

## 硫钝化可提高 GaSb 表面光学性质

安宁, 刘国军, 李占国, 魏志鹏, 马晓辉

(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:** 由于锑化镓(GaSb)表面存在着大量的氧化物及悬挂键,使得材料具有较高的表面态密度,这将导致GaSb费米能级钉扎,严重限制了其器件的应用和发展。同时,这些氧化物及悬挂键将构成非辐射复合中心,影响表面发光。本文通过酸性饱和 $S_2Cl_2$ 溶液(最优钝化时间为5s)对n型GaSb进行表面钝化后发现:该溶液钝化可有效减少GaSb表面的氧化物及悬挂键,改善光学性质。从理论上分析了 $S_2Cl_2$ 溶液的钝化机理,同时利用PL、PL mapping、XPS及AFM等测试手段验证了该分析的准确性。另外,与常规的碱性 $(NH_4)_2S$ 溶液(最优钝化时间为180s)对比,发现经 $S_2Cl_2$ 钝化后样品的单点发光强度是 $(NH_4)_2S$ 溶液处理过的样品1.5倍,是未处理样品的25倍。但 $S_2Cl_2$ 溶液中含有较高的硫浓度,操作时不宜控制,极易腐蚀GaSb表面,钝化后样品表面有大量单质S析出,其发光均匀性及表面平整度不如 $(NH_4)_2S$ 溶液。

**关键词:**  $S_2Cl_2$ 溶液;  $(NH_4)_2S$ 溶液; GaSb表面; 钝化

**中图分类号:** TN248.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9870(2015)01-0107-05

## The Improvement of Gallium Antimonide Surface by Sulphur Passivation

AN Ning, LIU Guojun, LI Zhanguo, WEI Zhipeng, MA Xiaohui

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

**Abstract:** The dichloride disulfide ( $S_2Cl_2$ ) is employed to passivate the GaSb surface. The surface optical and chemical properties of GaSb surface before and after passivation are investigated by using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Photoluminescence (PL), Photoluminescence Mapping (PL mapping) and Atomic Force Microscope (AFM). It is proved  $S_2Cl_2$  solution can effectively remove oxides and dangling bonds on GaSb surface, lower the density of surface states, reduce the nonradiatives recombination centers, improve the optical properties. In addition, compared to the regular alkaline  $(NH_4)_2S$ , photoluminescence intensity is improved 1.5 times, stronger 25 times as untreated one. However, luminescence homogeneity and surface morphology of gallium antimonide surfaces passivated by  $S_2Cl_2$  are much more worse.

**Key words:**  $S_2Cl_2$  solution;  $(NH_4)_2S$  solution; GaSb surface; passivation

GaSb作为一种重要的III-V族化合物半导体材料,近年来越来越引起人们的关注。GaSb基材料制造的器件除了在光纤通信中有巨大的应用价值外,在大气监测、医疗等其他领域也有很大的潜在应用价值<sup>[1-3]</sup>。GaSb是直接带隙半导体,在0K及300K下的禁带宽度分别为0.822eV和0.725eV,自旋轨道分裂能量为0.80eV,晶格常数为0.609nm<sup>[4]</sup>。由于材料的自旋轨道分裂能量和禁带宽度几乎相等,这将

有利于制备雪崩探测器<sup>[5,6]</sup>。其晶格常数位于三元、四元等多种III-V族化合物半导体材料之间,可与InGaAsSb、InGaAs等相当多的材料晶格常数相匹配,而这些材料恰是制成长波长(2.0~5.0 $\mu$ m)半导体激光器的光源,正好符合了超低损耗光纤通讯光源的需要。因此,该材料也常常用来制备LD等器件<sup>[7]</sup>。

GaSb表面化学性质活泼,容易与空气中的氧气

收稿日期: 2014-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(61006039, 61370043)

作者简介: 安宁(1988-),女,博士研究生, E-mail: anning4252@126.com

通讯作者: 刘国军(1964-),男,教授,博士生导师, E-mail: gjliu626@126.com

反应生成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和多余的单质  $\text{Sb}$ <sup>[8]</sup>。这些表面氧化物及悬挂键构成了极为不利的界面态密度和表面非辐射复合中心,导致了 GaSb 表面费米能级钉扎在界面态位置,加大了漏泄电流,从而限制了其器件性能的进一步提高。因此,如何除去 GaSb 材料表面氧化物及悬挂键,并使其在一段时间内阻隔其与空气中氧气反应,成为人们探索的关键。

