

doi: 10.3788/gzxb20144301.0104002

InAs/GaSb 超晶格中波红外二极管的阳极硫化

郭杰^{1,2}, 郝瑞亭², 段剑金², 许林², 李银柱¹

(1 中国科学院云南天文台, 昆明 650000)

(2 云南师范大学 物理与电子信息学院, 昆明 650500)

摘要:采用分子束外延技术,在 GaSb 衬底上生长了 pin 结构的 InAs(8ML)/GaSb(8ML)超晶格中波红外光电二极管.用阳极硫化和 ZnS 薄膜对二极管表面进行钝化处理后,二极管漏电流密度降低了三个数量级,零偏阻抗 R_0 达到 $10^6 \Omega$, $R_0 A$ 达到 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$.通过测量电流密度与光敏元周长面积比的关系可知表面漏电不是主要漏电成分;电容电压特性曲线表明吸收层 i 层背景掺杂浓度约 $4 \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.在空气中放置一个月后再次测试,发现响应率和探测率几乎没有变化.与化学硫化和 SiO_2 薄膜钝化方法相比,阳极硫化方法是一种更简单和有效的钝化方法.

关键词:红外探测器;钝化;电流电压特性;InAs/GaSb;超晶格;表面漏电;阳极硫化

中图分类号:TN304

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)01-0104002-4

Anode Sulphur Passivation of InAs/GaSb Superlattice Infrared Photodiodes

GUO Jie^{1,2}, HAO Rui-ting², DUAN Jian-jin², XU Lin², LI Yin-zhu¹

(1 *Yunnan Observatories, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650000, China*)

(2 *Physics and Electronic Information School, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China*)

Abstract: InAs(8ML)/GaSb(8ML) superlattice with p-i-n structure was grown on GaSb substrates by molecular beam epitaxy. The mid-wavelength infrared photodiodes with different area mesa was fabricated through standard photolithography, wet chemical etching and sputtered metal contacts. The passivation was finished by the anode sulphur technique and sputtered ZnS thin film. Compared with $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution treatment, the surface leakage currents density decreased three orders of magnitude and the $R_0 A$ increased up to 10^3 times. The zero-bias resistance R_0 was measured up to 10^6 ohms. The surface leakage current was not major dark current in photodiodes after the anode sulfur passivation. Capacitance-voltage relation showed that the background concentration in i layer was about $4 \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. The property of the photodiode appeared no degradation after exposed in air for one month. It verified that anode sulphur passivation is an easy and effective technique.

Key words: Infrared detector; Passivation; Current-voltage characteristic; InAs/GaSb; Superlattices; Surface leakage current; Anode sulfur

OCIS Codes: 040.5350; 040.5160; 230.5170

0 引言

InAs/GaSb II 型超晶格具有带隙可调 ($3 \sim 30 \mu\text{m}$)、量子效率高、轻重空穴带分离等特点,是一种可以实现室温、双色工作的红外焦平面探测器,在航空、航天、天文等领域受到广泛关注^[1-3].美国空军实验室、西北大学、德国弗朗霍夫研究所及中科院、航空、兵器等单位

均开展了大量的研究并取得了很大的研究成果^[4-6].但是,窄禁带 Sb 化物器件很容易在空气中氧化,导致大量的表面态及表面产生复合电流.由于 In_2O_3 的导电形成漏电通道,表面漏电大大限制了 InAs/GaSb 超晶格中波长光电二极管的性能.因此,红外探测器常需要去除自身氧化物和沉积一层绝缘材料来饱和悬挂键并保护表面,也称钝化^[7-8].目前 InAs/GaSb 超晶格的钝

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61274137, 61176127)和云南省自然科学基金(No. 2011FZ078)资助

