

# TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG InSb TRÊN ĐỂ *c*-SAPPHIRE ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG LASER XUNG

Nguyễn Văn Tuấn<sup>1</sup>, Trần Quang Đạt<sup>1</sup>, Nguyễn Vũ Tùng<sup>1</sup>,  
Phùng Đình Phong<sup>2</sup>, Phạm Văn Thìn<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá - Lý kỹ thuật, Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn

<sup>2</sup>Phòng Đào tạo, Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn

## Tóm tắt

Màng mỏng 1  $\mu\text{m}$ -InSb kết tinh trên đế *c*-sapphire được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD) và được nghiên cứu. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy màng InSb giàu Sb được cấu tạo từ các tinh thể nano ở các kích thước khác nhau từ 148 nm đến 322 nm, trong dải nhiệt độ tạo mẫu ( $T_d$ ) 250°C-400°C. Ở  $T_d$  thấp (< 400°C), màng InSb kết tinh với cấu trúc đa tinh thể, trong khi ở 400°C màng có cấu trúc gần như đơn tinh thể của họ tinh thể zinc blende. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và lực nguyên tử (AFM) phù hợp với kết quả phân tích XRD, và cho thấy màng có cấu trúc vi mô biến đổi từ cấu trúc vi hạt ở  $T_d$  thấp sang cấu trúc gần như liên tục (hạt to) ở  $T_d$  cao hơn. Phép đo phổ tán xạ Raman cho thấy màng chế tạo có các phương thức dao động khác nhau (2TA, TO-TA, Sb-Sb, TO, và LO) phụ thuộc vào  $T_d$ . Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho thấy có sự giảm năng lượng vùng cấm theo  $T_d$ .

**Từ khóa:** Bán dẫn A3B5; màng mỏng InSb; laser xung; tính chất quang của bán dẫn.

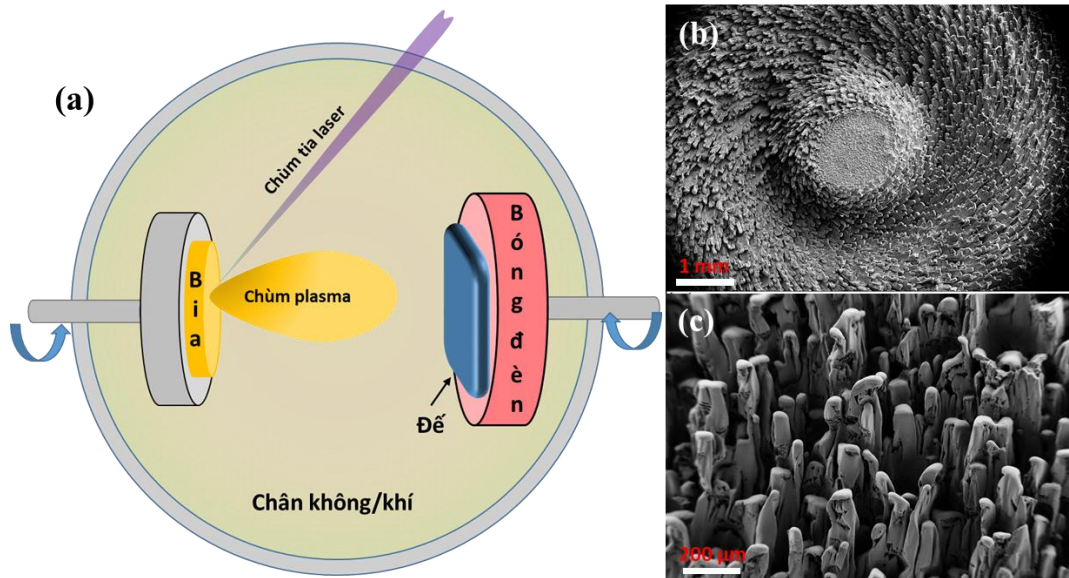
## 1. Giới thiệu

Vật liệu bán dẫn được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử nhờ đặc tính tiêu thụ điện năng thấp, tốc độ truy xuất lớn. Do vậy, các linh kiện bán dẫn được sử dụng nhiều trong các hệ thống tương tự và số để xử lý dữ liệu, hình ảnh, cảm biến hay các thiết bị di động và vệ tinh [1]. InSb là một trong những vật liệu bán dẫn được chú ý do tính thân thiện (ít độc so với các vật liệu có vùng cấm rộng), năng lượng chuyển tiếp trực tiếp vùng cấm hẹp  $\sim 0,18$  eV ở nhiệt độ phòng và có ngưỡng bước sóng hấp thụ hơn 3  $\mu\text{m}$  [2]. Màng vật liệu InSb thông thường được chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm phân tử (Molecular Beam Epitaxy), tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi để sử dụng có hằng số mạng gần với tinh thể InSb, ví dụ để đơn tinh thể CdTe, do đó làm tăng giá thành chế tạo [3-6]. Để nâng cao hiệu quả kinh tế, việc chế tạo màng InSb trên các đế tinh thể thông dụng có giá thành rẻ hơn thu hút được sự quan tâm của các nhà sản xuất và nghiên cứu [7-9]. Một cách tiếp cận đơn giản và hiệu quả hơn trong việc chế tạo màng InSb là sử dụng phương pháp phun xạ magnetron hoặc lắng đọng laser xung (PLD). Phương pháp này cho phép kiểm soát tốt độ dày, thành phần hoá học cũng như cấu trúc màng vật liệu InSb [10, 11]. Tính chất của màng InSb phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, để sử dụng chế tạo mẫu cũng như các thông số khác [12-15]. Màng vật liệu

