材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023081501

EBCMOS钝化层表面残气吸附特性

李书涵，陈文娥，王重霄，陈卫军*，宋　德*，李　野

（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 基于密度泛函理论，研究了电子轰击互补金属氧化物半导体（EBCMOS）钝化层表面的残气吸附机制，并分析其电学特性。结果表明，以Al_2O_3钝化层为例，真空腔内残余气体H_2在Al_2O_3不同表面的吸附为物理吸附，在（001）面的吸附距离最大，吸附强度最低，电荷转移最少。对比CO，N_2，CO_2，H_2O等残余气体分子在（001）表面的吸附结果发现，（001）面对残气分子的吸附均为物理吸附，（001）面相比于其他表面，对残余气体分子有更好的抑制作用，所生成钝化层能提高EBCMOS器件电子倍增层的电荷收集效率。研究结果对研制寿命长而稳定的EBCMOS器件具有理论指导意义。

关键词： EBCMOS；密度泛函理论；Al_2O_3钝化层；气体吸附

中图分类号： O482　**文章编号：** 1001－5868(2023)06－0901－06

Residual Gas Absorption Characteristics on The Surface of EBCMOS Passivation Layer

LI Shuhan, CHEN Wene, WANG Chongxiao, CHEN Weijun, SONG De, LI Ye

(College of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN)

Abstract: Based on the density functional theory, the mechanism of residual gas adsorption on the surface of EBCMOS passivation layer was investigated and its electrical characteristics were analyzed. The results show that the adsorption of residual gas H_2 in the cavity on different surfaces of the passivation layer (taking Al_2O_3 as an example), are physisorbed, with the largest adsorption distance, the lowest adsorption strength and the least charge transfer on the (001) surface. The compared results of the adsorption of other residual gas molecules such as CO, N_2, CO_2, H_2O on the (001) surface show that all of them are physically adsorbed, and the (001) surface has a better inhibition of residual gas molecules compared to other surfaces. The generation of passivation layer is more capable of improving the electron collection efficiency of the multiplication layer of EBCMOS device. Theoretical guidance is proposed for the development of long-life and stable EBCMOS device.

Key words: EBCMOS; density functional theory; Al_2O_3 surface; gas absorption

0　引言

电子轰击互补金属氧化物半导体（EBCMOS）器件是一种真空-半导体混合光电器件，由光阴极组件和CMOS图像传感器结合而成。在像增强器中插入背照式图像传感器（BCMOS），以代替微通道板（MCP）和荧光屏。EBCMOS的工作原理是：在高压电场作用下，入射微光激发光阴极产生高能光电子，在真空腔内直接轰击BCMOS图像传感器的电子倍增层，形成电子轰击半导体增益，并通过读出电路进行数字图像信号输出。因其具有高灵敏度、高帧频、快响应、低功耗、低噪声的优点，广泛应用于军

收稿日期：2023－08－15.

基金项目：国家自然科学基金项目（U2141239）.

* **通信作者：**陈卫军，宋　德　**E-mail：** chenweijun@cust.edu.cn；songde614@163.com.

用和民用各个领域[1]。自 Intevac 公司于 2001 年发布 EBCMOS 发明专利[2]以来，研究人员对其原理、性能优化、应用领域等开展了广泛的研究[3-4]。

国产 EBCOMS 器件存在着增益持续衰减的问题，其主要原因之一是真空腔存在的残余气体被电子倍增层表面的钝化层吸附，高能电子轰击造成的气体脱附可以导致光阴极激活层分子覆盖度降低。器件在后期工作时，残气分子被电离，正离子被轰击至光阴极表面可能造成 Cs-O 层破坏，使光阴极的量子效率降低[5]。同时，钝化层表面吸附的残气分子也会影响入射光电子的能量、二次电子的倍增数量及电荷收集效率，从而影响器件的增益稳定性，甚至会永久性地损坏光阴极结构，减少器件的使用寿命[7-8]。近年来，研究人员对器件内部如何保持高真空度进行了深入研究。刘佰奇等[9]设计的高真空系统通过对真空腔的各个组件表面进行处理，加热除气，真空调试后电子枪腔内真空度为 5.6×10^{-10} Pa。研究人员发现在研制 EBCMOS 器件过程中，对 CMOS 传感器进行烘烤除气可以提高真空度。王生凯等[10]的变温热处理实验说明，对 CMOS 传感器的热处理温度不宜超过 325 ℃，否则器件的信噪比会降低。李桐桐等[11]搭建了超高真空除气系统，认为有效的表面除气方法是对 CMOS 部件进行 260 ℃的烘烤除气，并持续 72 h 以上。实际上，采用表面钝化的方法可以避免表面吸附[12-13]。氧化铝薄膜除了抑制残余气体的吸附，还可以提高 BCMOS 器件的电子敏感性，抑制暗电流[14]。但是，从理论方面，对倍增层表面钝化层残余气体分子的吸附机制鲜有报道，如何优化设计钝化层结构对提升 EBCMOS 器件稳定性能亟待研究。

