

n-on-p 铟化铟薄膜的液相外延生长

李忠良, 陈建才, 叶 薇, 李增寿, 刘世能

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 用水平开管液相外延技术在铟化铟衬底上用富铟铟化铟母液生长铟化铟薄膜材料, 薄膜材料具有 n-on-p 结构, 衬底为 p 型层, 掺 Ge, 浓度 $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 薄膜为 n 型层, 掺 Te, 薄膜面积 $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 厚度 $2 \sim 3 \mu\text{m}$, 表面平整度 $\pm 0.2 \mu\text{m}$, 浓度 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。n-on-p 铟化铟薄膜材料能满足制作的中波红外焦平面器件要求。

关键词: n-on-p; 铟化铟; 液相外延

中图分类号: O742, O75

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2016)07-0577-04

Liquid Phase Epitaxy of n-on-p InSb Film

LI Zhongliang, CHEN Jiancai, YE Wei, LI Zengshou, LIU Shineng

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: InSb film has been grown from In-rich solution in open-tube sliding-boat LPE system on InSb substrates. It has n on p structure. The substrate is Ge-doped with impurity concentration ranges from 1×10^{15} to $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, and the InSb epitaxial layer is grown upon the $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$ p-InSb substrate, which has the thickness of $2\text{-}3 \mu\text{m}$ with the surface flatness and the net donor concentration ranges from 1×10^{17} to $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The results show that epilayer can satisfy the fabrication of focus plane arrays.

Key words: n-on-p, InSb, LPE

0 引言

铟化铟 (InSb) 是 III-V 族化合物半导体, 它具有窄禁带宽度和高迁移率等特点。在 300 K 时, 禁带宽度为 0.17 eV, 电子迁移率约为 $7 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 在 77 K 时, 禁带宽度为 0.23 eV, 电子迁移率的 $6 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在红外波段有较高的灵敏度, 是一种适宜制作中波红外光电探测器、霍尔器件和磁阻元件的材料。近年来用其制备的红外光电探测器已在红外跟踪系统、红外照相机、红外热像仪、自动控制器、气体分析仪和红外测温仪等方面广泛应用^[1-5]。

铟化铟光伏探测器通常采用在 n 型基片上扩散 p 型杂质 Zn 或 Cd 形成 p-n 结^[6-7]。从生产的角度看这种工艺存在 2 个问题: 一是扩散容易引起损伤, 增加了漏电流; 二是扩散层的厚度难以控制。要解决这 2 个问题, 可以采用在 p 型基片上外延生长 n 型层的方法。1976 年日本 Koichi Kanzaki 等^[8]报道了用液相外延 (liquid phase epitaxy, 简称 LPE) 法研制的 n-on-p

结构铟化铟探测器, 零偏压结阻抗达 $100 \sim 200 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $D_\lambda^*(\lambda = 5 \mu\text{m}, 1 \text{ kHz}) = 5 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。2010 年伊朗 Sareminia 等^[9]报道了用 LPE 法研制的 p-on-n 结构铟化铟薄膜材料。2011 年日本 Yuki Sato 等^[10]用 LPE 法生长的铟化铟外延片研制放射探测器, 用以测量 α 粒子。2014 年埃及 Farag 等^[11]报道了用 LPE 法研制的 n-InSb/p-GaAs 异质结材料。目前国内未见 LPE 法生长铟化铟 (InSb) 薄膜材料的报道。

用液相外延技术在 p 型 InSb 衬底上生长 n 型 InSb 薄膜层来制作 p-n 结。n 型层采用高浓度 n^+ , 杂质浓度在 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 由于高浓度 n 型层的简并作用, 在一定波长范围内的红外光不被吸收, 几乎无损透过, 使量子效率有所提高。利用这个原理制成的 p-n 结, 免去了精确控制厚度的麻烦。光刻台面后就不必为控制结深而进行腐蚀, 减少了对器件的污染。由于液相外延是在基片上重新生长晶体, 因此外延膜晶格结构较完整, 在一定程度上还能除去基片

收稿日期: 2016-06-01; 修订日期: 2016-06-20.

