

## 氧化铝薄膜对硫钝化 InP 材料光学稳定性的影响\*

田珊珊<sup>1</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>, 赵海峰<sup>2</sup>, 高 娴<sup>1</sup>, 方 铨<sup>1</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 楚学影<sup>1</sup>, 方 芳<sup>1</sup>,  
李金华<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>, 李 梅<sup>1</sup>, 马晓辉<sup>1</sup>

(1 长春理工大学理学院, 长春 130022; 2 长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033)

**摘要** 利用原子层沉积法(ALD)在硫钝化后的 n 型 InP 表面沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜进行二次钝化处理。通过光致发光(PL)测试和原子力显微镜(AFM)测试对样品的光学性质及表面形貌进行表征。硫钝化能够有效降低样品的表面态密度及无辐射复合几率, 因此样品 PL 发光强度得到了极大提高。而样品表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可防止钝化层被氧化, 尽管相对于沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜前样品的光致发光强度有所降低, 但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。

**关键词** InP 光致发光 硫钝化 表面态密度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜

中图分类号: TN304.2+3; O472+.1

文献标识码: A

## The Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on the Optical Stability of S-passivated InP

TIAN Shanshan<sup>1</sup>, WEI Zhipeng<sup>1</sup>, ZHAO Haifeng<sup>2</sup>, GAO Xian<sup>1</sup>, FANG Xuan<sup>1</sup>, TANG Jilong<sup>1</sup>,  
CHU Xueying<sup>1</sup>, FANG Fang<sup>1</sup>, LI Jinhua<sup>1</sup>, WANG Xiaohua<sup>1</sup>, LI Mei<sup>1</sup>, MA Xiaohui<sup>1</sup>

(1 School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 2 State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)

**Abstract** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were deposited on the surface of sulfur (S)-passivated n-type InP using atomic deposition (ALD). The optical properties and surface morphology of the treatments on InP were investigated by photoluminescence (PL) measurement and atomic force microscopy (AFM) measurement. The surface states density and non-radiative recombination velocity were reduced effectively with the S-treatment and thus the PL intensity was enhanced greatly. While the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films could prevent the passivation layer from being oxidized, although the PL intensity decreased compared with the uncoated samples, but the stability of the coated samples was improved, and therefore the luminescent properties of the samples can be further enhanced.

**Key words** InP, photoluminescence, sulfur passivation, surface state density, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films

III-V 族化合物半导体材料在高速电子器件、微电子、光电子器件中具有广阔的应用前景。由于具有较好的热稳定性、热扩散性和高频响应等特性<sup>[1]</sup>, InP 材料在国防装备和航空航天领域的先进微电子器件中具有重要的应用。然而, 其表面不稳定性严重制约了它的进一步发展。为了消除表面态的影响, 对 InP 进行表面钝化引起了人们的广泛关注。以含硫化合物为代表的湿法硫钝化能够有效地降低材料表面态密度<sup>[2-4]</sup>和金属-氧化物-半导体(MIS)结构的界面态密度<sup>[5]</sup>, 减少费米能级钉扎<sup>[6]</sup>, 降低表面复合速率<sup>[7]</sup>。其中, 使用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液进行材料表面处理, 方法简单易行且容易控制, 可去除材料表面氧化物, 并形成极薄的硫层<sup>[8]</sup>, 但所生成的硫层暴露在空气中仍存在氧化问题, 使样品 PL 强度逐渐

降低, 以致于失去钝化效果。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜具有很多优点, 如光学性能好、致密、硬度高、透明、耐磨、能够使内部材料与外界空气隔绝<sup>[9]</sup>, 起到保护和抗腐蚀的作用, 受到人们的广泛关注, 是微电子器件封装的首选材料<sup>[10,11]</sup>, 且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜本身具有很好的钝化效果<sup>[12]</sup>。

本研究使用原子层沉积(ALD)法在经过硫钝化后的 InP 表面生长 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的抗腐蚀性和透明特性, 防止所生成的硫层被氧化, 并使用 PL 设备和 AFM 设备对样品特性进行测试分析。

