

## 利用原子淀积 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 InP 光学稳定性的研究

房丹<sup>1</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>, 赵海峰<sup>2</sup>, 方铨<sup>1</sup>, 田珊珊<sup>1</sup>, 楚学影<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学 高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022 ;  
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 提出一种钝化 InP 表面的新方法——湿法钝化和干法钝化相结合。这种新型的钝化方式有效地降低了 InP 表面态密度, 并使其表面暴露在空气中一段时间后仍具有较好的稳定性。实验利用光致发光(PL)谱, 对样品的发光性质进行测试。通过对样品进行 XPS 测试表明, 通过对样品进行退火处理, 可增强 In-S 键结合强度, 进一步降低表面态密度。最后, 利用原子力显微镜(AFM)对样品的表面形貌进行表征。

**关键词:** InP ; 硫化 ; 退火 ; 光致发光谱 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**中图分类号:** TN304.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)12-3386-04

## Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3$ on the optical stability of InP induced by atom layer deposition

Fang Dan<sup>1</sup>, Tang Jilong<sup>1</sup>, Wei Zhipeng<sup>1</sup>, Zhao Haifeng<sup>2</sup>, Fang Xuan<sup>1</sup>, Tian Shanshan<sup>1</sup>, Chu Xueying<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory on High Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130033, China)

**Abstract:** A novel surface passivation of InP, combined wet passivation to dry passivation was proposed. In this work, the density of surface state was decreased efficiently so the strong luminescence property was obtained. The stability of InP surface was confirmed, which was exposed in air some day. Photoluminescence (PL) was performed in room temperature to achieve intensity measures. The high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for InP revealed that a In-S bonding was increased with the annealing treatment. The density of surface was decreased further. The surface morphology of the sample was reflected with atomic force microscopy (AFM).

**Key words:** InP; sulfidation; annealing; photoluminescence;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

收稿日期: 2013-03-07; 修订日期: 2013-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(61307045)

作者简介: 房丹(1982-), 女, 博士生, 主要从事半导体光电子材料与器件方面的研究。Email: fangdan19822011@163.com

通讯作者: 唐吉龙(1977-), 男, 讲师, 主要从事半导体光电子材料与器件方面的研究。Email: happytang@163.com

导师简介: 魏志鹏(1975-), 男, 副教授, 主要从事半导体光电子材料与器件方面的研究。Email: zhipengwei@gmail.com

## 0 引言

III-V 族半导体材料在光电和微波器件等领域有着非常重要的应用,但由于材料表面态密度和表面复合速率都很高,限制器件光电特性的提高。其中 InP 是最具代表性的材料,其表面具有较高的载流子迁移率,所以适用于多种半导体器件的制作。但由于其表面的不稳定性,导致器件的漏极电流漂移、可重复性差,阻碍器件性能的提高,所以 InP 表面钝化是其得到广泛应用的前提<sup>[1-3]</sup>。

自从 C.J.Sandroff<sup>[4]</sup>等人采用  $\text{Na}_2\text{S}$  钝化 AlGaAs/GaAs 异质结晶体,到目前已经提出了多种钝化手段,例如:物理、化学、干法、湿法等钝化手段。其中研究最多的是利用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  水溶液钝化 InP。在钝化过程中,InP 表面的氧化物能溶于含硫的溶液中,达到去除氧化物的目的,并在表面生成 In-S 键和 S-P 键,最终生成一层很薄的硫层<sup>[5-6]</sup>。虽然此方法可以取得较明显的钝化效果,但硫层很薄,当再次接触空气后,易被氧化,所以钝化后的材料表面抗氧化能力较差,致使光致发光强度(PL)被降低。

文中采用湿法方法对 InP 进行硫钝化。此后采用原子层沉积(ALD)技术在已钝化的 InP 表面生长  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜。利用 XPS、PL 和 AFM 对样品的结构、光学及表面形貌进行表征。

利用 PL、XPS 和 AFM 分析方法对样品分析,得到镀膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的样品比未镀膜的样品 PL 强度有所降低,测试在空气中暴露一段时间后,镀膜和未镀薄膜样品的 PL 随时间的变化,镀膜后 InP 的 PL 强度随时间推移先减少后趋于平稳,所以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以较好地隔绝空气层,能提供较好的钝化效果,样品的稳定性得到了改善,因此可进一步提高样品的发光性能。对经退火处理和未经退火处理的样品做对比,实验结果表明,经过退火处理的样品 PL 的强度比无退火样品高 1.7 倍、表面平整度更好,所以退火可以更有效地增强发光特性。