作者简介: 李忠良 (1960-), 男, 工程师, 云南昆明人, 主要从事铟化铟晶体的生长。

通讯作者: 陈建才 (1966-), 男, 研究员, 云南陆良人, 主要从事薄膜材料的生长。E-mail: cjc2314@163.com.

表面上原有的缺陷。用这样的方法做出的材料可望得到高质量和高量子效率的探测器。

本文采用水平开管液相外延技术在铟化铟衬底上用富铟铟化铟母液生长铟化铟薄膜材料。

1 薄膜生长实验

1.1 InSb 液相外延设备和炉温分布

实验采用水平开管结构的外延炉，炉温进行3段控温。中间生长部分为恒温区，区间长350 cm，最高工作温度600℃，控温精度±0.5℃。高纯氢气从石英管的一端流入，从另一端流出。生长石墨舟放于石英管中间生长区。石墨舟由基座、滑块和盖板3部分组成。石墨舟的基座上开了一个长方形的开口，长宽与衬底相匹配，深度比衬底厚度多20 μm，铟化铟衬底就放于开口内。滑块上开有一个两面对穿的长方形槽，用以装母液。石墨舟的设计与加工是外延生长的关键技术，外延生长的主要工艺在石墨舟中进行。图1给出了InSb液相外延设备生长管和炉温分布示意图。

