硅基阻挡杂质带红外探测材料与器件研究进展

朱家旗¹, 朱贺², 徐翰纶¹, 王焱¹, 陈岩松¹, 刘梦娟¹, 吴惠桢^{1*}

1. 浙江大学物理学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027;

2. 国科大杭州高等研究院物理与光电工程学院, 杭州 310024

*联系人, E-mail: hzwu@zju.edu.cn

收稿日期: 2020-08-07; 接受日期: 2020-12-08; 网络出版日期: 2021-01-12

国家自然科学基金(编号: 61290305, U1737109, 11933006)资助项目

摘要 红外探测在天文物理研究领域具有极其重要的应用前景, 由于天文深空探测对象的特殊性, 对红外探测器的性能要求十分苛刻. 阻挡杂质带(BIB)红外探测器, 因其具有响应波段宽、噪声低、灵敏度高以及抗辐射性能好等优点, 在过去30年中发展成为国际上天文领域首选的红外探测器. BIB红外探测器的探测波长覆盖中红外到远红外波段, 它的推广应用促进人类在天文深空探测领域取得了一系列重大的科学成果. 我国在BIB红外探测器的研究起步较晚, 近年来也取得了较大进展, 但是与国际领先水平相比尚有较大差距. 本文主要回顾、评述了过去5年多我国在BIB红外探测器领域的研究进展, 对BIB红外探测材料及其相应BIB器件的制备工艺、物性表征和光电响应特性, 以及表面等离子体对器件光电响应的调控等做了详尽介绍, 为我国BIB红外探测器的发展提供参考和实验依据.

关键词 天文深空红外探测, 阻挡杂质带探测器, 垂直结构, 平面结构, 表面等离子体

PACS: 07.57.Kp, 61.72.Tt, 52.40.Db, 85.60.Gz, 95.55.Pe

1 引言

天文物理的根本任务是通过研究空间天体和宇宙结构的运动规律, 解答宇宙起源、宇宙生命起源等重大科学问题, 从而提升人类对浩瀚宇宙的认知与适应能力, 影响人类在未来星际世界中的命运. 红外天文观测是研究天文物理的重要手段之一^[1-3], 原因如下: 首先, 宇宙空间的平均温度是2.73 K, 很多天体的黑体辐射的峰值在红外波段(1–300 μm), 红外探测更易于发现和识别冷的红外星系、星云、星际分子、白矮星

和行星等温度较低的目标; 其次, 大多数气体的分子振动和转动频率都对应于红外频段, 利用红外望远镜得到的光谱可用来鉴定星际气体的组分; 再者, 由于持续的宇宙膨胀, 来源于遥远星系的信号会发生高速的多普勒红移.

由于天文深空探测的对象具有谱宽、背景低和信号弱等特点, 所以该领域对探测器性能的要求也十分苛刻, 如响应波段宽、灵敏度高、积分时间长以及暗电流低等. 一般而言, 红外天文物理所用的探测器要比地面观察所用器件对灵敏度的要求高2–3个数量级,

引用格式: 朱家旗, 朱贺, 徐翰纶, 等. 硅基阻挡杂质带红外探测材料与器件研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 027305
Zhu J Q, Zhu H, Xu H L, et al. The research progress of Si-based blocked-impurity-band infrared detecting materials and detectors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 027305, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0306

而对噪音指标的要求则低至几十个电子到几个电子. 另外, 红外天文物理研究所需要的深空探测目标温度很低, 要求探测器的波长在 $20\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$. 针对如此低能量光子的光电探测难度极大, 探测的物理机理也不同于常规的半导体带间跃迁和带内跃迁过程. 传统的非本征红外探测器是利用人为掺杂的元素吸收红外射线产生信号, 其响应波段由杂质的能级与浓度决定. 由于天文深空探测的特殊性, 探测器的抗宇宙辐射能力与器件性能都需要达到很高的水平. 提升抗宇宙辐射能力需要减薄器件, 因而提升器件性能一般要采用增加掺杂浓度的措施, 这也提高了器件的吸收系数. 然而, 过高的掺杂浓度会使杂质能级扩展成为杂质带, 并存在“跳跃电导”效应, 使器件的暗电流迅速增大, 严重影响探测器的性能. 为克服杂质带的负面影响, 20世纪80年代美国Rockwell公司的Petroff和Stapelbroek^[4]共同研发了一种新型的非本征红外探测器, 他们在常规非本征探测器中引入了一层高纯的阻挡层以降低器件的暗电流, 这种新型探测器称为阻挡杂质带(Blocked Impurity Band, BIB)探测器. BIB探测器的性能完全满足天文深空红外探测的需求, 应用范围几乎涵盖了 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上所有的红外频段. 这类探测器的常用基底有Si, Ge和GaAs等, 其中以Si基BIB探测器的发展最为成熟, 应用也最为广泛. BIB探测器工作时的能带结构如图1所示^[5], 具体工作原理如下所述. 对于n型BIB探测器, 吸收层(AL)内进行了高浓度的n型施主掺杂, 形成了杂质带. 低温且无光照的条件下, 施主能级电子能够离化至受主能级继而受主俘获. 受主的浓度很低, 它们俘获电子发生离化后也不能自由移动. 由于吸收层中施主杂质带的形成, 离化后的带电施主是可自由移动的, 而在阻挡层(BL)中则不然, 带电施主依然是不可移动的. 所以, 当靠近阻挡层一端的电极加正偏电压时, 吸收层中的带电施主将沿杂质带向另一端电极的方向移动. 因为吸收层/阻挡层界面处杂质带是不连续的, 移动过去的电荷得不到补充, 从而会形成一个施主电荷耗尽区(Depletion). 有光照后, 耗尽区内的杂质被红外光子激发而释放出电子并使其跃迁至导带, 从而被正电极收集, 至此探测器便成功地将光信号转化为了电信号. 与传统的非本征红外探测器相比, BIB探测器的吸收层掺杂浓度增加了2~3个数量级, 致使其量子效率最高可达至80%. 此外, BIB探测器内杂质带的产生减小了杂质电离能, 可实现截止

图1 (网络版彩图) n型BIB探测器的能带结构示意图^[5]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 1 (Color online) The energy band diagram for the n-type BIB detectors^[5]. Reprinted with permission.

波长的延长. 不但如此, BIB探测器的体积被显著地缩小, 比传统的非本征探测器具有更强的抗宇宙辐射能力^[6].

20世纪80年代初, 非本征探测器开始从实验阶段逐步走到了天文观测的实际应用中. 1983年美国国家航空航天局(NASA)发射的首颗红外天文卫星(Infrared Astronomical Satellite, IRAS)便采用了Si:As和Si:Sb的非本征单元红外探测器. 1989年NASA又发射了宇宙背景探测器卫星(Cosmic Background Explorer, COBE), 它配备了Si:As BIB红外探测器. 随后美国RVS (Raytheon Vision System)公司和DRS (Diagnostic/Retrieval Systems)公司也在BIB器件的研制方面投入了很大资源, 极大地推动了BIB器件的发展^[7]. NASA的斯皮策空间望远镜(Spitzer Space Telescope, SST)装备了均为 128×128 像元规模的Si:As和Si:Sb BIB焦平面阵列探测器(Focal Plane Arrays, FPAs)^[8]. NASA的广域红外线巡天探测卫星(Wide-field Infrared Survey Explorer, WISE)配备了 1024×1024 像元规模的Si:As BIB焦平面探测器, 其探测灵敏度在中红外波段比COBE高50万倍, 在远红外波段比IRAS高数千倍^[9-11]. 第二代哈勃望远镜, 即詹姆斯韦伯空间望远镜(James Webb Space Telescope, JWST)也采用了 1024×1024 像元规模的Si:As BIB焦平面探测器^[12]. 平流层红外天文台(SOFIA)配置了 1024×1024 像元规模的Si:As BIB焦平面探测器^[13]. 这些BIB焦平面探测器的应用使天文深空观

测领域获得了一系列重大的科学发现^[14]. 例如, SOFIA 探测到了太空中的第一个分子, 即氢氢化物, 这一重大发现验证了科学家们对原始宇宙的猜测, 消除了人们对早期宇宙潜在化学成分理解的疑惑, 是确认关于古代宇宙的信念以及大爆炸后发生的相互作用的重要一步. 表1列出了典型的低背景天文应用Si:As BIB焦平面的性能^[15].

对于40 μm 以上的红外频段, Si中没有合适的杂质可提供光响应, 而Ge与GaAs则不然, 以这两者为基底研制的BIB探测器可完美覆盖40–300 μm 之间的所有频段. Ge基BIB探测器的发展虽然不如Si基如此成熟, 但也得到了一定程度的应用, 如SST系统中装备的32×32像元规模的Ge:Ga无应力阵列(响应范围是40–120 μm)以及2×20规模的Ge:Ga有应力阵列(长波限~240 μm)^[16]. 然而, Ge基BIB探测器在大规模像元研制上的进展较为迟缓, 原因主要有以下两点: 首先, Ge的外延技术有待提高, 无法生长出纯度和质量都能与Si相媲美的材料; 再者, Ge基BIB探测器的制作成本很高, 而且较长的工作波段也使它们的工作温度比Si基更低, 增大了使用成本^[17]. GaAs基BIB探测器的发展比Ge基更落后: 在GaAs材料的生长过程中, 化学计量比的偏差会产生高浓度的本征缺陷, 极大地限制了BIB探测器的性能; GaAs材料的自扩散十分严重, 极难在杂质浓度很高的吸收层上生长高纯度阻挡层^[18].

