

InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器光敏元蚀刻表面特性

崔玉容^{1,2}, 徐志成¹, 黄敏¹, 许佳佳¹, 陈建新^{1,2}, 何力¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用刻蚀技术形成台面结构的红外探测器光敏元, 其表面漏电流和器件热稳定性与半导体蚀刻表面的特性密切相关。对制备的 InAs/GaSb II 类超晶格中波红外探测器台面蚀刻区域特性进行了研究报道。通过台面结栅控结构和快速热退火相结合的实验研究, 发现热退火处理使得样品在温度 80 K, 偏置电压 -0.05 V 下的暗电流密度从 $2.17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 上升至 $6.96 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 并且有无退火样品的暗电流随偏置电压变化表现出明显的不同。退火导致光敏元台面侧壁电荷密度上升 $2.76 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 引起了表面漏电流的增加, 利用 X 射线光电子能谱(XPS)发现退火后台面蚀刻区域 Sb 单质含量增加。

关键词: 二类超晶格; 快速热退火; 栅控结构; X 射线光电子能谱

中图分类号: TN304.2; TN305

文献标识码: A

Fabrication and characteristics of InAs/GaSb Type-II superlattice infrared detector pixel mesas

CUI Yu-Rong^{1,2}, XU Zhi-Cheng¹, HUANG Min¹, XU Jia-Jia¹, CHEN Jian-Xin^{1,2}, HE Li¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The surface leakage current and thermal stability of the infrared detector are highly related to the sidewall surface of the mesa. This work focused on researching the sidewalls' properties of InAs/GaSb type-II superlattice middle-wavelength infrared detectors by gate-control techniques. It was found the I-V curves for samples with or without annealing showed significant difference at 80 K, and the dark current density of the annealing sample increased from $2.17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ to $6.96 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ comparing with the sample without annealing at the bias of -0.05 V. The results of gate-control experiment proved the surface fixed charge was increased by $2.76 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ after annealing, which caused severe surface tunneling leakage. And the XPS showed the elemental Sb increased after annealing.

Key words: Type-II superlattice, rapid thermal annealing, gate-control structure, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 68.35.Dv

引言

自从二十世纪 90 年代初 Smith 和 Mailhiot 提出了 InAs/Ga(In)Sb 二类超晶格材料可以用于红外探

测器制备的设想^[1], 该技术得到了广泛地关注和持续地发展^[2-5]。InAs/GaSb 二类超晶格红外探测器具有能量带隙灵活可调、低俄歇复合速率以及成熟的

收稿日期: 2020-08-04, 修回日期: 2021-04-21

Received date: 2020-08-04, Revised date: 2021-04-21

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0402403), 国家自然科学基金(61974152, 61904183, 61534006), 中国科学院青年创新促进会会员(2016219), 上海市青年科技启明星项目(20QA141500)。

Foundation items: Supported by National Key Research and Development Program of China (2016YFB0402403), National Natural Science Foundation of China (61974152, 61904183, 61534006), the Youth Innovation Promotion Association (2016219), Shanghai Rising-Star Program (20QA141500)。

作者简介(Biography): 崔玉容(1990-), 女, 江苏苏州人, 博士研究生, 主要研究领域为超晶格红外探测器表面工艺。E-mail: szmdcy@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: jianxinchen@mail.sitp.ac.cn

III-V 族材料器件制备技术等优势。近年来,借助于能带工程,研究人员开发出多种新型 II 类超晶格探测器结构,从而降低探测器暗电流,提高探测器工作温度,包括美国西北大学的“M”型结构^[6]、喷气动力实验室的互补势垒红外探测器(CBIRD)结构^[7]、新墨西哥大学的双势垒异质结构(PBIBN)^[8]、势垒阻挡型器件(XBp 及 XBn)^[9-10]和带间级联(ICIP)^[11-12]等器件结构。同时,不同波段的高性能 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测器阵列也已成功制备并相继被报道^[13-17]

