材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024041902

Si(111)邻位面衬底上InSb薄膜的外延生长及其可见光电导特性

杜绍增，方晨旭，刘　婷，李含冬*

（电子科技大学 材料与能源学院，成都 611731）

摘　要： 锑化铟(InSb)因其在红外探测、高速电子学和量子计算等领域的卓越性能备受关注。文章探索了Si(111)邻位面衬底上InSb薄膜的异质外延生长，并研究了其光电导特性。尝试采用Bi缓冲层结合InSb两步法生长策略解决Si与InSb晶格失配和热膨胀系数差异大的问题，在平坦Si(111)衬底上获得了高质量InSb(111)单晶薄膜。然而，在具有高密度台阶结构特征的Si(111)斜切衬底表面上生长得到的Bi(001)缓冲层存在大量倒反畴缺陷，在该表面上进一步生长得到的InSb薄膜均为多晶结构。所制备的InSb/Bi/Si异质结构在模拟日光辐照条件下显示出负光电导效应，应与异质结构界面态对InSb层光生载流子的捕获效应有关。

关键词： InSb薄膜；Si衬底；临位面外延；Bi缓冲层

中图分类号： O484；TN304　**文章编号：** 1001－5868(2024)05－0811－06

Heteroepitaxial Growth of InSb Thin Films on Si(111) Vicinal Substrates and Their Visible Light Photoconductive Properties

DU Shaozeng，FANG Chenxu，LIU Ting，LI Handong

（School of Materials and Energy，University of Electronic Science and Technology of China，Chengdu 611731，CHN）

Abstract： Indium antimonide (InSb) has attracted significant attention owing to its exceptional performance in various fields，including infrared detection，high-speed electronics，and quantum computing. This study explores the heteroepitaxial growth of InSb thin films on Si(111) vicinal substrates and investigates their visible light photoconductive properties. To address the lattice mismatch and thermal expansion coefficient discrepancy between Si and InSb，a Bi buffer layer was employed in conjunction with a two-step growth strategy，enabling the successful fabrication of high-quality single-crystalline InSb(111) thin films on Si(111) planar substrates. However，on Si(111) vicinal substrates exhibiting a high-density step structure，the grown Bi(001) buffer layers exhibited numerous anti-phase domain defects，leading to the formation of polycrystalline InSb thin films on these surfaces. The fabricated InSb/Bi/Si heterostructures displayed a negative photoconductivity effect under simulated solar illumination，which is attributed to the trapping of photogenerated charge carriers in the interfacial states of the heterostructure.

Key words： InSb thin films；silicon substrate；vicinal surface epitaxy；bismuth buffer layer

收稿日期：2024－04－19.

基金项目：国家自然科学基金项目(62374025，U20A20145).

* **通信作者：**李含冬

0 引言

锑化铟(InSb),作为一种Ⅲ-Ⅴ族直接带隙半导体材料,因其在红外探测[1-5]、高速电子学[6-7]和量子计算[8-9]等领域的卓越性能而备受关注。如果能在Si(硅)衬底上实现高质量InSb薄膜的异质外延生长集成,相对于InSb体材料而言,将具有更优的经济性和更多类型的光电器件应用潜力。然而,将InSb薄膜集成到Si衬底上面临着晶格失配和热膨胀系数差异大的问题[10-12],由此导致外延薄膜中位错、应变和其他类型缺陷密度增加,从而影响器件的性能和可靠性。

为了解决InSb在Si衬底进行外延时的晶格失配问题,通常可采用缓冲层策略,例如,使用IIA族氟化物[13],AlSb[14],GaSb[15],AlSb/GaSb[16]缓冲层等材料在Si衬底上生长InSb薄膜,取得了一定的进展。而另一种策略是所谓的"邻位面外延",即在偏离衬底主取向晶面一定角度的邻位面上实施外延膜层的生长;在邻位表面上存在高密度的取向台阶,而这些台阶将为薄膜外延生长提供新的形核点和取向控制机制,有助于提高薄膜的结晶质量。如Shibahara等通过采用从Si(100)向(011)倾斜2°的基片,获得了无反相畴生长的SiC[17]。Xin等利用错切4°的Si(001)衬底降低了基底表面的同一性,成功制备出无畴界的单晶CdTe薄膜[18]。Huang等的研究表明,与平坦的6H-SiC(0001)晶面相比,向[11$\bar{2}$0]晶向斜切3.5°的6H-SiC(0001)邻位面生长GaN/AlN/6H-SiC异质结构样品能减轻平面内的错位应变弛豫,从而可纠正从6H到2H的堆积序列[19]。Li等则对比了平坦Si(111)和向[$\bar{1}\bar{1}$2]晶向斜切3.5°的Si(111)邻面上生长的拓扑绝缘体Bi_2Se_3薄膜,利用Si(111)邻面衬底和Bi_2Se_3的面内生长速率的各向异性,成功抑制了螺位错缺陷和面内孪晶[20]。Kim等采用2°斜切的GaAs衬底外延Bi_2Te_3,成功减少了次要畴,制备出无畴界的单晶Bi_2Te_3薄膜[21]。