密度泛函理论(Density Functional Theory，DFT)以电子密度作为基本量，其他物理量作为电子密度的泛函[15]。可以通过 DFT 研究气体分子在不同材料表面的吸附情况[16-19]。本文根据已有文献报道 EBCMOS 真空腔中确定的残气组分[11]，通过 DFT 计算，首先研究了残气分子中含量最高的 H_2 对 Al_2O_3 不同表面的吸附性质，寻找 H_2 在 Al_2O_3 不同表面的最佳吸附位点，观察 H_2 在不同表面的吸附距离，计算 H_2 在不同表面的吸附能和电荷转移。结果初步确认了 Al_2O_3(001)面对 H_2 分子吸附较差。然后研究了 Al_2O_3(001)面对其他残气分子的吸附，结果表明 Al_2O_3(001)面对残气分子有较好的抑制作用，可以降低 EBCMOS 器件腔内的除气难度。

1 模型与方法

基于 CASTEP 模块进行了所有的模拟计算[20]，结构优化方面采用 BFGS 算法，采取广义梯度近似(GGA)[21]、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)[22]泛函的交换-关联函数。设置平面波截断能 E_{cutoff} 为 571.40 eV。电子自洽步收敛标准为 1×10^{-5} eV/cell，离子受力的收敛标准为 0.3 eV/nm。为了避免层之间的相互作用，设置 1.5 nm 的真空层。为了节省计算资源，建立 Al_2O_3 不同表面 2×2×1 的晶胞。Al_2O_3 的(001)面布里渊区 k 点网格设置为 3×3×1，(010)，(101)面布里渊区 k 点网格设置为 2×5×1，(110)面布里渊区 k 点网格设置为 4×5×1，(111)面布里渊区 k 点网格设置为 2×3×1，(011)面布里渊区 k 点网格设置为 5×2×1。

可以通过如下公式计算气体在 Al_2O_3 表面的吸附能 E_{ad}，通过吸附能可以判断气体在表面的吸附强度：

$$E_{ad}=E_{slab+gas}-E_{slab}-E_{gas} \tag{1}$$

其中，$E_{slab+gas}$ 代表吸附平衡后体系的总能量，E_{slab} 是 Al_2O_3 表面的总能量，E_{gas} 表示没有吸附的单个气体分子的能量。若 E_{ad} 的值为负，表明吸附过程中体系释放热量，吸附过程是自发进行的。E_{ad} 越小(绝对值越大)说明吸附强度越大，气体分子和表面相互作用越强烈，除气也越困难。

吸附后气体分子和表面的电荷转移量可以采用 Hirshfeld[23]和 Mulliken[24]电荷分析法计算，体现吸附过程中气体和 Al_2O_3 表面间的电荷转移，如果电荷转移的数值为正，则吸附过程中电子从 Al_2O_3 转移到气体分子；若数值为负，则吸附过程中电子从气体分子转移到 Al_2O_3 表面。电荷密度形变(DCD)的值可以根据式(2)获得：

$$\Delta\rho=\rho_{slab/gas}-\rho_{slab}-\rho_{gas} \tag{2}$$

式中，$\rho_{slab/gas}$，ρ_{slab} 和 ρ_{gas} 分别为吸附气体后体系的电荷密度、吸附前 Al_2O_3 表面的电荷密度和单个气体分子的电荷密度。

