

## InAs/GaSb 超晶格中波红外二极管的 IV 特性研究

郭杰<sup>1</sup>, 张小雷<sup>2</sup>, 段剑金<sup>1</sup>, 郝瑞亭<sup>1</sup>, 许林<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092;  
2. 洛阳光电技术发展中心, 河南 洛阳 471009)

**摘要:** 采用分子束外延(MBE)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。经过(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 表面钝化后的 IV 特性曲线表明: 低的正偏压下, 理想因子  $n$  在 2 左右, 势垒区的复合电流起主要作用; 偏压超过 0.14 V 时,  $n$  在 1 左右, 少子扩散电流占主。表面势垒区中过多的 III 族元素的空位缺陷导致表面出现大量复合中心。采用阳极硫化后, 表面漏电大大减小, 反偏漏电流密度降低三个数量级, 零偏阻抗  $R_0$  达到  $10^6$  欧姆,  $R_0A$  达到  $10^3$  量级。

**关键词:** InAs/GaSb 超晶格; 红外二极管; 表面漏电; 阳极硫化

中图分类号: TN21 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)07-2116-04

## Current-voltage characteristic of InAs/GaSb superlattice mid-infrared photodiodes

Guo Jie<sup>1</sup>, Zhang Xiaolei<sup>2</sup>, Duan Jianjin<sup>1</sup>, Hao Ruiting<sup>1</sup>, Xu Lin<sup>1</sup>

(1. School of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;  
2. Luoyang Opti-electronic Development Center, Luoyang 471009, China)

**Abstract:** InAs(8ML)/GaSb(8ML) superlattice with p-i-n structure was grown on GaSb substrates by molecular beam epitaxy. IV characteristic under (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S passivation showed that the ideality factor was near 2 at lower forward bias where recombination current dominated and the factor was near 1 beyond 0.14 V where diffusion current dominated. A large number of combination centers appeared at the surface barrier region originated from the vacancy defects. Compared with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S solution treatment, the surface leakage currents density after anode sulfide treatment decreased three orders of magnitude and the zero-bias resistance  $R_0$  was measured up to  $10^6$  ohms. The figure of merit  $R_0A$  was up to  $10^3 \Omega\text{cm}^{-2}$ .

**Key words:** InAs/GaSb superlattices; infrared diodes; surface leakage current; surfide passivation

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2013-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(61274137, 61176127); 云南省自然科学基金(2011FZ078)

作者简介: 郭杰(1979-), 男, 博士, 主要从事红外探测器方面的研究。Email: jiegg1020@sina.com

## 0 引言

InAs/GaSb II 型超晶格具有带隙可调(3~30  $\mu\text{m}$ )、可吸收正入射光、俄歇复合速率低等特点,是第三代红外焦平面探测器的首选材料之一<sup>[1-4]</sup>。但是,窄禁带 Sb 化物器件的表面漏电大大限制了 InAs/GaSb 超晶格中长波光二极管的性能。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。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。硫化钝化可以采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液热浴<sup>[5-6]</sup>或阳极硫化<sup>[7]</sup>形成宽禁带钝化膜。文中采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液和阳极硫化,对 pin 结构 InAs(8ML)/GaSb(8ML)超晶格中波红外二极管侧面进行钝化,利用 Suss 低温探针台和 Keithley 半导体综合测试仪研究两种钝化后二极管的 IV 特性及相关参数,并分析电流成分及影响因素。

## 1 材料生长及二极管制备

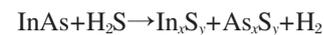
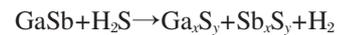
采用 VG80 分子束外延系统,在 p 型 GaSb 衬底上依次生长掺杂 p 型、非故意掺杂 i 型和掺杂 n 型 InAs(8ML)/GaSb(8ML)中波红外超晶格材料,1ML 代表一个原子层厚度约 0.3 nm,吸收层 i 层为 200 周期约 1  $\mu\text{m}$  厚度。77 K 下,超晶格 50%响应截止波长为 5  $\mu\text{m}$ 。采用 ICP 刻蚀得到不同尺寸光敏元的二极管光伏探测器。溅射 Ti/Au 作为接触电极,与重掺杂接触层退火后形成欧姆接触。器件制作过程中表面尽量不受到污染和残留光刻胶。