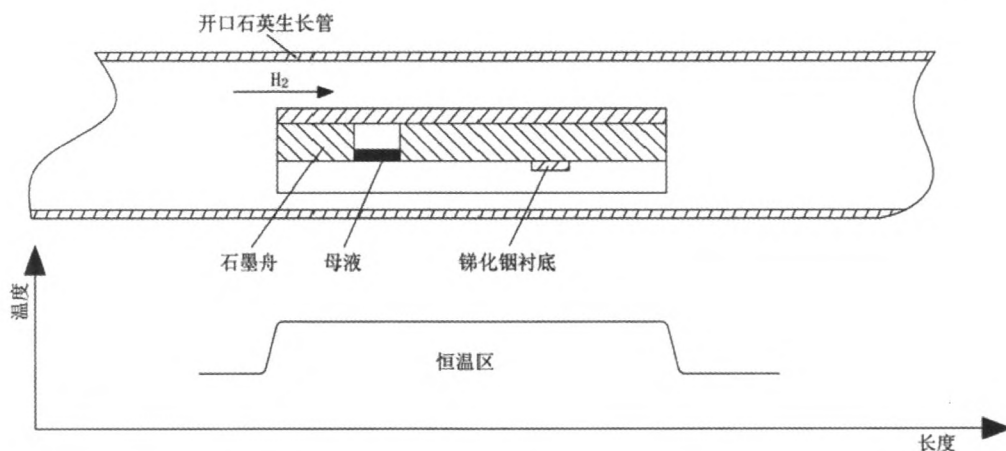


图1 液相外延设备生长管和炉温分布示意图

Fig.1 Schematic diagram of LPE system and temperature profile

1.2 生长母液的配置和合成工艺

原材料铟和锑是高纯材料(7N)，液相外延中使用的母液是富In铟化铟母液，根据InSb相图配制生长用的母液，InSb相图如图2所示。

母液的配比与生长温度有关，如生长温度380℃，对应的母液质量百分比为InSb 34%和In 66%。N型杂质(Te)采用一次稀释、二次稀释的方法加入。

根据计算称取的Sb和In分别放入合成母液的石墨装置中，把石墨装置水平放入石英管内，分别进行抽真空、通气、升温合成，合成温度约600℃，合成时间大约为4h。

图2的铟化铟相图是对闭管而言，我们的液相外延系统是开管系统，开管外延系统的液相温度相对比较复杂，只有经过多次的外延实验，才可得到真实的液相温度。

1.3 衬底的制备

衬底材料的质量，衬底的磨抛工艺和清洗工艺的选择，在薄膜的外延生长中起着十分重要的作用。外延是在衬底表面按照衬底完全相同的晶格结构和晶向

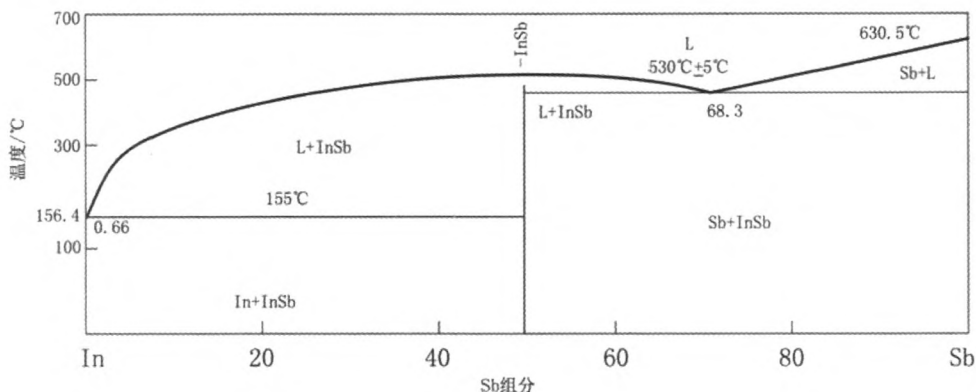


图2 InSb相图

Fig.2 Phase diagram for InSb

进行外延生长。如果衬底中有缺陷和杂质,在生长过程中会延伸到外延层中,如果衬底的磨抛工艺没有彻底去除损伤,损伤层就会影响的外延层的质量。清洗也是一个重要的环节,清洗的目的主要的是清除衬底表面的磨料和有机物。但是完全清除磨料和有机物不容易,我们通过多次实验,采用一种特殊工艺解决了衬底的清洗问题。

铟化铟衬底以高纯铟、铟和 p 型杂质 (Ge) 为原料,采用切克劳斯基法生长,铟化铟锭条经过定向、切片、化学机械抛光、位错检测、浓度检测和显微镜检测等工序,获得面积 $20\text{ cm} \times 25\text{ cm}$,位错 $<100\text{ cm}^2$,厚度约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的 $<111>$ 晶向的单晶衬底。在生长前,还要对衬底片进行化学抛光,抛光液为乳酸腐蚀液,体积配比为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3:\text{HNO}_3:\text{HF}=100:10:1$ 。

1.4 生长过程

LPE 技术的原理是以低熔点的金属 (如 In 等) 为溶剂,以待生长材料 (如 InSb 等) 和掺杂剂 (如 Te 等) 为溶质,使溶质在溶剂中呈饱和或过饱和状态。通过降温冷却使石墨舟中的溶质从溶剂中析出,在单晶衬底上定向生长一层晶体结构和晶格常数与单晶衬底相似的晶体材料,使晶体结构得以延续,实现晶体的外延生长。

液相外延设备采用水平开管结构,生长过程首先把制备好的衬底放入石墨舟的衬底槽中,在母液槽中放入厚度 2 mm 的母液。石墨舟放入生长管的恒温区中。然后抽高真空,反应室通入高纯氢。典型的温度曲线如图 3 所示。

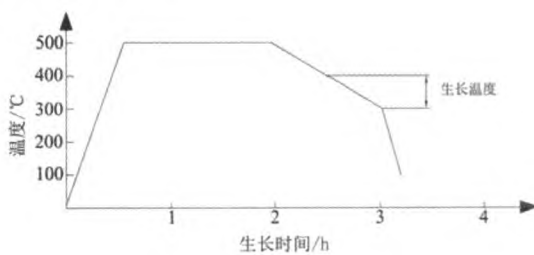


图3 生长的炉温曲线

Fig.3 Temperature cycle of LPE growth

母液的温度变化分为不同的阶段。第 1 阶段:母液升温,母液的温度由室温升至液相线 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,铟化铟外延采用的温度是 $500\text{ }^\circ\text{C}$,母液由固相向液相转变;第 2 阶段:母液恒温,时间大约 1.5 h 。这一过程是母液混合过程,由于母液的均匀度直接影响外延膜的表面形貌和组分均匀性,母液应最大限度地混合均匀;第 3 阶段:母液降温,降温速率大约是 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;第 4 阶段:外延生长,外延生长必须适当控制过冷度,过冷度太大生长原动力大,在外延生长开始时容易出