### 1 实验

实验中所用的材料为 S 掺杂的 n 型 InP 基片, 基片厚度

\* 国家自然科学基金(61006065; 61076039; 61204065; 61205193; 10804071); 高功率半导体激光国家重点实验室基金(9140C310101120C031115); 高等学校博士学科点专项科研基金(201022216110002; 20102216110001; 20112216120005); 吉林省科技发展计划(20090139; 20090555; 20121816; 201201116); 吉林省教育厅项目(2011JYT05; 2011JYT10; 2011JYT11)

田珊珊: 女, 1987 年生, 硕士生, 主要从事半导体材料表面改性及物性研究 E-mail: 356695756@qq.com 魏志鹏: 通讯作者, 副教授, 从事半导体激光器技术研究 Tel: 0431-85583390 E-mail: zhipengwei@gmail.com

为 0.5 mm, 被解理成多块 8 mm × 8 mm 的样品。取 6 块 InP 基片, 分别标记为 a、b、c、d、e、f, 将 6 块样品经过标准的丙酮-乙醇超声波清洗去除表面有机物, 然后用去离子水冲洗。将所有样品放入 5% 的 HF 中浸泡 1 min 以去除表面自氧化物, 然后用去离子水冲洗。a 样品不经过钝化处理, b-f 作为钝化样品。将浓度为 8% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液加热至 60 °C 沸腾, 将 b-f 号样品放入, 分别钝化 5 min、10 min、15 min、20 min、10 min, 取出后用去离子水冲洗 5 min 以去除表面覆盖的多晶硫, 然后用  $\text{N}_2$  气吹干。将 b-e 号样品进行  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的生长, 移入原子层沉积 (ALD) 反应室中 (北京英作纳米科技有限公司, LabNano™9100), 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 70 周期, 厚度约为 15 nm。

在液氮制冷的条件下测试样品的低温光谱。采用 PL9000 傅里叶干涉光谱仪进行低温 PL 测试, 使用波长为 514 nm 的 Ar 离子激光器激发, 由液氮制冷的 Ge 探测器探测光谱。

常温 PL 测试采用英国 Accent Optical Technology 公司生产的 PRM2000 快速图谱仪, 激发源为 532 nm 的 Nd:YAG 激光器, 激光功率为 100 mW。为了表征钝化后 InP 的表面形貌, 对钝化前后样品进行了 AFM 测试, AFM 型号为本原公司生产的 CSPM5500。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化对 InP 表面形貌的影响

图 1 为样品 a-f 的 AFM 形貌图。

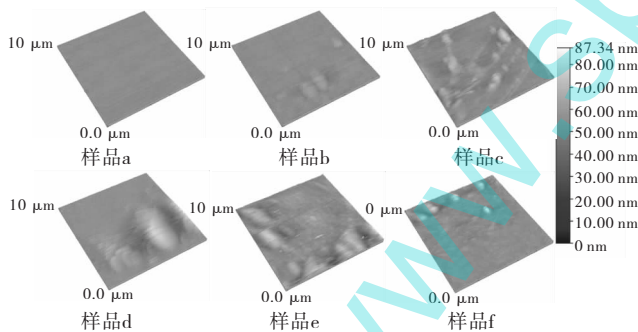


图 1 样品 a-f 的 AFM 形貌图

Fig. 1 The AFM morphology of the samples a-f

从图 1 中可以看出, 样品的表面形貌随钝化时间的延长而变得粗糙; 钝化前标准样品 a 的表面非常平滑, 无凸起和凹陷, 随着钝化时间的延长, 样品表面形成白色凸起且逐渐增多增大; 样品 e 的表面已经非常粗糙, 分析是由于钝化过程中表面沉积的多晶硫造成的。从图 1 中还可以看出, 样品 c 和 f 的表面形貌没有多大的变化, 说明沉积 70 周期的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜 (约 15 nm) 对样品表面形貌的影响不大。