## 1 实验

选取 n-InP(S 掺杂)基片 3 块,厚度为 0.5 mm。为了使 InP 得到较好表面光学特性,先利用标准的清洁方式分别清洗 3 块样品。首先将样品放入丙酮溶液中 60 s,利用超声波清洗样品,目的是去除基片

表面的有机脂类和污染物。再将样品放入 5%HF 溶液中浸泡 1 min,此方法可以有效去除表面存在的氧化物。最后利用去离子水冲洗样品,并将其在氮气气氛中吹干。将清洗干净的 1 号、2 号、3 号样品都快速置入 60 °C 的硫化铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  水溶液中浸泡 10 min,取出所有样品并用去离子水冲洗。1 号为参考样品,2 号样品利用原子层沉积沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 70 个周期,14 nm 厚;3 号样品先进行 10 s 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生长。采用型号为 LabNanoTM9100(北京英作纳米科技有限公司)的原子沉积系统,以  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  作为氧源和铝源,源脉冲时间为 20 ms。 $\text{N}_2$  作为载气,按照  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{N}_2$  方式进行生长,生长周期为 70,生长温度 250 °C。

为了对比不同条件下光致发光谱(PL)的强度,利用 PRM2000 快速图谱仪测试常温 PL。然后利用 PL9000 傅里叶干涉光荧光光谱仪测试低温 PL,使用 Ar 离子激光器发射波长为 514 nm,样品发出的信号由液氮制冷的 Ge 探测器探测,低温光谱在液氮制冷的条件下进行测试。利用型号为 Thermo ESCALAB 250 的 X 射线光电子能谱分析仪(X-ray photoelectron spectroscopy),能量为 1 486.06 eV 的 Al K $\alpha$  能谱激发源,检测样品表面化学态。为了表征钝化后 InP 表面形貌,对退火和不退火的样品进行了 AFM(型号: CSPM5500)测试。为了有效表征沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以有效抗氧化的作用,对比了一个月内 1 号和 3 号样品的常温 PL 强度变化情况。

## 2 实验结果与讨论

图 1 为 1、2、3 号样品的常温光致发光光谱图。1 号样品仅经过硫钝化,2 号样品经过硫钝化后沉积 14 nm 厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜,3 号样品 S 钝化后,在 400 °C

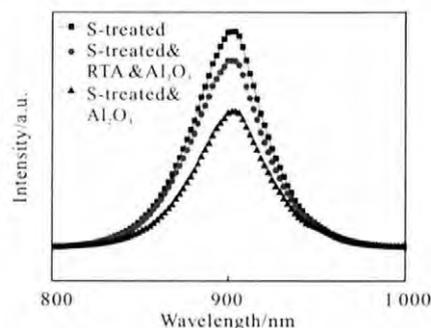


图 1 常温下 1、2、3 号样品的 PL 光谱图

Fig.1 PL spectra of 1, 2, and 3 at room temperature

下进行 10 s 快速热退火,再淀积 14 nm 厚  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。从图 1 中可以得到,经过退火处理的 3 号样品 PL 的强度比没有退火的 2 号样品的高 1.7 倍。由于 S 钝化使得 S 原子代替 P 占据空位,所以表面缺陷减少,生成  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{InP}$  异质结,保护了表面,发光特性增强。对比 1、3 号样品,由于  $\text{InS}-\text{Al}_2\text{O}_3$  界面残留的水分和氧会诱导一些界面态<sup>[7]</sup>,所以淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后样品的 PL 强度比没有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的样品 PL 强度有所降低。对比 2 号和 3 号样品,退火后的光谱强度是无退火的 1.7 倍,所以退火后 InP 表面缺陷进一步减少,更好地改善了 InP 表面质量,提高了态密度,从而增大了 PL 强度<sup>[5]</sup>。综上结果表明:利用 S 钝化和快速退火可以同时有效去除表面缺陷。

为了进一步更好地研究退火对样品表面的影响,对样品进行了低温(77 K)PL 测试。如图 2 所示,退火和不退火发光峰位没有移动,位于 885 nm 处的 PL 峰是由于从导带到受主跃迁引起的,记为(e-A)。位于 863 nm 处的肩峰为样品的本征峰(BE),是电子从导带到价带跃迁引起的。样品 3 在 400 °C 退火,由于退火促使更多的 S 占据 P 空位,导带上更多的电子跃迁到价带的空穴,BE 峰值增强。所以经过退火处理的样品使直接电子-空穴复合大大增加,更有效地改善了 InP 表面的发光特性<sup>[8-9]</sup>。