我国在红外天文领域的研究相对落后, 国内还没有一台核心部件是完全具有自主知识产权的红外天文望远镜. 制约我国天文物理学发展的主要原因是长波红外探测技术的不足. 我国尚需在超高灵敏的长波红外探测器的研制以及与之配套的低温读出电路等关键技术方面取得实质性的突破. 现有的红外探测器系统在探测波长、探测率、响应时间等性能指标方面还达不到天文应用的要求.

为满足天文深空探测领域对长波红外探测技术的需求, 自2012年以来, 在国家自然科学基金的支持下, 中国科学院上海技术物理研究所戴宁课题组和浙江大学吴惠桢课题组紧密合作, 在BIB红外探测器的研究方面取得了一些进展^[5,19–25]. 本文对这些研究进展进行了总结, 包括: Si基BIB红外探测器材料和器件的研究进展, 例如通过离子注入制备掩埋电极的方式成功研制了垂直结构的Si:P BIB探测器, 其截止波长在30 μm 以上^[19–21]; 利用体等离激元效应改进了背入射式BIB

表1 典型的Si:As BIB焦平面探测器特性^[15]

Table 1 Characterizations of the representative Si:As BIB FPAs [15]

参数	DRS	RVS
波长范围 (μm)	5–28	5–28
阵列规模	1024×1024	1024×1024
像元尺寸 (μm)	18	25
工作温度 (K)	7.8	6.7
读出噪声 (e^-)	42	10
暗电流 (e^-/s)	<5	0.1
电荷容量 (e^-)	>10 ⁵	2×10 ⁵
量子效率 (%)	>70	>70
输出端口数	4	4
帧频 (Hz)	1	0.3

器件的结构设计, 提高了光电性能, 使探测器的黑体探测率在5 K时达到 1.6×10^{11} Jones^[21]; 从理论上对比研究分析了BIB红外探测器的常规工作模式(Conventional Operation Mode, COM)和反常工作模式(Alternate Operation Mode, AOM)^[22]; 表面等离激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)耦合结构被分别引入到垂直结构和平面结构两种BIB红外探测器结构的设计和制备之中, 且实现了对探测器响应光谱的调制与性能的提升^[23,25]. 这些成果填补了我国在该波段的高性能红外探测技术的空白.

2 Si基BIB红外探测材料

2.1 垂直结构Si基BIB红外探测器材料

垂直结构BIB探测器的典型结构如图2所示^[19]. 上电极和掩埋背电极使用重掺杂的Si, 在两电极之间是外延生长的吸收层和阻挡层. BIB探测器以其独特的器件结构, 兼具高灵敏度与低噪声的特点^[26]. 作为精确控制掺杂元素分布的半导体工艺技术, 离子注入是用于制备BIB探测器上电极和背电极最理想工艺之一. 我们对高纯度单晶Si衬底进行As离子注入掺杂以获得低电阻率的背电极层^[19]. 离子注入会使衬底晶格结构受到损伤^[27], 甚至形成无定形Si层, 因此离子注入后需要对样品进行退火处理以消除缺陷、恢复Si晶格有序结构^[28–30].

我们向高纯Si中注入了两种不同剂量的As离子以制备背电极, 注入浓度分别为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (#1)和

图 2 (网络版彩图)垂直结构的BIB探测器的结构示意图^[19]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 2 (Color online) A schematic of an epitaxy-type BIB detector [19]. Reprinted with permission.

$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (#2), 再利用快速退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)在不同退火条件下进行处理, 以分析离子注入背电极的晶格恢复的情况. 图3为离子注入样品在不同退火温度下的Raman信号, 所有样品的退火时间均为30 s. 由图3可以看到, 离子注入后未退火样品的Raman信号表现为非晶结构, 其拉曼峰TO模位于 $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$. 样品#2经过 500°C 退火后的样品TO峰位移至 474 cm^{-1} 的位置, 而经过 700°C 退火的样品的TO等声子峰位置与参考样品已基本一致, 但2TA峰及2TO峰的强度明显比参考样品光谱信号强度弱, 说明 700°C 退火的样品已基本恢复晶格有序结构, 但是与单晶Si相比存在差别. 退火温度提升至 950°C 之后, 样品的Raman信号与参考样品已几乎完全一致, 说明其晶格结构已完全恢复有序. 样品#1与样品#2一样, 经 950°C 退火处理的样品的Raman信号与参考样品几乎一致.

图4为离子注入样品的反射高能电子衍射图(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED). 如图4(a)–(c)所示, 样品#2在 500°C 退火后还无法观测到RHEED条纹, 700°C 退火后能观测到模糊的RHEED条纹, 经过 950°C 退火处理的样品RHEED图形清晰. 说明 500°C 退火条件下样品依然为非晶状态, 700°C 退火处理的样品表面附近原子层的排列并非完全有序, 衍射斑点与背景的亮度对比还比较弱, 退火温度达到 950°C 后, 衍射斑点锐利, 与背景的亮度对比显著提高, 表明退火样品表面附近原子层的排列整齐有序. RHEED观测结果与Raman信号都显示经 700°C 退火处理的样品只是恢复到基本有序晶格, 没有达到理想晶格状态,

图 3 (网络版彩图)高浓度注入样品(#1) (a)和低浓度注入样品(#2) (b)的Raman光谱信号

Figure 3 (Color online) The Raman spectra of ion-implanted Si with (a) high density (#1) and (b) low density (#2).

RHEED实验的电子束和Raman光谱的激发激光的穿透深度是不同的, Raman测试中所用激光在Si中的穿透深度约227 nm, 因此其更多反映的是样品内部的信息, 而RHEED测试中电子的穿透深度只有样品表面几个原子层. 在离子注入后的退火过程中, 重新结晶是从非晶/单晶界面开始的, 表面的晶格结构则最后才得以恢复. 对于 700°C 处理样品, 样品依然未完全恢复有序晶格结构, 特别是表面附近的晶格有序程度较内部更差, 因此RHEED中衍射斑比较模糊, 而Raman谱线的强度相对较弱. 从图4(d)–(f)可以看出, 样品#1在 850°C 退火处理后晶格恢复有序. 进一步的退火实验和RHEED表征显示当退火温度大于 1150°C , 样品的结晶性明显变差.

为了更直观地观测样品中的微观结构, 我们进一步使用高分辨率透射电子衍射(High Resolution Trans-

图 4 样品#2 ((a)–(c))和样品#1 ((d)–(f))在不同退火条件下的RHEED条纹, 其中RT°C代表未退火

Figure 4 RHEED patterns of sample #2 ((a)–(c)) and sample #1 ((d)–(f)) with different annealing conditions, and RT°C means no annealing.

mission Electron Microscope, HRTEM)进行微观结构表征^[19], 其中利用了聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)刻蚀进行制样, 如图5(a)所示^[19]. 图5(b)和(c)为经950°C退火处理的样品#1的截面HRTEM结果. 经950°C退火

处理的样品, 其表面附近的晶格排列有序, 无明显缺陷和损伤. 图5(d)为1150°C退火处理的样品#1的截面HRTEM结果. 在距离氧化层与衬底界面~170 nm的位置可观测到一些残留的缺陷, 而这个深度恰好是离子注入射程末端, 说明射程末端缺陷较多, 在退火过程中淀积形成图中观测到的缺陷.

我们还用霍尔效应实验研究了退火对注入元素电活性的影响. 图6为样品#1和#2的霍尔效应测试结果^[19]. 图6(a)给出了样品#1的电阻率 ρ 随退火温度的升高而逐渐降低的变化规律. 由图6(b)中 N_s 的测量结果可以看出, RTA对于注入离子电活性的激活效果十分明显. 950°C退火处理的样品激活效率最高, N_s 基本与注入剂量相同, 达到 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以上. 高于此退火温度, N_s 反而呈现下降的趋势, 可能因为注入离子与残留的点缺陷形成复合缺陷, 并随着复合缺陷迁移, 离开了替代位, 并最终在特定位置沉积下来^[31,32], 形成如图5(d)所示的富As沉淀物或者称为团簇缺陷, 而失去电活性. 与此同时, 点缺陷的密度不断下降. 样品中电子的迁移率 μ 在高于950°C退火温度后呈现上升趋势,

图 5 (网络版彩图) (a) FIB制样示意图; (b), (c) 950°C退火后样品#1的HRTEM照片; (d) 1150°C退火后样品#1的HRTEM测试结果^[19]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 5 (Color online) (a) The schematic of sample preparation by FIB; (b), (c) HRTEM images of sample #1 after 950°C annealing; (d) HRTEM image of sample #1 after 1150°C annealing [19]. Reprinted with permission.

