

等离子体氮钝化 GaSb 材料表面特性研究

刘晓敏, 房丹, 谷李斌, 方铤, 王登魁, 唐吉龙, 王新伟, 王晓华

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

摘要 利用等离子体增强原子层沉积系统,以逐层刻蚀方式对 GaSb 进行氮(N)钝化处理,研究了钝化过程中刻蚀周期对 GaSb 钝化效果的影响。研究表明,当刻蚀周期数为 200 时,钝化效果最好;刻蚀周期数不足(100)时,钝化效果最弱;刻蚀周期数较高(300~400)时,随着刻蚀周期数的增大,钝化效果减弱。

关键词 材料; 光致发光; N 钝化; GaSb; 刻蚀周期

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0103001

Study on Surface Characteristics of GaSb Materials After Plasma Nitrogen Passivation

Liu Xiaomin, Fang Dan, Gu Libin, Fang Xuan, Wang Dengkui, Tang Jilong,
Wang Xinwei, Wang Xiaohua

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China

Abstract The nitrogen passivation of GaSb by etching method layer by layer is conducted based on the plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) system, and the influence of etching cycle in the passivation process on the passivation effect of GaSb is discussed. The study results show that, the passivation effect is the best when the etching cycle number is 200. When the etching cycle number is smaller than 100, the passivation effect is the weakest. When the etching cycle is relatively higher (300-400), the larger the etching cycle number is, the weaker the passivation effect is.

Key words materials; photoluminescence; nitrogen passivation; GaSb; etching cycle

OCIS codes 160.6000; 240.6700; 250.5230; 300.6560

1 引言

GaSb 是一种窄禁带材料,具有较大的电子和空穴迁移率^[1-4],其发光波长处于 2~5 μm 的中红外波段,被广泛地运用在光电子器件如激光器^[5-6]和探测器^[7-8]中。GaSb 基激光器和探测器在气体检测、环境监测、化学和生物探测、医学分析、激光雷达和光电对抗等方面均有十分重要的应用价值^[9-11]。然

而,与 GaAs、InP 等 III-V 族材料类似,GaSb 材料的表面态问题严重影响了材料的性质,进而阻碍了 GaSb 基器件性能的提升。

研究人员为解决 III-V 族材料高表面态的问题开展了大量的研究工作,提出了一种表面钝化技术,其中研究最多的是硫钝化技术,它可以有效抑制表面态引起的非辐射复合中心^[12]。GaAs 的硫钝化技术经过多年发展,其钝化机理已经明确并由此发展

收稿日期: 2017-07-31; **收到修改稿日期:** 2017-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(61404009,61474010,61574022,61504012,61674021,11674038)、吉林省科技发展计划(20160519007JH,20160101255JC,20160204074GX,20170520117JH)

作者简介: 刘晓敏(1992—),女,硕士研究生,主要从事半导体激光器原理与技术方面的研究。

E-mail: 15714312116@163.com

导师简介: 房丹(1982—),女,博士,副研究员,主要从事半导体激光器物理与技术方面的研究。

E-mail: fangdan19822011@163.com(通信联系人)

了多种硫钝化工艺和技术,被广泛应用于激光和探测等领域。GaSb与GaAs材料特性类似,目前硫钝化技术已用于GaSb材料中,并取得一定效果。但现有研究表明,硫钝化技术仍存在钝化反应过程不易控制^[13-14]、水溶液污染环境^[15]、长期稳定性效果较差^[16]等问题,因此开展GaSb材料的氮钝化研究具有重要意义。目前,N钝化运用等离子体增强原子层沉积(PEALD)技术,而关于N钝化GaSb材料的研究鲜有报道。钝化条件如等离子体刻蚀功率和刻蚀周期对钝化效果有着不可忽视的影响,当刻蚀周期不足时,不能完全清除表面态。最佳的N钝化实验条件可以更有效地提高GaSb材料的特性,为高性能GaSb基光电子器件的研究奠定基础。