\* Email: thinpv@lqdtu.edu.vn

InSb tạo bởi phương pháp phun xạ magnetron đã được khảo sát kỹ, tuy nhiên, phương pháp này thường sử dụng nhiều bia vật liệu để tạo ở chế độ phun đồng thời hoặc xếp lớp. Điều này sẽ làm quá trình tạo màng InSb trở nên phức tạp hơn do phải kiểm soát tốt thời gian, độ dày của mẫu,... Ngược lại, màng InSb chế tạo bởi phương pháp PLD chưa thu được sự quan tâm phổ biến [16]. PLD có ưu điểm là tạo màng vật liệu đa thành phần dễ dàng do tính chuyển đổi tỉ lệ tương đương (stoichiometric transfer) từ bia vật liệu đến đế. Hơn nữa, việc điều khiển tính chất quang hay năng lượng vùng cấm đóng vai trò quan trọng và cần thiết trong việc chế tạo, điều khiển các vật liệu/thiết bị dựa trên vật liệu bán dẫn nói chung và vật liệu InSb nói riêng [17-20]. Nhằm nghiên cứu, chế tạo cảm biến hồng ngoại dựa trên vật liệu InSb một cách có hệ thống, trong bài báo này, nhóm tác giả trình bày ảnh hưởng của cấu trúc tinh thể, vi mô bề mặt lên tính chất quang và điện tử của màng InSb trên đế *c*-sapphire, tạo bởi phương pháp PLD sử dụng một bia vật liệu InSb. Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ Raman và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), cho phép khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khi tạo mẫu lên đặc tính cấu trúc, tính chất của màng InSb.

## 2. Thực nghiệm



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo đơn giản của hệ lắng đọng laser xung PLD (a); Cấu trúc vi mô độ phân giải thấp và cao của bia InSb sau khi bị chùm tia laser tác dụng với mật độ năng lượng bốc bay của chùm tia laser trên bia là  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ , và trong 60000 xung (b và c).

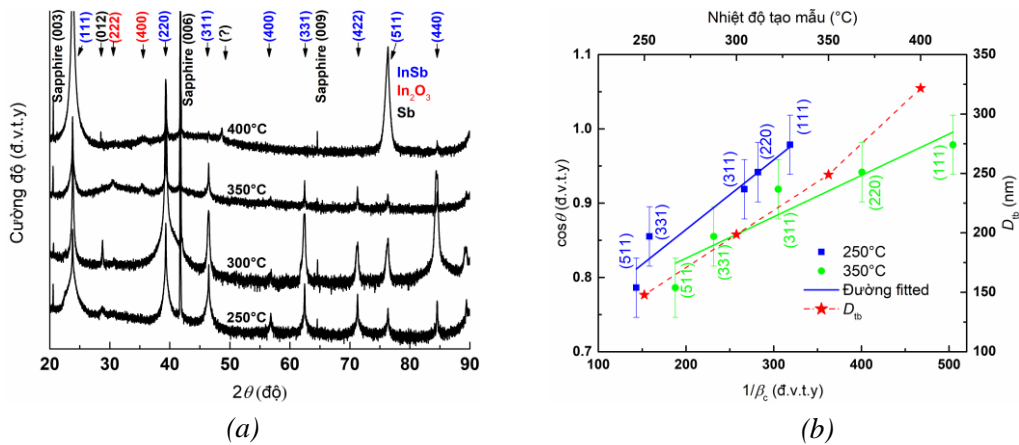
Cấu trúc màng  $1 \mu\text{m}$  - InSb đơn lớp được chế tạo trên đế *c*-sapphire (0001) ở các nhiệt độ khác nhau (trong môi trường khí Ar  $2 \times 10^{-2}$  mbar). Hệ PLD được sử dụng trong bài báo, của hãng LightMachinery IPEX 742, có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , độ rộng xung 25 ns. Mẫu màng được tạo với hệ PLD ở tần số lặp lại của

laser là 10 Hz, khoảng cách giữa bia vật liệu và đế là 4 cm và mật độ năng lượng bốc bay của chùm tia laser trên bia là  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ . Do tính chuyển đổi tỉ lệ tương đương từ bia vật liệu đến đế, bia vật liệu hai thành phần InSb có độ tinh khiết cao được sử dụng (99,999% cung cấp bởi Neyco, Pháp). Bằng cách điều chỉnh mật độ năng lượng bốc bay của chùm tia laser trên bia hoặc áp suất khí khi tạo mẫu, thành phần hoá học của màng InSb có thể được điều chỉnh tương ứng. Trong quá trình tạo mẫu, nhiệt độ đế (hay nhiệt độ tạo mẫu  $T_d$ ) được điều chỉnh trong khoảng nhiệt  $250^\circ\text{C}$  đến  $400^\circ\text{C}$  bởi một đèn halogen đặt phía sau. Áp suất cơ sở trước khi đốt nóng  $\sim 5 \times 10^{-8}$  mbar, tuy nhiên áp suất trước khi tạo màng sẽ tăng lên cỡ  $5 \times 10^{-7}$  mbar do quá trình trao đổi nhiệt giữa đèn halogen và buồng chân không. Chùm tia laser được cho đi qua một hệ quang học (aperture) có tác dụng chọn vùng tia laser có năng lượng đồng đều. Sau đó, chùm tia này được đi vào trong buồng chân không/khí thông qua một thấu kính hội tụ. Vị trí của thấu kính này có tác dụng làm tăng/giảm diện tích tương tác của laser lên bia vật liệu, qua đó làm thay đổi mật độ năng lượng bốc bay của chùm tia laser trên bia. Để tăng cường tính đồng nhất cho màng InSb, cũng như làm giảm hiện tượng hình thành giọt (droplet) trên màng InSb [21], bia và đế vật liệu được cho quay trong quá trình tạo mẫu (Hình 1a). Thêm vào đó, để tránh hiện tượng già hoá của bia do bị tia laser tác dụng nhiều lần, gương phản xạ được gắn vào một hệ dao động điều hoà biên độ nhỏ, sao cho trong quá trình tạo mẫu, diện tích mà chùm tia laser quét được trên bia là tối đa. Hình 1b và 1c mô tả ảnh cấu trúc vi mô có độ phân giải thấp và cao của bia vật liệu InSb sau khi bị chùm tia laser tác dụng 60000 xung.