### 2.2 沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜前后 PL 光谱分析

图 2 为样品 b、c、d、e 的常温光致发光光谱图。图 2 中 PL 峰位于 1.372 eV 处是 InP 材料的本征峰 (BE)<sup>[13]</sup>, 是从导

带到价带的带边跃迁峰。样品的 PL 强度随钝化时间的延长呈现先增强后减弱的趋势, 钝化 10 min 样品的 PL 强度最强。这与之前的硫钝化实验结果一致<sup>[14]</sup>, ALD 法沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜过程中没有改变这一规律。

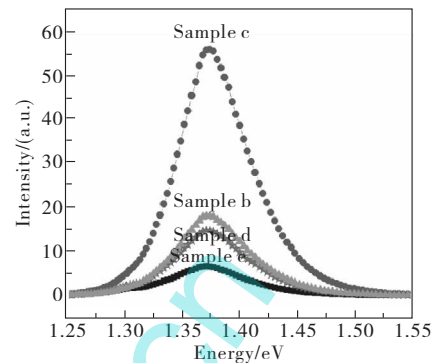


图 2 常温下 b、c、d、e 样品的 PL 光谱图

Fig. 2 The room temperature PL spectra of sample b, c, d and e

ALD 法沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜前后的常温 PL 光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, ALD 法沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜后 PL 强度有所降低, 这可能是由于 InS- $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面残留的水分和氧会诱导产生一些界面态<sup>[15]</sup>, 这些界面态也会导致 PL 强度下降。镀膜前样品的 PL 强度是未处理样品的 3.2 倍, 镀膜后样品的 PL 强度是未处理样品的 2.8 倍。镀膜前后样品发光峰位没有移动。对镀膜前后的低温变温光谱进行了比较, 变温光谱的变化与本课题组之前的实验结果保持一致。

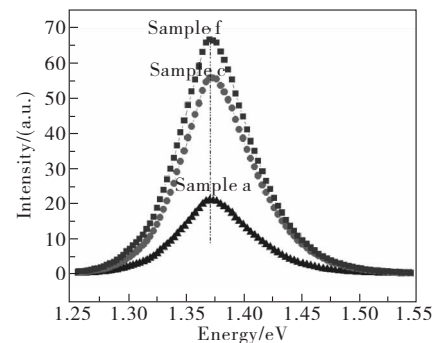


图 3 常温下 a、c、f 样品的 PL 光谱图

Fig. 3 The room temperature PL spectra of sample a, c and f

为了进一步研究钝化后样品表面的变化, 对样品在 77 K 下进行了低温 PL 测试, 结果如图 4 所示, 图中所示光谱为归一化的结果。位于 1.4 eV 处的 PL 峰是由于从导带到受主跃迁引起的, 记为 (e-A)。位于 1.44 eV 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。在样品 a 的低温光谱中, 可以观察到在 1.28 eV 处有一个明显的 PL 发光带, 这是表面态相关的峰, 是电子从导带或者施主跃迁到表面态引起的发光, 记为 e/D-ss<sup>[14,16]</sup>。这是由于样品经过 HF 处理后, 表面的悬挂键露出, 这些悬挂键在表面材料的能带中形成费米能级钉扎, 位于禁带中, 形成非辐射复合中心, 能够俘获光生载流子, 从而影响器件的性能及寿命。在钝化后样品的光谱中, 这个 PL 带消失了, 说明钝化有效地消除了

表面态。位于 1.12~1.21 eV 和 0.72~0.95 eV 处的宽 PL 带分别是磷空位 ( $V_p$ ) 相关的发光带和硫替位 ( $S_p$ ) 相关的发光带<sup>[17]</sup>。 $V_p$  主要是由于生长过程中磷的缺失或者是生长后磷的外扩散引起的,  $S_p$  则是由于钝化过程中 S 原子占据了 P 原子的位置引起的。钝化前样品 a 中没有  $S_p$  相关的发光带, 可以观察到在钝化的样品中, 既存在  $V_p$  相关的发光带, 又存在  $S_p$  相关的发光带, 再次证明  $S_p$  确实是由于硫钝化过程引起的。ALD 法沉积  $Al_2O_3$  薄膜前后的低温光谱无明显变化, 说明  $Al_2O_3$  薄膜没有改变样品表面的能带结构。

