

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院

## 硕士学位论文

航天遥感用 InGaAs 台面探测器的钝化研究

韩冰

指导教师 龚海梅 研究员 张燕 副研究员

申请学位级别 硕 士 学科专业名称 微电子学与固体电子学

论文提交日期 2007.04 论文答辩日期 2007.05

培养单位 中国科学院上海技术物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 杨建荣 研究员

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

韩冰

2007年5月31日

## 学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：\_\_\_\_\_。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：

韩冰

2007年5月31日

指导教师签名：

李勇

2007年5月31日

目 录

学位论文原创性声明及学位论文使用授权说明.....	封二
目录.....	I
摘要.....	III
Abstract.....	V
第一章 引言.....	1
1.1 红外辐射及红外探测器.....	1
1.1.1 红外辐射.....	1
1.1.2 红外探测器.....	2
1.1.3 红外探测器的发展简史.....	3
1.2 短波红外及InGaAs红外探测器的应用和发展.....	4
1.2.1 短波红外的应用.....	5
1.2.2 InGaAs 红外探测器的应用和发展.....	5
1.3 InGaAs 基红外探测器的类型.....	7
1.3.1 MSM 器件.....	7
1.3.2 APD 器件.....	8
1.3.3 PIN 器件.....	8
1.4 InP/InGaAs PIN 结构红外探测器.....	8
1.4.1 PIN 结构探测器基本特性.....	8
1.4.2 PIN 结构探测器的类型.....	9
1.5 InP/InGaAs PIN 台面红外探测器制备的关键技术.....	11
1.5.1 外延材料的生长.....	11
1.2.2 台面刻蚀.....	12
1.2.3 电极接触.....	12
1.2.4 钝化工艺.....	13
1.6 论文内容简介.....	13
参考文献.....	14
第二章 硫化 InGaAs 表面的研究.....	18
2.1 引言.....	18
2.2 InGaAs 表面态及其对器件性质的影响.....	18
2.2.1 表面态复合理论.....	18
2.2.2 InGaAs 表面态的来源.....	20
2.2.3 InGaAs 表面的自然氧化物.....	21
2.3 硫化 InGaAs 的表面机理研究.....	22
2.3.1 硫化的研究.....	22
2.3.2 实验过程.....	22
2.3.3 结果分析与讨论.....	23
2.4 $\mu$ -PCD 评价硫化效果.....	25
2.4.1 少数载流子寿命与表面态关系.....	25
2.4.2 实验过程.....	27
2.4.3 实验结果和讨论.....	28
2.5 小结.....	29

参考文献.....	29
<b>第三章 SiN<sub>x</sub> 与 InP 和 InGaAs 的界面电学性质研究.....</b>	<b>31</b>
3.1 引言.....	31
3.2 钝化膜优劣判据.....	31
3.3 SiN <sub>x</sub> 钝化膜本体性质的研究.....	32
3.3.1 样品的制备及测试方法.....	33
3.3.2 SiN <sub>x</sub> 钝化膜 XRD 分析.....	33
3.3.3 SiN <sub>x</sub> 钝化膜透射分析.....	34
3.3.4 表面形貌分析.....	35
3.4 MIS 器件的 C-V 特性.....	35
3.4.1 理想 MIS 结构的 C-V 特性.....	35
3.4.2 高低频 C-V 法测量界面态.....	38
3.5 n-InP MIS 器件的制备与分析.....	40
3.5.1 n-InP MIS 器件的制备.....	41
3.5.2 测试与结果分析.....	41
3.6 InGaAs MIS 结构制备与分析.....	44
3.6.1 InGaAs MIS 器件的制备.....	44
3.6.2 测试与结果分析.....	45
3.7 小结.....	46
参考文献.....	47
<b>第四章 InGaAs 台面探测器的钝化研究.....</b>	<b>49</b>
4.1 引言.....	49
4.2 实验.....	50
4.3 结果和讨论.....	51
4.3.1 钝化层基本性质.....	51
4.3.2 零偏压电阻及暗电流.....	53
4.3.3 信噪比和探测率.....	57
4.4 小结.....	60
参考文献.....	60
<b>第五章 结论.....</b>	<b>62</b>
硕士学位期间论文、专利.....	62
致谢.....	63

## 摘要

由于 InGaAs 短波红外探测器具有可以室温工作、探测率高等优点, InGaAs 线列红外焦平面在国外已经成功用于空间遥感。本论文主要围绕台面结构的 InGaAs 探测器的钝化工艺展开研究, 研究了硫钝化工艺对 InGaAs 和 InP 表面的钝化机理, 并对  $\text{SiN}_x$  钝化膜的机理进行了研究, 为 InGaAs 短波红外探测器的制备和可靠性的研究提供了重要依据。同时利用不同的钝化方式制备 InGaAs 探测器, 通过最终性能的比较, 评价得出钝化效果较好的方式, 为 InGaAs 红外焦平面的研制提供工艺参考。

表面性能是制约 InGaAs 光电器件的重要瓶颈。InGaAs 属于 III-V 族三元化合物, 具有较高的表面态和表面复合速度, 容易形成费米能级钉扎和较大的表面复合电流。因此进行 InGaAs 的表面钝化处理, 降低其表面态密度, 具有重要的意义。本文利用 XPS 分析手段分析了  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液钝化 InGaAs 和 InP 的微观机理。结果表明, 硫化能够有效去除表面的自然氧化层, 同时在表面形成硫化物, 阻止表面进一步被氧化。为了更好的表征硫化的效果, 我们利用微波反射光电导衰减法( $\mu$ -PCD)法测量 InGaAs 层的少子寿命, 得出未处理、HF 处理及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  处理三种情况下, 表面复合速度的变化。

由于硫化的表面经过长时间的和空气接触, 会在表面再次形成自然氧化层, 因此有必要在表面淀积一层钝化膜阻挡表面和外界环境的接触。本文重点研究了利用 PECVD 方法生长得  $\text{SiN}_x$  薄膜的本体性质及与 InP、InGaAs 界面之间的电学性质。通过 XRD、透射光谱、AFM 研究了  $\text{SiN}_x$  退火前后的性质。为了表征  $\text{SiN}_x$  对 InP、InGaAs 的钝化作用, 制备了 MIS 器件研究  $\text{SiN}_x$  和 InP、InGaAs 之间的电学作用。测试 MIS 器件的 I-V 特性, 结果表明  $\text{SiN}_x$  薄膜具有良好的绝缘性能。通过对 MIS 器件高低频 C-V 的测试, 计算得出  $\text{SiN}_x$  和 InP、InGaAs 最小界面态密度分别为  $1 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、 $8.5 \times 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

为了更好的说明硫化及  $\text{SiN}_x$  的钝化作用, 利用硫化及  $\text{SiN}_x$  钝化制作了台面结构 InGaAs 8 元探测器。同时利用其他三种不同钝化方式: 单层聚酰亚胺钝化、硫化后聚酰亚胺钝化、硫化后 ZnS/聚酰亚胺双层钝化制作出相同结构的台面探测器。对不同钝化方式的器件进行 I-V、响应信号及噪声测试, 用零偏压电阻、暗电流和探测率来表征钝化效果。结果表明硫化可以改进钝化效果, 可以较好的降低暗电流, 增加零偏压电阻。硫化后  $\text{SiN}_x$ /聚酰亚胺双层钝化可以取得最好的

钝化效果。

关键词：铟镓砷；磷化铟；氮化硅；短波探测器；硫化；表面态

## Study on passivation of mesa InGaAs detector used for aerospace remote sensing

### Abstract

Han Bing (microelectronics and solid electronics)

Directed by Professor Gong Haimei

Because InGaAs short wave infrared (SWIR) detector can work in room temperature with high detectivity, InGaAs linear infrared focal plane arrays (FPAs) have been used in aerospace remote sensing. In this dissertation, the passivation technologies of the InGaAs mesa detectors have been studied. First, the mechanism of sulfur passivation for InGaAs surface is investigated in this paper. Then, the SiN passivation film effect on InP is investigated in detail. The passivation technique can greatly improve reliability and the  $D^*$  of short wave infrared (SWIR) detector. The same time, with different passivation method, we fabricate InGaAs mesa detectors. Through comparing of the performance, we can betterly evaluate the passivation method.

The properties of InGaAs surface is key for InGaAs detector. Because InGaAs is III-V compounds, has high density of surface states and large surface recombination velocity. So surface passivation to reduce density of surface states is one key process for fabrication of detector. In this paper, the micro-mechanism of sulfur passivation was measured by high-energy resolution x-ray photoelectron spectroscopy. The result indicate that sulfur passivation can effectly eliminate the oxide layer on the surface and form sulfide layer to prevent reoxide. For betterly evaluate the effect of sulfur passivation, the minority-carrier lifetime were measured by Microwave Photoconductivity Decay ( $\mu$ -PCD) technique.

Because the effect of sulfur is shorttime, and the surface of InGaAs will be reoxidated. So it's essential to deposit one passivation film to prevent the surface from contacting extior. In this paper, the properties of SiN<sub>x</sub> film deposited with PECVD method was investigated through XRD, infrared transmittance spectrum, AFM. The InP-MIS devices were also fabricated to evaluate the electrical properties of the InP-SiN<sub>x</sub> interface. The insulating property of SiN<sub>x</sub> deposited by PECVD was evaluated by measurement of I-V, and the result indicate the SiN<sub>x</sub> have a better insulating property. Though the measurement of high-low frequency C-V, the state density of InP-SiN interface can be calculated and is  $1 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ .

For betterly evaluate the passivation of sulfur and SiN, 8 pixels InGaAs mesa

detector is fabricated with sulfur and  $\text{SiN}_x$ . And the same time, with three others passivation method: PI passivation , sulfidation and PI passivation, and ZnS/PI passivation, sulfidation and  $\text{SiN}_x$ /PI passivation, 8 pixels InGaAs mesa detector were fabricated . I-V curves, response spectra and detectivity of the devices were measured. The result indicate sulfur can effectly reduce dark-current and improve the performance of detector. Sulfidation and  $\text{SiN}_x$ /PI passivation can make a best effect in these four methods.

**Key Words:** InGaAs; InP;  $\text{SiN}_x$ ; short wave infrared detector; Sulfur passivation;

Surface statement

## 第一章 引言

### 1.1 红外辐射及红外探测器

#### 1.1.1 红外辐射

红外辐射是介于可见光和微波之间的( $0.75\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ )的电磁波,是一种人眼不可见的辐射,所有物体自身都能辐射红外线<sup>[1]</sup>。1800年英国天文学家赫谢尔在研究太阳光的热效应时,发现了红外辐射。红外辐射在空气中传播会发生反射、吸收和透射,其中吸收是影响传播的主要因素,如C、水汽、NO<sub>2</sub>等物质对红外辐射都有强烈的吸收,它们都有与其物质分子结构相对应的特征吸收谱线,对某些波长的红外辐射产生强烈的吸收,使传播的能量受到损失,而对另外一些红外谱线则不产生吸收,透射率很高。大气对红外辐射吸收比较少的波段被称为“大气窗口”,红外辐射有三个主要“大气窗口”,为1~3微米波段,3~5微米波段,8~14微米波段。对这几个波段的红外辐射的探测研究,具有重要的应用价值。军用红外系统通常工作在3~5微米和8~14微米两个大气窗口,它能透过烟、尘、雾、阴影区、树丛、伪装物等,探测主要军事目标,实现昼夜探测,隐蔽性好,探测能力强,作用距离远。红外预警是红外技术在军事上的一个重要应用领域,它包括对洲际导弹的探测、识别、跟踪,高性能拦截武器的瞄准,拦截导弹的制大气层内外核爆炸的探测等。红外夜视系统是红外技术在常规武器装备中最广泛的应用领域,包括步兵、炮兵、装甲兵、飞机、舰船等应用的侦察、跟踪、观瞄设备等。红外制导是红外技术在军事领域中的又一重要应用。红外引导头具有尺寸小、分辨率高、隐蔽性好、抗干扰能力强、系统简单、可靠性高、成本低等主要优点<sup>[2]</sup>。

红外遥感也是红外技术应用中的重要领域。它是指借助于专门的红外探测仪器,把遥远的物体所辐射或反射的红外辐射接收记录下来,再经过加工处理,变成人眼可以直接识别的图像,从而揭示出所探测物体的性质及其变化规律。由于遥感手段先进、客观、准确,监测覆盖面积大,不受地理条件限制,获取信息迅速、丰富,可及时观察动态变化,因此红外遥感在天气预报、大气和海洋的温度分布、地球辐射的收支情况、农作物产量的高低、受灾面积和程度等方面也有着重要的作用。

### 1.1.2 红外探测器

红外辐射向人们提供了客观世界的丰富信息，充分利用这些信息是人们追求的目标。要利用这些信息，就要将不可见的红外辐射转换成可测量的信号，这就需要红外探测器。探测器作为红外整机系统的核心关键部件，进行探测、识别和分析红外信息并加以控制。红外探测器按其工作原理主要可分为热探测器和光子探测器两大类。热探测器接受红外辐射后，先引起温度变化，温度变化引起电信号输出，输出电信号与温度变化成比例。温度变化由吸收的热辐射能量引起，与红外辐射波长没有关系。红外光子探测器接受红外辐射以后，光子把材料的束缚态电子激发成传导电子，引起电信号输出，信号大小比例于吸收的光子数。红外光子的能量大小必须能达到足以激发束缚态电子，才能起这种激发作用，所以光子探测器有一定波长限制。

热探测器一般在常温下工作，结构简单。主要有以下几种类型：

#### 一、气动探测器

利用充气容器受热辐射后，温度升高，气体体积膨胀的原理，测量其容器壁的变化，来确定红外辐射的强度。在1947年经高莱改进以后，用光电管测量容器壁的微小变化，使灵敏度大大提高，这种气动探测器又称为高莱管。

#### 二、温差电偶和温差电堆

两种不同的导体相接时，如果两个接头处于不同的温度，电路内就产生一个电动势，连接外电路就有电信号输出，这就是温差电偶。多个温差电偶连接在一起构成一个响应元件，称为温差电堆。

#### 三、测辐射热计

是利用具有高电阻温度系数的材料制作的探测器，受热辐射后，温度变化引起阻值变化，在固定偏压下电流就会随之变化，用来检测受到的辐射强度。热敏电阻就是一种。

#### 四、热释电探测器

是由一类处于极化状态的材料构成，当极化的材料受到红外辐射时，温度升高，材料极化强度随之变化，表面呈现出电位差。热释电器件的机械强度、

响应率、响应速度都很高。它只能测量变化的辐射，入射辐射的脉冲宽度必须小于自发极化矢量的平均作用时间。

红外光子探测器利用内光电效应，红外光子直接把材料价带电子激发成导带电子，参与导电，实现光电转换，电信号大小与吸收光子数成比例。按电信号输出的不同原理，光子探测器主要分为以下几种：

#### 一、光导型红外探测器

受红外光激发，探测器导带电子增加，因而电导率增加，在外加偏压作用下引起电流增加，增加电流大小与光子数成比例。光导探测器又称光敏电阻。应用最多的光导红外探测器有：硫化铅、硒化铅、碲化铋、碲镉汞等。

#### 二、光伏型红外探测器

半导体材料制成PN结，形成势垒区，红外光激发的电子和空穴在PN结势垒被区分开，积累在势垒两边，形成光生电动势。光伏探测器又称光电二极管。光伏红外探测器主要有：碲化铋、碲镉汞、碲锡铅、镓铟砷碲等。

#### 三、光磁电型红外探测器

由红外光激发的电子和空穴在材料内部扩散过程中，受到外加磁场的作用，使正、负电荷分开，在材料侧面积累，有电路时会有电信号产生。光磁电红外探测器主要有：碲化铋、碲镉汞等。但由于需要在探测器芯片上加磁场，结构比较复杂，不常用。

#### 四、量子阱探测器

将两种半导体材料A和B用人工方法薄层交替生长形成超晶格，在其界面，能带有突变。电子和空穴被限制在低势能阱A层内，能量量子化，称为量子阱。利用量子阱中能级电子跃迁原理可以做红外探测器。90年代以来发展很快，已有 $512 \times 512$ ， $640 \times 480$ 规模的QWIP GaAs/AlGaAs焦平面制成的热像仪诞生。

### 1.1.3 红外探测器的发展简史

从红外探测器的发展历史来看，从其正式为人们所用以来，伴随着材料与制造工艺的发展，红外探测器的发展经历了三个阶段：

20世纪60年代中期以前为第一阶段。主要是硫化铅(PbS)、碲化铋(InSb)、锗掺汞(Ge:Hg)红外探测器，分别工作在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 和 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$ 的大气

窗口。第一个实用的红外探测器是 1940 年前后研制成功的硫化铅(PbS)探测器, 这是适用于  $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$  短波红外辐射的探测器。此后, 为扩大波长范围, 50~60 年代人们又研制出锑化铟(InSb)、锗掺汞(Ge:Hg)等多种红外探测器, 其工作波段分别对应  $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$  等大气红外窗口。这时的红外探测器受背景和气象条件的影响较大, 抗干扰能力、特别是对于云层反射的阳光的抗干扰能力弱, 使其应用受到很大限制。

20 世纪 60 年代中期 70 年代末为第二阶段。这一阶段主要应用的探测材料是 HgCdTe。在 1959 年英国皇家雷达研究所 W.D.Lawson 等<sup>[3]</sup>首次报道半导体碲镉汞( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ )后, 科学家们很快就认识到这种材料的几乎各种基本物理性质都适宜于红外器件, 用它可能做出任何指定波段的优质红外探测器。六十年代中期, 实用的 HgCdTe 红外探测器研制成功, 使  $8\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$  的探测器的工作温度提高到了液氮温度, 同时将中短波的工作温度提高到了室温或近室温。在 70 年代内, 对  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料及器件的研究有了更飞速的进展。从熔体生长晶体技术的提高, 到外延生长薄膜晶体的广泛应用, 研制成对应三个大气窗口的红外探测器<sup>[4]</sup>。与此同时, 器件的规模也从原来的单元发展到线列, 与用其它材料做的同波段探测器相比, 它们的工作性能更好。

20 世纪 80 年代初至今为第三阶段。进入八十年代, 随着红外系统的不断发展和使用部门不断提出的新要求, 人们研制出第三代红外探测器——红外焦平面列阵器件<sup>[5]</sup>。焦平面列阵器件包括了探测器和处理电路两个部分, 使得从焦平面引出杜瓦瓶的引线数目降低, 杜瓦瓶结构大大简化, 同时也简化了后续的信号处理。焦平面器件与原有器件相比具有无可比拟的优越性。首先, 由于它的探测元数目大, 密度高, 因而使系统具有高灵敏度和高分辨率, 可用它制作凝视型红外系统; 其次, 由于与信号处理电路直接相连, 不再需要许多分离的处理电路, 使系统设计时增加了灵活性。正是由于焦平面器件具有如此多的优点, 各技术发达国家投入大量的人力和资金进行研究, 而且发展方向已从单色向双色或者多色发展<sup>[6]</sup>, 从致冷成像向非致冷成像发展。目前, HgCdTe 红外焦平面已发展到了  $4096\times 4096$  元的规模, InGaAs 面阵焦平面也发展到了  $1024\times 1280$  元的规模。半导体超晶格、量子阱(QWIP)探测器及焦平面的研究也取得了很大的进步,  $512\times 512$  和  $640\times 480$  GaAs/AlGaAs 焦平面已经诞生。

## 1.2 短波红外及InGaAs红外探测器的应用和发展

### 1.2.1 短波红外的应用

在三个红外大气窗口中,  $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$  波段属于短波, 由于很多物质在该波段具有独特的光谱特性, 可为光谱分析、红外成像等提供低成本、高可靠和实用性强的成像技术支持, 所以在航空航天、医学成像、产业测温、安全防范等民用领域和精确武器制导、红外报警与识别、侦察与监视等军事领域有广泛的应用前景。制备该波段红外探测器的材料主要有 InGaAs 基 III-V 族化合物半导体和 HgCdTe 等。经过多年的发展, 目前已经研制出焦平面并投入使用。如欧洲空间局(ESA)在低轨卫星高分辨成像光谱仪中采用了  $140\times 768$  像元 HgCdTe 短波红外焦平面, 其新一代的环境卫星(ENVISAT)上采用了 1024 元 InGaAs 短波红外扫描焦平面<sup>[7]</sup>; 法国的 SPOT4 和 SPOT5 卫星上采用了 3000 元 InGaAs 短波红外扫描焦平面<sup>[8-9]</sup>, 其下一代卫星上将采用 6000 元 InGaAs 短波红外扫描焦平面; 美国传感器无限公司研制成功了  $1024\times 1024$  和  $1280\times 1024$  InGaAs 短波凝视焦平面<sup>[9]</sup>; 洛克韦尔国际科学中心研制成功了 HOWAII-2 型  $2048\times 2048$  像元的 HgCdTe 短波红外焦平面<sup>[10]</sup>, 最新报导的规模达到了  $4096\times 4096$  像元, 主要用于天文望远镜, 代表着国际上的最高水平。我国在空间遥感用短波红外探测器的研制方面也取得了成功。如风云一号 C 星上第六通道的  $1.58\mu\text{m}\sim 1.64\mu\text{m}$  短波红外探测器<sup>[11]</sup>, 用于接受海洋表面和云层顶部  $1.58\sim 1.64\mu\text{m}$  的反射阳光, 获得地球表面土壤、海洋温度等信息, 为气象预报和环境监测提供资料; 还有载人飞船工程上的  $2.15\mu\text{m}\sim 2.25\mu\text{m}$  小规模短波扫描焦平面<sup>[12]</sup>。它们都是使用 HgCdTe 体材料制作的, 均达到了国际先进水平。