本项工作研究了在Si(111)邻位面衬底上采用Bi单晶薄膜作为生长缓冲层后InSb的外延生长,表征不同斜切取向衬底上所获得的InSb外延薄膜的结晶以及表面形貌特征。通过对所获InSb异质外延薄膜样品在模拟日光辐照条件下的光电导特性进行分析,揭示了InSb/Bi/Si异质体系中界面态对光生载流子输运性能的影响。此研究为在Si衬底上外延生长高质量InSb薄膜的研究提供新的界面工程策略和技术参考。

1 实验方法

选用了标称平坦的Si(111)衬底以及两种Si(111)邻位面衬底,分别为沿[1$\bar{1}$0]晶向斜切2.5°和沿[11$\bar{2}$]晶向斜切4°的衬底。在生长InSb外延层之前,首先在这些Si衬底上生长一层与InSb(111)晶格匹配的Bi(001)单晶薄膜作为缓冲层,以最大程度减少晶格失配对InSb层外延生长的影响。在外延生长开始前,将Si衬底从室温迅速加热至1 400 K,以使表层原子快速热脱附,然后立刻降温至900 K,并缓慢降温至室温,从而获得了清洁的Si表面。通过精确设定生长束流将Bi膜和InSb薄膜的生长速率分别控制在0.35以及0.83 nm/min。Bi薄膜的生长温度为室温(300 K),厚度为4 nm。完成Bi薄膜的生长后,保持In和Sb的束流比值保持为1∶3,开始InSb薄膜的生长。InSb的生长采用两步法,即在初始成膜阶段,保持室温生长厚约为10 nm的InSb薄膜,随后逐渐升高衬底温度至适宜InSb生长的温度区间(约480 K),以促进InSb薄膜的高质量外延。整个沉积过程中真空腔的压强保持在10^{-10} mbar以下。采用扫描隧道显微镜(STM)和扫描电子显微镜(SEM)对所获薄膜的表面结构进行观察和表征,利用X射线衍射(XRD)分析InSb薄膜的晶体结构。通过能量色散光谱(EDS)和拉曼光谱(Raman)分析,确认了薄膜的化学组成。Bi与InSb外延薄膜的I-t特性(光电流响应)是在AA标准模拟太阳光辐照下完成的。