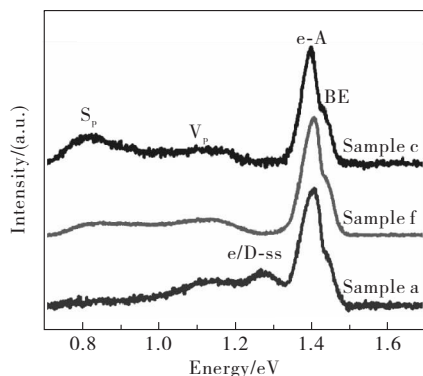


图 4 77 K 时 a、c、f 样品的 PL 光谱图

Fig. 4 The PL spectra of sample a, c, f at 77 K

### 2.3 沉积 $Al_2O_3$ 薄膜前后光学稳定性分析

为了研究钝化后 InP 表面的光学稳定性, 将样品 c、f (即硫钝化 10 min 后沉积  $Al_2O_3$  薄膜前后的样品) 放置 50 天, 连续测试其 PL 强度, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 2 个样品在前 15 天 PL 强度急剧下降, 之后下降速度趋于平缓, 40 天后基本维持稳定。样品 c 的 PL 强度急剧下降是由于 S 层和 InP 界面处的 InP 的  $V_p$  缺陷引起的, 硫钝化引入了一部分新的表面缺陷, 硫钝化后, 界面处的 P 原子向外扩散, 形成更多的  $V_p$ <sup>[18]</sup>。I. K. Han 等发现, 在硫钝化后空气中放置 4 周的 InP 表面有很少的氧化物出现, Sata 等也观察到 GaAs 钝化后有类似的结果<sup>[19]</sup>。根据 Daw 和 Smith 的结论<sup>[20]</sup>,  $V_p$  缺陷在近 InP 表面既形成受主能级又在导带最小值附近形成施主能级, 在 n 型和 p 型 InP 中能够形成表面费米能级钉扎。随着放置时间的延长, 扩散速度逐渐降低, PL 强度下降速度逐渐变慢, 最后趋于平衡。从图 5 中可以观察到, 样品 f 的 PL 强度下降速度要比样品 c 快, 这是由于未沉积  $Al_2O_3$  薄膜的样品, 空气中的氧气能够穿过其硫层, 从而氧化硫层下方的 InP 体材料<sup>[19, 21, 22]</sup>。P 的外扩散和空气中的氧化共同引入新的表面态, 从而引起 PL 强度急剧下降, 且下降速度要比镀膜样品快。随着放置时间的延长, P 扩散速度逐渐下降, 最后趋于零。因此, 通过比较样品 c、f 可以推断出, 对于未镀膜样品, 前 15 天 PL 强度急剧下降主要是由于 P 的外扩散导致  $V_p$  急剧增多, 15 天后, PL 强度下降主要是由于空气中的氧气穿过 S 层, 氧化下方的 InP 体材料。通过比较镀膜前后 PL 强度的稳定性可以得出结论:  $Al_2O_3$  薄膜不能阻止 P 的外扩散, 但是有效地使 InP 表面与空气隔绝, 阻止空气中的氧气再次氧化 InP 表面。总体来说, 虽然镀膜

后的样品相对于镀膜前光致发光强度降低了, 但是镀膜样品的稳定性比未镀膜样品要好很多, 而这是实现器件稳定性的必要条件。同时  $Al_2O_3$  薄膜具有良好的力学性能, 能够更有效地保护器件。