第一作者:郭杰(1979-),男,副教授,博士,主要研究方向为红外探测器. Email: jieggl020@sina.com

收稿日期:2013-06-18;录用日期:2013-09-12

<http://www.photon.ac.cn>

化方法主要有 PECVD 生长 SiN_x 、 SiO_2 薄膜或硫化甚至氟化,硫化是用 S-键置换 O-键的化学方法来去除表面氧化物达到钝化效果.硫化大多采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液热浴,比如对 $\text{GaSb}^{[9]}$ 、 $\text{InAs}^{[10]}$ 和 $\text{InSb}^{[11]}$ 的硫化,阳极硫化是在无水溶液中采用自身硫化层形成宽禁带钝化膜,粘附性好,容易控制,已在 HgCdTe 、 InSb 红外探测器得到应用.本文采用阳极硫化和 ZnS 薄膜对 pin 型 $\text{InAs}(8\text{ML})/\text{GaSb}(8\text{ML})$ 超晶格中波红外二极管侧面进行钝化,研究阳极硫化对探测器表面漏电和性能的影响.

1 材料生长及器件制备

整个探测器的材料体系在 VG80 分子束外延系统中完成,在 p 型 GaSb 衬底上依次生长掺杂 p 型、非故意掺杂 i 型和掺杂 n 型 $\text{InAs}(8\text{ML})/\text{GaSb}(8\text{ML})$ 中波红外超晶格,1 ML 代表一个原子层厚度约 0.3 nm,主要吸收层 i 层为 200 周期约 $1\ \mu\text{m}$ 厚度.通过增加缓冲层和调控界面获得晶格失配小、晶体质量完整的超晶格材料.77 K 下,测量该超晶格 50% 响应截止波长为 $5\ \mu\text{m}$.本文以该结构中波红外光电二极管为研究对象.采用光刻、腐蚀、溅射方法得到不同尺寸的光敏元二极管管光伏探测器.最后溅射沉积 $\text{Ti}500\ \text{nm}/\text{Au}1\ 500\ \text{nm}$ 作为接触电极,与重掺杂接触层退火后形成欧姆接触,得到不同面积的中波光电二极管.

对于中长波红外探测器而言,禁带宽度窄,表面容易积累、耗尽甚至反型,在表面会形成隧道电流和沟道,这些是引起表面漏电的主要因素.本文分别采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液热浴和阳极硫化对相同条件生长和工艺制备的二极管进行钝化, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 为 S 含量大于 8% 的溶液.在加热状态下,将器件浸泡在硫化溶液中 15 min 充分反应.阳极硫化和阳极氧化类似,属于电化学方法.将 $\text{Na}_2\text{S}\ 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于乙二醇中,倒入电解槽中,样品接电源正极,即阳极.根据样品的面积和电阻率选择合适的电流和时间对器件表面进行硫化.因为电解液中除了 $\text{Na}_2\text{S}\ 9\text{H}_2\text{O}$ 中的水,其它为有机溶剂,有效避免了水溶液的影响,特别减少对于半导体表面阳极膜中的阳离子等杂质,起更好的硫化效果.在硫化完成后,两个样品立即溅射一层厚度为 480 nm 的 ZnS 薄膜,起到保护和增透作用.

2 结果与讨论

不同面积 ($100 \times 100\ \mu\text{m}^2$, $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$, $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$, $800 \times 800\ \mu\text{m}^2$) 光敏元在阳极硫化后的电流密度与电压的关系如图 1. 图中所示曲线为典型的二极管整流效应.

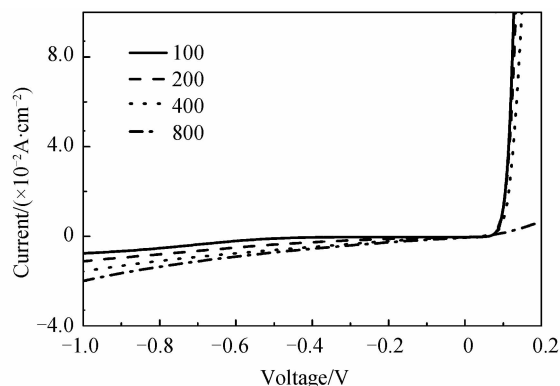


图 1 不同面积超晶格二极管阳极硫化后 IV 曲线
Fig. 1 IV characteristics of photodiodes with different sized area after anode sulfide passivation