钝化方法是一种改善表面原子缺陷、去除悬挂化学键的有效途径<sup>[9]</sup>。人们研究了许多钝化方法,以降低半导体材料表面态密度,总体上可以分为两大类:一是把样品浸泡到溶液中的湿法钝化;二是把样品放到某种气体氛围中的干法钝化<sup>[10]</sup>。其中,硫钝化指的是样品被浸泡到某种含硫溶液中发生化学反应并形成某种钝化层,属于湿法钝化。湿法钝化由于实验简单、效果明显、制备成本低,因此常作为首选钝化方法<sup>[8]</sup>。采用的含硫溶液一般包括碱性  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液等<sup>[11]</sup>。本文选取饱和和酸性  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  溶液、碱性  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理 n-GaSb 样品表面。

## 1 实验

本实验采用的衬底样品为掺 Te 的 n-GaSb,载流子浓度为  $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,迁移率为  $3130 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$  ( $T=300\text{K}$ )。实验具体过程如下:标记样品从 1 至 3,将 3 个样品依次放在丙酮、乙醇中清洗 60s 以去除有机污染物,紧接着进行去离子水清洗,最后用  $\text{N}_2$  吹干。样品 1 为未处理样品,作为对照样品;样品 2 进行饱和酸性  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  溶液钝化处理:将清洗后的样品 2 放入  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  中浸泡 5s(钝化最优时间),接着用  $\text{CCl}_4$ 、丙酮、乙醇、去离子水冲洗,最后用  $\text{N}_2$  吹干;样品 3 进行碱性  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  钝化处理:将清洗后的样品 3 放入加热到  $60^\circ\text{C}$  的碱性  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中 180s<sup>[12]</sup>,接着在去离子水中浸泡 60s 并用  $\text{N}_2$  吹干。

钝化结束后我们利用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测试了样品 1、2。X 射线光电子能谱分析的主要原理就是用单色性较强的,能量一定的 X 射线照射样品表面,在样品表面激发出光子,利用计算结合能得到测试样品中的化学组分等有效信息。从 XPS 图中可知材料的化学组分及其形成的键能。

接着利用 RPM2000 型荧光光谱仪以及 CSPM5500 型原子力显微镜对样品 1、2、3 测试。其中,PL 仪以光作为激发源,使测试半导体材料发生辐射复合发光。除了能探测局部 PL 外,还可以对整个样品进行

Mapping,对样品发光均匀性进行评价。可根据钝化前后的 PL(photoluminescence)、PL mapping 谱图研究分析不同含硫溶液的钝化效果。这是因为一种好的钝化处理会使 GaSb 表面态密度大大降低,辐射复合增强,进而 PL 强度必将得到提高。AFM 的基本原理是利用测试样品与显微镜探针之间的相互作用力对样品进行测试得到表面的表面。根据 AFM 谱图可得知不同含硫溶液钝化后样品表面的粗糙度。

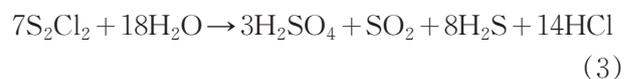
## 2 实验结果和讨论

GaSb 表面性质活泼,极易发生氧化反应,表面具有许多原子缺陷以及悬挂化学键,反应过程如式(1)、(2)<sup>[8]</sup>:

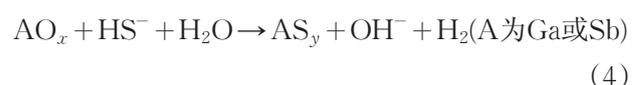


由上述反应式可知,氧化反应将产生极小部分的单质 Sb,它可以增加材料的表面复合率及表面漏泄电流,使得 GaSb 材料的优势跟可靠性大大降低<sup>[13,14]</sup>;同时,GaSb 表面生成的氧化物和悬挂键成为表面非辐射复合中心,加大了界面态密度,导致费米能级钉扎在界面态位置,进一步加大了漏泄电流<sup>[15]</sup>。

