

doi:10.3788/gzxb20184703.0316001

氮钝化对 Te 掺杂 GaSb 材料光学性质的影响

容天宇, 房丹, 谷李彬, 方铨, 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, 长春 130022)

摘要:利用等离子体增强原子层沉积系统,使用氮等离子体对 Te 掺杂 GaSb 的表面进行刻蚀,改善样品的发光特性.在室温下(300 K),发光强度提高了 4 倍.在低温光谱测试中,发现了由 Te 掺杂导致的 Te_{sb} 施主缺陷相关的发光峰,峰位位置在 0.743 eV 处;此外,带边发光峰位随温度变化从 0.796 eV 移动到 0.723 eV.对比室温和低温光谱,发现当 N 等离子体刻蚀功率为 100 W 时,Te 掺杂 GaSb 的最佳刻蚀周期是 200 周期;并且氮钝化没有改变 Te 掺杂 GaSb 的发光机制,只是提高了样品的辐射复合效率.

关键词:光致发光;钝化;GaSb;等离子体增强原子层沉积;氮等离子体

中图分类号:O433.4; O472.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-4213(2018)03-0316001-6

Effect of Nitrogen Passivation on Optical Properties of Te-doped GaSb

RONG Tian-yu, FANG Dan, GU Li-bin, FANG Xuan, WANG Deng-kui,
TANG Ji-long, WANG Xin-wei, WANG Xiao-hua

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

Abstract: Using precisely atomic layer etching technology, surface etching process of Te-doped GaSb surface by nitrogen plasma in the plasma enhanced atomic layer deposition system, which can improve emission intensity. The emission intensity increased by a factor of 4 at room temperature. With low temperature photoluminescence measurement, the peak associated with Te_{sb} donor defects due to Te doping was found, with a peak position of 0.743 eV. In addition, the changing of band edge emission with temperature from 0.796 eV to 0.723 eV was also observed. By comparing the room temperature spectra and low temperature spectra, when the nitrogen plasma etching power was 100 W, the best etching cycle of Te-GaSb was 200 cycles. Moreover, the nitrogen passivation does not changed the emission mechanism of Te-GaSb, but improves the radiative recombination efficiency of the sample.

Key words: Photoluminescence; Passivation; GaSb; Plasma enhanced atomic layer deposition; Nitrogen plasma

OCIS Codes: 160.6000; 160.4160; 260.0260; 300.6280; 300.6470

0 引言

碲化镓(GaSb)作为一种 III-V 族化合物半导体材料,具有直接带隙(室温时为 0.725 eV)、高电子迁移率($7\ 700\ \text{cm}^2/\text{Vs}$)、高空穴迁移率($1\ 400\ \text{cm}^2/\text{Vs}$)^[1]等优点,可以用来制备量子点、量子阱、纳米线^[2-4]等结构,并且满足半导体激光器、探测器、场效应晶体管^[5-7]等应用上的要求.但是 GaSb 材料表面含有大量未饱和和悬挂键,使表面态密度增加,导致非辐射复合增强,降低材料的光电特性^[8],严重影响了 GaSb 基光电子器件的性能.表面钝化技术可以有效减少表面态密度,增加材料的表面发光强度^[9],因此开展 GaSb 材料的表面钝化

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

第一作者:容天宇(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料与低维物理. Email: july9426@sina.com