### 3. Kết quả và thảo luận

Mẫu InSb được tạo ra tại các  $T_d$  khác nhau trên đế *c*-sapphire, tại áp suất  $2 \times 10^{-2}$  mbar trong môi trường khí Ar. Phổ tán sắc năng lượng (EDS) cho năm mẫu (chế tạo tại  $250^\circ\text{C}$ ) chỉ ra rằng, dù bia sử dụng có tỉ lệ In/Sb là 1 và tính chuyển đổi tỉ lệ tương đương từ bia đến màng trong hệ PLD, các mẫu màng chế tạo có dư thành phần Sb, cụ thể tỉ lệ In/Sb  $\sim 0,93$ . Sự khác biệt này có thể được giải thích khi xét đến sự khác biệt giữa điểm nóng chảy/sôi của hai nguyên tố In và Sb. In có điểm nóng chảy/sôi thấp hơn là  $\sim 156^\circ\text{C}$ , trong khi giá trị này của Sb lớn hơn gấp 4 lần,  $\sim 631^\circ\text{C}$ . Lúc đầu, bia vật liệu có sự đồng nhất về thành phần In và Sb, tuy nhiên, sau khi tia laser tương tác với bia vật liệu để tạo ra chùm plasma chứa vật chất bao gồm hợp chất InSb, In, và Sb. Một phần các nguyên tử, phân tử này đi đến đế *c*-sapphire được đặt ở phía đối diện tạo ra màng InSb, một phần bị phún xạ ngược trở lại bia (re-sputtering effect) [8, 22]. Kết quả, sẽ gây nên sự bất đồng nhất về thành phần In và Sb. Khi chùm laser quét lại trên bề mặt bia vật liệu (Hình 1b và 1c), chùm plasma được tạo ra, có sự bất đồng nhất giữa tỉ lệ In và Sb. Do vậy, màng được chế tạo có dư thành phần Sb [23, 24].

Hình 2a chỉ ra giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng InSb như một hàm của  $T_d$  trong khoảng 250°C đến 400°C. Trong bốn mẫu được khảo sát, bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ từ đế *c*-sapphire, các đỉnh nhiễu xạ từ màng InSb với cấu trúc tinh thể giả kẽm (zinc blende) cũng được quan sát và chỉ ra. Trong dải  $T_d$ , các (250°C-400°C) đỉnh nhiễu xạ (111), (220), (311), (511) và (440) xuất hiện ở tất cả các màng InSb, trong đó, cường độ đỉnh nhiễu xạ của (111) lớn hơn so với các đỉnh còn lại. Ở  $T_d$  thấp ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ) xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ (400), (331) và (422). Ngược lại, ở  $T_d = 400^\circ\text{C}$ , sự chiếm ưu thế của đỉnh nhiễu xạ (111) và (511) (cùng họ nhiễu xạ) so với các đỉnh nhiễu xạ khác, cũng như sự suy giảm số lượng đỉnh nhiễu xạ so với các mẫu chế tạo tại  $T_d \leq 350^\circ\text{C}$ , chứng tỏ màng InSb kết tinh tốt hơn với cấu trúc gần như đơn tinh thể giả kẽm trên đế đơn tinh thể *c*-sapphire, thay vì kết tinh với cấu trúc đa tinh thể như các mẫu chế tạo  $T_d$  thấp hơn. Trong giản đồ XRD, đỉnh nhiễu xạ Sb (012) cũng được chỉ ra ở tất cả các màng InSb. Điều này phù hợp với quan sát về tỉ lệ hợp phần của màng InSb trong phép phân tích EDS, có dư Sb đã được chỉ ra ở trên. Khi  $T_d$  trên 300°C, trên giản đồ XRD, có sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của hợp chất ôxit  $\text{In}_2\text{O}_3$ , với đỉnh (222) và (400). Sự hình thành hợp chất ôxit là điều không mong muốn khi chế tạo màng bán dẫn InSb.



Hình 2. a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu màng mỏng InSb trên đế *c*-sapphire trong môi trường khí Ar, ở áp suất  $2 \times 10^{-2}$  mbar, tại các  $T_d$  khác nhau; b) Biểu đồ Scherrer của hai mẫu chế tạo tại 250°C và 350°C tương ứng tại các đỉnh nhiễu xạ được chỉ ra, và kích thước tinh thể trung bình  $D_h$  như một hàm của  $T_d$ .

Khi chế tạo các màng mỏng trong chân không, một trong các thông số quan trọng cần được kể đến đó là tỉ lệ va chạm (impingement rate). Tỉ lệ va chạm này cho biết số lượng các hạt đi đến một đơn vị diện tích bề mặt trong một đơn vị thời gian ở một áp suất cố định. Khi đó, thời gian trung bình hình thành một lớp nguyên/phân tử vật chất được cho bởi [25]:

$$t = 10^{15} \sqrt{2\pi m k_B T} / (sP) \quad (1)$$

trong đó  $10^{15}$  là mật độ nguyên/phân tử trung bình có trên một bề mặt,  $s$  - hệ số kết dính của phân tử trên bề mặt (lấy bằng 1),  $m$  - khối lượng phân tử,  $P$  - áp suất riêng phần của nguyên/phân tử có khối lượng  $m$  xuất hiện trong buồng chế tạo mẫu,  $k_B$  - hằng số Boltzman,  $T$  - nhiệt độ tạo mẫu.