pn 结二极管漏电流电压关系为

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

式中 I_s 为饱和电流密度, n 是理想因子,对于理想的二极管,只有扩散和漂移电流控制载流子的运动,这时, $n=1$;但由于存在势垒区的产生-复合 (Generation Recombination, GR) 电流,电流总是比理想情况大得多,特别是在小的正偏下. GR 电流与电压的关系与式 (1) 相似,只是理想因子 $n=2$. 在实际的二极管中, n 是介于 1 和 2 之间的,当扩散电流占主时, n 接近 1,当 GR 电流占主时, n 接近 2. 当 $V > 3kT/q = 0.078\text{V}$ 时, -1 项可以忽略. 此时式 (1) 为

$$\ln I_f = \ln I_s + qV/nkT \quad (2)$$

因此,在半对数坐标中根据小偏压下正向 $\ln I$ 和 V 关系曲线,通过计算斜率 q/nkT 可以得到理想因子 n ,如图 2 所示. 在低电流下,串联电阻的影响可以忽略,二极管电流中只有扩散电流和势垒区的 GR 电流,从图 2 中可以明显看出,曲线可以分成两段,运用式 (2) 对两段正向电流进行线性拟合,在低偏压下,势垒区的复合电流起主要作用, n 值接近 2; 偏压较大时,由

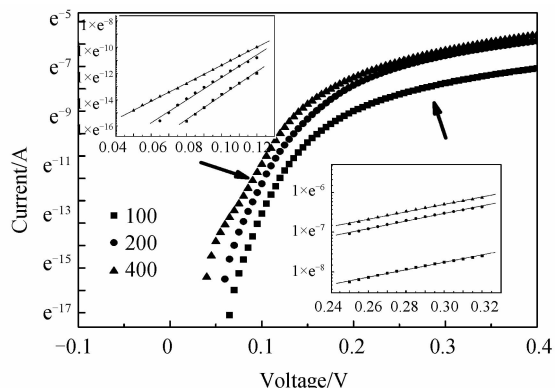


图 2 超晶格二极管阳极硫化后 $\ln I$ 和 V 关系和拟合
Fig. 2 $\ln I$ versus V for superlattice photodiodes after anode sulfide passivation

少子扩散电流起主要作用, n 值接近 1, 两段电流的转折点大约在 0.12~0.15 V. 如图 2 内小图, 在样品中, 理想因子 n 大多在 1.5~2 之间, 说明势垒区 GR 电流仍然占主, 减小 i 层中的缺陷复合中心将会进一步减小暗电流. 将曲线外推至 $V=0$ 可以得到饱和电流为 4×10^{-11} A.

焦平面探测器常工作在反偏状态下, 在反偏 0.5 V 和 1 V 下的漏电流密度如表 1. 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液硫化相比, 阳极硫化后 InAs/GaSb 超晶格中波红外二极管的漏电流密度平均降低了三个数量级^[12]. 说明阳极硫化后, 由于没有水溶液的存在, 器件表面元素 In、As、Sb 的氧化物大部分被硫化物取代, 悬挂键进一步被饱和, 表面漏电流也急剧减小.