导师(通讯作者):房丹(1982-),女,副教授,博士,主要研究方向为半导体激光器物理与技术. Email: fangdan19822011@163.com

收稿日期:2017-09-22; **录用日期:**2017-11-15

<http://www.photon.ac.cn>

研究工作具有重要的意义。

现阶段,科研人员对 GaSb 材料的钝化主要采用两种手段.一种是以硫钝化为主要手段的湿法钝化^[10],但是湿法钝化存在反应过程不易控制、废弃钝化液容易污染环境等缺点.另一种则是以原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)系统为主要手段的干法钝化^[11],干法钝化具有反应过程精确可控、形成的钝化层致密均匀等优点.2012年,Chen F 等^[12]使用 S_2Cl_2 溶液钝化 Te 掺杂 GaSb,钝化后进行了室温光致发光(Photoluminescence, PL)测试,发现光强度显著增加,说明表面态得到一定抑制,辐射复合增强;但是最佳钝化时间仅为 5 s,可见反应时间过短,反应过程不易控制.2012年,Xu R 等^[13]利用 ALD 方法在 GaSb 基材料上沉积了致密均匀的 ZnS 薄膜,有效抑制了表面氧化层,并且在保持表面均匀性方面体现了较大的优势.2015年,Laura B. Ruppalt 等^[14]利用等离子体增强原子层沉积(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD)在 GaSb 表面进行 H_2/Ar 等离子体刻蚀,由于 PEALD 系统的特性,导致刻蚀程度保持在原子层级别,实验过程精确可控,测试结果显示减少了两个数量级的表面态密度.综上所述,对 GaSb 材料进行表面钝化可以减少表面态密度,增强 GaSb 材料的光学和电学性质.并且,利用 ALD 技术对 GaSb 材料进行钝化有着反应过程精确可控的巨大优势.但是,对 GaSb 材料钝化前后光学性质的研究,主要集中在室温 PL 方面,通过分析发光强度增强的倍数来说明钝化方法的优劣,缺乏对低温 PL 中钝化对发光机制造成影响的讨论.

本文提出一种基于原子层刻蚀的氮钝化方法,在 PEALD 系统中,使用氮(N)等离子体对 Te 掺杂 GaSb 的表面进行精确的原子层刻蚀,改善 Te 掺杂 GaSb 材料的表面性质,增强其发光强度.然后利用 PL 对钝化前后 Te 掺杂 GaSb 的光学性质进行表征,室温 PL 研究钝化前后发光强度的变化,低温和变功率 PL 用来研究 N 钝化对低温下发光机制的影响,变温 PL 则用来研究发光峰位的移动情况.

1 实验

实验中,所用样品为 n 型 Te 掺杂的 GaSb 衬底,载流子浓度为 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电子迁移率为 3500 cm^2 ,衬底厚度为 $500 \pm 25 \mu\text{m}$.首先将衬底解理成 4 块尺寸相同的样品,分别标记为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4.其中,样品 1 不进行任何处理,作为对比样品以供参考,样品 2、样品 3 和样品 4 为实验所用样品.然后使用丙酮、乙醇、去离子水对样品进行超声清洗,去除表面有机污染物,清洗完成后使用氮气对样品进行烘干.

实验所用的 PEALD 为中国英作纳米科技公司的 LabNano PETM Plasma,根据 PEALD 设备的具体情况,把 N 等离子体刻蚀功率设置为 100 W,将样品 2 的刻蚀周期设置为 100 周期,样品 3 的刻蚀周期设置为 200 周期,样品 4 的刻蚀周期设置为 300 周期,反应温度均为 300°C .

光谱测试用来表征钝化前后光学性质的变化情况.所用的光谱仪为日本 Horiba iHR-550,激发光源为中国新产业光电技术公司 655 nm 激光器,光斑尺寸大约为 0.4 cm^2 ,测试步长为 1 nm.对样品进行室温、变温和变激发功率测试,以确定发光峰位位置和发光机制.

2 结果与讨论

图 1 为 4 个样品的室温对比 PL 谱,所用的激光器功率密度为 230 mW/cm^2 .从图中可以看到,4 个样品均存在一个明显峰位,峰位位置在 0.723 eV (1715 nm)处,该峰位与 GaSb 室温下的禁带宽度相符,属于带边发光^[15].在 N 钝化处理后,发现样品 2、3、4 的发光强度都有所增强,说明载流子的辐射复合效率变高,非辐射复合过程得到一定抑制.此外,样品 3 的发光强度增强幅度最大,与未钝化的样品 1 对比,发光强度增强了 4 倍左右.从图 1 插图的归一化 PL 谱中可以看到, N 钝化前后 Te 掺杂 GaSb

