

光伏型 InSb 红外探测器表面的阳极氧化

俞振中 沈寿珍

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——测量了阳极氧化 InSb MOS 结构的界面特性以及光照对经阳极氧化保护的 InSb 光伏型红外探测器性能的影响。实验指出,对于 $p-n$ 结器件,光照使短路电流增加,器件阻抗的降低是由于光敏面扩大,而对于 n^+-p 结器件,短路电流不随光照变化,但 $I-V$ 曲线出现了明显的软击穿,器件阻抗的降低来自于结区二边电子的隧道穿透。文章对器件性能蜕变的机制以及克服的方法进行了分析与讨论。

一、引言

InSb 光伏型红外探测器,由于表面本身的特征及其对处理过程与外界环境的敏感性,使其电学及光电性能的稳定与提高受到很大影响。为此,器件表面的钝化成了一个十分重要的研究课题。

采用阳极氧化方法钝化 InSb 器件表面,由于它具有自身氧化,工艺简易,绝缘好,击穿电压高等优点而受到重视。虽然许多人曾对 InSb 阳极氧化的形成动力学^{[1][2]},界面特性^[3-5],光照效应^{[6][7]}等问题作了研究,并且,也有人将阳极氧化膜直接应用于 InSb 光伏器件的表面钝化^{[8][9]},然而,关于阳极氧化膜钝化对 InSb 红外器件性能带来的影响及其有关机制,至今尚未有直接的报道。作者在实验中发现,经阳极氧化膜钝化后的 InSb 光伏器件, $p-n$ 结阻抗尚不能达到令人十分满意的程度。更为严重的是,在器件的测量或使用过程中,器件的电学与光电性能经历着一个逐渐变劣的弛豫过程。显然,搞清这种弛豫的规律,了解其主要机制并最终设法减弱或消除它,成了阳极氧化膜能否在 InSb 光伏型红外器件钝化工艺中使用的重要关键。

作者认为,InSb 阳极氧化器件的性能蜕变,主要起因于阳极氧化 InSb 界面附近的某些电荷效应。为此,作者对阳极氧化 InSb 的界面态进行了测量,对经阳极氧化钝化过的扩散 $p-n$ 结器件与外延 n^+-p 结器件的性能蜕变进行了实验研究,并对其有关机制作了必要的分析讨论。

二、实验与结果

1. $C-V$ 特性研究

我们采用恒流法在 0.1 N KOH 的水溶液中获得阳极氧化膜,蒸上金点电极后测量 MOS

本文 1982 年 8 月 13 日收到。

结构的 $C-V$ 特性。

由图 1 可见, 在作者所采用的工艺条件下, 在阳极氧化的 InSb 界面上存在着负的界面电荷, 因而, 使 $C-V$ 曲线向正偏压方向移动。并且, 这种界面负电荷显然与氧化电流密切相关, 电流越大, 氧化膜越厚, 界面负电荷数越多。由公式

$$V_{FB} = -\psi_{MS} - \frac{N_{sf}q}{C_0}, \quad (1)$$

$$\frac{C_{FB}}{C_0} = \frac{C_{s0}}{C_0 + C_{s0}}, \quad (2)$$

$$C_{s0} = (\epsilon_0 \epsilon_{InSb} q B N)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

不难算得, 在 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下, 界面负电荷密度 $N_{sf} = 6.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$, 在 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的阳极氧化电流条件下, $N_{sf} = 3.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。上式中, V_{FB} 为平带电压, $\psi_{MS} = 0.5 \text{ V}$ 为金与氧化膜的接触电势差^[4], C_0 为阳极氧化膜电容, C_{FB} 为平带电容, C_{s0} 为平带时空电荷区的微分电容, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ 为真空介电常数, $\epsilon_{InSb} = 17.8$ 为 InSb 的相对介电常数, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\beta = \frac{q}{kT}$, N 为 InSb 衬底的电子浓度。