图 6 (网络版彩图)样品#1和样品#2的霍尔测试结果. (a), (c) 电阻率随温度的变化曲线; (b), (d) 载流子面密度和迁移率随温度的变化曲线, 插图为载体浓度随温度的变化曲线^[19]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 6 (Color online) The results of Hall Effect measurement for sample #1 & sample #2. (a), (c) Resistivity vs. annealing temperature; (b), (d) sheet concentration and mobility of carriers vs. the temperature, and insets: carrier concentration vs. the temperature [19]. Reprinted with permission.

这是由缺陷对电子的散射作用减弱所致. 950 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的迁移率 μ 低于850 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的可能原因是 N_s 的升高导致载流子受到的电离杂质散射作用增强. 对于样品#2, 从图6(c)中可以看出, ρ 随着温度的升高而逐渐降低, 在1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火后获得最低的 ρ . 相同温度退火的前提下样品#2的 ρ 略高于样品#1. 由图6(d)可知, 样品#2的 μ 随温度呈现整体上升的趋势, 因为随着退火温度的升高, 缺陷密度持续降低, 载流子受到的散射作用变弱. 而样品#2的 N_s 随温度呈现先上升后下降的趋势, 其中700 $^{\circ}\text{C}$ 退火后样品的 N_s 最低, 结合图3和4可知, 其主要原因是700 $^{\circ}\text{C}$ 退火的样品离子注入损伤的修复不够充分, 晶格结构未完全恢复有序. 当温度高于850 $^{\circ}\text{C}$ 时, As原子与缺陷可能形成复合缺陷, 并且随着缺陷扩散, 失去电活性, 导致载流子浓度下降.

为了获得离子注入背电极的体载流子浓度 N_a 随深度分布的更精确数据, 我们测量了扩展电阻(Spread

Resistance, SPR), 结果由图7给出^[19]. 随着深度的增加, N_a 逐渐降低, 在表面处的 N_a 达到 10^{19} cm^{-3} . 在曲线的末尾, 载流子浓度达到恒定, 稳定在 10^{13} cm^{-3} , 说明Si衬底杂质浓度很低, 电阻率 ρ 超过 $10^3 \Omega \text{ cm}$. 霍尔效应和扩展电阻的测量分析表明, 用离子注入方法制备的Si:As层具有优异的电学性能, 而且这种制备方式简便易行, 成本低廉, 适合于各种Si基光电器件背电极的制作.

RTA激活离子注入杂质的过程会引入二次缺陷^[33–36], 这不但会影响注入杂质的再分布, 还与其再失活现象有关^[37]. 离子注入过程的射程末端(EOR)缺陷是一种已被深入研究的二次缺陷^[38,39]. 另外一种通常是注入浓度超过 10^{15} cm^{-2} 时出现的投影射程(PR)缺陷, 它也会显著影响杂质的再分布. 但是, PR型缺陷随退火温度的演化在过去一直被忽视. 此外, 界面对于杂质原子分布及电活性的影响在纳米器件中也日渐突出, 但

图 7 (网络版彩图) SPR方法测得的高注入剂量样品 N_a 随深度的分布^[19]. 图片来自文献, 已获得授权
Figure 7 (Color online) The distribution of N_a vs. depth obtained by SPR ^[19]. Reprinted with permission.

界面对于杂质分布电活性的影响一直未被清晰地认识. 因此我们又制备了一系列样品(如表2所示^[20], 其中所有样品的退火时间均为30 s), 并对RTA中所引入二次缺陷的演化过程进行了分析.

从图8(a1)和(b1)插图中的透射电子衍射图案可知, 在1150°C退火后, 样品1-e和2-b变成了单晶结构^[20]. 在

表 2 样品参数^[20]

Table 2 Sample parameters ^[20]

样品编号	注入剂量($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)	退火温度($^{\circ}\text{C}$)
1-a	5	未退火
1-b	5	850
1-c	5	950
1-d	5	1050
1-e	5	1150
2-a	1	未退火
2-b	1	1150

图8(a1)中可以看到两种不同的缺陷, 一种位于投影射程, 一种位于射程末端. PR型缺陷只能在样品1-e中观察到, 在样品2-b中未观察到这种缺陷. PR型缺陷恰好位于注入杂质的峰值位置. 图8(a1)中圆圈区域的EDX数据可以明显看到As元素的存在, 而样品1-e中无缺陷区域即图8(a1)中矩形区域的EDX的结果则无法观察到As元素的存在, 这说明了PR型缺陷中存在As原子. 在样品2-b中未观察到PR型缺陷, 因为相比样品1-e而言, 样品2-b在投影射程位置中的As原子数目更少.

图 8 (网络版彩图) (a1) 样品1-e的TEM图, 插图为As离子注入区的透射电子衍射图案; (a2) 样品1-e中无缺陷区域的EDX数据; (a3) 样品1-e中PR缺陷的EDX数据, 插图为样品2-b中观察到的EOR位错区域的EDX数据; (b1) 样品2-b的TEM图, 插图为As离子注入区的透射电子衍射图案; (b2), (b3) 样品2-b中的EOR型位错^[20]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 8 (Color online) (a1) TEM of sample 1-e; the inset is the diffraction pattern in the As-implanted Si region; (a2) EDX data in the defect-free region in sample 1-e; (a3) EDX data of PR defects in sample 1-e. The inset is the EDX result of EOR dislocations observed in sample 2-b; (b1) TEM of sample 2-b; the inset is the diffraction pattern in the As-implanted Si region; (b2), (b3) HRTEM of EOR dislocations in sample 2-b ^[20]. Reprinted with permission.

EOR型缺陷在两种注入剂量的样品中都可以观察到. 在样品2-b中存在两种类型的EOR位错, 包括不完整位错环(FDLs)和完整位错环(PDLs). 图8(b1)中圆圈区域的EDX结果显示在图8(a3)的插图中, 其EDX结果与图8(a1)中的PR型缺陷的EDX结果非常相似, 说明EOR型缺陷也与As沉淀有关.

如图9(a1)和(b1)所示, 样品1-e和2-b在靠近SiO₂/Si界面的位置均观察到了纳米晶的存在^[20]. 在更低温度退火的样品中, 包括样品1-b和1-c, 没有观察到纳米晶的存在. 通过测量图9(a2)和(b2)样品1-e中纳米晶的面间距, 我们发现这些纳米晶的取向不同, 有些为{200}晶面族, 有些为{220}晶面族, 还有{111}晶面族. 图9(b3)显示了图8(b2)中region A的EDX结果, 总计有4种元素在region A中被观察到, 包括C, O, Si和As. 与region A不同的是, region B的EDX结果中并没有As存在, 这说明了SiO₂中的纳米晶由Si原子组成, 没有As原子.

图10给出了样品1-c(图中黑色实线)、1-d(红色虚线)和1-e(蓝色点状线)的ECV数据^[20]. 显然, 样品1-c拥有几个样品中最大峰值载流子浓度, 其位置在距离SiO₂/Si界面100 nm处. 退火温度提高后, 峰值浓度的降低以及分布曲线半高宽的展宽表明As原子向内部

扩散. 载流子浓度在靠近SiO₂/Si界面处出现了陡峭下降. 在深度超过300 nm的位置, 三条曲线均包含一个谷, 其深度与EOR型缺陷的位置基本相符. ECV和图8(a3)插图中EDX的结果均有力地表明了EOR型缺陷是由失活的As原子沉淀形成的.

关于PR型与EOR型缺陷的密度与平均尺寸的统计结果如图11(a)所示^[20]. PR和EOR型缺陷的平均半径随着退火温度的升高而增大, 其密度表现出相反的变化趋势. 图11(b)和(c)给出了二次缺陷的演化规律示意图. 如图11(b)所示, 不同尺寸的PR和EOR型缺陷在温度 T_1 形成. 图中粉色圆圈代表半径 R_1 的小型缺陷, 绿色圆圈代表半径 R_2 的大型缺陷. 有些绿色大型缺陷周围有粉色小型缺陷, 有些则没有. 临近绿色大型缺陷的粉色小型缺陷并不稳定, 随温度升高到 T_2 , 它们很快就会积聚到绿色大型缺陷中. 通过吸收粉色小型缺陷, 绿色大型缺陷演化成更大的、半径为 R_3 的黄色大型缺陷. 而未被粉色小型缺陷环绕的绿色缺陷, 则无法长大. 退火温度进一步提升至 T_3 时, 这些未能长大的绿色缺陷会被尺寸更大的黄色缺陷吸收, 产生了尺寸大于黄色缺陷的蓝色缺陷(图中蓝色圆圈). 因此, 无论是PR型缺陷还是EOR型缺陷, 随着退火温度的提升, 其

图 9 (网络版彩图) (a1), (a2) 样品1-e中纳米晶(NP)的TEM图像; (b1), (b2) 样品2-b中纳米晶(NP)的TEM图像; (b3), (b4) 样品2-b中不同区域的EDX数据^[20]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 9 (Color online) (a1), (a2) TEM images of nanoparticles in sample 1-e; (b1), (b2) TEM images of nanoparticles in sample 2-b; (b3), (b4) EDX data taken from different regions in sample 2-b^[20]. Reprinted with permission.