2 结果与讨论

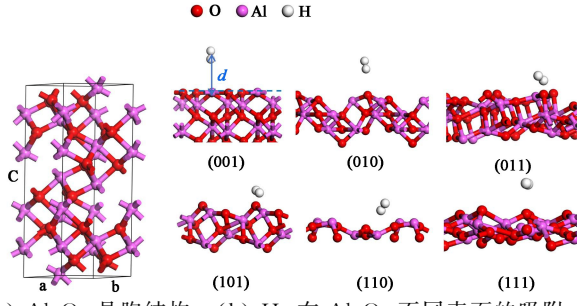
2.1 H_2 在 Al_2O_3 不同表面的吸附

图 1(a)为 Al_2O_3 的晶胞模型，经过结构优化后，晶胞三维尺寸分别为 $a=0.4759$ nm，$b=0.4759$ nm，

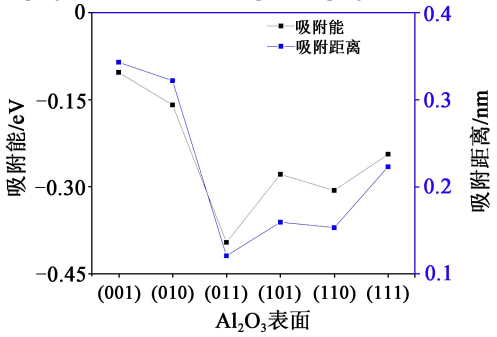
c=1.299 1 nm，与实际情况吻合。建立 Al_2O_3 不同表面的 2×2×1 的结构模型，上方添加 1.5 nm 真空层。为了获得最稳定的吸附构型，对每个表面结构模型设置了 3 个吸附位点，分别是 T_{Al} 位、T_O 位及 B 位，T_{Al} 位在 Al 原子上方，T_O 位在 O 原子上方，B 位在 Al 和 O 成键的上方。

图 1(b)给出了最优的气体吸附位置，需要说明的是，吸附距离 d 定义为气体分子的中心与表面上层原子构成的面的距离。可以看出，H_2 在(001)面最优的吸附位置是 T_O 位，H_2 分子倾斜吸附在 O 上方，吸附距离为 0.342 9 nm；在(010)面最优的吸附位置是在 T_O 位点偏下，倾斜一定角度，吸附距离为 0.321 8 nm；在(011)面上，最稳定的吸附构型是 H_2 倾斜吸附在 O 原子左下方，吸附距离为 0.120 5 nm；在(101)面上，最稳定的吸附构型是 H_2 近乎水平吸附在 Al 原子左下侧，H 原子和 Al 原子距离 0.213 2 nm，吸附距离为 0.159 2 nm；在(110)面，H_2 分子倾向水平吸附在 O 原子左侧，吸附距离为 0.153 0 nm；在(111)面最优的吸附位置是 T_{Al} 位，H_2 分子近乎水平吸附在 Al 原子上方，吸附距离为 0.222 8 nm。

H_2 在 Al_2O_3 不同表面的吸附能和吸附距离如图 1(c)所示，可以看出，吸附距离越小，吸附能的值越小，吸附强度就越大。显然，H_2 在不同表面的吸附均为物理吸附，在(001)面的吸附强度最小，吸附距离最大。



(a) Al_2O_3 晶胞结构　(b) H_2 在 Al_2O_3 不同表面的吸附



(c) H_2 在 Al_2O_3 不同表面的吸附能和吸附距离

图 1　Al_2O_3 钝化层表面气体吸附模型

表 1 是 H_2 和 Al_2O_3 不同表面之间的吸附能和电荷转移的变化，若电荷转移量为正值，则气体分子从基底材料中得到电子；若为负值，则吸附过程中 H_2 失去电子，电子从气体分子转移到 Al_2O_3。转移的电荷量和气体分子在 Al_2O_3 表面的吸附强度成正相关。H_2 在(011)表面吸附最强，电荷转移量也是最多的，吸附过程中，H—H 键拉长了约 0.001 5 nm。在(001)表面吸附最差，用 Hirshfeld 方法分析，电荷转移为 0。

表 1　H_2 在不同表面的吸附能 E_{ad}、转移电荷量 $\Delta\rho$，括号里是采用 Mulliken 分析法的结果

表面	E_{ad}/eV	$\Delta\rho$/e
(001)	−0.103	0(0.01)
(010)	−0.159	0.03(0.03)
(011)	−0.396	−0.09(0.07)
(101)	−0.278 71	−0.07(0.04)
(110)	−0.306 5	−0.08(0.04)
(111)	−0.244 21	−0.04(0.03)