刻蚀周期数是影响钝化效果的一个重要因素,本文在PEALD系统中,利用NH₃的等离子体作为氮源实现GaSb的N钝化。通过原子力显微镜(AFM)、X衍射光电子能谱(XPS)和室温光致发光(PL)测试分析了在固定等离子体刻蚀功率(100 W)的条件下,不同刻蚀周期数对N钝化GaSb效果的影响。

2 实 验

实验采用了掺Te的n型GaSb(100)衬底晶片,厚度为500 μm,载流子浓度(单位体积内的粒子数)大约为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在刻蚀功率为100 W,刻蚀周期数分别为100,200,300和400的条件下,对4块尺寸均为0.25 cm²的样品(样品1~4)进行NH₃等离子体处理。将GaSb衬底作为参考样品,即不作任何的钝化处理,用于对比分析钝化前后样品特性的变化情况。为了提高钝化效果的长期稳定性,实验沉积了周期数为50的AlN薄膜,三甲基铝(TMA)作为Al源。整个实验过程中生长室的温度为300 ℃,氮气和氩气分别作为动力气和载气。

样品经过PEALD处理后,用室温PL测试来表征不同刻蚀周期下的GaSb材料发光效率的变化情况。实验所用激发光源波长为655 nm,功率密度为230 mW·cm⁻²,光斑面积为0.4 cm²。

3 结果与分析

3.1 AFM 测试

通过AFM测量的样品表面形貌可以反映材料的表面平整度,材料表面的平整度对于钝化效果的表征十分重要。为了探究不同刻蚀周期下的钝化效果,明确钝化前后样品的表面形态以及相应平整度

的情况,针对不同刻蚀周期处理的样品进行了AFM测试。为了全面分析材料的表面平整度情况,分别对不同样品的不同区域以及同一区域不同测试范围的样品进行了AFM测试。测试结果显示,样品的均方根粗糙度大小基本一致,说明样品具有良好的均匀性。测试结果如图1(a)~(e)所示,测试范围为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。从表面形态来看,GaSb衬底的平整性不佳,说明存在严重的表面态问题,表面易氧化。而钝化处理的样品表面变得较为平整,说明N钝化处理起到了一定的作用。用NanoScope Analysis分析软件对测试结果进行处理,样品1~4以及GaSb衬底的均方根粗糙度分别为0.826,0.583,0.827,1.10,1.17 nm。由此可见,GaSb衬底的粗糙度较大,而N钝化处理的样品均方根粗糙度均小于衬底的,这也说明N钝化可以减少表面缺陷。为了更清楚地展示刻蚀周期数对N钝化效果的影响,不同处理样品的均方根粗糙度如图1(f)所示。可以看出,样品2(刻蚀周期数为200)的表面粗糙度最小,说明此时表面氧化物及表面态去除得最全面,N钝化的效果最好。然而,在刻蚀周期数较小(刻蚀周期数为100)时,由于刻蚀周期数不足,表面氧化层未被完全刻蚀掉,与其他处理样品相比,表面粗糙度相对较大。随着刻蚀周期数(刻蚀周期数为300)的增大,表面粗糙度略有增大。当刻蚀周期数为400时,增大趋势比较明显,即表面态较多,钝化效果较差。AFM测试结果表明,刻蚀周期数对样品的表面粗糙度影响较大,即对钝化效果的影响较大。

3.2 XPS 测试

XPS测试能够非常精确地表征样品表面的化学状态,获得其中各元素的化学价态以及不同元素的成键状态等信息。为了进一步探究N钝化对GaSb材料处理的效果及其钝化机理,对变刻蚀周期处理样品的Ga 3d和Sb 3d能级进行XPS测试分析。同时,为了得到准确的峰位信息,对半导体材料以C为校准峰进行了荷电校正。

图2展示了4个样品Ga 3d能级的XPS测试图。对于样品1和样品2,黑色实线为测试的原始数据,经过XPS PEAK41分峰软件拟合得到三个峰,其结合能分别为20.58,19.78,19.28 eV。其中20.58 eV峰属于Ga—O键,19.78 eV峰属于Ga—N键,19.28 eV峰属于Ga—Sb键^[17]。Ga—N键的产生说明形成了新的化学键,表明NH₃等离子体刻蚀起到了一定的作用,去除了部分氧化物。从电负