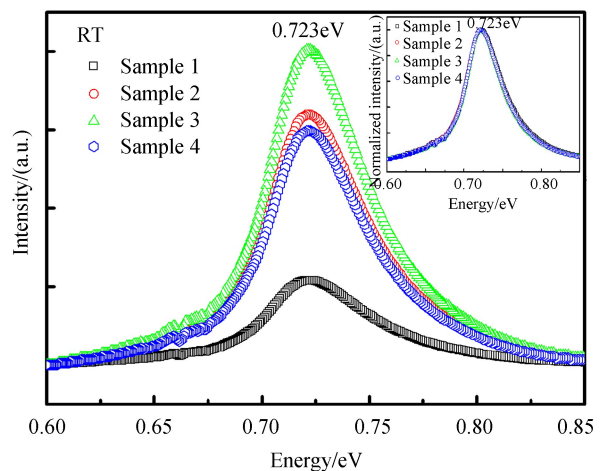


图 1 4 个样品的室温对比 PL 谱,插图为归一化 PL 谱
Fig.1 Room temperature PL spectra of the four samples, the inset is the normalized PL

的发光峰的峰位和峰型都没有发生变化,说明 N 钝化并没有改变 Te 掺杂 GaSb 在室温下的发光机制。

为了研究 N 钝化对 Te 掺杂 GaSb 在低温下对发光机制造成的影响,对 4 个样品进行低温 PL 测试 (10 K),所用的激光器功率密度为 230 mW/cm^2 。由图 2(a)可知,在 10 K 下,4 个样品都只存在一个主峰位,峰位位置在 0.772 eV (1606 nm)。经过 N 钝化处理后,样品 2、3、4 在 10 K 下的发光强度也有所增强,其中样品 3 发光强度的增强幅度最大,与样品 1 对比增强了 4 倍左右。通过对室温和 10 K 时的样品进行比较,发现样品 3 都是发光强度增强幅度最大的样品,这说明 N 等离子体刻蚀功率为 100 W 时,将等离子体刻蚀周期设置为 200 周期是最佳刻蚀周期,即样品 3 为最佳钝化样品。对其进行归一化处理(图 2(a)插图)后,发现 4 个样品的峰位和峰型均一致,这说明 N 钝化也没有改变 Te 掺杂 GaSb 在 10 K 下的发光机制。分别在室温和 10 K 温度下,对比钝化前后的归一化 PL 谱,发现钝化前后 Te 掺杂 GaSb 的发光峰位均未发生改变,这说明 N 钝化并没有在 Te 掺杂 GaSb 材料内部引入其他能级,所以发光机制没有被改变。发光强度的增强只是因为辐射复合效率的提高,即非辐射复合过程降低所导致的。