表 1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和阳极硫化超晶格二极管电流密度比较
Table 1 Comparison of leakage current density between $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and Anode sulfide

Size/ μm	At-0.5 V/A $\cdot \text{cm}^{-2}$		At-1.0 V/A $\cdot \text{cm}^{-2}$	
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Anode sulfide	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Anode sulfide
100	1.33	4.1×10^{-3}	3.05	7×10^{-3}
200	0.98	3.7×10^{-3}	3.09	11×10^{-3}
400	0.44	6.2×10^{-3}	1.20	15×10^{-3}
800	0.22	7.2×10^{-3}	0.36	20×10^{-3}

随着二极管的漏电流密度的减小, 微分阻抗也会明显增大, 图 3 是 77 K 下阳极硫化后, 不同面积二极管的微分电阻与电压的关系. 与化学硫化相比, 阻抗增大了两个数量级. 零偏阻抗 R_0 甚至已经达到 $10^6 \Omega$ 量级, 接近中波红外探测器 InSb 二极管的水平. 零偏电阻面积乘积 $R_0 A$ 是衡量探测器性能的重要指标, 一方面, $R_0 A$ 决定了探测器的热噪声, 在热噪声限下是限制探测器的主要因素; 另一方面, 高的 $R_0 A$ 值可以提高探测器与读出电路之间的转移效率. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 硫化得到 $R_0 A$ 最高值为 $4.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 采用阳极硫化后, $R_0 A$ 达到 10^3 量级, 探测率 D^* 与 $(R_0 A)^{1/2}$ 成正比关系, 可以预见, 探测率将会增大一个数量级以上.

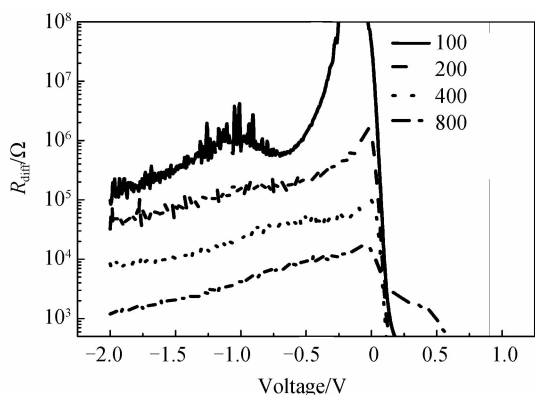


图 3 超晶格二极管阳极硫化后 R_{diff} 与 V 的关系
Fig. 3 The relation between R_{diff} and voltage in photodiode after anode sulfide passivation

在 pn 结中, 总的电流密度可以表示为^[13]

$$J_{\text{total}} = J_{\text{d}} + J_{\text{GR}} + J_{\text{s}} \quad (3)$$

式(3)右边三项分别表示三种电流密度, J_{d} 表示与载流子扩散相关的饱和电流密度, J_{GR} 表示与空间电荷区载流子复合相关的电流密度, J_{s} 表示与曝露台面复合相关的电流密度. 其中, 只有 J_{s} 与二极管尺寸有关, 即与二极管周长面积比 (P/A) 有关. 可以看出, 如果 J_{total} 随二极管尺寸减小而增大, 则漏电主要由表面 J_{s} 引起; 反之, J_{total} 与尺寸无关, 则说明漏电主要由体内引起, 表面漏电越小. 因此, 通过研究总的电流密度与二极管周长面积比 (P/A) 关系可以估计表面漏电的程度. 图 4 为 77 K 下, 未硫化、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 硫化和阳极硫化后三种状态下, 不同尺寸光敏元电流密度 (反偏 0.5 V 下) 与 (P/A) 的关系, 从图 4 中可以看出, 未做硫化处理的器件随 P/A 变化非常大, 说明表面漏电成分很大; 阳极硫化后电流密度受器件尺寸影响最小, 表明阳极硫化后, 表面漏电成分大大减小.