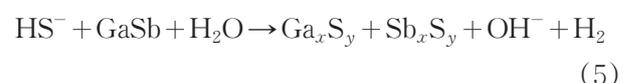
本文选用饱和酸性  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  溶液钝化处理, $\text{S}_2\text{Cl}_2$  水解方程式如下:



溶液中大量存在  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  离子,将与相关氧化物发生如下反应:



若表面氧化物去除,则可能与 GaSb 表面发生如下反应:



其中,  $x$ 、 $y$  的取值范围为 1~5,例如  $\text{GaS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  等。从以上方程式可看出硫钝化的过程就是使 Ga-O、Sb-O、Ga-Sb 及 Sb-Sb 之间的化学键断裂后,Ga 和 Sb 原子再分别与 S 原子建立新的化学键<sup>[18]</sup>。根据这一原理,可推测  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  硫化 GaSb 过程:首先  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  水解后,溶液中存在的  $\text{HS}^-$  离子将与氧化物反应,即氧化层除去的过程,氧化层得到有效的去除之后, $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  离子将与 GaSb 表面中的 Ga、Sb 离子以及表面悬挂键形成一层硫化层,这层硫化层可以在一段时间内有效的阻止 GaSb 表面的二次氧化。

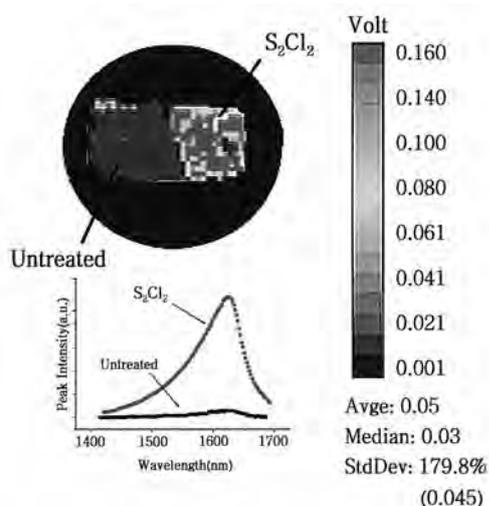


图1 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液钝化GaSb的PL、PL mapping图(钝化时间为5s)

图1表明, 未经处理的样品1比较, 经过S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液钝化后样品2的光学性质有了明显的改善。图1上侧为不同样品的PL mapping图。从图中可知: 样品1整体呈现蓝色(图中显示为深灰色), 与右侧强度指示条(从下到上依次为蓝绿红, 其中0.001~0.041为蓝色; 0.061~0.08为绿色; 0.1~0.16为红色)对比后得出, 未处理的GaSb在室温下基本上不发光。这是由于GaSb表面具有大量的氧化物及悬挂键, 表面态密度高所导致的; 而样品2表面出现红绿色(图中显示为灰白色), 其中大部分为红色, 表明经过S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液钝化后, GaSb表面态密度已有效降低, 发光强性质提高, 其整体发光性优于样品1。图1下侧为样品1、2局部PL测试图。样品2的PL的发光强度是样品1的25倍左右, 这与PL mapping结果一致。

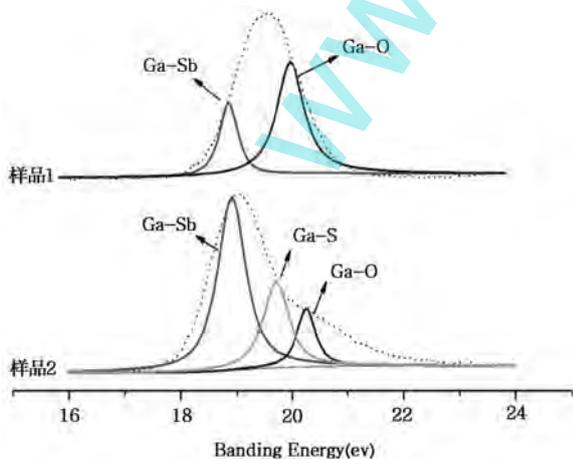


图2 Ga3d XPS谱

图2、3分别为样品1和2的Ga3d和Sb 3d的XPS谱图。依照文献[15-17], 我们查出了各个峰

位所对应的化学键。从图2、3可看到, 经过S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液硫化后, Ga与Sb的氧化物含量明显减少, 同时形成了相应的硫层。另外, 从图3可知, 因为S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液的钝化, Sb-Sb键减弱, 表明GaSb表面的单质Sb减少。符合本文之前的猜想。Ga3d和Sb3d的XPS峰位所对应的化学键如表1、2。