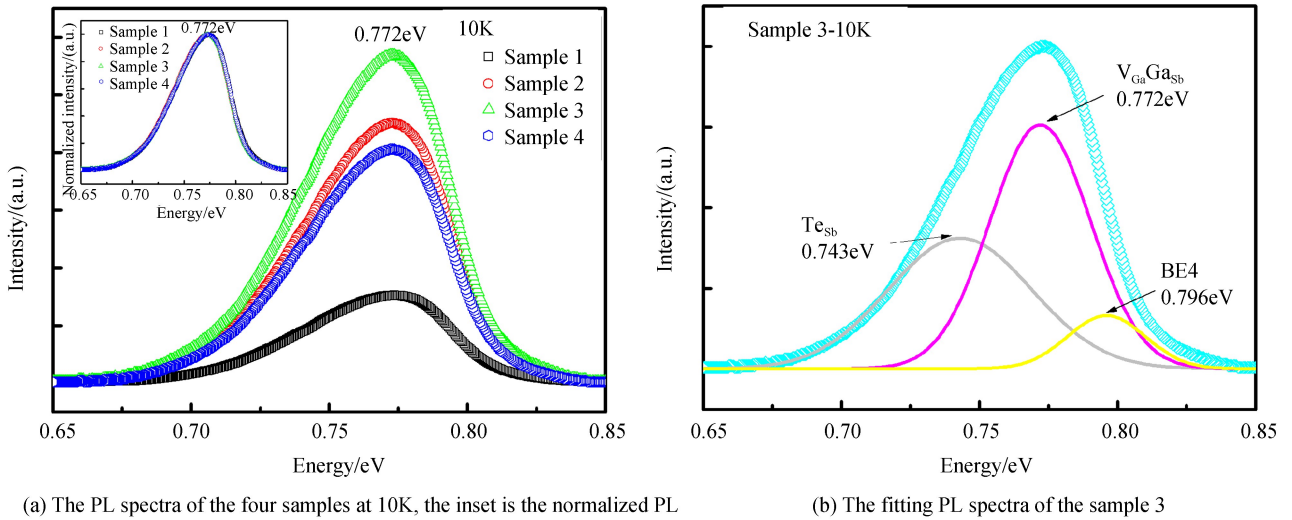


图 2 样品的低温对比 PL 谱

Fig.2 Low temperature (10K) PL spectra of the samples

但是,4 个样品的光谱线均存在左右不对称现象,说明 0.772 eV 发光峰内包含多个发光过程,所以对该发光峰进行高斯拟合,进一步分析各个发光峰的来源。由图 2(a)中插图的归一化 PL 谱可知 4 个样品的峰型一致,因此使用高斯公式对最佳钝化样品 3 的光谱线进行拟合,拟合结果显示需要 3 个高斯峰来拟合,分别为 0.743 eV (1669 nm)、 0.772 eV 和 0.796 eV (1558 nm),如图 2(b)。其中,在 Wang 等^[16]的报道中,将 0.796 eV 记为 BE4,认为 0.796 eV 峰位是与带边发光峰位相关的峰位。M. Lee 等^[17]认为 0.772 eV 是导带到本征受主缺陷 ($V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$) 的跃迁。当 Te 作为施主掺杂剂掺入到 GaSb 中时,Te 原子会占据 Sb 空位,形成 Te_{Sb} 施主缺陷^[18],这可能是导致 0.743 eV 发光峰位出现的原因。

为了确定 0.743 eV 峰位的发光机制,对钝化效果最佳的样品 3 进行 10 K 时的变激发功率测试,所用功率密度的范围为 $10 \sim 230 \text{ mW/cm}^2$ 。在图 3(a)中可以看到随着功率密度的增加, 0.743 eV 发光峰位的发光强度也逐渐增加,并且发光峰位出现蓝移现象,这种现象与施主-受主对 DAP 辐射复合发光现象相似。对于施主-受主对辐射复合发光,Luckert F 等^[19]提出

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + e^2/\epsilon r \quad (1)$$

式中 $E(r)$ 是发光能量, E_g 是禁带宽度, E_A 是施主结合能, E_D 是受主结合能, ϵ 是介电常数, r 是施主-受主分离的距离。随着激发功率的增加,施主-受主分离的距离减少,导致发光能量增大,施主-受主发光峰位发生蓝移,通过式(1)可以认为 0.743 eV 发光峰位与施主-受主对辐射复合发光有关。为了进一步确认 0.743 eV 的发光机制,对发光强度与激发功率进行拟合,两者之间的关系可以用来确定发光机制。发光强度随激发功率的变化关系为^[20]

$$I = \eta I_0^\alpha \quad (2)$$

式中, I 为发光强度, I_0 为激光辐射功率, η 是辐射效率,指数 α 代表辐射复合机制。当 $1 < \alpha < 2$,可判断发光

来自于激子复合;当 $\alpha \approx 2$ 时,判断为带边发光;当 $\alpha < 1$ 时,判断为杂质或者缺陷产生的发光^[20-21].通过图3(b)可以看出,拟合得到0.743 eV的发光强度随激光辐射功率变化的指数 α 为0.923,认为0.743 eV峰位的发光机制为 $T_{e_{sb}}$ 施主缺陷相关的施主-受主对辐射复合发光.

