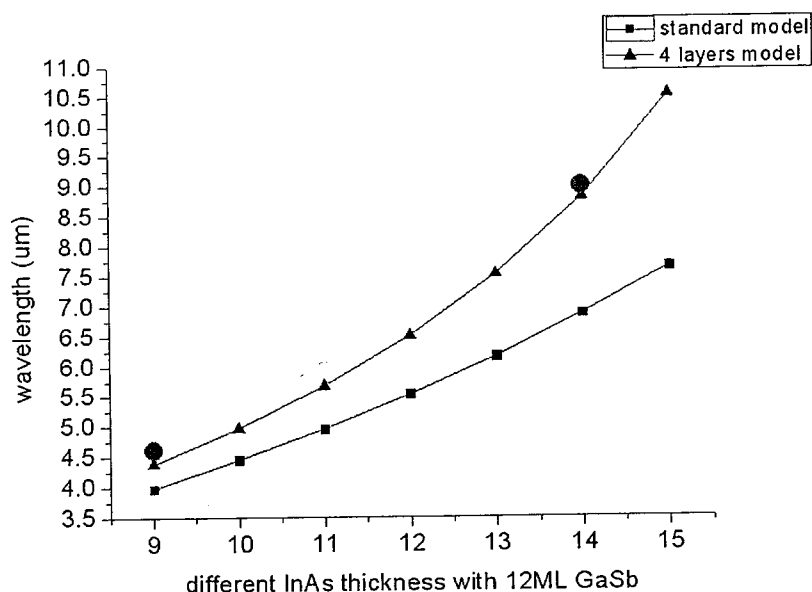


图 3-6-2 分别在标准模型和四层结构模型下超晶格结构与截止波长的关系。在 InAs 为 9 ML 和 14 ML 处的圆圈表示的是实验室实际生长的中长波材料荧光光谱 (PL) 波长位置。

计算结果说明, 截止波长对 InAs 材料的厚度非常敏感, 而且波长越长影响越大。根据上图中计算的结果可以设计截止波长在 10 个微米的超晶格材料结构为: 15 ML(InAs)/12 ML(GaSb)。

对于相同的超晶格材料结构, 在材料生长的过程中, InAs-on-GaSb 界面和 GaSb-on-InAs 界面由于快门开关的顺序会产生不同的界面结构。也就是说, 两个界面处的 InAsSb 结构中的 As 组分并不一定相同。通过计算可以比较不同的组分界面下的能带结构和截止波长。表 3-6-2 和表 3-6-3 是界面层 InAsSb 中 As 和 Sb 组分变化对跃迁能量的影响。计算中保证两个界面中 Sb 组分的总和保持不变, 并且使得超晶格材料处于完全应变补偿的状态。表 3-6-2 为 9 ML InAs/12 ML GaSb 超晶格结构, 表 3-6-3 是 14 ML InAs/12 ML GaSb 超晶格结构。

表 3-6-2 应变补偿 9ML InAs/1ML InSb(y)As(1-y)/12ML GaSb/1ML InSb(x)As(1-x)

X	Y	截止波长
0.95	0.02	4.7282 μm
0.85	0.1	4.6861 μm
0.73	0.2	4.6603 μm
0.54	0.4	4.6248 μm

表 3-6-3 应变补偿 14ML InAs/1ML InSb(y)As(1-y)/12ML GaSb/1.5ML InSb(x)As(1-x)

X	Y	截止波长
0.89	0.17	9.0138 μm
0.67	0.5	8.5290 μm
0.55	0.67	8.4401 μm

计算的结果显示，两个不同界面处 InSb 含量相等时截止波长最小，所有的 InSb 偏向 GaSb-on-InAs 界面处时截止波长最大，对于长波尤为明显。说明界面的不同结构会给超晶格材料的能带结构截止波长带来一定的影响。这也给超晶格能带结构和截止波长的调控带来了一个新的方法。

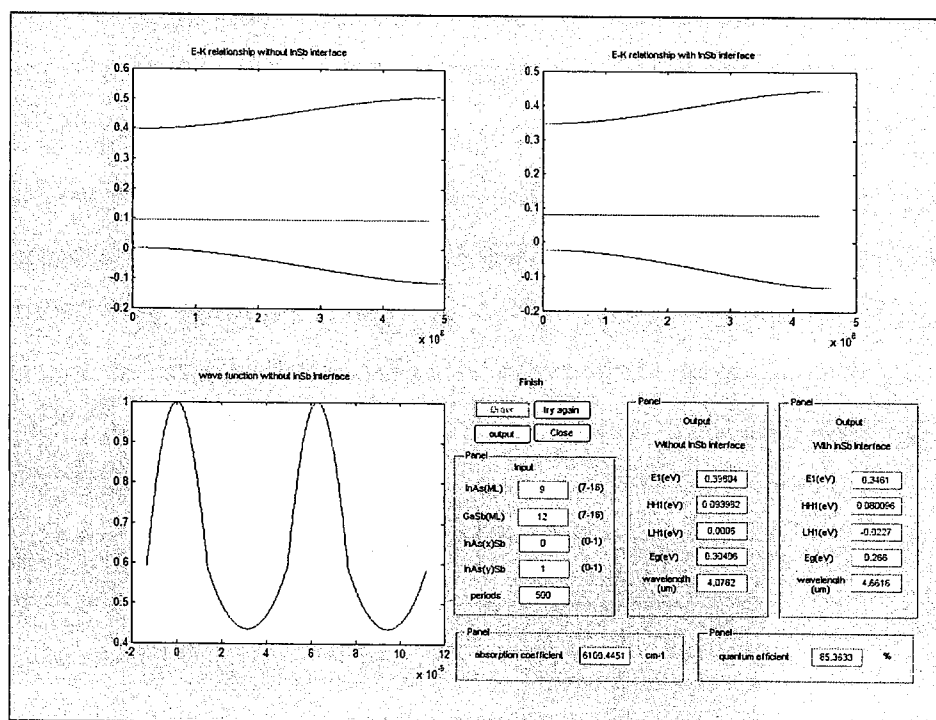


图 3-6-3 超晶格能带模型计算软件的界面

为了方便模型的计算与应用，通过 matlab 编写了界面友好的计算程序，上图是程序的计算界面和以 500 周期的 9 ML InAs/12 ML GaSb 超晶格材料为例计算得到的一系列结果。程序的输入量为 InAs 层厚, GaSb 层厚, 两个界面层 InAsSb 中 As 分别的组分以及吸收区的周期厚度。结果分别给出了标准模型与四层模型计算得到的 E-K 关系, 能带位置, 吸收系数以及量子效率的理论值等。以便于

我们进一步深入了解不同结构下超晶格材料的能带参数，从而设计并优化 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器的器件结构。

3.7 四层模型结构的应用

包络函数理论模型的优点在于可以带入不同的结构进行计算，不仅仅局限在 InAs/GaSb II 类超晶格能带计算，包括带宽禁带 AlSb 势垒的先进探测器结构的设计以及 InAs/InAsSb II 类超晶格结构设计等。

3.7.1 长波器件结构的设计

一般的器件结构使用 PIN 型光伏探测器。对于长波 II 类超晶格探测器，近年来，研究人员采用了各种新型的器件结构，用来抑制 InAs/GaSb 超晶格长波探测器的暗电流，以获得高性能的长波红外探测器，如美国西北大学的 M 型结构，喷气动力实验室的 CBIRD 结构和新墨西哥大学的 PBIBN 结构等。这些新型的结构利用超晶格材料体系能带可调的优势，人工设计器件结构中的电子势垒和空穴势垒，既能够抑制台面器件的纵向漏电，又能够将耗尽区主要形成在势垒区，减少长波器件的隧穿电流。

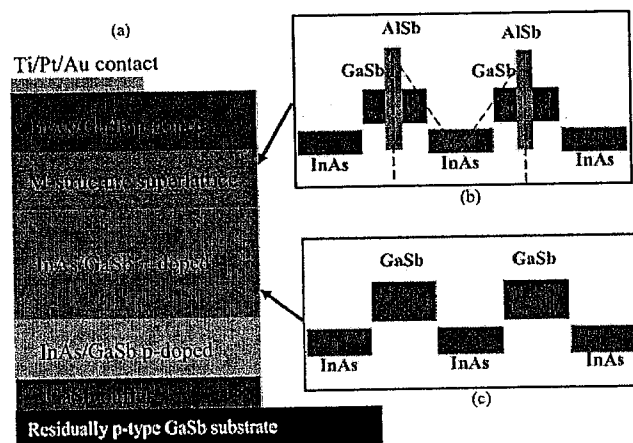
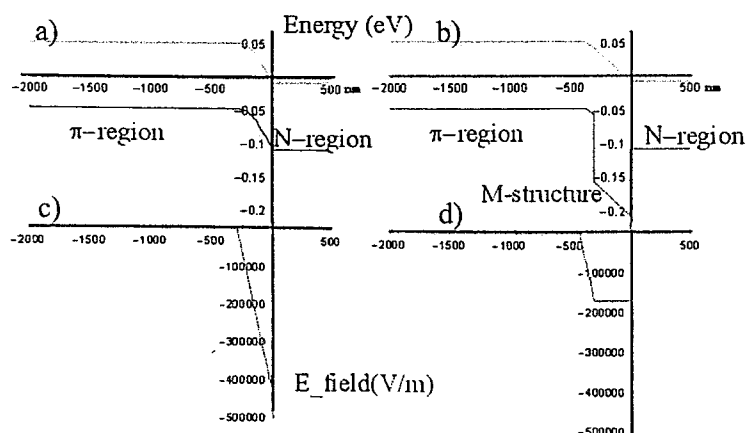


图 3-7-1 p-n-M-n 型器件结构与能带排列^[61]

图 3-7-2 器件能带结构与电场分布^[61]

如图 3-7-1 所示,是西北大学的 p-n-M-n 型器件结构^[61],这个器件中, M 型结构起着相当重要的作用。M 型结构是指 InAs/GaSb II 类超晶格材料中在每个周期的 GaSb 中间插入一层 AlSb, AlSb 有很宽的禁带宽度,可以限制相邻两层 InAs 材料中电子的相互作用,减少隧穿几率,因此增大了电子的有效质量。同时,对空穴带来说, AlSb 层作为一个空穴的势垒将 GaSb 空穴量子阱变成一个双阱,这时有有效的阱宽变小,因此空穴的能级位置的调节变得容易。标准的 InAs/GaSb II 类超晶格材料,空穴能级的位置几乎不随超晶格结构设计的变化而改变,而 M 型结构超晶格材料,通过四层模型的理论计算可以发现,我们可以通过合适的方法设计各层材料的层厚,使得空穴能级的变化超过 150 meV。因此,我们可以设计出 II 类超晶格与 M 型结构组成的异质结构,使得能带的不连续发生在空穴带上,这是单独调节 InAs/GaSb 超晶格结构参数所做不到的。这样的能带不连续可以很容易用来形成空穴势垒,提高器件性能。更为重要的是,这样的 M 型结构的生长条件与 InAs/GaSb 超晶格材料的条件很接近,没有引入更多的应力问题和界面问题,因此材料生长上很容易实现。在器件结构设计中,将该 M 型结构插入 p 区和 n 区之间。西北大学的长波超晶格材料采用常规的单周期 13 ML InAs 和 7 ML GaSb 以形成截止波长在 11 微米左右的吸收区。M 型结构设计采用单周期 18 ML InAs/3 ML GaSb/5 ML AlSb/3 ML GaSb,该结构截止波长约为 6 μm ,从理论计算得到的结果看,真空能级的导带位置与 13 ML InAs/7 ML GaSb 超晶格材料的导带位置几乎一致,相差不超过 10 meV,而两种结构的主要能带差异表现在价带上,约 100 meV。同时, M 型结构的电子有效质量达到 0.118 m_e (m_e

为自由电子质量), 高于 II 类超晶格材料的 $0.03 m_e$ 。这里的计算是基于上一节提高的包络函数近似的四层结构模型, 其结果与西北大学报道的紧束缚近似模型的结论相吻合。对比 p-n-n 器件结构, 内建电场也有着明显的差异。在 p-n-n 结构中, 高电场的耗尽区是在结的 n 部分, 而含有 M 型结构之后最高电场减小, 且耗尽区主要形成在中波的 M 型层中。从电场分布的图中可以看到, 没有 M 型结构的 p-n 结器件电场分布为一个三角高尖峰型, 而插入 M 型后不仅仅是电场强度减少, p 到 n 区之间势垒的宽度也增加了, 有效的减少了扩散和隧穿几率, 形成高的阻抗, 因此 M 型的空穴势垒层能够有效的减少器件暗电流。这里, 由于 M 型结构并不是作为吸收区存在的, 因此我们更关心 M 型层的电学效应而不是它的光学响应。最后, 在设计这样的空穴势垒区结构时, 要尽量使得与吸收区的异质结区域有最小的导带异质结尖峰, 从而保证光电流能够不受到异质结尖峰的阻碍。与空穴的势垒区相同, 电子势垒区有同样的作用和优势, 并且在设计上也有相近的要求。

我们的长波器件结构为了减少器件暗电流, 提高器件性能, 在设计上采用 PBIBN 的双势垒结构。吸收区采用单周期 14 ML InAs 和 12 ML GaSb 的结构, 设计的截止波长约为 10 微米。通过四层模型计算得到的该结构导带和重空穴带的真空能级位置为: $E_{HH}=0.091 \text{ eV}$, $E_C=0.242 \text{ eV}$ 。电子势垒区采用单周期为 9 ML InAs 和 12 ML GaSb 的中波超晶格结构。该结构截止波长约为 $4.8 \mu\text{m}$, 通过四层模型计算得到的该结构导带和重空穴带的真空能级位置为: $E_{HH}=0.085 \text{ eV}$, $E_C=0.346 \text{ eV}$ 。空穴势垒应用 M 型结构, 由于吸收区结构的不同, 需要设计不同的 M 型结构作为合适的空穴势垒, 其中的关键在于空穴势垒层的导带部分的真空能级位置需要与吸收区导带部分的真空能级位置相近, 且不能形成导带势垒影响载流子的输运。对 M 型结构的能带位置计算, 可以沿用四层结构模型, 区别在于将原本作为界面的两层 InAsSb 层在模型中替换为 M 结构中的势垒 AlSb 层。通过计算设计得到的 M 型结构为: 16 ML (InAs)/3 ML (AlSb)/4 ML (GaSb)/3 ML (AlSb), 计算得到的该 M 型结构的导带和重空穴带的真空能级位置为: $E_{HH}=-0.092 \text{ eV}$, $E_C=0.240 \text{ eV}$, 截止波长小于 4 个微米。对于这样三种异质结构的组合, 两侧长波结构分别重掺 Be 和 Si 形成 P 型接触区和 N 型接触区, 中间本征吸收区的两侧分别为电子势垒区和空穴势垒区。电子势垒区轻掺 P 型使费米能级下移与

本征区一致，避免形成空穴势垒；同样空穴势垒区轻掺 N 型来避免形成导带势垒。这样就形成了 PBIBN 的器件结构，能带排列如下图所示。当然，应用模型进行计算只是设计超晶格器件结构的基础，还需要实际的生长与实际的器件制备进行验证，反馈计算，以获得更准确的预测结果，来设计并优化出性能更好的器件。

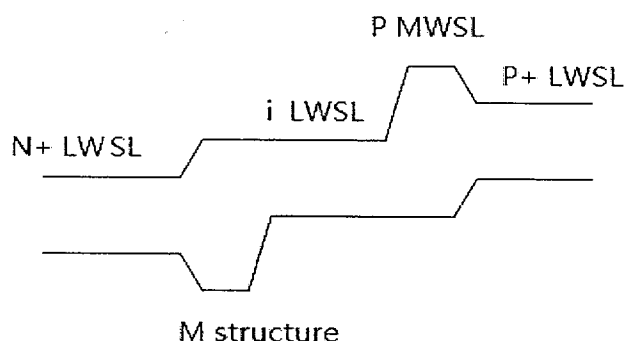


图 3-7-3 PBIBN 器件能带示意图

为了提高长波器件的截止波长和吸收系数，我们还设计了吸收区结构为 15 ML InAs/7 ML GaSb 的长波 PBIBN 的器件结构：

P+	LWSL: 15 ML InAs/7 ML GaSb
B	弱 P 型 MWSL 结构: 7 ML InAs/7 ML GaSb
I	LWSL: 15 ML InAs/7 ML GaSb
B	弱 N 型 M 型结构: 18ML(InAs)/3ML(AlSb)/5ML(GaSb)/3ML(AlSb)
N+	LWSL: 15 ML InAs/7 ML GaSb

实际生长器件结构的时候，考虑到多层异质结构生长的困难，先从标准的 PIN 结构生长，到 PBIN，加上一个电子势垒区，最终将带有 M 型结构空穴势垒的器件结构材料高质量的生长并进行器件验证。本文中后面章节实际提到的器件结果还是基于 PIN 结构和 PBIN 结构的单元器件。

3.7.2 InAs/InAsSb II 类超晶格能带与组分的关系

InAs/GaSb II 类超晶格的迅速发展引起了研究人员对不同结构不同材料组成的多层异质结构的广泛兴趣。目前的超晶格红外材料的最大制约因素在于其低的少子寿命上, 尤其对于长波 InAs/GaSb 超晶格材料, 实测的少子寿命只有 20 ns, 这就导致超晶格材料低的扩散长度和长波器件高的暗电流^[62]。有研究人员发现, InAs/GaSb 超晶格材料中低的少子寿命可能来源于 GaSb 层材料, 因此如果用其他材料取代 GaSb 层, 也许会大大增加超晶格材料的少子寿命, 让 II 类超晶格红外技术有突破性的发展。Steenbergen 等人制备了 InAs/InAs_{0.72}Sb_{0.28} 的 II 类超晶格材料, 截止波长在 8.2 μm, 并测出其少子寿命超过了 400 ns, 给超晶格红外技术带来了巨大的前景^[63]。

通过包络函数模型的理论, 也可以对 InAs/InAsSb II 类超晶格材料的能带结构进行计算和设计。首先, 在 GaSb 衬底上生长 InAs/InAsSb 的短周期超晶格, 必须考虑到外延材料的应变和晶格失配。与 InAs/GaSb 超晶格不同, InAs/InAsSb 超晶格界面处有共同原子, 因此我们使用两层模型进行简单的能带计算。当 InAsSb 层中 Sb 的组分为 x 时, InAsSb 层的晶格常数为

$$a_{\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x} = x \cdot a_{\text{InSb}} + (1-x) \cdot a_{\text{InAs}} \quad (3-7-1)$$

因此如果要保证超晶格材料应变能够被完全补偿, 每个周期中的 InAs 层厚度 L_{InAs} 与 InAsSb 层厚度 L_{InAsSb} 需满足关系:

$$\frac{L_{\text{InAs}}}{L_{\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x}} = \frac{a_{\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x} - a_{\text{GaSb}}}{a_{\text{GaSb}} - a_{\text{InAs}}} \quad (3-7-2)$$

实验证明, InAsSb 的能带位置与组分的关系是非线性的, 利用以下的公式计算 InAsSb 导带, 价带以及自旋分裂带的位置与组分 x 的关系。

$$E_c(\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x) = E_c(\text{InAs}) \cdot (1-x) + E_c(\text{InSb}) \cdot x - x \cdot (1-x) \cdot 0.65$$

$$E_v(\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x) = E_v(\text{InAs}) \cdot (1-x) + E_v(\text{InSb}) \cdot x$$

$$E_{so}(\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x) = E_{so}(\text{InAs}) \cdot (1-x) + E_{so}(\text{InSb}) \cdot x + x \cdot (1-x) \cdot 0.6$$

将 InAs/InAsSb 的材料参数带入到计算程序中, 分别对不同的组分下的 InAs/InAsSb 超晶格材料的截止波长和吸收系数进行计算。

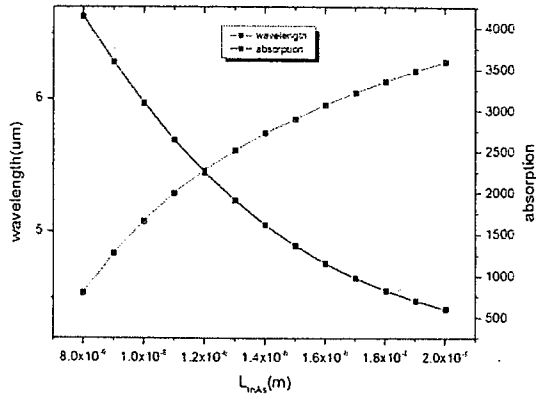


图 3-7-4 InAs/InAsSb 超晶格材料
Sb 组分 0.25 时截止波长和吸收
系数与层厚关系

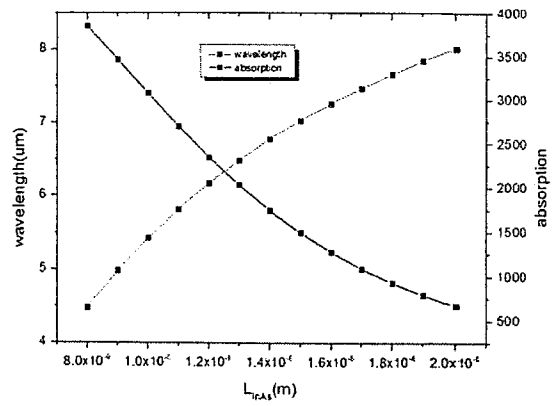


图 3-7-5 InAs/InAsSb 超晶格材料
Sb 组分 0.3 时截止波长和吸收系
数与层厚关系

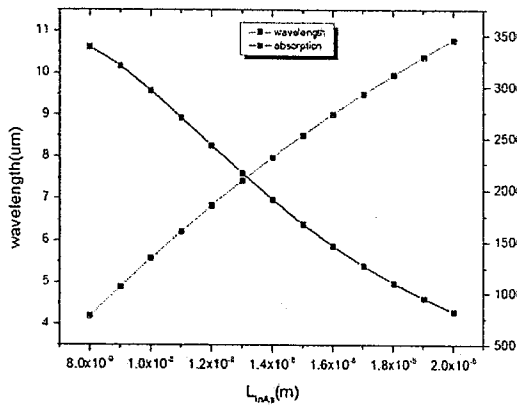


图 3-7-6 InAs/InAsSb 超晶格材料
Sb 组分 0.35 时截止波长和吸收
系数与层厚关系

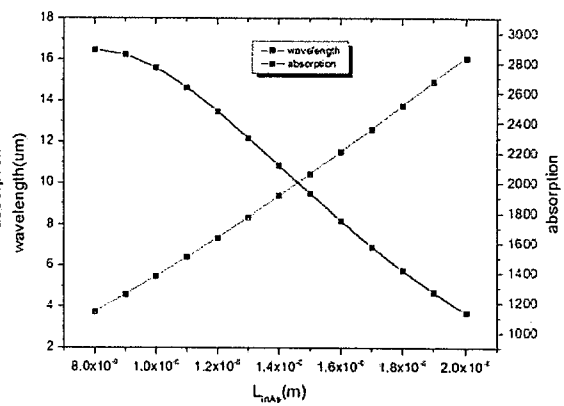


图 3-7-7 InAs/InAsSb 超晶格材料
Sb 组分 0.4 时截止波长和吸收系
数与层厚关系

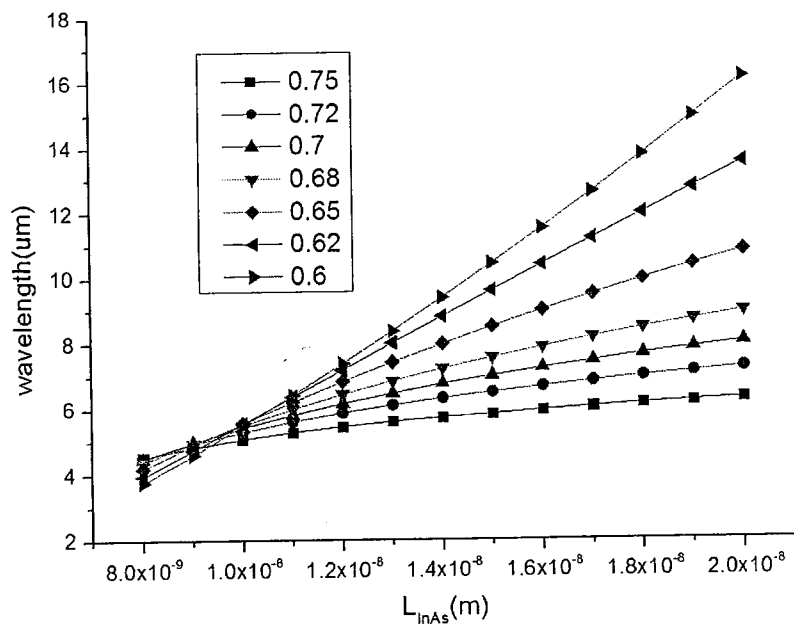


图 3-7-7 不同 As 组分 InAs/InAsSb 超晶格材料截止波长与层厚的关系

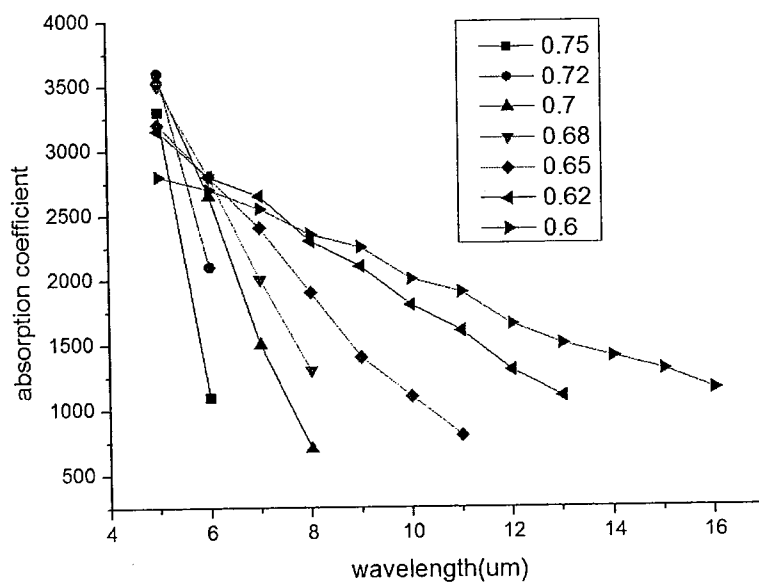


图 3-7-8 不同 As 组分 InAs/InAsSb 超晶格材料吸收系数与截止波长的关系

从计算出的结果可以看到, Sb 的组分增加, 能够获得更长的截止波长并且在长波波段获得高的吸收系数。这时由于 Sb 的组分增加之后, InAsSb 能带的价带位置上移, 对空穴来说, 阱的位置上移导致了空穴带的位置上移, 直接导致了截止波长的红移。如果要设计截止波长为 $12 \mu\text{m}$ 的长波 InAs/InAsSb 超晶格红外探测器, 假设吸收区的厚度可以生长 $5 \mu\text{m}$, 要达到 50% 的量子效率, 吸收系数

