

电子束辐照对 InP(100)表面 硫钝化的增强作用*

陈维德¹ 李秀琼² 段俐宏¹ 谢小龙¹

(1 中国科学院半导体研究所和表面物理国家重点实验室 北京 100083)

(2 中国科学院微电子中心研究部 北京 100010)

摘要 采用含有过量硫的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 对 InP(100)表面进行化学钝化和辉光放电电子束辐照处理,液氮下光致发光强度比未辐照的光致发光强度提高了 1.5 倍,比未钝化的提高了 5 倍.利用 X 射线光电子谱研究了电子辐照对 InP 表面硫钝化的影响.结果表明,硫钝化 InP 表面经电子束辐照可以促使 S 与 InP 中的 In 更好的化合.

PACC: 8160C, 7960, 7920F

1 引言

InP 在光电和高速器件中都有重要的应用.研究表明,器件的光电特性与 InP 的表面和界面质量有密切的关系.例如金属-绝缘体-半导体场效应晶体管(MISFET)的漏流漂移和重复性问题被认为是由于界面不稳定引起^[1].因此,改善 InP 器件表面和界面质量一直受到人们的重视.近年来,许多研究^[2~4]表明 GaAs 经硫钝化处理后可以降低表面态密度和光致发光强度.但关于 InP 的报道却很少,而且钝化效果有待进一步研究.如 Kapila 和 Malhotra^[5]采用多种方法对 InP 表面进行钝化处理,但光致发光强度也只提高了一倍.关于 InP 的硫钝化机理的研究,也存在不同的认识,如硫处理 InP 表面只形成 In-S 键合^[6]和可以同时形成 In-S 和 P-S 键合^[7]等结果.一些文献尽管报道钝化处理后表面化学键合状况,可惜没有给出钝化的效果究竟改善了多少?我们采用含有过量 S 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 对 InP 表面进行化学钝化处理后,光致发光强度提高了 3.3 倍^[8],本文经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化后的 InP 表面进行电子束辐照处理,光致发光强度提高了 1.5 倍,比未钝化的提高了 5 倍.文中详细研究了电子束辐照对 InP 表面硫钝化的影响.采用 X 射线光电子谱揭示钝化层的组分和化学键合状况,并与未经辐照的情况进行了比较,讨论了钝化增强作用的有关机理.

* 国家自然科学基金资助项目

陈维德 男,1941 生,研究员,从事表面分析、金属半导体接触、表面钝化

李秀琼 女,1942 生,副研究员,从事半导体亚微米器件和工艺、电子束掺杂研究和应用

1995 年 3 月 16 日收到初稿,1995 年 6 月 15 日收到修改稿

2 实验

实验用的衬底是 n 型掺 S, 杂质浓度为 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 (100)InP 片. InP 片用三氯乙烯, 丙酮和甲醇超声清洗, 除去表面油蜡等沾污. 然后浸泡在 BrCH_3OH 溶液中腐蚀 3 分钟, 去离子水冲洗后尽快浸入 60°C 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化液中 20 分钟, 从钝化液中取出的片子用干氮吹干后, 利用辉光放电电子束进行辐照. 样品置于阳极, 在高压下, He 气电离产生的电子向阳极运动, 轰击经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 处理的样品, 有关辉光放电的进一步细则, 请参阅文献[9]. 然后采用傅里叶变换红外光谱仪测量光致发光强度及 X 射线光电子谱分析钝化层的组分和化学键合状况.

光致发光强度利用 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱仪测量, 样品置液氮杜瓦瓶中, Ar^+ 激光器波长为 514.5nm, 功率 400mW. X 射线光电子谱仪 (XPS) 用来测量样品经钝化处理和加热处理后表面的化学键合. XPS 分析在 VG ESCALAB V 光电子谱仪上进行. 分析室真空度为 $5 \times 10^{-9} \text{mbar}$. X 射线由双阳极 X 射线源提供, 采用 AL K_α 线 ($h\nu = 1486.6 \text{eV}$), 分析器通过能量为 20eV. 利用计算机进行谱峰分解和拟合.

3 实验结果和讨论

3.1 光致发光强度测量

通常人们采用 InP 表面的光致发光 (PL) 峰强度是否增强来判断 InP 表面经化学钝化处理后的表面钝化的有效性. 因为研究表明, PL 峰强度与器件的电学特性有很好的对应关系. 一种有效的钝化处理, 会使 InP 表面态密度大大降低, 从而使辐射复合增强, 因而 PL 的强度必将得到提高. 我们利用 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱仪分别测量了 InP 片经硫钝化和电子辐照后的 PL 强度, 比较不同方法的钝化效果. 图 1 中 a 为清洁 InP 表面光致发光谱, b 为经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化后的 InP 表面光致发光谱, c 为硫钝化+电子辐照后的 InP 表面光致发光谱. 从图 1 可以清楚地看到: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化后的 PL 为未钝化的 3 倍, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化+电子辐照后的 PL 为未钝化的 5 倍. 可见, 电子束辐照可以使经硫钝化的 InP 表面光致发光强度得到增强. 换句话说, 这一工艺处理可以增强 InP 表面硫钝化的作用.