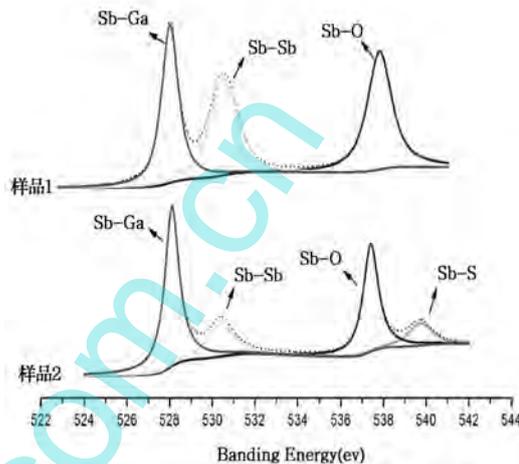


图3 Sb 3d XPS谱

表1 Ga3d XPS峰位对应化学键

Ga-Sb	Ga-S	Ga-O
19.05eV	19.7eV	20.5eV

表2 Sb3d XPS峰位对应化学键

Sb-Ga	Sb-Sb	Sb-O	Sb-S
529eV	532eV	537.1eV	538eV

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S溶液作为一种有效的硫化溶液常常广泛应用于钝化实验中<sup>[18]</sup>。本文对S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S溶液处理过的样品(样品2、3)进行了PL及PL mapping测试, 以此分析及讨论不同溶液的钝化效果, 如图4所示。

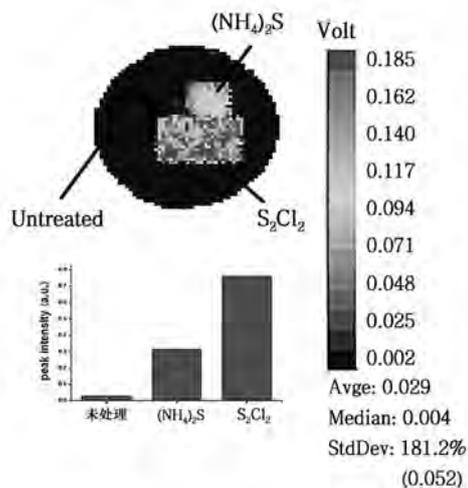


图4 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(钝化时间为5s)及(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S溶液(钝化时间为180s)钝化GaSb的PL、PL