至少要在 1500 cm^{-1} 以上。这就需要 InAsSb 材料中 Sb 的组分达到 0.4。然而高的 Sb 的组分将使得 InAsSb 层与衬底 GaSb 层的晶格失配过大，这给材料生长带来一定的困难。

第四章 InAs/GaSb II 类超晶格材料 X 射线衍射研究

本章中使用到衍射仪的两个功能，分别是常规的 X 射线摇摆曲线和倒易空间格点的三轴二维 mapping 技术。

4.1 InAs/GaSb II 类超晶格材料 X 射线摇摆曲线测试

高分辨率 X 射线衍射一直被认为是表征晶体质量的最有效的方法，它具有快速准确且对材料无损等其他方法无法比拟的优点。在高分辨率 X 射线衍射中，摇摆曲线的测试可以快速反映外延材料的晶格质量，因而在材料研究中起着极其重要的作用。尤其对于 InAs/GaSb II 类超晶格材料这种短周期的应变结构，X 射线衍射既可以有效判断晶格质量，又可以通过摇摆曲线衬底峰，外延峰以及各级卫星峰的位置拟合超晶格材料的晶格失配和周期厚度，是快速有效获得材料信息的途径。

在我们实际的扫描测试中，双晶衍射必须通过外延层与衬底衍射峰之间的位置差异来确定外延层晶格与衬底晶格之间的失配，从而获得外延层的晶格常数。为了在记录外延层和衬底的两个衍射峰的同时反映垂直衍射面晶格信息，我们采用开口探测器做 $\omega/2\theta$ 扫描来作摇摆曲线。

如图 4-1-1 所示是一个高质量的中波 InAs/GaSb II 类超晶格材料的 X 射线衍射摇摆曲线图。从图中所示可以看到，外延峰与衬底峰高度吻合，外延超晶格材料的晶格失配很小， $\Delta a/a=1.5 \times 10^{-4}$ ，同时根据上一节中的周期厚度计算公式可以得出超晶格材料的周期厚度为 6.7 nm，该中波结构的设计值为 9 ML InAs/12 ML GaSb，设计的周期厚度为 6.4 nm，这之间相差的 0.3nm 可能来自于界面处的 InSb，这一层 InSb 是用来补偿 InAs 的张应变以获得应变补偿的超晶格材料。图中零级峰的双晶半峰宽为 28.8 弧秒，四级卫星峰的半峰宽也仅 32.4 弧秒，晶体结构完整性好。从材料的原子力显微镜的照片（如图 4-1-2）可以清楚的观察到原子台阶，台阶高度为 0.365 nm，与一个单原子层的厚度基本吻合。测试范围 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 内的平均粗糙度在 1 Å-1.5 Å 之间，说明样品具有原子级平整的表面。

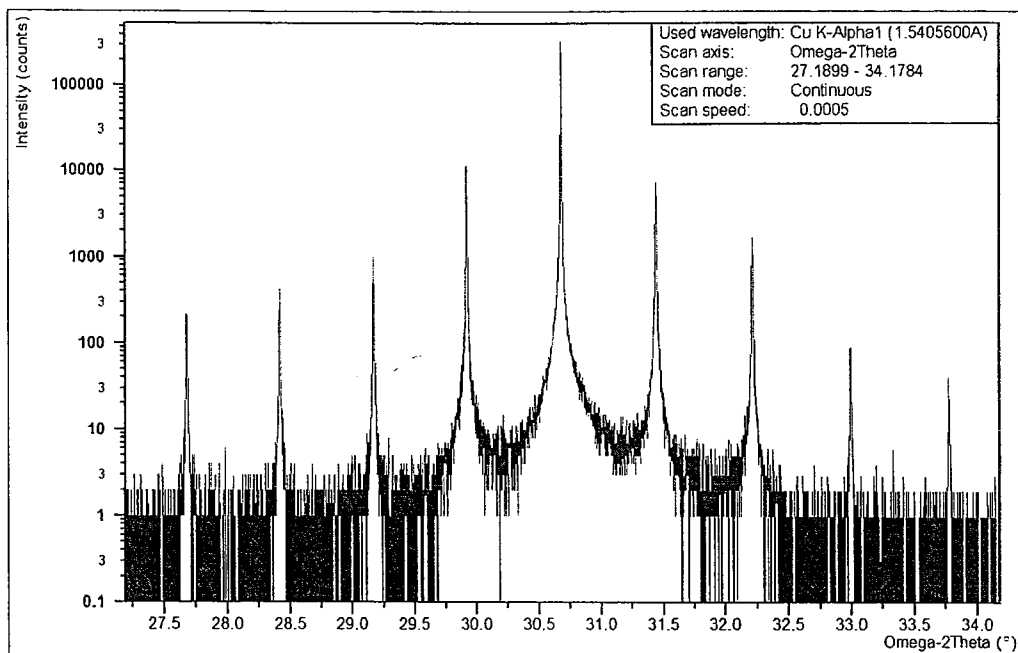
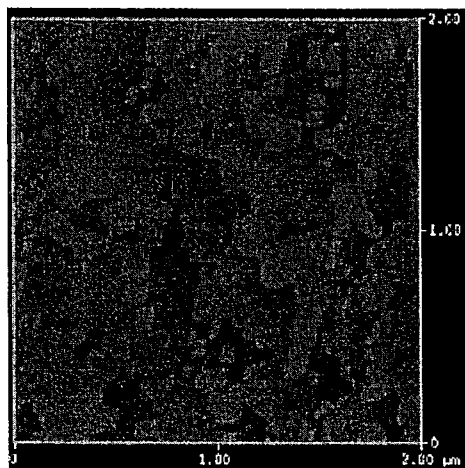


图 4-1-1 中波超晶格材料 X 射线衍射摇摆曲线

图 4-1-2 中波超晶格材料 AFM 测试结果，原子台阶明显，表面粗糙度小于 $1.5\text{\AA}$

通过 X 射线双晶衍射曲线，可以快速获得材料信息，例如材料的周期厚度是否与设计相吻合，材料生长条件如温度束流是否稳定，材料的晶格是否完整等。同时，衍射曲线的测试也经常用来判断和调整束流大小以及材料的生长速度。总而言之，通过 X 射线摇摆曲线衍射手段快速准确的信息反馈是生长出高质量超晶格材料的关键。

4.2 InAs/GaSb II 类超晶格材料倒易空间图测试与应变分析

InAs/GaSb II 类超晶格材料的周期厚度一般为纳米量级，这样的短周期厚度远小于 InAs 材料在 GaSb 衬底上的临界厚度，因此超晶格材料的 InAs 层处于完全张应变的状态，InAs/GaSb II 类超晶格材料又称为应变超晶格。应变超晶格在能带上造成了重轻空穴的分离，有效抑制了俄歇复合，提高载流子的俄歇寿命。这是 II 类超晶格红外探测材料的一大优势。但是，如果不控制超晶格与 GaSb 衬底的总体失配，当外延层达到一定厚度（临界厚度）时，外延材料将整体弛豫，产生大量的失配缺陷或位错，晶格质量下降明显。而超晶格材料的倒易空间测试就可以有效判断外延材料的应变状态^[64]。

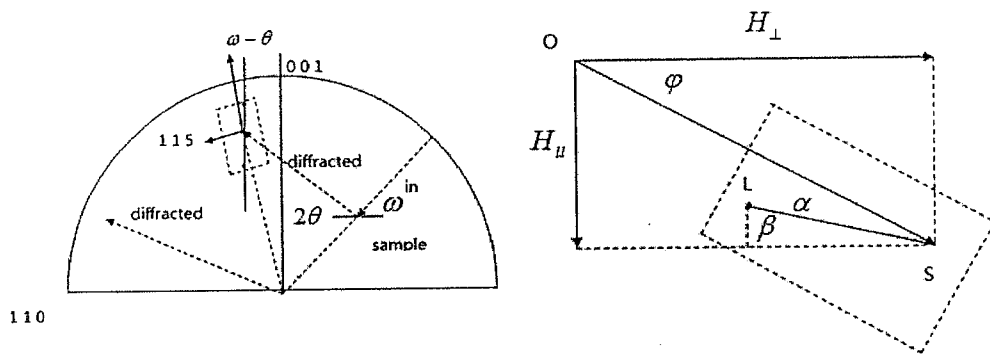


图 4-2-1 倒易空间测试示意图以及 (115) 倒易点附近放大示意图

从倒易空间扫描示意图 4-2-1 上可以看到，在 (115) 晶面附近，如果外延超晶格材料完全应变，外延材料倒易空间点与衬底材料倒易空间点将是平行于 (001) 方向；而如果材料完全弛豫，则连线将是沿着 $\omega/2\theta$ 的方向。将 (115) 晶面附近的倒易空间区域单独拿出来讨论，S 为衬底材料倒易点，L 为外延材料倒易点，若 SL 连线平行于 $H_{\perp}$ ，则外延材料为完全应变，因此这条线也被称为完全应变线；若 L 点落在 OS 连线上，则外延材料为完全弛豫，因此 OS 线也被称为完全弛豫线。如果外延材料没有应变完全，即 L 点落在完全应变线和完全弛豫线之间，那么可以通过倒易空间图中 L 和 S 的具体位置关系计算出外延材料的应变程度。

$$\tan \beta = \tan \varphi \cdot [(1-S)/(1+kS)] \quad (4-2-1)$$

$$k = 2C_{13} / C_{11} \quad (4-2-2)$$

其中, β 是 SL 与完全应变线的夹角, φ 是 OS 与 $H_{\perp}$ 之间的夹角。S 就是外延材料的应变程度。完全应变时 $S=1$, 完全弛豫时 $S=0$ 。

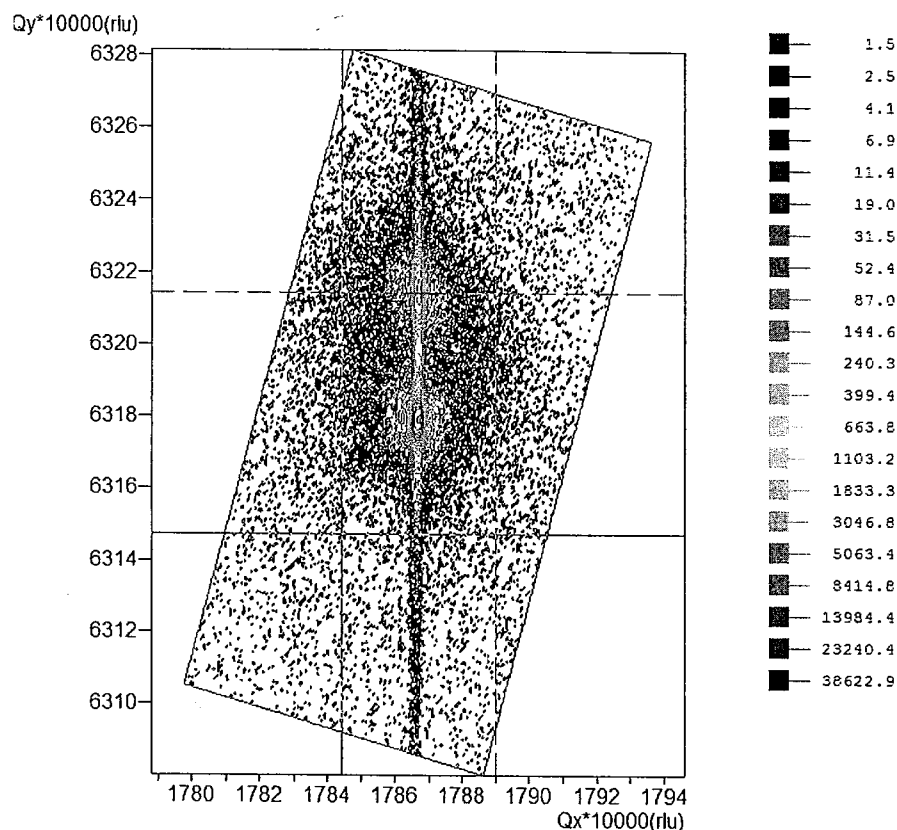


图 4-2-2 M076 超晶格样品倒易空间 mapping 测试结果, 几乎完全应变, 晶格质量良好

高质量的超晶格材料倒易空间图扫描结果为几乎完全应变。如图 4-2-2 所示是对一个长波材料在 (115) 晶面附近的倒易空间扫描结果。上面一个点为外延材料倒易点, 下面一个是衬底材料倒易点, SL 的连线几乎与完全应变线重合, 因此外延材料几乎为完全应变。可以发现该倒易空间图中的点并非完美的圆形, 在垂直方向有一定的展宽。这是由于材料并不是完美晶体, 材料中的缺陷和位错导致在垂直方向有微量的应变弛豫。如果在一定的失配下材料生长过厚就可能会形成高的应变弛豫, 在倒易空间图上可以明显看到晶格应变弛豫。显然, 完全应变的超晶格材料的摇摆曲线也显示出很窄的半峰宽和良好的晶格质量, 明显弛豫

的材料摇摆曲线半峰宽展宽明显，晶格质量很差。

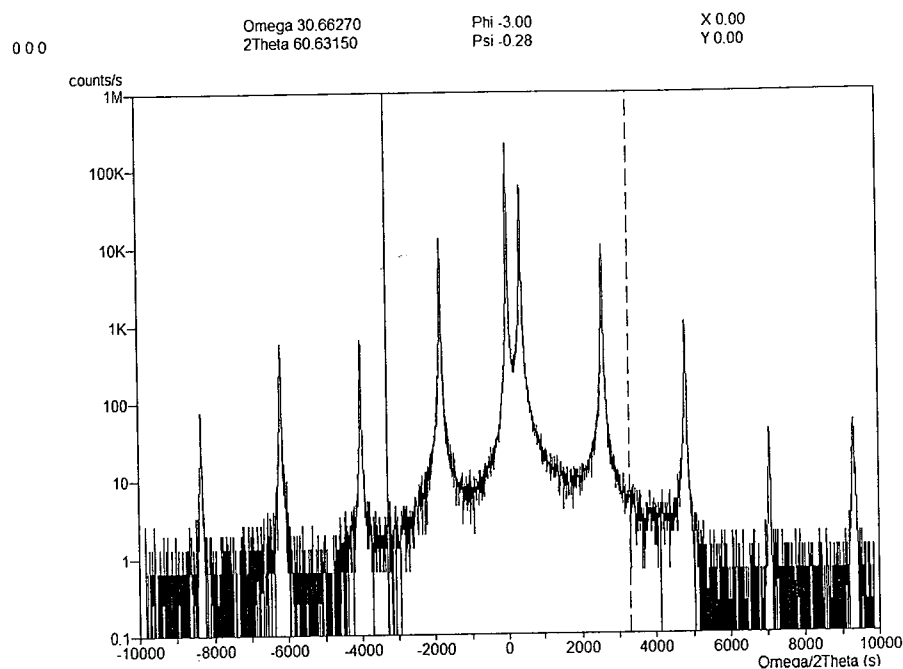


图 4-2-3 M076 样品 X 射线摇摆曲线，1 级卫星峰半峰宽为 40 弧秒，晶格质量良好，与倒易空间测试结果一致。

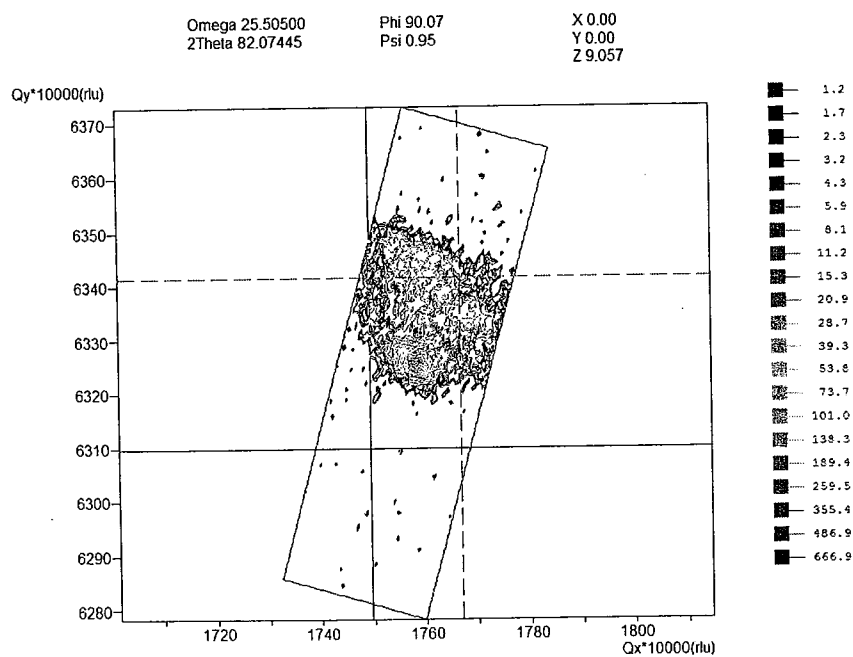


图 4-2-4 M084 样品超晶格样品倒易空间测试结果，几乎完全弛豫，晶格质量较差。

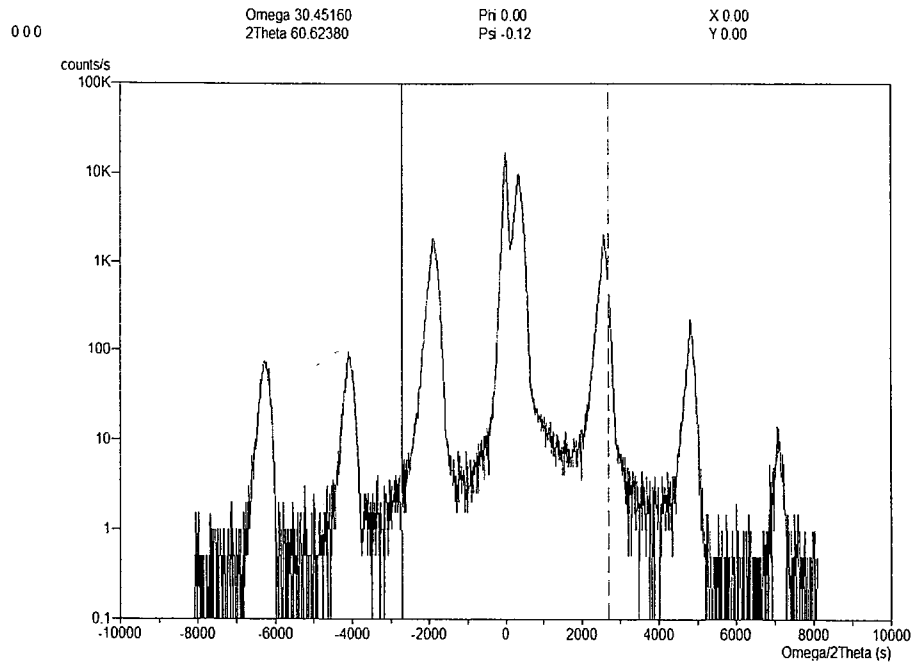


图 4-2-5 M084 样品 X 射线摇摆曲线, 1 级卫星峰半峰宽很宽, 超过 300 弧秒, 晶格质量较差, 与倒易空间测试结果一致。

4.3 InSb 界面与超晶格材料晶格失配

InAs 的晶格常数比 GaSb 小 0.6%, 因此超晶格材料中的 InAs 层为张应变, 这就需要界面处的 InSb 层的压应变来获得应变补偿, 使得材料体内应力最小, 形成低位错密度的高质量超晶格材料。因此在材料结构设计的时候, 要充分考虑 InSb 界面的厚度与晶格失配的关系, 设计合适的 InSb 界面厚度, 使得材料处于应变完全补偿的状态, 此时的外延层晶格失配为 0, 内部应力为 0。

为了计算 InSb 界面需要的厚度, 我们假设两处界面是有相同厚度的 InSb, 因此超晶格的四层结构如下:

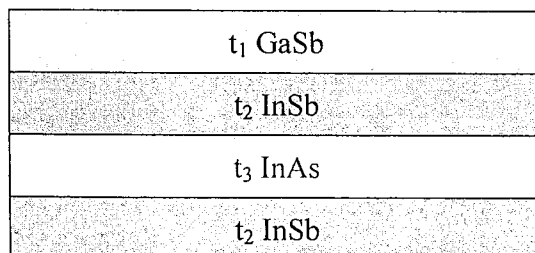


图 4-3-1 超晶格四层模型结构示意图

单周期超晶格的总厚度为

$$T = \sum_{i=1}^4 t_i = t_1 + 2t_2 + t_3 \quad (4-3-1)$$

对于外延的超晶格材料，平均的应变为

$$\varepsilon_{av} = \frac{2\varepsilon_2 t_2 + \varepsilon_3 t_3}{T} \quad (4-3-2)$$

其中， ε_2 为 InSb 层的平均应变， ε_3 为 InAs 层中的平均应变。

如果目标平均应力为 0，那么

$$t_2 = \frac{\varepsilon_3}{2\varepsilon_2} t_3 \quad (4-3-3)$$

相对衬底材料的厚度，外延层厚度很薄，因此外延层完全应变，平均应变等于外延材料与衬底材料的失配。

$$\varepsilon_2 = -0.38 \quad (4-3-4)$$

$$\varepsilon_3 = -0.038 \quad (4-3-5)$$

$$t_2 = \frac{1}{20} t_3 \quad (4-3-6)$$

也就是说，当两层 InSb 界面层的厚度分别为 InAs 层厚度的 1/20 的时候，应变补偿完全，整个外延材料与衬底材料的失配为 0。

然而，在实际的材料生长中，很难一次性保证生长的材料结构与设计完全符合。因此经常会出现有晶格失配的超晶格材料，这就需要通过晶格失配推算出 InSb 层界面的厚度，反馈材料生长，调整界面快门顺序，浸润时间等生长条件，进而获得几乎没有晶格失配的高质量外延材料。其中晶格失配的值可以通过 X 射线摇摆曲线获得。从 X 射线摇摆曲线中可以得到外延峰和衬底峰的位置。

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{layer}} \quad (4-3-7)$$

$$\sin \theta_s = \frac{\lambda}{2d_{sub}} \quad (4-3-8)$$

其中， λ 是入射波长， d_{layer} 是外延层 (0 0 4) 晶面的平均面间距， d_{sub} 是衬底材料 (0 0 4) 晶面的面间距。

由于 d_{layer} 是一个平均效应：

$$d_{layer} = \frac{d_1 t_1 + 2d_2 t_2 + d_3 t_3}{T} = d_{sub} \frac{\sin \theta_s}{\sin \theta} \quad (4-3-9)$$

其中 d_1 是 GaSb (0 0 4) 晶面的面间距, d_2 是 InSb (0 0 4) 晶面的面间距, d_3 是 InAs (0 0 4) 晶面的面间距。

$$\frac{d_2 - d_1}{d_1} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_2 \quad (4-3-10)$$

$$\frac{d_3 - d_1}{d_1} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_3 \quad (4-3-11)$$

其中 C_{11} 、 C_{12} 是 GaSb 材料的弹性系数。

因此, 只要通过 X 射线衍射曲线中外延峰和衬底峰的峰位, 就可以推算出材料结构中 InAs, GaSb, InSb 的层厚关系, 利于进一步调整生长条件, 获得高质量材料。带入 ε_2 、 ε_3 以及 C_{11} 、 C_{12} 的数值, 可以得到:

$$t_3 = \frac{(1.413 - k)(T - t_1) - (k - 1)t_1}{0.4522} \quad (4-3-12)$$

$$\text{其中, } k = \frac{\sin \theta_s}{\sin \theta} \quad (4-3-13)$$

4.4 InAs/GaSb II 类超晶格 X 射线摇摆曲线的拟合

X 射线摇摆曲线可以以无损伤的方法获得材料的大量信息, 尤其对超晶格材料, 我们不仅可以通过拟合摇摆曲线获得外延材料与衬底材料的失配、通过卫星峰的间距获得超晶格材料的周期厚度, 还可以通过拟合摇摆曲线卫星峰的峰强获得超晶格材料的界面结构和组分。基于我们的文献调研目前还没有任何一个研究小组做过类似的工作。本节中的拟合采用 X 射线衍射设备自带的拟合软件 X'Epitaxy。