2 结果与讨论

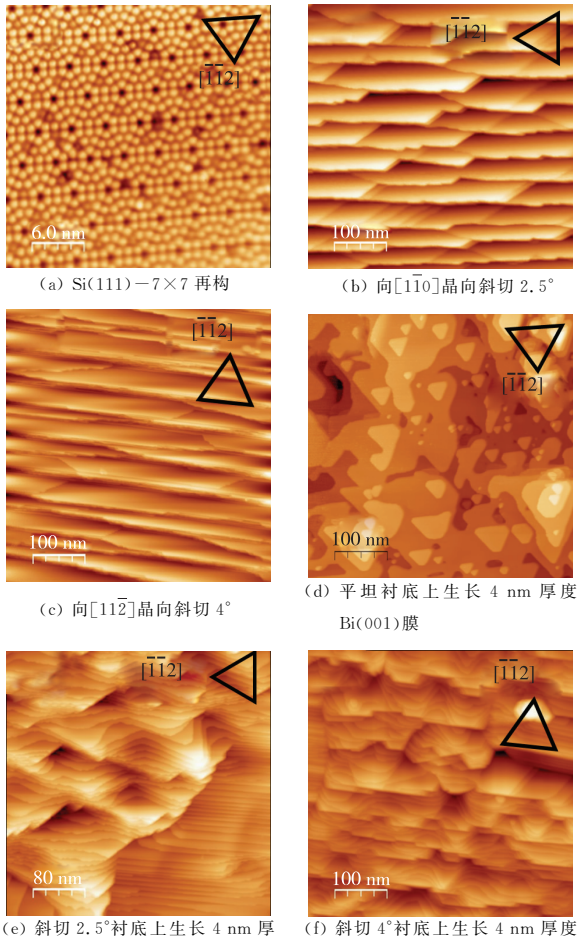
2.1 Bi(001)缓冲层的生长与结构特性

图1(a)~(c)分别为三种Si衬底经过快速表面原子热脱附处理后形成的再构表面的STM图像。图1(a)可清晰观察到原子分辨级的Si(111)－7×7再构。图1(b)和(c)分别为2.5°和4°斜切Si(111)临位表面台阶形貌的STM图像,测量得到2.5°斜切的Si(111)临位表面平均台阶宽度约为7.18 nm,4°斜切的平均台阶宽度约为4.48 nm。

在三种衬底上分别都生长4 nm厚的Bi(001)薄膜,然后,利用STM对其形貌和表面结构进行观测。在图1(d)中,观察到表面形成了许多面内取向

一致的正三角形二维 Bi 岛。这反映了典型的面心立方结构(fcc)晶体在沿其密堆积面生长时的外延薄膜形貌特点[22-23]。但是也能观察到少量面内取向正好相反的三角形岛的存在，即三角形岛尖端指向相反，说明面内 180°倒反畴的存在。

在图 1(e)和(f)中，均发现沿台阶下降方向存在面内取向正好相反的三角形晶畴形貌，而正反两个取向的晶畴在所观察表面的覆盖度比较接近。这说明 Si(111)斜切衬底上存在的高密度台阶结构并不能有助于消除 Bi(001)外延薄膜中的 180°面内倒反畴。



(a) Si(111)－7×7 再构　(b) 向[1̄10]晶向斜切 2.5°　(c) 向[11̄2̄]晶向斜切 4°　(d) 平坦衬底上生长 4 nm 厚度 Bi(001)膜　(e) 斜切 2.5°衬底上生长 4 nm 厚度 Bi(001)膜　(f) 斜切 4°衬底上生长 4 nm 厚度 Bi(001)膜

图 1　三种 Si(111)衬底及分别生长 4 nm 厚 Bi 膜的 STM 形貌图

使用 XRD 对三种衬底上获得的 Bi 膜进行 2θ 扫描，扫描范围为 20°～80°，扫描结果如图 2 所示。仅观察到来自于 Si(111)面与 Bi(001)面的衍射峰，证明三种 Si(111)衬底上沉积得到的都是 Bi(001)取向的单晶薄膜，且 Bi(001)外延膜的面外取向与 Si(111)衬底取向严格一致。

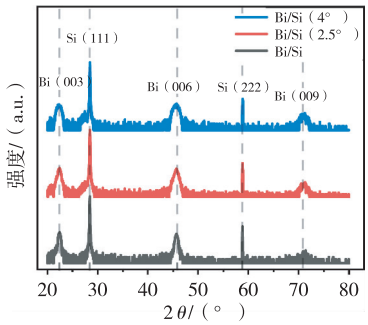
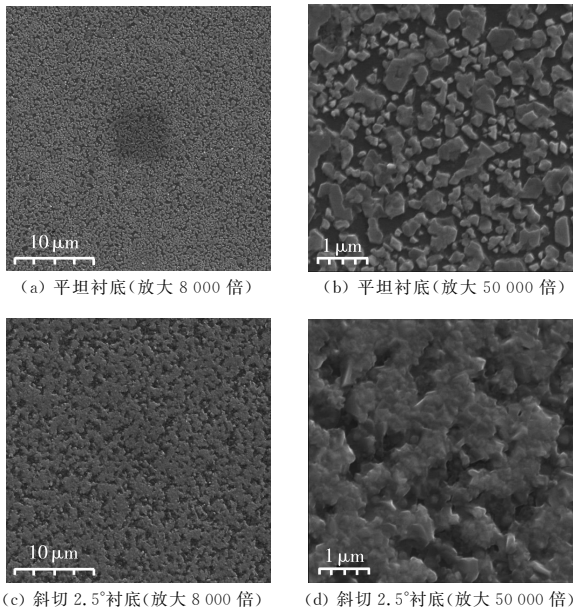