### 1.2.2 InGaAs 红外探测器的应用和发展

由于  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  截止波长为  $1.7\mu\text{m}$ , 正好可以覆盖光纤通讯常用的波长, InGaAs 光电探测器最初是用于光纤通信领域。过去的二十多年来, 在光纤通讯需求的推动下, InGaAs 材料外延和器件技术有了很大的发展, 由单元器件发展

到线阵列<sup>[13]</sup>。目前,正向微型化、高密度和高性能红外焦平面阵列技术方向发展。InGaAs 红外焦平面在有效工作波长范围  $0.5\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ , 具有高的量子效率和灵敏度, 可把 60% 的近红外辐射光子转换成光电子, 其转换效率是 GaAs 第 3 代光电阴极的 20 多倍, 其空间分辨率比增强硅 CCD 摄像机还好<sup>[14]</sup>;  $R_0A$  值要高出 HgCdTe 的 1~2 数量级, 信噪比可提高 3~10 倍, 在常温下也可具有很高的性能, 这一优点使得 InGaAs 可以摆脱制冷的制约, 在仪器的小型化、降低红外系统的成本等方面具有很大的竞争力; 成熟的 MBE 和 MOCVD 技术也提供了可靠的批量生产的技术, 比 HgCdTe 更容易生长, 并且 III-V 族衬底具有较高质量和比较坚固的性能<sup>[15]</sup>。因此, InGaAs 红外焦平面, 特别是非制冷焦平面技术的突破, 有非常重要的意义。

目前, 美国传感器无限公司(Sensors Unlimited)在 InGaAs 探测器的研究方面处于世界领先地位, 已研制成功  $640\times 480$  焦平面, 响应波长为  $0.9\mu\text{m}\sim 1.7\mu\text{m}$ , 平均探测率达  $6\times 10^{12}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ , 量子效率大于 70%。该公司的 256 元<sup>[16]</sup>、512 元、1024 元、 $320\times 240$ 、 $320\times 256$ 、 $640\times 512$ 、 $128\times 128$  等红外焦平面近红外微型相机以进入产业化, 并研制成功了  $1024\times 1024$  和  $1280\times 1024$  InGaAs 短波凝视焦平面(如图 1.2), 光敏面积都为  $20\times 20\mu\text{m}^2$ ,  $R_0A$  分别为  $1.5\times 10^7\Omega\cdot\text{cm}^2(265\text{K})$  和  $8\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}^2(280\text{K})$ 。另外日本的滨松、美国的 Indigo、比利时的 Xenics 等公司, 也生产 InGaAs 短波 256 $\times$ 1、512 $\times$ 1 系列焦平面, 响应波长在  $1\mu\text{m}\sim 1.75\mu\text{m}$  或  $1\mu\text{m}\sim 2.55\mu\text{m}$ , 光敏面呈长条形, 主要用于光谱仪。

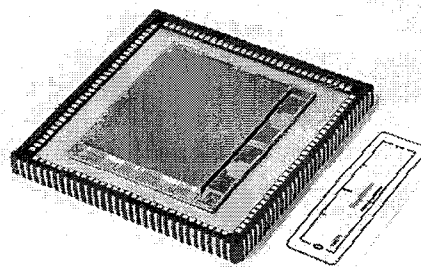


图 1.2  $1280\times 1024$  InGaAs 焦平面  
Fig.1.2  $1280\times 1024$  InGaAs focal planes

InGaAs 红外焦平面在空间遥感的应用国外也起步较早<sup>[17, 18]</sup>, 国际上首先进行空间遥感用 InGaAs 短波红外探测器研究的是法国的 THOMSON 公司, 从上世纪八十年代中期开始, 他们研制了 3000 元 InGaAs 短波红外扫描焦平面, 应用在 SPOT4 和 SPOT5 卫星上(如图 1.3)。该焦平面器件工作波长为  $1.55\mu\text{m}\sim 1.70\mu\text{m}$ ,

室温工作,是由 10 个 300 元 InGaAs 小线列拼接而成。该探测器所使用的材料用 MOCVD 方法首先在 InP 衬底上生长  $1\mu\text{m}$  的 InP 缓冲层,接着生长  $3\mu\text{m}$  的 InGaAs,再生长  $1\mu\text{m}$  的 InP 保护层,采用  $\text{SiO}_2$  作钝化层, Zn 扩散制备 p-n 结, Au-Zn 合金制作欧姆接触电极,每个像元面积为  $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 。该探测器的主要性能:探测率为  $6\times 10^{12}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ ,平均噪声为  $0.3\text{mV}$ ,不均匀性优于 10%,平均量子效率为 65%,探测器动态范围超过 4000,非线性度小于 1%。延伸波长 InGaAs 焦平面器件在空间遥感领域首次应用是 2001 年欧洲空间局 (ESA) 在新一代的环境卫星 (ENVISAT) 上的有效载荷大气分布扫描成像吸收光谱仪 (SCIAMACHY)。据 Ruud W. M. Hoogeveen 介绍,其中短波红外通道 8 采用了 EPITAXX 公司研制的  $2.4\mu\text{m}$  1024 元 InGaAs 短波红外扫描焦平面,该焦平面器件在 150K 下暗电流为  $20\sim 100\text{fA}(-2\text{mV})$ ,优值因子  $R_0A$  为  $2.5\sim 12.5\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。EPITAXX 公司从 1989 年开始研制该种延伸波长 InGaAs 焦平面器件芯片,材料是采用氢化物气相外延制备方法在 InP 上生长 15 层 InAsP 缓冲层,相邻两层晶格失配小于 0.13%,以减小晶格失配位错。在缓冲层生长过程中进行 S 掺杂,掺杂浓度为  $1\sim 5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,高掺杂浓度的目的是阻止位错进入 InGaAs 吸收层。InGaAs 吸收层也进行 S 掺杂,掺杂浓度为  $2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,目的是减小耗尽层宽度,降低产生-复合电流。保护层也进行掺杂,浓度为  $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ,目的是减小表面损耗宽度,降低表面漏电流。此外还对材料进行了热退火处理,进一步降低晶格失配导致的位错密度。p-n 结是采用 Zn 扩散方法形成。

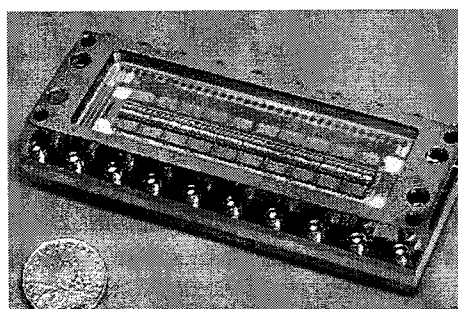


图 1.3 SPOT 卫星的 3000 元 InGaAs 线列焦平面  
Fig.1.3 3000 InGaAs linear focal planes used on SPOT planets

### 1.3 InGaAs 基红外探测器的类型

### 1.3.1 MSM 器件

金属-半导体-金属光电探测器 (MSM-PD) 是80年代中后期开始在上世界上引起重视的一种新型光电探测器。它具有响应速度快、电容小、工艺简单、平面结构及容易与FET-IC集成的优点, 它在光纤通信中的光电信号转换部分具有广泛的应用。MSM光电器件是在半导体顶部形成肖特基接触或欧姆接触, 在这里主要以MSM肖特基器件为例,作用在两个肖特基结耗尽区上的电场分离电子空穴对, 形成电流, 影响MSM的响应率。MSM器件通常采用简单的平面交叉指设计, 交叉指设计可以减小寄生电容, 增大电极接触面积。

由于 InGaAs 与金属接触的肖特基势垒高度只有 0.25eV, 难以直接利用其 M-S 接触制作 MSM 结构的光电探测器<sup>[19]</sup>, 必须在 InGaAs 与金属之间引入合适的肖特基势垒增强材料, 研究难度较大, 工艺比较复杂。

### 1.3.2 APD 器件

雪崩光电二极管是工作在接近雪崩击穿点的特殊的 PIN 光电二极管, PN 结光电二极管或金属半导体光电二极管。雪崩光电二极管主要的优越性是在光信号的放大中使信噪比 (S/N) 得到了改善。一般来说, 在信号放大过程中总伴随着对噪声的放大, 而且放大器产生的噪声也会增加到信号中, 因此信号放大一般会导致 (S/N) 比率降低。而在雪崩光电二极管中, 雪崩放大光信号得到增强, 但没有放大接收器的电路噪声, 因此在 (S/N) 比率上会有所改善, 直到增加的雪崩噪声变得与电路噪声可相比为止。

InGaAs/InP 雪崩光电二极管的研制是从七十年代后期开始的, 它是一种具有内部光电流增益的高速、高效、低噪声的光电探测器件。它在光纤通信的整个长波长区域都具有高的量子效率与快的响应速度。与 InGaAs/InP PIN 相比, 它具有内部光电流增益, 而与 Ge-APD 相比较, 又有低得多的暗电流和小的过剩噪声, 在高频应用时, 比 Ge-APD 可提高灵敏度 5~6 dBm, 因而是长距离、大容量、高速光纤通信系统的理想的光电探测器件。但由于它需要在较高的偏压下工作, 暗电流较大, 不适合空间遥感应用。

### 1.3.3 PIN 器件

PIN 探测器是由一层“本征”（实际是轻掺杂）I 层夹在重掺杂的 P 和 N 区之间所组成的三层结构器件，是目前使用最为广泛的光电探测器之一，它的显著优点在于 I 区的存在和设计巧妙。例如，通过使 I 层的制作宽度等于待测波长的吸收系数的倒数，二极管就能够在这一波长下获得最大的响应。其二，由于大部分的光电流在 I 区中产生，所以它的频率响应比 PN 结光电二极管要大得多。

PIN 结构由于制作工艺简单，而且能得到较高的性能，所以目前大部分研究机构研制的空间遥感用 InGaAs 光电探测器都采用该结构。

## 1.4 InP/InGaAs PIN 结构红外探测器

### 1.4.1 PIN 结构探测器基本特性

PIN 结构的光电二极管是最常用的耗尽型光电探测器结构。只要适当选择本征层厚度，使之近似等于反偏压下的耗尽层宽度，就可以使响应波长和频率都达到最佳化。其中，i 层的作用如下：

(1) 相对与 n 区和 p 区而言，本征层是高阻区，外加反向偏压的大部分降落在本征层，使耗尽层加宽，增大了光电转换的有效工作区域，提高了器件的灵敏度；

(2) 对于普通的扩散型 p-n 结光电二极管，为了提高它的击穿电压，必须选择高阻材料，从而增加了器件的串联电阻，使 RC 时间常数增大，本征层的存在使击穿电压不再受基体材料的限制，用低电阻率的基体材料，仍可取得高的反向击穿电压，而器件的串联电阻和时间常数可以大大减小。

(3) 由于本征层的存在，器件光电转换过程主要发生在本征层和离本征层一个扩散长度以内的区域内，因为本征层工作在反向偏压，实际上是一个强电场，可以对少子起加速作用，适当加宽 I 层，几乎也不影响少子的渡越时间。

(4) p-i-n 光电二极管通常是在比较高的反向偏压下工作，它的耗尽层宽度比普通扩散型 p-n 结光电二极管大得多，从而使电容减小，提高了器件的响应速度。

(5) 随着本征层的增加，耗尽区内产生的光生载流子漂移电流也将增大。然而，本征层不能太宽，否则渡越时间效应要限制频率响应。最佳方案是选择耗尽层宽

度（本征层厚度）使渡越时间响应等于调制频率的一半。

因此，在光电二极管光谱响应的设计考虑中，在红外波段，注意如下几个方面：

- (1) 减少结深，使 p-i-n 结尽量靠近材料的光照面，以减少光生载流子向 p-n 结势垒区扩散过程中的复合损失。
- (2) 选择适当的掺杂剂和表面浓度，避免因杂质扩散引起的应力和位错，消除靠近表面的区域内因扩散所造成的有极短寿命的“死层”。
- (3) 提高表面质量，并通过钝化或其他工艺来降低表面复合速度。
- (4) 对衬底和 p-i-n 之间的区域根据应力最大缓和和尽量减少位错的原则来优化设计，通过应力的释放和材料质量的提高使 p-i-n 工作区域的光电性能得以进一步的提高。

由于 PIN 光电探测器制作工艺较为简单，而且能够得到非常高的响应速度，因此发展了各种不同类型的 InGaAs PIN 光电探测器<sup>[20]</sup>。按照光耦合方式的不同，PIN 光电探测器可以分为正面入射、背面入射和侧面入射等几种方式；按照工作原理的不同，可以分为单极型和双极型两种类型；按照光在探测器中传播方式的不同，可以分为传统型、波导型和谐振腔型等几种类型。

光电二极管的基本结构大致分成两类：一类是台面结构，另一类是平面结构。台面结构制作技术比平面要简单些，并且适用于检验一些主要特性。

InGaAs/InP PIN（图 1.2）光电探测器是在 n 型 InP 衬底上生长晶格完全匹配的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  然后再生长 InP 作为覆盖层(制作  $2.6\mu\text{m}$  光电探测器，在生长完晶格匹配的 InGaAs 后生长一层组分随厚度线性变化的组分渐变层，x 由 0.53 渐变到 0.81)。

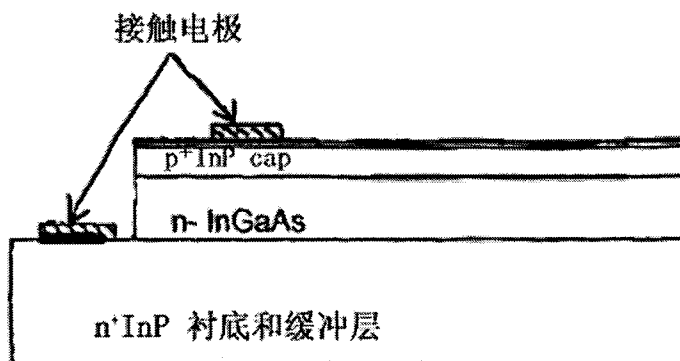


图 1.2 台面结构 InGaAs 光电探测器

InP 窗口层同时也是欧姆接触层，重掺杂是为了有利于和电极之间形成欧姆接触，InP 的禁带宽度比  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  大，因此窗口层同时也是 cap 层，可以起到减少反向暗电流的作用。

由于  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  与 InP 晶格匹配，所以在缓冲层和 InGaAs 吸收层之间，InGaAs 和 InP 覆盖层之间形成异质结（平衡能带图如图 1.3<sup>[21]</sup>）。异质结光电二极管的特点：（1）存在特有的窗口效应；（2）频率特性依赖于入射光在异质结两种材料中的相对吸收。入射光投射在异质结的禁带较宽的 InP 一侧，入射光子可以顺利的透过 InP，进入 InGaAs 中被吸收。因此，此种结构的光电探测器的吸收波长范围为  $0.93\mu\text{m}\sim 1.7\mu\text{m}$ 。

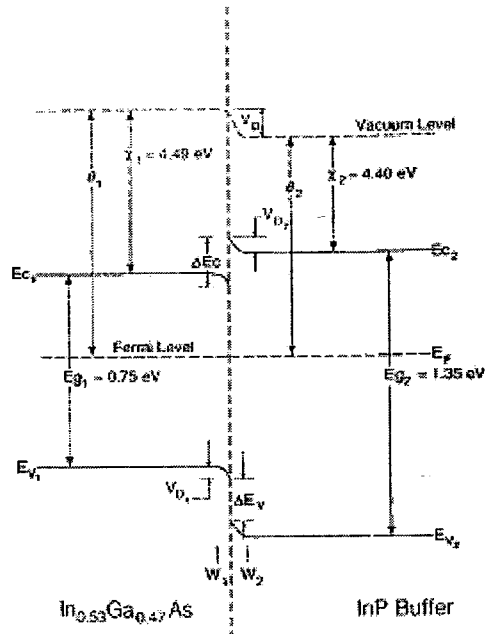


图 1.3 InGaAs/InP 同型异质结平衡能带图

## 1.5 InP/InGaAs PIN 台面红外探测器制备的关键技术

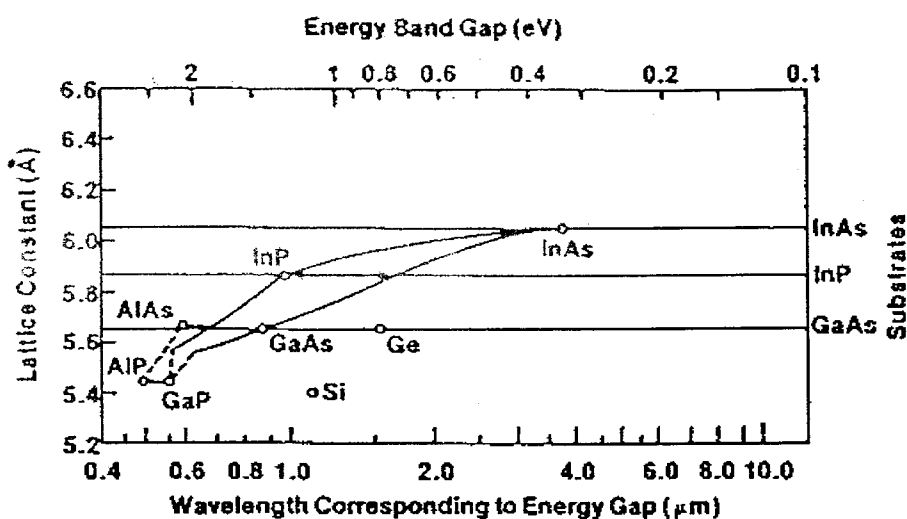
探测器制备的关键工艺主要包括台面结的形成（即 InP、InGaAs 的腐蚀工艺）、欧姆电极的制备（n-InP、p-InP 材料）和器件的钝化工艺。

### 1.5.1 外延材料的生长

InGaAs 材料可以利用多种先进的材料制备技术如汽相外延(VPE)、液相外延

(LPE)、金属有机化合物化学汽相淀积(MOCVD)、分子束外延(MBE)制备<sup>[22]</sup>, 各种方法均能生长出高质量的材料, 而且多年光纤通讯工业应用已使其具有大批量生产的能力。为了外延生长 InGaAs, 需要合适的衬底材料。图 1 是 III-V 族化合物禁带宽度与晶格常数的关系曲线。从图中可以看出, 合适的二元化合物衬底材料有 GaAs、InP 和 InAs, 其中以 InP 最为常用。为了使截止波长能向长波方向延伸,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  中  $x$  需要增大, 此时没有晶格匹配的二元化合物, 为了得到高质量的外延层, 需要在 InP 上生长缓冲层。缓冲层的生长有两种选择, 一是在 InP 上生长  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ ,  $y$  值从 0 逐层增大; 另一种选择就是在 InP 上生长  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $x$  值从 0.53 逐层增大, 直到所需的成份。InGaAs 的掺杂可以利用离子注入和扩散的方法。离子注入具有精密控制掺杂的浓度和深度的能力, 能提供良好的掺杂均匀性。其固有缺点是对注入层产生损伤, 需要进行退火处理。由于 InGaAs 生长后一般为 n 型, 要得到 p-n 结, 需要进行 p 型掺杂。应用离子注入方法进行 p 型掺杂一般采用元素 Be 作为掺杂剂, 主要原因是因为 Be 质量小, 在注入层中引起的损伤或无序化比任何其它 p 型掺杂剂低得多, 因此通过注入后退火使注入层恢复到它原来的结晶质量是比较容易的。应用 Be 作掺杂剂, 空穴浓度可高达  $2-3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ,  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可用作注入物的密封剂, 在约  $600^\circ\text{C}$  对注入物进行退火。

扩散方法主要用于 p 型掺杂, 因为 p 型杂质具有高的扩散率。扩散工艺的优点是可在表面区产生很薄的扩散层, 其缺点是扩散层深度不易控制, 并且很难获得满意的重复性。应用扩散方法对 InGaAs 进行掺杂, 可以在材料外延生长时同时进行原位掺杂, 或在外延生长结束后, 在保护层开一个窗口进行扩散, 一般采用 Zn 进行扩散。



### 1.5.2 台面刻蚀

台面成型是台面结构的 InGaAs 器件工艺的关键一步。台面刻蚀的目标是既要有较高的图形保真度又要减小横向钻蚀。主要有两种类型的刻蚀方法：干法刻蚀和湿法腐蚀。湿法腐蚀便于实验，当使用湿法腐蚀剂时，腐蚀速率一般为各向同性，其主要缺点是，掩蔽层下面的横向钻蚀现象，这个结果会使腐蚀图案的分辨率降低。为了从抗蚀剂图案上得到高准确度的图案转移，应采用干法刻蚀。因此，近几年来，对于干法刻蚀研究的较多。曾经使用过很多干法刻蚀方式，如离子束刻蚀，溅射刻蚀、等离子体刻蚀和反应离子刻蚀等。但是这种方法的缺点就是在刻蚀中引入损伤层<sup>[23]</sup>，影响器件的性能。

### 1.5.3 电极接触

由于所使用的材料是 PIN 构造的 InP/InGaAs 材料，衬底及窗口层皆为 InP，因此目前需要解决在 InP 上如何制作接触电阻低且稳定可靠的欧姆接触。低接触电阻不管是对高频外差探测还是对低频探测来说，都是非常重要的。对于 n 型的 InP，欧姆接触比较容易形成。P 型欧姆接触要比 n 型难做得多，其原因一部分是由材料本身特性决定的，空穴的有效质量要比电子的有效质量大的多，势垒高度也比 n 型材料高（n-InP 的势垒高度  $\Phi_{Bn}$  为 0.4eV，而 p-InP 的  $\Phi_{Bp}$  为 0.97eV）。另一部分原因是制备欧姆接触工艺本身的问题。现在比较常见的 Au-Zn<sup>[24]</sup>、Au-Be 合金膜系，Zn 不仅与 InP 粘附性差，而且由于 Zn 具有较高的蒸汽压，在