图 10 (网络版彩图)样品1-c,1-d和1-e的ECV数据^[20]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 10 (Color online) ECV data of the annealed samples 1-c, 1-d, and 1-e [20]. Reprinted with permission.

平均尺寸均会变大而密度减小. 与此同时, 孤立的缺陷并不会随退火温度的升高而变大,

最终导致PR型或EOR型缺陷平均尺寸的离散度随温度不断增长. 除PR型和EOR型缺陷外, SiO_2/Si 界面的纳米晶颗粒也是退火过程中形成的一种二次缺陷. 其形成过程如图11(c)所示, PECVD生长的 SiO_2 薄膜在离子注入后变得不稳定, 随着退火温度从 T_1 提升到 T_3 , 越来越多的O原子从 SiO_2 层扩散到离子注入区或退火保护气体中. 因为Si原子的尺寸大于O原子, 扩散系数小于O原子, 因此它与O原子相比不容易迁移, 残留的Si原子便在 SiO_2/Si 界面位置形成纳米晶. As原子在扩散到 SiO_2/Si 界面位置时, 被界面位置的缺陷, 包括悬挂键、间隙Si原子和空位等(图11(c)中红色圆所示)所捕获, 无法再进一步扩散进入 SiO_2 层, 因此在 SiO_2 层的EDX中无法检测到As元素. 如图10 ECV曲线所示, 载流子浓度在 SiO_2/Si 界面附近陡峭下降, 这是由表面捕获了As原子引起的. EDX和ECV的结果表明 SiO_2/Si 界面在As去失活的过程中扮演着非常重要的角色. 研究探索PR型和EOR型缺陷的演化机制, 以及 SiO_2/Si 界面对掺杂原子失活度的影响, 对能够准确控制掺杂原子在Si晶体中的分布和相应的电学性质有十分重要的意义.

BIB探测器的背电极除离子注入的制备方法外, 还可由外延方法获得, 而吸收层和阻挡层则一般均由外延生长获得. 对于器件中各层的电学性质, 可由SPR或二次离子质谱(Second Ion Mass Spectrometry, SIMS)

图 11 (网络版彩图) (a) 样品1中PR型和EOR型缺陷的密度与平均尺寸统计结果, D_{PR} 和 D_{EOR} 分别代表PR型与EOR型缺陷的密度, R_{PR} 和 R_{EOR} 分别代表PR型与EOR型缺陷的平均尺寸; (b) PR型和EOR型缺陷的演化模型; (c) 纳米晶的演化模型^[20]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 11 (Color online) (a) Densities and the average radii of the PR and EOR defects in sample 1 versus annealing temperature; D_{PR} , D_{EOR} represent the densities of PR and EOR defects, respectively; R_{PR} , R_{EOR} represent the average radii of PR and EOR defects, respectively; (b) evolution model of PR defects or EOR dislocations in the annealed samples; (c) evolution model of NPs in annealed samples [20]. Reprinted with permission.

的方法测量得到, 具体结果如图12所示^[21,22,40]. 从图中可清晰地看出阻挡层、吸收层和背电极层(其中吸收层材料均为Si:P). 在图12(a)中, 器件阻挡层的掺杂浓度为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度为5 μm , 吸收层掺杂浓度为 $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、其分布范围是7–25 μm . 因为外延生长中的杂质自扩散效应, 吸收层与阻挡层的界面并不陡峭, 两者之间有厚度约2 μm 的渐变层; 在深度 $\geq 25 \mu\text{m}$ 处, 载流子浓度陡峭上升, 这证实了离子注入层的存在, 它起着掩埋背电极的作用; 掩埋背电极之下为载流子浓度低于 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 的高纯度Si衬底, 掩埋电极层与衬底的界面相对而言比较陡峭. 而在图12(b)中, 背电极厚度为1 μm , 掺杂浓度在 10^{19} cm^{-3} 量级; 吸收层厚度为14.6 μm , 掺杂浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 阻挡层未掺杂, 杂质浓度低于 10^{14} cm^{-3} (SIMS测量下限为 10^{14} cm^{-3}), 厚约4.2 μm .

图 12 (网络版彩图) (a) 外延阻挡层、吸收层和背电极层的 SPR 结果, 其中背电极由离子注入方式制备; (b) 二次离子质谱法测得的外延层杂质掺杂浓度随器件深度的变化曲线, 其中背电极由外延的方式制备, 其厚度比离子注入型更大^[21,40]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 12 (Color online) (a) SPR data of the epitaxial blocking layer, the active layer, and the buried bottom contact layer, where the buried bottom contact layer was developed using ion implantation; (b) concentration profile of impurity in devices along the growth direction obtained by SIMS where the buried bottom contact layer is thicker than that developed by ion implantation [21,40]. Reprinted with permission.

2.2 平面结构 Si 基 BIB 红外探测器材料

平面结构的 BIB 红外探测器如图 13(a) 所示^[41]. 吸收层和电极层均由离子注入的方式获得, 阻挡层则是由高纯 Si 晶体构成. 为实现离子的选择性注入, 注入前需要在衬底上覆盖一层合适的掩蔽层, 一般为二氧化硅、氮化硅和抗蚀剂等. 为获得均匀的掺杂吸收层, 需要采用不同注入能量和剂量的多次叠加(注入元素为 P). 图 13(b) 给出了射程理论及 SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) 计算得到的多次离子注入方案^[41]. 离子注入后经 RTA 的杂质离子激活工艺, 可获得杂质浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚约 $1 \mu\text{m}$ 的吸收层. 平面结构电极层的制备与垂直结构 BIB 器件的顶电极相同.

图 13 (网络版彩图) (a) 平面结构 BIB 探测器的结构示意图; (b) 多次离子注入方案实现的吸收层中杂质原子均匀掺杂分布^[41]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 13 (Color online) (a) A schematic of a planar BIB detector; (b) profile of doping concentration in the active layer by several-different energy ion-implanted scheme [41]. Reprinted with permission.

3 Si 基 BIB 红外探测器器件

3.1 垂直结构 Si 基 BIB 探测器的光电特性

BIB 器件探测红外辐射分为顶面红外辐照(又称前入射)和底面红外辐照(又称背入射), 在背入射式 BIB 探测器中掩埋背电极层的厚度远小于波长量级, 吸收较弱, 通常被认为在红外波段透明. 有关等离子激元和超材料等的研究表明, 重掺杂的半导体在 THz 波段可以替代金属^[42-45]. 因此, 在 THz 波段 BIB 探测器的掩埋背电极中会存在体等离子激元效应, 可能会影响背入射式 BIB 探测器在 THz 波段的光电响应. 通过研究体等离子激元效应对于 BIB 探测器的影响, 可提高其在 THz 探测中的性能. 为此, 我们制备了背入射式器件 (BSID) 和前入射式器件 (TSID), 进而研究了掩埋背电极中存在体等离子激元效应对于 BIB 探测器性能的影响.

图 14(a) 给出了 5 K 下测量得到的掩埋电极层的红外反射光谱 (N_{exp}) 以及模拟得到的不同载流子浓度样品的反射光谱 (N_{sim})^[21]. 通过 Drude 模型可计算得到掩埋电极层的等离子激元频率为 14.3 THz. 图中模拟反射光谱的等离子激元频率随着载流子浓度的升高而增加. 图 14(b) 中绿色曲线为 TSTD 的光电流谱, 它覆盖了 8.3–

图 14 (网络版彩图) (a) 掩埋背电极的测量反射光谱和模拟反射光谱, 图中虚线表示 5 K 下测量反射光谱, 实线代表 4 种不同载流子浓度的模拟反射光谱, N_{sim} 代表模拟时的载流子浓度; (b) 前入射式器件在 5 K 时的光电流谱; (c) 背入射式器件在 5 K 时的光电流谱^[21]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 14 (Color online) (a) The reflectance spectra of the ion-implanted layer at 5 K. The solid lines are the simulated reflectance spectra for 4 different carrier concentrations. Dashed line is the measured relative reflectance spectrum. (b) The photocurrent spectrum of the TSID measured at 5 K and the simulated absorption coefficient; (c) the photocurrent spectrum of the BSID measured at 5 K^[21]. Reprinted with permission.

100 THz 的频段范围, 其峰值位置位于 10.7 THz, 与 P 在 Si 中的激活能 45 meV 对应, 掺杂引起的杂质带使探测器的响应光谱拓展到了 8.3 THz. 图 14(b) 中蓝色曲线为吸收层的吸收系数^[46], 它与 TSID 的响应光谱形状基本

相符. 图 14(c) 为 BSID 的光电流谱, 与 TSID 的光电流谱不同, BSID 光电流谱的截止频率为 13.6 THz. 两者之间的显著差异可以用掩埋背电极中的体等离子效应解释. 如图 14(a) 所示, 在 20–10 THz 频率范围掩埋背电极的反射率迅速上升至 90% 以上, 小于 13.6 THz 的入射光几乎被完全反射, 从而无法在掩埋背电极中传播, 因此光电流谱在 ~13.6 THz 附近截止.