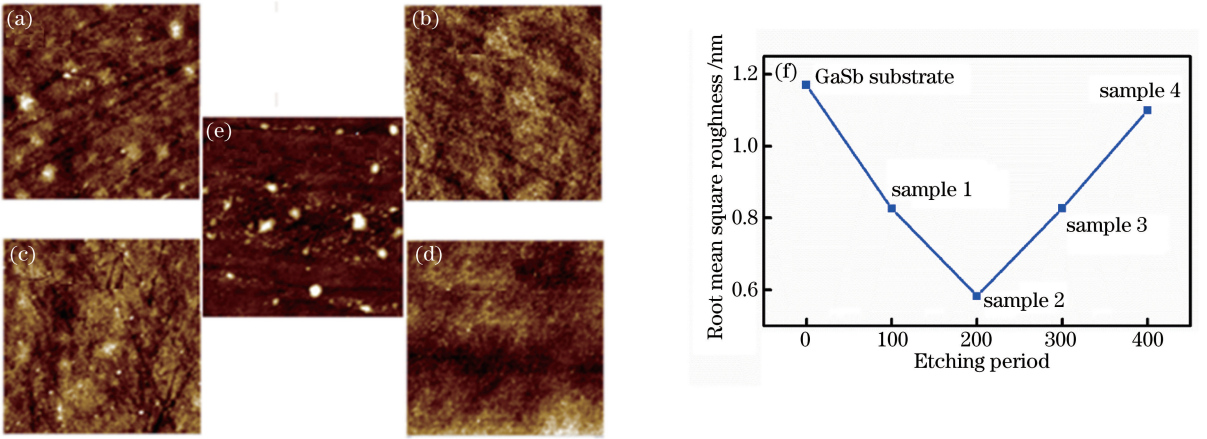


图 1 (a)样品 1、(b)样品 2、(c)样品 3、(d)样品 4 和 (e) GaSb 衬底的 AFM 图；(f)均方根粗糙度
Fig. 1 AFM diagrams of (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, and (e) GaSb substrate; (f) root mean square roughness

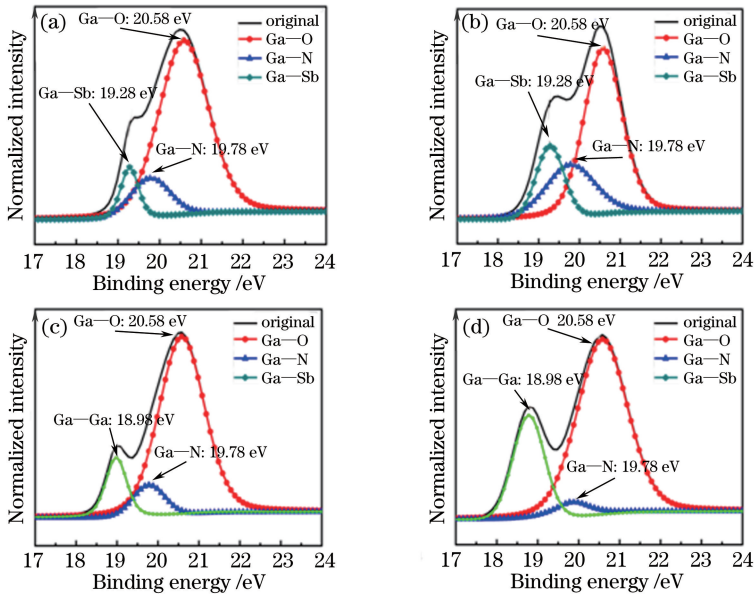


图 2 不同样品的 Ga 3d 能级的 XPS 图。(a)样品 1；(b)样品 2；(c)样品 3；(d)样品 4

Fig. 2 XPS diagrams of Ga 3d energy levels of different samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4