由图 1 还看到了 $C-V$ 曲线的滞后现象, 当偏压由正回复时, 曲线向右偏移了一个距离, 这表明当偏压结构处于正偏压的瞬间, 阳极氧化 InSb 界面上的负电荷数增加了。这种 $C-V$ 曲线滞后现象的存在, 表明在阳极氧化 InSb 界面上存在着一种能随偏压的变化不断充放电的受主型快态。并且, 其状态密度也与阳极氧化电流有关, 在 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 阳极氧化十分钟的情况下, 由公式

$$N_{sf}|_{\text{快态}} = \frac{\Delta V C_0}{q}$$

估算得快态密度大于 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。然而, 正如图 1 的曲线 1 所指出的, 在 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的阳极氧化条件下, 这种滞后效应已变得很不明显。此外, 当偏压变化速度减小时, 快态上的电子充放已跟得上偏压的变化, 这种滞后现象也将明显减小。实验指出, 这类快态充放电的弛豫时间约为数分钟。

图 2 是阳极氧化 InSb 的 MOS 结构在 BT (偏压-温度) 试验时所得到的 $C-V$ 曲线。实验过程简述如下: 将阳极氧化 InSb 的 MOS 结构置于杜瓦瓶内, 先将元件在暗室环境下冷却至液氮温度, 作通常的

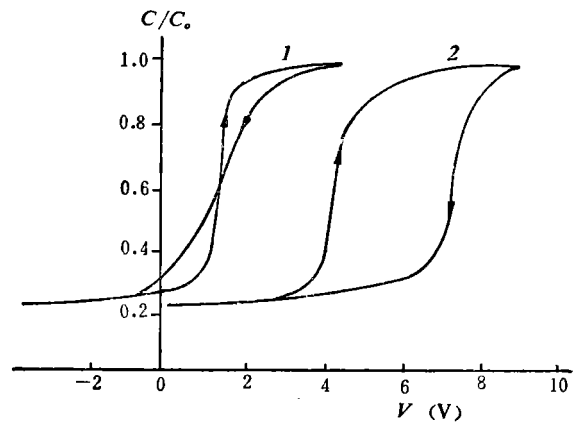


图 1 阳极氧化 InSb MOS 结构的 $C-V$ 曲线

样品: $n = 1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$,

测试条件: 77 K, 1 MHz, 暗场

1— $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 氧化 5 min; 2— $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 氧化 5 min

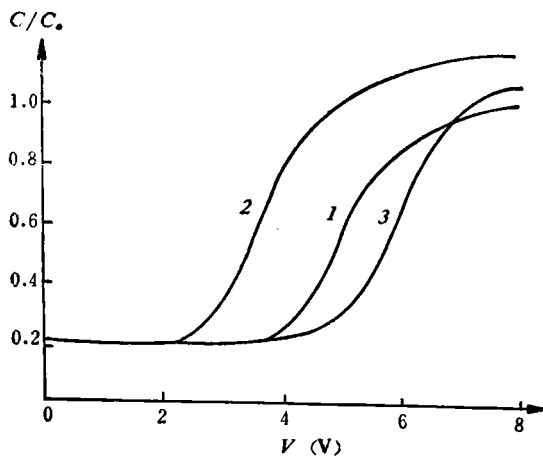


图 2 阳极氧化 InSb MOS 结构 $C-V$ 特性的 BT 效应

(n -InSb, $n = 10^{14}/\text{cm}^3$, $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 5 min)