如图 4-4-1 所示, a 是对一个中波 InAs/GaSb 超晶格材料实际测到的 X 射线衍射摇摆曲线。该样品包含了 100 周期 9 ML InAs/12 ML GaSb, 其截止波长为 5 微米。b、c 是对不同界面结构 B、C 拟合出的 X 射线衍射摇摆曲线。这里为了方便, 我们假设界面处就是纯的 InSb 层, B 结构假设 InAs-on-GaSb 界面和 GaSb-on-InAs 界面各有 0.5 ML 厚度的 InSb, 而 C 结构假设 InAs-on-GaSb 界面有 1ML 厚度的 InSb 而 GaSb-on-InAs 界面完全没有 InSb 层。从拟合的曲线中可

可以看出,不同的界面结构下,虽然峰的位置可以与实测结果完全吻合,峰强之间存在差异。表 4-4-1 中给出了两种不同结构拟合出的各卫星峰峰强。表中可以发现, -2 级卫星峰和+3 级卫星峰峰强差别很小,而-1 级、+1 级以及-3 级卫星峰峰强差别高达数十倍。这就说明峰强的变化与界面结构密切相关,我们可以通过比较对界面结构最敏感的卫星峰峰强进行拟合获得准确的界面信息。

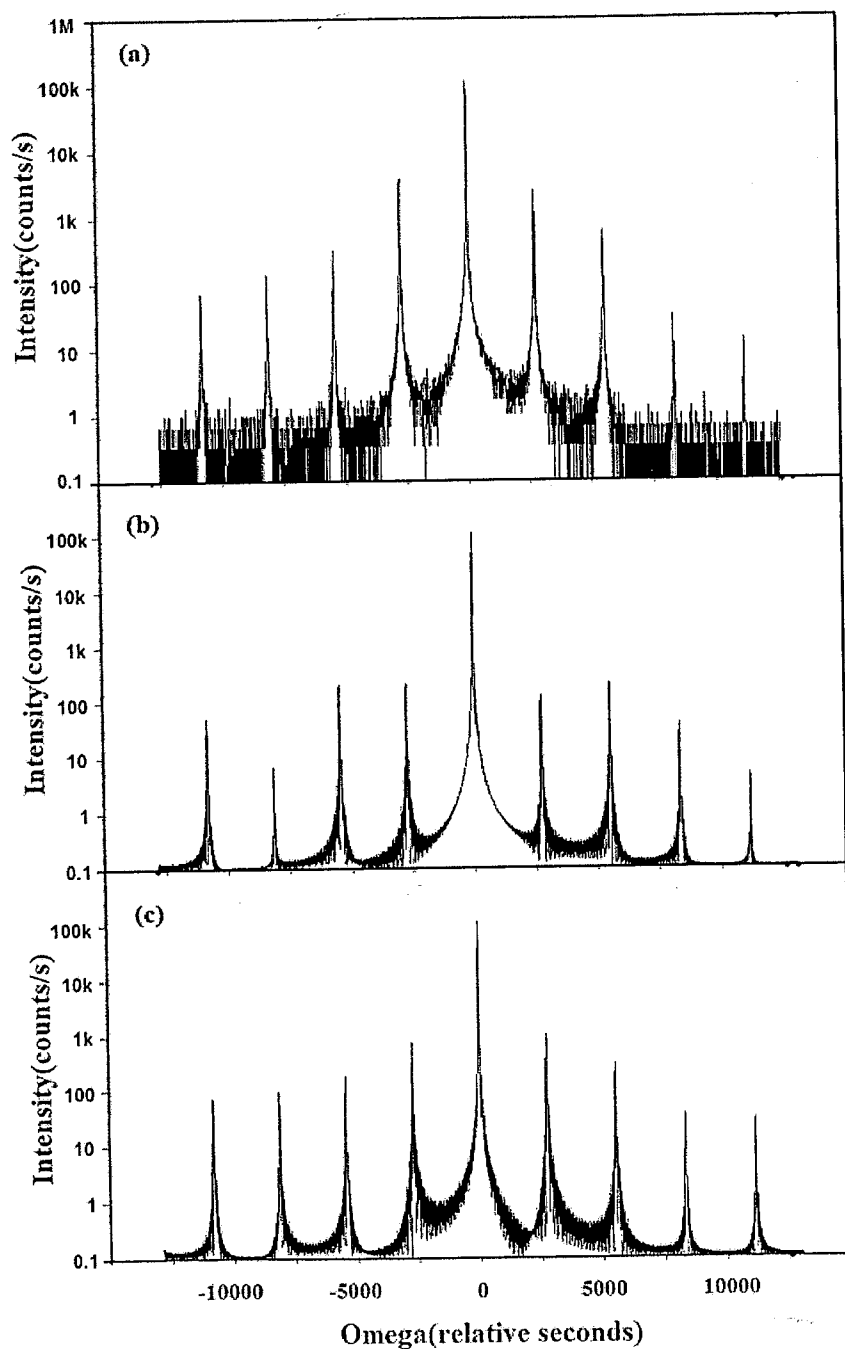


图 4-4-1 中波材料实测 X 射线衍射摇摆曲线与两种界面结构拟合出的曲线比较

表 4-4-1 不同界面结构下拟合的 X 射线衍射卫星峰峰强

Model	-1	+1	-2	+2	-3	+3
B	112	70	115	118	5	24
C	474	630	120	180	62	22

在具体的拟合中,针对我们生长的中波材料,我们设计一个实验来获得实际的 GaSb 的层厚。通过对 GaSb 层加倍生长时间获得的超晶格材料与原材料的对比,可以准确的获得中波结构材料中 GaSb 的层厚为 3.58 nm。从 X 射线摇摆曲线的卫星峰角间距可以获得整个周期的厚度 T。最后可以从外延峰和衬底峰的峰位获得 InSb 界面的含量。为了获得界面处 InSb 含量的具体信息,我们假设两层界面厚度都为 1 个原子单层, InSb 含量主要由 InAsSb 层界面中的组分来决定。一个周期厚度中除了 GaSb 层厚 3.58 nm 和两个界面的 0.62 nm, 剩余的 2.51 nm 为单个周期中 InAs 的厚度。因此我们假设超晶格材料每个周期中包含四层结构如图 4-4-2 所示:

2.51 nm InAs
0.31 nm InSb(x)As(1-x)
3.58 nm GaSb
0.31 nm InSb(y)As(1-y)

图 4-4-2 中波超晶格四层结构模型

拟合的过程中,由于-3 级卫星峰与界面结构的关系最为敏感,因此我们保持-3 级卫星峰的峰强与实测值相同,变化界面组分,在卫星峰位置与实测曲线完全一致的同时研究其余卫星峰峰强的变化。界面处 InSb(y)As 的组分 y 是由 InSb(x)As 的组分 x 决定的,对一个 x, 只有一个 y 能够使得拟合的曲线卫星峰与实测卫星峰位置完全吻合。表 3-4-2 给出了卫星峰峰强和同级卫星峰正负峰强之比。-3 级卫星峰峰强与+3 级卫星峰峰强之比在不同的拟合参数之下变化最大。

表 4-4-2 不同界面结构中波超晶格拟合出的 X 射线卫星峰峰强比较

Simulation	+1	-1	+2	-2	+3	-3	-1/+1	-2/+2	-3/+3
(X=0.99,Y=0.01)	1490	1120	407	262	48	139	0.75	0.64	3
(X=0.95,Y=0.05)	1518	1173	451	322	60	139	0.77	0.71	2.32
(X=0.9,Y=0.1)	1490	1202	540	409	75	139	0.81	0.76	1.85
(X=0.8,Y=0.2)	1572	1391	729	631	107	139	0.88	0.87	1.3
measured curve	2532	3940	600	320	30	139	1.56	0.53	4.63

通过最小二乘法，获得拟合的界面结构为： $x=0.99$ ， $y=0.01$ ，这意味着在 InAs-on-GaSb 界面层含有 99% InSb，在 GaSb-on-InAs 界面层含有 1% InSb。在 InAs-on-GaSb 界面 In 的浸润时间主要形成了 InSb 界面，而这在后一种界面处，由于 As 的记忆效应，In 的束流主要是跟残留的 As 反应形成 InAs 为主的界面。不同的界面快门顺序形成了不同的界面结构。

因此，通过对超晶格材料 X 射线摇摆曲线位置与强度的拟合，可以获得界面处详细的组分结构信息，对获得材料的物理性质以及材料生长机理的理解有非常大的帮助。

4.5 As 压对超晶格材料晶格失配的影响

从能带计算中可以知道，长波超晶格材料的结构需要厚的 InAs 层，为了补偿厚的 InAs 层带来的大的张应变，一种办法是延长界面的生长时间，获得厚的界面层进行应变补偿。但是由于较大的晶格失配，过厚的 InAsSb 界面层会带来位错和缺陷，从而引起材料质量的下降，这对材料生长带来了一定的困难。

另一个解决的办法是通过减少 InAs 层生长时 As 的束流平衡压 (beam equivalent pressure, BEP)，从而增加界面处 InAsSb 层中 Sb 的组分。因此在不同 As 压下生长了四片长波样品，材料结构为 14 ML (InAs) /12 ML (GaSb)，As 的 BEP 分别从 1×10^{-5} Torr 到 3×10^{-6} Torr 变化，其余的生长条件保持不变，包括界面快门顺序。从 X 射线衍射摇摆曲线上可以看到在低的 As 压下生长的材料晶

格失配更小。利用上一节介绍的拟合方法对这四片样品分别进行拟合,从而获得两处界面的 InSbAs 的组分。

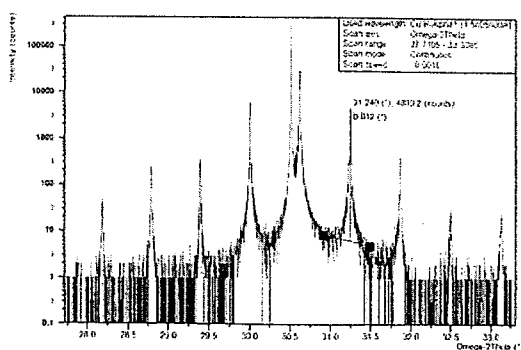


图 4-5-1 As 的 BEP 为 1×10^{-5} Torr 生长的超晶格样品 X 射线衍射摇摆曲线

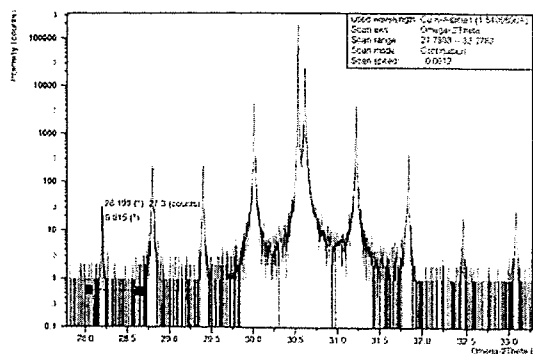


图 4-5-2 As 的 BEP 为 7×10^{-6} Torr 生长的超晶格样品 X 射线衍射摇摆曲线

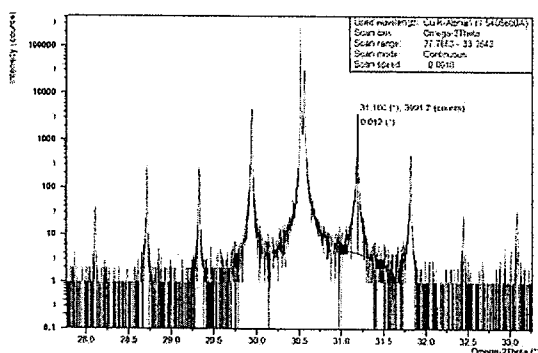


图 4-5-3 As 的 BEP 为 5×10^{-6} Torr 生长的超晶格样品 X 射线衍射摇摆曲线

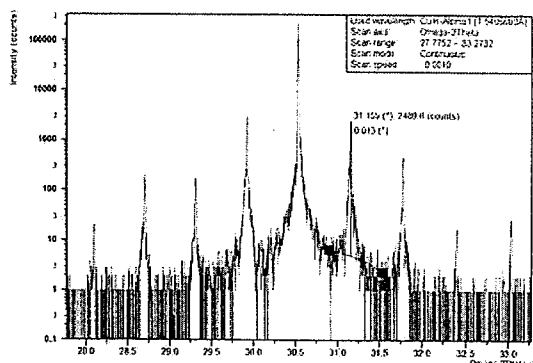


图 4-5-4 As 的 BEP 为 3×10^{-6} Torr 生长的超晶格样品 X 射线衍射摇摆曲线

拟合的结果如图 4-5-5 所示, As 压降低时, 两处 InSbAs 界面层的 InSb 含量都有所增加。但是两处界面组分变化的机制是不同的。在 InAs-on-GaSb 界面, 低的 As 压增加了 Sb 元素对界面处 As 元素的替换从而导致了 InSbAs 中高的 Sb 组分。而在 GaSb-on-InAs 界面, 低的 As 压导致了生长界面层时低的 As 浸润背景压, 也就降低了该 InSbAs 界面层中的 As 组分。这两个机制同时减少了外延层的晶格失配。当 As 的束流平衡压 (BEP) 从 1×10^{-5} Torr 降到 3×10^{-6} Torr 时, 超晶格外延层与 GaSb 衬底的晶格失配从 3.2×10^{-3} 降低到 5×10^{-4} 。因此改变 As 的束流平衡压 (BEP) 是一种调整应变平衡和晶格失配的有效手段。当然, 需要注意的是, 这样调节失配是要在合适的 V-III 束流比的前提下进行, 例如, 过低

的 As 压将导致超晶格材料中出现缺 As 点影响外延层材料质量。

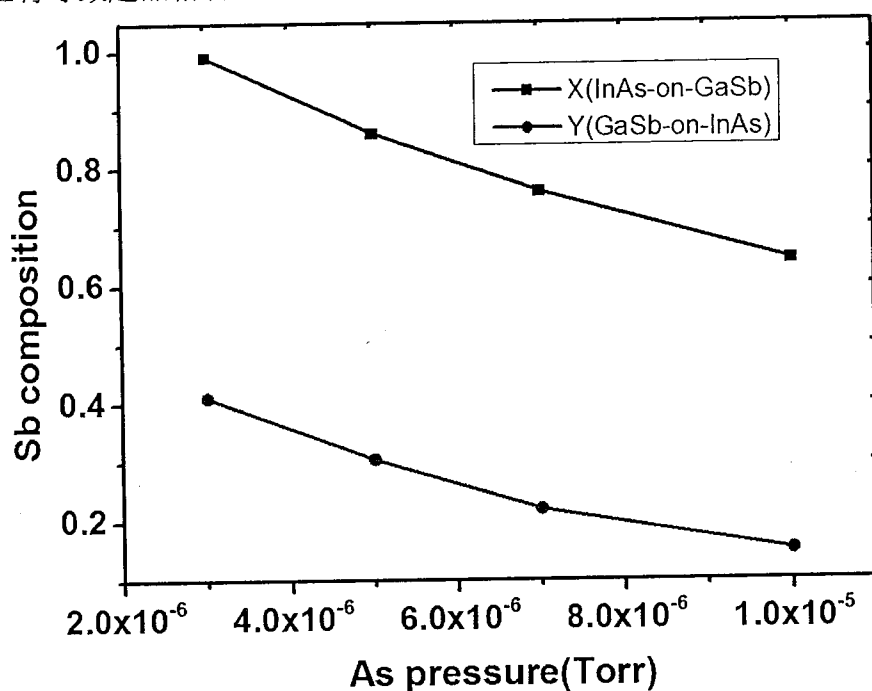


图 4-5-5 不同 As 压下生长的样品拟合得到的界面组分

4.6 InAs/GaSb II 类超晶格 X 射线双晶衍射 Bragg 峰宽研究

X 射线衍射 Bragg 峰宽研究是一种分析材料位错密度和晶格质量的有效手段，通常被作为衡量外延层晶格完整性的一个定性指标。X 射线衍射峰宽定量分析在一些体材料和外延材料中都有着深入的研究。材料中的位错使得晶格发生剪切旋转导致材料中产生错向效应和镶嵌效应，引起 Bragg 峰展宽。同时位错引起的应力场也会导致晶格常数的变化，从而引起 Bragg 角的变化，也就是应力效应。基于文献调研，我们是首次将 X 射线衍射 Bragg 峰宽研究方法应用到 InAs/GaSb II 类超晶格材料中，获得材料位错与晶格失配的关系并引出了超晶格整体临界厚度的概念。

X 射线衍射中的 Bragg 峰宽主要由三个部分组成，分别是本征展宽，设备引起的展宽和位错引起的展宽。

$$\beta_m^2 = \beta_0^2 + \beta_{dis}^2 + \beta_{instr}^2 \quad (4-6-1)$$

因此通过测试得到的峰宽经过理论分析和计算，可以获得由位错引起的 Bragg 展宽，如表 4-6-1 所示是 M076 样品不同晶面测试得到的实测 Bragg 峰宽

以及计算得到的由位错引起的峰宽比较。

表 4-6-1 不同晶面测试得到的实测 Bragg 峰宽以及通过计算得到的由位错引起的展宽

	θ		β_{instr}	β_{0^+}	β_{0^-}	β_{m^+}	β_{m^-}	β_{dis^+}	β_{dis^-}
h k l	(deg)	$\tan^2\theta$	arcsec	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)
0 0 4	30.36	0.343	10.61	9.16	9.16	28.8	28.8	25.16	25.16
1 1 5	41.08	0.760	14.33	5.12	9.6	36	43.2	32.62	39.61
1 3 5	48.38	1.267	17.85	3.46	10.75	46.8	54	43.12	49.82
0 2 6	53.05	1.767	20.74	4.95	7.79	46.8	54	41.66	49.25
1 1 7	64.48	4.378	31.85	6.55	7.61	68.4	72	60.18	64.12

由位错引起的展宽与 Bragg 角的关系如下^[65]:

$$\beta_{dis}^2 = K_a + K_b \tan^2 \theta \quad (4-6-2)$$

这里两个系数都是与位错密度正相关的常数。定量的结果可以通过多个数据的拟合获得。

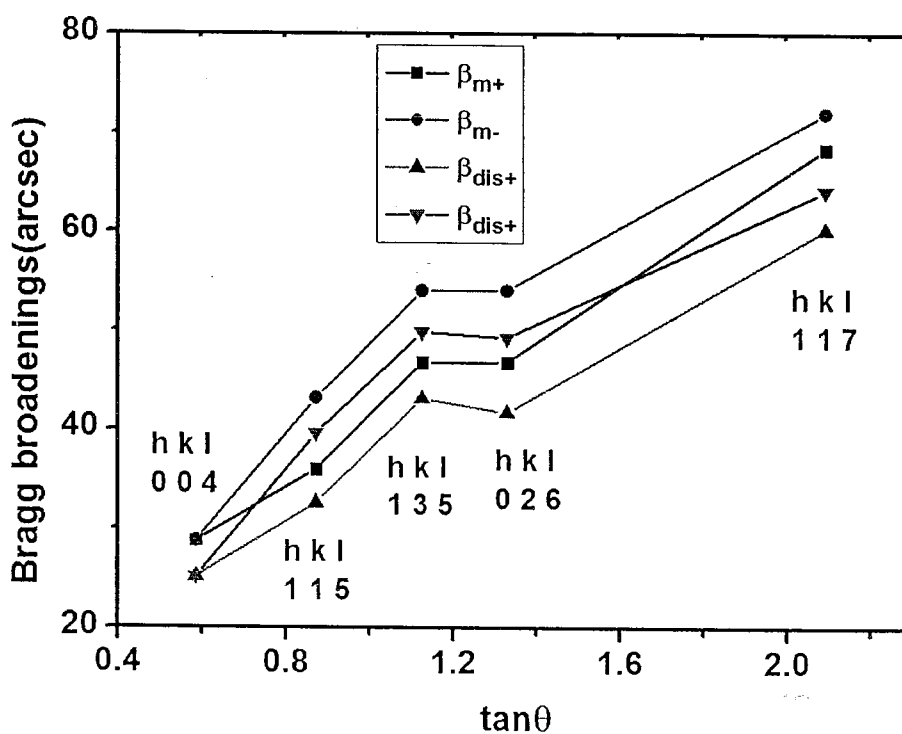


图 4-6-1 M076 样品不同衍射面的实测 Bragg 展宽和由位错引起的峰宽比较

图 4-6-1 中展示了同一样品对不同晶面扫描摇摆曲线获得的外延峰 Bragg 峰展宽与 Bragg 角的关系,符合公式给出的定性关系。Bragg 角越大外延峰展宽越大。

在此基础上我们分析了不同晶格失配下的 Bragg 峰宽,四片样品均是同样结构的长波 InAs/GaSb 材料 (14 ML InAs/12 ML GaSb)。分为两组,组 A 两个样品的晶格失配均为 3.4×10^{-3} ,组 B 为 1.1×10^{-3} ,并且每组中分别有一个样品周期为 300,一个为 50。

表 4-6-2 不同样品 (115) 面 X 射线衍射峰宽的比较

Samples		Lattice		β_m	β_m	β_{dis}	β_{dis}
(115)	periods	mismatch	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)
A	50	3.4×10^{-3}	36	43.2	32.6	39.6	
	300	3.4×10^{-3}	259.2	504.0	258.8	503.7	
B	50	1.1×10^{-3}	54	68.4	51.8	66.2	
	300	1.1×10^{-3}	46.8	54.0	44.3	51.2	

表 4-6-2 为四个样品在 (115) 非对称面衍射获得的 Bragg 峰宽以及计算得到的由位错引起的展宽。从结果中可以发现,不同晶格失配的超晶格材料有不同的厚度位错关系。晶格失配大的 A 组材料,厚度 300 周期的样品 M084 的掠入射 X 射线衍射 Bragg 展宽为 238 弧秒,而 50 周期的样品 M076 的 Bragg 展宽只有 32 弧秒。其他非对称面如 (117)、(135)、(026) 的测试也给出相近的结果。由于 Bragg 峰宽与位错密度正相关,因此 M084 样品的位错密度比 M076 样品高。从 (115) 非对称面倒易空间测试结果上也可以看到, M076 样品几乎完全应变而 M084 样品几乎完全弛豫,这也从另一个角度证实 300 周期的 M084 样品的晶格质量低于 M076 样品。

B 组的两个样品 M094 和 M097 尽管周期厚度不同, M094 为 50 周期, M097 有 300 周期,但两者的 X 射线衍射曲线 Bragg 展宽的变化很小。这里注意到, M094 样品的 Bragg 展宽比 M076 样品略有展宽。这可能是由两者界面结构的不同引起的。M076 样品在 InAs-on-GaSb 界面的 InSbAs 层的 Sb 组分为 0.65 而 M094

为 0.98, 界面处 InSbAs 层中 Sb 的高组分可能是引起界面粗糙和一定位错的原因。

Bragg 峰宽与外延层材料失配以及厚度的关系可以用一个临界厚度的模型来解释。外延超晶格材料的临界厚度和材料与衬底晶格失配的关系我们可以采用位错能量平衡方程计算。外延生长的材料中位错产生的条件可以认为是应变产生的能量与产生位错需要的能量相等。由该理论得到的临界厚度与失配关系的公式如下^[66]:

$$h_c = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\right) \left[\frac{b^2}{a(x)}\right] \left[\left(\frac{1}{f^2}\right) \ln\left(\frac{h_c}{b}\right)\right] \quad (4-6-3)$$

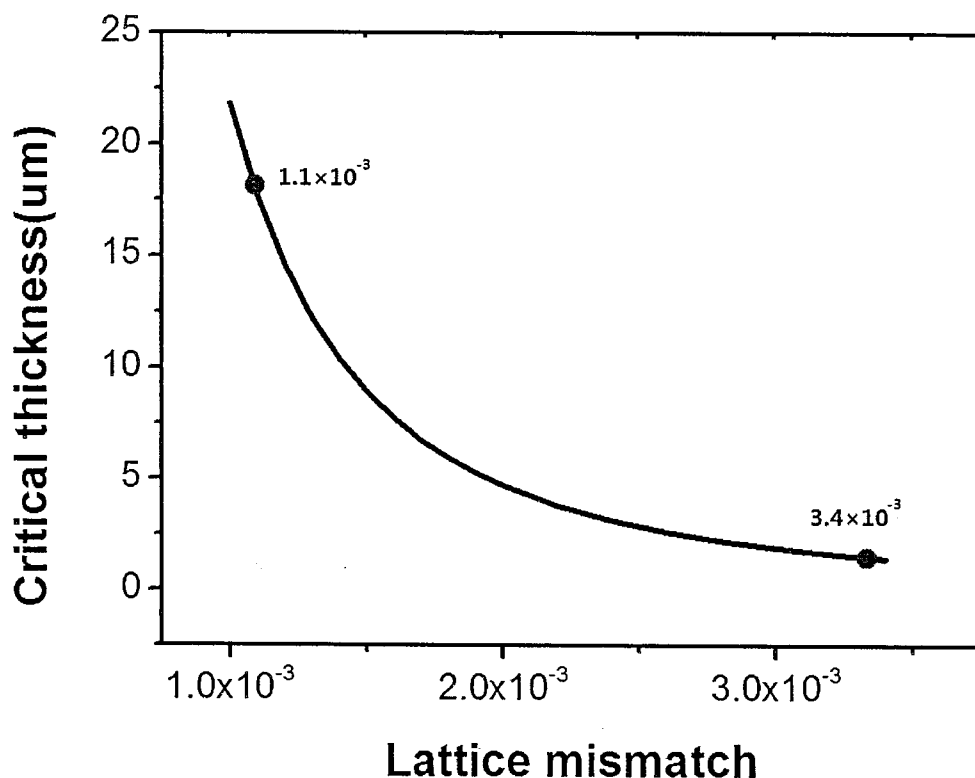


图 4-6-2 计算得到的临界厚度与失配之间的关系

图 4-6-2 是计算出的临界厚度与晶格失配的关系, 从计算的结果可以看到, 对于晶格失配为 1.1×10^{-3} 的材料, 临界厚度超过 20 μm , 远高于我们生长的材料厚度, 因此实验中厚度的增加没有给晶格质量带来明显的影响, 而对于失配为 3×10^{-3} 的材料, 临界厚度小于 2 个微米, 因此无法生长出高周期数的高质量材料 (如图中两个圆点所示), 在生长 300 周期厚度材料时由于高于临界厚度材料发