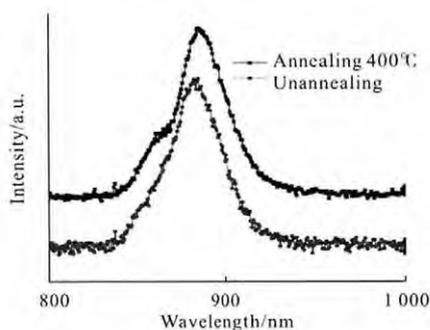


图 2 低温 77 K 下 2、3 号样品的 PL 光谱图

Fig.2 PL spectra of sample 2 and 3 at 77 K

利用 XPS 分析钝化后表面化学态,钝化后表面的 S 主要以 In-S 键,S-S 键和 S-P 键的形式存在,但是由于 S-P 键结合很弱,所以一般无法检测到<sup>[10]</sup>。在 In3d 谱中分解出两个峰,一个峰结合能为 444.6 eV,另一个峰结合能 445.5 eV。444.6 eV 的峰对应 In-P 键合,445.5 eV 的峰对应 In-S 键合<sup>[11]</sup>,如图 3 所示。InP 表面硫钝化后经退火处理,可以促使 S 与 InP 中 In 更好地化合,进一步减少表面态密度,提高表面钝

化后 InP 的光致发光强度。如进一步加热到 450 °C, S-In 键开始断裂,钝化表面 S 大量减少,In-S 键峰值渐渐消失。加热到 500 °C,In 滴形成<sup>[5]</sup>。

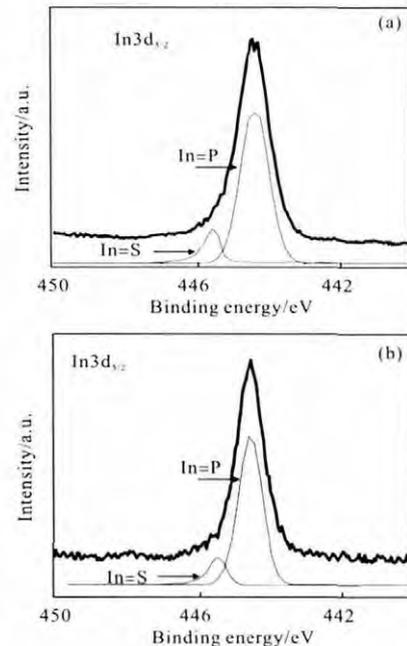


图 3 InP 退火样品和不退火样品的 In3d XPS 谱

Fig.3 In 3d XPS spectra of the InP without and with annealing-treated

实验结果表明,经原子层淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  处理过的 InP 表面态密度和复合速率降低,从而使暴露在空气中的 InP 仍具有较稳定的 PL 强度。图 4 为样品 1 和样品 3 在空气中暴露一段时间后光致发光强度随时间的变化。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层可以较好地隔绝空气层,所以能提供较好的钝化效果。样品随着时间的推移,都有发光强度下降的趋势。在前 10 天,PL 强度下降较陡,后 20 天趋于平稳。由于 S 钝化后,界面处的 P 原子向外扩散,形成 P 空位。P 空位缺陷在近 InP 表面和

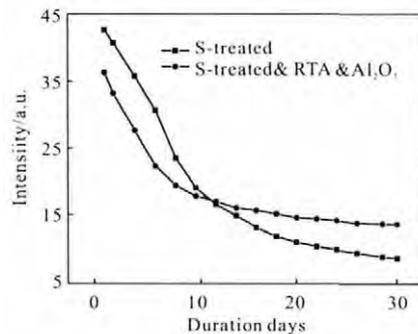


图 4 样品 1 和样品 3 光致发光强度随时间的变化

Fig.4 Intensity variation of the sample 1 and 2 with the time placed in the air

导带最小值附近提供受主能级;在 N 型和 P 型 InP 中能够形成表面费米能级钉扎。所以随着放置时间的增长,P 扩散速度逐渐降低,PL 强度下降速度逐渐降低,最后趋于平衡<sup>[12]</sup>。

由于空气中的氧气能够穿过 S 层,氧化 S 钝化层下的 InP,所以 P 的外扩散和空气中的氧化作用促使新的表面态形成<sup>[13,14]</sup>。因而开始的 10 天内 PL 强度下降很快。样品 3 由于沉积了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜层,虽然不能阻止 P 的外扩散,但可以使 InP 很好地与空气隔绝,阻止氧气进入钝化层,所以表现开始 PL 强度下降很快,但趋于平稳时的强度比不镀膜的要高。实验表明,虽然镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜后光致发光强度稍有降低,但其稳定性比未镀膜样品要好。同时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜具有良好的机械性能,能够更有效地保护器件。