Au-Zn 蒸发过程中很难控制 Zn 的比例。Be 的蒸汽压与 Au 差不多, 是很好的掺杂剂, 但它的缺点是具有毒性, 对人体有毒。另外 Au 是快扩散杂质, 合金退火时, Au 很容易扩散到 PN 结内, 使结特性变坏。Ti-Pt-Au<sup>[23]</sup>非合金膜系能较好的解决上述问题, 但是它要求 p 型材料表面浓度大于  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  时, 才具有比接触电阻为  $6 \times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 一般只有  $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}^2$  数量级。但是这些 Au 系接触有金属到 InP 衬底的深扩散, 而且退火温度相应的很高 ( $\sim 450^\circ\text{C}$ )。为了改善这些特性, 有两种方法可以应用。一种是控制 InP 表面的氧化物来减少退火温度。另一种方法就是用不发生反应的金属例如 Ni、Pd 和 Pt 作为接触金属, 因为他们在低温下和 InP 有化学反应。

#### 1.5.4 钝化工艺

因为台面结构的 InGaAs 红外探测器 PN 结是暴露在空气当中的, 加上表面的 InP 的复合系数较大, 因此表面漏电流和刻蚀后耗尽区侧面漏电流都比较大, 在器件光敏元的表面和耗尽区的侧面进行钝化可以有效的提高器件的电学性能, 并在一定程度上提高器件的量子效率和信噪比。目前的 InP/InGaAs 的异质结的器件一般采用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  介质膜来做钝化膜。

#### 1.6 论文内容简介

从以上内容可以看出, 国家对下一代航天遥感用短波红外探测器及线列焦平面有迫切的需求, 必须对 InGaAs 探测器和线列焦平面制备的关键工艺和技术进行研究, 以满足应用。在这一背景下, 本论文主要研究了 InGaAs 探测器制备的关键工艺: 钝化工艺。文章的第二章首先从 InGaAs 及 InP 材料自身性质出发, 利用 XPS, AES 研究了硫钝化两种材料的微观机理; 利用微波反射光电导衰减法测量了硫钝化对于降低 InGaAs 表面复合速度的效果。第二章通过 XRD, 透射光谱研究了 SiN 退火前后的性质, 制备了 InP 的 MIS 结构, 研究了 InP 与 SiN 的界面电学性质。第三章介绍了 InP/InGaAs 双异质结台面探测器的制备和研究, 重点研究了硫钝化和 SiN 钝化工艺, 提高了器件的最终性能。

## 参考文献

- [1] 黄杨程, 短波红外探测器低频噪声及抗辐照性能, 中科院上海技术物理研究所博士学位论文, 2005.
- [2] 白洪斌, 红外探测器在武器系统中的应用, 航空兵器, 2001(3)
- [3] 陈衡, 红外物理, 第一版, 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [4] A.Rogaslski, M.Razeghi, Narrow gap semiconductor photodiodes, SPIE, 1998, 3287: 2-13.
- [5] D .A. Scribner, M. R Kruer, J. M. Killiany, et al, Infrared focal plane array technology, Proc. IEEE, 1991, 79: 66-85.
- [6] J. Piotrowski, A. Rogalski, New generation of infrared photodetectors, Sensors and Actuat, 1998, 67: 146-152.
- [7] R. W. M. Hoogeveen, R. J. van der A, A. P. H. Goede, Extended wavelength InGaAs infrared (1.0-2.4  $\mu\text{m}$ ) detector arrays on SCIAMACHY for space-based spectrometry of the Earth atmosphere, Infrared Physics & Technology, 2001, 42: 1-16.
- [8] J. P. Moy, J. J. Chabbal, S. Chaussat, et al, Buttable arrays of 300 multiplexed InGaAs photodiodes for SWIR imaging, SPIE, 1986, 686: 93-95.
- [9] J. P. Moy, X.Hugon, J. Chabbal, et al, 3000 InGaAs photodiode multiplexed linear array for SPOT4 SWIR channel, SPIE, 1989, 1107: 137-151.
- [10] Alan Hoffman, Todd Sessler, Joseph Roseph Rosbeck, et al, Megapixel InGaAs arrays for low background applications, SPIE, 5783: 32-38.
- [11] 王勤, 刘激鸣, 方家熊, 空间用 1.6 $\mu\text{m}$   $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  室温光伏探测器, 红外与毫米波学报, 1998, 17(2): 81-85.
- [12] 方家熊, 航天用红外探测器现状和发展, 上海技术物理研究所文集, 1998-1999, 13-20.
- [13] 黄杨程, 空间遥感用 InGaAs 短波红外探测器, 红外, 2004(3): 10-18.
- [14] T. N. Krabach, C. Staller, et al, InGaAs detectors for miniature infrared instruments, SPIE, 1993, 1874: 214-223.
- [15] 孙志君, 红外焦平面阵列技术的发展现状, 半导体光电, 2000, 21(3): 29-32.
- [16] G. H. Olsen, A.M. Joshi, V. S. Bon, et al, Multiplexed 256 element InGaAs detectors for 0.8~1.7  $\mu\text{m}$  room-temperature operation, SPIE, 1988, 972: 279-285.
- [17] Linga K P, Joshi A M, Ban V S, et al, 1024 element linear  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  detector arrays for environmental sensing from 1 $\mu\text{m}$  to 2.6 $\mu\text{m}$ , SPIE, 1993, 2021: 90-97.
- [18] Jean-Louis Teszner, Second-generation IR arrays begin quantity production, Laser Focus World, 1994(1): 117-119.
- [19] 张永刚, 掺铁 InP 肖特基势垒增强 InGaAs MSM 光电探测器, 光子学报, V24(3), 1995, 223-225
- [20] 刘家洲, 李爱珍, 张永刚, 光通信波段超高速 PIN 光电探测器的新进展, 半导体光电,

Vol.22 No.4(Aug 2001)227-232

[21] Abhay M. Joshi, Member, IEEE, Gregory H. Olsen, Fellow, IEEE, Vladimir S. Ban, Edward Mykiety, Sr., Michael J. Lange, and Daniel T. Mohr, Reduction of 1/f Noise in Multiplexed Linear  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  Detector Arrays via Epitaxial Doping, IEEE TRANSACTION ON ELECTRON DEVICE, Vol. 40, No.2(1993), 303-308

[22] W.T.Tsang, 江剑平, 《半导体材料生长技术》, 广东科技出版社, 1993

[23] E. van der Drift, R. Cheung, T. Zijlstra, Dry etching and induced damage, Microelectronic Engineering 32 (1996) 241-153

[24] Navid S. Fatemi, Electrical and metallurgical behavior of Au/Zn contacts to p-type indium phosphide, J. Appl. Phys. 77(10), 1995, 5241-5247

## 第二章 硫化 InGaAs 表面的研究

### 2.1 引言

许多半导体器件的特性都和半导体的表面性质有着密切的关系。在某些情况下,往往不是半导体的体内效应,而是其表面效应支配着半导体器件的特性<sup>[1]</sup>。对于红外探测器件而言,表面性质往往是影响器件最终性能的关键因素。表面漏电对光伏器件性能有较大的威胁,而且是引起多元器件串音的一个重要原因。同时表面复合速度的大小又决定了光导器件性能的优劣,表面状况的好坏也是器件噪声的重要来源<sup>[2]</sup>。因此,研究半导体表面钝化,对于改善器件性能,提高器件的稳定性,以及指导人们探索新型器件等都有着十分重要的意义。InGaAs 属于 III-V 化合物,具有较高的表面态密度,它们对载流子起着散射中心和非辐射复合中心的作用,并引起费米能级钉扎,会严重影响到器件的电学和光学性质。所以表面钝化仍旧是一个关键的步骤。自从 1987 年 Sandroff 等人采用 Na<sub>2</sub>S 处理 AlGaAs/GaAs 异质结晶体管的基区周边,小电流放大倍数得到了显著提高以来。硫钝化便成为 III-V 族半导体常用的钝化方法<sup>[3]</sup>。

本章研究了硫化处理后的本征 InGaAs 外延材料的表面性质。通过 X 射线能谱分析技术(XPS)分析硫化了处理前后 InGaAs 表面组分及化学键的变化。硫化处理的钝化效果通过  $\mu$ -PCD 测试样品寿命的变化拟合表面复合速度的变化来表征。

### 2.2 InGaAs 表面态及其对器件性质的影响

#### 2.2.1 表面态复合理论

塔姆(Tamm)和肖克莱在理论上早就预计到,由于半导体表面处晶格周期性的中断,在半导体禁带中将存在着密度很高的局部能级,这就是所谓的表面态或表面能级。从晶格结构上来说,因为晶格在表面处忽然中断,在表面的最外层的每个原子将有一个未配对的电子,即有一个未饱和的键,这个键称作悬挂键,与之对应的电子能态就是表面态。因为每平方厘米表面约有  $10^{15}$  个原子,故相应的

悬挂键的数目亦为  $10^{15}$ ，则表面态密度就相当于  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的数量级。实验证明，在高真空解理的半导体表面确实有这样高密度的表面态，证明了以上理论的正确性。但是，以上情况只适用于“理想表面”情形，对于实际的半导体的表面，由于表面会与外界环境接触，表面的悬挂键总与外界环境中的原子结合一部分，所以表面态的密度要比理论值低很多，一般在  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  和  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  之间<sup>[4]</sup>。

表面态复合是指在半导体表面发生的非平衡载流子的复合过程。对器件的影响，从本质上来说，是表面态参加了过剩载流子的复合，加速载流子的复合，减小了少数寿命，大大降低了辐射复合的寿命。同时，表面态在禁带中提供了电子能级，使得  $E_F$  在禁带中移动时，多吸收电力线，影响了器件的动态特性。半导体中的多数载流子有两种复合机制：

- (1) 直接复合：导带电子直接跃迁到价带，与空穴复合。
- (2) 间接复合：导带电子以禁带中的能级为桥梁，跃迁到价带，与空穴复合。

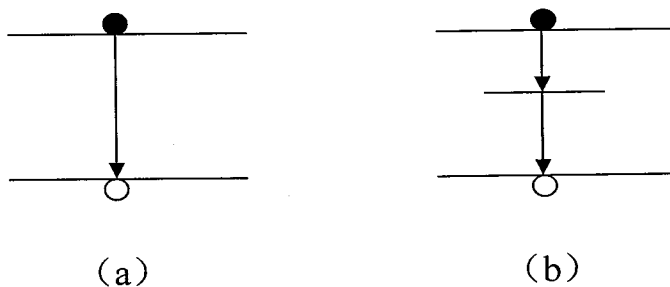


图 2.1 载流子复合机制：(a) 直接复合 (b) 间接复合

表面态实质上是由表面的缺陷引入禁带的电子能级，因此表面的过剩载流子可以通过表面能级进行间接复合。在间接复合过程中，多声子过程和俄歇复合所占比例较大，增加了无辐射复合，从而降低了量子效率。

表面复合是一种以表面陷阱（表面态）为复合中心的间接复合过程，复合作用的大小一般用表面复合速度（SRV） $S$  的大小来表示。表面复合速度的意义可以直观的加以理解：即在表面中由于表面复合作用，非平衡载流子单位时间内消失的数目就如同以  $S$  的速度流出表面一样，所以  $S$  的单位为  $\text{cm/s}$ 。按照半导体物理，将复合中心统计理论的结果用于表面复合，则有：

$$R_s = \frac{\delta_p \delta_n v_{th} N_{SS} (p_s n_s - n_i^2)}{\delta_n \left[ n_s + n_i e^{(E_s - E_i)/kT} \right] + \delta_p \left[ p_s + n_i e^{(E_i - E_s)/kT} \right]} \quad (2.1)$$

式中  $R_s$  为表面的净复合率，即表面上单位面积，单位时间内复合的载流子数目； $N_{SS}$  表面态密度，单位为  $\text{cm}^{-2}$ ； $E_{it}$  为表面态在禁带中的能级位置； $\delta_p$ ， $\delta_n$  为表面态对空穴、电子的俘获界面； $v_{th}$  为平均热运动速度； $p_s$ ， $n_s$  为表面层中空穴、电子浓度。

由于表面态分布在禁带中心附近的能级对器件性能的影响最大，因此假设表面态能级为单一能级且位于禁带中心，则  $E_{it}=E_i$ 。这种情况下，复合中心的复合作用最有效。设表面态对电子和空穴的俘获界面相等： $\delta_n = \delta_p = \delta$ ，则  $R_s$  为：

$$R_s = \delta v_{th} N_{SS} \frac{p_s n_s - n_i^2}{p_s + n_s + 2n_i} = S_0 \frac{p_s n_s - n_i^2}{p_s + n_s + 2n_i} \quad (2.2)$$

式中， $S_0 = \delta v_{th} N_{SS}$ 。此时的表面复合速度为：

$$S = \frac{\delta v_{th} N_{SS} N_A}{p_s + n_s + 2n_i} = S_0 \frac{N_A}{p_s + n_s + 2n_i} \quad (2.3)$$

从上式中表面态和其他因素与表面复合速度的关系可以看出，表面复合速度正比与表面上单位面积内的表面态数目，而且也依赖于受主浓度  $N_A$  (若为 n 型半导体则为施主浓度  $N_D$ )。

### 2.2.2 InGaAs 表面态的来源

Brillson 等用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 (100) 晶向的 InGaAs 表面进行了研究。他们发现，清洁的 InGaAs (100) 表面不存在费米能级钉扎，禁带中不存在本征表面态，表面能级的弯曲主要依赖于表面反应形成的组份，与空气接触、氧气接触和金属接触三种情况下表面费米能级的位置都是不同的。对于 InGaAs 的两种组成成分，氧化的 GaAs 表面费米能级钉扎在禁带的中心位置，氧化的 InAs 表面费米能级钉扎在导带上 0.13eV 的位置。InGaAs 表面态都来自于非本征的表面缺陷，表面的非本征缺陷主要与表面吸附物所引起的晶格缺陷有关，这些表面缺陷的存在引起了表面的费米能级钉扎，表面缺陷的能级位置在相对于价带

0.55eV 的地方。InGaAs 表面施主态的数目： $N_{\text{dss}}=5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ；受主态的数目为  $N_{\text{ass}}=10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，较之于表面费米能级钉扎的 GaAs 低一个数量级。

InGaAs 表面态的产生与表面吸附物及表面所发生的化学反应有密切的关系，而自然状态下 InGaAs 表面的吸附物主要是氧，同时表面会与氧发生化学反应生成氧化物。因此氧原子在 InGaAs 表面被吸附和表面被氧化是产生 InGaAs 表面态的主要原因。所以对于 InGaAs 而言，钝化的目的，就是使其表面附着一层特殊的原子层，隔离氧和表面的接触，替换已经吸附在表面的氧，去除表面所存在的自然氧化物，消除氧的作用，减小表面态，从而提高器件的电学和光学性质。

### 2.2.3 InGaAs 表面的自然氧化物

InGaAs 暴露在空气环境当中，表面与外部环境接触，会在表面形成组份复杂的一层覆盖物，主要是由铟、镓、砷的氧化物及砷单质构成的。半导体表面氧化物的生长是半导体表面的原子与氧发生反应的结果。而最终所形成的氧化物的成份是生成该氧化物的最低能量所决定的。平衡相图可以反映出表面氧化物的构成及在退火情况下可能出现的变化。图 2.2 是 In-Ga-As-O 的四元相图<sup>[5]</sup>。

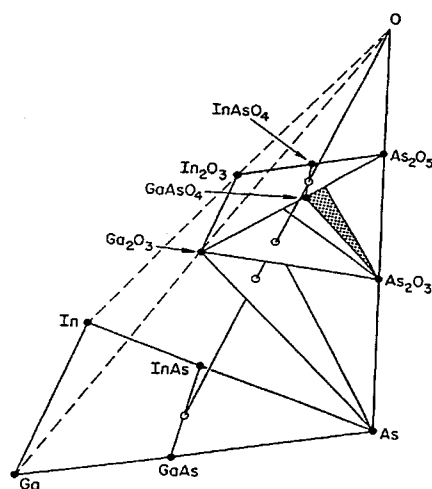


FIGURE 1 Equilibrium phase diagram for In-Ga-As-O [1].

图 2.2 In-Ga-As-O 的四元相图

从图中可以看出，平衡情况下氧化物的成份主要是  $\text{In}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和元素 As。而其他可能形成的氧化物如： $\text{As}_2\text{O}_3$ ， $\text{As}_2\text{O}_5$ ， $\text{InAsO}_4$  和  $\text{GaAsO}_4$ ，但是这些氧化

物在接触半导体衬底的情况下是不稳定的，会分解成为  $\text{In}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和元素 As。反应式如下：

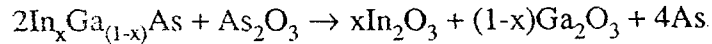


表 2.1 列出了 InGaAs 表面存在的各种氧化物的属性

Phase	Melting Point, °C	Solubility	Bandgap, eV	Index of Refraction
$\text{In}_2\text{O}_3$	~2000	conc. acid & base	3.55	1.9
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	~1800	conc. acid & base	4.7	1.93
$\text{As}_2\text{O}_3$	315	water	4.0	2.01
$\text{As}_2\text{O}_5$	decomposes @315	water		

表 2.1 InGaAs 氧化物的属性

## 2.3 硫化 InGaAs 表面的机理研究

### 2.3.1 硫化的研究

表面钝化问题多年来一直是 III-V 族半导体工艺的难题之一，高的表面态密度和表面复合速率一直困扰着 III-V 族半导体，是一个迫切需要解决的问题。III-V 族半导体与 Si 不同，Si 的本征氧化层  $\text{SiO}_2$  很稳定，与 Si 界面有非常低的界面态密度 ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{ev}^{-1}$ )， $\text{SiO}_2$  带隙很宽，是 Si 器件理想的钝化层，同时又是金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)的有源层。而对于 III-V 族半导体，最早试图用其本征氧化层作为钝化层，最终发现各自的氧化物化学稳定性差，且与半导体界面态密度很大，无法得到 MOSFET 器件，尤其对于 GaAs 氧化生成的氧化物含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  和各种 Ga 的氧化物，氧化物/GaAs 界面态密度高，且  $\text{As}_2\text{O}_3$  不稳定与 GaAs 反应，生成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和单质 As。于是人们试图寻找能替代 GaAs 自体氧化层的钝化方法，但它们或者是钝化性能和稳定性不好，或者是不能实用。自从 1987 年 Sandroff 等发现硫化物水溶液可以有效地去除 GaAs 表面本征氧化层并能将其活性表面钝化，使 AlGaAs/GaAs 异质结双极型晶体管的小电流放大倍数得到极大改善以来，硫钝化便成为 GaAs 和其它 III-V 族半导体表面钝化技术中的主要研究对象，并且发展了多种硫钝化方法。有湿法钝化如  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ( $x=1-3$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$  水溶液,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  无水溶液, 干法钝化如  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 化学气相沉积 GaS 和紫外光致硫化<sup>[6]</sup>。

已经有很多的文献报道了经过硫化对于器件性能的提高, 硫化能够显著的降低表面复合速度并提高器件的光电性能。DeChiaro 和 Sandroff 报道了 InGaAsP 激光二极管经过硫化处理后, 可靠性得到显著改进; Schade 等人报道了经过硫化处理后的 InP 基金属-半导体-金属 (MSM) 结构的性能得到了长期稳定的提高。

### 2.3.2 实验过程

InGaAs 表面存在的各种氧化物, 是构成表面缺陷的主要部分, 对载流子起着散射中心和非辐射复合中心的作用, 并引起费米能级钉扎, 因而严重影响到 InGaAs 器件的电学和光学特性。本章我们采用 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析了经过 HF 及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  处理前后 InGaAs (100) 面表面的各元素相对含量比例。实验所用材料为利用分子束外延方法生长的本征 InGaAs 外延材料, InGaAs 层的厚度为  $2\ \mu\text{m}$ ; 衬底为半绝缘的 InP。首先对材料进行化学清洗, 依次用三氯甲烷、乙醚、丙酮、无水乙醇清洗样品, 去除表面的有机残留物, 然后用去离子水清洗干净, 用高纯氮气吹干后直接放入 XPS 样品室进行测试, 测试完成后对样品进行硫化。硫化所需的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液是常规的含 S 量为 8% 的黄色硫化物, 将样品放入  $60^\circ\text{C}$  恒温的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液 30 分钟, 然后用去离子水冲洗样品严格清洗, 高纯氮气吹干后再次放入 XPS 样品室进行测试。XPS 测试仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System (经过美国 RBD 公司升级); 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0kV, 功率 250W, 真空优于  $1 \times 10^{-8}$  Torr。

### 2.3.3 结果分析与讨论

XPS 技术能有效地提供钝化膜与 InGaAs 表面的相应反应和各种化学键和的信息。以  $\text{C}1\text{s}=284.6\text{eV}$  为基准进行结合能校正, 分析 As 3d, In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub> 及 S 2p 的中心能级, 硫化前后的 As 3d, In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub> 的 XPS 谱图如图 2.3 所示。