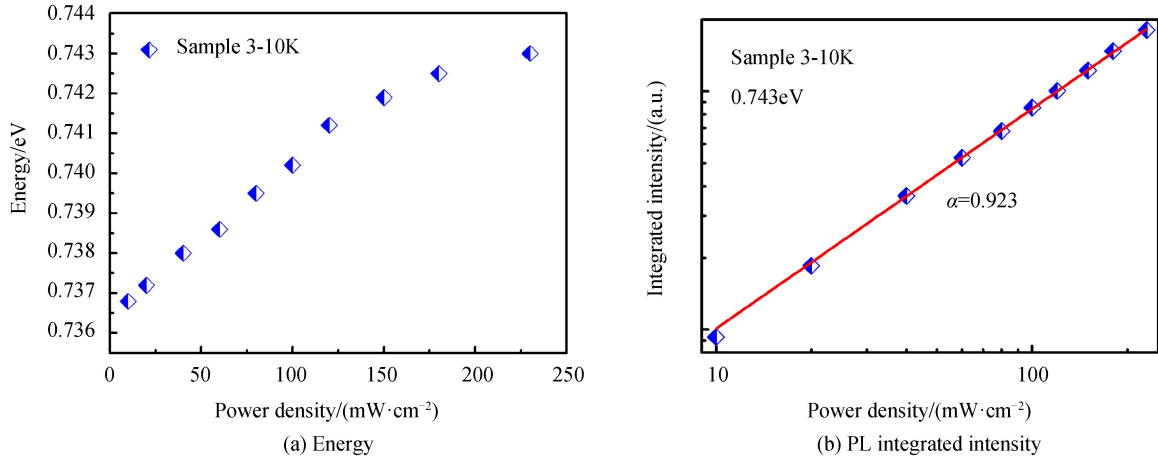


图3 样品3的变功率PL谱

Fig.3 Excitation power dependent PL spectra of the sample 3

为了研究N钝化后Te掺杂GaSb的峰位移动情况,对样品3进行变温测试,测试所用功率为230 mW/cm².从图4中可以看到,当温度为10 K时,0.772 eV为主峰位,标记为A峰($V_{Ga}Ga_{Sb}$),发现随着温度的升高,A峰峰位逐渐红移.因为随着温度升高,样品带隙逐渐变窄,最终导致峰位发生红移^[22].当温度升高至140 K时,在A峰的高能端一侧出现了一个新的肩膀峰,峰位位置在0.79 eV(1 570 nm)处,标记为B峰.升温至160 K时,B峰的发光强度和A峰基本相同.当温度高于160 K时,B峰开始占据主导峰位,A峰发光强度逐渐衰减并且在280 K时基本消失.同时发现B峰峰位也随着温度的升高而逐渐红移,到300 K时峰位红移至0.723 eV,与室温下的带边发光峰位相符合,说明B峰的发光机制可能为带边发光.为了证明B峰为带边发光峰位,同时也对A峰的红移现象做出直观的体现,对A峰和B峰使用Varshni经验公式进行变温拟合,该公式可以表达发光峰位置随温度的变化情况,即^[23]

$$E(T) = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (3)$$

式中, $E(T)$ 是温度为 T 时材料的带隙, E_0 是温度为0 K时的带隙, α 是Varshni系数, β 是与德拜温度相关的参数.B峰拟合后的参数分别为 $E_0 = 0.7996$ eV, $\alpha = 5.2 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 266$ K,所得到的参数与Siethoff H等^[24-25]的计算结果相似,并且拟合得到的曲线与B峰的实验数据曲线吻合很好,说明B峰是带边发光峰位.此外,在前文中提到,10 K的PL谱中观察到的BE4(0.796 eV)峰位是与带边发光相关的峰位,而140 K时的B峰也是带边发光峰,这两个峰位的发光机制是相同的,可以说B峰就是BE4峰.所以,带边发光峰位是随着温度的升高,从10 K时的0.796 eV红移至140 K时的0.79 eV再红移至300 K时的0.723 eV.