性的角度来看，N 的电负性为 3.04，大于 Sb 的电负性(2.05)，N 原子取代了 Sb 原子的位置，形成了 Ga—N 键。这与 N 钝化 GaAs 表面的机制^[18] 相类似。

对于样品 3 和样品 4，经过 XPS PEAK41 分峰软件的拟合，同样得到三个峰，结合能分别为 20.58，19.78，18.98 eV。20.58 eV 和 19.78 eV 峰分别属于 Ga—O 键和 Ga—N 键，而 18.98 eV 峰则属于 Ga—Ga 键^[17]。这是在 NH₃ 等离子体刻蚀过程中，随着刻蚀周期数的增大，Ga—Sb 键断裂，从而形成了 Ga—Ga 键。该化学键的产生进一步说明了 NH₃ 等离子体的刻蚀作用，即等离子体活化的 NH₃ 更容易使化学键断裂，生成新的化学键，从而

达到相应 N 钝化的效果。

为了清楚地说明 Ga 3d 能级相应氧化物的去除情况与各个化学键间的关系，图 3 给出了不同样品的 Ga—O 键，以及 Ga—N 键和 Ga—O 键的峰面积的比例关系。对比发现，样品 2、样品 1、样品 3、样品 4 的 Ga—N/Ga—O 峰面积比值逐渐减小，说明样品 2(刻蚀周期数为 200)表面态最少，即钝化效果最明显，该比值大小的顺序和通过 AFM 分析得到的结果一致。

Sb 3d 能级同样是衡量钝化效果的一个能级，4 个样品的 Sb 3d 能级的 XPS 测试结果如图 4 所示。在 Sb 3d 能级中，4 个样品的 Sb—O 的结合能都为 540.28 eV^[19]。而 4 个样品 Sb—Ga 的结合能分别

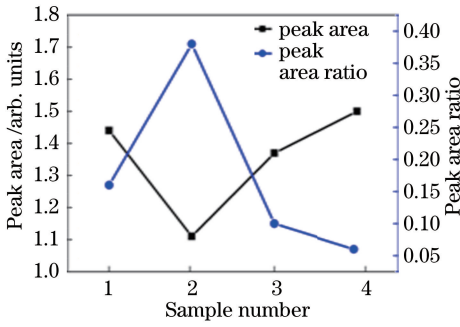


图 3 Ga—O 键的峰面积与 Ga—N、Ga—O 键峰面积之比
Fig. 3 Peak area of Ga—O bond and peak area ratio between Ga—N and Ga—O bonds

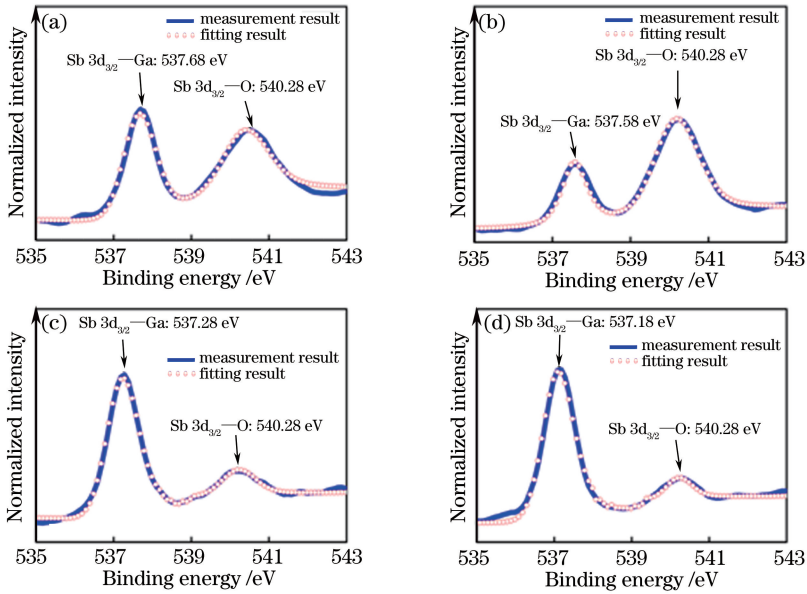


图 4 不同样品的 Ga 3d 的 XPS 能谱。(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4

Fig. 4 XPS energy spectra of Ga 3d of different samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4