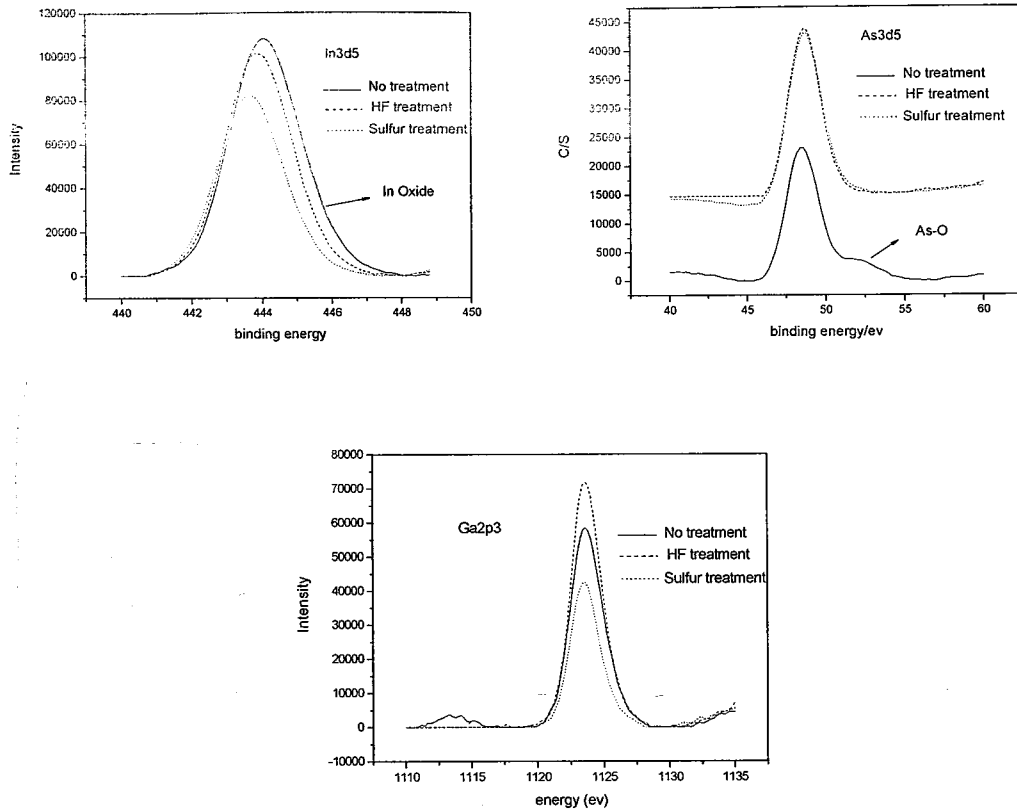


图 2.3 InGaAs 表面硫化后的组分

图 2.3 是 XPS 测得的本征 InGaAs 样品经过表面处理前后表面各个中心能级的变化。图中清晰的显示未经处理的暴露在空气中的样品表面由 In, Ga, As 的氧化物数纳米厚的自然氧化层。这层氧化层是引起表面非辐射复合缺陷中心的主要因素。由硫化后的能级谱可以看出,硫化基本上能够有效的去除表面的氧化层。可以看出,As 3d, In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub> 的中心能级和硫化后的 GaAs (100) 及 InP (100) 面几乎相同。以上的 XPS 数据显示, S 与 In 和 Ga 原子形成了 Ga-S-In、Ga-S-Ga、In-S-In 等化学键。经计算机拟合处理后,无论在 In 3d<sub>5/2</sub>, Ga 2p<sub>3/2</sub> 还是在 As 3d 谱中都可观察到硫的存在。In 3d<sub>5/2</sub> 谱中分解的两个峰,一个位于 444.4eV, 另一个位于 445.1eV。显然前者与清洁的单晶 InGaAs 中 In 3d<sub>5/2</sub> 的结合能一致; 后者则对应于 In 的硫化物 In-S, 它们与 InGaAs 中 In 3d<sub>5/2</sub> 有约 0.6eV 的化学位移。Ga 2p<sub>3/2</sub> 谱中分解的两个峰,一个位于 1117eV, 另一个位于 1117.6eV。前者对应于 InGaAs 中的 Ga 2p<sub>3/2</sub>; 后者对应于 Ga 与硫的化合物 GaS, 与 InGaAs 中的 Ga 2p<sub>3/2</sub> 有约 0.58eV 的化学位移。As 3d 谱分解的两个峰, 一个位于 40.7,

一个位于 42.55。前者与 InGaAs 中的 As 3d 结合能一致；后者对应于 As 与 S 的化合物 As-S，与 InGaAs 中的 As 3d 约有 1.55eV 的化学位移。在 S2p 谱中可观察到两个峰，其结合能分别为 162.5eV 和 161.8eV。根据文献，162.5eV 的峰与元素硫的存在有关。而 161.8eV 的结合能与 C1s 的结合能之差为 123eV，这一结果与 C.W.Wilmsen 等人测量的 InS 和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 与 C1s 的结合能差一致。这表明 S 与 InGaAs 已经反应生成 In-S 化合物 (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 或 InS)。

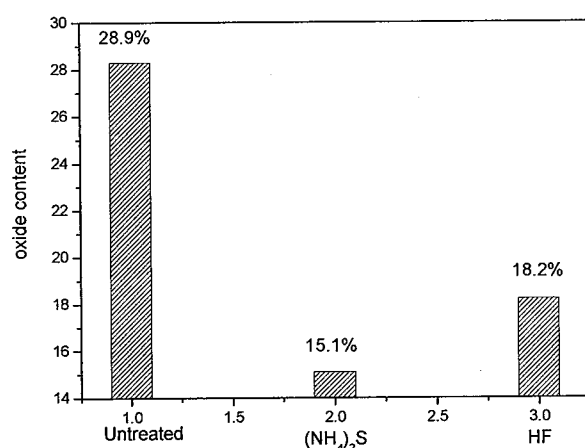


图 2.4 表面处理前后表面的氧含量

图 2.4 是未处理和分别经过 HF 处理及硫化处理后的表面氧含量图。图中清晰的显示，经过处理后表面的 O 含量明显降低。未经处理的 InGaAs 表面与空气接触，在表面形成数纳米的 In, Ga, As 的氧化物，表面的 O 含量 28.9%。HF 处理后表面的 O 含量降为 18.2%，而经硫化处理后的表面氧含量可降为 15.1%。

## 2.4 $\mu$ -PCD 评价硫化效果

### 2.4.1 少数载流子寿命与表面态关系

材料的寿命  $\tau$  满足：

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.4)$$

其中， $\tau_b$ ， $\tau_s$  分别为材料的体寿命和表面寿命。

表面寿命满足:

$$\tau_s = \frac{1}{\beta^2 D_n} \quad (2.5)$$

这里,  $D_n$  为电子迁移率。和表面复合速度以及厚度之间存在以下关系:

$$\tan\left(\frac{\beta t}{2}\right) = \frac{s}{\beta D_n} \quad (2.6)$$

在高低两种复合速度情况下, 表面复合寿命满足

$$\text{当 } s \rightarrow 0 \text{ 时, } \tau_s = \frac{d}{2s_{eff}}, \text{ 当 } s \rightarrow \infty \text{ 时 } \tau_s = \frac{t^2}{\pi^2 D_n} \quad (2.7)$$

$d$  为样品的厚度,  $s_{eff}$  为表面有效复合速度。

在小注入的情况下,  $S_{eff}$  满足:

$$S = \frac{\delta v_{th} N_{SS} N_A}{p_s + n_s + 2n_i} = S_0 \frac{N_A}{p_s + n_s + 2n_i} \quad (2.8)$$

其中  $N_{SS}$  为表面态密度。

$$s \propto N_{SS} \quad (2.9)$$

表面钝化后的材料, 表面态密度下降, 相应的表面复合速度下降, 表面寿命增加, 材料的总寿命也会相应增加。因此通过表面钝化前后材料寿命的变化可以推出材料表面复合速度的变化, 从而也就可以看出钝化前后材料表面态密度的变化。钝化的主要目的就是降低表面态密度和表面复合速度。所以表面复合速度是一个用来评价钝化的效果的较好的手段。在下面的实验中, 我们通过比较经过硫化处理的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  材料的表面复合速度和理想 PIN 结构的  $\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  材料的界面复合速度, 从而来确定硫钝化对于降低表面态密度的效果。

我们将完整的  $\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  双异质结材料的界面视为理想界面, 将其界面复合速度作为参考。利用完整的 PIN 结构  $\text{InP}/\text{InGaAs}$  材料的微波反射率衰减作为参考, 体寿命对于两者是相同的, 所以可以消掉体寿命部分, 从而得出

InP/InGaAs 和处理后的表面复合速度之间的差别。

$$\text{对 InP/InGaAs 材料: } \frac{1}{\tau} = \frac{2S_h}{L} + \frac{1}{\tau_b} \quad (2.10)$$

$$\text{去除表面窗口层后, 材料的寿命: } \frac{1}{\tau} = \frac{S+S_h}{L} + \frac{1}{\tau_b} \quad (2.11)$$

$$\text{两者寿命之间满足: } \Delta \frac{1}{\tau} = \frac{S-S_h}{L} \quad (2.12)$$

$S_h$  对于完整的 InP/InGaAs 异质结是一个较小的值, 对于 PIN 结构的 InP/InGaAs 材料, 我们取  $S_h = 30\text{cm/s}$  [8]。

这样我们通过测量硫化处理后外延 InGaAs 材料的寿命, 和完整的 PIN 结构 InP/InGaAs 材料进行比较, 就能够得出不同情况下的表面复合速度, 相应的也就可以确定出硫钝化对于降低表面复合的效果。

#### 2.4.2 实验过程

实验所用样品为 MBE 方法生长的 PIN 结构的 InP/InGaAs 双异质结材料。衬底为半绝缘的 InP, 缓冲层为  $1\mu\text{m}$  的  $n^+$  型 InP,  $n \approx 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ; 本征吸收层为  $2.5\mu\text{m}$  的  $n$  型轻掺杂的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ,  $n \approx 4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ , 晶格和缓冲层完全匹配; 窗口层为  $0.5\mu\text{m}$  重掺杂的  $p$  型 InP,  $n \approx 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

寿命测试所用仪器为 SEMILAB 公司生产的型号为 WT-2000 的  $\mu$ -PCD 寿命测试仪。仪器由光激发系统和微波测试系统两部分组成。图 2.5 表示的是微波反射法测少子寿命的框图。当一脉冲光与一高频电磁波(微波)同时照射到样品上时, 由于光脉冲产生的光电导瞬态变化会引起的微波反射率的变化

$$\Delta R = R(\sigma + \Delta\sigma) - R(\sigma) \quad (2.13)$$

式中:  $\sigma$  为电导率,  $\Delta\sigma$  为光注入后电导率的增加。在小注入时, 上式可写成

$$\Delta R = \frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \cdot \Delta\sigma \quad (2.14)$$

由于在微波波段反射率非常敏感于电导率, 因此, 测量  $\Delta R$  虽时间的变化, 从而可获得非平衡载流子的寿命 [9]。

光激发系统发出的激发光为波长  $904\text{nm}$  的红外脉冲激光, 脉冲宽度为  $200\text{ns}$ ,

激光束在样品表面的直径为 1mm。InGaAs 的截至波长为  $1.7\mu\text{m}$ ，因此能激发出光生载流子。微波探测器的频率为 10.2GHz。

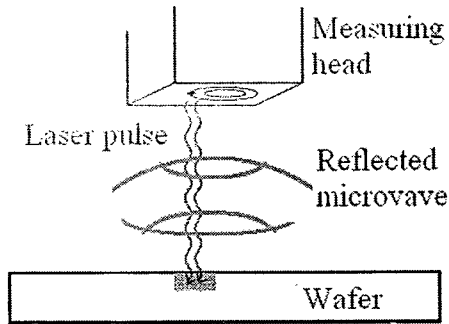


图 2.5 微波反射光电导衰减测寿命原理图

完整 InP/InGaAs 双异质结材料样品经过常规的化学清洗后，放入  $\mu$ -PCD 寿命测试仪进行测试，测试得出没有经过处理的完整 PIN 结构的材料的寿命衰减曲线，然后通过  $\text{Ar}^+$ 刻蚀和湿法腐蚀去掉样品最上面的 InP 窗口层，使 InGaAs 本征吸收层完全暴露，测出此时样品的寿命衰减曲线。然后利用不同的化学处理方式对暴露出的 InGaAs 表面进行处理，测量不同方式处理下样品的寿命衰减曲线。通过相应曲线之间的差别，得出化学处理后表面与理想 InP/InGaAs 界面之间的复合速度差值： $\frac{S-S_h}{L}$ 。

### 2.4.3 实验结果和讨论

图 2.6 是化学处理后与理想 InP/InGaAs 电学界面的衰减曲线。d 线所示的样品具有最差的表面电学性质，该样品是利用  $\text{Ar}^+$ 和选择腐蚀去掉 InP/InGaAs 的 InP 窗口层，去离子水冲洗后直接用氮气吹干，InGaAs 层完全暴露于空气当中。此时测得的寿命为 78.2 ns，相应的表面复合速度为  $S=2426\text{cm/s}$ 。c 线是刻蚀掉表层的 InP 后，利用 HF 对表面经过化学处理后的时间曲线。测得寿命为 105.3ns,相应的表面复合速度为  $S=659.8\text{cm/s}$ 。b 线利用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  硫化表面后的时间衰减曲线。测得寿命为 246.5ns，和完整的材料的寿命差别不是很大，相应的表面复合速度  $S=115.8\text{cm/s}$ 。如果此时假设最简单的情况： $S=S_0=\delta v_{th} N_{ss}$ ， $v_{th}$  为载流子的热运动速度，约为  $10^7$ ； $\delta$  为载流子的有效复合界面，约为  $10^{-15}\text{cm}^2$ ，则经过硫钝化处理后的 InGaAs 表面态密度为  $N_{ss} \sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 。

完整的双异质结材料经刻蚀去除掉表面的 InP 窗口层, 不可避免的会对材料表面造成损伤, 形成表面缺陷态。同时样品会接触空气, 使表面被氧化形成自然氧化层, 从而使表面复合增加, 表面复合速度增加, 相应的样品寿命减小。由曲线 d 可以看出去除表面窗口层后, 样品的寿命急剧减小, 此时材料的表面复合最大。在上面的分析中, 我们已经得出 HF 溶液及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液都能有效的去除表面的自然氧化层, 减小表面复合, 因此经过 HF 溶液及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理后的样品寿命较之 d 大。而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液较之 HF 溶液能更好的去除表面的自然氧化物, 同时会在表面形成一层硫化物, 使表面的悬挂键得到配对, 阻止表面被再次氧化, 所以其对应的样品具有更大的寿命。由以上实验结果可以看出, 硫化能够较好的降低 InGaAs 表面态密度, 减小表面复合速度。

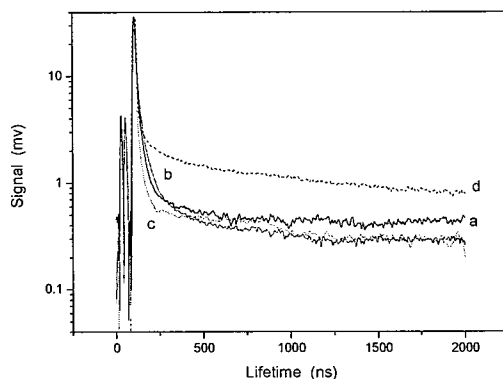


图 2.6 微波反射信号随时间的变化曲线: (a) InP/InGaAs ; (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{InGaAs}$ ; (c) HF 处理; (d) 去掉窗口层后和空气接触的 InGaAs

## 2.5 小结

如何减小 InGaAs 表面复合是提高器件性能的一步关键工艺, InGaAs 的表面态主要是由表面的自然氧化层所引起的, 因此 InGaAs 的表面钝化主要是去除表面的自然氧化物, 同时防止被再次氧化。硫化能够有效去除 III-V 族化合物半导体的表面氧化物, 因此重点研究了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  对 InGaAs 的表面钝化机理。

- (1) 本章首先利用 XPS 分析了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  硫化后 InGaAs 的表面组分和表面原子的键和情况, 发现硫化能够有效的去除 InGaAs 表面自然氧化层, 同时在表面形成 Ga-S-Ga, Ga-S-In, In-S-In 等化和键。

- (2) 为了更好的表征硫化对于减小表面复合的效果, 利用  $\mu$ -PCD 方法测试出硫化后表面复合速度, 同未处理和经 HF 处理的比较发现, 硫化能较好的降低表面复合速度, 对应的表面复合速度为  $S=115.8\text{cm/s}$ 。

参考文献:

- (1) 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等 半导体物理学, 第六版, 电子工业出版社, 240
- (2) 黄河  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  MIS 器件电学特性的研究 中国科学院技术物理研究所硕士学位论文, 1985
- (3) Sandroff CJ, Notenber B N, Bischoff J C et al. Appl Phys Lett, 1987, 51(1):33
- (4) C.G. Scott and C. E. Reed SURFACE PHYSICS OF PHOSPHORS AND SEMICONDUCTORS
- (5) Pallb Bhattacharya PROPERTIES OF LATTICE MATCHEND AND STAINED Indium Gallium Arsenide
- (6) 袁哲亮 侯晓远 王迅, 硫钝化III-V族半导体生长高质量薄膜, 固体电子学研究与进展, 第18卷 第2期
- (7) E. Yablonovitch, C.J. Sandroff, R.Bhat, and T. Gmitter Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces. Appl Phys Lett, 1987, 51(6)
- (8) Khanh N Q, Tutto P, Bui O, et al, Change carrier lifetime modification in silicon by high energy  $\text{H}^+$  or  $\text{He}^+$  ion implantation, Nucl. Instrum. Meth. B, 1997, 127/128: 388-392.
- (9) 褚君浩 窄禁带半导体物理学 科学出版社

## 第三章 SiN<sub>x</sub> 与 InP 和 InGaAs 的界面电学性质研究

### 3.1 引言

基于我们目前的技术和设备,我们所研制的 InP/InGaAs 短波红外探测器多为台面结构,器件的有效区域是暴露在空气当中的,因此器件的表面和侧面漏电都比较大,在器件的光敏元的表面和耗尽区的侧面进行钝化能够有效的减小漏电,并提高器件的量子效率和信噪比。由于所使用的材料为 PIN 结构的 InP/InGaAs 双异质结材料,因此探测器的钝化主要是对 InP 窗口层和侧面 InGaAs 的钝化。InP 和 InGaAs 属于 III-V 族化合物半导体,具有宽禁带、耐高温、高电子迁移率、高的光吸收系数等诸多优点迄今已在可见光发光器件、探测器、光电转换器件等得到日益广泛的应用,并在高速、高温、特殊光电子器件方面具有潜在的发展前景而引人瞩目。但是,III-V 族化合物半导体的表面电学性质欠佳,其很高的表面态和界面态密度,使费米能级钉扎,制约了 III-V 族化合物半导体器件性能的提高。因此,如何减少表面态和界面态密度的影响以及提高器件性能的稳定性,一直成为半导体物理研究领域的热点。

钝化的主要方式是在表面及侧面生长一层绝缘钝化膜,目前已知的 InP/InGaAs/InP 平面结构钝化介质膜或抗反射层多为 SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si/SiO<sub>2</sub>、CdS/SiO<sub>2</sub> 等,台面结构钝化膜多为聚酰亚胺、SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub> 等<sup>[1]</sup>。本章主要研究 SiN<sub>x</sub> 钝化膜与 InP 及 InGaAs 材料的界面性质。首先通过 XRD、透射光谱、AFM 等测试手段表征了 SiN<sub>x</sub> 钝化膜自身的性质,然后通过制备 MIS 结构获取 SiN<sub>x</sub> 与 InP 及 InGaAs 材料界面的电学性质。

### 3.2 钝化膜优劣判据

对于一种钝化膜对于探测器钝化效果的优劣,主要有两个判据。一个是钝化膜的本体性质,另一个是钝化膜/半导体的界面性质。

就钝化膜的本体性质而言:

- (1) 从绝缘性考虑,它必须具备高的电阻率 ( $\rho > 10^{10} \Omega \cdot cm$ ),即钝化膜

是绝缘的。由于 InP 自身形成的氧化物中主要的成分为 In-O 化合物即  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，但是  $\text{In}_2\text{O}_3$  是一种导电的物质，因此 InP 不能像 HgCdTe 自身氧化作为钝化层。

(2) 钝化膜还需要具有高的介电常数，以便屏蔽钝化膜表面上的电荷，防止其对半导体内部空间电荷区的影响。

(3) 由于探测器的主要目的是探测外界环境中的红外辐射，因此要求钝化膜必须具有适当的折射率以减小反射，同时还要对近红外辐射 (IR) 高度透射。

(4) 要求钝化膜于 InP 有类似的化学性和热膨胀系数，这样钝化膜与半导体可以黏附的很牢，同时也不会发生化学反应。为了器件的制作过程以及脱气和存储的需要，钝化膜还需要表现出好的化学，力学和热学稳定性。同时，良好的钝化膜还应能够抗辐射，以免在空间探测环境中出现器件性能的退化。

就钝化膜与半导体之间界面性质需要满足如下要求：

(1) 界面势：应该接近于平坦的能带，与暗电流和隧道电流相关的表面不论对积累型界面还是对反转型界面都是大的。当与结相邻的表面接近于平坦能带条件时，则得到最小的与表面有关的隧道暗电流。