利用原子力显微镜(AFM)可以真实地反应样品表面的微粗糙程度,图 5 为 2 号和 3 号样品的 AFM 表面形貌图。样品 2 未经过退火处理,表面较粗糙,样品 3 经过退火处理的表面非常平滑,粗糙度大幅度下降。这可能是由于退火过程中表面沉积的多晶硫和 S-P 化合物在一定温度下挥发所形成的。从样品发光的角度也说明退火对表面态的去除,以及表面缺陷的修复起到改善的作用。

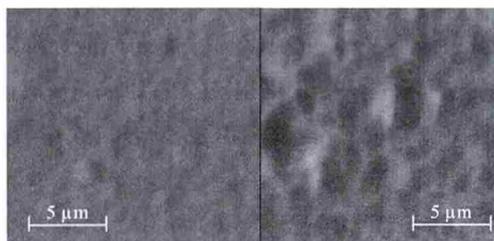


图 5 样品 2 和 3 的 AFM 形貌图

Fig.5 AFM morphology of the samples second and third

### 3 结 论

先将 InP 置入  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  水溶液中 10 min,再经  $400\text{ }^\circ\text{C}$  快速退火处理,最后利用原子层沉积技术沉积一薄层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。实验结果表明,经原子层沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  处理过的 InP 表面态密度和复合速率降低,从而使暴露在空气中的 InP 仍具有较稳定的 PL 强度。利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)分析钝化后表面化学态,对比退火和不退火处理样品的化学键,得到退火  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时,In-P 化学键结合更强,PL 强度更高。并通过原子力显微镜测试  $400\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的 InP 表面形貌,可以得到较好的表面平整度。

### 参 考 文 献:

- [1] Wang Bo, Wei Zhipeng, Li Mei, et al. Improved photoluminescence from passivated InP surface by  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  treatment [C]//Optoelectronics and Microelectronics Technology (AISOMT), 2011 Academic International Symposium, 2011.
- [2] Zhao H, Shahrjerdi D, Zhu F, et al. Inversion -type InP MOSFETs with EOT of 21 using atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gate dielectric electrochem[J]. *Solid-State Lett*, 2008, 1: H233.
- [3] Wilmsen C W, Geib K M, Shin J, et al. The sulfurized InP surface[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1989, 7: 4.
- [4] Sandroff C J, Nottenburg R N, Bischoff J C, et al. Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 33-35.
- [5] Han I K, Kim E K, Lee J I, et al. Stability of sulfur-treated InP surface studied by photoluminescence and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Appl Phys*, 1997, 10: 8.
- [6] Wang Bo, Wei Zhipeng, Li Mei, et al. Tailoring the photoluminescence characteristics of p-type GaSb: The role of surface chemical passivation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 556: 182-187.
- [7] Dong Y, Ding X M, Hou X Y, et al. Sulfur passivation of GaAs metal-semiconductor field-effect transistor [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 23.
- [8] Chen Weide, Choy W H, So B Kl, et al. XPS and AFM studies of the InP surfaces passivated with Gas-phase and solution-phase polysulphide[J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999, 19(3): 177-181. (in Chinese)  
陈维德,蔡永康,苏景隆,等.气相和溶液多硫化物钝化 InP 表面的 XPS 和 AFM 研究[J].真空科学与技术学报,1999,19(3): 177-181.
- [9] Dong Y, Ding X M, Hou X Y, et al. Sulfur passivation of GaAs metal-semiconductor field-effect transistor [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3.
- [10] Kim T S, Lester S D, Streetman B G. Observation of radiative surface states on InP [J]. *Appl Phys*, 1987, 61: 2072.
- [11] Yuan Z L, Ding X M, Lai B, et al. Neutralized  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  solution passivation of III - V phosphide surfaces [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2977-2979.
- [12] Daw M S, Smith D L. Vacancies near semiconductor surfaces[J]. *Phys Rev B*, 1979, 20: 5150.
- [13] Han I K, Kim E K, Lee J I, et al. Stability of sulfur-treated InP surface studied by photoluminescence and x-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Appl Phys*, 1997, 80: 10.
- [14] Sato K, Ikoma H. Internal photoemission and X-ray photoelectron spectroscopic studies of sulfur-passivated GaAs [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 921.