1—未加偏压; 2—+1VBT; 3—-1VBT

氧化 InSb 的 MOS 结构置于杜瓦瓶内, 先将元件在暗室环境下冷却至液氮温度, 作通常的

$C-V$ 测量,得曲线 1。然后将元件回热到室温,并在 MOS 结构二端加上 1 V 的偏压,即金属电极接到电源正端, InSb 衬底接电源负端,十分钟后在继续维持偏压与暗场条件下,将元件冷却到液氮温度,撤去偏压,并作通常的 $C-V$ 测量,得曲线 2,完成一个正 BT 试验过程。然后,再将元件回热到室温,作负 BT 试验测量,得 $C-V$ 曲线 3。图 2 表明,在 InSb 的阳极氧化膜内,存在着大量的可动正电荷,在液氮温度下,它们的迁移很小,基本固定在各自的位置不动,但在室温下,它们能在电场作用下自由移动。加正 BT 时氧化层内正电荷将移向氧化层-半导体界面,使界面净负电荷数减少,曲线左移;加负 BT 时情况相反,曲线右移。图 2 还指出,在正 BT 试验时, $C-V$ 曲线的偏移较大,这表明,这种可动正电荷大多聚集在金属-氧化膜界面附近。此外,从该图还可看到,在加 BT 后, $C-V$ 曲线的积累区域明显上升,这表明氧化层电容 C_0 的增加,这可能是由于加 BT 后,氧化层内的可动正电荷由比较分散的状态趋向集中于一边,致使氧化层有效厚度减薄,氧化层的电容值增加。

2. 阳极氧化膜对 InSb 光伏型红外器件性能的影响

由上可知,阳极氧化膜及其与 InSb 的交界处存在着大量的电荷界面态,它们显然对氧化膜下面的半导体表面层内的电学性质产生复杂的调制作用,从而使器件性能受到影响。作者认为,经阳极氧化膜钝化后的 InSb 光伏器件性能随时间的蜕变过程主要是背景光照对氧化膜-半导体界面的电荷状态的影响所引起的。为证实此点,作者对不同光照条件下的 InSb 器件性能进行了测量,所有测量都是在除去光照后,将器件置于相同的暗场环境下进行的。

$p-n$ 结由在电子浓度约为 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的 n 型 InSb 衬底上进行 Cd 扩散获得, n^+-p 结的器件由在空穴浓度约为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的 p 型 InSb 衬底上进行掺 Te 的液相外延获得。器件按通常的台面工艺制备,除光敏面外,结区与衬底表面均在 0.1 N 的 KOH 溶液内生长一层合适厚度的阳极氧化膜,随后将器件安装在普通的玻璃杜瓦瓶的冷端,光敏面正对着宝石窗口,并在不同的光照条件下进行 $V-I$ 特性与通常的直流特性测量,试验光源为 300 W 红外灯, 60 W 白炽灯及光刻用的紫外灯三种。

图 3 为扩散 $p-n$ 结与液相外延 n^+-p 结 InSb 光伏器件的 $V-I$ 特性与光照条件的关系。表 1 为在不同光照条件下,两种器件开路电压、短路电流及其零偏压结阻抗的变化。表 1 中的测量是连续进行的。表 1 列举的测量过程如下:先将器件在暗场条件下冷却至液 N_2 温度,

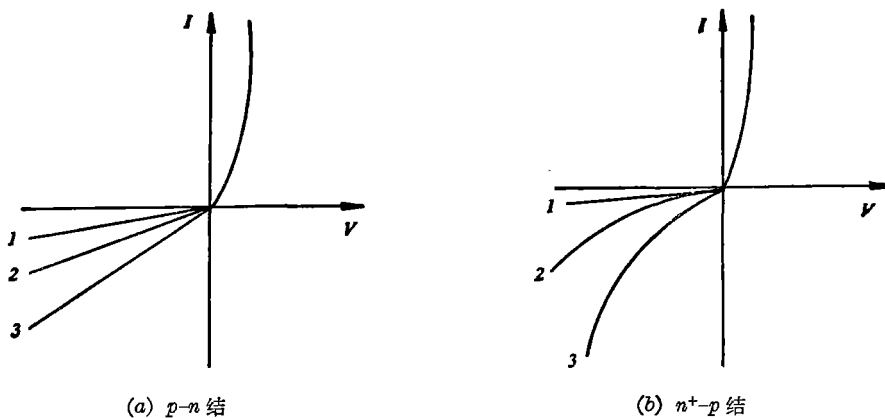


图 3 阳极氧化钝化的 InSb 光伏型红外探测器 $V-I$ 特性曲线与光照的关系
1—暗场测量; 2, 3—光照后置于暗场测量(2—红外光照 30 sec; 3—红外光照 2 min)