(2) 固定和快表面态密度和界面陷阱：固定的界面态密度应该较小，以便获得接近平坦能带的条件。此外，低的快和慢界面态密度也是需要的，以便降低低频噪声。

(3) 表面复合速率：形成的界面应具有低的复合速率，从而降低半导体表面产生的电流。

### 3.3 $\text{SiN}_x$ 钝化膜本体性质的研究

氮化硅薄膜作为一种重要的薄膜材料，具有优良的光电性能、钝化性能、机械性能和对杂质离子的掩蔽能力，使其作为一种高效器件表面的钝化层已被广泛应用在半导体工艺中。氮化硅之所以被广泛应用，是因为它具有以下独特的、无可比拟的优点<sup>[2]</sup>

- (1) 介电常数高，其值为  $8\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ，而二氧化硅或二氧化钛的均为  $3.9\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ；
- (2) 对碱离子(例如  $\text{Na}^+$ )的阻挡能力强，并具有捕获  $\text{Na}^+$  的作用；
- (3) 氮化硅质硬耐磨，疏水性好，针孔密度低，气体和水汽极难穿透；

(4) SiN<sub>x</sub> 薄膜可同时为太阳能电池提供较为理想的表面和体钝化。而二氧化硅只有表面钝化作用。氮化硅薄膜的制备方法很多：直接氮化法，溅射法，热分解法，也可以在700~1000 °C下由常压化学气相淀积法(APCVD)或者在750 °C左右用低压化学气相淀积法(LPCVD) 制得，但现在工业上和实验室一般使用等离子体增强化学气相沉积(PECVD) 来生成氮化硅薄膜，这是因为这种方法淀积温度低，对多晶硅中少子寿命影响较小，而且生产时能耗较低；淀积速度较快，生产能力高；工艺重复性好，淀积薄膜均匀；薄膜缺陷密度较低。

### 3.3.1 样品的制备及测试方法

等离子增强化学气相沉积(简称 PECVD)具有沉积温度低 (<400 °C)、沉积膜针孔密度小、均匀性好、台阶覆盖性好等优点。利用 PECVD 方法在衬底上生长 SiN<sub>x</sub> 钝化膜。实验衬底选用的是无序切割的宝石片衬底，双面抛光，经过常规清洗后放入 PECVD 腔体，生长温度为 200°C，RF 功率为 62.7W，SiH<sub>4</sub> 流量为 40mL/min，NH<sub>3</sub> 流量为 800mL/min，生长氮化硅薄膜的厚度为 200nm 左右。然后将生长好的样品放入退火炉进行退火，退火后测试 SiN<sub>x</sub> 薄膜透射性质、晶格及表面形貌的变化。透射谱测试利用傅立叶短波变换红外光谱仪(FTIR)。高分辨 X 衍射测试采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 衍射仪，该衍射仪的单色器 Ge(220)准直单色器 (2 个晶体 4 个反射面)， $\Delta\lambda/\lambda$  为  $5\times 10^{-5}$ ，对于三轴衍射，探测器前端的分析晶体为 Ge (220) (3 个反射面)，其本征半峰宽为  $12''$ 。倒易空间图的测试采用  $\omega/2\theta-\Delta\omega$  联动扫描， $\Delta\omega$  的每步为 0.05°， $\omega/2\theta$  扫描步长为 0.0004°，X 衍射测试的电压和电流分别为 40kV/25mA，实验中 x 光的光斑为 2mm×2mm。利用 AFM 来观察样品得表面形貌，所用仪器为 DI Nanoscope IIIa 原子力显微镜。

### 3.3.2 SiN<sub>x</sub> 钝化膜 XRD 分析

图 3.1 为氮化硅膜退火前后的 XRD 图谱。由图中可以看出，退火前，样品的 XRD 图谱没有明显的衍射峰，这说明薄膜中存在的是非晶态的氮化硅或纳米硅

颗粒: 退火后样品的 XRD 图谱中出现了两个明显的衍射峰, 但峰强度较弱。有关的研究表明<sup>[3-6]</sup>, 在低于 1000°C 的反应温度下, 通过 CVD 技术沉积的氮化硅薄膜都是无定形态的, 这种无定形态的薄膜具有各向同性, 而对高温条件下生长的氮化硅薄膜所进行的 TEM 分析表明<sup>[7]</sup>, 氮化硅薄膜中存在着许多彗星状的明亮斑点, 形成了纳米硅镶嵌结构的氮化硅复合薄膜, 并且薄膜中的斑点有明显的排列方向, 即存在择优取向。所以, 我们认为退火后出现的不是氮化硅的衍射峰, 而是镶嵌结构的纳米硅所对应的衍射峰, 也就是说这种镶嵌微结构存在部分晶化。经过图谱分析, 我们认为其中  $2\theta = 44.5^\circ$  附近的衍射峰对应的是六角密排晶格结构硅的 (0 0 2) 晶面衍射峰,  $2\theta = 58^\circ$  附近出现的馒头峰, 对应的是六角密排晶格结构 Si 的 (3 1 0) 晶面衍射峰。

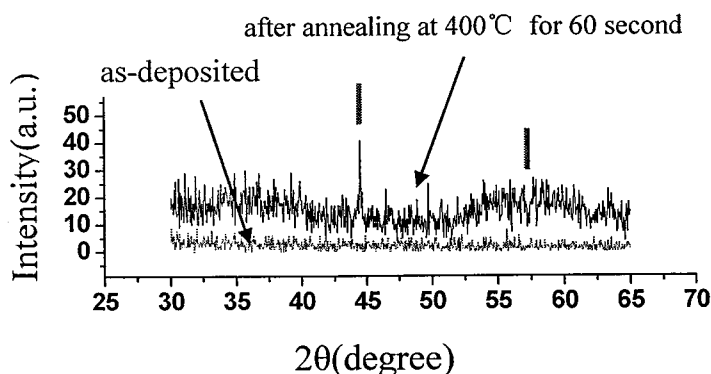


图 3.1 氮化硅薄膜的 XRD 图

### 3.3.3 SiN<sub>x</sub> 钝化膜透射分析

为了研究退火对氮化硅薄膜透射特性的影响, 我们对三个样品分别进行了 400°C 下 60S 退火、490°C 下 15S 和 490°C 下 60S 退火处理。样品在短波红外波段的透射光谱如图所示。由图中曲线可以看出, 退火可明显改善氮化硅薄膜的透射特性, 这一点对于工作在短波红外波段的器件而言, 是非常重要的。我们认为, 氮化硅膜透射特性增强的原因是, 在退火过程中 H 会释出, 会大大减弱在短波红外波段出现的 N-H 振动吸收峰, 而 H 释放后形成的硅悬挂键与 N 结合, 使得薄膜得致密度增加, 厚度减小, 这样使得样品的透射得到增强。同时, 薄膜中纳米硅镶嵌结构的部分结晶也可能会改善薄膜得透射特性<sup>[8-10]</sup>。

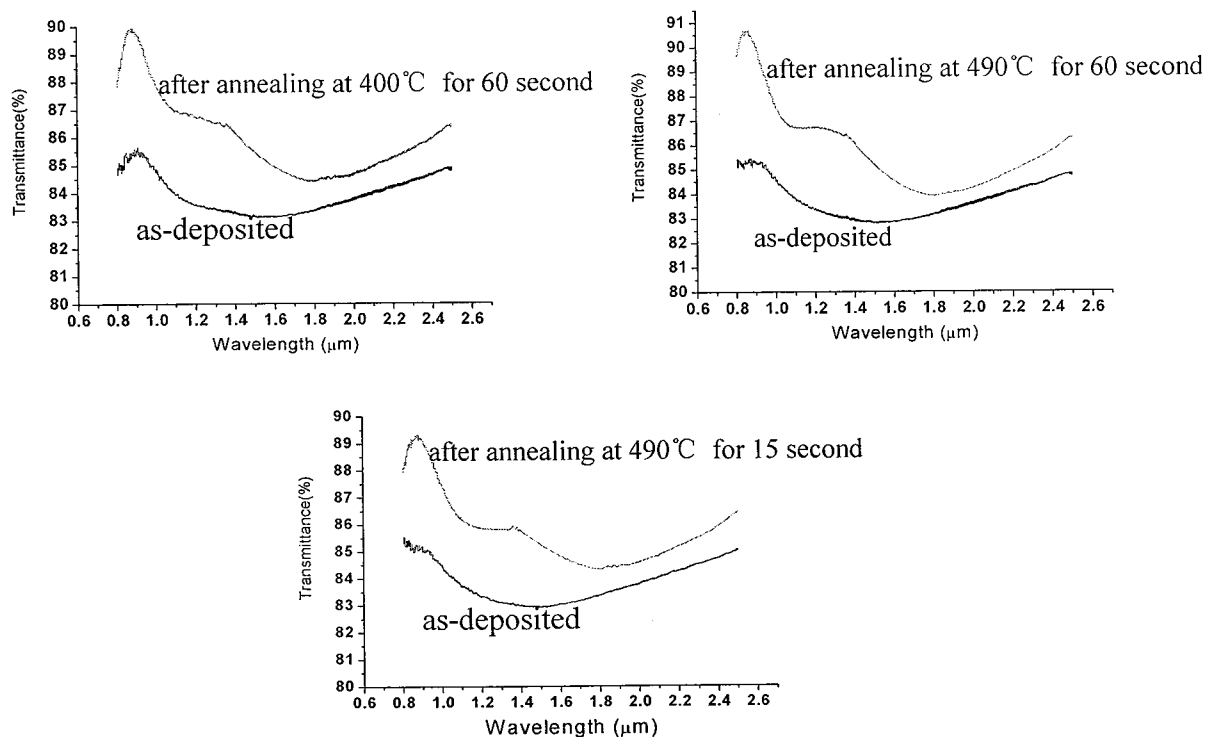


图 3.2 不同退火温度下氮化硅薄膜的透射光谱

### 3.3.4 表面形貌分析

表面粗糙度是衡量沉积薄膜质量的重要参数之一,高质量的薄膜除了要有适当的化学组成和结合力之外,还要求沉积薄膜的表面均匀、平整。由于退火后SiN<sub>x</sub>表面形貌差异较小,用扫描电镜难以区分,所以对样品采用原子力显微镜测试。图3.3(a)和图3.3(b)分别为退火前后SiN<sub>x</sub>原子力显微镜图像,扫描范围5μm,均方根粗糙度分别为14.78nm和8.95nm。从图中可以看出退火前, SiN<sub>x</sub>表面的颗粒度较大,表面起伏较高且表面不够致密,均方根粗糙度较大。而经过400°C退火60s后表面的颗粒度明显降低,表面起伏较小且表面变得致密,均方根粗糙度明显减小。由此可以看出,退火能够显著的改善SiN<sub>x</sub>表面特性,降低表面的粗糙度,使表面更为平整。同时这也可以部分解释退火能够使SiN<sub>x</sub>薄膜的透过率得到显著改善。

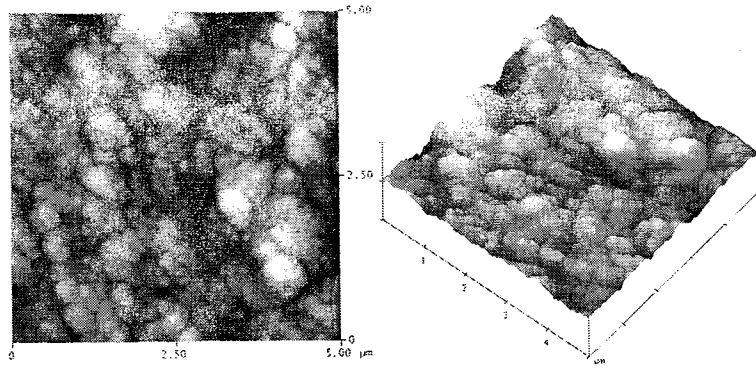


图 3.3 (a) 退火前  $\text{SiN}_x$  表面的 AFM 图

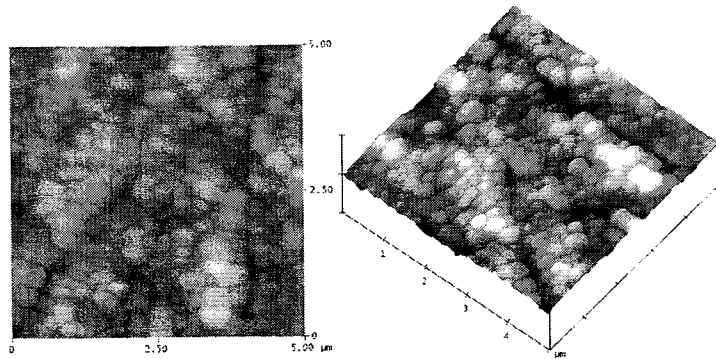


图 3.3 (b) 400°C 退火 60s 后  $\text{SiN}_x$  表面的 AFM 图

### 3.4 MIS 器件的 C-V 特性

在已知钝化膜本体性质的情况下，要研究一个钝化膜钝化效果的好坏，必须对其与半导体之间的界面性质进行研究。金属-绝缘层-半导体结构（MIS）通常用来测试绝缘层与半导体之间的界面性质：固定电荷密度，界面态密度，界面态在禁带中的分布。对于半导体 MIS 器件而言，由于绝缘层中没有直流电流，主要观察到的特性就是电容。通过对 MIS 器件的电学特性 C-V 的测量，我们可以获得许多有关半导体表面及体内的信息。

#### 3.4.1 理想 MIS 结构的 C-V 特性

如果在金属和半导体之间没有功函数差，任意外加的栅压中一部分降在氧化物上，而另一部分降在半导体上，因而：

$$V_G = V_O + \phi_s, \quad (3.1)$$

其中  $V_O$  和  $\phi_s$  分别表示在绝缘层和半导体中电势的变化量。

如果在氧化物和半导体的界面上没有任何电荷，那么根据高斯定律，在界面上电位移应该是连续的，即在界面上有：

$$\kappa_O \varepsilon_O = \kappa_S \varepsilon_S, \quad (3.2)$$

如果氧化物内没有电荷，那么其中的电场应该是均匀的并由下式给出：

$$\varepsilon_O = \frac{V_O}{\chi_O}, \quad (3.3)$$

其中  $\chi_O$  是氧化物厚度。根据高斯定律，半导体表面的电场为：

$$\varepsilon_S = -\frac{Q_s}{\kappa_S \xi_O}, \quad (3.4)$$

把这三个式子联立就得到氧化物上的电压降为

$$V_O = -\frac{\chi_O Q_s}{\kappa_O \xi_O} = -\frac{Q_s}{C_O}, \quad (3.5)$$

其中  $C_O \equiv -\frac{\kappa_O \xi_O}{\chi_O}$  是氧化层的单位面积电容。

于是栅压将通过下式而与空间电荷区的特征量联系起来

$$V_G = -\frac{Q_s}{C_O} + \phi_s, \quad (3.6)$$

一个 MIS 结构最简单的可以测量的电特性是它的小信号电容。如果  $Q_G$  是在栅极上的单位面积电荷，那么这个电容由下式给出：

$$C \equiv -\frac{dQ_s}{dV_G} = \frac{dQ_G}{dV_G} = -\frac{dQ_s}{-\frac{dQ_s}{C_O} + d\phi_s} \quad (3.7)$$

或

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_S}}, \quad (3.8)$$

其中

$$C_s \equiv -\frac{dQ_s}{d\phi_s} = \frac{\kappa_s \xi_0}{\lambda_d} \quad (3.9)$$

$C_s$  是半导体中表面空间电荷区的单位面积电容。所以 MIS 结构的电容可以用绝缘层和半导体表面空间电荷区的单位面积电容串联得到。

从以上推导可以看出，外加电压的变化引起 MIS 结构的金属表面和半导体空间电荷区电荷的变化，电荷随电压变化即表现为电容特性。MIS 结构的 C-V 特性分为四种情况：

(1) 多子积累区

此时半导体表面积累大量的多数载流子，表面势微小的变化就会引起多数载流子的很大变化，这是空间电荷区电容  $C_s$  相当于一个大电容，它同氧化层电容  $C_o$  串联后，MIS 的电容  $C$  就取决于  $C_o$ ，即  $C \approx C_o$ 。

(2) 平带情况

在外加偏压为零的情况下，半导体的表面势为零，这种情况称为平带情况，测得的 MIS 电容称为平带电容  $C_{FB}$ ：

$$C_{FB} = \sqrt{\frac{q^2 \xi_s \xi_o}{kT} (p_0 + n_0)} \quad (3.10)$$

其中  $q$  为电子电荷， $k$  为玻尔兹曼常数， $T$  为温度， $p_0$  和  $n_0$  分别为平衡时的电子和空穴浓度。

(3) 耗尽情况

半导体表面为耗尽层时，空间电荷主要是电离的杂质，随着偏置电压增大，空间电荷区逐渐变宽，空间电荷区电容亦逐渐变小，所以 MOS 电容随偏置电压增加而继续减小。

(4) 反型情况

当偏置电压很大时，空间电荷区中最靠近半导体表面的一薄层内出现强反型层，此时表面处的少数载流子浓度超过了体内的多数载流子浓度。这些少子电荷屏蔽了表面电场，因而使得空间电荷区的宽度不再随外加电压发生变化，达到了一个极大值  $d_m$ ：

$$d_m = \sqrt{\frac{4\xi_s \xi_o kT}{q^2 N_A} \ln \frac{N}{n_i}} \quad (3.11)$$

其中  $N$  为半导体的掺杂浓度,  $n_i$  为本征载流子浓度。MIS 结构电容是微分电容, 当半导体表面反型时电容的变化同交流信号的频率有关, 可以分成高频和低频两种极端情况来讨论: 对于 P 型半导体, 电子是少数载流子, 表面反型层中电子电荷的增加是靠半导体内部产生后补充过来的, 而它的减少是靠了一部分电子流向体内被复合掉的。产生和复合都需要一定的时间, 如果交流电压的频率很高, 体内少数载流子的产生和复合跟不上交流电压的变化, 那么反型层电子电荷的变化实际上不随交流电压变化, 即对电容没有贡献, 空间电荷区电容主要由空间电荷区的电离受主所决定。在强反型时空间电荷区的宽度达到一个不再变化的极大值  $d_m$ , 所以这时空间电荷区电容就趋向于一个不再变化的最小值  $C_{sm}$

$$C_{sm} = \sqrt{\frac{q^2 \xi_s \xi_o N_A kT}{4kT \ln \frac{N_A}{n_i}}} \quad (3.12)$$

MIS 的电容也趋向于一个最小值  $C_{min}$ , 称为高频最小电容

$$C_{min} = \frac{C_{sm} C_o}{C_{sm} + C_o} \quad (3.13)$$

如果交流电压频率足够低, 少数载流子的产生和复合跟得上交流电压的变化, 那么反型层的少数电荷对空间电荷区电容也有贡献, 这时的电子电荷随表面势的变化非常强烈, 所以引起空间电荷区的低频电容具有很大的值。此时, MIS 器件的电容趋于  $C_o$

### 3.4.2 高低频 C-V 法测量界面态

在实际的 MIS 结构中, 钝化膜与半导体的界面之间存在各种电荷和界面态, 其中界面态是影响器件最终性能, 评价钝化效果效果优劣的一个关键的物理量。如果在半导体和钝化膜之间存在较大的界面态, 会引起较大的表面漏电, 降低器件的量子效率和信噪比。界面态是在绝缘层/半导体界面处或靠近界面的绝缘层中的一些能级。当半导体的表面势发生变化时, 费米能级在界面中的位置亦变化。

界面态能级的电子填充情况发生变化，引起界面态和半导体体内交换电子，并以较长的充放电时间常数达到平衡。界面态的电荷是随表面势变化的，因此界面态的作用可以等效为一电容称为界面态电容  $C_{SS}$

$$C_{SS} = \frac{dQ_{SS}}{d\phi_s} \quad (3.14)$$

其中  $Q_{SS}$  为界面态的面电荷密度。若界面态密度  $N_{SS}$  代表单位面积、单位能量间隔内的界面态数目，则

$$dQ_{SS} = qN_{SS}d\phi_{ss}$$

所以

$$C_{SS} = qN_{SS} \quad (3.15)$$

即界面态电容与界面态密度成正比。由于界面态的充放电有较长的时间常数，如果低频法的直流偏压变化很慢，交流信号频率很低（或准静态法的线性扫描电压的变化速率很慢），使得界面态的充放电能跟上外加电压的变化，那么计入界面态影响后，MIS 电容的低频等效电路如图：

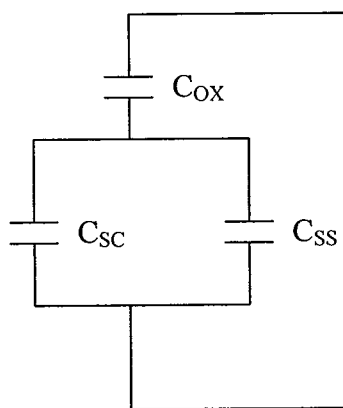


图 3.4 MIS 电容的低频等效电路图

由于界面态电容和空间电荷区电容由于都受表面势的控制，因此两者是并联的，这时测得的 MIS 电容称为低频电容  $C_{LF}$ ：

$$C_{LF} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{SC} + C_{SS}} \quad (3.16)$$

如果测量的交流信号频率很高，则界面态的充放电跟不上外加电压的变化，这时测到的 MIS 电容称为高频电容  $C_{HF}$ ：

$$C_{LF} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (3.17)$$

将上两式联立，可得出界面态电容为：

$$C_{SS} = C_{OX} \left( \frac{1}{\frac{C_{OX}}{C_{LF}} - 1} - \frac{1}{\frac{C_{OX}}{C_{HF}} - 1} \right) \quad (3.18)$$