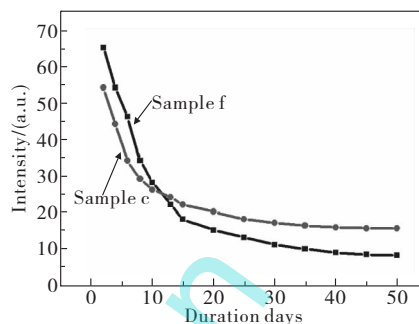


图 5 样品 c、f 光致发光强度随空气中放置时间的变化

Fig. 5 The intensity variation with the time placed in the air of sample c and f

### 3 结论

采用光致发光 (PL) 测试和原子力显微镜 (AFM) 测试相结合的方法, 对硫钝化后并 ALD 沉积  $Al_2O_3$  薄膜的 n 型 InP 样品进行了分析, 研究了硫钝化及沉积  $Al_2O_3$  薄膜对 InP 表面光学稳定性的影响。结果表明, 硫钝化后, 镀膜前样品的 PL 强度是未处理样品的 3.2 倍, 镀膜后样品的 PL 强度是未处理样品的 2.8 倍。在钝化后样品的光谱中, 表面态相关的 PL 带消失了, 说明钝化有效地消除了表面态。镀膜后的样品相对于镀膜前光致发光强度降低了, 然而镀膜样品的稳定性比未镀膜样品要好。 $Al_2O_3$  薄膜能够有效地使 InP 表面与空气隔绝, 阻止空气中的氧气再次氧化 InP 表面, 有效降低表面态密度, 实现 InP 材料的光学稳定性。

### 参考文献

- 1 Zhuang Chunquan, Tang Yingwen, Gong Haimei. The influence of thermal annealing on the performance of  $(NH_4)_2S$  passivated InP surface[J]. Laser Infrared, 2005, 35(11): 894
- 2 Wang Bo, Wei Zhipeng, Li Mei, et al. Improved photoluminescence from passivated InP surface by  $(NH_4)_2S$  treatment[C]//AISOMT. Harbin, 2011
- 3 An Ning, Liu Guojun, Wei Zhipeng, et al. Study on neutral sulphur passivation of gallium antimonide surface[J]. Ferroelectrics, 2012, 136(147): 25
- 4 Liu XiaoXuan, Wei Zhipeng, Fang Fang, et al. The effect of annealing temperature on electrical properties of Au/n-GaSb Schottky contacts[C]//2012 International Conference on Optoelectronics and Microelectronics. Changchun, 2012
- 5 Kapila A, Malhotra V. Electrical properties of the  $SiN_x/InP$  interface passivated using  $H_2S$ [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(18): 1009
- 6 Kwon S D, Kim C H, Kim H K, et al. interface properties

- of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P Schottky contacts[J]. J Appl Phys, 1995, 77(5):2202
- 7 Shikata S, Hayashi H. Photoluminescence studies on overpassivations of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs[J]. J Appl Phys, 1991, 70(7):3721
- 8 Wang Bo, Wei Zhipeng, et al. Tailoring the photoluminescence characteristics of p-type GaSb: The role of surface chemical passivation[J]. Chem Phys Lett, 2013, 556:182
- 9 Wang Xina, Jing Chengbin, Zhao Xiujian. Study on compact  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  coating fabricated by sol-gel method, materials science and technology[J]. Mater Sci Techn, 2005, 13(1):1  
王喜娜, 敬承斌, 赵修建. 溶胶-凝胶法制备致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  涂层的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 3(1):1
- 10 Mayer T M, Elam J W, George S M, et al. Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(17):2883
- 11 Driad R, Benkhelifa F, Kirste L, et al. Surface passivation of InGaAs/InP HBTs using atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. ECS-Transactions, 2011, 35(4):205
- 12 Huang M L, et al. Surface passivation of III-V compound semiconductors using atomic-layer-deposition-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(25):252104
- 13 Han I K, et al. Thermal stability of sulfur-treated InP investigated by photoluminescence[J]. J Appl Phys, 1996, 80(7):4052
- 14 Tian Shanshan, Wei Zhipeng, Li Yongfeng, et al. Surface
- state and optical property of sulfur passivated InP[J]. Mater Sci Semiconductor Process, 2014, 17:33
- 15 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):3839
- 16 Kim T S, Lester S D, Streetman B G. Studies of the 1.35-eV photoluminescence band in InP[J]. J Appl Phys, 1987, 62(4):1363
- 17 Leonelli R, Sundararaman C S, Currie J F. Photoluminescence study of sulfide layers on P-type InP[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(25):2678
- 18 Han I K, Kim E K, et al. Park. Stability of sulfur-treated InP surface studied by photoluminescence and X-ray photoelectron spectroscopy [J]. J Appl Phys, 1997, 81(10):6986
- 19 Sato K, Ikoma H. Internal photoemission and X-ray photoelectron spectroscopic studies of sulfur-passivated GaAs[J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32(2):921
- 20 Daw M S, Smith D L. Vacancies near semiconductor surface [J]. Phys Rev B, 1979, 20(12):5150
- 21 Li Z S, Hou X Y, Cai W Z, et al. A mild electrochemical surfur passivation method for GaAs(100) surfaces [J]. J Appl Phys, 1995, 78(4):2764
- 22 Chen Z, Kim W, Salvador A, et al. Metal-insulator-semiconductor structures on p-type GaAs with low interface state density [J]. J Appl Phys, 1995, 78(4):3920