Xét về sự hình thành hợp chất ôxit  $\text{In}_2\text{O}_3$ , coi trong buồng tạo mẫu có thành phần giống với không khí ( $\text{O}_2$  chiếm 20% về thể tích), áp suất sau khi đốt nóng  $\sim 5 \times 10^{-7}$  mbar, do đó áp suất  $\text{O}_2$  riêng phần là  $1 \times 10^{-7}$  mbar. Ở  $400^\circ\text{C}$ , thời gian hình thành một lớp phân tử  $\text{O}_2$  trên bề mặt mẫu  $\sim 80$  s. Như vậy, trong thời gian chế tạo một màng  $\text{InSb}$  có ít nhất 40 lớp phân tử  $\text{O}_2$  hình thành trên màng  $\text{InSb}$ . Nhiệt độ nóng chảy/sôi của  $\text{In}$  thấp làm tăng khả năng tương tác giữa  $\text{In}$  và  $\text{O}_2$ . Do vậy, sự hình thành pha ôxit  $\text{In}_2\text{O}_3$  là không thể tránh khỏi. Để hạn chế sự hình thành  $\text{In}_2\text{O}_3$ , người ta thường tạo màng trong điều kiện chân không siêu cao  $\sim 10^{-10}$  mbar (ở cùng điều kiện, chỉ có một lớp  $\text{O}_2$  hình thành) hay tăng tốc độ tạo màng. Tăng tốc độ tạo màng cần giảm khoảng cách giữa bia vật liệu và đế, hay tăng mật độ năng lượng bốc bay của chùm tia laser trên bia, tuy nhiên điều này sẽ gây nên sự hình thành giọt trên màng cũng như sự bất đồng nhất về chiều dày/thành phần của màng được chế tạo.

Trong phép đo nhiễu xạ tia X, các đỉnh nhiễu xạ thường bị mở rộng ra trong các tinh thể so với thực tế do hiệu ứng kích thước, hiệu ứng ứng suất, và mở rộng do thiết bị đo. Độ mở rộng do thiết bị có thể được hiệu chỉnh thông qua phương trình sau [26]:

$$\beta_c^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (2)$$

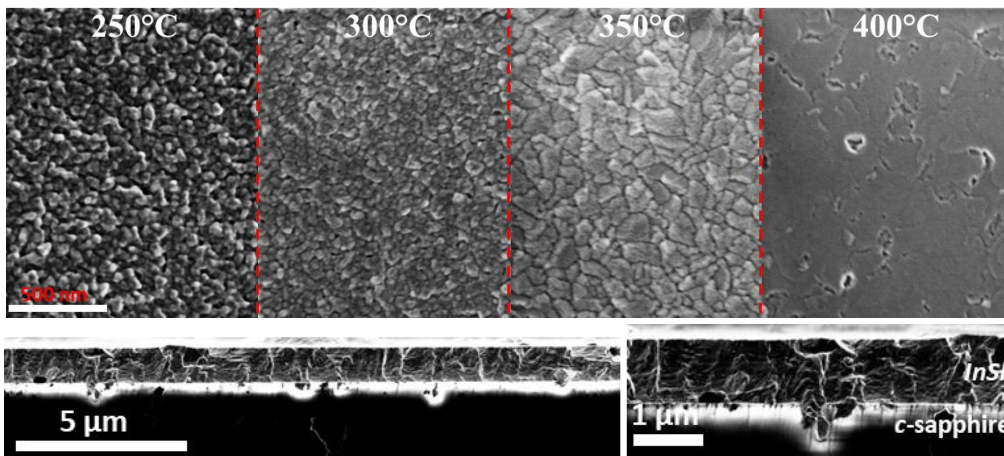
trong đó:  $\beta_m$  - độ mở rộng đo được,  $\beta_i$  - độ mở rộng do thiết bị,  $\beta_c$  - độ mở rộng sau hiệu chỉnh. Trong bài báo này, silicon tiêu chuẩn (không bị kết tinh hoặc không có ứng suất mở rộng) được sử dụng để hiệu chỉnh vị trí và loại trừ độ mở rộng do thiết bị. Thêm vào đó, các đỉnh nhiễu xạ được so sánh (fit) với hàm Voigt. Các giá trị độ mở rộng,  $\beta$ , thường được lấy là giá trị  $i\_breath$  (integral breath) khi fit với hàm Voigt để lấy các thông số liên quan (cường độ đỉnh nhiễu xạ,  $i\_breath$ , diện tích đỉnh, độ rộng ở nửa cực đại  $FWHM, \dots$ ). Kết hợp với phương trình Scherrer, kích thước tinh thể trung bình được cho bởi [26,27]:

$$D_{tb} = \frac{0,9\lambda}{\beta_c} \frac{1}{\cos\theta} \quad (3)$$

với  $\lambda$  là bước sóng bức xạ chiếu tới,  $D_{tb}$  là kích thước tinh thể trung bình. Sắp xếp lại phương trình trên, vẽ biểu đồ giá trị của  $\cos\theta$  theo  $1/\beta_c$  (biểu đồ Scherrer), kích thước tinh thể trung bình,  $D_{tb}$ , có thể được tính từ độ dốc của đồ thị. Hình 2b thể hiện biểu đồ Scherrer cho hai mẫu màng  $\text{InSb}$  được chế tạo ở  $T_d = 250^\circ\text{C}$  và  $350^\circ\text{C}$ . Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các giá trị của biểu đồ của từng mẫu màng cũng được chỉ ra. Rõ ràng, giá trị  $\cos\theta$  giảm tương ứng với các đỉnh có góc nhiễu xạ lớn, và độ mở rộng tại đỉnh nhiễu xạ  $\beta_c$  (hoặc

*FWHM*) giảm ứng với góc nhiễu xạ nhỏ. Từ đường fitted, kích thước tinh thể trung bình  $D_{tb}$  được vẽ như hàm của  $T_d$ . Kích thích  $D_{tb}$  tăng lên khi  $T_d$  tăng, cụ thể,  $D_{tb}$  tăng lên hơn hai lần từ kích thước  $\sim 148$  nm, cho mẫu chế tạo tại  $400^\circ\text{C}$ . Sự gia tăng về kích thước  $D_{tb}$  phù hợp với sự cải thiện về sự kết tinh của màng InSb ở  $T_d$  cao, như được chỉ ra phía trên. Kích thích  $D_{tb}$  ngoại suy từ giản đồ XRD cũng phù hợp với phép đo nhiễu xạ thực hiện theo phương vòng góc với màng ( $D_{tb} <$  chiều dày màng).