### 3.5 n-InP MIS 器件的制备与分析

#### 3.5.1 n-InP MIS 器件的制备

所用材料为利用 MOCVD 方法生长得 n 型 (100) InP 晶片, 厚度为 350 μm。由于硫化能够有效的去除 InP 表面的自然氧化层, 降低表面态密度。因此在 MIS 的制备中引入硫化。在对样品硫化之前先进行常规的化学清洗, 依次用三氯甲烷、乙醚、丙酮、乙醇清洗样品, 去离子水清洗后放入 HF:NH<sub>4</sub>F:H<sub>2</sub>O=6:3:10 的 HF 缓冲溶液浸泡 3 分钟以去除表面损伤及氧化层。硫化所用溶液为 S 含量为 8% 的黄色 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液, 硫化步骤: 经过 5 分钟的去离子水冲洗后将样品浸入 60 °C (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液 20 分钟进行硫化, 然后去离子水清洗, 去除表面残留的 S 原子, 氮气吹干。硫化后的样品立即放入 PECVD 腔体沉积 2000 Å 的 SiN<sub>x</sub>。

对沉积好 SiN<sub>x</sub> 的样品光刻, 利用 50 °C 的 HF:NH<sub>4</sub>F:H<sub>2</sub>O=6:3:10 的 HF 缓冲溶液腐蚀出欧姆接触图形, 然后将样品放入离子束蒸发真空腔体淀积 500/3000 Å 的 In/Au 作为欧姆接触电极。淀积好欧姆接触电极后浮胶, 然后光刻栅电极图形, 长栅极 Au。

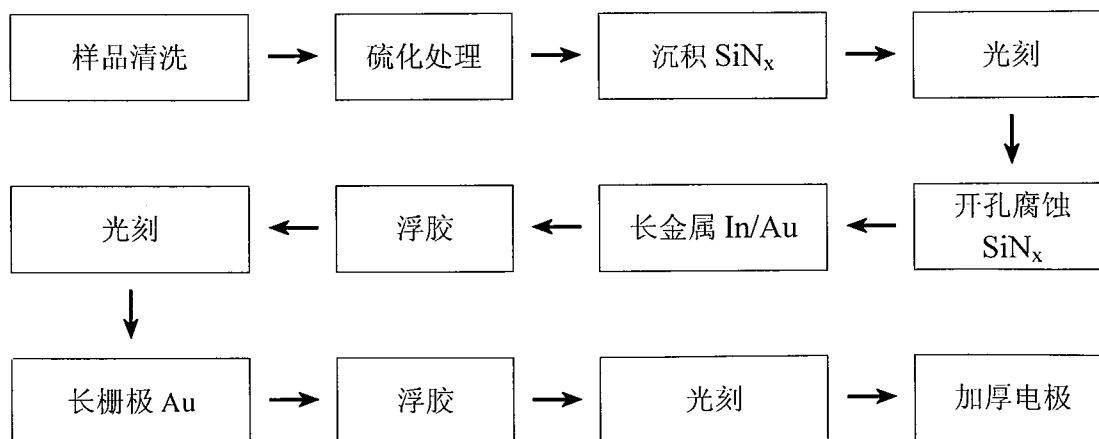


图 3.5 n-InP MIS 结构的工艺流程

### 3.5.2 测试与结果分析

好的介质膜性能是取得好的钝化效果的前提之一，我们先对该MIS 器件进行 I-V 测试以评价SiN<sub>x</sub>介质膜的性能,在-5V到5V范围内对MIS 结构进行扫描得到 I-V曲线，从图中可以看出，利用 PECVD的SiN 制备的MIS结构在零偏压下的暗电流只有 $6.2 \times 10^{-13}$ A，在5V时的漏电流 $1.86 \times 10^{-12}$ A。从对MIS结构的I-V测试来看，SiN介质膜具有很好的绝缘性能,达到了MIS结构对绝缘层绝缘性能的要求。In/Au 作为欧姆接触电极所形成的欧姆接触具有极好的性能，电阻为 $11.3 \Omega$ 。

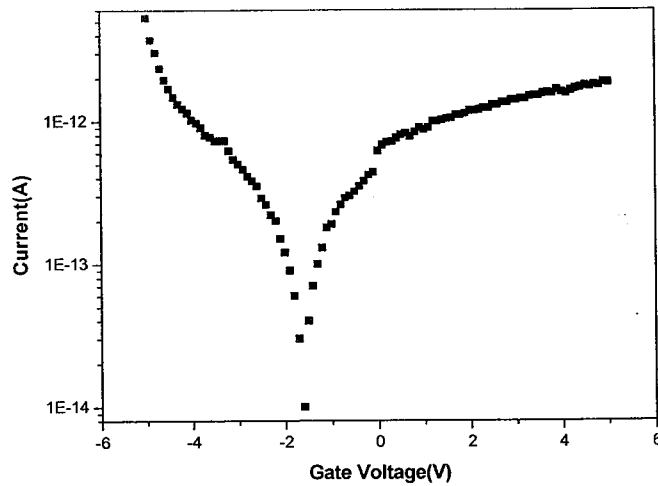


图3.6 MIS结构绝缘层的I-V结果

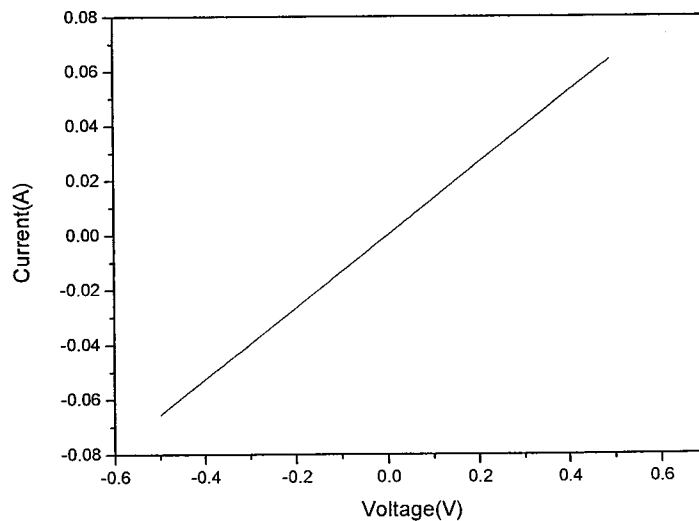


图3.7 MIS结构欧姆接触的I-V结果

在该MIS 结构的 C-V 测试中,我们采用 HP4195A MUL TI-FREQUENCY

LCR METER 测量,准静态测试中扫描速度为 20mV/s。在扫描速度为 200mV/s 下,得到不同频率下的 C-V 曲线。由表面固定电荷决定的表面势垒是影响器件性能的重要因素之一<sup>[12]</sup>, 光伏器件总是需要尽可能低的表面势垒, 即表面固定电荷。根据公式<sup>[13]</sup>

$$N_f = (V_{FB} - W_{ms}) \cdot C_i / q \quad (3.19)$$

其中  $W_{ms}$  为 InP 的功函数与接触金属 Au 的功函数之差,  $V_{FB}$  为平带电压, 约为 0.9v,  $C_i$  为绝缘层的高频电容。取金属 Au 的功函数为 4.8ev, 可得表面固定电荷密度为  $2.05 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ , 这个结果对于 InP 系列 III-V 族材料来说是较小的, 表明利用 PECVD 方法生长的 SiN<sub>x</sub> 对于减小 InP 系列红外传感器的表面势垒上是完全能够满足要求的。在耗尽区内  $1/C^2 - V_g$  有很好的线性度  $d(1/C^2)/dv \approx 1 \times 10^{20}$ , 表明该频率下测得的已呈高频特性, 由  $d(1/C^2)/dv = 2/(A^2 q N_d \epsilon_s)$ <sup>[11]</sup> 可得  $N_d \approx 3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 与实际浓度很接近。1MHz 下 SiN<sub>x</sub> 的相对介电常数取 8.4, 可算出 1MHz 下 2000 埃的 SiN<sub>x</sub> 电容为 30pF, 与实验结果基本一致。

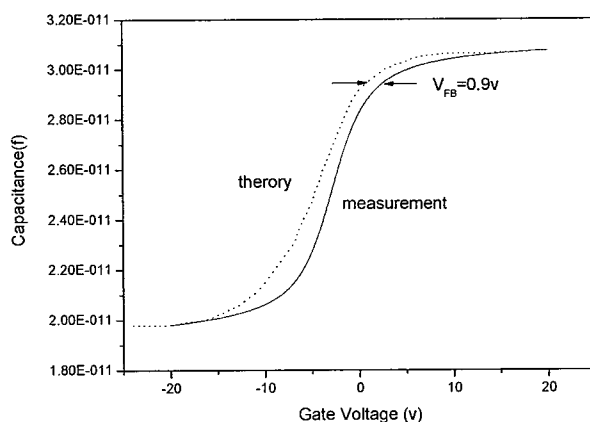


图 3.8 PECVD 法制备 MIS 结构的高频下的 C-V 结果与理论的计算值

由高频下的双扫描结果可以看出, C-V 特性存在滞后效应。这是由 SiN<sub>x</sub> 与 InP 界面附近的慢界面陷阱引起的。当从正偏压向左(负电压方向)扫描时, 慢界面陷阱中的正电荷还很少, 所以沿 a 曲线下降, 随着偏压向负电压方向移动, 则半导体的表面电势愈负, 能带向上弯曲的利害; 费米能级相对于陷阱能级(界面附近的)向下移动, 则慢界面态中的正电荷密度就会增大。当扫描电

压又向正电压（向右）移动时，陷阱能级中的正电荷来不及减少，仍对应于正电荷较多的情况，故 C-V 特性比原来向左偏移，即按 b 曲线扫回，所以形成了滞后现象。

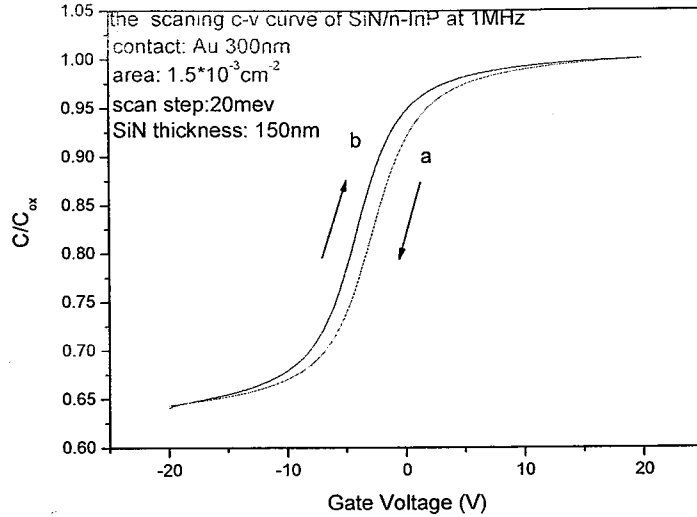


图3.9 PECVD方法制备的MIS结构在高频下的双扫描C-V结果

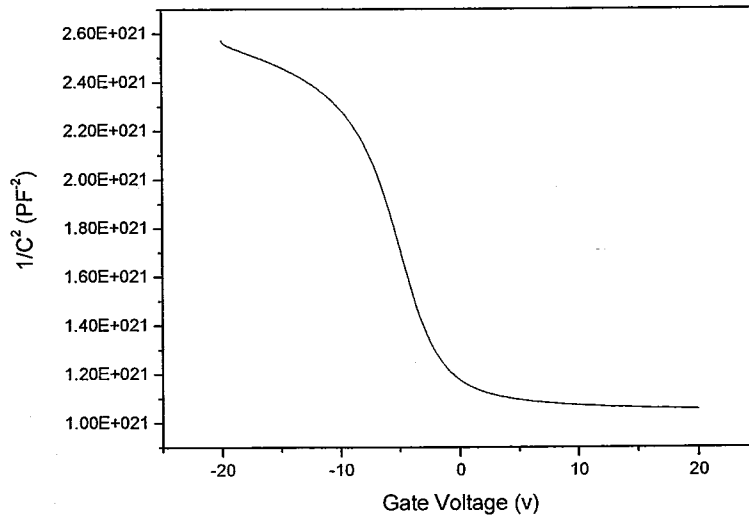


图 3.10 1MHz 和 3MHz 下  $1/C^2$  随栅压的变化曲线

为了进一步的计算态密度及态密度，利用高低频法<sup>[14]</sup>来计算表面态密度在禁带中的分布。图 3.11 是 6KHz 和 1MHZ 的频率下的双扫描的 C-V 测试结果。高低频法通过公式 3.20 计算出态密度的分布，式中的  $C_{hf}$ ,  $C_{lf}$  分别为在高频和低频时的电容：

$$N_{ss} = \frac{1}{qS} \left( \frac{C_{LF}}{1 - C_{LF}/C_i} - \frac{C_{HF}}{1 - C_{HF}/C_i} \right) \quad (3.20)$$

根据以上公式最小表面态密度为  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  左右, 优于所报导的硫化结果<sup>[2]</sup>。

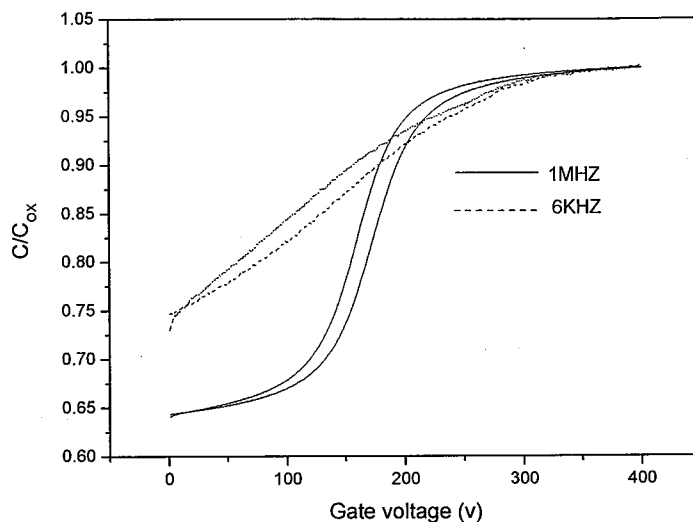


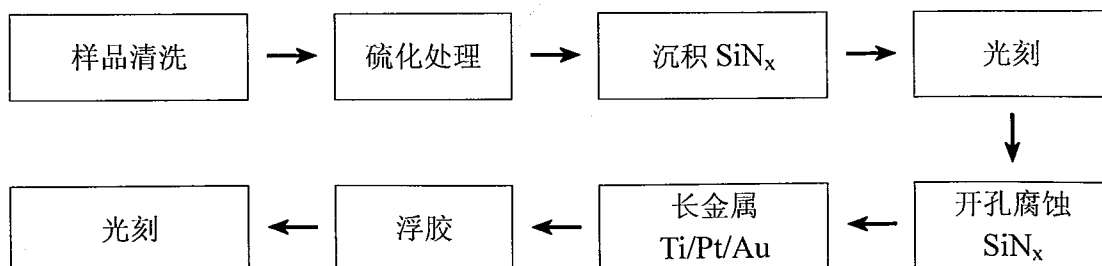
图3.11 用PECVD方法制备n-InP MIS结构在6KHZ和1MHZ的频率下的双扫描的C-V测试结果

### 3.6 InGaAs MIS 结构制备与分析

#### 3.6.1 InGaAs MIS 器件的制备

实验所用的材料是用 MOCVD 方法生长的 InGaAs 外延材料, 衬底为 n-InP 厚度为  $580 \mu\text{m}$ 。InGaAs 外延层为非故意掺杂, 载流子浓度约为  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 厚度为  $2 \mu\text{m}$ 。对 InGaAs 同样引入硫化处理, 以去除表面的自然氧化层, 减小表面态密度, 处理过程与制备 n-InP MIS 相同。硫化后的样品立即放入 PECVD 腔体沉积  $2000 \text{\AA}$  的 SiN<sub>x</sub>。

对沉积好 SiN<sub>x</sub> 的样品光刻, 利用  $50^\circ\text{C}$  的 HF : NH<sub>4</sub>F : H<sub>2</sub>O = 6 : 3 : 10 的 HF 缓冲溶液腐蚀出欧姆接触图形, 然后将样品放入电子束蒸发真空腔体淀积 200/300/3000 的 Ti/Pt/Au 作为欧姆接触电极。淀积好欧姆接触电极后浮胶, 然后光刻栅电极图形, 长栅极 Au。



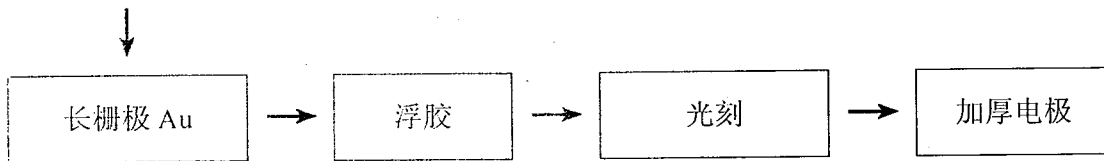


图 3.12 InGaAs MIS 结构的工艺流程

### 3.6.2 测试与结果分析

首先对 MIS 结构的 I-V 特性进行了测量。图 3.13 是 Ti/Pt/Au 与 InGaAs 的欧姆接触特性图形，由图中可以看出 Ti/Pt/Au 与 InGaAs 有良好的欧姆接触特性，平均的电阻为  $4\Omega$ 。好的介质膜性能是取得好的钝化效果的前提之一，对该 MIS 器件进行 I-V 测试以评价  $\text{SiN}_x$  介质膜的性能，在 -5V 到 5V 范围内对 MIS 结构进行扫描得到 I-V 曲线，从图 3.13 可以看出，利用 PECVD 的  $\text{SiN}_x$  制备的 MIS 结构在零偏压下的暗电流为  $4.41 \times 10^{-12} \text{A}$ ，在 5V 时的漏电流  $2.63 \times 10^{-11} \text{A}$ 。

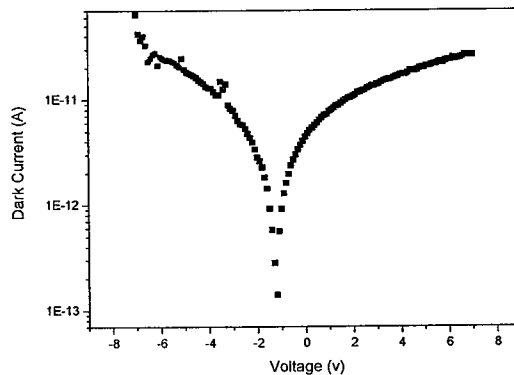


图 3.14 MIS 结构绝缘层的 I-V 结果

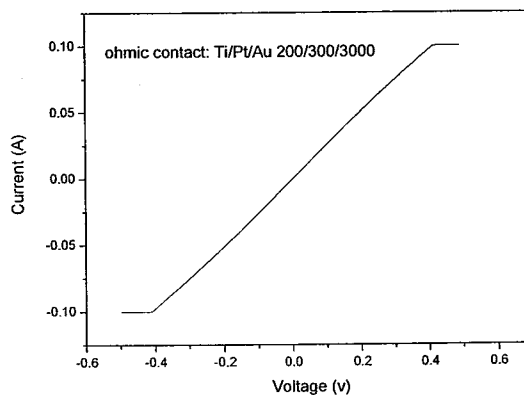


图3.15 MIS结构欧姆接触的I-V结果

下面对 MIS 结构进行 C-V 测试, 同样采用 HP4195 Mutiple-frequency LCR Meter, 准静态测试中的扫描速度为 0.1mV/s, 在其他测试频率下扫描速率均为 0.2 mV/s。图 3.8 是 6KHz 和 1MHZ 的频率下的双扫描的 C-V 测试结果。由图中高频下的双扫描结果可以看出, C-V 特性存在滞后效应, 说明 SiN<sub>x</sub> 与 InGaAs 界面附近存在慢界面陷阱。平带电压约为 0.8v, 所以相应的固定电荷密度为  $1.82 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 。利用图中的高低频扫描曲线计算得出 SiN/InGaAs 界面态的最小密度为  $8.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{ev}^{-1}$ 。

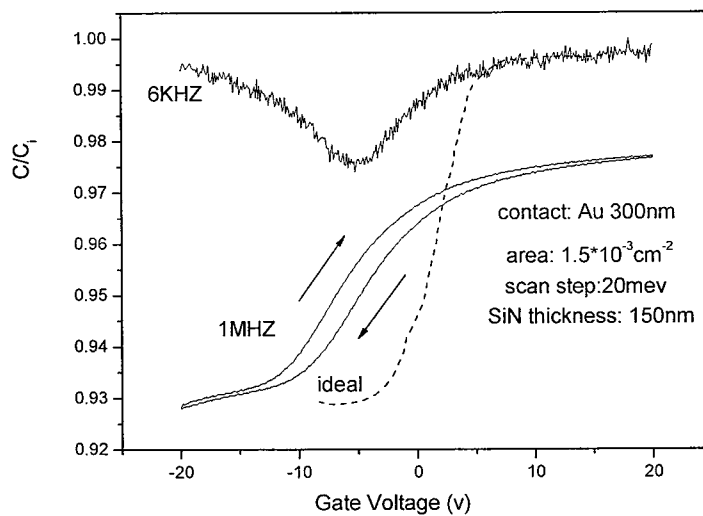


图3.16 用PECVD方法制备InGaAs MIS结构在6KHz和1MHZ的频率下的双扫描的C-V测试结果

### 3.7 小结

首先通过 PECVD 方法在宝石片上生长出 SiN<sub>x</sub> 薄膜, 分别利用透射光谱、XRD、AFM 等测试手段, 测试了 SiN<sub>x</sub> 薄膜对红外光的透射特性、退火前后晶格及表面形貌的变化。结果表明, PECVD 方法生长出 SiN<sub>x</sub> 的薄膜具有较好的红外透过性能, 结构致密且表面比较平整。