现小岛,使生长的外延膜高低起伏不均匀。反之过冷度太小,缺乏原动力,不易生长。实验中过冷度为 $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$ 时让溶液和衬底接触,降温生长,降温速率大约是 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。生长完后,使溶液迅速离开衬底,并尽快让外延片冷却至室温。

2 实验结果与讨论

InSb 外延薄膜的表面形貌依赖于 InSb 衬底的晶体质量以及衬底的磨抛、清洗、腐蚀等工艺过程。衬底中存在的缺陷,如位错、亚晶界、孪晶都会在外延层中延伸。衬底的清洗过程中表面沾污以及生长条件是影响薄膜表面质量的重要因素。如生长条件不当,薄膜表面会有明显的晶界、亚晶界和孪晶。经过多次反复的试验摸索,我们得到了较好的薄膜表面形貌的生长条件:生长温度 $379\text{ }^\circ\text{C}$,降温速率 $0.4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,过冷度 $1.5\text{ }^\circ\text{C}$,生长时间 5 s 。图 4 是薄膜表面放大 50 倍表面形貌。



图4 铟化铟外延表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of InSb epitaxial film

从图 4 中 InSb 外延片的表面形貌来看,外延薄膜完整,表面光亮,微观显微出波纹形貌,这正是液相外延生长所特有的形貌。

用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 和台阶仪测定铟化铟薄膜材料的厚度。台阶仪对整个外延片进行扫描,可以从宏观上看出外延片的厚度分布。用 FTIR 光谱仪准确测定 InSb 薄膜各点的厚度,我们选取 9 个点进行测量,大致可以看出整个薄膜表面的厚度。图 5 为 InSb 外延层厚度测量结果。所测外延片尺寸 $20\text{ cm} \times 25\text{ cm}$,生长条件为:母液配比: $34\% \text{ InSb}$ 和 $66\% \text{ In}$,

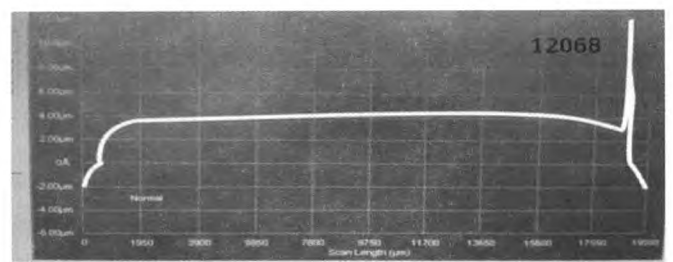


图5 铟化铟薄膜的厚度测量

Fig.5 Thickness of the InSb epitaxial film

升温 2h, 最高温度 500℃, 生长温度 397℃, 过冷度 2℃, 降温速率 0.6℃/min。

从测量结果可以看出, 薄膜表面只是边界有突起, 薄膜平均厚度 $4\ \mu\text{m} \pm 0.2\ \mu\text{m}$, 厚度均匀, 而且生长的 n 型层薄膜厚度完全可控, 可满足器件工艺的要求。

从表面霍尔测试的结果来看, 生长的薄膜为 n 型, 浓度约为 $2 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, 迁移率约 6000~10000 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。用所制备的 InSb 薄膜样品制作出的器件的伏安特性曲线如图 6 所示。

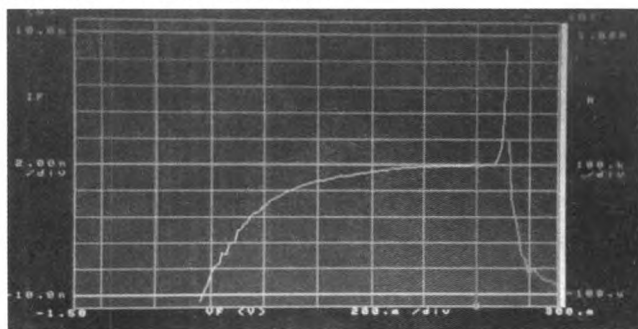


图 6 InSb 器件的伏安特性

Fig.6 V-A characteristic of InSb device

从图 6 看出, 生长的 InSb 薄膜材料可以做出完整的 pn 结, R_0A 可达 $50\ \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。但是 V-A 曲线的反向还不算太好, R_0A 还未达到理想的水平。这也说明, 材料参数还有待进一步改进, n 型层浓度偏高, 迁移率偏低, 在以后的实验中将进一步改进。