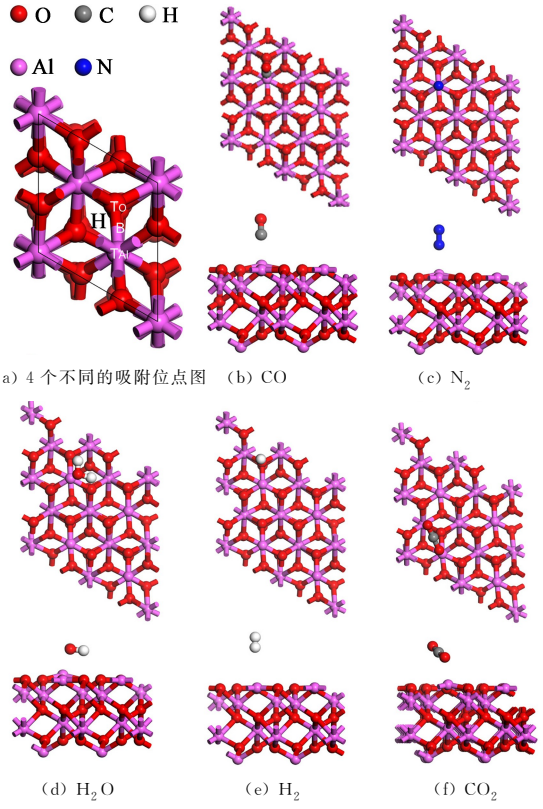
2.2　H_2，CO，N_2，H_2O，以及 CO_2 在 Al_2O_3(001)面的吸附

根据在 Al_2O_3 不同面的吸附情况，可以看出，H_2 气体分子在 Al_2O_3(001)面的吸附最差。接下来将探究腔内其他残气分子(CO，N_2，CO_2，H_2O)在 Al_2O_3(001)面的吸附情况。

为了在 Al_2O_3(001)表面寻求稳定构型，考虑了四个吸附位点(标注在 1×1 晶胞的俯视图上)，分别是 Al 顶位 T_{Al}，O 顶位 T_O，桥位 B，空位 H。图 2 展示了气体的最优吸附位置。CO 分子在不同的吸附位点时 C 原子均有向 Al 原子吸附的倾向，CO 的最优吸附位置是 B 位，CO 分子键倾斜且 C 原子在下方且靠近 O 原子。吸附距离为 0.297 2 nm。N_2 分子水平放置时吸附不稳定，吸附能较低，初始位置在 H 位时 N_2 分子会向 T_{Al} 位置移动。N_2 的最优吸附位置是在 T_{Al} 位竖直吸附，吸附距离为 0.296 1 nm。H_2O 倾向于近乎水平地吸附在材料表面，O 原子距离 Al 原子较近，为 0.197 4 nm，和 Al_2O_3 中 Al—O 键长相比略长。吸附距离为 0.220 4 nm。H_2 最稳定吸附位置为 T_O 位，吸附距离为 0.342 9 nm。CO_2 稳定的吸附构型是气体分子倾斜吸附在 H 位，C 原子位于 H 位偏左，两个 O 原子分别位于 Al 原子上方，吸附距离为 0.297 7 nm，除此之外其他吸附构型均不稳定。

各残气分子的吸附能如表 2 所示，H_2 的吸附能

最大(绝对值最小),为−0.103 eV,吸附距离最大,吸附强度最低,属于弱范德瓦尔斯吸附,因此易于脱附;H_2O 的吸附能最小,吸附距离最小,吸附最强。由于没有观察到新的成键,因此其他残气分子的吸附也均为物理吸附,吸附距离 d 接近 0.3 nm。