为了表征 SiN<sub>x</sub> 作为钝化膜的钝化效果, 制备了 SiN<sub>x</sub>/n-InP 及 SiN<sub>x</sub>/n-InGaAs MIS 结构以表征其钝化效果。并通过 MIS 器件的 I-V, C-V 特性对钝化的效果进行评价。结果表明, SiN<sub>x</sub> 具有优良的绝缘性能; SiN<sub>x</sub>/InP 的界面固定电荷密度为  $2.05 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ , SiN<sub>x</sub>/InGaAs 的为  $1.82 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ; SiN<sub>x</sub>/n-InP 最小界面态密度为  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{ev}^{-1}$  左右, SiN<sub>x</sub>/n-InGaAs 最小界面态密度为  $8.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{ev}^{-1}$  左

右。

## 参考文献

- (1) HUANG Rong-Ting, Renner D. Improvement in dark current characteristics and long-term stability of mesa InGaAs/InP p-i-n photodiodes with two-step SiN<sub>x</sub> surface passivation [J]. IEEE Photonics Technology letters, 1991, 3: 934-936.
- (2) 管绍茂, 王迅, 半导体表面钝化技术及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981
- (3) Sarita T, Satake T, Adachi H, et al . Mass spectrometric and kinetic study of low pressure chemical vapor deposition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films from SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 3505-3011.
- (4) Zambom L S, Mansano R D. Furlan R, et al . LPCVD deposition of silicon nitride assisted by high density plasmas[J]. Thin Solid Films, 1999, 343-344: 299-301.
- (5) Han S S, Jun B H, No K. Preparation of SiN<sub>x</sub> thin films with low hydrogen content by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 652-658.
- (6) 葛其明, 刘学建, 黄智勇, 黄莉萍, LPCVD 氮化硅薄膜的化学组成[J], 材料科学与工程学报, 2006, 24(2): 192-195
- (7) 陈大鹏, 叶甜春, 谢常青, 李兵, 等, LPCVD 制备纳米硅镶嵌结构氮化硅膜及其内应力[J], 半导体学报, 2001, 22(12): 1529-1533
- (8) 张书明, 赛小峰, 侯洵, 抗反射膜 SiN 得热退火特性[J], 光子学报, 1995, 24(5): 468-471
- (9) 龚灿锋, 席珍强, 王晓泉, 杨德仁, 阙端麟, 热处理对氮化硅薄膜光学和电学性能的影响[J], 太阳能学报, 2006, 27(3): 300-303 重要!!!
- (10) 岳瑞峰, 王燕, 廖显伯, 王永谦, 刁宏伟, 孔光临, 非晶氮化硅薄膜退火前后微结构的 XPS 研究[J], 真空科学与技术, 2000, 20(6): 425-429
- (11) Ghader Eftekhari. Electrical properties of sulfur passivated III-V compound devices. Jpn.J.Appl.Phys, 1996, Vol.35:564
- (12) Koushi Ando, Akio Yamamoto, Masafumi Yamaguchi. Surface Band Bending Effects on Photoluminescence Intensity in n-InP Schottky and MIS Diodes. Jpn.J.Appl.Phys, 1981, 20:1107
- (13) M.Chellali, S.Tizi, Z.Benamara. Study and improvement of interfacial properties in a MIS structure based on p-type InP. Vacuum, 2003, 72:123

(14) M.KUHN. A Quasi-Static Technique for MOS CV and Surface State Measurements.  
Solid-State Electronics,1970.Vol(13):873.

## 第四章 硫化及 SiN<sub>x</sub> 对 InGaAs/InP 台面探测器的钝化

### 4.1 引言

由于 In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As 截止波长为 1.7 $\mu$ m, 而且其晶格常数和 InP 完全匹配。因此 In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP PIN 光电器件广泛地应用于光纤通讯及红外探测领域。对台面结构的 InGaAs 光电器件而言, 由于 P-N 结是暴露在外面的, 要达到较低的暗电流及长期的稳定性, 钝化工艺是关键的, 钝化效果的好坏, 会影响探测器的暗电流、探测率和长期稳定性。InGaAs 属于 III-V 化合物, 表面钝化问题是 III-V 族半导体工艺的难题之一, 高的表面态密度和表面复合速率一直制约着 III-V 族半导体的发展, 是一个迫切需要解决的问题; 与 Si 工艺不同的是, III-V 族半导体的各组成元素的氧化物化学稳定性差, 且与半导体界面态密度很大, 这都使得用其自身氧化层作为钝化层性能差<sup>[1]</sup>。钝化的目的主要是保护表面不被外界污染和损伤, 同时减少表面态密度、表面复合速率和侧面漏电流。对于探测器的钝化工艺而言, 基本方法是表面处理后覆盖绝缘钝化膜。文献中已报道的平面结构钝化介质膜和抗反射层多为 SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si/SiO<sub>2</sub>、CdS/SiO<sub>2</sub> 等, 台面结构钝化膜多为聚酰亚胺<sup>[2]</sup>、SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub> 等<sup>[3]</sup>。由于 SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub> 薄膜与 InP 和 InGaAs 晶格不匹配, 在环境温度发生变化时, 容易产生应力, 且由于生长条件等因素, 往往台面表面生长层较厚, 侧面生长层较薄, 另外由于腐蚀时, 侧表面不光滑, 所以侧面生长的钝化膜效果较差, 不能有效的减小暗电流, 也不能保证器件的长时间的稳定性; 聚酰亚胺有耐腐蚀、抗辐照、耐高温、黏附性好等优点<sup>[4]</sup>, 但钝化效果及抗反射效果差, 这种器件可用于光纤通讯中, 但相对于探测率和响应率要求较高的空间遥感探测器还相差甚远。

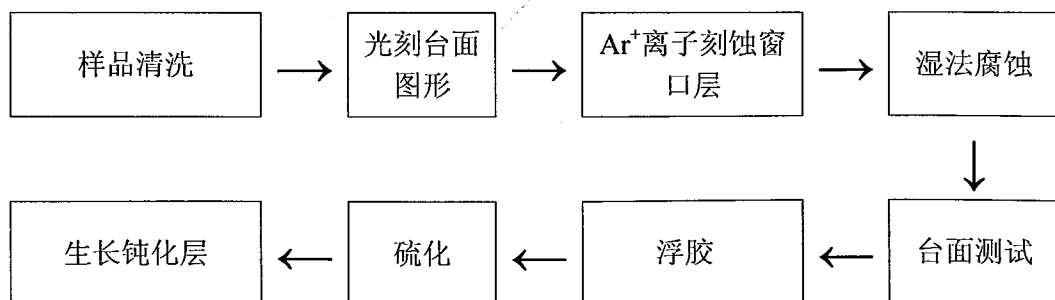
本文在第二章详细的介绍了(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 对 InGaAs 表面硫化处理, 硫化能够显著的降低表面复合, 提高表面的电学质量。同时, 在第三章分析了 SiN<sub>x</sub> 作为钝化膜与 InP 及 InGaAs 的界面电学性质, SiN<sub>x</sub>/InP、SiN<sub>x</sub>/InGaAs 界面具有较好的电学性质, 有较低的界面态密度, 同时 SiN<sub>x</sub> 薄膜本身具有较好的机械性能和对杂质离子的掩蔽能力, 对短波红外具有较好的透射性能。因此, 本章将硫化和 SiN<sub>x</sub> 作为钝化膜结合起来对 8 元 InGaAs 台面探测器进行钝化, 在台面形成后, 利用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 对其进行湿法硫化, 然后覆盖 SiN<sub>x</sub> 钝化层, 这样能够较好的降低表

面复合速度，提高量子效率和探测率。因为钝化主要取决于第一层钝化膜，第二层主要起到加固作用。为了对使台面更好的得到保护，引入聚酰亚胺作为第二层钝化膜的双层钝化方式。对比研究了单层聚酰亚胺、硫化+单层聚酰亚胺、硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化、硫化+SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化四种钝化方式对 8 元 InGaAs 器件最终性能的钝化效果。对不同钝化方式的器件进行 I-V、响应信号及噪声测试，用零偏压电阻、暗电流和探测率来表征钝化效果。

## 4.2 实验

实验所用的材料是用 MBE 方法生长的外延材料 p-InP/InGaAs/n-InP。在 2 英寸 InP 半绝缘衬底上依次生长厚度为 1 $\mu$ m 掺 Si 的 n-InP 缓冲层， $n\approx 2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ；厚度为 2.5 $\mu$ m 并且与 InP 晶格匹配掺 Si 的 In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As 吸收层， $n\approx 4\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ；厚度为 0.5 $\mu$ m 掺 Be(MBE)或掺 Zn(MOCVD)的 p-InP 窗口层， $p\approx 2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

用手术刀沿解理面解理外延片，依次用三氯甲烷、乙醚、丙酮、乙醇清洗样品，每次大于 2min，去除表面的有机残留和微颗粒，然后用氮气吹干。对清洗后的样品光刻台面图形，光刻后将样品放入氩离子刻蚀腔体进行刻蚀，刻蚀掉 InP 窗口层后再将样品放入酒石酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 溶液腐蚀 InGaAs 层至 n 型 InP 层。这种刻蚀台面的方法结合了材料的性质，同时考虑到干法刻蚀以及湿法腐蚀各自的优缺点，既能提高光敏面的图形保真度，又减小了 InGaAs 吸收层侧面损伤，制作出的台面形状完好，钻蚀很小。台面成型后用丙酮去光刻胶，乙醇清洗后高纯氮气吹干，利用台阶仪测试刻蚀出台面的深度为 3 $\mu$ m。对样品进行硫化处理，所需的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液是常规的含 S 量为 8%的黄色硫化物，将样品放入 60 $^{\circ}$ C 恒温的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液 30 分钟，然后用去离子水严格清洗样品，氮气吹干后生长钝化层。光刻出 pn 电极孔，电子束蒸发生长 Ti/Pt/Au (200/300/1500 $\text{\AA}$ )作为欧姆接触电极，最后溅射加厚电极 Au5000 $\text{\AA}$  以便于最后的焊接。



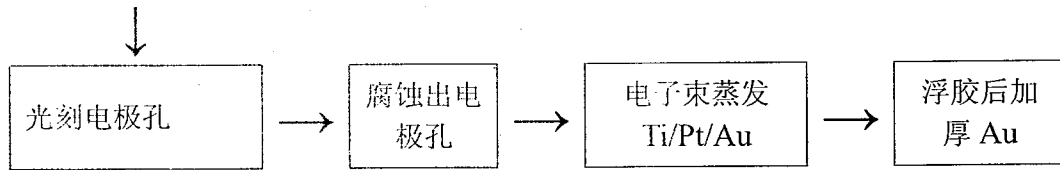


图 4.1 台面探测器制作的工艺流程

通过四种不同的钝化方式制作 InGaAs 台面短波探测器，图 4.1 展示了不同的台面钝化结构示意图。台面制作完后：(1) 单层聚酰亚胺：以 5000 转/min 的转速旋涂聚酰亚胺，125°C 预固化 30min，正胶光刻开电极孔，300°C 固化 1 小时；(2) 硫化+聚酰亚胺：在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中 60°C 硫化 30min，然后聚酰亚胺钝化；(3) 硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化：硫化后，利用热蒸发方法生长 1500Å ZnS 作为第一钝化层，然后覆盖聚酰亚胺作为第二层钝化膜；(4) 硫化+  $\text{SiN}_x$ /聚酰亚胺双层钝化：利用 PECVD 方法生长 2200Å  $\text{SiN}_x$  钝化层，然后覆盖聚酰亚胺作为第二层钝化膜。对器件的 I-V、响应信号及噪声测试来表征暗电流和探测率。

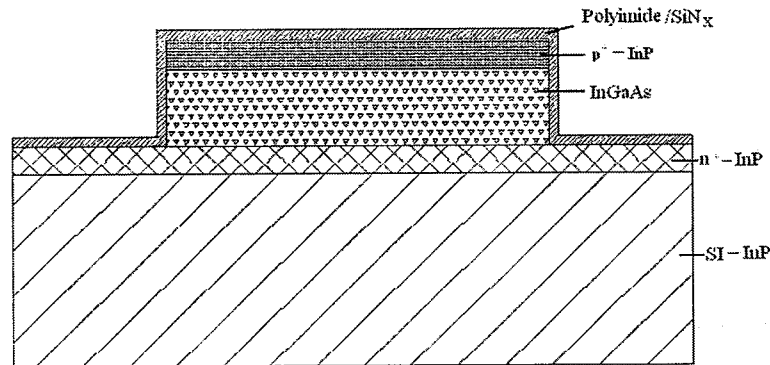


图 4.1 InGaAs 台面探测器钝化结构

## 4.3 结果和讨论

### 4.3.1 钝化层基本性质

$\text{SiN}_x$  和 ZnS 钝化膜使用较为普遍。  $\text{SiN}_x$  在短波红外透射率高，具有优良的光电性能、钝化性能、机械性能和对杂质离子的掩蔽能力，作为一种高效器件表面的钝化层已被广泛应用在半导体工艺中。一般利用 PECVD 方法在衬底上生长

SiN<sub>x</sub> 钝化膜。等离子增强化学气相沉积(简称 PECVD)具有沉积温度低 (< 400 °C)、沉积膜针孔密度小、均匀性好、台阶覆盖性好等优点,可在较低温度(100°C)下生长出致密的薄膜,并且容易腐蚀,常用作平面结 InGaAs 的钝化层和抗反射层。ZnS 作为钝化层已经成为 HgCdTe 探测器常规钝化工艺<sup>[9]</sup>,在短波红外吸收较小,采用热蒸发法容易生长,且薄膜致密度高(如图 4.2)。

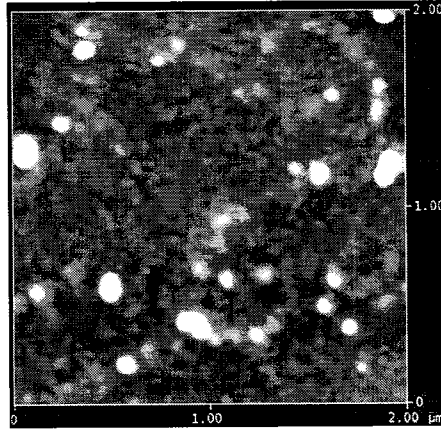


图 4.2 热蒸发 ZnS 薄膜 AFM 照片

聚酰亚胺的优点在于耐腐蚀、抗辐照、耐高温、黏附性好等,预固化后聚酰亚胺可以溶于显影液,便于开电极孔。对于台面结构探测器来说,由于聚酰亚胺可以像光刻胶一样旋涂,在台面的侧面堆积较多,能够更好的对侧面进行钝化和保护,这是其他方法生长的无机钝化膜所不能比的。文献中已报道的聚酰亚胺钝化方式主要保护侧面,光敏面上表面未覆盖,我们想通过表面覆盖来钝化或起到保护作用,所以首先研究了聚酰亚胺的短波红吸收谱。在双面抛光的蓝宝石片上旋涂聚酰亚胺膜,首先 125°C 预固化 1 小时,然后 300°C 固化 1 小时,以相同的蓝宝石片作为背景扣除,测试的吸收谱如图 4.3。预固化后,聚酰亚胺膜有 10% 左右的吸收,但固化后,几乎没有吸收,可以用作表面钝化膜。

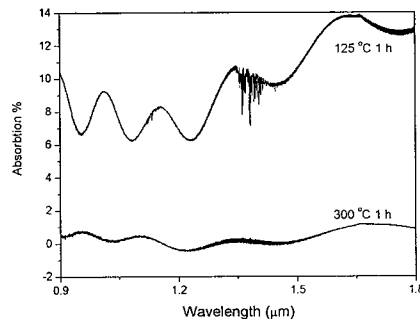


图 4.3 蓝宝石片上聚酰亚胺膜预固化和固化后吸收谱

## 4.3.2 零偏压电阻及暗电流

受热噪声限制的光伏型探测器的探测率可表示为<sup>[16]</sup>:

$$D_{\lambda}^* = \frac{q\eta\lambda}{hc} \sqrt{\frac{R_0 A}{4kT}} \quad (4.1)$$

式中  $D_{\lambda}^*$  为在波长( $\lambda$ )处探测率;  $q$  为电子电量;  $\eta$  为量子效率;  $h$  为 Planck 常数;  $c$  为光速;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为结的温度;  $A$  为光敏面面积,  $R_0$  为零偏压电阻。一般来讲  $R_0 A$  值越大, 探测率越高, 如果光敏面面积是相同的, 理论上讲,  $R_0$  值越高, 钝化效果越好, 探测器的探测率越高。另外, 反偏压暗电流也可以反映光伏探测器二极管性能, 反偏压暗电流越小, 探测器稳定性越好, 证明表面和侧面的漏电流越小, 钝化效果越好<sup>[17]</sup>。

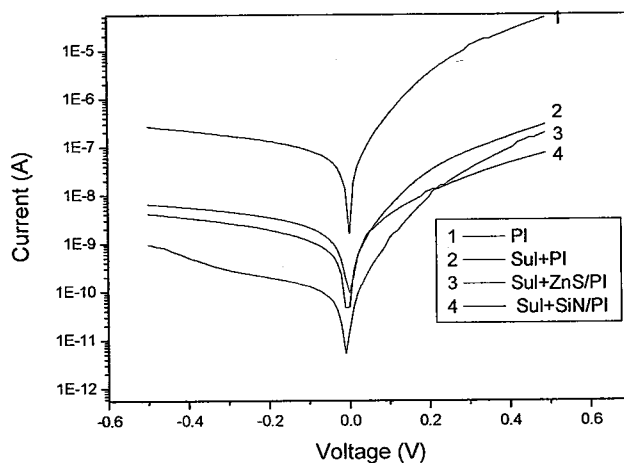


图 4.8 不同钝化 InGaAs 探测器典型 I-V 曲线

将制备好的四组器件封装在杜瓦中。用 Keithley236 电流-电压测试仪测试器件的 I-V 特性, 电压测试范围为 -0.5V~0.5V, 测试温度为 278K(5°C), 因为目前用于空间遥感用的 InGaAs 探测器, 一般工作在该温度, 测试的典型 I-V 曲线如图 4.8 所示。图 4.9 列出了四种不同钝化方式 InGaAs 探测器零偏压电阻, 具体数据列于表 4.1。从图中可以看出, 聚酰亚胺单层钝化探测器  $R_0$  值最小, 平均值为  $2.96 \times 10^6 \Omega$ ; 硫化+聚酰亚胺钝化后,  $R_0$  值增大, 平均值为  $2.43 \times 10^7 \Omega$ ; 硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化探测器  $R_0$  值平均值为  $4.87 \times 10^7 \Omega$ ; 硫化后 SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化的平均值为  $8.24 \times 10^8 \Omega$ 。

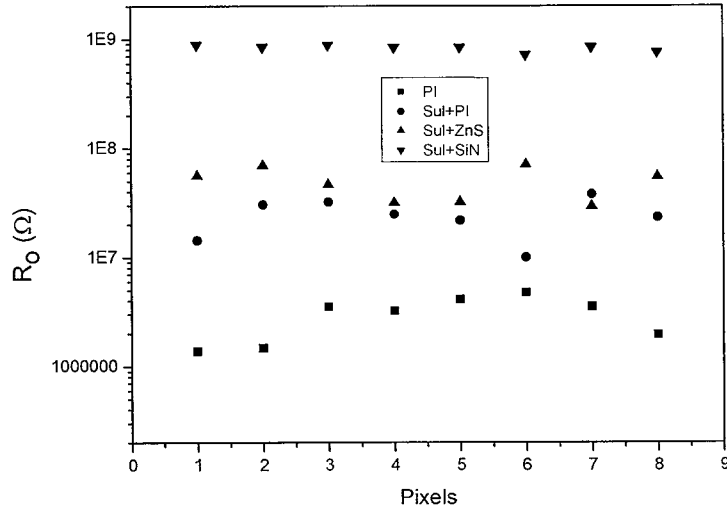


图 4.9 不同钝化 InGaAs 探测器零偏压电阻

样品号	PI	Sul.+PI	Sul.+ZnS/PI	SiN <sub>x</sub> +PI
1	1.37E6	1.43E7	5.60E7	8.89E8
2	1.47E6	3.05E7	6.94E7	8.44E8
3	3.50E6	3.21E7	4.64E7	8.78E8
4	3.20E6	2.48E7	3.15E7	8.38E8
5	4.08E6	2.18E7	3.19E7	8.36E8
6	4.71E6	1.00E7	7.10E7	7.13E8
7	3.49E6	3.77E7	2.91E7	8.41E8
8	1.93E6	2.32E7	5.47E7	7.56E8

表 4.1 不同钝化 InGaAs 探测器零偏压电阻 (单位: Ω)

图 4.10 是不同钝化方式的 InGaAs 探测器在 -0.5V 的暗电流, 具体数据列于表 4.2。与  $R_0$  正好相反, 反偏压暗电流从大到小的顺序依次是: 聚酰亚胺单层钝化, 平均值为  $1.75\text{nA}$ ; 硫化+聚酰亚胺钝化, 平均值为  $4.71 \times 10^{-10}\text{A}$ ; 硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化, 平均值为  $5.5 \times 10^{-11}\text{A}$ 。SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化, 平均值为  $1.14 \times 10^{-11}\text{A}$ ;