图 5 展示了不同刻蚀周期处理后样品的 Sb—O 键的峰面积, 以及不同样品峰面积和衬底峰面积的比例关系。可以看出, 处理后每个样品含有的 Sb 氧化物均减少, 说明钝化可以减少表面态。而蓝色

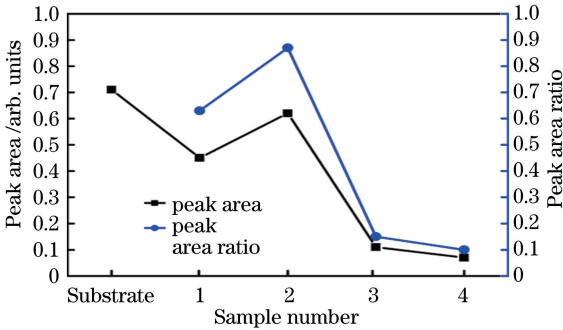


图 5 Sb—O 键峰面积以及不同样品与衬底 Sb—O 键的峰面积之比
Fig. 5 Peak area of Sb—O bond and peak area ratio among Sb—O bonds of different samples and substrate

为 537.68, 537.58, 537.28, 537.18 eV^[20]。对比 4 个样品 XPS 曲线的变化可知, 当刻蚀周期数为 100 和 200 时, Sb 的氧化物减少; 随着刻蚀周期数的增大, 当刻蚀周期数为 300 和 400 时, Sb—O 键的峰值强度存在明显减小的趋势。与 GaSb 衬底中结合能为 538.48 eV 的 Sb—Ga 键的峰值强度^[20]对比发现, 4 个样品的 Sb—Ga 键的峰值强度均增大, 说明 NH₃ 等离子体刻蚀效果在 Sb 3d 能级中也有相应的体现, 且不同的刻蚀周期数对 Sb 3d 能级均有明显影响。这与 S 钝化 GaSb 表面的机制^[21]类似。

线代表每个样品 Sb—O 键峰面积与衬底 Sb—O 键峰面积的比值, 可以发现, 样品 2、样品 1、样品 3、样品 4 与 GaSb 衬底峰面积的比值减小。该趋势与 AFM 测试得到的结论一致。

3.3 PL 光谱

对材料进行室温 PL 测试, 可以得到被测材料的能带结构、带隙、缺陷等物理信息, 能够有效表征材料的光学性能^[22]。为了直接地表征不同刻蚀周期对 N 钝化效果的影响, 对不同处理的样品进行了室温 PL 光谱测试, 测试结果如图 6(a) 所示。与 GaSb 衬底相比, 4 个不同刻蚀周期处理的样品的发光强度均强于未处理的 GaSb 衬底, 说明钝化处理达到了一定的效果, 其发光中心能量均为 0.723 eV, 和 GaSb 发光峰位相对应。该结果表明, 刻蚀周期对样品发光强度的影响十分明显: 刻蚀周期数 200 处理后的样品发光最强, 说明钝化

的效果最好;刻蚀周期数不足(100)处理后的样品发光强度略小,即钝化效果较差;而当刻蚀周期数(300~400)增大时,发光强度反而减小,此时钝化效果反而变差。

在室温 PL 光谱中,不同峰值的发光强度和半峰全宽可以作为判断材料质量的依据。发光谱中的峰值强度越大,表示载流子的辐射复合效率越大,同时非辐射复合中心也越少,即缺陷的数量较小,说明材料结晶质量好。并且,PL 光谱的半峰全宽(FWHM)也可以用来表征结晶质量,FWHM 越小,则缺陷越少,结晶质量相对较好。