InAs / GaSb II 类超晶格红外探测器的制备通常采用台面结构^[18],这使得 pn 结区将会受到经过刻蚀的台面侧壁影响。台面成型时半导体化学键的断裂将会产生大量的悬挂键,影响侧壁电学状态;同时,台面侧壁状态还将受蚀刻洁净度、粗糙度,元素配比及价态等诸多因素影响。因此,台面侧壁质量对器件的表面漏电特性有着决定性的作用,成为红外探测器工艺可靠性及热稳定性的关键决定因素。在过去十几年内,在超晶格红外探测器的台面成型、钝化工艺及表面处理方面已经有过大量的研究报道,然而受限于表征技术,台面侧壁表面的物理特性与漏电流的关联性研究还非常不足,对于器件热稳定与台面侧壁状态的关联性认识更是鲜有报道。

本文对 InAs/GaSb II 类超晶格中波红外探测器的台面侧壁特性进行了分析研究。通过快速热退火处理工艺发现退火后探测器的暗电流增加,利用台面结栅控结构发现退火后器件的侧壁表面处于电子积累状态,导致表面能带弯曲,产生严重的表面漏电,最后结合退火和未退火样品随栅压的转移特性曲线,并利用台面蚀刻区域 X 射线光电子能谱(XPS)测试对超晶格中波探测器的表面物化特性进行了讨论。

1 实验

文中的超晶格红外探测器通过固态源分子束外延技术进行生长制备^[19],衬底为 2 英寸的(001)晶向 GaSb 单晶片。探测器采用 p-i-n 结构,包括 1 μm 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 P 型 GaSb 缓冲层,50 周期掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 P 型 8ML InAs/6ML GaSb 超晶格,300 周期的 8ML InAs/6ML GaSb 超晶格吸收区,50 周期掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型 8ML InAs/6ML GaSb 超晶格和 30 nm 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型 InAs 覆盖层,Be 和 Si 分别作为 P 型和 N 型掺杂

源,GaSb 缓冲层和 InAs 覆盖层作为欧姆接触层。

采用该材料共制备两组探测器样品,所有探测器台面均采用常规的光刻工艺和电感耦合等离子体(ICP)干法刻蚀形成,刻蚀气体为 Cl_2/N_2 体系,光敏元台面面积为 $200 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$,具体工艺信息见表 1。其中,第一组的两个样品分别为 1 号和 2 号样品,采用栅控结构,在器件台面刻蚀完成后,利用电感耦合等离子体化学气相沉积方法(ICP-CVD)在侧壁生长 300 nm 厚的 Si_3N_4 绝缘层,然后通过 ICP 刻蚀形成电极孔,最后用电子束蒸发制备 Ti/Pt/Au 金属电极。制备得到的栅控结构器件,如图 1(a)所示,通过在图中 Gate 区施加栅压可改变侧壁表面势,获得器件的栅控特性,Source 和 Ground 区分别代表探测器的上电极和下电极。第二组的两个样品分别为 3 号和 4 号样品,为了方便 XPS 测试,在器件台面刻蚀完成后,未进行钝化层生长,直接通过电子束蒸发制备 Ti/Pt/Au 金属电极,器件结构如图 1(b)所示。

所有器件制备完成后,2 号、4 号样品进行了 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 min 氮气氛围下的快速热退火(RTA)处理,该温度对应电极金属化所需温度,同时也是器件在后续制备过程中可能经受的最高工艺温度。

最后所有器件封装至液氮杜瓦中对光电特性进行测试。利用傅里叶变换红外光谱仪进行了响应光谱特性测试;黑体响应测试则采用温度为 800 K 的标准黑体,信号采集由前置放大器和锁相放大器完成;通过 Keithley4200 测试系统进行了器件暗电流-电压特性测试。所有测试均在液氮温度下进行。探测器台面 XPS 测试扫描步长 100 meV,积分时间 200 ms。

表 1 InAs/GaSb 超晶格探测器样品制备工艺对照表

Table 1 List of four InAs/GaSb type-II superlattice detector samples under different fabrication processes