图 15(a) 为模拟得到的器件工作时阻挡层和吸收层中的电场分布^[22,47]. BSID 和 TSID 的量子效率如图 15(b) 所示, 在 BSID 中, 更多的光生载流子在吸收层与掩埋背电极层界面附近产生; 而在 TSID 中, 更多的光生载流子在吸收层与阻挡层界面附近产生^[21]. 图 15(c) 为 TSID 和 BSID 的暗电流, 当测试温度为 5 K 时, BSID 的暗电流比 TSID 低 2 个数量级, 这是因为器件的倒装结构使背入射式器件的实际工作温度比前入射式器件更低^[21]. 由图 15(a) 中电场分布可知, 吸收层与掩埋背电极层界面附近产生的电子可以获得更大的增益. 对于 BIB 器件而言, 其主要的光响应由光生载流子中的电子引起. 因此, BSID 的黑体响应率高于 TSID, 如图 15(d) 所示^[21]. 在 5 K 温度下, 偏压 1.2 V, 背入射式器件的黑体响应率为 1.36 A/W, 暗电流为 7.9×10^{-9} A, 计算得到此时的黑体探测率为 1.6×10^{11} Jones. 与同波段 BIB 探测器相比, 我们的这一指标接近于 Rauter 等人^[48]制备的 Si:B 型 BIB 探测器, 但低于由 RVS 生产的应用于 JWST 的 Si:As 产品^[49,50]. 尽管背入射式器件的性能受到体等离子效应的影响, 得益于更低的实际工作温度和更高的增益, 它的暗电流和黑体响应率依然优于前入射式器件. 可见, 如果通过抑制掩埋背电极中的体等离子效应, 背入射式器件的探测率可以得到提高.

2005 年, Garcia 等人^[51]通过建立新的电场模型, 提出 BIB 探测器在反偏下的新型工作模式, 但这种工作模式始终未得到验证, 其模型的建立也比较粗糙, 为此进一步研究了不同极性的偏压对 Si:P 型 BIB 探测器的影响^[22]. 我们把在阻挡层一侧加正偏压称为正常工作模式 (Conventional Operation Mode, COM), 反之称为异常工作模式 (Alternate Operating Mode, AOM).

图 16(a) 给出了 1.2 V 偏压下两种不同工作模式的相对响应光谱^[22]. 探测器的截止波长在 COM 下为 31 μm ; AOM 下, 探测器的响应波段拓宽到 35 μm . 相对应的在 COM 的光学带隙为 40 meV; AOM 光学带隙为 35 meV. 两种模式的响应光谱峰值位置均为 28 μm ,

图 15 (网络版彩图) (a) 吸收层和阻挡层中不同偏压下的电场分布; (b) TSID和BSID中吸收层和阻挡层中的量子效率; (c) TSID和BSID的暗电流; (d) TSID和BSID的黑体响应率^[21,22]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 15 (Color online) (a) The electric fields in blocking and active layers under different biases; (b) quantum efficiency in the blocking and active layers in TSID & BSID; (c) the dark currents of the TSID & BSID; (d) the blackbody responsivity of the TSID & BSID [21,22]. Reprinted with permission.

与Si中P原子45 meV的电离能对应. 图16(b)为AOM模式下探测器在不同偏压值的相对响应光谱, 偏压低于2.5 V时, 其相对光电流响应随着偏压的升高而增大, 偏压继续升高至> 2.5 V时, 其相对光电流响应随着偏压的升高逐渐减小. 图16(c)为COM模式下, 探测器在不同偏压值的相对响应光谱. 与AOM不同, COM模式下偏压< 3.0 V时, 探测器的相对光电流响应都随着偏压的升高而增大, 偏压> 3.0 V时, 探测器的相对光电流响应随着偏压的升高逐渐减小. AOM模式下的响应波段几乎不随偏压的变化而改变.

图17为相同偏压下COM和AOM的相对光电流响应光谱的比较^[22]. 由图可知, 在偏压绝对值< 2.5 V时, AOM下器件的相对响应率比COM大. 在偏压绝对值为0.6 V时, AOM的相对响应率约为COM的2.25倍, 偏压绝对值增大到1.6 V后, AOM的相对响应率为COM的1.4倍. 偏压为2 V时, 两者基本一致. 随着偏压的继续升高, COM模式下器件的相对响应率逐渐超过AOM. 当偏压绝对值为3 V时, AOM下的相对响应率下降到COM的60%.

图18(a)和(b)分别表示了无THz波照射时, 热平衡条件下与AOM模式下的BIB探测器的能带关系图^[22]. 可见导电电子可以无阻挡转移至底电极; 但是, COM模式下导带中电子的输运受到阻挡层/吸收层界面导带带阶的阻挡, 这个导带带阶源自两层之间费米能级的差异, 如图18(c)所示, 光照时, COM模式下部分光生载流子被带阶阻挡在吸收层与阻挡层的界面位置, 这部分光生载流子在图中用蓝色点表示; 由于吸收层和背电极之间不存在导带带阶, AOM模式下跃迁到导带的光生载流子不会受到影响, 均能顺利输运到掩埋背电极层, 即图18(d)所示过程. 能带的不同可以解释COM模式的光电响应截止波长不同于AOM. 由图15(a)的电场分布可知, 随着偏压的增加, 光生载流子可以获得更高的漂移速度和倍增系数, 因此它们的相对响应率在最初随着电压增强. 但是, 当偏压过高时, 部分杂质原子在暗场情况下被电离, 如图18(e)中插图所示, AOM模式下器件的暗场电导率在2.5 V后急剧增加, 这是由于随偏压的继续增加可产生光生载流子的杂质原子的数目是有限的, 噪声随着偏压升高会增大. 因

图 16 (网络版彩图) (a) 偏压值为 1.2 V 时, 两种不同模式下相对响应率光谱; (b) Si:P 型 BIB 探测器 AOM 下不同偏压值的相对响应率光谱; (c) Si:P 型 BIB 探测器 COM 下不同偏压值的相对响应率光谱^[22]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 16 (Color online) (a) Relative responsivity spectra at 1.2 V under two modes; (b) relative responsivity spectra at various bias values under AOM; (c) relative responsivity spectra at various bias values under COM [22]. Reprinted with permission.

此, 我们观察到 AOM 模式下探测器的相对响应率在偏压 > 2.5 V 后有下降趋势.

两种模式下相对响应率的差别可以做如下解释. 当探测器在低温工作时, 几乎所有电子均被冻析在杂

质带上, 如图 18(a) 所示. 但是, 基底中总是存在少量的非有意掺杂的杂质, 如 B 元素, 所以一部分电子依然可以从施主能级跳跃到补偿受主能级, 导致吸收层的杂质带中空位能态的形成. 这部分空位能态的性质类似于价带中的空穴, 我们称之为准空穴, 在图中使用标注为 h^+ 的蓝色圆环表示. 当电极层中的掺杂浓度超过莫特转换浓度时, 费米能级位于导带底之上.

探测器的 AOM 具体工作模式作如下解释. 如图 18(b) 所示, 当工作在 AOM 模式下, 探测器类似于一个普通的 $p-n^+$ 结. 因为杂质带中存在的空穴, 吸收层类似于 p 型半导体. 由于掩埋背电极层中的杂质浓度很高, 杂质带与导带简并. 因此, 在测试温度下, 掩埋背电极中的杂质原子依然可以电离, 表现为 n^+ 半导体, 在吸收层靠近掩埋背电极层一侧形成耗尽区. 当在背电极层上加正偏压时, 杂质带中的准空穴被从吸收层/背电极界面附近扫出, 同时电子往相反方向移动. 在完全耗尽之前, 耗尽区的宽度随着电压的增大而变宽. 因为耗尽区绝大部分位于吸收层中, 杂质带中的准空穴被耗尽. 由图 15(a) 给出的电场分布可以得出耗尽区的宽度, 例如, AOM 模式下 1.6 V 时, 耗尽区的宽度约为 15 μm . COM 模式下的耗尽区始于吸收层与阻挡层界面位置. 计算得到的电场分布表明, AOM 模式下吸收层中耗尽区宽度与电场强度均大于 COM. 因此, 在偏压小于 2.0 V 时, 光生载流子在 AOM 模式下相对 COM 模式下可以获得更大的增益, 最终 AOM 模式下的相对响应率更高. AOM 模式下, 吸收层中的耗尽区宽度和电场强度在偏压小于 2.5 V 时持续增加. 如前所述, 随着偏压的进一步增加, 因为碰撞电离作用暗电流明显增强, 导致相对响应率的下降. 但是, COM 模式下电场的增长速度比 AOM 模式小, 因此其电压转折点更大, 结果是 COM 模式下的相对响应率超过 AOM.