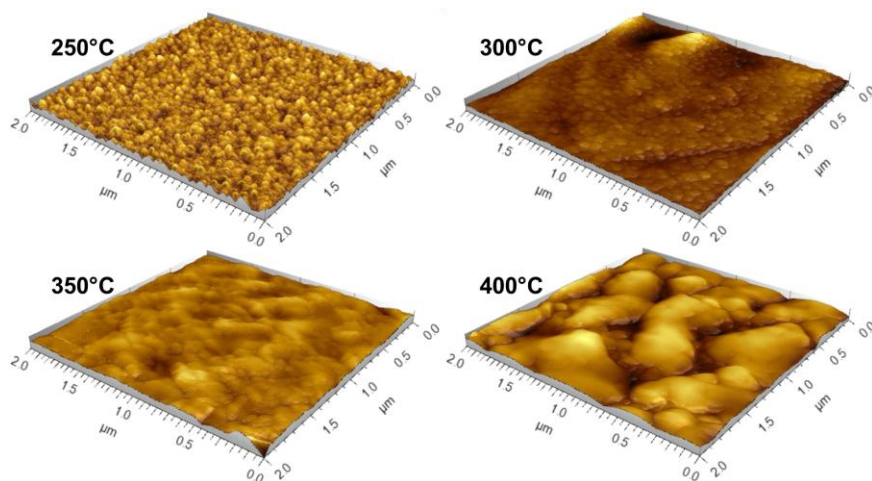
Sự thay đổi cấu trúc vi mô của màng InSb ứng với các  $T_d$  khác nhau được chỉ ra trong hình 3 (phía trên). Với nhiệt độ tạo mẫu -  $T_d$  thay đổi, cấu trúc vi mô thay đổi từ dạng cấu trúc vi hạt (dưới  $400^\circ\text{C}$ ) sang cấu trúc gần như liên tục (hạt to, tại  $400^\circ\text{C}$ ). Rõ ràng các hạt có hình dạng ngẫu nhiên và các hạt này có kích thước trung bình tăng lên theo  $T_d$ , cụ thể dưới 100 nm đối với mẫu chế tạo tại  $250^\circ\text{C}$  lên đến 300 nm đối với mẫu chế tạo tại  $350^\circ\text{C}$  và trên 500 nm đối với mẫu chế tạo tại  $400^\circ\text{C}$ . So sánh với kích thước tinh thể trung bình  $D_{tb}$ , dễ thấy rằng các hạt này bao gồm một hoặc nhiều tinh thể InSb. Sự phát triển về kích thước hạt có liên quan mạnh mẽ tới cơ chế Ostwald Ripening [28]. Trong cơ chế này, khi các phân tử InSb đi đến để, chúng sẽ sắp xếp tại vị trí có năng lượng cực tiểu. Các phân tử đến sau đó sẽ xếp lên các phân tử trước đó để tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn. Tuy nhiên, do  $T_d$  lớn (so với điểm nóng chảy của vật liệu InSb), các phân tử này sẽ dao động mạnh hơn để tìm những vị trí có năng lượng cực tiểu toàn cục. Kết quả là các hạt lớn sẽ trở nên lớn hơn, còn các hạt nhỏ sẽ trở nên nhỏ hơn. Khi phân tích với cấu trúc mặt cắt ngang của mẫu, không có sự khác biệt lớn nào giữa các mẫu được tìm thấy. Các mẫu màng đều có chung một cấu trúc xếp chặt, gần như liên tục (hạt to) khi quan sát theo mặt cắt của mẫu như hình 3 (phía dưới).



Hình 3. Cấu trúc vi mô bề mặt của các mẫu chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau (phía trên) và cấu trúc vi mô mặt cắt ngang của mẫu chế tạo tại  $300^\circ\text{C}$  (phía dưới).

Phép đo AFM thực hiện trên bề mặt mẫu màng InSb (Hình 4) cho sự phù hợp với cấu trúc vi mô bề mặt quan sát bởi SEM. Dữ liệu AFM chỉ ra rằng, độ nhám căn quân

phương bề mặt (rms) của mẫu màng tăng lên theo  $T_d$ , cụ thể, độ nhám tăng từ 3,65 nm (mẫu chế tạo tại 250°C) lên 25,3 nm (mẫu chế tạo tại 350°C) và sau đó giảm xuống ~23 nm (mẫu chế tạo tại 400°C).

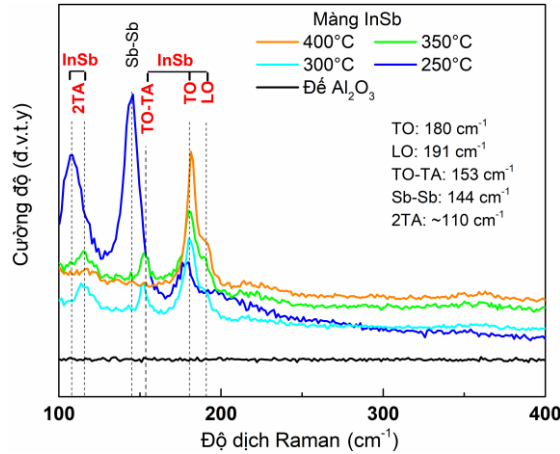


Hình 4. Ảnh AFM của các mẫu chế tạo ở các  $T_d$  khác nhau.

Ở  $T_d$  thấp, dù chứa số lượng lớn các vi hạt, sự thay đổi về kích thước, chiều cao hạt là không đáng kể, do vậy độ nhám bề mặt nhỏ. Sự suy giảm độ nhám cho mẫu chế tạo tại 400°C so với mẫu tại 350°C, có thể được giải thích bằng cách xét trên cùng một diện tích mà đầu dò AFM khảo sát, khi kích thước hạt lớn hơn, vùng diện tích này chứa một số lượng hạt hữu hạn hạt mà mỗi hạt có tính đồng nhất, do vậy độ nhám bề mặt rms sẽ giảm. Các phép đo cấu trúc vi mô (SEM, AFM) phù hợp kết quả phân tích phép đo XRD ở trên.