生弛豫，材料质量明显下降。由于红外探测器的量子效率与吸收区的厚度存在着密切的关系，为了提高探测器的量子效率，生长高质量的高周期材数料非常有必要。通过我们对不同晶格失配 Bragg 峰宽的研究，我们发现要生长出高量子效率的器件材料，需要厚度超过 300 周期的吸收区，因此保证晶格失配小于 1.1×10^{-3} 是关键必要技术。

另外，从实验数据中可以注意到，对于同样的衍射晶面，掠入射的 Bragg 峰宽总是高于掠出射的 Bragg 峰宽。这可以通过外延层中垂直方向存在的一定应变梯度来解释。对于存在应变梯度的超晶格外延层，由于这个应变梯度造成的峰宽展宽可通过如下公式计算^[67]：

$$\Delta = \frac{1}{\delta} |\varepsilon_1^\perp - \varepsilon_2^\perp| \cdot |\cos^2 \alpha \tan \theta_\beta + \sin \alpha \cos \alpha| \quad (4-6-4)$$

其中 $\varepsilon_1^\perp$ 和 $\varepsilon_2^\perp$ 分别为垂直方向下外延材料应变程度最高层和弛豫程度最高层的应变值， θ_β 为 Bragg 角， α 是材料表面与衍射晶面之间的夹角， $\alpha > 0$ 意味着掠入射几何， $\alpha < 0$ 意味着掠出射几何。公式的最后一项解释了掠入射几何 Bragg 峰宽高于掠出射几何的原因。

第五章 MBE 运动生长模型的计算与修正

InAs/GaSb II 类超晶格材料存在着大量的界面,界面的质量决定了器件的性能优劣,因而组成元素在界面的互扩散在超晶格材料的生长过程中显得尤为重要^[68,69]。从文献中可以知道,在超晶格材料中,InAs-on-GaSb 界面比较模糊而 GaSb-on-InAs 界面更为陡峭。这应该是来源于材料生长中 As 元素和 Sb 元素的置换,以及在生长 InAs 层时,已沉积的 GaSb 层或界面 InSb 层中的 Sb 元素极易进入 InAs 层形成 InAsSb 三元化合物。这可能是由于 Sb 元素对 As 元素有大的分凝系数所导致的。目前研究者们更多的工作关注在界面的粗糙度以及对晶格整体质量的影响上,关于界面处元素的互扩散的研究工作还不是很多。InAs/GaSb 超晶格的界面处没有共同原子,对于这些界面处的元素互扩散研究目前看来是一项具有挑战意义的工作,因为只有很少的实验技术可以用来直接观测这些界面信息。从实验上直接获得界面信息最多的方法是采用 TEM 和 STM 的技术,相比又以 STM 的结果更为直观准确。但是 STM 测试对制样和测试都有很高的要求,目前我们实验室还没有这样的实验条件。从上一章的 X 射线衍射分析的结果知道,我们可以通过摇摆曲线的拟合获得界面组分,这就给我们研究界面扩散和分凝提供了另一种手段。本章的研究工作从 MBE 运动生长模型的角度出发,研究界面处在分凝作用下元素的置换和分布,结合 X 射线衍射摇摆曲线对界面信息的拟合结果,改进原生长模型,研究生长条件对界面分凝的影响。

5.1 运动生长模型

MBE 生长的运动生长模型首先由 Dehaese 等人提出,后来由 Magri 等人用来研究 InAs/GaSb 超晶格材料的 III 族和 V 族元素的分凝^[70]。该模型模拟了从一个给定的衬底表面开始外延生长材料的分凝过程。首先认为材料的生长是以一个原子单层为基础的二维生长。定义正在生长的一层原子单层称为表面层,已经生长好的最靠近表面一层为次表面层,因此分凝的发生由界面处表面层和次表面层之间的原子交换决定。整个模拟计算中对 III 族和 V 族原子分别进行。

材料生长的沉积速率为 $\phi_{\text{In}}, \phi_{\text{Ga}}, \phi_{\text{Sb}}, \phi_{\text{As}}$ (ML/s)。考虑原子之间的交换需要克服能量势垒，包括次表面原子克服交换到表面的能量势垒 ($E_{\text{s-b}}$)，表面原子克服交换到次表面的能量势垒 ($E_{\text{b-s}}$)。对于 III 族元素，次表面 In 交换表面的 Ga 原子需要克服的势垒为 $E_{\text{In/Ga}}^{b \rightarrow s}$ ，表面 In 交换次表面的 Ga 原子需要克服的势垒为 $E_{\text{In/Ga}}^{s \rightarrow b}$ 。同样的 $E_{\text{Sb/As}}^{b \rightarrow s}$ 和 $E_{\text{Sb/As}}^{s \rightarrow b}$ 有着相似的含义。因此导致不同元素之间交换的驱动力可以近似写成：

$$\Delta \text{In/Ga} = E_{\text{In/Ga}}^{s \rightarrow b} - E_{\text{In/Ga}}^{b \rightarrow s} \quad (5-1-1)$$

$$\Delta \text{Sb/As} = E_{\text{Sb/As}}^{s \rightarrow b} - E_{\text{Sb/As}}^{b \rightarrow s} \quad (5-1-2)$$

这里 $\Delta \text{In/Ga} > 0$ (< 0) 意味着生长中发生了 In (Ga) 原子的表面分凝，同样 $\Delta \text{Sb/As} > 0$ (< 0) 意味着 Sb (As) 的分凝。在生长温度 T_g 下的置换速率可以写为

$$P = v \exp(-E_{\alpha/\beta} / k_b T) \quad (5-1-3)$$

其中 k_b 为玻尔兹曼常数， v 是有效跳跃频率（在 III-V 族化合物半导体中一般认为 v 的值为 10^{13}s^{-1} ），用 A 和 B 表示材料生长中同族的两种不同原子（如 In 和 Ga），分析计算生长含 A 原子材料时 B 原子的分凝。表面层中 A 原子浓度的变化率可以表示为：

$$\frac{dx_A^s(t)}{dt} = \Phi_A + P_1 x_A^b(t) x_B^s(t) - P_2 x_A^s(t) x_B^b(t) \quad (5-1-4)$$

这里的 $x_A^{s,b}(t)$ 和 $x_B^{s,b}(t)$ 分别表示表面和次表面中 t 时刻下 A 和 B 原子浓度。右边第一项 Φ_A 是 A 原子沉积到表面层的速率，第二项是表面层 B 原子置换次表面层 A 原子的速率，最后一项是表面层 A 原子置换次表面层 B 原子的速率。而在任何 t 时刻，表面层和次表面层的 A、B 原子的总量需要满足以下平衡条件：

$$x_A^s(t) + x_A^b(t) = x_A^s(0) + x_A^b(0) + \Phi_A t \quad (5-1-5)$$

$$x_A^s(t) + x_B^s(t) = x_A^s(0) + x_B^s(0) + (\Phi_A + \Phi_B) t \quad (5-1-6)$$

式 5-1-5 表示 A 原子在表面层和次表面层的总量与沉积速率的关系，这里假设原子只在次表面层与表面层之间发生置换，而忽略了这两个原子层与次表面层以下的原子层间的置换。这样 t 时刻两层中 A 原子的总量等于 $t=0$ 时刻的总量加

上 t 时间内 A 原子的沉积量。式 5-1-6 表示表面层中 A 和 B 原子总量与沉积速率的关系。在任何一个时刻，次表面层是完整的，也就是说，在任何 t 时刻，有 $x_A^b(t) + x_B^b(t) = 1$ 。由于材料生长过程中不可避免存在 B 原子背景束流，例如在生长 InAs 层时 Sb 的背景束流，此时该背景束流就相当于一个小的 Sb 沉积速率。在整个模拟中，假设原子交换势垒为一个独立的常量，并且不考虑表面再构的影响。

模型可以通过数值解法对四种元素进行求解，输入生长温度，沉积速率即可求得界面处原子的组分分布。交换势能可以采用文献中给定的值： $E_{In/Ga}^{b \rightarrow s} = 1.8eV$ ，

$$E_{In/Ga}^{s \rightarrow b} = 2.0eV, \quad E_{Sb/As}^{b \rightarrow s} = 1.68eV, \quad E_{Sb/As}^{s \rightarrow b} = 1.75eV^{[70]}。$$

5.2 对生长模型的改进

以上的生长模型中，只考虑了两层之间的置换平衡，没有考虑生长室内背景气氛与次表面层之间的置换。次表面层原子除了与表面层原子交换外，也会与背景原子进行置换。当背景气氛中 A 原子的压强增大时，与次表面层中 B 原子置换几率也增大，从而提高次表面层 A 原子的浓度。

我们在此考虑的基础上改进了方程 5-1-5，增加一项次表面原子与背景原子的交换， $k \cdot x_B^b(t)$ ，而 k 值与背景气氛的压强有关。

$$x_A^s(t) + x_A^b(t) = x_A^s(0) + x_A^b(0) + k \cdot x_B^b(t) \quad (5-2-1)$$

考虑在一个原子单层的 InSb 后外延 InAs 的实际材料生长情况。首先假定生长 InAs 时背景气氛中 Sb 分压为 0，即 Sb 的沉积速率为 0。在经过置换之后，Sb 原子的总数将发生变化。若 $k=0$ ，Sb 原子的总量仍为一个原子单层（设为 1），也就是说，次表面层 Sb 原子只与表面层 As 原子发生置换，总量不变。而当 $k=1$ 时，Sb 原子的总量为 0，即次表面层内的 Sb 全部被背景中的 As 原子置换（当然这是一个极端情况）。因此 k 值是背景 As 压函数。当 As 压很小时，次表层 Sb 原子与背景 As 原子的交换也很小， k 值也很小；而 As 压很大时，次表层 Sb 原子与背景 As 原子有很强的置换， k 值变大。

由于元素的交换势能 $\Delta_{In/Ga} = E_{In/Ga}^{s \rightarrow b} - E_{In/Ga}^{b \rightarrow s}$ 为 0.2eV, $\Delta_{Sb/As} = E_{Sb/As}^{s \rightarrow b} - E_{Sb/As}^{b \rightarrow s}$ 为 0.07eV, 因此材料生长过程中的表面分凝主要发生在 III 族的 In 原子和 V 族 Sb 原子中。例如, 在 GaSb 层上外延 InAs 材料时, GaSb 中的 Sb 原子容易通过分凝被置换到 InAs 层中, 形成 InAsSb; 而如果在 InAs 层上外延 GaSb 层, InAs 层中的 As 通过分凝被置换到 GaSb 中的概率相对很小。因此在 InAs 层内含有较高的 Sb 浓度, 而在 GaSb 层中的 As 浓度相对很小。这与文献报道的 STM 和 TEM 实验观测相吻合。同样, 在 GaSb-on-InAs 界面, 更多发生的是 In 原子的分凝。模型的数值计算采用 matlab 编程, 分别拟合 Sb, In 原子的分凝引起的组分的变化,

5.3 结果与讨论

首先考虑 InAs-on-GaSb 界面处 Sb 原子的置换。按照改进后的模型首先计算 As 压 (即不同的置换速率 k) 的影响, 如图 5-3-1 所示, 横坐标的单位为原子单层数, 纵坐标为 InAs 层中 As 的组分。图中蓝色曲线置换速率 k 为 0.3, 红色曲线 k 为 0。计算得到的 InAs 层中 As 的组分分布可以看出, 置换速率 k 值越高 (As 压越高), InAs 中 Sb 的组分就越低。这就说明提高生长过程中 As 的分压能够抑制 Sb 原子被置换进入 InAs 层内。

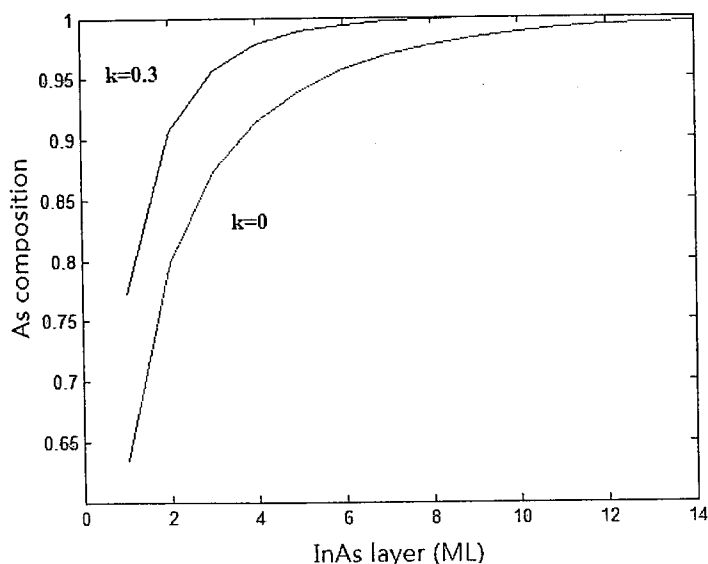


图 5-3-1 不同 As 压 (即不同置换速率 k) 下 InAs 层 As 组分分布

其次模拟不同生长温度下 Sb 原子的分凝过程。如图 5-3-2 所示，两条曲线分别对应在 673K 和 703K 生长温度条件下，InAs 层中 As 的组分分布。两条曲线几乎完全重合，说明生长温度对 Sb 原子的分凝影响很小。

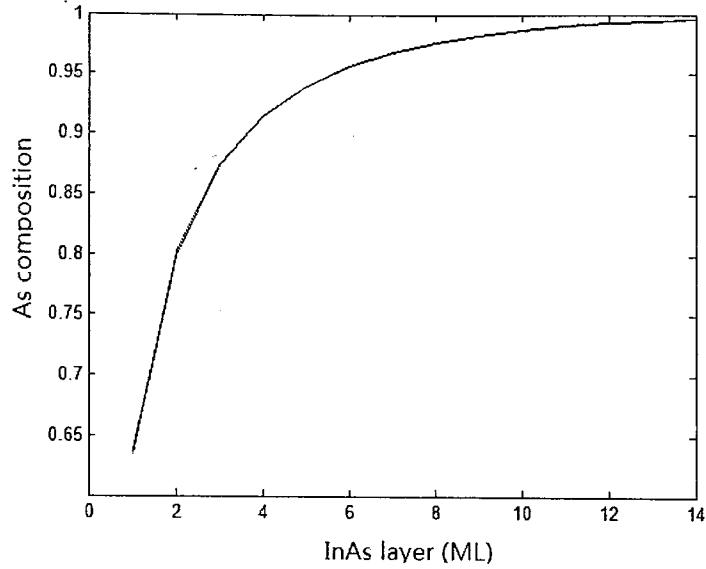


图 5-3-2 不同生长温度下 InAs 层 As 组分分布（几乎完全重合）

图 5-3-3 所示的两条曲线分别对应生长速率为 1ML/s 和 2ML/s 时 InAs 层中 As 的组分分布。这两条曲线几乎完全重合，说明生长速率的变化对 Sb 原子分凝影响也很小。

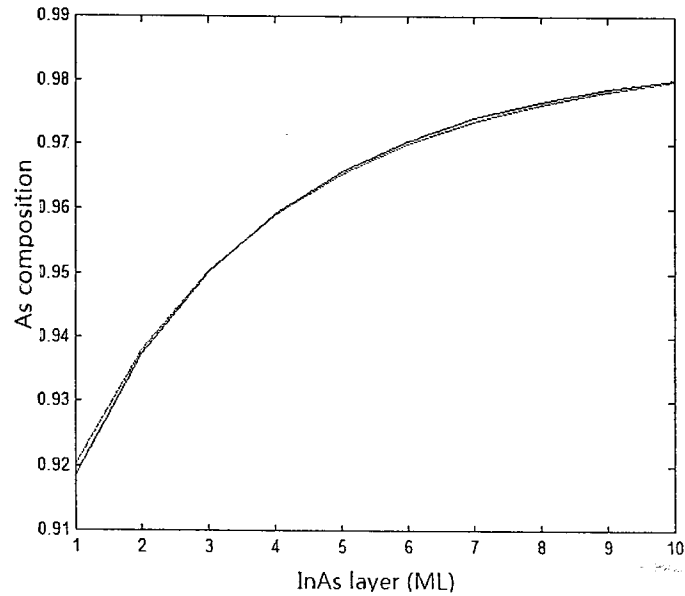


图 5-3-3 不同生长速率下 InAs 层 As 组分分布（几乎完全重合）

从图 5-3-1, 5-3-2 和 5-3-3 可以看出, 在超晶格 InAs-on-GaSb 界面, Sb 原子的分凝主要与生长室内的 As 压密切相关, 而受温度、生长速率的影响很小。

对于 GaSb-on-InAs 界面处 In 原子的分凝, 由于 In/Ga 的置换能差别为 0.2 eV, 大于 As/Sb 的置换能差 (0.07 eV), 因此生长 GaSb 时更易发生 In 原子的分凝。在计算中假设背景气氛中没有 In 束流的存在, 即对于 In 原子的分凝, 考虑模型中 k 值为 0。计算得到的 GaSb 层中 Ga 组分的分布如图 5-3-4 所示。可以看到, GaSb 层中至少有 2% 的 In 组分, 而最靠近 InAs 的 GaSb 原子层中 In 组分甚至达到 0.2。InAs/GaInSb 超晶格比同样层厚的 InAs/GaSb 超晶格有更长的响应截至波长。因此对分凝现象的研究有助于我们深入理解 InAs/GaSb 超晶格材料结构和能带结构。

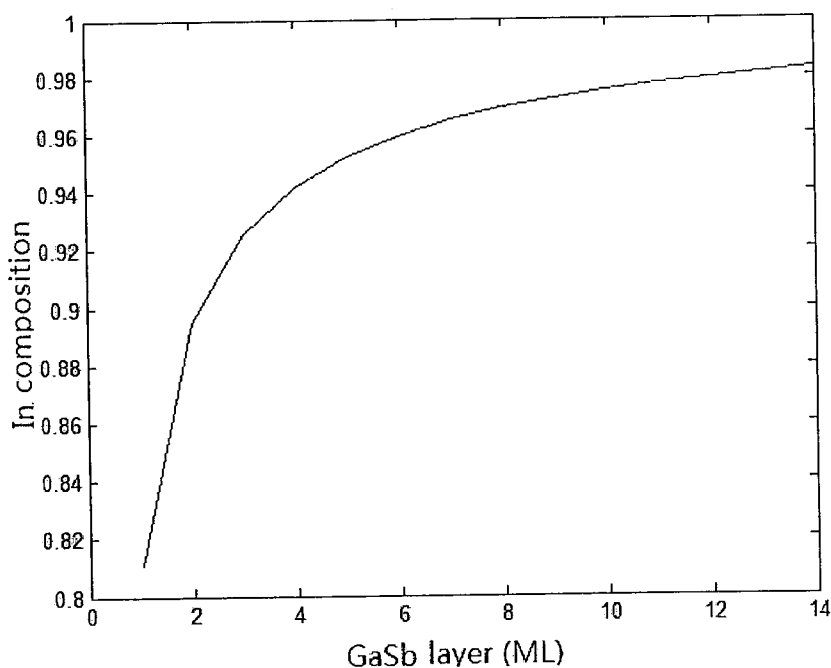


图 5-3-4 $k=0$ 时 GaSb 层中 Ga 的组分分布

通过之前的计算可以知道, 界面处 Sb 原子的分凝主要受到 As 压置换速率 (即 As 压) 的影响, 而 As 压是如何通过置换速率来影响界面处的 Sb 的分凝的, 这就需要我们进一步研究式 5-2-1 中的置换速率 k 与 As 压之间的关系。通过变 As 压条件生长同样结构的超晶格材料, 并对不同条件下的超晶格材料进行 X 射线衍射摇摆曲线的扫描和拟合可以获得界面处的具体组分信息。对照计算获得的

InAs-on-GaSb 处的 Sb 组分分布与 k 值的关系, 研究 Sb 的置换速率 k 与生长 InAs 层时 As 的平衡压之间的关系。

变 As 压的四个材料样品的周期结构为 14 ML InAs/12 ML GaSb , 与上一章拟合中所使用的长波材料结构相同。

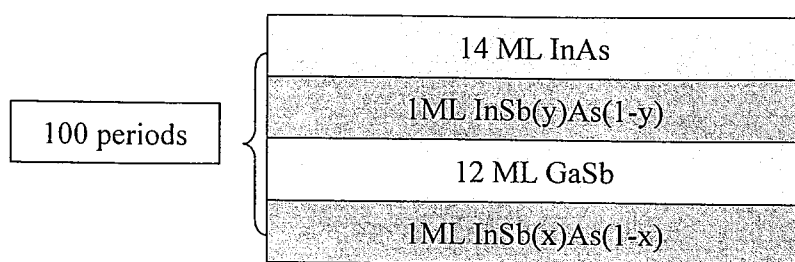


图 5-4-1 长波结构四层模型示意图

As 压分别从 1×10^{-5} Torr 降到 3×10^{-6} Torr, 拟合获得的 InAs-on-GaSb 界面和 GaSb-on-InAs 界面的 Sb 组分如表 5-4-1 所示。

表 5-4-1 不同 As 压下超晶格样品的界面层 InAsSb 中的 Sb 组分

Samples	As Flux	x	y
M086	1.00E-05	0.642	0.15
M087	7.00E-06	0.76	0.22
M089	5.00E-06	0.86	0.305
M090	3.00E-06	0.99	0.41

使用改进过的运动模型进行计算, 求得 Sb 总含量与 k 的关系, 计算中假设 k 值与 As 压成正比。对照实验结果, 拟合出当 $k = 3 \times 10^4 \cdot P$ 时, Sb 含量的计算值与实验值吻合, 这里 P 为 As 压。

表 5-4-2 通过对比 InSb 含量获得的不同 As 压对应的 k 值

As 压 (Torr)	实验值 InSb 含量	k
1E-5	0.64	0.3
7E-6	0.76	0.21
5E-6	0.86	0.15
3E-6	0.99	0.09

改进后的模型从生长动力学的角度解释了 As 压变化与 InSb 含量之间的关系,当 As 压增加时,次表面层 Sb 被置换出的概率增加,从而减小了 InAs-on-GaSb 界面处的 InSb 含量。并通过实验数据的拟合,获得了在 450 度生长温度下,As 压置换参数为 $k = 3 \times 10^4 \cdot P$ 。

第六章 InAs/GaSb II 类超晶格长波探测器制备与暗电流分析

6.1 InAs/GaSb II 类超晶格长波探测器的制备与测试

红外探测器的芯片制备主要包括台面刻蚀，光敏元侧边钝化，电极孔刻蚀以及金属电极沉积等。

按照设计的器件结构生长出外延材料后，通过湿法腐蚀形成台面。腐蚀液使用柠檬酸，磷酸，双氧水三种溶液 10: 1: 1 比例配制形成。柠檬酸溶液为 102 g 柠檬酸与 100 mL 去离子水制备而成。该腐蚀液对 InAs/GaSb 超晶格材料在室温下的腐蚀速率约为 300 nm/min。由于器件结构材料通过 MBE 原位生长，原位掺杂，因此台面的下台阶需要腐蚀到重掺的 P 型 GaSb 缓冲层区域，以便下电极金属的沉积。台面形成之后，需要进行侧边的钝化保护以减少侧边漏电，提高器件性能。钝化有 SiO_2 ， SiN_x ，以及 Su-8 光刻胶等多种不同方法^[71]。我们主要采用磁控溅射 SiO_2 薄膜，以及感应耦合等离子体-化学气相沉积(ICP-CVD)生长 SiO_2 、 SiN_x 薄膜进行钝化。钝化后使用 ICP 刻蚀开电极窗口，并通过电子束蒸发沉积 Ti (20 nm) Pt (30 nm) Au (20 nm) 做金属接触，在金属接触上面热蒸发沉积 400 nm 的纯金来进行压焊引线，上下电极通过引线压焊到杜瓦上进行测试。具体器件工艺流程如图 6-1-1 所示。