图 18(e) 给出 AOM 模式下探测器的暗电流随着温度的变化^[22]. 图中趋势表明, 在不同温度下, 暗电流由不同机制主导. 测试温度小于 18 K 时, 绝大部分载流子被冻析在杂质能级上, 探测器的暗电流主要由杂质带中电子的跳跃电导作用引起. 测试温度大于 18 K 时, 暗电流主要由热激发载流子引起. 因为 AOM 模式下压降几乎不落在阻挡层中, 可以通过生长更厚的阻挡层的方式抑制暗电流和提升探测器性能. 这一工作为 BIB 探测器的理论发展及结构优化, 尤其是为 GaAs 基探测器的发展, 提供了新的方法与思路.

图 17 (网络版彩图) 相同偏压下, 两种模式下相对响应率的对比, R_{AOM} 和 R_{COM} 分别代表 AOM 和 COM 下的相对响应率^[22]. (a) 偏压 0.6 V; (b) 偏压 1.6 V; (c) 偏压 2.0 V; (d) 偏压 3.0 V. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 17 (Color online) Comparison of the relative responsivity spectra under COM and AOM at the same bias. R_{AOM} , R_{COM} represent the relative responsivity under AOM and COM, respectively [22]. (a) 0.6 V; (b) 1.6 V; (c) 2.0 V; (d) 3.0 V. Reprinted with permission.

3.2 平面结构 Si 基 BIB 探测器的光电特性

2013 年, 中国科学院上海技术物理研究所研制了离子注入平面结构的 Si:P BIB 探测器, 图 19 是探测器的变温黑体响应率^[41]. 低温下, 器件在小偏压范围内的黑体响应率与偏置电压的关系是呈线性关系的. 当温度高于 25 K 时, 显著的热激发效应使器件的暗电流发生激增, 导致器件响应与偏压的线性关系开始减弱. 温度达到 30 K 后, 器件在负偏时的响应与偏压已不成线性关系, 而在正偏时, 由于阻挡层抑制了暗电流的上升, 线性响应关系依然存在. 温度高于 40 K 后, 热激发产生的电流占据了主导地位, 光电流信号被其淹没, 因此黑体响应率迅速下降. 图 20 是平面结构 BIB 器件的暗电流曲线, 测试温度为 5 K^[41]. 如图所示, 器件的阻挡层越厚, 得到的暗电流越低. 温度越低, 阻挡层对暗电流的抑制作用越明显, 暗电流曲线的正反偏不对称性越明显^[52]. 当器件所加偏压高于击穿电压时, 由电极注入的电流将占据主导地位, 导致暗电流急剧上升^[53]. 结合黑体响应率和暗电流, 得到 1 V 处器件的黑体探测率约为 7.6×10^9 Jones, 明显低于垂直结构 BIB 器

件的性能. 然而, 该类型 BIB 探测器的制作工艺简便易行, 而且阻挡层由衬底直接充当, 其纯度比垂直结构更高, 所以它们有很大的性能提升空间与很高的实际应用价值.

4 表面等离激元耦合 Si 基 BIB 红外探测器

为了探索新型 BIB 探测器, 我们还研究了 BIB 器件与 SPP 耦合结构. 在此之前, 报道的 SPP 增强探测器响应的工作大多集中在可见光至中红外波段^[54–57], 因此将 SPP 耦合结构引入 BIB 远红外探测器的设计是有意义的工作, 我们将二维孔状阵列 (Two Dimensional Hole Arrays, 2DHA) 的等离激元结构集成到 BIB 红外探测器上.

4.1 垂直结构 BIB 器件与 SPP 耦合

在讨论 2DHA 对器件性能的影响之前, 先对 2DHA 结构自身进行分析. 图 21(a)–(c) 分别给出了不同金属种类、不同金属厚度和不同周期的 2DHA 结构的透射光谱^[23,25]. 透射谱测量中使用的 2DHA 结构与被集成到

图 18 (网络版彩图) (a)–(d) 探测器能带结构图: 依次为热平衡条件(a)、无光照条件的AOM (b)、有光照条件的COM (c) 和有光照条件下的AOM (d); (e) 偏压为0.2 V时, AOM下暗电流与工作温度的关系, 插图为暗场下的电导率与偏压的关系; AL代表吸收层, BL代表阻挡层^[22]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 18 (Color online) (a)–(d) Detector band diagram: at thermal equilibrium (a), under AOM without infrared incidence (b), under COM (c) and AOM (d) with infrared incidence, respectively; (e) dark current of the devices versus operation temperature at 0.2 V under AOM, and the inset shows the relation between the conductivity and the bias at dark condition. AL is short for an active layer and BL is short for the blocking layer in (a)–(d) ^[22]. Reprinted with permission.

BIB探测器中的结构相同。从图21(a)中可以很明显地看出, 与Cu和Ag相比, Al的透射率更高。此外, Al还有更经济实惠及易于与Si基器件集成的优点。Al样品中共振波长的透射率高于占空比。这种异常透射现象可以用SPP理论进行解释^[58,59]。基于上述原因, 器件集成所用2DHA结构均使用Al制备。金属厚度不同, 但周期相同的样品结果在图21(b)中给出。我们制备了4种不同金属厚度的样品, 包括25, 50, 75和90 nm。其中, 金属厚度为50 nm的样品在所有样品中拥有最高的透射率。一方面, 随着厚度的增加, 金属引起的耗散会随之

增加, 因此75和90 nm的样品的透射率比50 nm的样品低; 另一方面, 如果金属厚度太薄, 金属/空气界面的等离共振模式与金属/Si界面的等离共振模式会强烈耦合, 这种耦合作用会影响样品的透射率, 其结果是25 nm样品透射光谱半高宽的展宽, 而且共振波长有微小的位移。在选定了金属材料并获得最佳厚度后, 我们进一步分析了周期与共振波长的关系, 图21(c)是共振波长随周期的变化。周期为7.3 μm 样品的共振波长为26 μm , 随着周期的变大, 共振波长随之增大。

如图21(d)所示, 作为参考样品的垂直结构探测器

图 19 (网络版彩图)器件的变温黑体响应率曲线^[41]. (a) 5.5–25 K; (b) 25–60 K. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 19 (Color online) Responsivity vs. bias voltage at various temperatures for the detector [41]. (a) 5.5–25 K; (b) 25–60 K. Reprinted with permission.

图 20 (网络版彩图)不同阻挡层厚度探测器的暗电流曲线^[41]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 20 (Color online) Dark current vs. bias voltage with different thickness of blocking layer [41]. Reprinted with permission.

(unit #1)的光电响应覆盖了很宽的波段^[25]. 杂质P在Si中电离能决定了光谱的峰值位置在28 μm . 2DHA集成探测器(unit #2)的光电响应谱与参考探测器的明显不同. 受到2DHA异常透射的调制, unit #2的光电响应峰变窄, 即器件的光电响应除共振波长外的其他波段都被明显抑制. 2DHA结构在外延型器件中有明显的滤波功能, 这一特性使该器件在太赫兹多色探测领域具有重大的应用潜力.

4.2 平面结构BIB器件与SPP耦合

我们还制备了两种不同电极的平面结构BIB探测

器, 分别是非叉指和叉指型器件, 在吸收区表面均集成了2DHA. 各探测器单元的参数如表3所示^[23]. 各单元的光电响应谱在图22(a)–(c)中给出, SPP耦合器件的光电响应与参考器件unit #3相比实现了明显增强^[23]. unit #5在共振波长 $\lambda=28 \mu\text{m}$ 处的光电响应获得了25%的增强, 而unit #4在共振波长 $\lambda=25 \mu\text{m}$ 处的光电响应则获得了35%的增强. 对叉指平面结构器件而言, unit #7的光电响应与unit #6相比, 提高了2倍. 此外, unit #7在30.7 μm 处的光电响应相对unit #6来说获得了十分显著的增强, 高达8倍, 这一结果远高于共振波长处的增强效果, 也远高于Chang等人^[57]在InAs红外探测器中利用SPP结构实现的130%的响应增强. 在非共振波长如此大的增强效果促使我们进一步研究由2DHA激发产生的等离激元共振对于表面电场的影响.

为了解释SPP增强型器件的光电响应增强现象, 我们使用商用软件FDTD Solution做了理论模拟. 对于周期为7.9 μm 的2DHA结构的模拟结果在图23中给出^[23]. 图23(a)和(b)分别给出了等离激元共振的顶视电场图和剖面电场图. 当入射光沿x方向极化时, 强烈的局域电场被束缚在x轴方向的孔边缘. 这个局域电场沿着纵向(z方向)分布至表面下方 $\sim 0.8 \mu\text{m}$ 处. 平面结构器件中吸收区的厚度为1 μm , 因此吸收区和局域电场有很强的相互作用. 相反, 在垂直结构器件中, 在吸收层与2DHA结构之间存在几微米厚的阻挡层, 因此由SPP引起的局域电场与吸收层的交叠很弱. 作为对比, 我们在图23(c)中给出了 $\lambda=20 \mu\text{m}$ 等离激元非共振情况下孔状结构附近的电场分布, 可见孔状结构附近的电场弱

图 21 (网络版彩图) (a) 使用Al, Cu和Ag制备的2DHA的透射光谱; (b) 不同金属厚度的2DHA的透射光谱; (c) 不同周期的2DHA的透射光谱; (d) 参考探测器(unit #1)和2DHA集成探测器(unit #2)的光电响应谱^[23,25]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 21 (Color online) (a) Transmittances of 2DHA fabricated by Cu, Ag, and Al thin films, respectively; (b) transmittances of 2DHA with different thicknesses; (c) transmittances of 2DHA with different periods; (d) photoresponses of the reference device (unit #1) and the one with 2DHA (unit #2) [23,25]. Reprinted with permission.