	样品编号	钝化	栅控结构	退火
第一组	1	√	√	×
	2	√	√	√
第二组	3	×	×	×
	4	×	×	√

2 结果与讨论

图 2 是测试得到的探测器响应光谱,测试温度为 77 K。器件 50% 响应截止波长为 5 μm ,退火和未

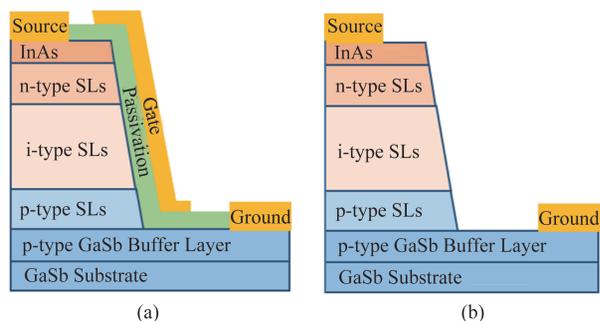


图1 InAs/GaSb超晶格探测器台面结构示意图(a)栅控结构器件,(b)无钝化器件

Fig. 1 Schematic diagrams of mesa-structured InAs/GaSb superlattice detectors (a) gate-controlled structure device, (b) device without passivation

退火样品的相对响应光谱没有发现明显变化,器件的黑体电流响应率也未随退火发生变化,均为 0.34 A/W 。图3是在未施加栅极偏压条件下测试得到的第一组样品的电流-电压曲线,1号和2号样品分别用黑色线和红色线表示。在 -0.05 V 偏压下,1号样品的暗电流是 $1.66 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,2号样品的暗电流是 $1.13 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,与未退火样品相比,退火器件的暗电流上升了2个数量级,并且暗电流斜率发生了明显变化,表明退火后样品暗电流的主要产生机制发生了改变。

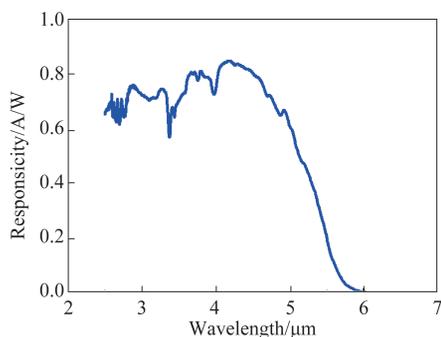


图2 液氮温度下的器件响应光谱

Fig. 2 Response spectrum of device at liquid-nitrogen temperature

为了对探测器退火前后暗电流特性的变化因素进行分析,通过施加栅压对两个器件的电流-电压特性进行了系统测试。栅控结构能够通过栅极电压控制侧壁表面势,从而推算零栅压下,器件的表面电学状态^[20]。图4是1号样品(黑色)和2号样品(红色)暗电流密度随栅极偏压的变化曲线,探测器偏置电压设定为 -0.05 V 。从图中可以看出,两个样品表现出了完全不同的电学特性。当栅极偏压

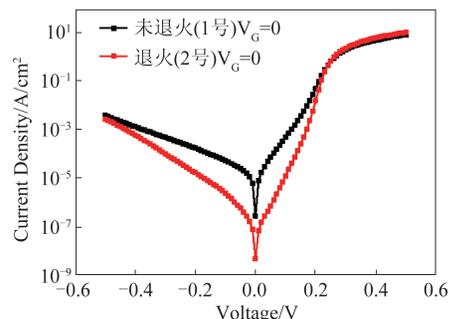


图3 栅控器件样品的电流-电压特性曲线

Fig. 3 Current-voltage curves of gate-controlled devices

向正向逐渐增大时,两个样品的暗电流皆表现出增加的趋势,1号样品的暗电流从栅极偏压 0 V 时的 $1.66 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 增加到栅极偏压 20 V 时的 $5.33 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,而此时2号样品的暗电流从 $1.13 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 增加到了 $6.41 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。在 20 V 栅极偏压下,2号样品的暗电流比1号样品仍然高出了2个数量级。不过,随着栅极偏压继续增加,2号样品的暗电流逐渐趋向饱和。当栅极偏压向反向逐渐增大时,1号样品的暗电流同样逐渐增加,然而2号样品的暗电流却持续下降,并且在 -20 V 左右趋向于饱和,此时暗电流达到最低水平,与1号样品零偏时的暗电流密度相同,这也表明退火后器件性能的衰退是由于器件侧边状态的改变而导致的。

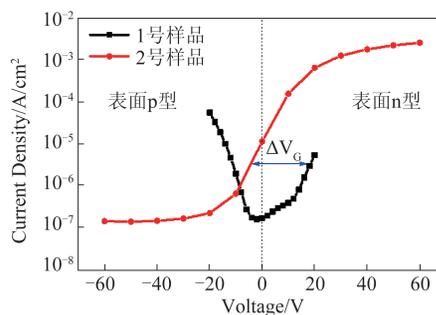


图4 栅控器件暗电流密度(-0.05 V)随栅极偏压的变化曲线

Fig. 4 The transfer characteristic curves of the gate-controlled devices at -0.05 V bias