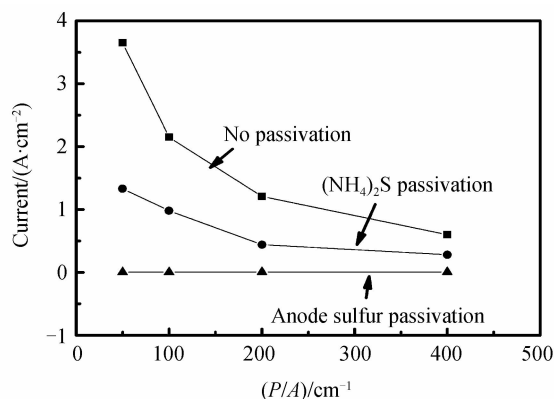


图 4 超晶格二极管漏电流密度与面积周长比 (P/A) 关系
Fig. 4 The relation between current density and P/A for different sized photodiodes

$R_0 A$ 主要由耗尽区内的晶体质量和掺杂分布控制, 过量的缺陷或背景掺杂浓度会使少子寿命减小. 对于 pin 结构, 就是非掺杂 i 层的掺杂浓度对耗尽层宽度和少子寿命影响较大. 为此测量二极管的结电容电压关系 (CV 特性), 反偏 CV 特性可以测量结附近的掺杂浓度. 反偏下, 电容只与器件内的多数载流子振荡有关. 为了消除超晶格 GaSb 缓冲层异质界面带来的电荷积累电容, 台面腐蚀停止在 p 型超晶格位置. 测试频率为 1 MHz 反偏下, 二极管的结电容可以表示为

$$C = A \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 q N}{2(V_b - V)}} \quad (4)$$

式中, V_b 是二极管内建电势, A 为结面积 ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$), N 为轻掺杂一侧浓度, 对于本文的 p^+in^+ 结构而言, 就是本征层 i 层的背景浓度, ϵ_r 取 15.4, 为 InAs 和 GaSb 材料的平均值. 图 5 中是对两个样品进行测试的 $(A/C)^2$ 与电压 V 的关系曲线. 计算背景浓度时, 在小反偏 (近似零偏) 下, 曲线近似一条直线.

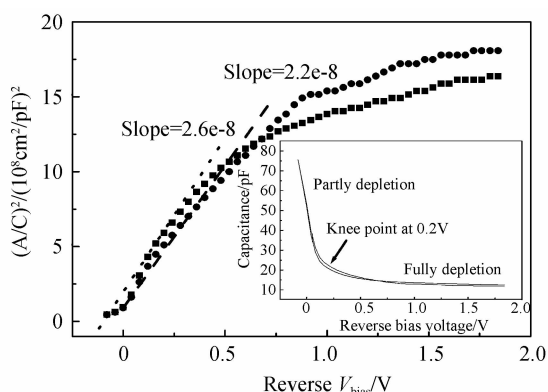


图5 阳极硫化后超晶格光电二极管 CV 特性曲线
Fig. 5 Capacitance-voltage relation after anode sulfide passivation

拟合直线斜率并根据式(4)得到斜率 k 为

$$k = -2/\epsilon_r \epsilon_0 qN \quad (5)$$

计算得到 i 层浓度为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 二极管的 CV 曲线如图 5 内小图所示. 可以看出, 电容随反偏电压增大而减小, 原因是随着反偏增大, 耗尽层宽度增大, 而结电容与耗尽层宽度成反比, 也可以表示为

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A/w \quad (6)$$

对 $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ 二极管进行计算, 零偏下电容为 53 pF , 计算 w 为 $0.41 \mu\text{m}$. 二极管生长的 i 层厚度为 $0.92 \mu\text{m}$, 可见 i 层是部分耗尽的, 随着反偏增大到 0.2 V 时, 电容开始趋于不变, 此时 i 层全部耗尽. 由于阳极硫化相比化学硫化, 二极管漏电很小, 阻抗 R_0 增大了三个数量级, 达到 $10^6 \Omega$ 量级, 因此阻抗引起的电导可以忽略, 反偏即使超过 2 V , 也没有出现负电容现象^[8]. 在空气中放置一个月后在测试, 信号和探测率几乎没有变化.