表1 InSb $p-n$ 结光伏器件参数与光照关系

器件类型	阳极氧化条件	测量条件(光源,光照时间)	开路电压(mv)	短路电流(μA)	零偏压阻抗(k Ω)
扩散 $p-n$ 结	200 μA 5 min	暗 场	40	3	26
		红外光照 5 min	19	10	2.6
		红外光照 10 min	17.6	10	2
		紫外光照 10 min	21.9	7	5.6
		红外光照 6 min	15.5	10	1.8
		紫外光照 10 min	26.7	7.8	4
		回热至室温再冷却后暗场重测	43	4.1	18
外延 n^+-p 结	200 μA 5 min	暗 场	57.8	6.8	360
		红外光照, 10 min (Si 片挡光)	50	5.2	174
		红外光照, 30 s	47.6	5.3	29
		红外光照, 2 min	9.4	6.0	1.5
		回热至室温再冷却后暗场重测	46	6.0	360
外延 n^+-p 结	500 μA 5 min	暗 场	33	4.5	10
		白光光照, 1 min	12.2	4.0	3
		白光光照, 2 min	8	4.5	1.8

记录下有关直流参数, 然后打开红外光源, 照光五分钟, 关闭光源后再在同一暗场条件下测量这些参数。然后再打开红外光源, 光照十分钟, 作第三次测量, 如此往复, 直至实验结束。

比较图 3 与表 1 可以看出, 光照使扩散 $p-n$ 结器件的短路电流明显增大, 阻抗降低, 伏安曲线反向部分斜率增大, 但仍保持原来的曲率不变。然而对于 n^+-p 外延结, 短路电流基本上不随光照变化, 与 $p-n$ 结相比, 光照后, n^+-p 结 $V-I$ 曲线反向部分的斜率不但增大, 而且向下弯曲, 出现了明显的软击穿现象。

实验还指出, 如将经光照后性能已变劣的器件置于暗室内, 器件性能将较长时间地稳定在这个水准上, 不发生明显变化。然而, 如将该器件加热至室温, 再在暗室内冷却至液 N_2 温度后再进行测量, 发现元件各性能参数又回复到了初始状态。此外, 正如表 1 所指出的, 紫外光照也能使器件性能有部分回复。

三、讨 论

根据上面的实验, 作者认为, 在阳极氧化的 InSb 界面上至少存在着三种性质上不同的界面负电荷: 第一种基本上与偏压及光照情况无关, 较稳定地分布在界面上; 第二种与偏压有关, 弛豫时间很短, 表明这是一种浅能级受主型状态, 它很容易与半导体发生电子交换。实验表明, 这两种电荷状态, 与阳极氧化电流的大小, 膜的厚度有关。选择一个较小的阳极氧化电流, 似乎能使这种负界面电荷降到最小。第三种界面负电荷, 显然与光照条件有关, 负电荷的增加, 可能是由于氧化层内存在很多电子深陷阱。在室温时, 这些陷阱内均不存在

电子,然而在液氮温度下,半导体表面受光照后,产生电子空穴对,电子被激发,进入这些深陷阱,进入这些深陷阱的电子将是十分稳定的,通常条件下是不可逆的。然而,实验表明,当器件被加热或受紫外线照射时,深陷阱内的电子将被激发出来,使器件性能得到恢复或部分恢复。

Найкин^[10]对 InSb 阳极氧化膜内的电子陷阱作了深入研究,指出这些陷阱与氧化膜导带底的能量间隔大于 0.43 eV,其密度约为 $8.5 \times 10^{27}/\text{cm}^3$ 。在白光照下,这些陷阱将被来自 InSb 内的电子所填充。可以认为,引起阳极氧化的 InSb 光伏器件性能降级的正是这类陷阱。