各样品的发光强度和 FWHM 变化曲线如

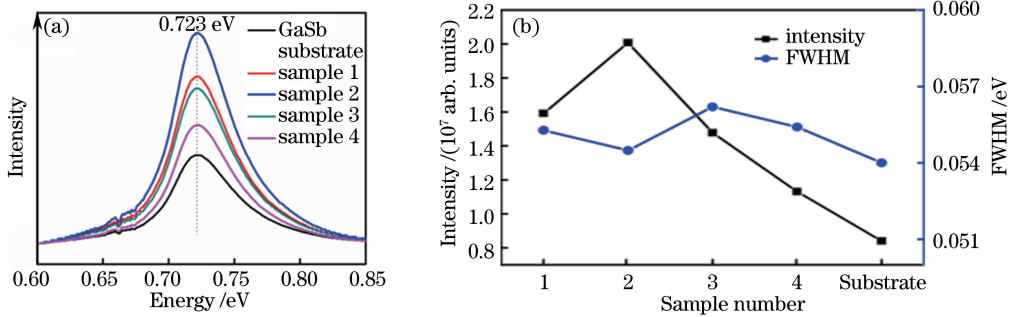


图 6 (a)不同刻蚀周期下样品的室温 PL 光谱和对应的(b)光谱发光强度与 FWHM

Fig. 6 (a) PL spectra of samples at room temperature under different etching cycles and (b) corresponding luminous intensities and FWHM

4 结 论

在 PEALD 系统中,利用 NH_3 的等离子体作为氮源,实现了 GaSb 的 N 钝化,研究了刻蚀周期数对 N 钝化 GaSb 效果的影响,探究了 N 钝化 GaSb 材料表面态的机制。研究表明,刻蚀周期数 200 为最佳条件。当刻蚀周期不足时(刻蚀周期数为 100),钝化效果略弱;而当刻蚀周期较高时(刻蚀周期数为 300~400),随着刻蚀周期数的增大,钝化效果逐渐变弱。这是因为刻蚀时间的增长对 GaSb 表面造成了损伤,出现了新的缺陷 Ga—Ga 键,致使发光强度减小。通过研究刻蚀周期对 N 钝化 GaSb 光致发光的影响,找到了最佳的 N 钝化条件,可以更有效地提高 GaSb 材料的光学特性,为高性能 GaSb 基光电子器件的研究提供了依据。

参 考 文 献

[1] Ruppalt L B, Cleveland E R, Champlain J G, *et al.* Atomic layer deposition of Al_2O_3 on GaSb using *in situ* hydrogen plasma exposure[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(23): 231601.

图 6(b)所示。样品 2、样品 1、样品 3、样品 4、GaSb 衬底的发光强度依次减小;FWHM 的变化范围为 0.051~0.060 eV,总体变化趋势不大。样品 2(刻蚀周期数为 200)的发光强度最大,且样品 2 的 FWHM 相对较小,说明样品 2 的表面氧化物及表面态去除得最为全面,钝化效果最好。然而,当刻蚀周期不足时(刻蚀周期数为 100),光谱强度略有减小,即表面的氧化物没有被完全去除,钝化效果略差。当样品的刻蚀周期较大(刻蚀周期数为 300~400)时,随着刻蚀周期数的增大,刻蚀时间变长,GaSb 表面损伤增大,出现了新的缺陷^[23-24],导致发光强度减小。这与 XPS 的测试结果一致。

[2] Bennett B R, Magno R, Boos J B, *et al.* Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review[J]. Solid-State Electronics, 2005, 49(12): 1875-1895.

[3] Chau R, Datta S, Doczy M, *et al.* Benchmarking nanotechnology for high-performance and low-power logic transistor applications[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2005, 4(2): 153-158.

[4] Alamo J A D. Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors[J]. Nature, 2011, 479(7373): 317-323.

[5] Wang Y, Liu G J, Li J C, *et al.* Study of the ohmic contact of GaSb-based semiconductor laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(1): 0102010. 王跃, 刘国军, 李俊承, 等. GaSb 基半导体激光器功率效率研究[J]. 中国激光, 2012, 37(1): 0102010.