3 结论

利用等离子体增强原子层沉积系统,对Te掺杂GaSb的表面进行N等离子体刻蚀,利用PL进行表征.测试结果显示,在低温光谱和室温光谱中,钝化效果最好的样品的发光强度增强了4倍左右.此外,由于Te

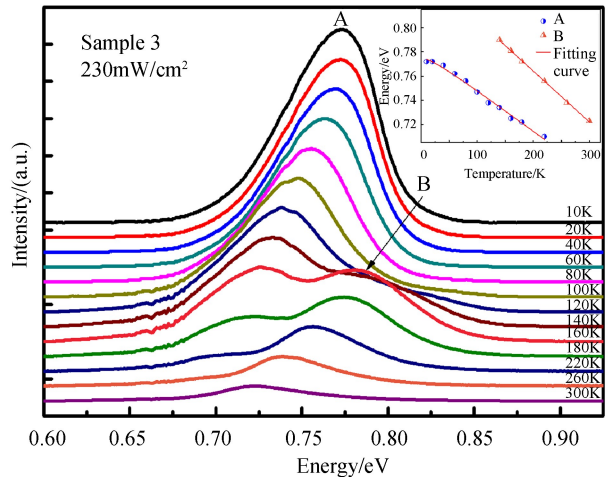


图4 样品3的变温光谱图,插图为A峰和B峰的峰位位置随温度变化的拟合光谱图

Fig.4 Temperature-dependent PL spectra of the sample 3. The inset is the fitting variation PL spectra of peak position with temperature for peak A and peak B

掺杂导致的 TeSb 施主缺陷相关的发光峰,峰位位置在 0.743 eV 处.室温和低温 PL 谱(10 K)的结果证明将 N 等离子体刻蚀功率设置为 100 W 时,等离子体刻蚀周期为 200 周期是 Te 掺杂 GaSb 的最佳刻蚀周期.对钝化前后 Te 掺杂 GaSb 室温和 10 K 的峰位进行比较,发现 N 钝化并没有改变 Te 掺杂 GaSb 的峰位,这说明 N 钝化并没有在 Te 掺杂 GaSb 内部引入其他能级,发光强度增强只是因为辐射复合效率的提高,即抑制非辐射复合过程所导致的.本研究工作为 Te 掺杂 GaSb 在低温下的发光机制提供了理论基础,还对 GaSb 基半导体器件的钝化方法提供了新的思路.