为了对上述现象进行分析讨论,图5给出了该超晶格中波台面结探测器表面状态为电子聚集图5(a)和空穴聚集图5(b)的示意图。栅极电压调控可以控制台面侧壁处的能带弯曲状态,使得i型吸收区的表面载流子在累积、耗尽、反型中转变^[21],在电子聚集或空穴聚集情况下,都会导致表面出现n+/p+结区,如图中红色区域所示,诱发强电场并导致严重的表面隧穿电流。而只有当表面处于耗尽区

或弱反型时,表面诱导载流子通道基本被关闭,才不会产生额外的表面漏电。因此,从图4中的曲线可以推测:1号未退火样品侧壁状态较好,能带弯曲程度小,表面费米能级在禁带深处,没有额外载流子导致表面漏电通道,器件暗电流小。然而当栅压向正向或反向逐渐增大时,1号样品表面形成电子聚集或空穴聚集状态将产生载流子通道,导致表面漏电流增加。因此随着栅极偏压向正反向增加,暗电流均表现出逐渐增大的趋势。2号样品的转移特性曲线则表明在零栅压下其表面即已处于电子聚集状态,诱导电子与下方的p+层形成强电场,导致严重的表面漏电。只有当施加负栅压时,电子被排斥,表面漏电通道被关闭,器件才能恢复为体结主导的暗电流密度,达到与1号样品相似的性能。同时根据样品2随栅极偏压变化暗电流趋向饱和的现象,可以推断其i型区不再能发生空穴聚集,这可能是由于退火后界面产生了显著的空穴陷阱,发生了费米能级钉扎效应^[22]。根据1、2号样品表面为n型时暗电流上升沿的栅压偏移量 ΔV_G 与钝化层电容大小 C_i ,可以大致估算RTA后增加的表面固定电荷密度为^[23]:

$$\Delta Q_s = \Delta V_G \cdot C_i / q = \Delta V_G \cdot \left(\frac{\epsilon_i \epsilon_0}{d} \right) / q = +2.76 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}, \quad (1)$$

其中, ϵ_i 为 Si_3N_4 相对介电常数,取 $\epsilon_i = 7.5$ ^[23], ϵ_0 为真空介电常数, d 为绝缘层厚度, q 为电子电荷。

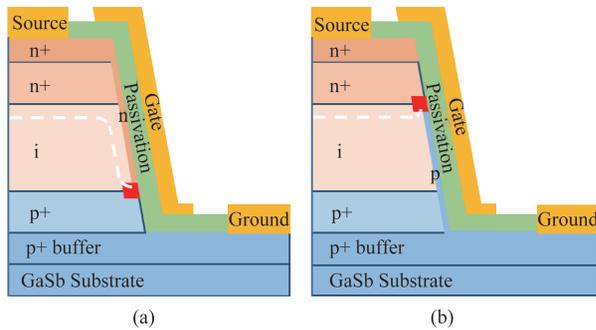


图5 光敏元侧壁表面器件示意图 (a)电子聚集,(b)空穴聚集注:红色区域为强电场区

Fig. 5 Schematic diagrams of sidewall under (a) electron accumulation and (b) hole accumulation at surface

Note: The red areas indicate high electric field regions

为了对退火前后样品表面漏电特性变化的起因进行进一步地分析,对第二组未钝化样品也进行了电流-电压曲线测试,在偏压为 -0.05 V 时,3号样品的暗电流密度是 $2.17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,与1号样品的暗电流几乎一致,然而4号退火样品的暗电流相比3

号样品上升了两个数量级,表现出了与2号样品同样的特性,此结果表明钝化层对器件性能在退火工艺中的演化影响不大,退火后造成器件暗电流衰退的主要因素来自于器件蚀刻表面的影响。

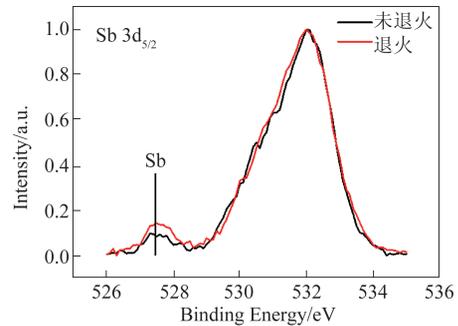
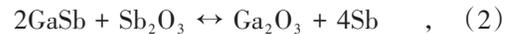