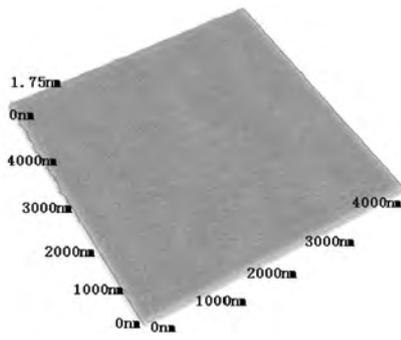


图5 样品1AFM图

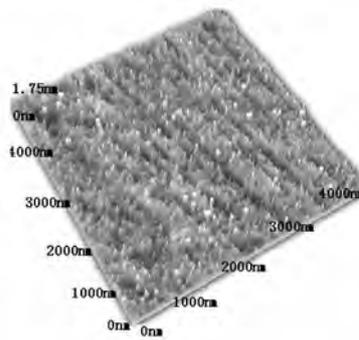


图6 样品2AFM图

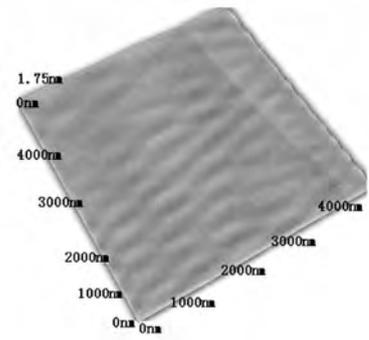


图7 样品3AFM图

图4上侧为三个样品的PL mapping图。从图中可以看出,样品3几乎全部成呈绿色(图中显示为灰白色),而样品2主体部分为红色(图中显示为深灰色),说明经过 $S_2Cl_2$ 钝化后的样品2整体发光性要强于经过 $(NH_4)_2S$ 钝化后的样品3。图4下侧为不同溶液的局部PL强度图,样品2的发光强度大约是样品3的1.5倍左右。这是由于 $S_2Cl_2$ 是饱和的含硫溶液,而 $(NH_4)_2S$ 溶液中的 $(NH_4)_2S$ 含量仅为8%。 $S_2Cl_2$ 溶液中的s含量要高于 $(NH_4)_2S$ 溶液。但上侧PL mapping图表明,样品2中出现部分蓝白色,样品3未出现,说明样品2的发光均匀性不如样品3。这是由于较高的S浓度,使 $S_2Cl_2$ 不仅腐蚀了GaSb表面,并且钝化后有单质S析出,影响了GaSb发光。为此,本文对样品1、2、3进行了AFM测试,对其表面形貌进行了观察和比较。如图5、6、7所示。

图5表明样品1具有较好的表面平整度,其方均根粗糙度为1.7905nm。这是由于在GaSb表面上有一层稳定的氧化膜的原故。而处理后的样品,表面氧化物被含S溶液腐蚀,表面不平整。图6表明样品2的方均根粗糙度为25.3142nm,图7表明样品3的方均根粗糙度为2.0667nm,二者方均根粗糙度均大于样品1。研究表明<sup>[19]</sup>,当 $(NH_4)_2S$ 溶液钝化GaSb 180s时,表面氧化物已彻底被去除,并生成了一层较为平整的硫化物层,因此样品1、3的方均根粗糙度相差不大。但 $S_2Cl_2$ 溶液钝化后的样品,其表面平整度远不如样品1、3,这说明由于浓度较高, $S_2Cl_2$ 溶液腐蚀了GaSb表面。同时,大量单质S析出,引起了表面不平整。此结果与PL mapping结果一致。

### 3 结论

本文利用酸性饱和 $S_2Cl_2$ 溶液对n型GaSb进行表面钝化,从理论上分析了该溶液的钝化机理。通过PL、PL mapping测试手段发现钝化后的样品单

点发光强度提高了25倍,发光均匀性整体有所提高。利用XPS测试结果证实了理论分析的正确性,讨论了硫化后样品发光强度增强的原因。将实验结果与 $(NH_4)_2S$ 溶液处理过的样品进行比较可知,经过 $S_2Cl_2$ 溶液钝化后的样品整体发光强度是其1.5倍,但发光均匀性及表面平整度远不如 $(NH_4)_2S$ 溶液处理过的样品。这是由于较高浓度的 $S_2Cl_2$ 溶液不仅腐蚀了GaSb表面,并且使单质S在钝化后产生了大量析出。

### 参考文献

- [1] Robinson J A, Mohny S E. Characterization of sulfur passivated n-GaSb using transmission electron microscopy and the influence of passivation on ohmic contact resistance[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(5): 2684-2688.
- [2] Liu Z Y, Kuech T F. A comparative study of GaSb 100 surface passivation by aqueous and non-aqueous solutions[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(13): 2587-2589.
- [3] Tian Zengxia, Cui Bifeng, Chen Shu. Study of  $(NH_4)_2S$  passivation with facet of 808 nm laser diodes[J]. Research & Progress of SSE Solid State Electronics, 2006, 26(2): 201-204.
- [4] Papis E, Piotrowska A, KaminHska E, et al Sulfured treatment of GaSb surface: influence on the LPE growth of InGaAsSb/AlGaAsSb heterostructures[J]. Vacuum, 2000(4): 171-178.
- [5] Dutta P S, Sangunni K S, Bhat H I. Sulphur passivation of gallium antimonide surfaces [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(13): 1695-1697.
- [6] Robinson J A, Mohny S E. Characterization of sulfur passivated n-GaSb using transmission electron microscopy and the influence of passivation on ohmic contact resistance[J]. Applied Physics, 2004, 96(5): 2684-2688.