[6] Liao Y P, Zhang Y, Xing J L, *et al.* GaSb-based quantum wells 2 μm high power laser diode [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(s1): s102006. 廖永平, 张宇, 邢军亮, 等. 铟化镓基量子阱 2 μm 大功率激光器 [J]. 中国激光, 2015, 42(s1): s102006.

[7] Song S F, Gong F, Zhou L Q, *et al.* Research progress of InAs/GaSb type II super-lattice infrared

- detector[J]. *Laser & Infrared*, 2014, 2(44): 117-121.
- 宋淑芳, 巩锋, 周立庆, 等. InAs/GaSb II 型超晶格红外探测器的研究进展[J]. *激光与红外*, 2014, 2(44): 117-121.
- [8] Chen D M, Guo F Y, Zhang X J, *et al.* Structure and electrical properties of InAs/GaInSb superlattice film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(11): 1252-1257.
- 陈道明, 国风云, 张新建, 等. InAs/GaInSb 超晶格薄膜结构与电学性能[J]. *发光学报*, 2015, 36(11): 1252-1257.
- [9] Scheuermann J, Weih R, von Edlinger M, *et al.* Single-mode interband cascade lasers emitting below 2.8 μm [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(16): 161103.
- [10] Gu Y, Zhang Y, Ma Y, *et al.* InP-based type-I quantum well lasers up to 2.9 μm at 230 K in pulsed mode on a metamorphic buffer[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(12): 121102.
- [11] Fradet M, Hosoda T, Frez C, *et al.* First demonstration of single-mode distributed feedback type-I GaSb cascade diode laser emitting near 2.9 μm [C]. *SPIE*, 2016, 9767: 97670U.
- [12] Skromme B J, Sandroff C J, Yablonovitch E, *et al.* Effects of passivating ionic films on the photoluminescence properties of GaAs[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(24): 2022-2024.
- [13] Seo D, Na J, Lee S, *et al.* Behavior of a GaSb(100) surface in the presence of H_2O_2 in wet-etching solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(44): 24774-24780.
- [14] Lu Z H, Chatenoud F, Dion M M, *et al.* Passivation of GaAs(111)A surface by Cl termination[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(5): 670-672.
- [15] Wang B, Wei Z P, Li M, *et al.* The surface and optical properties of passivated GaSb with different passivating agents[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, 146(1): 110-114.
- [16] Hoffmann J, Lehnert T, Hoffmann D, *et al.* Advantages and disadvantages of sulfur passivation of InAs/GaSb superlattice waveguide photodiodes[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2009, 24(6): 065008.
- [17] Zhernokletov D M, Dong H, Brennan B, *et al.* Surface and interfacial reaction study of half cycle atomic layer deposited HfO_2 on chemically treated GaSb surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(13): 131602.
- [18] Kumar P, Kumar M, Mehta B R, *et al.* XPS investigation of ion beam induced conversion of GaAs(001) surface into GaN overlayer[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(2): 517-52.
- [19] Cotirlan C, Ghita R V, Negrila C C, *et al.* Aspects of native oxides etching on n-GaSb (100) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 83-90.
- [20] Lebedev M V, Kunitsyna E V, Calvet W, *et al.* Sulfur passivation of GaSb(100) surfaces: comparison of aqueous and alcoholic sulfide solutions using synchrotron radiation photoemission spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(31): 15996-16004.
- [21] Tan Z, Zhao L, Wang J, *et al.* Interfacial and electrical properties of HfAlO/GaSb metal-oxide-semiconductor capacitors with sulfur passivation[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 23(1): 017701.
- [22] Qiao Q, Shan C, Zheng J, *et al.* Surface plasmon enhanced electrically pumped random lasers [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 513-517.
- [23] Nakanishi H, Wada K. Plasma-induced damage behavior in GaAs by photorefectance spectroscopy [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32(12B): 6206-6209.
- [24] Nakanishi H, Wada K, Walukiewicz W. Photorefectance study on the behavior of plasma-induced defects deactivating Si donors in GaAs [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(8): 5103-5108.