(a) 4 个不同的吸附位点图 (b) CO (c) N_2

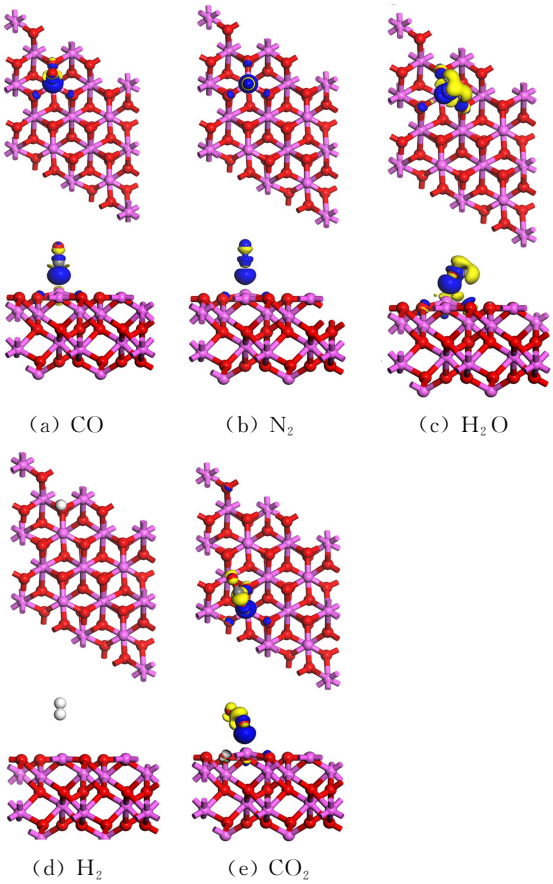
(d) H_2O (e) H_2 (f) CO_2

图 2 Al_2O_3 不同面的吸附图

表 2 腔内残气的吸附能、吸附距离、转移电荷量,括号里是 Mulliken 分析法计算结果

气体	E_{ad}/eV	d/nm	$\Delta\rho$/e
CO	−0.523	0.297 2	−0.24(−0.04)
N_2	−0.328	0.296 1	−0.22(−0.05)
H_2O	−1.040	0.220 4	−0.26(−0.07)
H_2	−0.103	0.342 9	0(0.01)
CO_2	−0.287	0.297 7	−0.24(0.08)

另外,表 2 也给出了气体与基底材料之间的电荷转移数量,若电荷转移数值为正,表示电子从 Al_2O_3 转移到气体分子;若数值为负值,则表示电子从气体分子转移到 Al_2O_3,可以通过电荷转移分析气体分子和基底的吸附机制。H_2 分子与 Al_2O_3 之间几乎不存在电荷转移,吸附强度较低。CO 分子的 C 原子失电子 0.19 e,O 原子失去 0.05 e,电子从气体分子转移到基底上,距离 C 原子最近的 Al 原子得到的电子最多,为 0.12 e。H_2 的吸附体系的电荷转移与 CO 相似,N_2 分子失去 0.22 e,N 原子距离最近的 Al 原子得到的电子最多,为 0.09 e。在 H_2O 的吸附过程中,两个 H 原子共失去 0.1 e,O 原子失去 0.16 e,最表层的 Al 原子均得到电子,距离 O 原子最近的 Al 原子得到的电子最多,为 0.08 e。CO_2 在吸附过程中,C 原子失去 0.07 e,距离基底较近的 O 原子失去 0.1 e,另一个 O 原子失去 0.07 e。最表层的 Al 原子均得到电子,距离 O 原子最近的 Al 原子得到的电子最多,为 0.08 e。通过分析上述电荷转移数据可以发现,所有的气体小分子在吸附过程中都作为电子提供者失去电子,而 Al_2O_3 获得电子。图 3 给出了吸附后的电荷密度差分图,蓝色的部分为电子富集区,而黄色部分表示电子耗尽区,等值面设置为 20 e/nm^3。对于 H_2,未观察明显的电荷转移,而 H_2O 的电荷转移较为明显,其他气体分子也存在程度不同的电荷转移。



(a) CO (b) N_2 (c) H_2O

(d) H_2 (e) CO_2

图 3 5 种气体在 Al_2O_3(001)面上电子密度差分图

除了分析电荷转移量之外,也可以通过分析态密度图来了解体系电子结构变化。态密度图可以展示吸附前后材料电学特性的变化,以此分析残余气体对材料的影响。图 4 为吸附前与腔内各残气吸附

后的总态密度(TDOS)与分波态密度(PDOS)曲线。可以看出，与 Al_2O_3(001)面的 TDOS 图相比，曲线一部分波峰出现了峰值增加，总体的变化很小。通过对比吸附前后的 PDOS 图可知，C，N，O 的 p 轨道贡献了峰值增加。这些气体的吸附不能改变 Al_2O_3(001)的电学性质，证明 Al_2O_3(001)面可以作为合适的钝化层表面。