图 2　三种衬底上的 4 nm 厚 Bi 膜的 XRD-2θ 扫描图

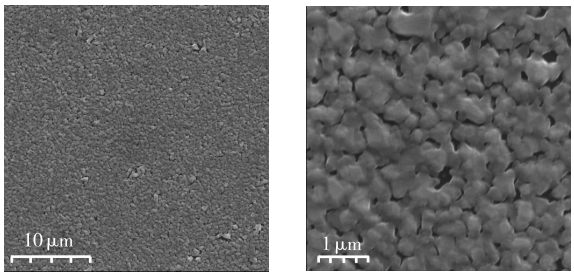
2.2　InSb 外延薄膜的表面形貌与结构

分别在前述生长有 4 nm 厚的 Bi(001)缓冲层的三种衬底 Si(111)衬底上生长 100 nm 厚的 InSb 薄膜。对三种 InSb 薄膜进行 SEM 扫描和 EDS 测试，以获取薄膜表面形貌和元素构成。

如图 3(a)与(b)所示分别为采用不同放大倍率时在平坦 Si(111)衬底上生长得到的 InSb 薄膜的 SEM 扫描图。在图 3(b)中可发现许多近似为等边三角形的 InSb 岛，这是因为 InSb 为面心立方(fcc)闪锌矿晶体结构，与 Bi(001)薄膜表面三角形晶畴形貌的形成原因相同。与 Bi(001)缓冲层衬底形貌不同的是，面内取向相反的两种 InSb 倒反畴在所观察表面的覆盖度接近，表明在 Bi(001)衬底上生长 InSb(111)时面内 180°倒反畴的形成能较低。对 2.5°斜切衬底上 InSb 薄膜以及 4°斜切衬底上 InSb 薄膜的扫描电镜结果进行观察，发现表面晶畴的面内取向较为混乱，表明其有多晶化倾向。EDX 测试表明所有 InSb 薄膜中 In 和 Sb 成分均符合 1∶1 的化学计量比。



(a) 平坦衬底(放大 8 000 倍)　(b) 平坦衬底(放大 50 000 倍)　(c) 斜切 2.5°衬底(放大 8 000 倍)　(d) 斜切 2.5°衬底(放大 50 000 倍)

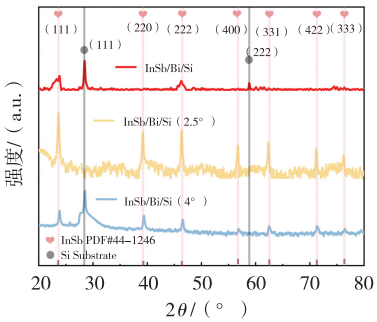


(e) 斜切 4°衬底(放大 8 000 倍) (f) 斜切 4°衬底(放大 50 000 倍)

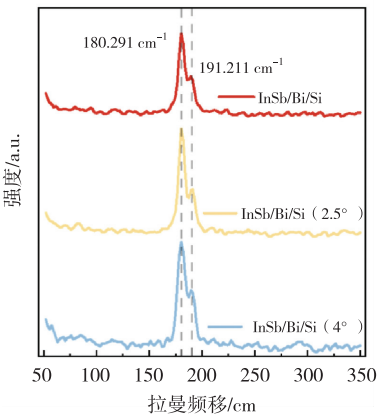
图 3 三种 Si(111)衬底上 InSb 薄膜 SEM 扫描图

对三种衬底上生长的 InSb 薄膜进行 XRD 测试,以揭示薄膜的结晶特性。如图 4(a)所示分别为三种 Si 衬底上生长的 InSb 样品的 2θ 扫描结果。在平坦 Si 衬底生长的样品除 Si(111)面衍射峰外,仅观察到 InSb(111)面衍射峰,无其他杂质峰存在,证明在平坦 Si 衬底上通过 Bi(001)缓冲层获得的是 InSb(111)单晶薄膜。而在另外两种斜切 Si 衬底生长上的 InSb 样品发现除了有 InSb(111)峰位外,还有 InSb(220),InSb(400),InSb(331)和 InSb(422)衍射峰,其中,InSb(111)衍射峰的强度最高,说明在斜切 Si 衬底上生长获得的是沿〈111〉晶向择优生长的 InSb 多晶薄膜。