对于中长波红外探测器而言,表面的悬挂键会形成隧道电流和沟道,这些是引起表面漏电的主要因素。文中分别采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液热浴和阳极硫化两种方法对二极管进行钝化,考察硫化后二极管的电流电压特性及阻抗。其中,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  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  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  中的水,其他为有机溶剂可以有效避免水溶液的影响,特别是减少半导体表面阳极膜中的阳离子等杂质,将起到更好的

硫化效果。在上述硫化完成后,两个样品立即溅射一层 ZnS 薄膜,同时起到保护和增透作用。

## 2 结果与讨论

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  对半导体材料有一定腐蚀性,它可以首先去除表面氧化物。尽管去除氧化物可以提高器件的性能。但是如果硫化溶液浓度过大,腐蚀也会使侧面出现锯齿状,带来新的漏电。根据 Besselov 等<sup>[8]</sup>,表面硫化反应可以写为:



不同面积 (100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ , 800  $\mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ ) 77 K 下光敏元在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  硫化后的 IV 特性曲线如图 1 所示。随光敏元面积的增大,二极管体内漏电增加,并且由于台面边缘长度的增加,导致电流也明显增大。

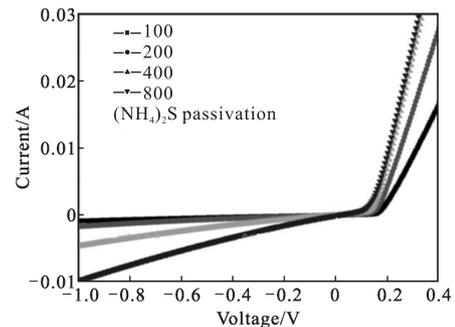


图 1 超晶格二极管  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  硫化后 IV 特性曲线

Fig.1 IV characteristic of superlattice photodiodes after  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  passivation

理想 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;  $n$  为理想因子,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,  $n=1$ ;但由于存在势垒区产生复合(GR)电流,电流总是比理想情况大得多。GR 电流与电压的关系也可以用公式(1)表示,此时理想因子  $n=2$ 。当  $V > 3kT/q = 0.078 \text{ V}$  时,  $-1$  项可以忽略。此时公式(1)可以写为:

$$\ln I = \ln I_s + \frac{qV}{nkT} \quad (2)$$

在半对数坐标中考察小偏压下正向  $\ln I$  和  $V$  关系曲线,通过斜率  $q/nkT$  计算可以得到理想因子  $n$ ,如图 2 所示。从图中可以明显看出,曲线可以分成两

段,运用方程(2)对两段正向电流进行线性拟合,在 0.05~0.1 V 的低偏压下,由斜率计算得到  $n$  值接近或超过 2,说明该偏压下二极管势垒区的复合电流起主要作用;在 0.15~0.2 V 偏压下, $n$  值接近 1,说明由少子扩散电流起主要作用,两段电流的转折点大约在 0.12~0.15 V。随着光敏元尺寸(周长)减小,转折电压也越来越大,说明二极管存在与光敏元尺寸有关的复合电流,即台面边缘的漏电流。

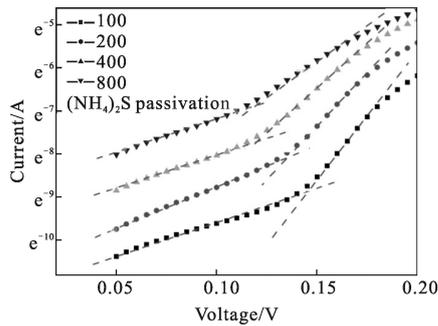


图 2 超晶格二极管(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 硫化后  $\ln I-V$  曲线  
Fig.2  $\ln I$  versus  $V$  for superlattice photodiodes after (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S passivation

上述低偏压段,理想因子会超出理论值即  $n$  大于 2,可能是 MBE 生长中,势垒区中过量的 V 族元素导致 III 族元素的空位,这种空位缺陷是典型的复合中心,当复合中心数目过大,甚至和载流子浓度在一个数量级时,会导致严重的偏离。