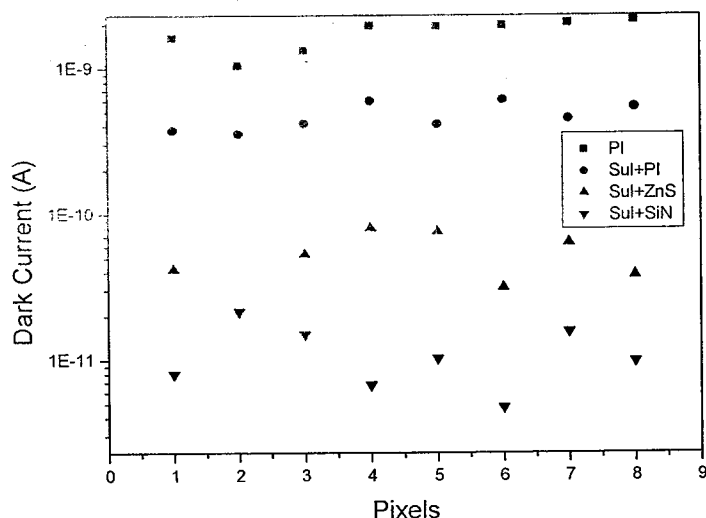


图 4.10 不同钝化 InGaAs 探测器在-0.5V 的暗电流

器件在制备过程中会与空气发生接触，由于制作器件的材料 InGaAs/InP 同属于 III-V 族元素，表面易形成自然氧化层，主要成分是  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ，且  $\text{In}_2\text{O}_3$  具有导电性。自然氧化层会作为表面复合中心，使表面具有较高的复合速度，会使器件的表面漏电较大。硫化可以去掉 InP 和 InGaAs 表面氧化层，即表面的 In-O 键转变成 In-S 键，还有 Ga-S-Ga, Ga-S-In 等键合物，所以硫化可以减小侧面漏电流，减小表面态。因此硫化后覆盖聚酰亚胺的样品的暗电流为  $4.71 \times 10^{-10} \text{A}$  较之未经硫化的暗电流  $1.75 \text{nA}$  降低了一个数量级。并且硫化使台面结构的表面和侧面产生 S 键，可以更好的与 ZnS 结合，减小表面复合和接触面间应力，所以硫化后，再生长 ZnS，钝化效果更好，暗电流较之硫化后覆盖聚酰亚胺的样品降低了一个数量级达到  $5.5 \times 10^{-11} \text{A}$ 。PECVD 生长  $\text{SiN}_x$  一个较好的优点是能够很好的覆盖台面，而且  $\text{SiN}_x$  能够阻止  $\text{Na}^+$  的侵入，所以  $\text{SiN}_x$  钝化的器件暗电流可以降到  $1.14 \times 10^{-11} \text{A}$ 。

样品号	PI	Sul.+PI	Sul.+ZnS/PI	Sul.+SiN <sub>x</sub> /PI
1	1.62E-9	3.78E-10	4.2E-11	8.03 E-12
2	1.04E-9	3.56E-10	3.15E-11	2.16 E-11
3	1.32 E-9	4.2E-10	5.36E-11	1.50 E-11
4	1.95 E-9	5.99E-10	8.05E-11	6.77 E-12
5	1.93 E-9	4.14E-10	7.59E-11	1.02 E-11
6	1.96 E-9	6.1E-10	3.14E-11	4.73 E-12
7	2.04 E-9	4.51E-10	6.37E-11	1.56 E-11
8	2.13 E-9	5.41E-10	3.79E-11	9.77 E-12

表 4.2 不同钝化 InGaAs 探测器在-0.5V 的暗电流 (单位: A)

### 4.3.3 信噪比和探测率

$R_0$  不能决定器件的最后性能，器件的最终性能会受到诸多因素的影响，所以不能单纯的以  $R_0$  评价钝化效果。响应率  $R$  是描述器件特性的重要物理量，器件的最终性能是对外界信号的响应，因此要对器件信号进行测试。但是单用响应还不能完全描述一个器件的性能，还要看器件的噪声大小。如果一个器件接受很小的信号功率  $P_{N\lambda}$ ，产生的信号电压  $V_s$  就能与单位频率带宽内的噪声电压相等，则此器件就很灵敏。 $P_{N\lambda}$  是所谓的噪声等效功率。显然  $P_{N\lambda}$  越小，器件越灵敏，探测率越高，探测率定义为噪声等效功率的倒数。通过测量器件的信号和噪声，利用公式 4.2 得出器件的探测率。峰值波长探测率  $D_{\lambda_p}^*$  由以下公式得出：

$$D_{\lambda_p}^* = gD_{bb}^* = \frac{2\sqrt{2}g\pi L^2 V_s \sqrt{\Delta f}}{V_n \sigma \varepsilon (T_B^4 - T_0^4) A_B \sqrt{A}} \quad (4.2)$$

式中  $D_{bb}^*$  为黑体探测率， $2\sqrt{2}$  为调制因子， $L$  为黑体和探测器距离， $\Delta f$  为频率带宽， $\sigma$  为斯忒藩常数， $\varepsilon$  为黑体比辐射率， $T_B$  为黑体温度， $T_0$  为调制盘温度， $A_B$  为黑体出射孔面积， $A$  为光敏面面积。

利用黑体测试系统分别测量了 ZnS 钝化和 SiN<sub>x</sub> 钝化两组器件的信号和噪声，结果如表 4.3 所示。

样品号	信号 (A)		噪声 (A)	
	ZnS 钝化	SiN <sub>x</sub> 钝化	ZnS 钝化	SiN 钝化
1	8.7E-10	9.5E-10	2.8E-13	2.2E-13
2	8.2E-10	9.7E-10	2.7E-13	2.1E-13
3	9.1E-10	1.02E-10	2.8E-13	2.3E-13
4	8.5E-10	9.4E-10	2.9E-13	2.2E-13
5	8.6E-10	1.02E-10	2.8E-13	2.4E-13
6	7.5E-10	9.9E-10	2.6E-13	2.3E-13
7	6.4E-10	9.4E-10	2.7E-13	2.2E-13
8	9E-10	9.4E-10	2.8E-13	2E-13

表 4.3 不同钝化 InGaAs 探测器的信号和噪声

图 4.3 是两组器件的响应率，从中可以看出 SiN<sub>x</sub> 钝化器件的信号响应高于 ZnS 钝化的器件，而且信号响应的均匀性较好。SiN<sub>x</sub> 钝化器件的平均响应率为 0.058，ZnS 钝化的器件平均响应率为 0.049。但是单从信号的响应上还不能完全评判器件性能的优劣，还要看噪声的大小。图 4.4 是两组器件的信噪比，SiN<sub>x</sub> 钝化器件的信噪比明显高于 ZnS 钝化的器件。

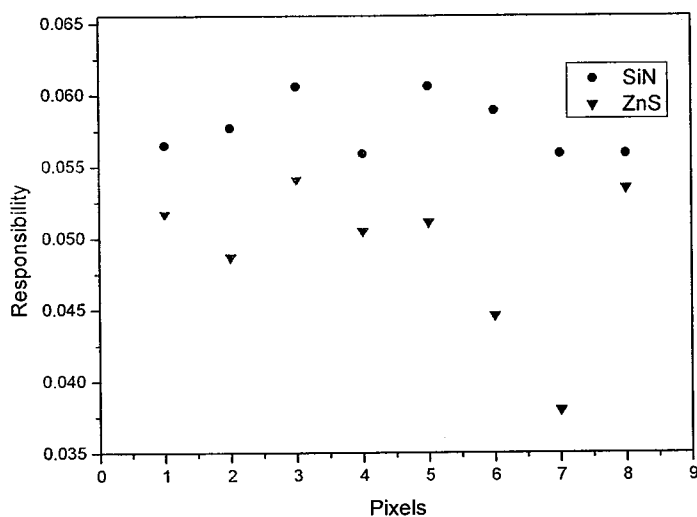


图 4.3 不同钝化 InGaAs 探测器响应率

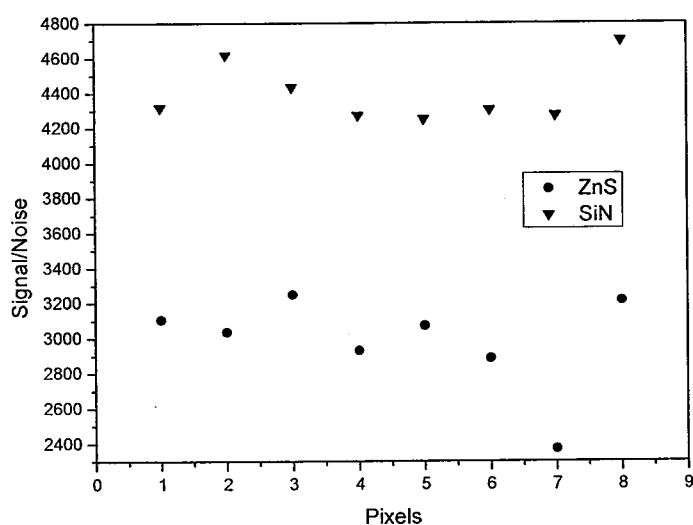


图 4.4 不同钝化 InGaAs 探测器的信噪比

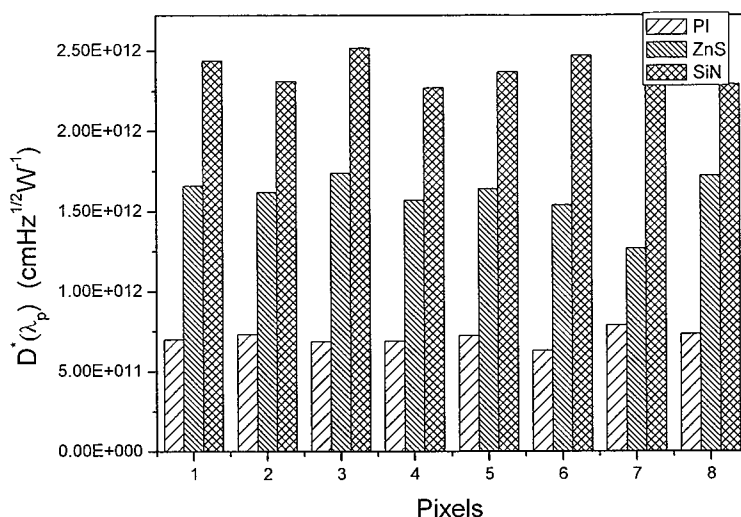


图 4.11 不同钝化 InGaAs 探测器峰值探测率

样品号	Sul+ PI	Sul.+ZnS/PI	Sul.+SiN <sub>x</sub> /PI
1	6.99E11	1.66E+12	2.44E12
2	7.32E11	1.62E+12	2.31E12
3	6.88E11	1.74E+12	2.52E12
4	6.89E11	1.57E+12	2.27E12
5	7.24E11	1.64E+12	2.37E12
6	6.32E11	1.54E+12	2.47E12
7	7.88E11	1.27E+12	2.29E12
8	7.32E11	1.72E+12	2.29E12

表 4.4 不同钝化 InGaAs 探测器峰值探测率 (单位: cmHz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup>)

根据测得器件的信号和噪声，利用公式 4.2 得出器件的黑体探测率，乘上对应的 g 因子即为峰值探测率。g 因子为峰值探测率和波段探测率的比值，可以通过测试响应光谱，计算得出。测试条件： $T_B=900K$ ， $T_0=291K$ ，出射孔直径为 8mm， $L=35cm$ ， $\Delta f=100Hz$ ，测试器件温度为 278K， $\sigma = 5.67 \times 10^{-12}WK^4/cm^2$ ， $\varepsilon = 0.99$ ， $A=100 \times 100\mu m^2$ 。根据公式 4.2 计算结果如图 4.11，具体数据列于表 4.3。峰值探测率由高到低分别为：SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化，平均值为  $2.37 \times 10^{12}cmHz^{1/2}W^{-1}$ ；硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化，平均值为  $1.59 \times 10^{12}cmHz^{1/2}W^{-1}$ ；硫化+聚酰亚胺钝化，平均值为  $7.10 \times 10^{11}cmHz^{1/2}W^{-1}$ 。探测率越高的器件，钝化效果越好。因此四种钝化方式效果由好到坏的顺序依次为 SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化，硫化+ZnS/聚

酰亚胺双层钝化, 硫化+聚酰亚胺钝化。

#### 4.4 小结

钝化是制备 InGaAs 台面探测器最关键工艺, 根据前面对硫化和 SiN 与 InP 及 InGaAs 界面电学性质的研究, 利用硫化后覆盖 SiN 薄膜的钝化方式制备了 InGaAs 台面探测器。为了更好的说明硫化及 SiN 的钝化作用, 同时制作了四种不同钝化方式的台面探测器。四种钝化方式分别是单层聚酰亚胺钝化、硫化后聚酰亚胺钝化、硫化后 ZnS/聚酰亚胺双层钝化、硫化后 SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化。对不同钝化方式的器件进行 I-V、响应信号及噪声测试, 用零偏压电阻、暗电流和探测率来表征钝化效果。结果表明硫化可以改进钝化效果, 可以较好的降低暗电流, 增加零偏压电阻。硫化后 SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化可以取得最好的钝化效果, 探测率为  $2.37 \times 10^{12} \text{cmHz}^{-1/2} \text{W}^{-1}$ 。

#### 参考文献

- [1] G. Eftekhari, Electrical properties of sulfur-passivated III-V compound devices, *Vacuum*, 2002, 67: 81-90.
- [2] Y. Kuhara, H. Terauchi, H. Nishizawa, Reliability of InGaAs/InP long-wavelength p-i-n photodiodes passivated with polyimide thin film, *Journal of Lightwave Technology*, 1986, LT-4(7): 933-937.
- [3] Huang Rong-Ting, Renner D, Improvement in dark current characteristics and long-term stability of mesa InGaAs/InP p-i-n photodiodes with two-step SiN<sub>x</sub> surface passivation, *IEEE Photonics Technology letters*, 1991, 3: 934-939.
- [4] G. Danev, E. Spassova, J. Assa, et al, Properties of vacuum-deposited polyimide films, *Vacuum*, 2003, 70: 37-45.
- [5] 庄春泉, 汤英文, 黄杨程, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 硫化后 ZnS/InP 界面的电学特性, *半导体学报*, 2005, 26(10): 1945-1949.
- [6] R. Lyer, R. R. Chang, D. L. Lile, Sulfur as a surface passivation for InP, *Appl. Phys. Lett.* 1988, 53(2): 134-136.
- [7] D. N. Gnoth, D. Wolfram, A. Patchett, et al, A comparison of S-passivation of III-V(001)

- surfaces using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  and  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , *Applied Surface Science*, 1998, 123/124: 120-125.
- [8] W. D. Chen, X. Q. Li, L. H. Duan, et al, Photoluminescence enhancement of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  passivated InP surface by rapid thermal annealing, *Applied Surface Science*, 1996, 100/101: 592-595.
- [9] 周咏东, HgCdTe 探测器芯片钝化介质的生长及其特性研究, 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 1997: 4-6.
- [10] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Studies on structural, optical and electrical properties of indium sulfide thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78: 15-17.
- [11] C. Guillen, T. Garcia, J. Herrero, et al, Tailoring growth conditions for modulated flux deposition of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films, *Thin Solid Films*, 2004, 451/452: 12-15.
- [12] N. Naghavi, R. Henriquez, V. Laptev, et al, Growth studies and characterization of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films deposited by atomic layer deposition (ALD), *Applied Surface Science*, 2004, 222: 65-73.
- [13] A. Timoumi, H. Bouzoutia, M. Kanzari, et al, Fabrication and characterization of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films deposited by thermal evaporation technique, *Thin Solid Films*, 2005, 480/481: 124-128.
- [14] N. Barreau, J. C. Bernede, H. El Maliki, et al, Recent studies on  $\text{In}_2\text{S}_3$  containing oxygen thin films, *Solid State Communications*, 2002, 122: 445-450.
- [15] M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, et al, Structural and optical studies on thermal-annealed  $\text{In}_2\text{S}_3$  films prepared by the chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films*, 2005, 472: 5-10.
- [16] 汤定元, 糜正瑜, 等, 光电器件概论, 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989.
- [17] 李保根, 徐之韬, 赵先明, 具有高量子效率、低暗电流、高可靠性的平面 InGaAs PIN 光电二极管, *光通讯研究*, 1994, 1/2: 124-129.

## 第五章 结论

由于 InGaAs 的禁带宽度为 0.75eV 正好覆盖 1 $\mu$ m~3 $\mu$ m 的近红外波段, 是制备该波段红外探测器的重要材料。而且 InGaAs 短波红外探测器具有可以室温工作、探测率高等优点, 线列红外焦平面在国外已经成功用于空间遥感。

本论文主要围绕台面结构的 InGaAs 的钝化工艺展开研究, 研究了硫化工艺对 InGaAs 表面组分的影响, 并对 SiN<sub>x</sub> 钝化膜自身性质及其与 InP 和 InGaAs 的界面电学性质进行研究, 为 InGaAs 短波红外探测器的制备和可靠性的研究提供了重要依据。同时利用不同的钝化方式制备 InGaAs 探测器, 通过最终性能的比较, 评价得出钝化效果较好的方式, 为 InGaAs 红外焦平面的研制提供工艺参考。主要结论如下:

(1) 表面性能是制约 InGaAs 光电器件的重要瓶颈。InGaAs 属于 III-V 族三元化合物, 具有较高的表面态和表面复合速度, 容易形成费米能级钉扎和较大的表面复合电流。因此进行 InGaAs 的表面钝化处理, 降低其表面态密度, 具有重要的意义。本文利用 XPS 分析手段分析了 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液硫化 InGaAs 后表面组分的变化。结果表明, 硫化能够有效去除表面的自然氧化层, 同时在表面形成硫化物, 阻止表面进一步被氧化。为了表征硫化效果, 利用微波反射光电导衰减法 ( $\mu$ -PCD) 法测量 InGaAs 层的少数寿命, 得出未处理、HF 处理及 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 处理三种情况下, 表面复合速度的变化。结果表明, 硫化能够有效的降低表面复合速度至 115.8cm/s。

(2) 由于硫化的表面经过长时间的和空气接触, 会在表面再次形成自然氧化层, 因此有必要在表面淀积一层钝化膜阻挡表面和外界环境的接触。本章利用 SiN<sub>x</sub> 作为钝化膜, 重点研究了 SiN<sub>x</sub> 的自身性质及 SiN<sub>x</sub>/InP 的界面电学性质。通过 XRD, 透射光谱及 AFM 研究了 SiN<sub>x</sub> 退火前后的性质。结果表明, 退火后的 SiN<sub>x</sub> 薄膜透射增强, 表面平整且均匀。制备 MIS 结构研究 SiN<sub>x</sub> 和 InP 及 InGaAs 之间的界面电学性质。通过 C-V 性能的测试, 计算出 SiN<sub>x</sub>/InP、SiN<sub>x</sub>/InGaAs 的界面态密度分别为  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 、 $8.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$

(3) 利用硫化和 SiN<sub>x</sub> 对探测器钝化, 制备了台面结构的 8 元 InGaAs 探测器, 为了确定其钝化效果, 同时使用硫化+ZnS/聚酰亚胺双层钝化、硫化+聚酰亚胺钝化、单层聚酰亚胺钝化三种钝化方式制备了相同结构的器件。结果表明, 硫化能

够有效的减小暗电流并提高零偏压电阻, SiN<sub>x</sub>/聚酰亚胺双层钝化的探测器具有较低的噪声和较高的信噪比, 最终所得的探测性能最好, 探测率为  $2.37 \times 10^{12} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。

#### 硕士学位期间发表的论文

1. 韩冰, 吕衍秋, 吴小利, 李雪, 龚海梅, 256×1 线列 InGaAs 短波红外焦平面的研究, 激光与红外, 2006, 36(11): 1032-1035
2. 韩冰, 吕衍秋, 吴小利, 龚海梅, ZnS /聚酰亚胺对台面 InGaAs/ InP 短波红外探测器的钝化, 半导体光电, 2006, 27:
3. Yanqiu Lv, Bing Han, Yunhua Xu, Xiaoli Wu, Xue Li, Haimei Gong, 256×1 doped-InGaAs mesa infrared focal plane array, IEEE IRMMW-THz, 2006: 99 (EI)
4. 吕衍秋, 韩冰, 白云, 徐蒙, 唐恒敬, 孔令才, 李雪, 张永刚, 龚海梅, 256 元 InGaAs 线列红外焦平面及扫描成像, 红外与毫米波学报(accept) (SCI&EI)
5. 吕衍秋, 乔辉, 韩冰, 唐恒敬, 吴小利, 李雪, 龚海梅, LBIC 技术研究 InGaAs 线列探测器串音及光敏感区, 红外与激光工程, 2008, 37(1): (EI)
6. 吕衍秋, 徐运华, 韩冰, 孔令才, 亢勇, 庄春泉, 吴小利, 张永刚, 龚海梅, 128×1 线列InGaAs短波红外焦平面的研究, 红外与毫米波学报, 2006, 25(5): 333-337 (SCI&EI)

#### 专利

1. 吕衍秋, 韩冰, 李萍, 庄春泉, 吴小利, 陈江峰, 龚海梅, 铟镓砷焦平面探测器的列阵微台面的制备方法, 申请号: 200610025741.0 (发明)
2. 吕衍秋, 韩冰, 唐恒敬, 任仁, 吴小利, 乔辉, 张可锋, 李雪, 龚海梅, 硫化铟钝化铟镓砷线列探测器的制备工艺, 申请号: 200610118770.1(发明)
3. 吴小利, 吕衍秋, 韩冰, 唐恒敬, 王妮丽, 储开慧, 龚海梅, 铟镓砷线列焦平面探测器, 申请号: 200620048154.9 (实用新型)