对不同斜切角度 Si 衬底上获得的 InSb 薄膜样品进行拉曼光谱测试结果如图 4(b)所示。所有 InSb



(a) InSb 薄膜 XRD-2θ 扫描结果



(b) InSb 薄膜拉曼光谱

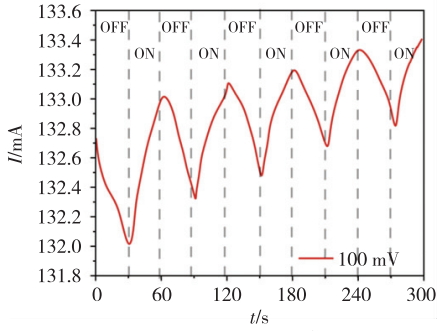
图 4 三种 InSb 薄膜样品的 XRD 与拉曼光谱测试结果

薄膜都显示出位置相同的两个特征峰 180.291 和 191.211 cm^{-1},分别代表横向光学声子(TO)和纵向光学声子(LO)模式。即无相对峰偏也无杂质峰出现,进一步证明获得的 InSb 薄膜没有出现成分偏析,化学计量比准确,且应变程度较小。

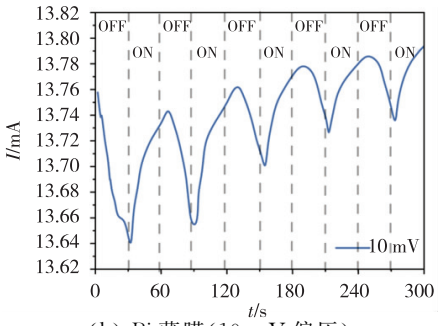
2.3 InSb/Bi/Si 异质结构的光电导特性

为了展示所制备 InSb 异质外延结构的光电响应特性,在模拟的标准太阳光下对平坦 Si 衬底上获得的 InSb 单晶样品进行了 I-t 测试。测试样品采用了平面两端 In 电极结构,入射光垂直于样品表面,分别使用了 100,10,1 mV 三种偏压。如图 5 所示,InSb/Bi/Si 异质结构呈现出负光电导效应。对 4 nm 厚度 Bi 膜也单独进行了 I-t 特性测试,结果发现 Bi 膜呈现出典型的正光电导特性,由此排除其在异质结构负光电导效应中的贡献。

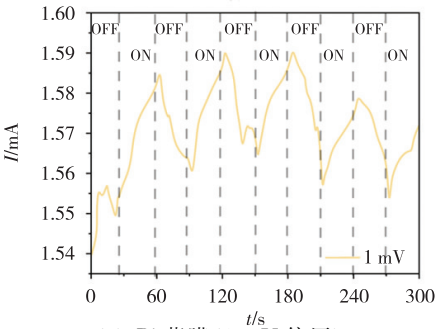
对于 InSb/Bi/Si 异质结构负光电导效应的起源,一种可能的解释是外延膜中 Bi/Si 层界面态对 InSb 层中光生载流子的捕获效应。太阳光的辐射能量的范围可达 0.12～6.2 eV,而 InSb 的带隙在室温(300 K)下约为 0.17 eV。一般情况,当用能量大于半导体带隙的光去照射样品时,会激发电子-空穴对,光生电子增加出现正光电导效应。然而,在某些特定的情况下,这些被激发的电子并不会增强电导,而是可能通过某些机制导致电导减小,进而产生负光电导效应。光生电子获得足够的能量成为热电子,这些热电子可以扩散到界面附近的高能级电子陷阱中。热电子在陷阱中的长期存在导致了 InSb 层中电子数量的减少,当这些电子与 InSb 层中的空穴复合时,会导致载流子数量的进一步减少,从而产生负光电导。由于 Bi(001)和 InSb(111)几乎不存在晶格失配,可以排除在 InSb/Bi 界面处出现高浓度缺陷区的可能性,高浓度缺陷区应该主要位于 Bi/Si 界面处。另外考虑到 Bi 缓冲层较薄的厚度(4 nm)远小于InSb中电子的费米波长,因此不足