3.2 X 射线光电子谱 (XPS) 的测量

XPS 技术能有效地提供钝化膜与 InP 衬底相互反应和各种化学键合的信息. 利用 XPS 技术, 我们分别测量了电子辐照前后经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 化学钝化的 InP 的表面和深度 X 射线光电子谱以及经 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 热处理后的 X 射线光电子谱. 其结果如图 2~3 所示.

图中横坐标是用动能表示. 根据 X 射线激发能量 $h\nu_{\text{AlK}_\alpha} = 1486.6 \text{eV}$, 可以很容易换算为人们通常习惯表示的结合能数值. 图 2 为 InP 经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 处理后表面和深度 S2p XPS 谱. 图中 0 分钟谱线对应于硫钝化后 InP 表面的 S2p. 它有两个峰, 结合能分别为 162.5eV (主峰) 和

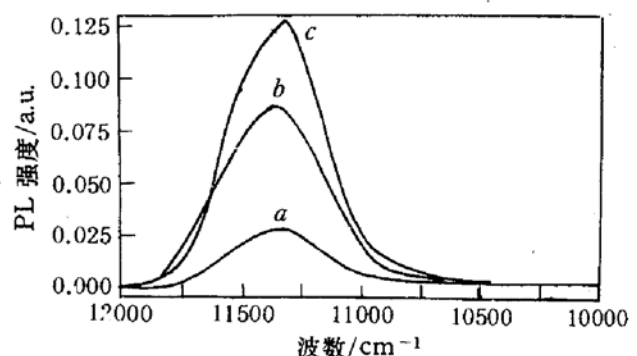


图 1 InP(100)面经不同钝化处理后 PL 强度的变化

- a 未钝化的 InP 表面; b 经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化;
c $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化+电子辐照处理.

168.6eV(次峰),在本实验中我们取C1s结合能(284.8eV)作为能量参考值,主峰的S2p与C1s结合能差为122.3eV.根据文献[6]的S2p与C1s结合能差的测量值,162.5eV的主峰

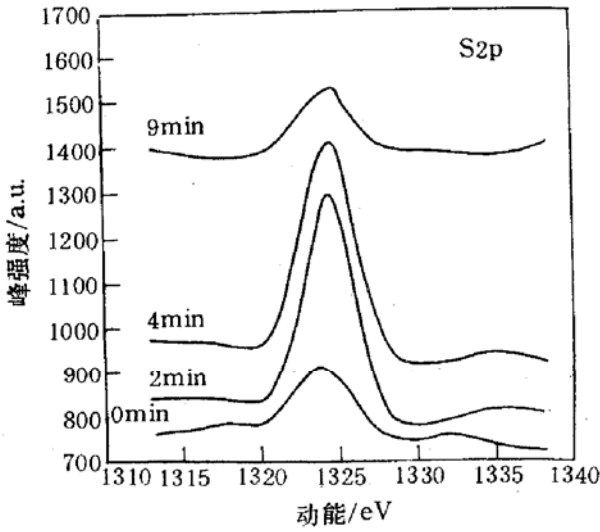


图2 InP经(NH₄)₂S_x化学钝化后 S2p XPS随钝化层深度变化

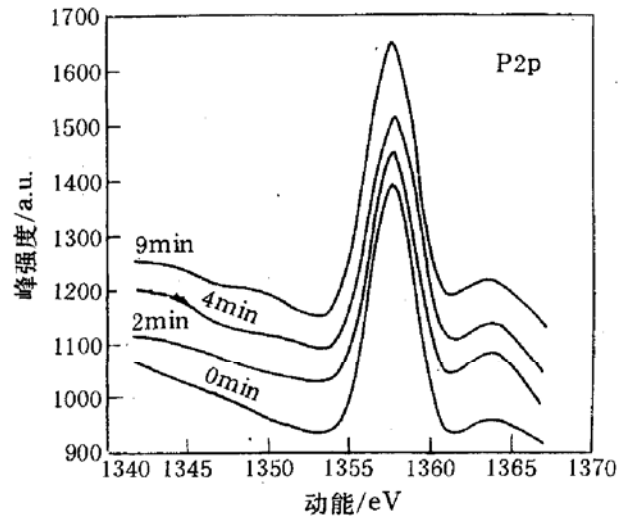


图3 InP经(NH₄)₂S_x钝化后 P2p XPS随钝化层深度变化

与元素S的存在有关.硫氧化物的结合能为168.4eV^[7].因此,S2p XPS中的168.6eV应对应于S—O键合的S2p XPS结合能.但这一峰较弱,而且经2分钟Ar⁺溅射后基本消失.这时主峰的结合能漂移到161.8eV,它与C1s的结合能之差为123eV.这一结果与Wilmsen等人^[6]测量的InS和In₂S₃与C1s结合能差完全一致.这表明,S与InP衬底已经反应形成In—S化合物(In₂S₃或InS).这些化合物很稳定,在高真空系统中经250~500℃退火20分钟后,结合能未发生任何漂移,但当温度升到600℃时,此峰消失,说明In的硫化物已分解.