- [7] 唐田,张永刚,郑燕兰,等.InGaAsSb/AlGaAsSb量子阱激光器的子带跃迁设计[J].半导体光电,2004,25(5):376-379.
- [8] 周路,王云华,贾宝山,等.GaAs表面硫钝化工艺新研究[J].2012,5(32):376-378.
- [9] Hou X Y, Cai W Z, He Z Q, et al. Electrochemical sulfur passivation of GaAs [J]. Appl. Phys. Lett, 1992, 60(18):2252-2254.
- [10] 袁泽亮,侯晓远,王讯.三五族化合物半导体器件的硫钝化[J].半导体光电,1998,27(6):349-353.
- [11] Ha Jeong Sook, Park Seong Ju, Sung Bock Kim, et al. Correlation of surface morphology with chemical structures of sulfur passivated GaAs(100) investigated by scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy [J]. Vacuum, Surfaces and Films, 1994, 13(3):646-650.
- [12] An Ning, Liu Guojun, Wei Zhipeng, et al. Study on Surface Passivation Homogeneity of Gallium Antimonide using Photoluminescences [J]. Integrated Ferroelectrics, 2012, 136(1):147-155.
- [13] Liu Z Y, Kuech T F. A comparative study of GaSb surface passivation by aqueous and nonaqueous solutions [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(13):2587-2589.
- [14] Salesse A, Alabedra R, Chen Y, et al. Walker. Improved photoluminescence from electrochemically passivated GaSb [J]. Semicond Sci Technol, 1997, 4(3):413-418.
- [15] Gong Y, Yamaguchi T, Kan H, Makino T, et al. Sulphur passivation of InAs(Sb) [J]. Applied Surface Science, 1997, 113(1):388-392.
- [16] Chen Fang, Liu Guojun, Wei Zhipeng, et al. Study on the Properties of Gallium Antimonide Surface Passivated with  $S_2Cl_2$  Solution. 2012 ICOM.
- [17] Yuji Takakuwa, Michio Niwano, Shinya Fujita, et al. Removal of the sulfur passivation overlayer on a  $(NH_4)_2S$  treated GaAs surface by vacuum-ultra-violet irradiation [J]. Appl Phys Lett, 1991, 58(15):1635.
- [18] 刘春玲,张晶,么艳平,等.多种含硫溶液钝化(100)GaAs表面的实验研究[J].发光学报,28(6):904-906.
- [19] 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,1999,3(1):177-181.

(上接第106页)

在光伏系统MPPT控制器中。实验结果表明,该方法具有良好的动、静输出响应特性,当外部环境发生变化时能迅速响应及跟踪最大功率点的变化,且具有较好的鲁棒特性,同时又能有效地减少MPP处振荡现象和跟踪能量损耗。

### 参考文献

- [1] 蔡听辰.基于恒定电压法和阻抗匹配法的MPPT算法的研究[D].湖北:湖北工业大学,2012:20-21.
- [2] 赵庚申,王庆章,许盛之.最大功率点跟踪原理及实现方法的研究[J].太阳能学报,2006,27(10):997-1001.
- [3] Liu Fangrui, Duan Shanxu, Liu Fei, et al. A Variable Step Size INC MPPT Method for PV Systems [J]. IEEE Transactions on industrial Electronics, 2008, 55(7):3622-3628.
- [4] 郑晓斌,沈培辉.基于PLC的太阳能光伏聚光发电随动系统的研究[J].陕西科技大学学报:自然科学版,2012,30(5):118-122.
- [5] Trishan Esram, Patrick L Chapman. Comparison of Photovoltaic Array Maximum Power Point Tracking Techniques [J]. IEEE Trans. on Energy Conversion, 2007, 22(2):439-449.
- [6] 刘邦银,段善旭.基于改进扰动观察法的光伏阵列最大功率点跟踪[J].电工技术学报,2009,24(6):91-94.
- [7] 韩新峰.基于神经网络与模糊控制的光伏MPPT复合控制的研究[D].南昌:南昌航空大学,2013:41-60.
- [8] 程琼,余露.基于改进MPPT算法的光伏并网控制策略研究[J].湖北工业大学学报,2011,26(3):50-53.
- [9] Chao R M, Ko S H, Pai F S, et al. Evaluation of a photovoltaic energy mechatronics system with a built-in quadratic maximum power point tracking algorithm [J]. Solar Energy, 2009, 83(12):2177-2185.
- [10] 胡海峰.基于模糊PID控制的太阳能光伏发电系统的MPPT研究[D].长沙:湖南大学,2011:24-41.