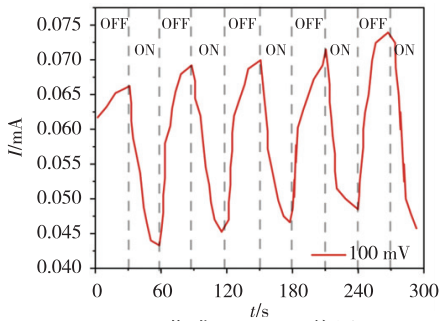
(a) Bi 薄膜(100 mV 偏压)



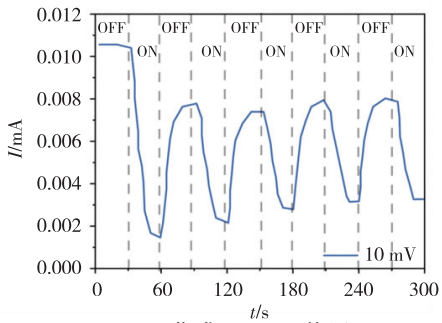
(b) Bi 薄膜(10 mV 偏压)



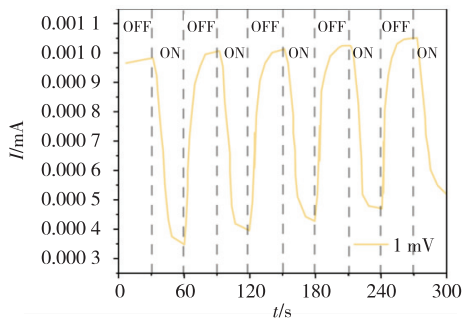
(c) Bi 薄膜(1 mV 偏压)



(d) InSb 薄膜(100 mV 偏压)



(e) InSb 薄膜(10 mV 偏压)



(f) InSb 薄膜(1 mV 偏压)

图 5　Bi 与 InSb 外延薄膜的光电流响应测试结果

以彻底屏蔽 Bi/Si 界面处电子陷阱对光生载流子的捕获效应。类似的负光电导效应在另外一些 InSb 异质外延体系中也曾被观察到[24-26]。

3　结论

本研究采用分子束外延技术，在 Si(111)邻位面衬底上，通过引入 Bi 单晶薄膜作为缓冲层，进行了 InSb 薄膜的生长。在平坦的 Si(111)衬底上，获得了高质量的 InSb(111)单晶薄膜。然而，利用“邻位面外延”策略在 Si(111)斜切衬底上并未有效消除 Bi(001)外延薄膜中的 180°面内倒反畴，由此导致后续 InSb 薄膜的外延生长失序形成多晶态薄膜。所获 InSb/Bi/Si 异质结构在模拟日光辐照下显示出负光电导效应，这可以归因于 Bi/Si 界面高浓度缺陷区的载流子陷阱对 InSb 层光生载流子的捕获作用。

参考文献：

[1] Mahboob I, Veal T D, McConville C F. Low-energy nitrogen ion implantation of InSb[J]. J. Appl. Phys., 2004, 96(9): 4935-4938.

[2] Lee J J, Razeghi M. Novel Sb-based materials for uncooled infrared photodetector applications[J]. J. Cryst. Growth, 2000, 221: 444-449.

[3] Piotrowski J, Rogalski A. Uncooled long wavelength infrared photon detectors[J]. Infrared Phys. Technol., 2004, 46(1/2): 115-131.

[4] 司俊杰. 基于 InSb 的新型红外探测器材料(特邀)[J]. 红外与激光工程, 2022, 51(1): 20210811.
Si Junjie. Novel InSb-based infrared detector materials (Invited)[J]. Infrared and Laser Engineering, 2022, 51(1): 20210811.

[5] 吕衍秋，鲁　星，鲁正雄，等. 锑化物红外探测器国内外发展综述[J]. 航空兵器, 2020, 27(5): 1-12.
Lü Yanqiu, Lu Xing, Lu Zhengxiong, et al. Review of antimonide infrared detector development at home and abroad [J]. Aero Weaponry, 2020, 27(5): 1-12.