Dưới tác dụng của nguồn kích thích là laser, các nguyên tử/phân tử này dao động dẫn đến khoảng cách tương đối giữa chúng thay đổi, và do đó thu được phổ tán xạ Raman. Phổ tán xạ Raman trong thí nghiệm này được đo ở nhiệt độ phòng, với nguồn laser kích thích có bước sóng 785 nm. Trong vùng khảo sát được vẽ ra ở hình 5, đế *c*-sapphire cho phổ tán xạ Raman là một đường thẳng. Các mẫu màng InSb cho bốn đỉnh tán xạ Raman, khi chế tạo mẫu ở  $T_d$  từ 250°C đến 350°C, mẫu màng InSb chế tạo tại  $T_d = 400°C$  cho một đỉnh tán xạ. Phổ tán xạ Raman của màng vật liệu kết tinh hoặc vật liệu khối InSb được đặc trưng bởi hai phương thức dao động phonon ngang TO (transverse optical)  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  và phonon dọc LO (longitudinal optical)  $\sim 191 \text{ cm}^{-1}$  [29, 30]. Hai dao động phonon TO và LO này tương ứng với tán xạ Raman bậc 1, liên quan tới năng lượng vùng cấm 1,9 eV và 2,4 eV, bị phân tách bởi tương tác spin-quỹ đạo (năng lượng vùng cấm trực tiếp  $\sim 1,8 \text{ eV}$  phân tách thành 1,9 eV và 2,4 eV). Trong khi đó, vật liệu InSb vô định hình, có phổ Raman với một đỉnh mở rộng ở số sóng thấp, tập trung xung quanh khoảng  $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh ở giá trị thấp này được

cho là do mật độ cao của liên kết đồng cực Sb-Sb, thường tồn tại trong vật liệu vô định hình [31]. Nhiệt độ tạo mẫu  $T_d = 250^\circ\text{C}$  được cho là chưa đủ để kết tinh toàn bộ màng InSb, điều này phù hợp với việc dư thành phần Sb, như đã phân tích ở phép đo EDS.



Hình 5. Phổ tán xạ Raman của mẫu InSb được chế tạo tại các  $T_d$  khác nhau.

Bên cạnh các đỉnh phổ quan sát được từ giản đồ tán xạ Raman, có hai đỉnh ở vị trí  $153\text{ cm}^{-1}$  và  $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động TO-TA và 2TA. Hai dao động TO-TA và 2TA này liên quan tới tán xạ Raman bậc 2 [30]. Sự dịch chuyển phổ tán xạ Raman  $\sim 8\text{ cm}^{-1}$  quan sát được tại vị trí đỉnh tán xạ - 2TA khi so sánh màng InSb chế tạo tại  $250^\circ\text{C}$  và  $300^\circ\text{C}$ , không phải do sự giam giữ phonon, mà có thể do sự khác biệt về lượng InSb kết tinh trong màng được cải thiện, do đó gây nên sự khác biệt về ứng suất nội tại trong màng [32]. Cường độ đỉnh của hai dao động phonon TO và LO, lớn hơn so với các đỉnh còn lại chỉ ra rằng: (i) công thức hợp phần của màng InSb có dư Sb (đã được chỉ ra ở giản đồ nhiễu xạ tia X cũng như phép đo EDS-SEM); (ii) thành phần InSb kết tinh nhiều hơn thành phần InSb vô định hình trong màng được chế tạo; (iii) và mẫu chế tạo tại  $400^\circ\text{C}$  chứa lượng lớn thành phần kết tinh InSb.

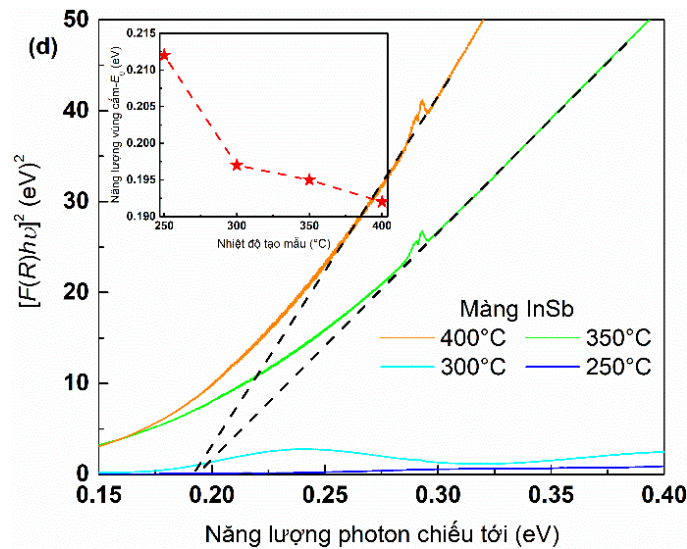
Độ rộng vùng cấm của các mẫu màng InSb được đánh giá thông qua quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Trong phép đo này, khi kích thước hạt lớn hơn so với bước sóng của bức xạ, định luật tán xạ Rayleigh không còn được áp dụng nữa. Dựa vào vật lý bức xạ, Kudelka và Munk đã đề xuất một mô hình mới dựa trên các đại lượng trắc quang có thể đo được [33]:

$$F(R) = \alpha = (1 - R)^2 / 2R \quad (4)$$

với  $R$  là phần trăm ánh sáng phản xạ,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ, cho phép tính năng lượng vùng cấm trực tiếp.