图6 第二组样品 $\text{Sb } 3d_{5/2}$ 元素峰的XPS测试结果

Fig. 6 $\text{Sb } 3d_{5/2}$ XPS spectra of sample 3 and sample 4

图6是第二组样品的XPS测试结果,图中只给出 $\text{Sb } 3d_{5/2}$ 元素峰对应的曲线^[24],对于 $\text{In } 3d_{5/2}$ 元素峰、 $\text{Ga } 2p_{3/2}$ 元素峰和 $\text{As } 3d$ 元素峰,在样品有无退火时并无明显变化。然而对于 $\text{Sb } 3d_{5/2}$ 元素峰,退火后样品的XPS测试 Sb 单质峰由3.69%增加到了5.28%,是未退火样品的1.43倍,这表明 Sb 单质变化与表面状态的演化强相关。根据化学反应^[25]:



如果器件蚀刻表面存在锑氧化物,那么退火过程中超晶格表面的 GaSb 将与锑氧化物反应生成 Sb 单质,并且 Sb 的金属功函数为 4.55 eV ,i型超晶格材料的费米能级约为 4.75 eV ,两者产生的功函数差将使得台面结侧壁表面能带向下弯曲,表面处于电子聚集状态,同时, Sb 单质的增加也改变了表面电荷密度^[25-26]。根据上述结果和讨论,能够推断超晶格探测器台面蚀刻非常容易产生锑氧化物,尽管锑氧化物不具有导电特性,或者其并不直接造成表面漏电流的增加,但会破坏器件的热稳定性,其与超晶格中 GaSb 反应生成的 Sb 单质将严重影响器件性能。

3 结论

对 InAs/GaSb II类超晶格中波光电探测器台面结光敏元蚀刻表面特性进行了研究,经过 250°C 60 s 的RTA后,超晶格探测器的暗电流密度从 $2.17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 上升到 $6.96 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。利用栅控结构表征研究发现,暗电流的上升主要是由于表面产生了

面密度约为 $2.76 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的正界面电荷,形成了 n+ 区漏电通道,导致了很强的表面隧穿电流。XPS 测试结果显示,退火后,表面 Sb 单质含量增加,分析其来源是由于光敏元蚀刻表面铋氧化物与 GaSb 反应所致。本研究表明台面侧壁铋氧化物的控制对于获得高性能高热稳定性的超晶格红外探测器至关重要,为后续进一步的工艺优化研究提供了理论指导。