[6] Lee G S, Thompson P E, Davis J L, et al. Characterization of molecular beam epitaxially grown InSb layers and diode structures[J]. Solid-State Electron., 1993, 36(3): 387-389.

[7] Wu J M, Lin Y H, Yang B-Z. Force-pad made from contact-electrification poly(ethylene oxide)/InSb field-effect transistor [J]. Nano Energy, 2016, 22: 468-474.

[8] Ke C T, Moehle C M, de Vries F K, et al. Ballistic superconductivity and tunable π-junctions in InSb quantum wells[J]. Nature Commun., 2019, 10(1): 3764.

[9] Kallaher R, Heremans J J, Goel N, et al. Spin-orbit interaction determined by antilocalization in an InSb quantum

well[J]. Phys. Rev. B, 2010, 81(7): 075303.

[10] Kim Y, Lee J, Noh Y, et al. Effect of two-step growth on the heteroepitaxial growth of InSb thin film on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(3): 031919.

[11] Rao B V, Gruznev D, Tambo T, et al. Heteroepitaxial growth of high quality InSb films on Si(111) substrates using a two-step growth method[J]. Semicond. Sci. Technol., 2001, 16(4): 216.

[12] Hudait M K. Heterogeneously integrated Ⅲ-Ⅴ on silicon for future nanoelectronics[J]. ECS Trans., 2012, 45(3): 581.

[13] Liu W, Winesett J, Ma W, et al. Molecular beam epitaxy of InSb on Si substrates using fluoride buffer layers[J]. J. Appl. Phys., 1997, 81(4): 1708-1714.

[14] Mori M, Akae N, Uotani K, et al. Heteroepitaxial growth of InSb films on a Si(001) substrate via AlSb buffer layer[J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 216(1): 569-574.

[15] Lehner C A, Tschirky T, Ihn T, et al. Limiting scattering processes in high-mobility InSb quantum wells grown on GaSb buffer systems[J]. Phys. Rev. Mater., 2018, 2(5): 054601.

[16] Jia B W, Tan K H, Loke W K, et al. Growth and characterization of InSb on (100) Si for mid-infrared application[J]. Appl. Surf. Sci., 2018, 440: 939-945.

[17] Shibahara K, Nishino S, Matsunami H. Antiphase-domain-free growth of cubic SiC on Si(100)[J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 50(26): 1888-1890.

[18] Xin Y, Browning N, Rujirawat S, et al. Investigation of the evolution of single domain (111)B CdTe films by molecular beam epitaxy on miscut (001) Si substrate[J]. J. Appl. Phys., 1998, 84(8): 4292-4299.

[19] Huang X, Bai J, Dudley M, et al. Step-controlled strain relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides[J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(8): 086101.

[20] Li H, Wang Z, Kan X, et al. The van der Waals epitaxy of Bi_2Se_3 on the vicinal Si (111) surface: an approach for preparing high-quality thin films of a topological insulator[J]. New J. Phys., 2010, 12(10): 103038.

[21] Kim K-C, Kim S K, Kim J-S, et al. Domain engineering of epitaxial (001) Bi_2Te_3 thin films by miscut GaAs substrate[J]. Acta Materialia, 2020, 197: 309-315.

[22] Nagao T, Sadowski J, Saito M, et al. Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si (111)-7×7[J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 93(10): 105501.

[23] Xie M, Seutter S, Zhu W, et al. Anisotropic step-flow growth and island growth of GaN (0001) by molecular beam epitaxy[J]. Phys. Rev. Lett., 1999, 82(13): 2749.

[24] Beaulieu Y, Webb J, Brebner J. Photoconductivity of InSb/GaAs heterostructures at low temperature[J]. J. Appl. Phys., 1996, 79(3): 1772-1778.

[25] Sadofyev Y G, Ramamoorthy A, Bird J, et al. Large negative persistent photoconductivity in InAs/AlSb quantum wells[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86(19): 192109.

[26] Raichev O, Vasko F. Absolute negative conductivity of electrons after ultrafast photoexcitation[J]. Phys. Rev. B, 2006, 73(7): 075204.

作者简介：

杜绍增(1997—)，男，云南省曲靖市人，硕士研究生，主要研究方向为薄膜外延材料；

李含冬(1978—)，男，四川省什邡市人，博士，教授，主要研究方向为薄膜外延和晶体生长。