Hung^[3]采用半透明电极的方法研究了光照对 InSb 阳极膜的 MOS 结构 $C-V$ 特性的影响,也证明了这种电子深陷阱的存在。

显然,阳极氧化膜 InSb 界面上的负电荷,不管它处在什么能态,都将使半导体表面产生一个电子势垒区,能带上弯,使 n -InSb 表面耗尽乃至反型,使 p -InSb 表面积累乃至简并,如图 4 所示。显然,对于 $p-n$ 结器件,衬底表面的反型层与台面的 p 区联成一片,必将导致光敏面扩大,以及光敏元之间的串通。这正是导致光照后 $V-I$ 曲线变劣,以及短路电流增大的主要原因。对于 n^+-p 结器件,由于 p 型衬底表面的积累,有可能使衬底表面进入 p^+ 简并,导致表面处结区二边电子的隧道穿透。

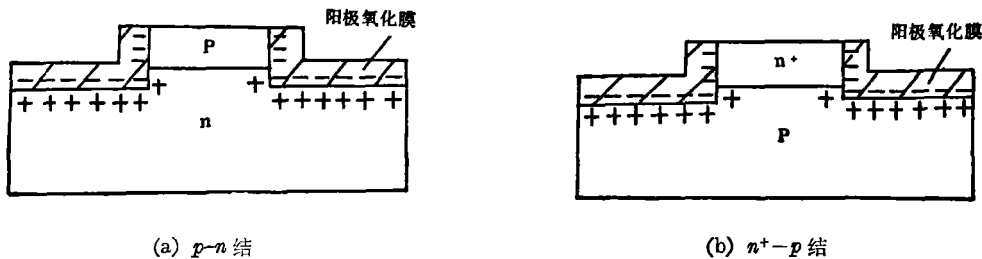


图 4 阳极氧化膜界面负电荷对 InSb 表面性质的影响

关于阳极氧化 InSb 界面电荷的产生源,有人提出了一种在氧化膜内存在着 Sb^+ 离子的假设。虽然,用 Sb^+ 离子来说明零偏压时正的界面电荷似乎还合理^[6],但用它来解释负的界面电荷^[3]却不能令人信服。由于较大的原子半径,关于 Sb^+ 离子是氧化膜内的可动正电荷的假设^[4]也有欠妥之处。当然,阳极氧化膜内以结晶学状态的 Sb 原子的存在已被实验证实^[11]。作者认为,这种填隙 Sb 原子成为一种电子陷阱的假设可能更为合理。大量实验指出,表面裸露的 InSb $p-n$ 结光伏器件很容易产生光敏面扩大,并且 Sb 面比 In 面制作器件更容易产生光敏面扩大,这可能正是由于自然氧化层内存在着大量结晶学 Sb 原子的缘故^[11]。然而,考虑到不同的作者经常可能获得不同符号的界面电荷这一实验事实,并且这似乎与阳极氧化及样品制备条件很有关系,因此,关于这个问题看来还有进一步深入研究的必要。

为进一步验证光照对阳极氧化 InSb 界面状态的影响,测量了不同光照情况下 MOS 结构的 $C-V$ 特性,如图 5 所示。MOS 结构的金电极较厚,对光不透明。作者认为,光照时, $C-V$ 曲线耗尽段的上翘是由于光子穿透氧化膜在 InSb 表面产生大量电子-空穴对,金电极周围的少子空穴向电极下的空间电荷区扩散,引起半导体表面空间电容的升高。红外光照下, $C-V$ 曲线积累区的上升,可能是阳极氧化膜升温之故。由图可见,红外光照的影响远大

于白炽光, Si 片对红外光照的遮挡只带来较小的影响。紫外光照基本上对 $C-V$ 曲线不起作用, 这表明紫外短波不能穿透氧化膜射到 InSb 表面上去。紫外光照后 $C-V$ 曲线积累区的下降可能正是由于氧化膜吸收紫外光后性能发生了变化。此外, 又由表 1 可知, Si 片对红外光的遮挡可大大延缓器件性能的降级。这表明引起 InSb 光伏器件性能降级的原因, 主要是由于短于 $1-2\mu\text{m}$ 的近红外与可见光对器件表面的辐照。根据阳极氧化 InSb 的能带图^[4], 氧化膜导带底与 InSb 价带顶相距约 1.6eV , 又已知电子陷阱处在氧化膜导带底下面 0.43eV 以下处^[10], 因此只有能量足够大的光子才能将 InSb 价带内的电子激发到这些陷阱能级上去。而能量较小的光子对此效应无贡献。由于氧化膜对能量小于 3.6eV 的光子是透明的, 电子从陷阱向氧化膜导带跃迁的效应远小于电子从 InSb 价带向它的注入, 因此, 在短波红外或可见光的辐照下, 器件表面氧化层