Hàm Kubelka-Munk được biến đổi thành  $[F(R)hv]^p = A(hv - E_g)$ , thể hiện mối liên hệ giữa năng lượng của bức xạ chiếu tới ( $hv$ ) và năng lượng vùng cấm quang học ( $E_g$ ), trong đó  $A$  là hằng số phụ thuộc vào xác suất chuyển tiếp, và  $p$  là chỉ số công suất có liên quan đến quá trình hấp thụ quang học. Thông thường,  $p = 2$  cho chất bán dẫn có chuyển tiếp trực tiếp và  $p = 0,5$  đối với chất có chuyển tiếp gián tiếp [34]. Do vật liệu InSb có chuyển tiếp trực tiếp nên chỉ số  $p$  được chọn bằng 2. Đồ thị của hàm  $[F(R)hv]^2$  theo  $hv$ , thường biết đến với tên gọi giản đồ Tauc. Hình 6 là giản đồ Tauc của các màng InSb tạo mẫu ở  $T_d = 250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  và  $400^\circ\text{C}$ , cho thấy sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào  $T_d$  (của vật liệu có chuyển tiếp trực tiếp InSb) có sự suy giảm năng lượng vùng cấm ( $\sim 0,02$  eV) trên dải  $T_d = 250^\circ\text{C}$  đến  $T_d = 400^\circ\text{C}$ .



Hình 6. Biểu đồ Tauc và năng lượng vùng cấm  $E_g$  được ngoại suy từ giản đồ Tauc.

#### 4. Kết luận

Màng InSb được chế tạo trên đế sapphire (0001) bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD), trong môi trường khí Ar tại  $2 \times 10^{-2}$  mbar, và pha rắn kết tinh với các cấu trúc đa hoặc gần như đơn tinh thể khác nhau phụ thuộc vào  $T_d$  trong dải  $250^\circ\text{C}$  đến  $400^\circ\text{C}$ . Quá trình kết tinh và các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất màng InSb đã được chỉ ra trong bài báo. Kích thước hạt trung bình của màng nằm trong khoảng 100 nm đến hơn 500 nm. Quang phổ tán xạ Raman và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier phù hợp với cấu trúc tinh thể và cấu trúc vi mô của màng được chế tạo. Kết quả nghiên cứu giúp hiểu rõ hơn tính chất màng InSb được chế tạo theo phương pháp PLD, nhằm đa dạng hoá việc phát triển và ứng dụng màng InSb trong tương lai.

## Tài liệu tham khảo

- [1] B.R. Bennett, R. Magno, J.B. Boos, W. Kruppa, M.G. Ancona, "Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review," *Solid-State Electronics*. 49, 2005, pp. 1875–1895. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.09.008>.
- [2] K. E. Hnida, S. Bäßler, J. Mech, K. Szaciłowski, R. P. Socha, M. Gajewska, K. Nielsch, M. Przybylski, G. D. Sulka, "Electrochemically deposited nanocrystalline InSb thin films and their electrical properties," *Journal of Materials Chemistry C*. 4, 2016, pp. 1345-1350. <https://doi.org/10.1039/C5TC03656A>.
- [3] B.W. Jia, K.H. Tan, W.K. Loke, S. Wicaksono, S.F. Yoon, "Growth and characterization of an InSb infrared photoconductor on Si via an AlSb/GaSb buffer," *Journal of Crystal Growth*. 490, 2018, pp. 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.026>.
- [4] S. Thainoi, S. Kiravittaya, T. Poempool, Zon, N. Nuntawong, S. Sopitpan, S. Kanjanachuchai, S. Ratanathamphan, S. Panyakeow, "Molecular beam epitaxy growth of InSb/GaAs quantum nanostructures," *Journal of Crystal Growth*. 477, 2017, pp. 30-33. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.011>.
- [5] M.B. Lassise, T.T. McCarthy, B.D. Tracy, D.J. Smith, Y.-H. Zhang, "Molecular beam epitaxial growth and structural properties of hetero-crystalline and heterovalent PbTe/CdTe/InSb structures," *Journal of Applied Physics*. 126, 2019, p. 045708. <https://doi.org/10.1063/1.5097276>.
- [6] D.N. Talwar, N. Lu, I.T. Ferguson, Z.C. Feng, "High resolution synchrotron extended x-ray absorption fine structure and infrared spectroscopy analysis of MBE grown CdTe/InSb epilayers," *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 39, 2021, p. 063401. <https://doi.org/10.1116/6.0001145>.
- [7] L. Wang, X. Chen, W. Lu, Y. Huang, J. Zhao, "Optical properties of amorphous III–V compound semiconductors from first principles study," *Solid State Communications*. 149, 2009, pp. 638-640. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.022>.
- [8] E.M. Anderson, J.M. Millunchick, "The atomistic mechanism for Sb segregation and As displacement of Sb in InSb(001) surfaces," *Surface Science*. 667, 2018, pp. 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.09.014>.
- [9] B.W. Jia, K.H. Tan, W.K. Loke, S. Wicaksono, S.F. Yoon, "Growth and characterization of InSb on (100) Si for mid-infrared application," *Applied Surface Science*. 440, 2018, pp. 939-945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.219>.
- [10] P.J. Kelly, R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications," *Vacuum*. 56, 2000, pp. 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [11] E. Trynkiewicz, B.R. Jany, D. Wrana, F. Krok, "Thermally controlled growth of surface nanostructures on ion-modified AIII-BV semiconductor crystals," *Applied Surface Science*. 427, 2018, pp. 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.240>.
- [12] J.E. Greene, C.E. Wickersham, "Structural and electrical characteristics of InSb thin films grown by rf sputtering," *Journal of Applied Physics*. 47, 1976, pp. 3630-3639. <https://doi.org/10.1063/1.323170>.