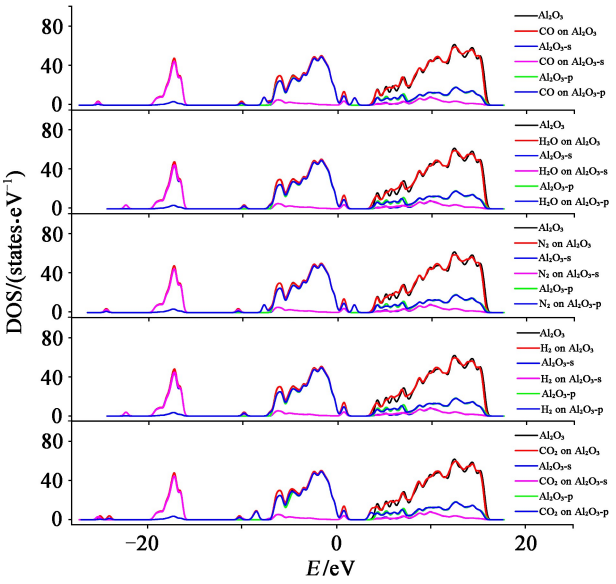


图 4　吸附前 Al_2O_3(001)表面与残余气体吸附后体系的 TDOS 与 PDOS 曲线

3　结论

基于第一性原理密度泛函理论的计算方法，研究了 H_2 在 Al_2O_3 不同的表面的吸附结构、吸附能、电荷转移。结果表明 H_2 在(001)面吸附强度最低。进一步研究了真空腔内其他残气分子(CO，N_2，H_2O，CO_2)在 Al_2O_3(001)面的吸附，结果表明除了 H_2O 之外其他气体分子的吸附强度都很低，为物理吸附。H_2O 分子的吸附强度较高但没有观察到新化学键的形成，不存在大量电荷转移。通过分析残余气体分子吸附前后的 TDOS 与 PDOS 曲线知，曲线总体来看变化不大，气体吸附不能改变表面的电学性质，验证了 Al_2O_3(001)面对腔内残气分子有较好的抑制作用，适合作为 EBCMOS 器件倍增层的钝化层表面。

参考文献：

[1] 徐鹏霄，唐光华，唐家业，等. EBCMOS 混合型光电探测器研究[J]. 光电子技术，2016，36(4)：232-236.
Xu Pengxiao，Tang Guanghua，Tang Jiaye，et al. Review of EBCMOS hybrid photodetector[J]. Optoelectronic Technol.，2016，36(4)：232-236.

[2] Aebi V W，James B J. Electron bombarded active pixel sensor：CA20002379956[P]. 2001.

[3] Hirvonen L M，Suhling K. Photon counting imaging with an electron-bombarded pixel image sensor[J]. Sensors，2016，16(5)：617.

[4] Bai J Z，Bai Y L，Hou X，et al. The analysis of electron scattering among multiplying layer in EBAPS using optimized Monte Carlo method[J]. Mod. Phys. Lett. B，2020(1)：2050398.

[5] 童靖垒，赵苏宇，潘　清，等. 驱动激光对砷化镓阴极材料的损伤阈值[J]. 强激光与粒子束，2019，31(11)：115103.1-115103.5.
Tong Jinglei，Zhao Suyu，Pan Qing，et al. Damage threshold of GaAs cathode material by driving laser[J]. High Power Laser and Particle Beams，2019，31(11)：115103.1-115103.5.

[6] 拜晓锋，郭　晖，杨书宁，等. 用于准确预测微光像增强器寿命的光灵敏度测量技术[J]. 红外技术，2018，40(12)：1121-1124.
Bai Xiaofeng，Guo Hui，Yang Shuning，et al. Integral sensitivity measurement technique for accurately predicting the lifetime of a low-light-level image intensifier[J]. Infrared Technol.，2018，40(12)：1121-1124.

[7] 贾欣志. 负电子亲和势光电阴极及应用[M]. 北京：国防工业出版社，2013：207-224.
Jia Xinzhi. Negative Electron Affinity Photocathodes and Applications[M]. Beijing：National Defense Industry Press，2013：207-224.

[8] Guo X，Shi F，Xu Z F，et al. Stability of transmission-mode GaAs photocathodes in an ultrahigh vacuum system[C]// Symp. on Novel Photoelectronic Detection Technol. and Applications，2021，11763：203.

[9] 刘佰奇，彭晓华，李小平，等. 光阴极直流高压电子枪的极高真空系统[J]. 真空科学与技术学报，2017，37(11)：1033-1037.
Liu Baiqi，Peng Xiaohua，Li Xiaoping，et，al. Design of extreme high vacuum system for photocathode DC electron gun of energy recovery linear accelerator[J]. Chinese J. of Vacuum Science and Technol.，2017，37(11)：1033-1037.