从目前的报道来看, 我们与伊朗、埃及、印度等国家都处于 pn 结材料的研制阶段^[9,11-14], 与日本有差距, 日本已经有器件报道^[8]。

3 结论

用水平开管液相外延技术, 首次在国内在 p 型铋化铟衬底上用富 In 的铋化铟母液生长 n 型 InSb 薄膜, 薄膜材料结构完整, 具有优良的表面形貌和较好的电学性能参数, 外延片可以做出具有完整的 pn 结的器件, 薄膜材料可用于中波红外焦平面探测器的研制。

下一步, 我们将优化生长工艺, 对衬底浓度、母液浓度进行调整, 生长适合研制中波红外焦平面探测器的薄膜材料, 研制满足市场需求的中波红外焦平面探测器器件。

参考文献:

[1] Kanno I, Yoshihara F, Nouchi R, et al. Cryogenic InSb detector for radiation measurements[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(7): 2533-2536.

[2] Kanno I, Yoshihara F, Nouchi R, et al. Radiation measurements by a cryogenic pn junction InSb detector with operating temperatures up to 115 K[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, **74**(9): 3968-3973.

[3] Kosogov O V, Maramzina M A. Photodiodes with an n-type filter layer[J]. *Soviet Physics-Semiconductors*, 1970, **3**(11): 1467-1469.

[4] Kanno I, Hishiki S, Sugiura O, et al. Photon detection by a cryogenic InSb detector[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, **76**(2): 023102.

[5] Hishiki S, Kanno I, Sugiura O, et al. Undoped InSb Schottky detector for Gamma-ray measurements[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2005, **52**(6): 3172-3175.

[6] Kanno I, Hishiki S, Yoshitaka Kogetsu, et al. Fast response of InSb Schottky detector[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, **78**(5): 056103.

[7] Yuki Sato, Yasunari Morita, Tomoyuki Harai, et al. Photopeak detection by an InSb radiation detector made of liquid phase epitaxially grown crystals[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2010, **621**: 383-386.

[8] Kanzaki K, Yahata A. Properties of InSb Photodiodes Fabricated by liquid phase epitaxy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, **15**(15): 1329-1334

[9] Sareminia Gh, Hajian M, Simchi H, et al. Characterization of photodiodes made from a p-type epitaxial layer grown on n-type InSb by LPE method[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, **53**(5): 315-319

[10] Yuki Sato, Yasunari Morita, Harai T, et al. Alpha-particle response of an InSb radiation detector made of liquid-phase epitaxially-grown crystal[J]. *Radiation Measurements*, 2011, **46**(12): 1654-1657

[11] Farag A A M, Terra F S, Ashery A, et al. Structural and electrical characteristics of n-InSb/p-GaAs heterojunction prepared by liquid phase epitaxy[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2014, **615**: 604-609.

[12] Udayashankar N K, Bhat H L. Influence of growth parameters on the surface morphology and crystallinity of InSb epilayers grown by liquid phase epitaxy[J]. *Bulletin Material Science*, 2003, **26**(7): 685-692

[13] 周连军, 王静宇, 田丽萍, 等. 液相外延碲镉汞表面化学腐蚀研究[J]. *红外技术*, 2015, **37**(6): 506-509.
ZHOU Lianjun, WANG Jingyu, TIAN Liping, et al. Study on chemical etching of LPE HgCdTe surface[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(6): 506-509.

[14] 吴军, 毛旭峰, 万志远, 等. 液相外延碲镉汞材料组分均匀性改善[J]. *红外技术*, 2014, **36**(12): 973-975.
WU Jun, MAO Xufeng, WAN Zhiyuan, et al. Improvement of compositional uniformity of HgCdTe grown by LPE[J]. *Infrared Technology*, 2014, **36**(12): 973-975.