阳极硫化是一种消除表面悬挂键和漏电流的有效方法。图 3 是阳极硫化后 InAs/GaSb 超晶格二极管的正向  $\ln I$  和  $V$  关系曲线。与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液硫化相

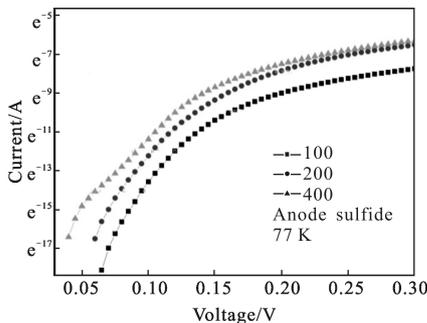


图 3 超晶格二极管阳极硫化后  $\ln I-V$  曲线  
Fig.3  $\ln I$  versus  $V$  for superlattice photodiodes after anode sulfide passivation

比<sup>[9]</sup>,阳极硫化后 InAs/GaSb 超晶格中波红外二极管的电流密度平均降低了三个数量级。阳极硫化中没

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。计算理想因子没有超过理论值。图中复合机制和扩散机制主导的两段电流的转折点没有随电压偏移,说明与二极管尺寸有关的表面漏电流被大大抑制。

随着二极管的暗电流密度的减小,微分阻抗也会明显增大,图 4 是 77 K 下阳极硫化后,InAs/GaSb 超晶格二极管的 IV 特性曲线及微分电阻与电压的关系(内图)。与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 硫化相比,阳极硫化后阻抗增大了两个数量级。零偏阻抗  $R_0$  达到  $10^6 \Omega$  量级,接近中波红外探测器 InSb 二极管的水平。

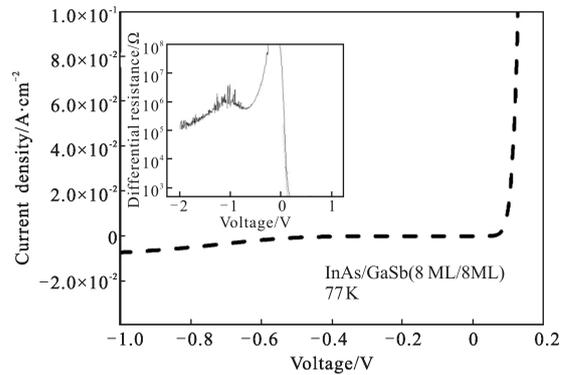


图 4 超晶格二极管阳极硫化后 IV 特性曲线  
(内图: $R_{diff}$  与  $V$  的关系)

Fig.4 IV characteristic of superlattice photodiodes after anode sulfide passivation(inset: The relation between  $R_{diff}$  and  $V$ )

零偏电阻面积乘积  $R_0A$  是探测器品质的关键参数。根据 pn 结光伏探测器公式:

$$D^* = \frac{\lambda}{hc} \eta q \sqrt{\frac{R_0A}{4kT}} \quad (3)$$

探测率  $D^*$  与  $(R_0A)^{1/2}$  成正比关系,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 硫化得到  $R_0A$  最高值为  $4.13 \Omega\text{cm}^{-2}$ ,采用阳极硫化后, $R_0A$  达到  $10^3 \Omega\text{cm}^{-2}$  量级,如表 1 所示。可见,阳极硫化后的探测率将会增大一个数量级以上。

表 1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 和阳极硫化超晶格二极管  $R_0A$  比较  
Tab.1 Comparison of  $R_0A$  between (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S and anode sulfide passivation

Aera	(NH <sub>4</sub> )S/ $\Omega\text{cm}^2$	Anode sulfide/ $\Omega\text{cm}^2$
100×100	0.50	$4.2 \times 10^3$
200×200	0.60	$9.2 \times 10^2$
400×400	2.73	$1.6 \times 10^3$
800×800	4.13	$2.2 \times 10^3$