[10] 王生凯，靳　川，乔　凯，等. 热处理对背照式 CMOS 传感器信噪比影响的实验研究[J]. 红外技术，2019，41(6)：585-590.
Wang Shengkai，Jin Chuan，Qiao Kai，et，al. Impact of annealing temperature on SNR in backside-illuminated CMOS image sensor：An experimental study[J]. Infrared Technol.，2019，41(6)：585-590.

[11] 李桐桐，肖　超，焦岗成，等. 电子敏感 CMOS 部件除气方法[J]. 应用光学，2022，43(6)：1181-1186.
Li Tongtong，Xiao Chao，Jiao Gangcheng，et al. Degassing method of electronic sensitive CMOS components[J]. J. of Appl. Opt.，2022，43(6)：1181-1186.

[12] 张 祥，刘邦武，夏 洋，等. Al_2O_3 钝化及其在晶硅太阳电池中的应用[J]. 物理学报，2012，61(18)：442-450.
Zhang Xiang，Liu Bangwu，Xia Yang，et al. The passivation of Al_2O_3 and its applications in the crystalline silicon solar cell[J]. Acta Phys. Sin.，2012，61(18)：442-450.

[13] 杨成财，鞠国豪，陈永平. 集成 PIN 光敏元的 CMOS 探测器光电响应特性研究[J]. 中国光学，2019，12(5)：1076-1089.
Yang Chengcai，Ju Guohao，Chen Yongping. Study on the photo response of a CMOS sensor integrated with PIN photodiodes[J]. Chinese Opt.，2019，12(5)：1076-1089.

[14] 乔 凯，王生凯，程宏昌，等. 表面钝化膜对 BCMOS 传感器电子敏感特性影响的实验研究[J]. 红外与激光工程，2020，49(4)：233-238.
Qiao Kai，Wang Shengkai，Cheng Hongchang，et al. Experimental study on the electron sensitivity of BCMOS sensor influenced by surface passivation film[J]. Infrared and Laser Engin.，2020，49(4)：233-238.

[15] Maruhn J A，Reinhard P G，Suraud E. Density Functional Theory[M]. Plenum Press，2010.

[16] Zhang J，Zhang Y，Qian Y，et al. First-principles investigation of Cs-NF_3 co-absorption on GaAs(100)-β_2(2×4) surface[J]. Appl. Surf. Sci.，2021，535：147691.

[17] Zhang K，Zhang J，Zhang Y，et al. Exploration of Cs—O co-absorption on GaAs(100)β_2(2×4) surface at different sites from first-principles calculation[J]. Mat. Sci. Semicon. Proc.，2021，134：105996.

[18] Leenaerts O，Partoens B，Peeters F. Absorption of H_2O，NH_3，CO，NO_2，and NO on graphene：A first principles study[J]. Phys. Rev. B，2015，77(12)：125416-125429.

[19] Zhao S，Xue J，Kang W. Gas absorption on MoS_2 monolayer from first-principles calculations[J]. Chem. Phys. Lett.，2014，595(2)：35-42.

[20] Malik R，Franke L，Siebes A. Calculation of electronic energy and density of state of iron-disilicides using a total-energy pseudopotential method，CASTEP[J]. Thin Solid Films，2001，381(2)：176-182.

[21] Tang X，Sun W G，Gu Y T，et al. CoB_6：A robust two-dimensional ferromagnet[J]. Phys. Rev. B，2019，99(13)：045445-045458.

[22] Perdew J P，Burke K，Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett.，1996，77(18)：3865-3877.

[23] Hirshfeld F L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities[J]. Theor. Chim. Acta，1977，44(2)：129-138.

[24] Mulliken R S. Molecular compounds and their spectra. V. orientation in molecular complexes[J]. J. Phys. Chem. C，1955，23(2)：397-398.

作者简介：

李书涵（1999—），女，硕士生，主要从事EBCMOS器件稳定性的研究；

陈卫军（1988—），男，博士，副教授，博士生导师，主要从事光电成像器件、光场调控等方面的研究；

宋 德（1981—），男，博士，副教授，硕士生导师，主要从事光电成像器件、有机太阳电池等方面的研究。