从图3中我们可以看到P2p的结合能为128.9eV.从表面到经9分钟Ar⁺溅射剥离或经250~500℃热处理后的P2p的结合能都没发生变化,保持非常稳定的状态.这表明它是由InP衬底产生.但我们始终没有观察到P与O或S结合的任何特征峰出现.

辉光放电电子束辐照后的InP表面的S2p XPS谱如图4所示,从图中我们注意到与元素S有关的162.5eV峰和与硫氧化物有关的

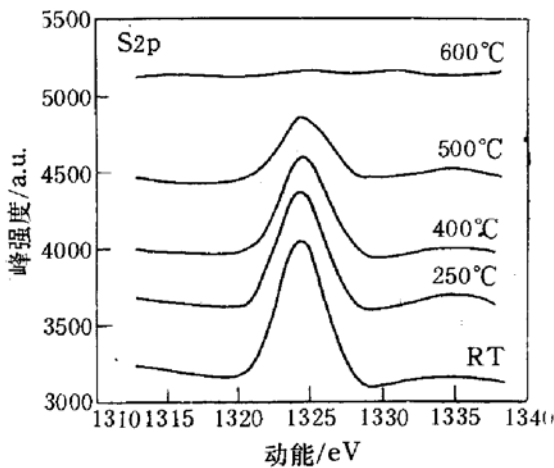


图4 InP经(NH₄)₂S_x钝化后 S2p随退火温度的变化

168.6eV峰已不存在,仅观察到161.8eV的S—In键合的S2p峰.经250~500℃退火后S2p的结合能位置与退火前相同,没发生任何变化.电子辐照后InP表面的P2p谱也与辐照前相同,即我们仍然只能观察到位于128.9eV,由InP衬底产生的P2p谱.以上结构表明,原先在硫钝化表面存在的元素硫已不存在,硫已全部与In化合形成In—S化合物.由于S取代InP中部分P或填充了P空位,使InP表面缺陷减少,同时与In反应形成In的硫化物,并与InP衬底形成In₂S₃或InS/InP异质结.保护了InP表面,改善了InP表面质量,使InP表面光致发光强度得到增强.本实验结果表

明, InP 表面硫钝化后经电子束辐照处理, 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.

4 结论

采用含有过量硫的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 对 InP(100) 表面进行化学钝化和辉光放电电子束辐照处理, 可以增强硫的钝化效果. InP 表面硫化后经电子束辐照处理可以使 S 与 InP 中 In 更好地化合, 进一步减少表面态密度, 提高 InP 的光致发光强度.

参 考 文 献

- [1] P. Klopfenstein, G. Bastide, M. Rouzeyre *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **63**(1): 150.
- [2] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**(1): 33.
- [3] Y. Wang, Y. Darici and P. H. Holloway, J. Appl. Phys., 1992, **71**(6): 2746.
- [4] 陈维德, 金高龙, 高志强, 等, 物理学报, 1995, **44**(8): 1328.
- [5] A. Kapila and V. Malotra, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(9): 1009.
- [6] C. W. Wilmsen, K. M. Geib, J. Sbin *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1989, **B7**(4): 851.
- [7] F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(3): 297.
- [8] Chen Weide, Xie Kan, Duan Lihong *et al.*, Acta Physica Sinica, 1995, **4**(11): 859.
- [9] X. Q. Li, C. Wang, X. B. Ma *et al.*, Vacuum, 1993, **44**(10): 987.

Enhancement of Photoluminescence of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Treated InP Surface Irradiated by Glow Discharge Electron Beam

Chen Weide¹, Li Xiuqiong², Duan Lihong¹ and Xie Xiaolong¹

(1 *Institute of Semiconductors and State Key Laboratory for Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(2 *Microelectronics Center, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010*)

Received 16 March 1995, revised manuscript received 15 June 1995

Abstract Enhancement of photoluminescence (PL) of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InP surface are observed after irradiation of glow discharge electron beam. The PL intensity at liquid N_2 temperature was increased by a factor of 1.5 compared to that of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InP surface without electron irradiation and a factor of 5 compared to that of InP surface before passivation. Influences of electron irradiation on sulfur-treated InP surface are investigated by using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). It is shown that electron beam irradiation can promote the sulfur remained on the passivated surface to bond to indium, but no evidence of S-P bond is noticeable.

PACC: 8160C, 1960, 7920F