(责任编辑 余波)

(上接第 8 页)

- 6 Zhang Yan, Wang Qiangbin. Progress of silver nanoparticles in biomedical applications [J]. ACTA Biophys Sinica, 2010, 26(8):673  
张燕, 王强斌. 银纳米粒子的生物医学应用研究进展[J]. 生物物理学报, 2010, 26(8):673
- 7 Qu Chen, Liu Wei, Rong Haiqin, et al. Research advance on biological features and toxicities of silver nanoparticles [J]. J Environ Health, 2010, 27(9):842  
曲晨, 刘伟, 荣海钦, 等. 纳米银的生物学特性及其潜在毒性的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(9):842
- 8 Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus[J]. J Biomed Mater Res, 2000, 52(4):662
- 9 Qu Feng, Xu Hengyi, Xiong Yonghua. Research progress in bactericidal mechanisms of nano-silver[J]. Food Sci, 2010, 31(17):420  
曲锋, 许恒毅, 熊勇华. 纳米银杀菌机理的研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(17):420
- 10 Raffi M, Hussain F, Bhatti T M, et al. Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *E. Coli* ATCC-15224[J]. J Mater Sci Techn, 2008, 24(2):192
- 11 Patricia Lalueza, Marta Monzon, et al. Bactericidal effects of different silver-containing materials[J]. Mater Res Bull, 2011, 46(11):2070
- 12 Zheng Zhigang, Yao Yuanyuan, Zhang Yanbiao, et al. Bacteriostasis mechanism of Ag nanoparticles to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. J Anal Sci, 2011, 27(6):799  
郑志刚, 姚元元, 张延彪, 等. 银纳米粒子对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀灭机理研究[J]. 分析科学学报, 2011, 27(6):799
- 13 Wang Hui, Nicholas Law, Geraldine Pearson, et al. Impact of silver(I) on the metabolism of *Shewanella oneidensis* [J]. J Bacteriology, 2010, 192(4):1143
- 14 Jaya Jain, Sumit Arora, Jyutika M Rajwade, et al. Silver nanoparticles in therapeutics: Development of an antimicrobial gel formulation for topical use[J]. Molecular Pharmaceutics, 2009, 6(5):1388
- 15 Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for gram-negative bacteria[J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 275(1):177
- 16 Ma Wanshun, Cui Yan, Zhao Yuyun. Progress of antibacterial mechanisms study on nanoparticles [J]. ACTA Biophys Sinica, 2010, 26(8):638  
马万顺, 崔燕, 赵玉云. 纳米颗粒抗菌机理的研究进展[J]. 生物物理学报, 2010, 26(8):638

(责任编辑 杨霞)