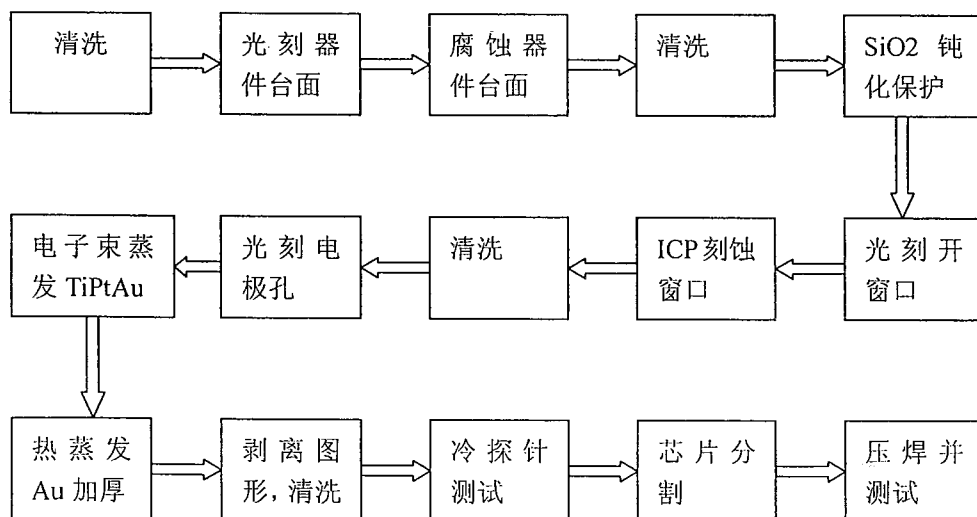


图 6-1-1 器件工艺流程图

在器件制备过程中，完好的台面形成是关键，这包括台面腐蚀的均匀形，台面侧边的陡直性，包括台面形成之后的钝化保护。而工艺过程中使用的光刻胶，以及腐蚀用的酸，都必须在每一步完成之后进行多次的清洗，以保证器件上没有残留物以造成器件性能的下降。事实证明，同样的器件材料，芯片制备中的工艺步骤和工艺参数会对器件结果带来非常明显的影响。

器件压焊到杜瓦中后，在液氮温度下进行器件的性能测试。主要的测试包括电流电压曲线，响应光谱，黑体响应，噪声测试等。

对于红外探测器单元器件，它的探测性能的评价包括电流响应率，噪声等效功率，探测率等^[1]。

一个黑体源，它的黑体辐射功率按波长或频率的分布是稳定的，仅与腔体的平衡温度有关，每个平衡温度时的辐射出射度的分布曲线都有一个极大值 λ_m 随温度的升高而向短波方向移动。满足维恩位移定律：

$$\lambda_m T = 2898 \quad (\mu\text{m} \cdot \text{K}) \quad (6-1-1)$$

黑体辐射出射度与温度的关系满足斯忒藩-玻耳兹曼定律：

$$M_b = \alpha T^4 \quad (\alpha \text{ 为斯忒藩常数 } \alpha = 5.670 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{K}^4) \quad (6-1-2)$$

探测器的电流响应率就是信号电流与黑体辐射功率之间的比值：

$$R_{bb} = \frac{i_s}{\phi_s} \quad (6-1-3)$$

其中 i_s 为信号电流（即短路电流）， ϕ_s 为辐射强度

$$\phi_s = \frac{\sigma(T_b^4 - T_0^4)A_b A_D}{2\sqrt{2}\pi L^2} \quad (6-1-4)$$

其中： σ 为斯忒藩常数 T_b ：黑体温度， T_0 为背景温度（室温 300K）， A_b 为黑体出射孔面积， A_D 为探测器光敏元面积， L 为黑体出射孔至探测器光敏元间的距离。

噪声等效功率为探测器输出信号等于探测器噪声时，入射到探测器上的辐射功率，单位为瓦。由于信噪比为 1 时的功率测量不太方便，因此可以在稍高的辐射功率下测量探测器输出的信号电流与噪声电流之比，再根据以下公式计算噪声等效功率：

$$NEP = \frac{HA_D}{i_s/i_n} = \frac{\phi_s}{i_s/i_n} \quad (6-1-5)$$

其中: H 为辐照度, i_n 为噪声电流。

噪声等效功率可以反映探测器的探测能力,但不等于探测器系统无法探测强度弱于噪声等效功率的辐射信号。比如采用相关的接收技术和弱信号检测技术,由于信号是相关的,噪声是不相关的,因此是可以将信号检测出来的,但是这样的检测一般是以增加检测时间为代价的。同样,并不是强度等于或大于噪声等效功率的辐射信号都能够可靠地被探测到。一般通常需要最小可探测功率数倍于噪声等效功率,以保证探测系统有较高的探测概率。

噪声等效功率被用来度量探测器的探测能力,探测器的噪声等效功率最小时探测能力最强,因此很多人不习惯这种表示方式。Jones 建议用噪声等效功率的倒数来表示探测能力。

$$D = \frac{1}{NEP} \quad (6-1-6)$$

探测器的探测率跟测量条件有一定的关系,这些探测条件包括入射辐射的波长,探测器的温度,调制频率,探测器偏置,探测器光敏元面积,测量探测器噪声电路的带宽以及光学视场外热的背景。

为了对不同探测条件下测得的探测率可以进行比较,应尽量将测试条件标准化。对于辐射波长和探测器温度来说,理论上探测率与这两者无明显关系,只是不同的探测器对于不同波长的响应不同,并且不同温度下探测器的性能不同,因此只需要在测量条件中加以说明即可。对于辐射调制频率,最简单的方法是将频率选得足够低,以避免探测器时间常数带来的限制。而探测器的偏置电流或电压一般调到使得探测率最大。最后,对于探测器的面积和测量电路的带宽,理论和实验都表明,探测器输出的信噪比与探测器面积的平方根成反比,即探测率与探测器光敏面积的平方根成反比。而探测器的噪声电压是测量电路带宽的函数,由于探测器总噪声功率谱在中频波段较为平坦,可以认为噪声电压只与测量电路带宽的平方根成正比,即探测率与测量电路带宽的平方根成反比。因此可以定义一种对探测器面积和测量电路带宽归一化的探测率 D^*

$$D^* = D(A_D \Delta f)^{1/2} = \frac{(A_D \Delta f)^{1/2}}{NEP} = \frac{i_s}{i_n} \cdot \frac{\sqrt{A_D \Delta f}}{\phi_s} \quad (6-1-7)$$

其中 i_s 是信号电流, i_n 是噪声电流, Δf 是放大器噪声带宽 (即等效噪声带宽, ENBW)

D^* 的物理意义可以理解为1瓦辐射功率入射到光敏元面积 1cm^2 的探测器上,并用带宽为1赫兹的电路测量所得的信噪比。 D^* 是归一化的探测率,称为比探测率,单位为 $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$,也称 Jones。用比探测率来比较两个探测器的优劣,可以避免探测器面积或者测量带宽不同对测量结果的影响。

测量探测率的辐射源一般采用黑体辐射源,测得的探测率即为黑体探测率,为了明确测量条件,需要注明黑体温度和调制频率。我们实际测试中,一般中波器件采用800K的黑体温度,长波器件采用500K的黑体温度,调制频率设置在800Hz。如果测量是采用单色辐射源,测得的探测率即为单色探测率,写作 D_λ^* 。更多的时候,探测器的峰值探测率是由黑体探测率、该温度下的黑体辐射谱与响应光谱计算得到的,峰值探测率与黑体探测率之间的比值为G因子,求得了G因子即可以由黑体探测率计算峰值探测率。

探测器的光谱响应反应了探测器受不同波长的光照射时,响应率随波长的变化。探测器的响应光谱通过红外傅立叶光谱仪测试获得。由于测试过程中背景扣除时通常忽略了光路中被水汽和 CO_2 吸收掉的部分,因此测得的光谱图中通常有水汽吸收峰和 CO_2 吸收峰。

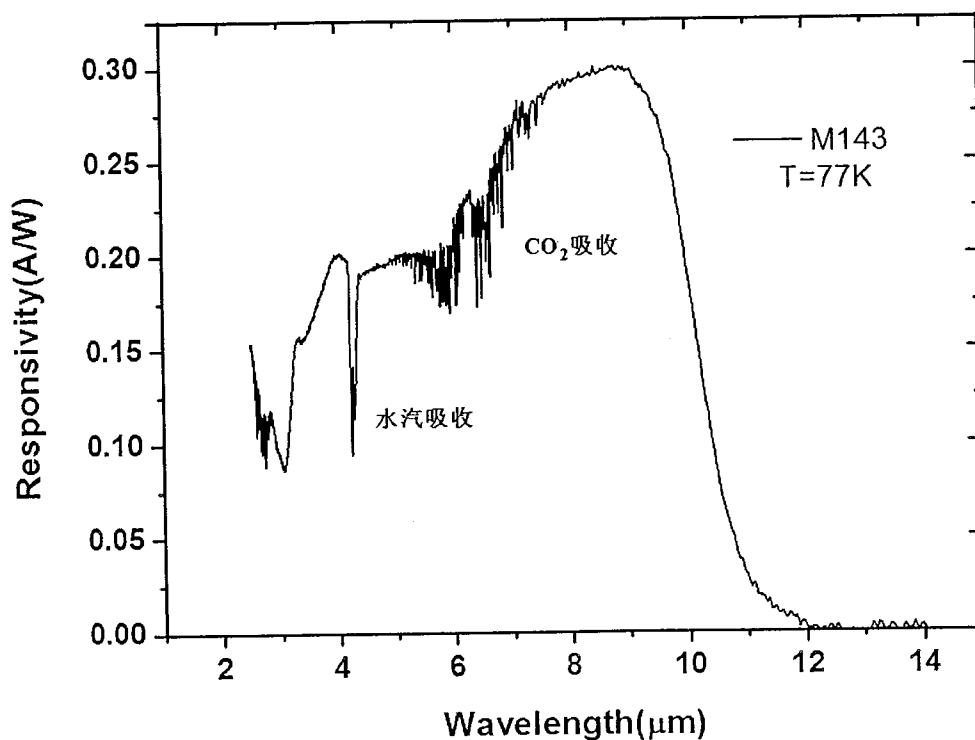


图 6-1-2 典型的长波器件 77K 下响应光谱图

图 6-1-2 就是一个我们制备的超晶格长波器件响应光谱,器件的峰值响应在

9 μm 左右, 100%截止波长在 12 μm 左右, 50%截止波长在 10 μm 。

电流电压曲线测试器件的电学特性。对于 PIN 结构的光伏型探测器, 电流电压曲线有明显的正反向特性。而光伏探测器的工作区域在零偏附近, 因此高的零偏电阻值和低的零偏暗电流密度是器件低噪声的前提。在无辐照下测得的电流电压曲线也称为暗电流曲线, 可以给出器件的大量信息, 如正向的理想因子, 暗电流机制和主要构成等都可以从暗电流曲线中提取出来, 分析对比材料与器件的关系。

本章中提到的所有暗电流 I-V 与动态电阻测试均采用 Keithley236 与自编的 LabVIEW 完成的。而本章的重点是从暗电流曲线的分析拟合入手, 分析不同器件结构、不同生长条件以及不同工艺条件下获得的长波器件的暗电流主导机制, 理清材料性能和器件结果之间的关系。

6.2 InAs/GaSb II 类超晶格长波暗电流拟合

暗电流是影响长波红外探测器性能的关键参数。对于超晶格红外探测器, 降低暗电流尤为迫切。近年来, 研究人员采用了各种新型的探测器结构, 用来抑制 InAs/GaSb 超晶格长波探测器的暗电流, 以获得高性能的长波红外探测器, 如美国西北大学的“M”型结构^[7], 喷气动力实验室的互补势垒红外探测器 (CBIRD) 结构^[8]和新墨西哥大学的双势垒异质结构 (PBIBN)^[9]等。这些新型的结构利用超晶格材料体系能带可调和易于生长多层异质结构的优势, 人工设计电子势垒和空穴势垒, 既能够抑制探测器的背景载流子输运, 又能够将耗尽区主要形成在势垒区, 减少长波器件的隧穿电流。

拟合所使用的暗电流模型包含了产生复合电流, 扩散电流, 缺陷辅助隧穿电流和带间隧穿电流四种机制^[72]。

$$I_{dark} = I_{diff} + I_{gr} + I_{btb} + I_{tai} \quad (6-2-1)$$

扩散电流是一种最基本的暗电流机制, 它在正反向偏压下都有一定的贡献, 扩散电流机制的公式表示为:

$$I_{diff} = I_0 [\exp(\frac{qV}{k_B T}) - 1] \quad (6-2-2)$$

$$I_0 = Aq\left(\frac{D_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{D_h n_i^2}{L_h N_D}\right) \quad (6-2-3)$$

产生复合电流在缺陷密度较高的耗尽区中是暗电流的主要构成。这些缺陷有的来自于材料生长过程，有的则来自于器件工艺过程，在耗尽区的产生复合过程中起到媒介的作用。与扩散电流相同，产生复合电流也是对正反向偏下都有贡献，公式表示为：

$$I_{GR} = \frac{qn_i WA}{\tau_{GR}} \frac{2k_B T}{q(V_{bi} - V)} \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) f(b) \quad (6-2-4)$$

$$f(b) = \int_0^\infty \frac{du}{u^2 + 2bu + 1} \quad b = \exp(-qV/2k_B T) \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad (6-2-5)$$

带间直接隧穿电流来源于载流子从 PN 结区一侧的价带隧穿到结区另一侧的导带形成的暗电流。通常情况下，带间直接隧穿电流一般出现在大的反向偏压下，因为此时 PN 结两侧能带位置差别会很大，形成大的隧穿几率。带间直接隧穿电流的公式表示为：

$$I_{btb} = \frac{A\sqrt{2m_e^*} q^3 EV}{4\pi^2 \hbar^2 \sqrt{E_g}} \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m_e^*} E_g^{1.5}}{3qE\hbar}\right) \quad (6-2-6)$$

缺陷辅助隧穿电流是由少数载流子占据了缺陷能级并隧穿通过 PN 结区形成的暗电流，与带间直接隧穿电流相同，这种电流机制主要发生在反偏下，并与反偏电压正相关，公式表示为：

$$I_{lat} = \frac{Aq^2 m_e^* VM^2 N_t}{8\pi \hbar^3} \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m_e^*} (E_g - E_t)^3}{3qE\hbar}\right) \quad (6-2-7)$$

其中 A 是器件台面面积， m_e^* 是电子有效质量，E 是电场强度，拟合中使用最大电场强度 E_{max} 进行计算。 E_g 为吸收区超晶格材料有效禁带宽度。 N_t 是缺陷密度，缺陷势能 $M^2 = 1 \times 10^{-23} \text{eV}^2$ ， E_t 为缺陷能级。 K_b 是玻尔兹曼常数，T 是温度， D_e 和 D_h 分别是电子和空穴扩散系数， L_e 和 L_h 分别是电子和空穴扩散长度， N_A 和 N_D 分别是受主和施主的浓度， n_i 是本征载流子浓度。W 是耗尽区宽度， τ_{GR} 为产生复合寿命， V_{bi} 为内建电势大小。

表 1: 拟合计算中所用到的部分参数

部分拟合参数	
m_e	$0.03 m_0$
m_h	$0.4 m_0$
μ_e	$1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
μ_h	$100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
E_t	$E_g/3$
M^2	$1 \times 10^{-23} \text{ eV}^2$

6.3 InAs/GaSb II 类超晶格长波不同器件结果比较

6.3.1 不同器件结构比较

吸收区的 InAs/GaSb 超晶格结构决定了探测器的截止波长。根据第三章能带计算的结果, 我们知道, 对于截止波长达到 10 个微米以上的长波探测器, InAs 的层厚需要达到 14 个原子单层左右, 而 GaSb 的层厚在略微影响截止波长的同时, 影响超晶格的吸收系数。本小节中从器件结果的角度对比两种不同吸收区的超晶格结构。M143 样品采用 PIN 器件结构, 吸收区为 200 周期的 InAs/GaSb 超晶格, 每个周期由 14 ML 的 InAs 与 12 ML 的 GaSb 组成; M305 样品采用 PBIN 器件结构, 吸收区同样为 200 周期的超晶格材料, 不同的是每个周期由 14 ML 的 InAs 和 7 ML 的 GaSb 组成。经过相同的器件工艺制备单元器件并测试两个器件样品的性能。为了反应这两种吸收区结构的光学响应差异, 这里主要比较的是两个器件的电流响应光谱。电流响应光谱通过傅立叶红外光谱仪测得, 并利用 500K 黑体测得的电流响应率定标, 以获得器件的电流响应率光谱。

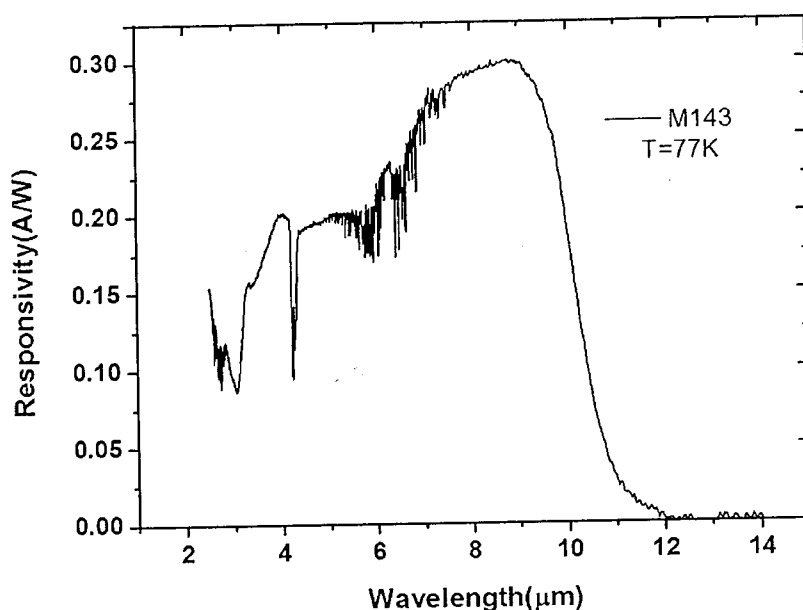


图 6-3-1 M143 在 77 K 下响应光谱图

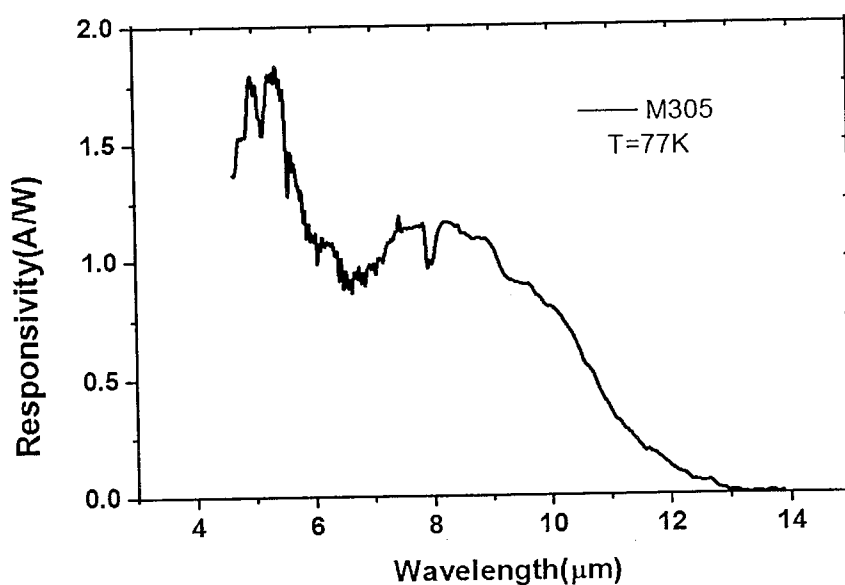


图 6-3-2 M305 在 77 K 下响应光谱图

从电流响应光谱上可以看到三个特征：一是两种结构吸收区厚度同样为 200 周期的器件样品，M305 有较高的电流响应率，在 10 个微米处，M305 的电流响应率约为 M143 的三倍，这与理论计算得到的吸收系数的差异相吻合。在第三章的计算结论中，我们知道当 InAs 层厚不变的情况下，GaSb 层越薄，超晶格材料的吸收系数越高，因此在相同的周期数下，M305 器件有更高的电流响应率和量子效率。第二个特征是 M305 有更长的截止波长，这也是与计算相吻合，GaSb

层越薄，相当于电子的势垒区宽度越薄，导致 InAs 层中的电子的波函数耦合增大，使得电子微带的底部下降，虽然空穴带的位置因为 GaSb 层的变薄也同时下降，但是由于电子的有效质量远小于空穴，因此对电子微带的变化更明显，导致等效能隙减少，截止波长变长。第三个特征是 M143 器件的响应截止更陡峭而 M305 相对比较平缓，这也与两者的能带结构以及电子波函数的耦合相关。

6.3.2 不同温度生长下的器件结果比较

为了比较不同生长条件下材料与器件的关系，我们分别生长了三片器件结构材料，生长温度分别为 400°C (M300)，390 °C (M301)，380 °C (M302)。三个样品均采用 PBIN 的单势垒异质结构，其中吸收区为 100 周期的 14 ML InAs/7 ML GaSb 超晶格材料。三片样品除生长温度以外的其余生长条件保持不变。三个样品同时进行相同的器件工艺流片，采用磁控溅射 SiO₂ 进行钝化保护以减少侧边漏电。通过 X 射线衍射摇摆曲线测试获得晶格质量的信息。从 X 射线衍射图上看，三个样品的晶格失配，晶格质量都非常接近。以 M300 为例，图中分别标出了长波吸收区超晶格以及中波电子势垒区超晶格的一级卫星峰和二级卫星峰的位置。表中给出了三个样品长波一级卫星峰半峰宽 (FWHM) 和中波一级卫星峰半峰宽以及通过卫星峰推算出的超晶格周期厚度。整体而言三个超晶格器件结构的样品有非常接近的材料结构，同时均有良好的晶格质量。并且从光学显微镜上看到，三个样品在 1000 倍下均有平整的表面。然后，制备出的器件结果却有很大的不同。从器件 I-V 测试的结果可以看到，在 380°C 下生长的 M302 有最小的暗电流密度和最大的零偏电阻值，在 77K 下的 $R_{\max A}$ 达到 $13\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而 400°C 下生长的 M300 样品有最大的暗电流密度。这说明 380°C 是 InAs/GaSb 超晶格的最佳生长温度。

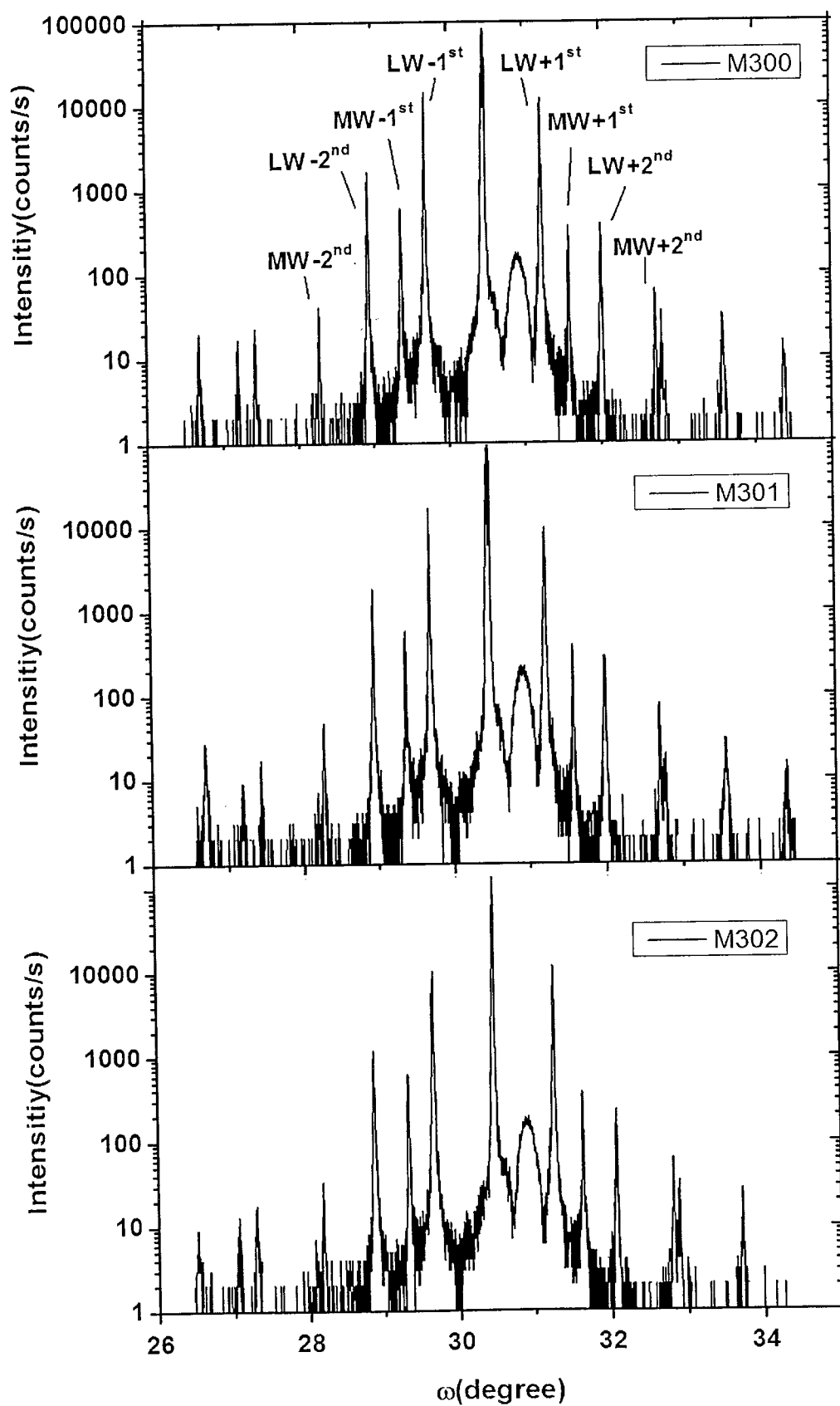


图 6-3-3 三个不同温度生长的器件样品 X 射线衍射图

表 6-3-1 不同温度生长的样品 X 射线半峰宽与拟合出的周期厚度

samples	Growth	LW 1 st	LW -1 st	MW 1 st	MW -1 st	LW	MW
	temperature	FWHM	FWHM	FWHM	FWHM	period	period
	(°C)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	(arcsec)	thickness	thickness
M300	400	54	25.2	57.6	61.2	6.7nm	4.6nm
M301	390	72	43	57.6	61.2	6.6nm	4.6nm
M302	380	54	65	61.2	61.2	6.4nm	4.4nm