表面漏电发生在二极管周围,即表面漏电与二极管周长有关。笔者测试了不同尺寸光敏元二极管的  $R_0A$  与光敏元尺寸的关系,如图 5 所示。根据并联电阻方程<sup>[10]</sup>:

$$\frac{1}{R_0A} = \left( \frac{1}{(R_0A)_{\text{Bulk}}} + \frac{1}{r_{\text{surface}}} \frac{P}{A} \right) \quad (4)$$

式中:  $(R_0A)_{\text{Bulk}}$  表示体电阻贡献包括扩散机制和体内复合机制;  $r_{\text{surface}}$  为表面电阻率;  $P/A$  是二极管光敏面周长与面积之比。结果发现采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  硫化,不同面积二极管的  $1/R_0A$  变化很大,随着面积增加(或随着  $P/A$  减小),  $1/R_0A$  减少了近十倍,说明表面漏电流占较大成分。而阳极硫化后我们发现,二极管  $1/R_0A$  与周长几乎没有关系,表面电阻率增大,表面漏电大大减小。

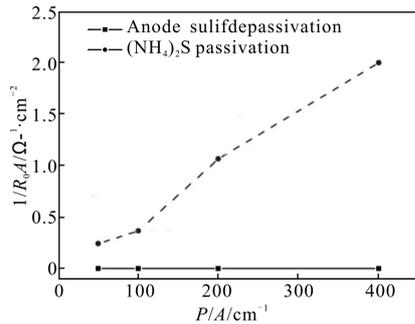


图 5 超晶格二极管硫化后  $1/R_0A$  与  $P/A$  的关系

Fig.5 Relation between  $1/R_0A$  and  $P/A$  for superlattices photodiodes after sulfur passivation

### 3 结 论

采用分子束外延技术,在 GaSb 衬底上制备 pin 结构的 InAs(8ML)/GaSb(8ML)超晶格中波红外光电二极管。采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  和硫化对表面钝化,IV 特性曲线表明:低的正偏压下,理想因子  $n$  在 2 左右,势垒区的复合电流起主要作用;偏压超过 0.14 V 时,  $n$  在 1 左右,少数扩散电流占主;采用阳极硫化后,表面漏电大大减小,反偏漏电流密度降低三个数量级,零偏阻抗  $R_0$  达到  $10^6$  欧姆,  $R_0A$  达到  $10^3 \Omega\text{cm}^{-2}$  量级。

### 参 考 文 献:

- [1] A Rogalski, P Martyniuk, Third generation infrared detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, 48: 39-43.
- [2] Chen Jianxin, Lin Chun, He Li. InAs/GaSb type II superlattice infrared detection technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40: 217-219. (in Chinese)  
陈建新, 林春, 何力. InAs/GaSb 超晶格红外探测技术[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40: 217-219.
- [3] Xu Qingqing, Chen Jianxin, Zhou Yi, Mid-wavelength infrared InAs/GaSb superlattice detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40: 217-219. (in Chinese)  
徐庆庆, 陈建新, 周易. InAs/GaSb 超晶格中波红外探测器[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40: 217-219.
- [4] Guo J, Sun W, Xu Y, et al. Growth and characterization of short period InAs/GaSb superlattices photoconductors [C]// SPIE, 2008, 7055: 70550U.
- [5] Perotin M, Coudray P, Gouskov L, et al. Passivation of GaSb by sulfur treatment [J]. *J Electron Mater*, 1994, 23:7-11.
- [6] Fukuda Y, Suzuki Y, Sanada N, et al.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  treated InAs surface studied by x-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 1084-1088.
- [7] 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]. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17: 421-424.
- [8] Dieter K. Semiconductor Material and Device Characterization [M]. New York: John Wiley & Sons, 1990: 276-277.
- [9] Guo Jie, Liu Yingkai, Peng Zhenyu, et al. Sulfur passivation of type II InAs/GaSb superlattice photodiodes [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40: 217-219. (in Chinese)  
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: 217-219.
- [10] Wang Jiahua, Li Changjian, Miu Wencheng. Semiconductor Device Physics [M]. Beijing: Science Press, 1983: 1-58. (in Chinese)  
王家骅, 李长健, 牛文成. 半导体器件物理[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 1-58.