很多. 模拟结果同样可以解释图21中的光电响应数据, 即 $\lambda=28\ \mu\text{m}$ 处很强的等离激元共振电场引起显著的光电响应增强效果, 而在 $\lambda=20\ \mu\text{m}$ 处较弱的等离激元电场引起的增强效果可以忽略不计. 我们又建立了器件中导带和杂质带的能带模型, 吸收区中高浓度的杂质引起两个变化: (1) 导带底到杂质带的带隙减小约11 meV; (2) 因为掺杂浓度的区别, 吸收区与阻挡区的费米能级不同. 受这两个因素的影响, 在吸收区与阻挡区界面处形成导带带阶. 对器件施加偏压后, 其能带结构倾斜如图23(e)中实线所示. 吸收区中一部分从杂质带跃迁到导带的电子被阻挡在界面位置, 如图中绿色点所示. SPP模引起的强局域电场造成能带的进一步倾斜, 在图23(e)中用虚线表示. Franz-Keldysh效应是一种描述强电场影响下光吸收现象的理论^[60,61], 随着能带的倾斜, 禁带中价带波函数和导带波函数交叠增加, 电子穿越禁带到达导带的几率也增加, 光学吸收就会变得更强. 其原理如图23(d)所示, BIB探测器中能带的进一步倾斜引起带边吸收的增强和光电响应波段的拓

宽. 此外, 能带的进一步倾斜还会有助于被阻挡层/吸收层界面处导带带阶阻挡的电子穿越势垒. 因此, unit #7的光电响应在 $\lambda=30.7\ \mu\text{m}$ 处获得显著增强. 但因为非叉指器件的吸收区比叉指器件的宽, 可以预期由偏压和等离激元共振引起的电场相对要弱很多. 因此, unit #4和unit #5在 $\lambda=30.7\ \mu\text{m}$ 处的光电响应信号没有获得增强. 这一工作证实了通过集成SPP结构来提升BIB探测器性能的可行性, 对于优化传统的BIB探测器提供了一种很好的思路.

5 总结

本文综述了近年来我国在Si基BIB红外探测器领域的研究进展, 包括Si基BIB红外探测材料和器件结构的研究, 以及对探测器性能的评价. 我们利用Raman, RHEED, HRTEM, ECV等表征手段对离子注入背电极展开了深入细致的研究, 理解了衬底晶格的可修复程度, 以及退火过程中二次缺陷的演化过程, 还利用SPR

图 22 (网络版彩图) (a) unit #3和unit #4的光电响应谱; (b) unit #3和unit #5的光电响应谱; (c) unit #6和unit #7的光电响应谱^[23]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 22 (Color online) (a) Photoresponse of unit #3 and unit #4; (b) photoresponse of unit #3 and unit #5; (c) photoresponse of unit #6 and unit #7 [23]. Reprinted with permission.

和SIMS等手段分析了探测器各层的实际参数. 在垂直结构BIB器件方面, 我们结合体等离激元效应研究了前入射式器件和背入射式器件的差别, 这有助于改进背入射式器件的设计及性能, 使背入射式结构发挥更大的作用; 我们将理论与实验相结合, 探讨了BIB器件

表 3 探测器单元参数^[23]

Table 3 Detector unit parameters [23]

器件编号	结构	2DHA周期
Unit #3	非叉指	参考探测器
Unit #4		7.3 μm
Unit #5		7.9 μm
Unit #6	叉指	参考探测器
Unit #7		7.9 μm

图 23 (网络版彩图) (a), (b) $\lambda=28 \mu\text{m}$ 时2DHA结构中的xy面和xz面内的电磁场模拟, D 代表直径; (c) $\lambda=20 \mu\text{m}$ 时2DHA结构中的xz面内的电磁场模拟, D 代表直径; (d) Franz-Keldysh效应图示; (e) 等离激元模式引起的强局域电场下能带结构的演化^[23]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 23 (Color online) (a), (b) Simulation of the EM field profile for 2DHA at $28 \mu\text{m}$ in xy and xz planes, respectively. D is the diameter of holes; (c) simulation of the EM field profile for 2DHA at $20 \mu\text{m}$ in the xz plane; (d) illustration of the Franz-Keldysh effect; (e) the change in the band structure under strong confined EM field induced by the plasmonic mode [23]. Reprinted with permission.

的两种工作模式, 为BIB探测器的发展和改进提供了新的途径和思路. 本文还简要介绍了一种低制造成本的平面结构BIB探测器, 其性能略逊于相对应的垂直结构BIB器件. 此外, 我们将SPP耦合结构集成到了BIB探测器之中, 实现了对光响应的调制与性能的增强, 为BIB探测器的发展与改进开拓了新空间.

传统的BIB探测器存在两个重要问题: 一是对于比Si基探测波段更长的Ge基与GaAs基而言, 在紧邻重掺杂的吸收层上生长满足要求的高纯度阻挡层较为困难; 二是传统外延型BIB探测器的吸收层很厚, 导致器

件抗辐射能力差, 制作成本高. 本文虽然总结了在BIB探测器的理论完善和结构优化方面作出的一些研究, 但依然还存在一些值得深入探讨的工作. 具体是以下几点: 第一, 因金属材料在THz波段局域能力差、耗散高, 可以使用掺杂半导体材料(载流子浓度可控)替代金属材料, 用来制备等离激元耦合结构, 并与平面型

BIB探测器集成制作SPP增强型探测器, 以避免难度大、成本高的外延生长工艺; 第二, 因铝在退火过程中易产生尖楔效应, 对尺寸较小的微纳器件的性能造成不良影响, 可考虑使用高掺杂半导体作为电极; 第三, 考虑将超吸收结构引入BIB探测器的设计, 进一步减薄吸收层所需厚度并提高其抗辐射性能.

参考文献

- Young E T. Space infrared detectors from IRAS to SIRTf. *Proc SPIE*, 1993, 2019: 96–108
- Neugebauer G, Habing H J, van Duinen R, et al. The infrared astronomical satellite (IRAS) mission. *Astrophys J*, 1984, 278: L1–L6
- Gardner J P, Mather J C, Clampin M, et al. The James Webb Space Telescope. *Space Sci Rev*, 2006, 123: 485–606, arXiv: astro-ph/0606175
- Petroff M D, Stapelbroek M G. Blocked impurity band detectors. US Patent, No. 4568960, 1986-02-04
- Zhu J, Zhu H, Xu H, et al. Ge-based mid-infrared blocked-impurity-band photodetectors. *Infrared Phys Tech*, 2018, 92: 13–17
- Sclar N. Properties of doped silicon and germanium infrared detectors. *Prog Quantum Electron*, 1984, 9: 149–257
- Sclar N. Development status of silicon extrinsic IR detectors, II. *Proc SPIE*, 1983, 443: 11–41
- Houck J R, Roellig T L, van Cleve J, et al. The Infrared Spectrograph (IRS) on the *Spitzer Space Telescope*. *Astrophys J Suppl S*, 2004, 154: 18–24, arXiv: astro-ph/0406167
- Larsen M F, Schick S, Lloyd B, et al. Wide-field infrared survey explorer science payload update. *Proc SPIE*, 2006, 6297: 62970R
- Hogue H, Mattson R, Stapelbroek M, et al. Focal plane detectors for the WISE 12 and 23 μm bands. *Proc SPIE*, 2007, 6660: 66600S
- Dotson J L, McKelvey M, McMurray R, et al. Cryogenic testing of a 1024 $\times$ 1024 Si:As array for WISE. *Proc SPIE*, 2007, 6690: 66900F
- Love P J, Hoffman A W, Lum N A, et al. 1024 $\times$ 1024 Si:As IBC detectors arrays for JWST MIRI. *Proc SPIE*, 2005, 5902: 590209
- Ennico K, Greene T, McCreight C, et al. Development and testing of a 1024 $\times$ 1024 pixel Si:As IBC detector for SOFIA-like applications. *Proc SPIE*, 2003, 4857: 155–165
- Liao K S, Liu X H, Huang L, et al. Blocked impurity band infrared detector for astronomy (in Chinese). *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 44: 360–367 [廖开升, 刘希辉, 黄亮, 等. 天文用阻挡杂质带红外探测器. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2014, 44: 360–367]
- Rieke G H. Infrared detector arrays for astronomy. *Annu Rev Astron Astrophys*, 2007, 45: 77–115
- Rieke G H, Young E T, Engelbracht C W, et al. The Multiband Imaging Photometer for *Spitzer* (MIPS). *Astrophys J Suppl S*, 2004, 154: 25–29
- Young E T, Davis J T, Thompson C L, et al. Far-infrared imaging array for SIRTf. *Proc SPIE*, 1998, 3354: 57–65
- Haegel N M. BIB detector development for the far infrared: From Ge to GaAs. *Proc SPIE*, 2003, 4999: 182–194
- Zhu H, Zhang B P, Wang M, et al. Influence of high dose As ion implantation on electrical properties of high resistivity silicon. *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 136803
- Zhu H, Wang M, Zhang B, et al. Evolution of secondary defects in arsenic implanted Si. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 045504
- Zhu H, Xu J, Zhu J, et al. The effect of infrared plasmon on the performance of Si-based THz detectors. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2017, 28: 839–844
- Zhu H, Weng Z, Zhu J, et al. Comparison of photoresponse of Si-based BIB THz detectors. *IEEE Trans Electron Devices*, 2017, 64: 1094–1099
- Zhu H, Weng Z, Zhu J, et al. Surface plasmon enhanced Si-based BIB terahertz detectors. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 053505
- Zhu J, Xu H, Li K, et al. Ge-based triple-band infrared photodetector. *Appl Phys Express*, 2018, 11: 114102
- Zhu H, Zhu J, Xu H, et al. Design and fabrication of plasmonic tuned THz detectors by periodic hole structures. *Infrared Phys Tech*, 2019, 99: 45–48
- Patrashin M, Hiromoto N, Fouks B, et al. Low-dose radiation effects in extrinsic photoconductors. *J Appl Phys*, 1999, 86: 3797–3803
- Nylandsted Larsen A, O’Raifeartaigh C, Barklie R C, et al. MeV ion implantation induced damage in relaxed Si_{1-x}Ge_x. *J Appl Phys*, 1997, 81: 2208–2218
- Lietoila A, Gibbons J F, Magee T J, et al. Solid solubility of As in Si as determined by ion implantation and cw laser annealing. *Appl Phys Lett*, 1979, 35: 532–534