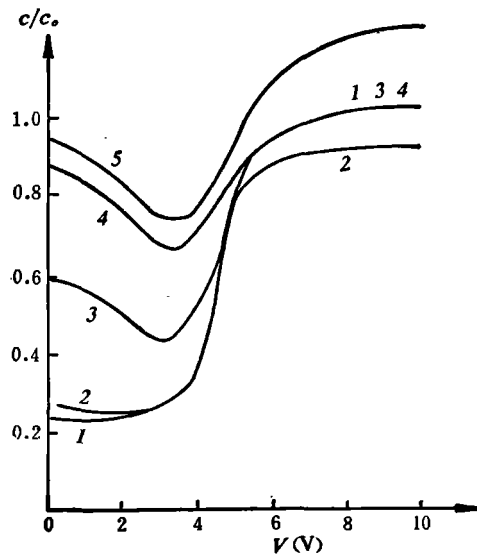


图 5 光照对 $C-V$ 曲线的影响

1—无光照; 2—紫外光照; 3—白炽光照;
4—红外光照(Si 片遮挡); 5—红外光照

内的陷阱始终处于被电子填充的状态。而对于紫外短波辐照, 一方面由于它达不到 InSb 表面, 另一方面它可能在被阳极氧化膜吸收后, 将陷阱内的电子激发到导带, 减弱 n -InSb 衬底表面的反型或 p -InSb 衬底表面的积累, 使器件性能回复。

显然, 为保持阳极氧化膜保护的 InSb 光伏型红外器件在测试过程中性能不变劣, 除设法寻找一种较佳的阳极氧化工艺以尽量减少界面电子陷阱外, 一个重要途径是减小器件视场角, 特别是加入冷背景滤光片, 以防止背景短波辐射辐照到器件表面。预料采取这些措施后, 能大大减缓甚至消除这类器件性能的蜕变。

致谢——王留福、马可军为本工作提供了不少帮助, 谷立山参加了部分实验, 陈新强, 胡文军协助汽金, 作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Dewald J. F., *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957), 244.
- [2] Sakurai, T. Suzuki T. and Noguchi, Y. *Jpn. J. Appl. phys.*, **7** (1968), 1491.
- [3] Hung R. Y., *J. Appl. phys.*, **41** (1970), 5: 2185.
- [4] Etchells A. and Fischer C. W., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 10: 4605.
- [5] Imamura K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980), 3: 571.
- [6] Mueller R. K. and Jacobson R. L., *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 1524.
- [7] Krag W. E., Phelan R. J. and Dimmock J. O., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 9: 3661.
- [8] Kanzaki K., Yahata A. and Miyao W. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (1976), 7: 1329.
- [9] Chan W. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977), 2: 718.
- [10] Найкин В. И., Физ. И Техн. Полупроводников, (1980), 553.
- [11] Nakagawa T. Onta K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980), 6: 2339.

ANODIZATION ON THE PHOTOVOLTAIC IR DETECTOR SURFACE OF InSb

YU ZHENZHONG, SHEN SHOUZHEN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Interface properties of anodized InSb MOS structure and degradation of anodized InSb IR detector performances due to irradiation of light are measured. Experiments indicate that irradiation of light will increase short circuit current and decrease junction resistance of the $p-n$ junction detector, and the decrease of $p-n$ junction resistance stems from the extension of photo-sensitive surface of the detector. It is observed that irradiation of light doesn't increase the short circuit current of the n^+-p junction detector, but it induces obvious reverse soft breakdown from $V-I$ curve, which originates from the tunnel effect of electrons. In addition, the mechanisms for which detector performances were degraded, and the way in which these degradations were eliminated are analyzed and discussed.