References

- [1] Smith D L, Mailhot C. Proposal for strained type II superlattice infrared detectors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, **62**(6): 2545–2548.
- [2] Xu J J, Xu Z C, Bai Z Z, *et al.* Effects of etching processes on surface dark current of long-wave infrared InAs/GaSb superlattice detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, **107**: 103277.
- [3] Delmas M, Debnath M C, Liang B L, *et al.* Material and device characterization of Type-II InAs/GaSb superlattice infrared detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, **94**: 286–290.
- [4] Ying Chen, Jiafeng Liu, Yu Zhao, *et al.* MOCVD growth of InAs/GaSb type-II superlattices on InAs substrates for short wavelength infrared detection [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, **105**: 103209.
- [5] HU Wei-Da, LI Qing, CHEN Xiao-Shuang, *et al.* Recent progress on advanced infrared photodetectors [J]. *Acta Phys. Sin.* (胡伟达, 李庆, 陈效双, 等。具有变革性特征的红外光电探测器。物理学报), 2019, **68**(12): 120701–35.
- [6] Ting D Z -Y, Hill C J, Soibel A, *et al.* A high-performance long wavelength superlattice complementary barrier infrared detector [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**: 183502.
- [7] Gautam N, Plis E, Kim H S, *et al.* Heterostructure band engineering of Type-II InAs/GaSb superlattice based long-wave infrared photodiodes using unipolar current blocking barriers [J]. *Proc. of SPIE*, 2010, 7660, doi: 10.1117/12.849889.
- [8] Walther M, Rehm R, Fuchs F, *et al.* 256×256 focal plane array midwavelength infrared camera based on InAs/GaSb short-period superlattices [J]. *J. Electron. Mater.* 2005, **34**(6): 722–725.
- [9] Rodriguez J B, Plis E, Bishop G, *et al.* Nbn structure based on InAs/GaSb type-II strained layer superlattices [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(4): 39–1.
- [10] Haddadi A, Dehzangi A, Chevallier R, *et al.* Extended short - wavelength infrared nBn photodetectors based on type - II InAs/AlSb/GaSb superlattices with a large-band-gap AlAsSb/GaSb superlattice-based electron barrier [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(11): 10.1063.
- [11] Yang R Q, Tian Z B, Klem J F, *et al.* Interband cascade photovoltaic devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(6): 1074.
- [12] Zhou Y, Chen J, Xu Z, *et al.* High quantum efficiency mid-wavelength interband cascade infrared photodetectors with one and two stages [J]. *Semiconductor science and technology*, 2016, **31**(8): 085005.1–085005.6.
- [13] Delaunay P Y, Nguyen B M, Hoffman D, *et al.* 320 × 256 infrared focal plane array based on type-II InAs/GaSb superlattice with a 12- μm cutoff wavelength [J]. *SPIE*, 2007, **6542**: 10.
- [14] Gunapala S D, Ting D Z, Hill C J, *et al.* Demonstration of a 1024 × 1024 pixel InAs - GaSb superlattice focal plane array [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010, **22**(24), 1856–1858.
- [15] Manurkar P, Ramezani-Darvish S, Nguyen B M, *et al.* High performance long wavelength infrared mega-pixel focal plane array based on type-II superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2010, **97**(19): 3.
- [16] Haddadi A, Ramezani-Darvish S, Chen G, *et al.* High operability 1024×1024 long wavelength Type-II superlattice focal plane array [J]. *IEEE J. Quantum Electron.* 2012, **48**(2): 221–228.
- [17] Hoang A M, Dehzangi A, Adhikary S, *et al.* High performance bias-selectable three-color short-wave/mid-wave/long-wave infrared photodetectors based on Type-II InAs/GaSb/AlSb superlattices [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1): 24144–24144.
- [18] XU Jia-Jia, JIN Ju-Peng, XU Qing-Qing, *et al.* 128×128 infrared focal plane array based on Type-II superlattice [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (许佳佳, 金巨鹏, 徐庆庆, 等. 128×128 元 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面探测器. 红外与毫米波学报), 2012, **31**(06): 501–504.
- [19] XU Qing-Qing, CHEN Jian-Xin, ZHOU Yi, *et al.* Mid-wave infrared InAs/GaSb superlattice grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (徐庆庆, 陈建新, 周易, 等. InAs/GaSb 超晶格中波焦平面材料的分子束外延技术. 红外毫米波学报), 2011, **30**(5): 406–408.
- [20] Chen G, Nguyen B, Hoang A M, *et al.* Elimination of surface leakage in gate controlled type-II InAs/GaSb mid-infrared photodetectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(18): 183503.
- [21] Delaunay P Y, Hood A, Nguyen B M, *et al.* Passivation of type-II InAs/GaSb double heterostructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(9): 1112.
- [22] Hinkle C L, Milojevic M, Brennan B, *et al.* Detection of Ga suboxides and their impact on III-V passivation and Fermi-level pinning [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**: 162101
- [23] SHI Min, WU Guo-Jue. *Physics of semiconductor devices (Third Edition)* [M]. Xi'an Jiaotong University Press (施敏, 伍国珏. 半导体器件物理 (第三版). 耿莉, 张瑞智译). 西安交通大学出版社, 2008: 151–163.
- [24] *NIST X-ray photoelectron spectroscopy database*, version 3.5, <http://srdata.nist.gov/xps/> (2003).
- [25] Schwartz G P. Analysis of native oxide films and oxide-substrate reactions on III - V semiconductors using thermochemical phase diagrams [J]. *Thin Solid Films*, 1983, **103**: 3–16.
- [26] Schwartz G P, Gualtieri G J, Griffiths J E, *et al.* Oxide-substrate and oxide-oxide chemical reactions in thermally annealed anodic films on GaSb, GaAs, and GaP [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980: 2488–2499.