- 29 Powell R A, Yep T O, Fulks R T. Activation of arsenic-implanted silicon using an incoherent light source. *Appl Phys Lett*, 1981, 39: 150–152
- 30 Fulks R T, Russo C J, Hanley P R, et al. Rapid isothermal annealing of ion implantation damage using a thermal radiation source. *Appl Phys Lett*, 1981, 39: 604–606
- 31 Solmi S, Nobili D, Shao J. Reverse annealing, clustering, and electron mobility in arsenic doped silicon. *J Appl Phys*, 2000, 87: 658–662
- 32 Nobili D, Armigliato A, Finnetti M, et al. Precipitation as the phenomenon responsible for the electrically inactive phosphorus in silicon. *J Appl Phys*, 1982, 53: 1484–1491
- 33 Perillat-Merceroz G, Gergaud P, Marotel P, et al. Formation and annealing of dislocation loops induced by nitrogen implantation of ZnO. *J Appl Phys*, 2011, 109: 023513, arXiv: [1106.4383](#)
- 34 Milosavljević M, Lourenço M A, Gwilliam R M, et al. Role of heavy ion co-implantation and thermal spikes on the development of dislocation loops in nanoengineered silicon light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2011, 110: 033508
- 35 Koffel S, Cherkashin N, Houdellier F, et al. End of range defects in Ge. *J Appl Phys*, 2009, 105: 126110
- 36 Diaz de la Rubia T, Gilmer G. Watching nanoclusters nucleate. *Nat Mater*, 2002, 1: 89–90
- 37 Cojocaru-Mirédin O, Cristiano F, Fazzini P F, et al. Extended defects and precipitation in heavily B-doped silicon. *Thin Solid Films*, 2013, 534: 62–66
- 38 Raman R, Law M E, Krishnamoorthy V, et al. Effect of surface proximity on end-of-range loop dissolution in silicon. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 1591–1593
- 39 Raman R, Law M E, Krishnamoorthy V, et al. Effect of the end-of-range loop layer depth on the evolution of {311} defects. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 700–702
- 40 Liao K S, Li N, Wang C, et al. Extended mode in blocked impurity band detectors for terahertz radiation detection. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 143501
- 41 Liao K, Li N, Liu X, et al. Ion-implanted Si:P blocked-impurity-band photodetectors for far-infrared and terahertz radiation detection. *Proc SPIE*, 2013, 8909: 890913
- 42 Shahzad M, Medhi G, Peale R E, et al. Infrared surface plasmons on heavily doped silicon. *J Appl Phys*, 2011, 110: 123105
- 43 Ginn J C, Jarecki Jr. R L, Shaner E A, et al. Infrared plasmons on heavily-doped silicon. *J Appl Phys*, 2011, 110: 043110
- 44 Xiao S, Drachev V P, Kildishev A V, et al. Loss-free and active optical negative-index metamaterials. *Nature*, 2010, 466: 735–738
- 45 Han J, Lakhtakia A. Semiconductor split-ring resonators for thermally tunable terahertz metamaterials. *J Modern Opt*, 2009, 56: 554–557, arXiv: [0808.3183](#)
- 46 Chaudhuri S. Optical-transition cross sections involving impurities in semiconductors. *Phys Rev B*, 1982, 26: 6593–6602
- 47 Szmulowicz F, Madarasz F L. Blocked impurity band detectors—An analytical model: Figures of merit. *J Appl Phys*, 1987, 62: 2533–2540
- 48 Rauter P, Fromherz T, Winnerl S, et al. Terahertz Si:B blocked-impurity-band detectors defined by nonepitaxial methods. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 261104
- 49 Love P J, Hoffman A W, Lum N A, et al. 1K×1K Si:As IBC detector arrays for JWST MIRI and other applications. *Proc SPIE*, 2004, 5499: 86–96
- 50 Ennico K, McKelvey M, McCreight C, et al. Large format Si:As IBC array performance for NGST and future IR space telescope applications. *Proc SPIE*, 2003, 4850: 890–901
- 51 Garcia J C, Haegel N M, Zagorski E A. Alternate operating mode for long wavelength blocked impurity band detectors. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 043502
- 52 Beeman J W, Goyal S, Reichertz L A, et al. Ion-implanted Ge:B far-infrared blocked-impurity-band detectors. *Infrared Phys Tech*, 2007, 51: 60–65
- 53 Aronzon B A, Kovalev D Y, Kozlov A M, et al. Current-voltage characteristics of Si:B blocked impurity-band structures under conditions of hopping-transport-limited photoresponse. *Semiconductors*, 1998, 32: 174–180
- 54 Yu Z, Veronis G, Fan S, et al. Design of midinfrared photodetectors enhanced by surface plasmons on grating structures. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 151116
- 55 Hu X, Li M, Ye Z, et al. Design of midinfrared photodetectors enhanced by resonant cavities with subwavelength metallic gratings. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 241108
- 56 Harrer A, Schwarz B, Gansch R, et al. Plasmonic lens enhanced mid-infrared quantum cascade detector. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 171112
- 57 Chang C C, Sharma Y D, Kim Y S, et al. A surface plasmon enhanced infrared photodetector based on InAs quantum dots. *Nano Lett*, 2010, 10:

1704–1709

- 58 Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 1998, 391: 667–669
- 59 Martín-Moreno L, García-Vidal F J, Lezec H J, et al. Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 1114–1117, arXiv: [cond-mat/0008204](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0008204)
- 60 Fang Z, Huang S, Lu Y, et al. Color-changeable properties of plasmonic waveguides based on Se-doped CdS nanoribbons. *Phys Rev B*, 2010, 82: 085403
- 61 Fang Z, Zhang X, Liu D, et al. Excitation of dielectric-loaded surface plasmon polariton observed by using near-field optical microscopy. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 073306

The research progress of Si-based blocked-impurity-band infrared detecting materials and detectors

ZHU JiaQi¹, ZHU He², XU HanLun¹, WANG Yao¹, CHEN YanSong¹,
LIU MengJuan¹ & WU HuiZhen^{1*}

¹ State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

² College of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China

Infrared detection possesses a significantly application prospect in the field of astrophysics. Due to the special natures of deep-space exploring objects, the performance of infrared detector is very demanding. Blocked-impurity-band (BIB) infrared detectors, with advantages of wide spectrum coverage, low noise, high sensitivity, good resistance to cosmic particle radiation etc., have become the state-of-the-art choice for astronomical application internationally. The response of BIB detectors ranges from mid-infrared to far-infrared waveband, and the widespread use of BIB detectors help human beings obtain a series of important scientific achievements in the field of deep-space exploration. The research on BIB infrared detector in China started rather late. Even though big progress has been achieved in recent years, it still lags far behind the advanced level globally. This article reviews the research progress for BIB infrared detectors of China in the past 5 years. The preparation technology, physical property characterization, photoelectric response characteristics of BIB infrared detection material and corresponding devices, and the control of surface plasmon polaritons on the photoelectric response of the detectors are introduced detailly. These provide references and experimental bases for the development of BIB infrared detector in China.

astronomical deep-space infrared detection, blocked-impurity-band detectors, vertical structure, planar structure, surface plasmon polariton

PACS: 07.57.Kp, 61.72.Tt, 52.40.Db, 85.60.Gz, 95.55.Pe

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0306](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0306)