参考文献

- [1] JEPSSON M, DICK K A, WAGNER J B, *et al.* GaAs/GaSb nanowire heterostructures grown by MOVPE[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(18): 4115-4121.
- [2] YANG Zai-xing, HAN Ning, FANG Ming, *et al.* Surfactant-assisted chemical vapour deposition of high-performance small-diameter GaSb nanowires[J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5249.
- [3] LIAO Yong-ping, ZHANG Yu, XING Jun-liang, *et al.* GaSb-based quantum wells $2\mu\text{m}$ high power laser diode[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015(B09): 35-38.
廖永平, 张宇, 邢军亮, 等. 铟化镓量子阱 $2\mu\text{m}$ 大功率激光器[J]. 中国激光, 2015(B09): 35-38.
- [4] JI Hai-ming, LIANG Bao-lai, SIMMONDS P J, *et al.* Hybrid type-I InAs/GaAs and type-II GaSb/GaAs quantum dot structure with enhanced photoluminescence[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(10): 103104.
- [5] WANG Yue, LIU Guo-jun, XING Jun-liang, *et al.* Study of the ohmic contact of gasb-based semiconductor laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, **39**(1): 54-57.
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, **39**(1): 54-57.
- [6] KLIPSTEIN P C, LIVNEH Y, GLOZMAN A, *et al.* Modeling InAs/GaSb and InAs/InAsSb superlattice infrared detectors[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 2984-2990.
- [7] DEL ALAMO J A. Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors[J]. *Nature*, 2011, **479**(7373): 317-323.
- [8] 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
- [9] FANG Dan, FANG Xuan, LI Yong-feng, *et al.* Photoluminescence properties of the GaSb nanostructures irradiated by femtosecond laser[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2015, **7**(2): 117-120.
- [10] ZHAO Lian-feng, TAN Zhen, BAI Rong-xu, *et al.* Effects of sulfur passivation on GaSb metal-oxide-semiconductor capacitors with neutralized and unneutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solutions of varied concentrations[J]. *Applied Physics Express*, 2013, **6**(5): 056502.
- [11] SALIHOGLU O. Atomic layer deposited passivation layers for superlattice photodetectors[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2014, **32**(5): 051201
- [12] CHEN Fang, LIU Guo-jun, WEI Zhi-peng, *et al.* Study on the properties of gallium antimonide surface passivated with S_2Cl_2 solution[C]. Optoelectronics and Microelectronics (ICOM), 2012 International Conference on IEEE, 2012: 21-24.
- [13] XU Run-shen, TAKOUDIS C G. Chemical passivation of GaSb-based surfaces by atomic layer deposited ZnS using diethylzinc and hydrogen sulfide[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2012, **30**(1): 01A145
- [14] RUPPALT L B, CLEVELAND E R, CHAMPLAIN J G, *et al.* Electronic properties of atomic-layer-deposited high-k dielectrics on GaSb (001) with hydrogen plasma pretreatment[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2015, **33**(4): 04E102.
- [15] ASCAZUBI R, SHNEIDER C, WILKE I, *et al.* Enhanced terahertz emission from impurity compensated GaSb[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(4): 045328.
- [16] WANG Bo, WEI Zhi-peng, 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.
- [17] LEE M, NICHOLAS D J, SINGER K E, *et al.* A photoluminescence and Hall-effect study of GaSb grown by molecular-beam epitaxy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, **59**(8): 2895-2900.
- [18] IYER S, SMALL L, HEGDE S M, *et al.* Low-temperature photoluminescence of Te-doped GaSb grown by liquid phase electroepitaxy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, **77**(11): 5902-5909.
- [19] LUCKERT F, HAMILTON D I, YAKUSHEV M V, *et al.* Optical properties of high quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(6): 062104.
- [20] GE Xiao-tian, WANG Deng-kui, GAO Xian, *et al.* Localized states emission in type-I GaAsSb/AlGaAs multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy[J]. *Rapid Research Letters*, 2017, **11**(3): 1770314.
- [21] FANG Xuan, WEI Zhi-peng, CHEN Rui, *et al.* Influence of exciton localization on the emission and ultraviolet photoresponse of ZnO/ZnS core-shell nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(19): 10331-10336.

- [22] CARDONA M, THEWALT M L W. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, **77**(4): 1173.
- [23] VARSHNI Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors[J]. *Physica*, 1967, **34**(1): 149-154.
- [24] XULiu-yang, GAO Xin, YUAN Xu-ze, *et al.* Nitrogen-plasma passivation of GaAs semiconductor surface[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(4): 428-431.
许留洋, 高欣, 袁绪泽, 等. GaAs 半导体表面的等离子氮钝化特性研究[J]. *发光学报*, 2016, **37**(4): 428-431.
- [25] SIETHOFF H, AHLBOM K. The dependence of the Debye temperature on the elastic constants[J]. *Physica Status Solidi*, 1995, **190**(1): 179-191.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 61404009, 61474010, 61574022, 61504012, 61674021, 11674038), the Developing Project of Science and Technology of Jilin Province (Nos. 20160519007JH, 20160101255JC, 20160204074GX, 20170520117JH)