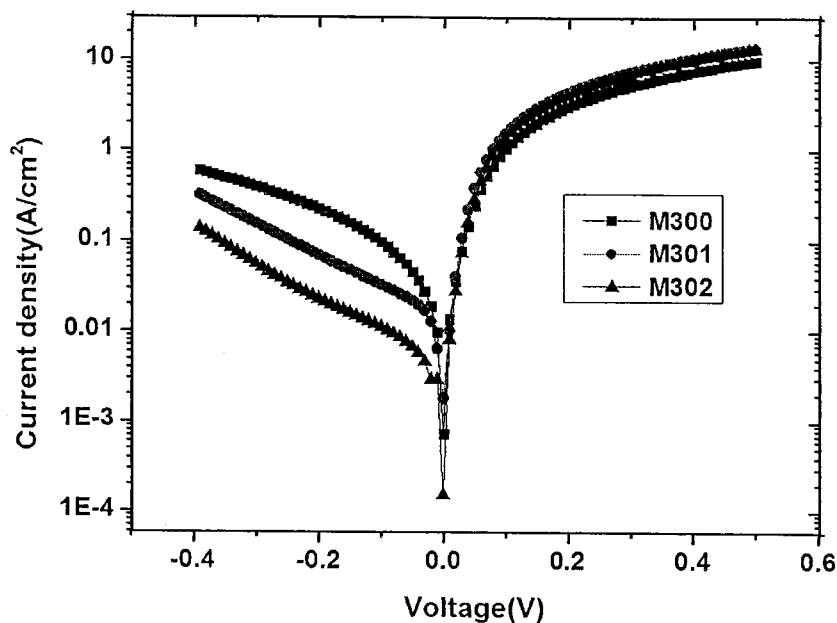


图 6-3-4 不同温度生长的材料制备单元器件的电流电压曲线比较

分别用四种暗电流机制模拟 M301 和 M302 的 I-V 曲线。对于 M301 器件，扩散电流几乎没有起到作用，零偏附近起主导的是产生复合电流，反向偏压到 0.2V 以上之后缺陷辅助隧穿电流起主导作用。而 M302 器件有比 M301 更低的暗电流密度，这主要由于更低的产生复合电流和缺陷辅助隧穿电流。两个器件的扩散电流和直接隧穿电流几乎相同。从拟合获得的数据信息上看，两者的本征区载流子浓度均为 $3.7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ，这也是两者扩散电流和直接隧穿电流几乎相同的本质原因。这个结果与 C-V 测试获得的本底浓度值相近，我们 C-V 得到的本征载流子浓度为 $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。对比两个器件，M302 低的产生复合电流和低的缺陷

辅助隧穿电流得益于它低的缺陷密度和更长的产生复合寿命。拟合获得的 M301 缺陷密度为 $1.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ，而 M302 的缺陷密度比 M301 小约半个量级，为 $2.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ；同样，产生复合寿命上两者也有很大的差别，M301 拟合得到的寿命仅为 3ns，而 M302 器件约 20ns。因此，不同温度下获得的器件材料的差异主要体现在缺陷密度和载流子寿命上。目前主要制约我们器件性能的是产生复合电流和缺陷辅助隧穿电流。因此，要制备高性能的长波超晶格探测器，重点方向在于生长低位错密度，高迁移率，高产生复合寿命的高性能超晶格材料，并且在器件工艺中尽可能的减少缺陷点的引入，保证制备过程的无污染，同时进一步提高侧边钝化工艺，降低暗电流密度，提高器件性能。

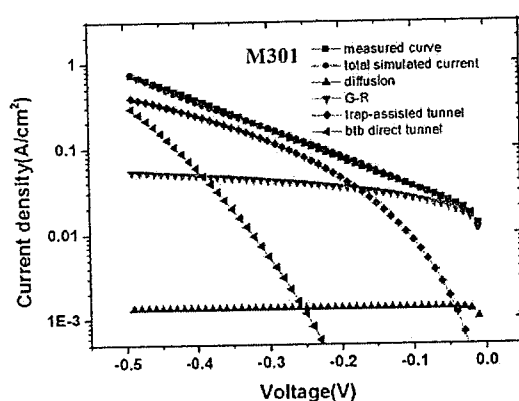


图 6-3-5 M301 样品暗电流密度曲线四种机制拟合与实测曲线比较

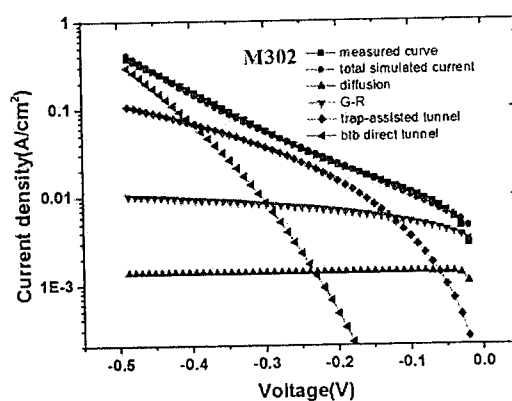


图 6-3-6 M302 样品暗电流密度曲线四种机制拟合与实测曲线比较

6.4 表面钝化对器件性能的影响

表面钝化工艺是在湿法腐蚀形成台面之后，再沉积一层绝缘薄膜，以减少侧边的漏电对暗电流的贡献，提高器件零偏电阻，提高器件电学性能。台面器件的暗电流是体漏电和侧边漏电贡献之和。

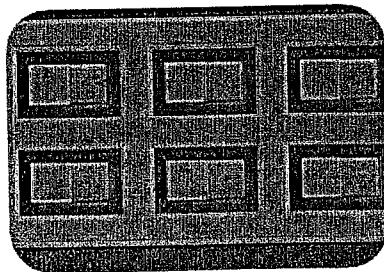


图 6-4-1 器件正面显微镜照片，台面一半为光敏元一半为电极

由于台面结构一半面积为光敏元，另一半面积为电极（如图 6-4-1），侧边漏电贡献与台面尺寸的大小成反比。

$$\frac{I}{A} = \frac{I_{bulk}}{A} + \frac{I_{side}}{P} \cdot \frac{P}{A} \quad (6-4-1)$$

$P=6a$ 是台面周长， $A=2a^2$ 是台面面积， I_{bulk} 为体漏电， I_{side} 为侧边漏电，可以假设器件体漏电密度和表面漏电密度都是台面面积的常数。从公式中看到，我们可以比较不同台面面积的暗电流密度-电压曲线，如果侧边漏电与体漏电相比拟甚至起到主导作用，那边小面积器件得到的暗电流密度曲线将明显高于大面积器件得到的暗电流密度曲线。

为了研究钝化工艺对侧边漏电是否有明显的抑制作用以及对器件性能的改善作用，我们对生长的 M302 样品制备了两组变面积的单元器件，一组单元器件不进行钝化工艺处理，另一组在表面溅射了 300 nm SiO_2 薄膜，而其它的器件工艺相同。然而将器件芯片压焊到杜瓦中进行暗电流-电压特性进行测试，获得两组不同的变面积下的暗电流密度曲线。

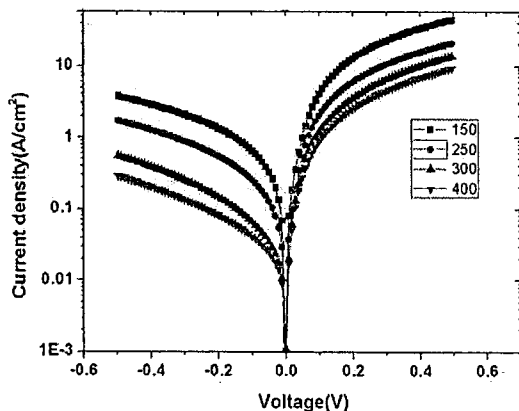


图 6-4-1 M302 未经过钝化的变面积单元器件电流电压曲线比较

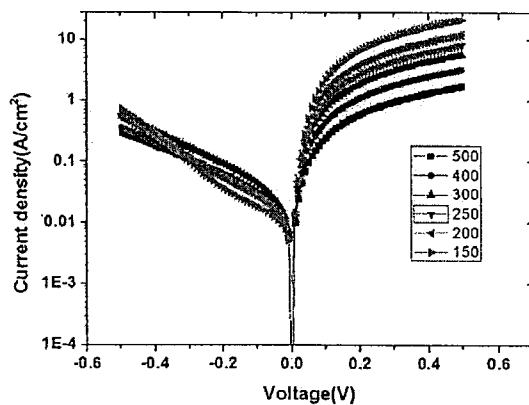


图 6-4-2 M302 经过 SiO_2 钝化的变面积单元器件电流电压曲线比较

从两组变尺寸暗电流曲线上可以看到，钝化后的 M302 样品暗电流密度在 -0.05V 偏压下约为 0.01 A/cm^2 ，而未钝化的样品光敏元边长为 $400 \mu\text{m}$ 的器件样品暗电流密度为 0.02 A/cm^2 ，边长 $150 \mu\text{m}$ 的器件样品暗电流密度则高达 0.6 A/cm^2 。没有钝化的器件样品不同面积台面器件样品的暗电流密度差别很大，而

积越小暗电流密度越大,说明其侧面漏电贡献很明显。而钝化后的样品则有明显改善,暗电流密度明显降低, $R_{\max}A$ 有明显的提高,达到 $13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

6.5 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件变温测试与分析

器件的变温 I-V 测试可以揭示器件暗电流机制。在不同的温度下,不同的暗电流机制的贡献不同。通过液氮制冷机可以测试器件从 7 K 到 120 K 变温情况下的暗电流电压曲线。

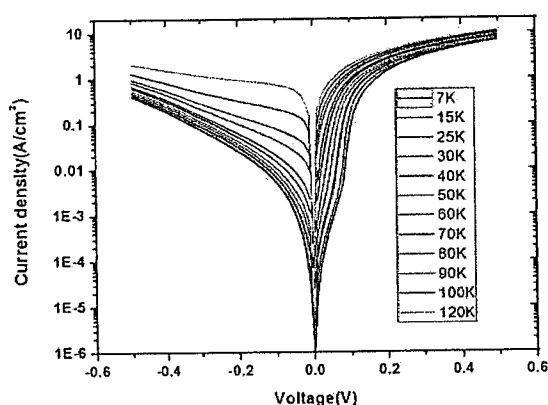


图 6-5-1 长波单元器件通过变温测试电流电压曲线的比较

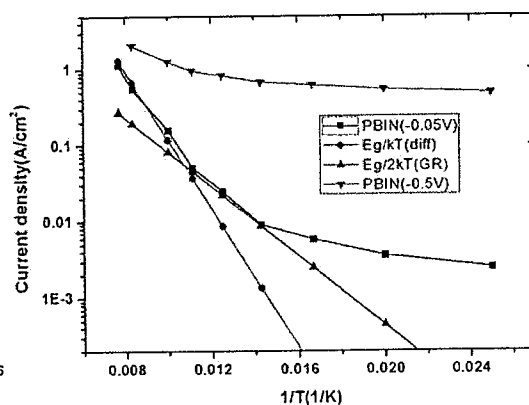


图 6-5-2 长波器件不同反向偏压下电流密度与温度的关系

变温测试针对 M306 样品进行,该样品与 M302 样品有同样生长条件,区别在于增加了吸收区的厚度至 300 周期以增加器件量子效率。器件结构的变温测试暗电流密度与电压关系曲线如图 6-5-1 所示,温度 120K 以上 PN 结二极管的伏安特性就不再明显。图 6-5-2 给出了零偏与反偏 (-0.5V) 下暗电流密度与温度的关系。比较不同温度下零偏附近的暗电流密度,当温度大于 90K 时,暗电流密度与温度的关系正比于 $\exp(E_g/kT)$,与扩散暗电流的温度特性项符合;当温度在 70K 到 90K 之间时,暗电流密度与温度的关系正比与 $\exp(E_g/2kT)$,符合产生复合电流的温度特性;当温度在 70K 以下,暗电流密度随着温度的变化很小,符合隧穿电流的温度特性。这说明长波 PIBN 结构的 M306 器件在零偏附近工作时,70K 是隧穿电流主导向产生复合电流起主导变化的分界温度,90K 则是产生复合

电流主导向扩散电流主导变化的分界温度。反偏 0.5 伏时的暗电流密度在 120K 下与温度关系都很小,说明反向 0.5 伏的偏压下,几乎都是隧穿电流起主导作用。因此,对于我们现在的超晶格长波红外探测器来说,减少缺陷密度,提高少子寿命是提高材料质量和器件性能的关键。

6.6 截止波长为 12.5 微米的单元器件制备与分析

该长波单元探测器为双势垒异质结构 (PBIN),首先在衬底上生长 1 μm 的 P-GaSb 缓冲层 (下接触层),掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,随后是 25 个周期的 P 型掺杂长波超晶格 (15ML)InAs/(7ML) GaSb;紧接着的是势垒区,为 60 个周期的弱 P 型中波超晶格 (7ML)InAs/(7ML) GaSb;吸收区是 200 周期未掺杂的长波超晶格 (15ML)InAs/(7ML) GaSb;然后是 50 周期的 N 型长波超晶格,最后是 N 型掺杂的 30nm InAs 接触层,掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。电子势垒中波超晶格的导带位置高于长波吸收区超晶格的导带位置,从而阻挡了电子的扩散,减少了器件的暗电流。同时该势垒区的价带位置与吸收区的价带位置相持平,不会影响光电流的输运。

单元探测器的结构示意图如图 6-6-1 所示,器件制备工艺与前述一致,完成的器件芯片压焊到杜瓦中进行测试。单元探测器光敏元面积分别从 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 到 500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 不等,变面积的器件结果用以分析体漏电和表面漏电的贡献。

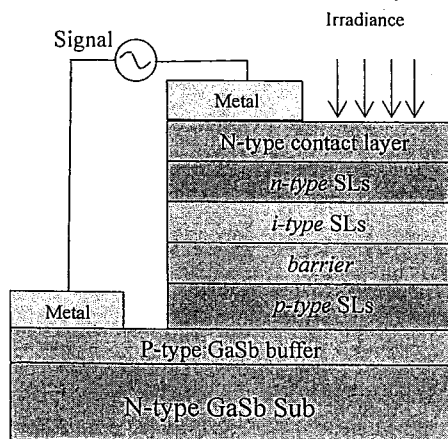


图 6-6-1 PBIN 长波单元器件剖面示意图,器件采用正入射。

生长的 InAs/GaSb 超晶格材料首先采用高分辨 X 射线衍射仪测试 (0 0 4) 面的摇摆曲线。图 6-6-2 是该材料结构 X 射线 $\omega/2\theta$ 衍射曲线, 中间的两个强度最大峰分别为衬底衍射峰和超晶格 0 级衍射峰, 其余分布在两边的是超晶格高阶卫星峰, 超晶格 X 射线衍射卫星峰位置满足公式:

$$L = \lambda / (2\Delta\theta \cdot \cos \theta_{SL}) \quad (6-6-1)$$

其中, L 为超晶格周期厚度, λ 为 X 射线入射波长, $\Delta\theta$ 为相邻卫星峰的角度间距, θ_{SL} 为超晶格外延材料的布拉格角。

根据卫星峰位置公式, 可以分别计算出长波和中波超晶格材料与 GaSb 衬底的晶格失配和周期厚度。长波外延层与衬底的晶格失配为 7.3×10^{-5} , 中波势垒层与衬底的晶格失配为 4×10^{-4} 。因此衍射图中的外延峰为中波 0 级峰, 长波的 0 级峰因为与衬底失配很小所以与衬底峰重合。长波超晶格 1 级卫星峰的全宽半高峰 (FWHM) 为 36 弧秒, 这显示了材料的晶格质量完整。长波材料拟合周期为 69 Å, 设计值是 66.2 Å, 两者相差大约 1 ML。这里相差的 1 ML 为 InSb 界面, 因为设计的周期中没有包括界面厚度。从 X 射线衍射摇摆曲线上可以看到, 超晶格器件结构中长波本征区与中波势垒区材料的晶格质量完整, 并且与设计相吻合。

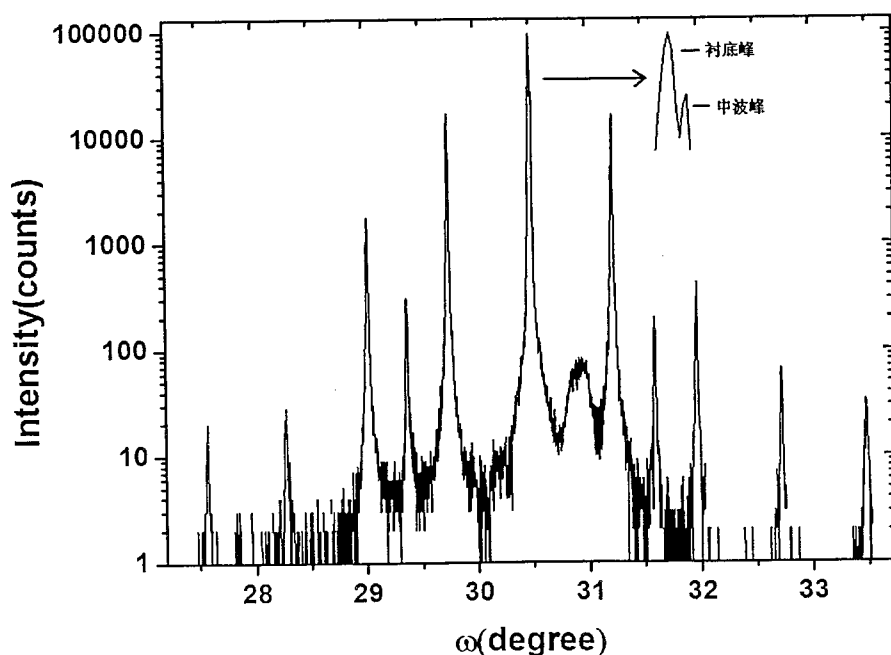


图 6-6-2 PBIB 长波探测器结构的 XRD 摇摆曲线, 长波超晶格 1 级卫星峰的全宽半高峰 (FWHM) 为 36 弧秒, 显示材料晶格质量完整。

为了分析器件性能，对完成的单元探测器进行 80K 温度下的 I-V 测试以及黑体响应测试。暗电流 I-V 与动态电阻采用 Keithley236 与自编的 LabVIEW 完成测试。图 6-6-3 是光敏元大小为 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 的单元探测器在 80K 下实测的 I-V 曲线与动态电阻-电压曲线，器件的 $R_{\text{max}}A$ 为 $2.5\ \Omega\text{cm}^2$ 。台面器件的暗电流是体漏电和侧边漏电贡献之和。由于台面结构一半面积为光敏元，另一半面积为电极，因此：

$$\frac{1}{R_{\text{max}}A} = \frac{1}{(R_{\text{max}}A)_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\rho_{\text{surface}} \cdot \frac{P}{A}} \quad (6-6-2)$$

$P=6a$ 是台面周长， $A=2a^2$ 是台面面积，其中 a 为光敏元边长， ρ_{surface} 为表面电阻率，可以假设器件体漏电密度和表面电阻率都是常数， $R_{\text{max}}A$ 的值的倒数与光敏元边长的倒数成线性关系。对不同台面尺寸单元器件 $R_{\text{max}}A$ 的值进行拟合，可以获得体电阻面积乘积 $(R_{\text{max}}A)_{\text{bulk}}$ 与表面电阻率 ρ_{surface} 。图 6-6-4 是单元探测器的动态电阻与台面尺寸的关系以及拟合曲线。小面积光敏元单元探测器有更大的侧边漏电流的贡献和小的 $R_{\text{max}}A$ 。拟合出的 $(R_{\text{max}}A)_{\text{bulk}}$ 为 $5.4\Omega\text{cm}^2$ ，表面电阻率 ρ_{surface} 为 $720\Omega\text{cm}$ 。说明探测器的侧边钝化还需要进一步的研究和改进，以减少侧边漏电流，获得更高性能的器件。对于 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 光敏元器件， $R_{\text{max}}A$ 值为 $2.5\Omega\text{cm}^2$ ，而 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 光敏元器件 $R_{\text{max}}A$ 值为 $4.17\Omega\text{cm}^2$ ，因此大面积光敏元器件的 $R_{\text{max}}A$ 值更接近于拟合出的 $(R_{\text{max}}A)_{\text{bulk}}$ ，侧边漏电的贡献相对越小。

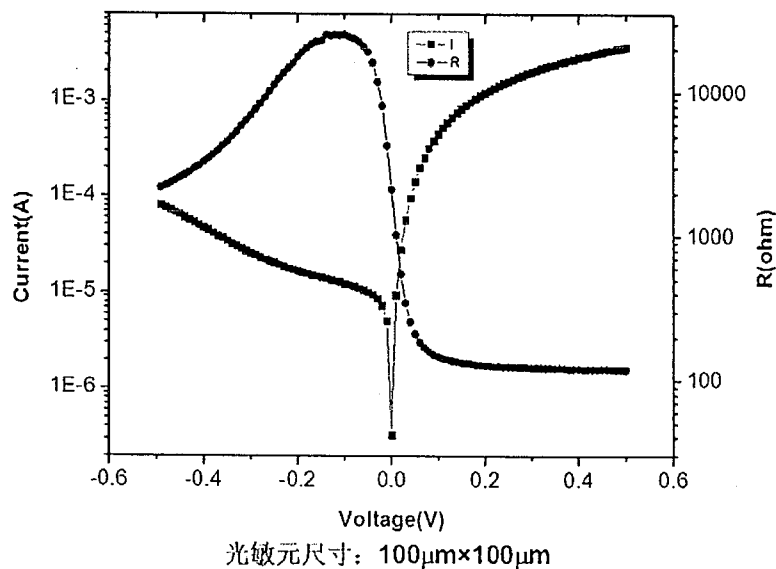


图 6-6-3 光敏元大小为 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 的单元探测器在 80K 下实测 IV 曲线与动态电阻曲线。

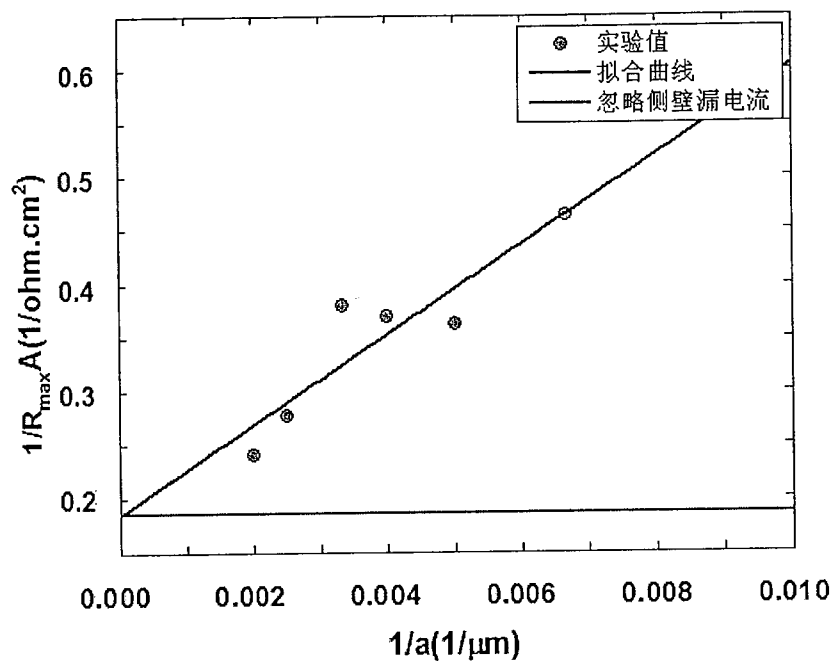


图 6-6-4 变面积光敏元的 $R_{\max}A$ 与台面尺寸的关系。

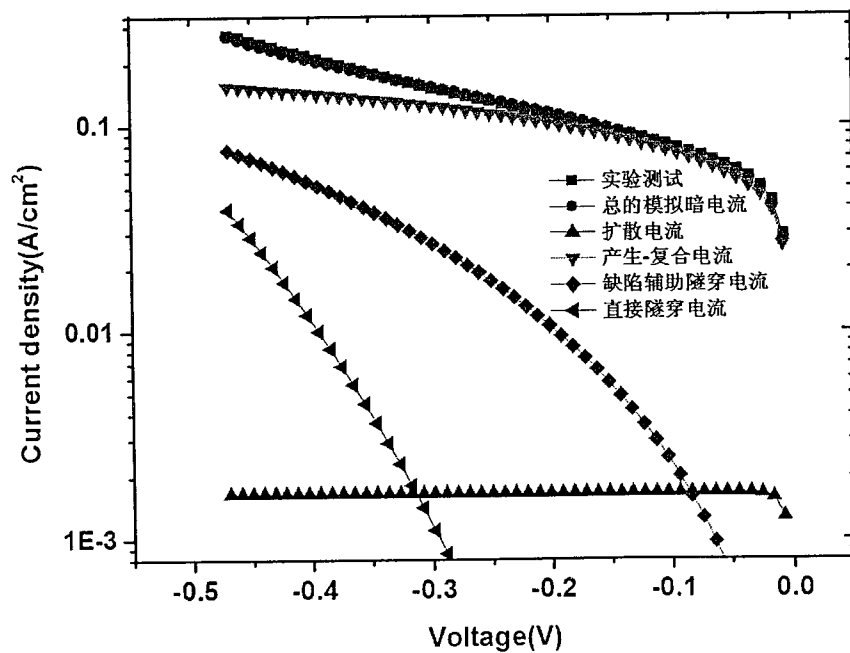


图 6-6-5 四种暗电流机制拟合反偏下的电流电压曲线

为了研究 80K 下探测器的暗电流的机理，我们通过四种暗电流机制拟合了器件反向偏压下的暗电流曲线。拟合只针对体漏电流，由于小面积器件侧壁漏电

贡献相对较大, 而对于光敏元尺寸为 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 的器件, 侧壁漏电流几乎可以忽略, 因此这里对光敏元尺寸为 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 的器件暗电流进行拟合。