- [13] T. Zens, P. Becla, A.M. Agarwal, L.C. Kimerling, A. Drehman, "Long wavelength infrared detection using amorphous InSb and InAs<sub>0.3</sub>Sb<sub>0.7</sub>," *Journal of Crystal Growth*. 334, 2011, pp. 84-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.08.016>.
- [14] Y.P. Yao, C.L. Liu, H.D. Qi, X. Chang, C.W. Wang, "Structure and Composition Study of InSb Films Prepared by Radio-Frequency Sputtering," *Advanced Materials Research*. 160-162, 2011, pp. 886-890. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.886>.
- [15] T. Miyazaki, M. Kunugi, Y. Kitamura, S. Adachi, "Epitaxial growth of InSb films by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*. 287, 1996, pp. 51-56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08738-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08738-X).
- [16] R. Venkataraghavan, K.M. Satyalakshmi, K.S.R.K. Rao, A.K. Sreedhar, M.S. Hegde, H.L. Bhat, "Pulsed laser deposition of indium antimonide," *Bull. Mater. Sci.* 19, 1996, pp. 123-129. <https://doi.org/10.1007/BF02744794>.
- [17] Y. Chen, S. Huang, D. Pan, J. Xue, L. Zhang, J. Zhao, H.Q. Xu, "Strong and tunable spin-orbit interaction in a single crystalline InSb nanosheet," *Npj 2D Mater Appl.* 5, 2021, pp. 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00184-y>.
- [18] Q. Mu, F. Fan, S. Chen, S. Xu, C. Xiong, X. Zhang, X. Wang, S. Chang, "Tunable magneto-optical polarization device for terahertz waves based on InSb and its plasmonic structure," *Photon. Res., PRJ.* 7, 2019, pp. 325-331. <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000325>.
- [19] P. Narang, S. Chen, N.C. Coronel, S. Gul, J. Yano, L.-W. Wang, N.S. Lewis, H.A. Atwater, "Bandgap Tunability in Zn(Sn,Ge)N<sub>2</sub> Semiconductor Alloys," *Advanced Materials*. 26, 2014, pp. 1235-1241. <https://doi.org/10.1002/adma.201304473>.
- [20] F. Chen, Y. Cheng, H. Luo, "Temperature Tunable Narrow-Band Terahertz Metasurface Absorber Based on InSb Micro-Cylinder Arrays for Enhanced Sensing Application," *IEEE Access*. 8, 2020, pp. 82981-82988. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2991331>.
- [21] E. van de Riet, C.J.C.M. Nillesen, J. Dieleman, "Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals," *Journal of Applied Physics*. 74, 1993, pp. 2008-2012. <https://doi.org/10.1063/1.354763>.
- [22] C. Yu, A.S. Sokolov, P. Kulik, V.G. Harris, "Stoichiometry, phase, and texture evolution in PLD-Grown hexagonal barium ferrite films as a function of laser process parameters," *Journal of Alloys and Compounds*. 814, 2020, 152301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152301>.
- [23] E. Robert, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470052120>.
- [24] E. Toyserkani, N. Rasti, "Ultrashort pulsed laser surface texturing," in: J. Lawrence, D.G. Waugh (Eds.), *Laser Surface Engineering*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 441-453. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-074-3.00018-0>.
- [25] A. Chambers, R.K. Fitch, B.S. Halliday, *Basic Vacuum Technology*, 2nd ed., Institute of Physics Publishing, 1998.
- [26] R. Delhez, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, "Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis," *Z. Anal. Chem.* 312, 1982, pp. 1-16. <https://doi.org/10.1007/BF00482725>.
- [27] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Reprint edition, Dover Publications, New York, 1990.

- [28] L. Ratke, P.W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04884-9>.
- [29] A. Pinczuk, E. Burstein, "Raman Scattering from InSb Surfaces at Photon Energies Near the E1 Energy Gap," *Phys. Rev. Lett.* 21, 1968, pp. 1073-1075. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1073>.
- [30] W. Kiefer, W. Richter, M. Cardona, "Second-order Raman scattering in InSb," *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 2346–2354. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2346>.
- [31] S.V. Demishev, Yu.V. Kosichkin, A.G. Lyapin, N.N. Mel’Nik, D.V. Nekhaev, N.E. Sluchanko, O.A. Turok, "Raman scattering in amorphous gallium antimonide," *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 77, 1993, pp. 329-336. <http://adsabs.harvard.edu/abs/1993JETP...77..329D> (accessed March 25, 2021).
- [32] S.R. Das, C. Akatay, A. Mohammad, M.R. Khan, K. Maeda, R.S. Deacon, K. Ishibashi, Y.P. Chen, T.D. Sands, M.A. Alam, D.B. Janes, "Electrodeposition of InSb branched nanowires: Controlled growth with structurally tailored properties," *Journal of Applied Physics.* 116 (2014) 083506. <https://doi.org/10.1063/1.4893704>.
- [33] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1969. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88071-1>.
- [34] J. Tauc, ed., *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Springer US, 1974. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>.

## OPTICAL PROPERTIES OF InSb THIN FILMS ON *c*-SAPPHIRE SUBSTRATES PRODUCED BY PULSED LASER DEPOSITION

**Abstract:** *1 μm-InSb crystallized thin films were successfully deposited based on Pulsed Laser Deposition (PLD) approach, and later characterized. XRD analysis reveals that the InSb films with Sb in excess are constituted by a wide range of various nanocrystals, of which the sizes are from 148 nm to 322 nm corresponding to different deposited temperatures ( $T_d$ ) ranging from 250°C to 400°C. While films show polycrystalline properties at low  $T_d$  ( $< 400^\circ\text{C}$ ), nearly single crystallized films have been achieved at higher  $T_d$  with space group structure of Zinc Blende. Microstructural analysis performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) agrees with results obtained from XRD and suggests that microstructure is transformed from small grains in size to bigger ones with increasing  $T_d$ . In addition, Raman scattering spectroscopy illustrates that the fabricated films have a variety modes of vibration, which can be 2TA, TO-TA, Sb-Sb, TO, and LO depending on the sample  $T_d$ . By means of Fourier transform infrared (FTIR) measurement, a decrease in the band-gap energy of deposited films is observed with increasing  $T_d$ .*

**Keywords:** A3B5 semiconductors; InSb thin films; Pulsed Laser Deposition (PLD); optical properties of semiconductors.

*Nhận bài:* 08/12/2021; *Hoàn thiện sau phản biện:* 24/02/2022; *Chấp nhận đăng:* 14/04/2022