3 结论

采用分子束外延技术, 在 GaSb 衬底上生长了 pin 结构的 InAs(8ML)/GaSb(8ML) 超晶格中波红外光电二极管. 采用阳极硫化和 ZnS 薄膜对二极管表面进行钝化处理后, 二极管漏电流密度降低三个数量级, 零偏阻抗 R_0 达到 $10^6 \Omega$, $R_0 A$ 达到 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ 量级, 探测率可以提高一个数量级以上; 表面漏电不再是二极管的主要漏电成分; 非故意掺杂 i 层浓度约 $(4 \sim 5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 说明了势垒层中较少的缺陷中心数目. 阳极硫化后探测器性能稳定, 几乎无退化. 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 硫化和 SiO_2 薄膜钝化方法相比, 阳极硫化方法是一种简单和有效的钝化方法.

参考文献

- [1] ROGALSKI A, MARTYNIUK P. Third generation infrared detectors[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, **47**(3): 19-27.
- [2] RAZEGHI M, WEI Y, BAE J, *et al.* Type II InAs/GaSb photodiodes for high performance photodiodes and FPAs[C]. SPIE, 2003, **5246**: 501.
- [3] REHM R, WALTHER M. Two-color infrared photodetector using InAsGaSb superlattices[J]. *Electronics Letters*, 2006, **42**(10): 10-13.
- [4] WU Lei, WANG Tao, WANG Jing. Effect of the LP-MOCVD growth parameters for InAs/GaSb superlattices surface morphology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(8): 1937-1940.
吴学雷, 汪韬, 王警卫. 低压 MOCVD 生长参量对 II 型 InAs/GaSb 超晶格材料表面形貌的影响[J]. 光子学报, 2009, **38**(8): 1937-1940.
- [5] ANG Guo, XU Ying, GUO Jie. Growth and characterization of GaSb-based type II InAs/GaSb superlattice photodiodes for mid-infrared detection[J]. *Chinese Physics Letter*, 2010, **27**(7): 077305.
- [6] PU Ji-chun, CHEN Hui, GUO Jie. Growth and characterization of InAs/GaSb superlattices photoconductors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(S2): 16-18.
蒲季春, 陈慧娟, 郭杰. InAs/GaSb 超晶格光导型红外探测器研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(S2): 16-18.
- [7] WANG Kun-xia, FENG Shi-meng, XU Hua-tian. Influence of Multi-crystalline silicon surfaces passivation on pit topography of textured surface[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(2): 236-239.
王坤霞, 冯仕猛, 徐华天, 等. 表面钝化对多晶硅绒面形貌的影响[J]. 光子学报, 2012, **41**(2): 236-239.
- [8] ZHU Hui-qun, DING Rui-qin, HU Yi. Hydrogen passivation effect on GaAs thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(8): 1194-1197.
朱慧群, 丁瑞钦, 胡怡. 氢对 GaAs 薄膜的钝化[J]. 光子学报, 2006, **35**(8): 1194-1197.
- [9] PEROTIN M, COUDRAY P, GOUSKOV L, *et al.* Passivation of GaSb by sulfur treatment [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1994, **23**(1): 7-11.
- [10] FUKUDA Y, SUZUKI Y, SANADA N. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treated InAs surface studied by x-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction[J]. *Physics Review B*, 1997, **56**(3): 1084-1088.
- [11] ICHIKAWA S, SUZUKI Y, SANADA N, *et al.* A $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treated InSb surface studied by using x-ray photoelectron spectroscopy, low-energy electron diffraction and inverse photoemission spectroscopy[J]. *Journal Vacuum Science Technology A*, 1999, **17**(2): 421-424.
- [12] GUO Jie, LIU Ying-kai, PENG Zhen-yu, *et al.* Sulfur passivation of type II InAs/GaSb superlattice photodiodes[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, **40**(9): 217-219.
郭杰, 刘应开, 彭震宇, 等. InAs/GaSb 超晶格中波光电二极管的硫化研究[J]. 红外与激光工程, 2011, **40**(9): 217-219.
- [13] DIETER K. Semiconductor material and device characterization[M]. New York: John Wiley & Sons, 1990.