图 6-6-5 是对截止波长 $12.5\ \mu\text{m}$ II 类超晶格单元红外探测器实测的反偏暗电流和拟合出的电流密度曲线。拟合得到的暗电流密度是模型中四种暗电流机制作用之和, 并且与实测的暗电流密度曲线有很好的吻合。在拟合中, 我们采用的材料参数, 如表 1 所示。同时, 假设平行于生长方向上的电子迁移率为 $1000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$, 空穴迁移率为 $100\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。拟合参数中吸收区的本征浓度结果为 $3 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$, 这与我们 C-V 电学测试以及去衬底霍尔测试的结果相吻合, 实验中 C-V 测试所拟合出的材料本底浓度为 n 型 $2.5 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$; 耗尽区的产生复合寿命为 1.6ns , 暗电流密度主要来自产生复合电流。相比 HgCdTe 材料, 隧穿电流不再是超晶格长波探测器的主要暗电流来源, 这是因为超晶格材料有相比 HgCdTe 更高的电子有效质量。但是, 80K 下高的产生复合电流抑制了探测器的性能, 因此需要进一步降低超晶格中的非辐射复合中心, 从而有效降低器件暗电流。

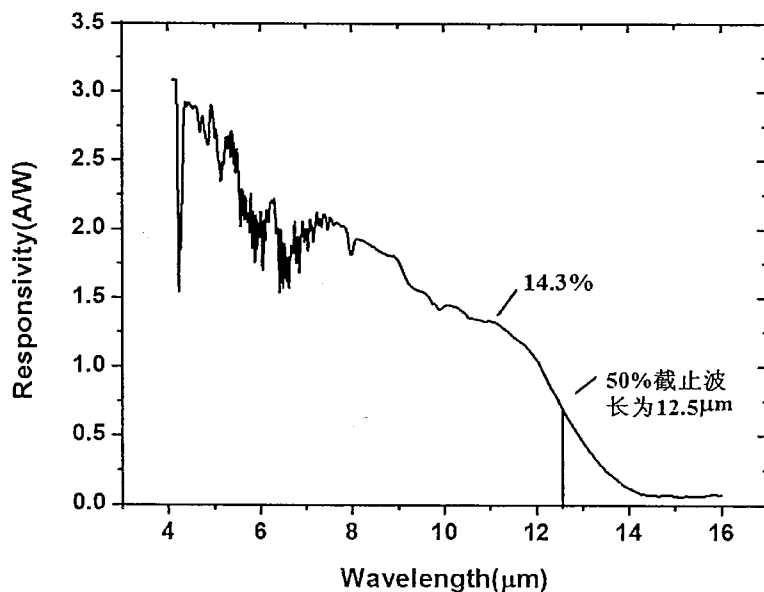


图 6-6-6 长波单元器件电流响应率与截止波长的关系

黑体响应测试采用标准黑体, 温度设为 500K , 斩波器频率设为 800Hz , 信号采集由 SR570 前置放大器和锁相放大器完成。在零偏下, 探测器的电流响应率测试结果为 $1.29\ \text{A/W}$, 黑体探测率为 $2.1 \times 10^9\ \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。响应光谱曲线通过傅里叶变换红外光谱仪测得, 77K 下 InAs/GaSb II 类超晶格单元红外探测器 50%截止波长在 $12.5\ \mu\text{m}$ 。通过测得的响应光谱和黑体电流响应率, 可以计算出电流响

应率光谱以及量子效率,如图 6-6-6 所示。器件在 11 μm 处的量子效率为 14.3%,薄的吸收区与较大的接触电阻是导致实际整体量子效率偏低的原因。当吸收区厚度增加到 400 周期时,理论上的量子效率可以达到 45%^[73]。

第七章 InAs/GaSb II 类超晶格材料退火研究

超晶格材料的质量与很多因素有关,衬底的质量,界面层的结构,快门的顺序以及束流 V-III 比等生长参数都对最终生长出的外延材料质量有非常重要的影响。而生长后的原位退火也是一种提高外延材料质量的有效方法,并在很多体材料上得到了验证并获得了一定的结果。例如在 Si 衬底上生长的 HgCdTe 材料经过快速退火工艺优化之后位错密度得到明显的改善,类似的结果在 Si 衬底上生长的 GaAs 材料也有相关的报道。而分子束外延生长的超晶格材料与体材料相比有很大的不同。材料结构中数百处界面直接关系到整体的超晶格材料的晶格质量。Xu 等人 2002 年报道不同温度退火条件会给 InAs/AlSb 超晶格材料质量带来不同程度的影响^[74]。并且一些文献报道的结果证明在很多 III-V 族超晶格材料中,适当的退火在改善晶格质量的同时也可能会造成界面处原子的分凝和界面的互扩散^[75,76]。对于超晶格材料的快速退火工艺,实际需求中需要的是退火对材料位错和缺陷密度的改善,同时要将退火中热运动引起的界面互扩散以及应变的弛豫这些影响降到最低。因此有必要对超晶格材料的退火温度和时间进行详细的研究和分析,以获得最佳原位退火工艺,降低位错密度,改善材料质量。但是受制于实验条件的限制,同一片生长的材料无法在腔体内进行不同条件的原位退火实验,而不同时间生长的材料使用不同退火工艺又不具可比性。因此我们对生长出的超晶格材料进行后续的退火实验,通过电子显微镜, X 射线衍射分析,荧光光谱等测试手段分析不同退火条件下的超晶格材料性能,分析退火对材料质量的影响,找到合适的退火温度和时间,并对退火后的器件结构样品进行器件的制备和测试,从电流电压特性分析器件暗电流,进行器件验证。

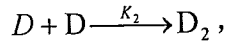
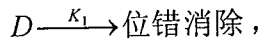
7.1 超晶格材料退火的理论分析

退火是对材料一种热处理方式,通过温度的变化使得材料中的位错缺陷发生移动,进而提高材料质量,当然,其中伴随着一定的扩散作用。对于 InAs/GaSb II 类超晶格材料而言,由于材料结构中含有多层界面,并且界面两侧无共同原子,

因此退火工艺需要在提高材料质量的同时需要抑制材料组成原子扩散带来的负作用。

首先我们讨论退火对位错缺陷密度的影响。一般地，在材料退火中一些位错会发生相互作用，例如位错角度的变化，位错的聚合作用以及位错再产生都在退火样品中被发现。

因此，退火工艺中位错的消除和减少主要是位错移动到边缘或界面，位错合并以及位错再产生等作用下对材料质量的改善^[77]。退火导致的位错运动变化可以表示为：



其中 D 是位错密度，而 D_2 是聚合位错密度， K_1 和 K_2 分别是相应的比例常数。

因此位错密度方程随时间的变化可以表示为：

$$\frac{dD}{dt} = -K_1 D - K_2 D^2 \quad (7-1-1)$$

$$\frac{dD_2}{dt} = \frac{K_2 D^2}{2} \quad (7-1-2)$$

式 (1) 表示位错的消除以及聚合作用，式 (2) 表示了位错在聚合之后的再产生作用。边界条件为在 t 等于 0 的时刻， $D=D_0$ ， $D_2=0$ ，由此可以求解上面两个方程，得到如下结果：

$$D = \frac{1}{(1/D_0 + K_2/K_1)\exp(K_1 t) - K_2/K_1} \quad (7-1-3)$$

$$D_2 = (D_0^2 K_2 / K_1) \{1 - [\exp(-K_1 t)]^2\} \quad (7-1-4)$$

这里，可以认为位错之间的反应常数 K_1 和 K_2 正比于位错的运动速度。例如，对于 GaAs 体材料在一定应力作用下的位错移动速度可以表示为：

$$v = 9.86 \times 10^{-9} \sigma^{1.6} \exp(-1.35eV/kT) (cm/s) \quad (7-1-5)$$

$$K_1 = v/h \quad (7-1-6)$$

$$K_2 = bK_1 \quad (7-1-7)$$

其中 v 是位错移动速度, h 是位错运动经过的距离, b 是通过实验获得的常数。

对于 GaAs 体材料的退火, 很明显热运动不仅会导致位错密度的降低, 也会导致材料中的应力释放, 退火中的应力值可以表示为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/r) \quad (7-1-8)$$

从以上的分析可以知道, 位错的移动速度与温度的关系是一个 $\exp(-E_{active}/kT)$ 的关系, 而位错的减少与时间的关系也是一个接近于 e 指数倒数的关系。因此温度越高时间越长位错的减少越多, 但是超过一定温度值和时间值之后, 温度和退火时间将对位错的减小变得不再明显。同时, 长时间的退火也会导致材料中应力的变化, 降低材料质量。

退火除了能消除位错密度以外, 还有一个对材料重要的影响是扩散作用。而本文中提高的 InAs/GaSb II 类超晶格材料与体材料的区别在于外延材料中数百处界面, 当退火的扩散作用或者应力释放使得界面模糊时, 会明显降低超晶格的光学和电学质量, 因此对于超晶格材料而言, 扩散作用的影响更为明显。一般而言, 退火造成的扩散运动的速度可以表示为:

$$v_{diff} = k \exp(kT / E_{diff-active})(cm/s) \quad (7-1-9)$$

也就是说扩散运动的速度是与温度成 e 指数的关系, 这就说明整个退火作用对材料质量的影响是一个综合作用。

不少研究人员对超晶格材料的退火扩散作用进行了深入的研究, Fleming 等研究发现超晶格材料 X 射线衍射摇摆曲线的卫星峰峰强与材料的扩散运动有着密切关系^[78]。一般来说, 扩散系数 D 由两部分组成, 一部分是与浓度组分无关的量, 一部分是与组分相关的量:

$$D = D_0 e^{\alpha(T)C} \quad (7-1-10)$$

其中 $\alpha(T)$ 是界面两侧材料空位形成的自由能的差, C 则是表示扩散原子的浓度。

而扩散系数中与浓度无关的量 D_0 与超晶格 X 射线衍射卫星峰峰强的关系可以由 Fleming 公式表示为:

$$D_0 = -\frac{1}{8(t-t_0)} \left(\frac{L}{\pi m}\right)^2 \left[\ln \frac{I_m(t)}{I_0(t)} - \ln \frac{I_m(t_0)}{I_0(t_0)}\right] \quad (7-1-11)$$

其中 m 是卫星峰的级数, $I_0(t)$ 是指 t 时间时 0 级卫星峰的峰强, $I_m(t)$ 是指 t 时间时 m 级卫星峰的峰强。也就是说, 退火引起的扩散作用会造成超晶格材料 X 射线衍射卫星峰峰强随时间的减小。而 X 射线衍射曲线的 Bragg 峰宽又反应了材料的晶格质量和位错密度, 因此从不同退火条件下的样品的 X 射线衍射摇摆曲线出发, 研究其 Bragg 峰宽和卫星峰峰强, 可以得到材料晶格质量与退火温度的关系, 同时获得扩散系数与温度时间的关系。

7.2 材料制备与退火实验

用来进行退火实验的材料分别使用中波结构和长波结构。中波结构为 9 ML InAs/12 ML GaSb, 截止波长约为 4.8 微米; 长波结构为 15 ML InAs/7ML GaSb, 截止波长约为 12.5 微米。两种结构的材料均在 400°C 下生长, 界面处的 InSb 层即可以补偿 InAs 层的张应变又可以防止 Ga-As 的原子键的结合。中波结构 M173 材料 X 射线 (0 0 4) 晶面双晶衍射摇摆曲线 1 级卫星峰半峰宽为 60 弧秒, 晶格失配小于 1×10^{-3} , 晶格质量良好。长波结构 M322 材料 1 级卫星峰半峰宽为 180 弧秒, 晶格质量相对并不理想。我们通过退火实验来研究不同的退火对这两种不同波长与不同质量的材料有何影响。

每片样品被切成数小片进行退火实验。退火实验使用快速退火炉在 N₂ 保护下进行。由于生长温度为 400°C, 设计退火实验的退火温度从 450 °C, 470 °C, 485 °C 到 550 °C 不等, 退火时间从 1 分钟, 3 分钟, 5 分钟到 10 分钟不等。退火过程如图所示分三个步骤: 1) 快速升温到设定退火温度, 一般升温时间小于 15 秒; 2) 在设定的时间范围内保持退火温度的稳定; 3) 降温过程。由于材料中的 As 元素容易在退火中损失, 造成表面的缺 As 点, 因此在退火之前在材料的表面沉积一层 SiO₂ 作保护, 在快速退火工艺完成之后用 HF 酸缓冲液将 SiO₂ 完全去除后进行测试。

7.3 不同温度退火的 Bragg 峰宽研究结果

在光学显微镜对退火前后表面形貌研究的基础上，每片材料通过测试 X 射线衍射摇摆曲线来进一步表征。尽管从同一片生长的材料上切出的小片材料的原始 X 射线衍射摇摆曲线应该是基本一致的，不同条件退火后 X 射线衍射图就显示出完全不同的结果。首先考虑不同温度的退火条件，退火时间都设为一分钟，对两片材料分别进行退火工艺的研究。我们对一级卫星峰的半峰宽与退火温度的关系进行比较，首先对中波材料 M173 进行不同温度的退火，如图所示，M173 材料在退火之前半峰宽为 60 弧秒，430°C 的退火没有对半峰宽造成改善，470°C、485°C 以及 500°C 的一分钟退火都对半峰宽有一定的改善，其中 470°C 一分钟的快速退火有效的将半峰宽降为 32 弧秒。而 550°C 的高温退火，超晶格质量明显下降，半峰宽高达 180 弧秒，这可能由于高温下界面的互扩散导致界面模糊以及高温下应变弛豫等原因引起的。因此对中波材料的不同温度退火实验证实 470°C 是最佳退火条件。

长波材料 M322 在退火之前半峰宽很宽，有 180 弧秒，晶格质量并不理想，我们想知道通过快速退火能不能明显改善晶格质量。退火时间均为 3 分钟，相比 M173 材料时间稍长的原因是该长波材料本身的缺陷位错过大，稍长的时间会更好的减少材料中的缺陷和位错。如图所示，450°C 以及 470°C 的退火都明显改善了超晶格 X 射线摇摆曲线一级卫星峰的半峰宽，其中 470°C 下半峰宽下降到 60 弧秒，晶格质量得到明显提高；而 500°C 的退火则将半峰宽展宽到 320 弧秒，晶格质量明显下降。同样，470°C 也是降低 M322 材料位错密度和提高晶格质量的最佳退火条件。

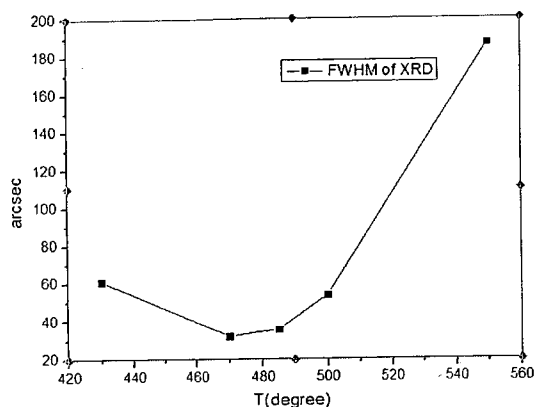


图 7-3-1 M173 样品 1 级卫星峰半峰宽与退火温度之间的关系, 470°C 温度下有最小值, 显示该退火工艺下晶格质量最佳。

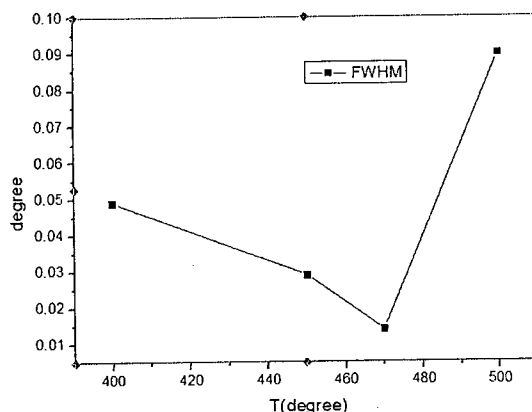


图 7-3-2 M322 样品 1 级卫星峰半峰宽与退火温度之间的关系, 同样 470°C 温度下有最小值, 显示该退火工艺下晶格质量最佳。

有两种情况造成 Bragg 峰宽较宽的结果, 一是材料本身的缺陷位错导致的展宽, 二是应变超晶格的层之间发生晶格弛豫, 导致材料中存在应变梯度, 从而造成卫星峰的展宽。第一种展宽是缺陷位错导致的, 应当可以通过退火工艺加以改善, 而对于发生晶格弛豫的超晶格材料, 退火工艺将没有改善的作用。例如经过高温退火后卫星峰发生明显展宽的超晶格材料, 晶格通过互扩散等作用发生明显的弛豫, 这样的材料再经过优化的退火工艺是无法改善晶格质量的。我们对 500°C 的退火后的样品再经过 470°C 退火, 1 级卫星峰峰宽没有任何变化。

7.4 不同退火时间的结果

从理论上可以知道退火对位错的影响与时间的 e 指数的倒数成正比, 而其扩散作用与时间的 e 指数成正比。因此对超晶格材料的整体晶格质量而言, 时间作用应该有一个峰值, 也就是说对一个固定的退火温度, 有某个特定的退火时间使得外延材料有最佳的晶格改善。我们通过光学显微镜观测表面宏观缺陷以及 X 射线的 Bragg 峰宽判断材料的晶格质量, 由此判断退火工艺的时间效应。实验使用的样品是 M322 的长波超晶格材料。退火实验分别对 M322 小样品进行 450°C 和 470°C 温度 3 分钟, 6 分钟以及 11 分钟三个不同时间退火后的表面和 X 射线 1 级卫星峰半峰宽进行比较。

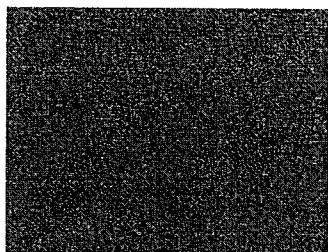


图 7-4-1 M322 在 450°C 下退火 3 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 104 弧秒



图 7-4-2 M322 在 450°C 下退火 6 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 126 弧秒



图 7-4-3 M322 在 450°C 下退火 11 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 133 弧秒

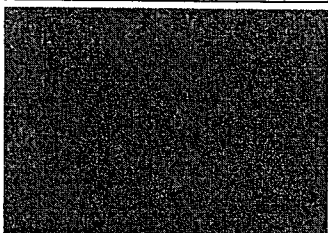


图 7-4-4 M322 在 470°C 下退火 3 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 60 弧秒

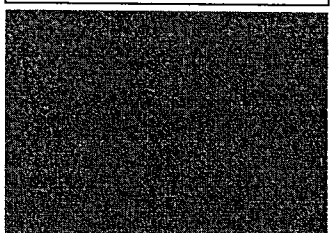


图 7-4-5 M322 在 470°C 下退火 6 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 58 弧秒

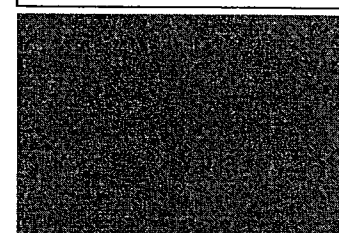


图 7-4-6 M322 在 470°C 下退火 11 分钟样品的表面 1000 倍光学显微镜照片。该样品 X 射线 1 级卫星峰峰宽为 65 弧秒

如图 7-4-1 至图 7-4-6 所示, 450°C 温度退火 11 分钟后的表面点最少, 表面有一定的改善, 而 470°C 温度下长时间退火发现表面出现大量缺陷点, 这可能是由于该批样品表面有一层 InAs 的帽层, 同时, 该批样品退火前没有沉积 SiO₂ 进行保护, 因此表面的大量缺陷点可能是 470°C 长时间的退火造成的表面缺 As 点。三个不同温度退火后的 X 射线衍射 1 级卫星峰的峰宽比较可以看出, 3 分钟退火的样品有最好的晶格质量。对这两个退火温度来说, 长时间的退火得到的样品的 X 射线半峰宽都较宽, 因此, 短时间的退火有更好的效果。长时间的退火在减少位错的同时增加了扩散作用, 通过卫星峰峰强研究超晶格材料中扩散作用在下一节中详细介绍。

7.5 卫星峰峰强与扩散系数的关系

从理论分析中知道, Fleming 方程给出了卫星峰峰强与扩散系数的关系, 随着退火时间的增长, 卫星峰峰强会逐渐减弱。同样, 退火温度的增加, 同样时间下的卫星峰峰强也会减弱。由于 M173 材料的衬底峰与外延材料的 0 级峰几乎重合, 我们在使用 Fleming 公式分析的时候先用衬底峰峰强替代 0 级峰峰强。图 7-5-1 中给出 M173 样品不同温度 1 分钟退火后 X 射线衍射摇摆曲线中 $\ln(I_{1st}/I_{sub})$ 与温度之间的关系, 从中发现, 除了最高温度 550°C 以外, 其余各温度下的 $\ln(I_{1st}/I_{sub})$ 与温度并无明显关系, 不符合 Fleming 方程给出的关系。因此我们分别比较衬底峰强与 1 级峰峰强, 如图 7-5-2 所示。显然, 衬底峰峰强和 1 级峰的峰强都随着温度的升高有先变强再变弱的趋势。这里从前面理论部分可以知道, 退火过程中是位错消除和合并作用与扩散作用共同在起作用, 而位错消除作用与温度是 e 指数倒数的关系, 而扩散作用则跟温度的 e 指数成正比。因此在较低温度下退火过程中, 位错的消除合并和材料晶格质量的提高起主导作用, 而在较高温度下退火过程中, 材料中的扩散作用起主导。这就解释了衬底峰峰强和 1 级峰峰强随温度的变化。在较低温度下, 位错的消除作用起主导, 退火使晶格质量提高, 因此外延峰和衬底峰的峰强变强。而当温度较高时, 扩散作用起主导, 外延峰的卫星峰由于 Fleming 方程的效应开始减弱, 同时由于超晶格总体质量的下降, 衬底峰的峰强也开始减弱。由于 470°C 1 分钟退火得到的卫星峰峰强最高, 峰宽最窄, 我们认为该温度下得到的晶格质量最高, 因此 470°C 是一个温度的分界点, 在 470°C 以上以扩散作用为主导。比较以上几个温度下 X 射线衍射卫星峰的峰强衰减, 通过 Fleming 方程的计算就可以获得这些温度下的扩散系数。对样品 M173, 比较 485°C 、 520°C 、 550°C 三个温度下 $+1^{st}$ 、 -1^{st} 、 $+2^{nd}$ 、 -2^{nd} 四个不同卫星峰的峰强衰减, 分别获得对应的扩散系数。

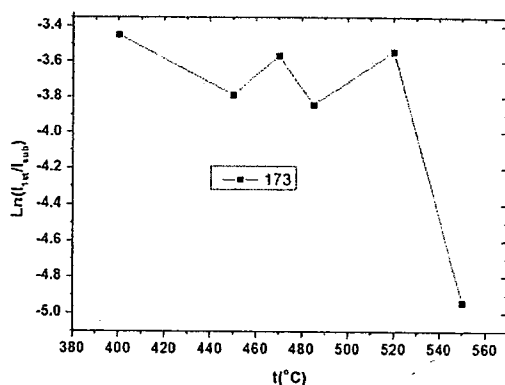


图 7-5-1 M173 样品不同温度 1 分钟退火后 X 射线衍射摇摆曲线中 $\ln(I_{1st}/I_{sub})$ 与温度之间的关系。

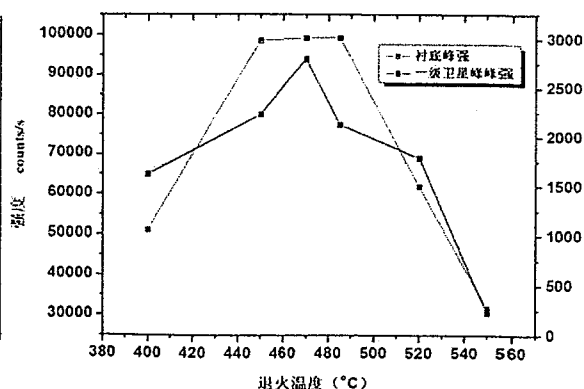


图 7-5-2 M173 样品 1 分钟退火后 X 射线衍射曲线中衬底和 1 级卫星峰峰强与温度之间的关系。

表 7-5-1 不同温度下通过不同级卫星峰衰减计算得到的扩散系数

T	D_{-1} (cm^2/s)	D_{+1} (cm^2/s)	D_{-2} (cm^2/s)	D_{+2} (cm^2/s)
485°C	2.6×10^{-17}	2×10^{-17}	1.35×10^{-17}	8×10^{-18}
520°C	2.37×10^{-17}	3.4×10^{-17}	2.26×10^{-17}	1.22×10^{-17}
550°C	2.29×10^{-16}	2.02×10^{-16}	4.8×10^{-17}	5×10^{-17}

从表 7-5-1 中计算得到的扩散系数可以看到, 由同级正负卫星峰衰减分别计算得到的扩散系数是可以相比拟的, 而 1 级和 2 级得到的结果之间则有一定的差别, 尤其是 550°C 退火得到的扩散系数, 不同级卫星峰衰减计算得到的扩散系数差了大约 4 倍。这正是由于实际材料的扩散系数中有跟原子浓度相关的一项造成的, 因为如果是完全按照 Fleming 方程给出的浓度无关项扩散系数的计算结果, 卫星峰强度的衰减程度应当与卫星峰级数的平方成正比, 而事实上测得的不同级卫星峰峰强的衰减变化差别并没有那么大。即便如此, 我们还是可以通过这样的方法估算不同温度下超晶格材料的扩散系数的量级。文献中按照同样方法通过 1 级卫星峰衰减计算得到的 HgTe/CdTe 超晶格材料在 180°C 下的扩散系数为 $4.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。我们得到的结果在量级上高于这个扩散系数是由于更高的退火温度。

上一节中提到的用不同时间的退火实验获得的 X 射线衍射摇摆曲线也可以进行上述计算和分析。对 M322 样品, 在 470°C 退火温度下, 3 分钟, 6 分钟和

11 分钟退火时间得到的三个 X 射线衍射结果。同样，可以认为退火过程在不同的时间阶段起主导作用的机制不同，即在初始阶段，退火对材料作用的主要机制是减少位错密度和提高晶格质量，而由于扩散系数与时间的关系是 e 指数的，当退火时间大于一个临界时间时，退火过程中的扩散作用起到主导，界面质量下降，在 X 射线衍射图上体现为卫星峰峰强的衰减。我们认为 3 分钟退火后晶格质量到达最优，更长的退火时间下扩散作用开始体现，因此以 3 分钟退火后得到的归一化一级卫星峰为基准，通过 6 分钟，11 分钟退火得到一级卫星峰衰减程度并计算该温度下的扩散系数。

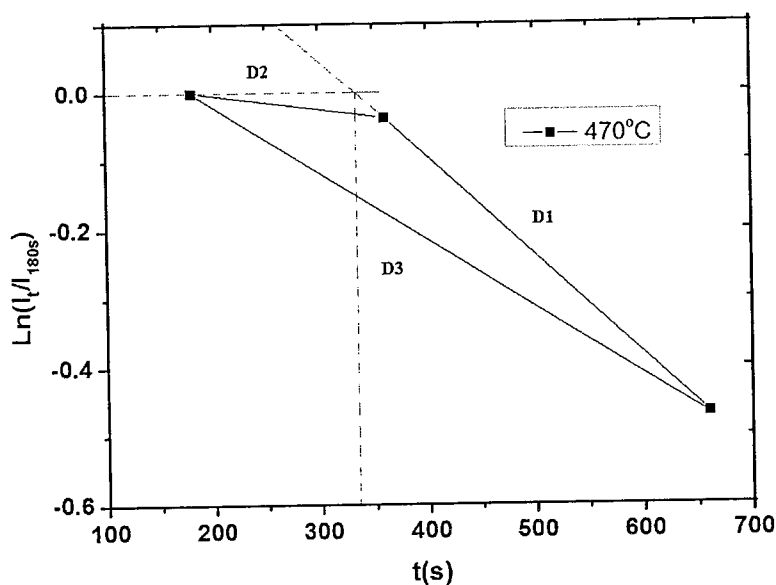


图 7-5-3 通过不同时间退火卫星峰峰强的衰减计算得到的扩散系数

从图 7-5-3 中可以看到，三个数据点有三种不同的强度衰减，可以计算出三个不同的扩散系数。 $D_1=9E-18cm^2/s$ ， $D_2=1E-18cm^2/s$ ， $D_3=5.1E-18cm^2/s$ 。由文献中报道的结果看，由退火引起的扩散作用有一个临界时间，也就是说小于这个时间几乎看不到扩散作用对卫星峰衰减的影响。当然这可能也是由于在这段时间内，位错运动和原子扩散同时在起作用，导致从卫星峰衰减曲线上看到一段近似于平行与时间轴的直线。也就是说求得的扩散系数 D_1 和 D_3 更接近于真实的结果。如果认为 D_3 就是真实的扩散系数，那么可以反过来推算该温度下的临界时间，约为 5 分 20 秒，如竖线所示。由此我们发现，退火工艺如果要在位错减小的同时尽量避免扩散带来的负面影响，在 470°C 退火工艺中退火时间不宜超过 5 分钟。

同样,我们对 M283 样品 470°C 退火不同时间下的卫星峰衰减也作了相同的计算,扩散系数 D 约为 $2\text{E-}18\text{cm}^2/\text{s}$, 这与 M322 样品的结果在量级上是可以比拟的。而 450°C 下 X 射线卫星峰衰减计算得到的扩散系数约为 $2.4\text{E-}18\text{cm}^2/\text{s}$ 。这样我们就大概得到了从 450°C 到 550°C 不同温度下通过卫星峰衰减计算得到的扩散系数,如图 7-5-4 所示:

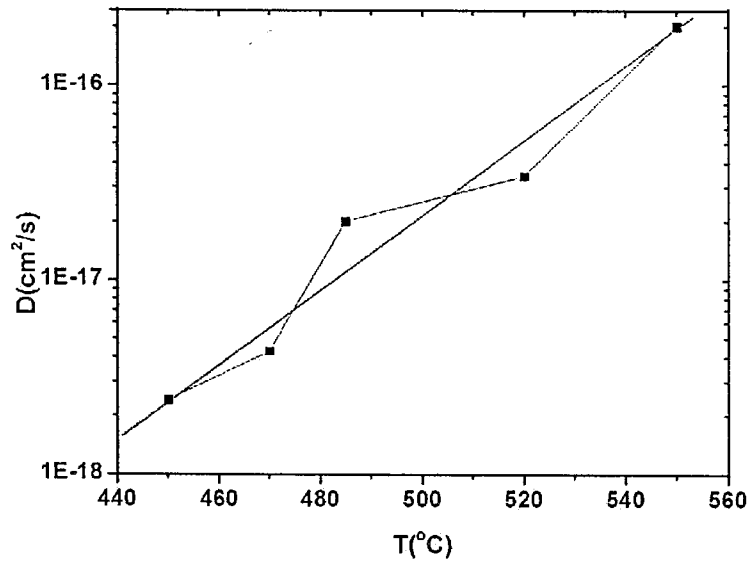


图 7-5-4 不同温度退火计算得到的扩散系数与温度的关系

在对数坐标下,求得的扩散系数与温度有线性的关系,这正是符合了扩散作用的基本方程:

$$v_{diff} = k \exp(kT / E_{diff-active})(cm / s) \quad (7-5-1)$$

即扩散速率与温度是 e 指数的关系,因此退火温度的选取应该是在满足降低位错密度的要求下尽量使用低温退火,减少扩散作用。同时退火温度不宜过长,尽量避免超过临界温度,保证材料的晶格完整性。

7.6 器件结果的验证与暗电流拟合分析

通过前两组实验结果可以看到,在 470°C 下 1 分钟的快速退火给材料的晶格质量带来明显的改善。而 II 类超晶格材料最终是需要制备红外探测器的,单元器件的结果是判断材料质量的最直接的方式,因此我们通过单元器件的制备和测

试,分析器件的暗电流曲线在退火前后的变化,从而进一步深入的判断退火对材料器件关系的影响。

器件采用 PBIN 多层异质结构,生长温度为 340 度。首先在衬底上沉积 1 微米的 P-GaSb 缓冲层,掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,随后是 25 个周期的 P 型长波超晶格 (15ML)InAs/(7ML) GaSb;紧接着的是势垒区,为 60 个周期的弱 P 型中波超晶格, (7ML)InAs/(7ML) GaSb;吸收区是 200 周期 Be 补偿掺杂的长波超晶格材料;然后是 50 周期的 N 型长波超晶格材料,最后生长 30nm 的 InAs 层用来做接触层,掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。生长编号 M351。

这里比较三个样品的性能,第一个样品未作任何退火处理,第二个样品是直接进行退火工艺,第三个样品用 300nm SiO_2 保护后再进行退火工艺。两退火样品的退火条件是一样的,温度为 470°C ,时间为 1 分钟。三个样品采用相同的器件工艺,制备单元探测器。台面采用湿法腐蚀获得,侧边未进行钝化保护,器件压焊到杜瓦中在 77K 中进行 I-V 测试。测试并分析暗电流机制来比较退火前后的器件结果。

从 I-V 测试得到的暗电流密度曲线结果上可以看到,如图 7-6-1 所示,两种退火工艺后的器件都有明显改善的暗电流密度曲线。这说明退火工艺明显改善了器件的 I-V 性能,而直接退火得到的器件性能高于 SiO_2 保护下退火得到的器件性能。这可能是由于在 SiO_2 保护下的退火工艺由于 SiO_2 的沉积和去除过程中引入了一定的缺陷,并且在 SiO_2 保护下对材料中位错产生的应力释放不够完全,导致退火对能够使得位错密度减少的位错运动作用不够完全,影响了退火工艺对性能的改善作用。我们用上一章中的暗电流拟合对这三条暗电流曲线进行具体的分析。由于三个样品的器件具有较大的接触电阻,因此在拟合的时候需要将接触电阻的影响消除,图 1 是原始数据曲线,图 2 是消除接触电阻影响后的数据曲线。消除 I-V 曲线中接触电阻的影响的方法用以下公式:

$$U=U(\text{test})-I(\text{test}) \times R \quad (7-6-1)$$

R 是接触电阻的阻值,用计算得到的电压值取代实测数据中的电压值,这样可以得到消除接触电阻后的 I-V 曲线如图 7-6-2 所示。

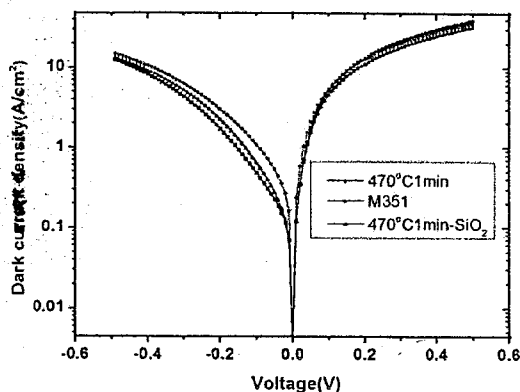


图 7-6-1 M351 原始器件和经过两种不同退火工艺的器件测试得到的 I-V 曲线。

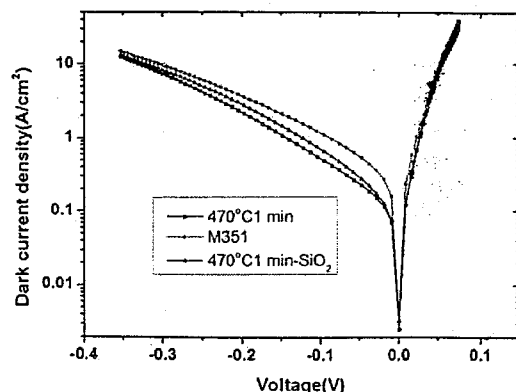


图 7-6-2 M351 退火前后的三条 I-V 曲线通过公式消除接触电阻后得到的 I-V 曲线。

消除接触电阻后得到的器件 I-V 曲线更接近于实际器件本身的电流电压特性, 对这三组取消串联电阻影响后的电流电压曲线拟合可以获得更多的材料器件关系的信息。每条曲线四种电流机制拟合的结果如图 7-6-3、图 7-6-4 和图 7-6-5 所示。从拟合曲线上可以看到, 器件的暗电流机制依然主要是由产生复合电流和缺陷辅助电流为主导的。而退火后这两种电流机制都有一定的改善。不同退火工艺的影响则来源于缺陷辅助电流曲线的差别。暗电流拟合得到的具体结果如表 7-6-1 所示。

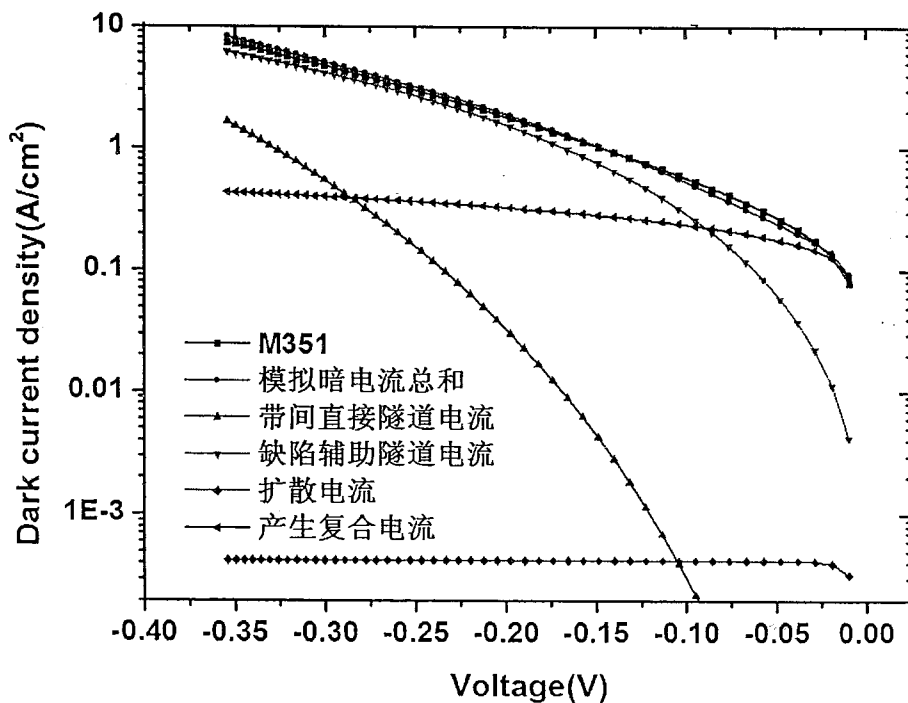
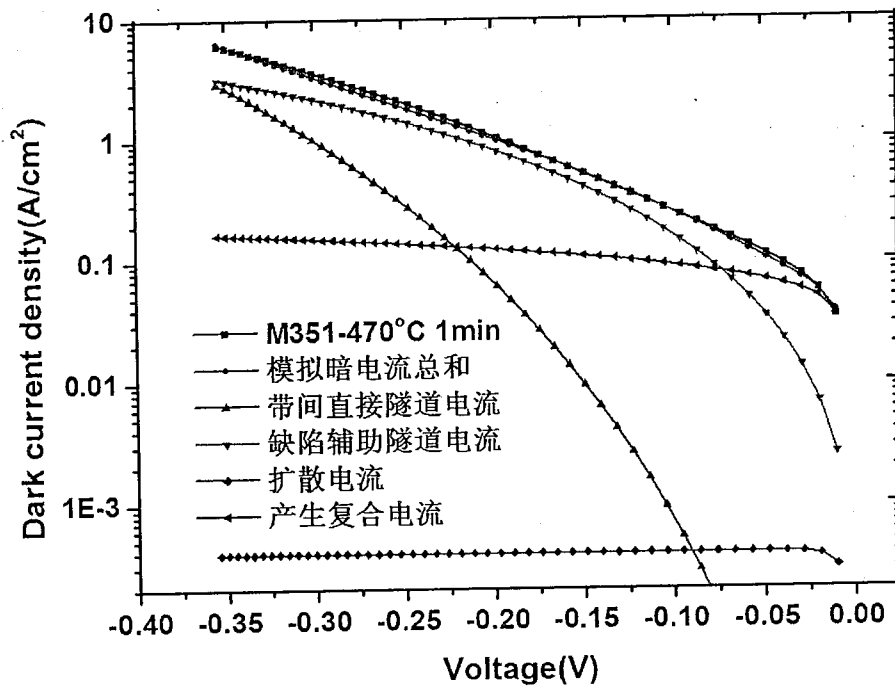
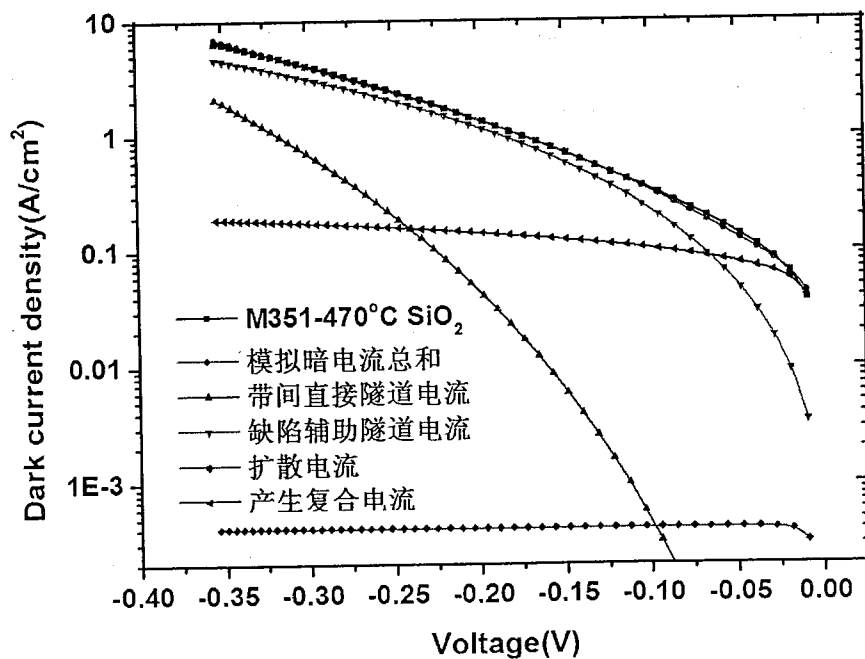


图 7-6-3 M351 器件暗电流的四种机制拟合曲线与实测曲线的比较

图 7-6-4 M351 直接 $470^\circ C$ 1 分钟退火得到的器件实测

暗电流曲线与用四种机制拟合得到曲线的比较

图 7-6-4 M351 在 SiO_2 保护下 $470^\circ C$ 1 分钟退火得到的器件实测

暗电流曲线与用四种机制拟合得到曲线的比较

表 7-6-1 暗电流拟合得到的具体结果

	M351	470-1min	470-1min-SiO ₂
缺陷密度 (cm^{-3})	3.5E15	1.5E15	2.5E15
产生复合寿命(ns)	0.08	0.5	0.4
掺杂浓度 (cm^{-3})	6.2E15	6.7E15	6.4E15
缺陷能级 (E_t-E_i)	0.025eV	0.025eV	0.025eV

对比退火前后三组曲线的拟合得到的具体信息, 可以看到, 退火前后本征区本底载流子浓度变化很小, 都在 $6.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右, 相对上一章中拟合得到的 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 浓度本底浓度高了一倍, 这可能是由于较低的生长温度引起的, M351 生长温度为 340°C , 而上一章中的如 M321 器件结构的生长温度为 380°C , 因此过低的生长温度会带来高的本底浓度, 影响器件性能, 而退火工艺对本底浓度并没有明显的改善。同样, 可能由于生长温度过低等原因带来的材料质量下降还表现在缺陷密度很大, 但是退火可以一定程度上改善缺陷密度, 未用 SiO_2 保护下退火的样品的缺陷密度从 $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 降到 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 而有氧化硅保护下退火的样品缺陷密度反而更高, 为 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 这可能由两个原因造成, 一是由于 SiO_2 的沉积和去除过程中引入了一定的缺陷, 二是可能在 300nm SiO_2 保护下退火工艺对材料中位错产生的应力释放不够完全, 导致退火对位错移动消除的位错运动作用不够完全, 影响了退火工艺对性能的改善作用。而退火改善最明显的是材料的产生复合寿命, 虽然由于高的缺陷密度, 导致寿命相对很小, M351 只有 0.08ns , 退火后无氧化硅帽层的增加到 0.5ns , 有帽层的增加到 0.4ns , 这与文献报道的退火可以增加少子寿命的结果相吻合^[76]。

总结

新一代红外探测系统面向多色、多光谱探测,对探测器材料提出了更高的要求,迫切需要性能优越的新型红外探测器材料来满足更高要求的红外焦平面器件的需求。自 1977 年 Esaki 等人提出了 InAs/GaSb 超晶格材料概念,1987 年 Smith 等发现了其在红外探测器领域的应用潜力后,该材料的优良性质引起了全世界研究者的广泛关注并得到了迅速的发展。InAs/GaSb 超晶格材料通过改变 InAs、GaSb 各层的厚度,等效禁带宽度可调,其探测范围可覆盖 $3\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。II 类超晶格超晶格红外探测器理论上相对 HgCdTe 有更低的暗电流,更高的工作温度,同时 III-V 族材料生长和器件制备技术成熟,均匀性好,在红外探测领域有广阔的应用前景。

本课题对 II 类超晶格材料的能带理论、材料 X 射线测试表征与拟合分析、分子束外延生长动力学模型修正、长波器件制备与器件拟合分析以及快速热退火等方面进行了细致的研究。主要研究结果如下:

1. 本文从 II 类超晶格材料的能带理论出发,通过 K.p 方法下的包络函数近似模型计算了超晶格材料的能带结构、截止波长、电子有效质量以及吸收系数等参数与材料结构的关系;首次通过改进的四层结构模型考虑 InSb 界面层对能带结构的影响,计算得到的结果相比标准模型更符合实验值,解释了实际材料结构截止波长相对理论值红移的现象,在理论计算中发现不同的界面结构也会影响截止波长的变化。最终在能带计算的基础上设计并优化了 PBIBN 的器件结构,该结构可以更有效的降低器件暗电流,提高器件性能。

2. 本文从应变超晶格 X 射线的测试分析及拟合入手,通过 X 射线摇摆曲线的测试拟合以及倒易空间测试分析等手段研究了超晶格材料的物理性质。首次通过摇摆曲线卫星峰峰强的拟合获得界面具体的组分结构信息,并结合生长时的快门顺序给出了物理分析。在此基础上分析了不同 As 压对晶格失配以及界面结构的影响,证实减小 As 压是有效增加界面处 Sb 组分以减少晶格失配的有效手段。同时通过对超晶格材料 Bragg 峰宽的研究获得晶格质量与失配的关系,并用临界厚度的概念加以很好的解释。

3. 本文通过对分子束外延动力学生长模型的修正,引入分凝系数的概念,

结合实际材料生长,研究了 As 压对 Sb 分凝的影响,并求得了分凝系数与 As 压的关系。

4. 本文在材料生长和器件结构设计优化的基础上,制备了超晶格长波单元器件,并通过四种不同暗电流机制进行模拟,获得了材料和器件之间的物理关系。文中详细比较了不同器件结构和不同生长温度下的器件结果, PBIN 结构比 PIN 结构有更低的暗电流密度,吸收区超晶格结构中薄的 GaSb 有更大的吸收系数,生长温度为 380°C 的材料有最佳的器件结果。文中同时证实了钝化对器件性能的改善。在此基础上成功制备了高性能的长波超晶格单元器件,截止波长达到 $12.5\mu\text{m}$,黑体探测率达到 $2.1\times 10^9\text{Jones}$ 。

5. 最后,本文研究了快速热退火对材料及器件的影响。试验并通过 X 射线测试分析了不同时间和不同温度条件下退火的样品的晶格质量,同时通过卫星峰峰强随温度和时间变化的衰减的 Fleming 公式拟合出相应的扩散系数,最终获得最佳的退火条件为 470°C 一分钟。在此基础上进行器件验证,器件结果证明合适的快速热退火工艺对可以材料的产生复合寿命的增加以及位错密度的降低起到一定的作用,从而可以有效降低器件暗电流,提高器件性能。

综上所述,本文掌握了超晶格能带优化设计的方法,建立了 X 射线晶体衍射学和电学的评价手段,并对一些特定的材料器件进行了分析和优化研究,获得了国际先进国内领先的材料器件结果,为后续制备高性能 II 类超晶格红外焦平面探测器打下了坚实的基础。