

氧化物对(111)锗片表面少子寿命的影响研究

杨成林, 梁萍兰, 问明亮, 席珍强

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘要: 为了提高(111)锗片表面少子寿命,分别采用体积分数 30%过氧化氢和硝酸作为氧化剂,对试样表面进行湿化学氧化,得到表面的氧化层。利用微波光电导衰减仪测量试样在氧化反应前后的少子寿命变化情况,采用 X 射线光电子能谱测试试样的 Ge3d 谱图,并进行机理分析。结果发现:经过过氧化氢处理的试样少子寿命得到很大提高,分析是由于 GeO_2 钝化了锗表面悬挂键而达到了钝化效果。

关键词: 过氧化氢; 锗; 氧化物; 少子寿命; XPS

中图分类号: TN304.0

文献标识码: A

0 引言

锗作为半导体材料在众多尖端科技领域有着广泛的应用。锗氧化物没有硅氧化物稳定,因此在 MOS 器件制作工艺过程中并没有被用来当作介质层直接利用。有相关文献也提到锗表面氧化物的去除非常困难^[1],但文中只是研究氢氟酸溶液对锗原生氧化物的溶解特性。此外,由于锗的成本较硅昂贵许多,因此与锗相关的研究很少^[2-5]。如果锗氧化层能够得到利用,将会大大降低锗太阳能电池的成本。N Tabet 等^[6]通过高分辨率的 X-ray Photoelectron Spectrum(XPS)对经过不同处理方法处理的锗片表面进行了测试,发现在锗和锗氧化物交界层电子能态有增加的趋势,并将其归结于在测试结果中发现的碳元素的影响。斯坦福大学 DuyguKuzum 等^[7]在 400℃ 条件下,利用臭氧氧化 Ge 样品得到锗的氧化层,该层中锗的主要化学价为 +4 价,并且通过加入稀释气体形成 GeON-Ge 交接层,提高了表面层的热稳定性。国内更是鲜见相关二氧化锗光电效应的报道。

本文拟通过湿化学氧化法,采用双氧水和硝酸两种不同的氧化剂,直接将锗片放入氧化剂溶液中,处理后,测试样品的少子寿命,并进行 XPS 测试。依据实验结果,探讨一种对于太阳能用(111)锗片有钝化效果的锗氧化物表面层制备工艺。

1 实验材料及其方法

1.1 实验材料

双氧水,硝酸(分析纯,AR,无锡市展望化工试剂有限公司);丙酮(分析纯,AR,兰溪市屹达化工试剂有限公司);乙醇(分析纯,AR,杭州高晶精细化工有限公司);去离子水(电阻率 $\geq 8 \Omega \cdot \text{cm}$,自制)。

锗片(均从同一个锗锭上切割得到),(111),厚度约为 1 mm,电阻率范围 15~20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。丙酮和去离子水用作清洗。选择工业上半导体腐蚀抛光工艺中的氧化剂:硝酸与过氧化氢两种溶液。

1.2 实验过程和测试

锗片清洗:首先将锗片放入丙酮中超声清洗 5 min,然后放入无水乙醇中超声 5 min 去除表面多余的有

有机物。

溶液配置:将浓度较高的硝酸与过氧化氢加入一定体积的去离子水中,分别得到体积分数为 30% 的氧化剂溶液。分别进行实验 1 和实验 2。

实验 1:取 1 清洗过的锗片,放入体积分数为 30% 的过氧化氢溶液中氧化 10 min,将样品取出放到乙醇中清洗 5 s,以去除表面多余的过氧化氢溶液;将锗片取出用洗耳球吹干;将上述实验中氧化剂换作 30% 硝酸溶液,另取锗片样品分别采用同样的方法进行实验。

实验 2:取 1 清洗过的锗片,放入体积分数 30% 的过氧化氢溶液中氧化 10 min。考虑到 GeO_2 具有一定的水溶性,将样品取出后放到的乙醇中清洗 5 s;然后放入氢氟酸 HF 溶液中浸泡 10 min,取出用洗耳球吹干;将上述实验中氧化剂换作 30% 硝酸溶液,另取锗片样品分别采用同样的方法进行实验。

将上述实验得到的样品装入样品盒,用微波光电导衰减仪进行少子寿命测试和 XPS 测试。

2 结果和分析

2.1 不同样品少子寿命的对比

4 种样品少子寿命测试结果见图 1。

由图 1 可以看到,即使考虑到微电导法测试其少子寿命 20 % 的误差,经过不同手段处理的样品其少子寿命与没有进行任何处理的原样相比,发生了明显的变化。尤其是实验 1 得到的样品 c)、样品 d),其少子寿命与未经任何处理的样品相比改变更明显,最高达到了原样的 3~4 倍。因此,通过所选氧化剂的氧化处理,能够有效地实现锗片的表面钝化,并测出样品内部的少子寿命。

2.2 XPS 测试分析

样品的 XPS 测试结果见图 2~图 6。

由图 2 可以发现,在 XPS 测试结果中除了可以观察到一个很强的 Ge 吸收峰存在之外,在 31~35 eV 之间也存在一个吸收峰,对此区间的吸收曲线做进一步的分析,结果见图 3、图 4。

在图 2 中两个样品在 30 eV 附近都出现了主吸收峰,而图 3、图 4 可以看到,单独经过过氧化氢溶液或者硝酸溶液处理的样品在 33.6 eV 出现吸收峰,经计算该吸收峰与 Ge 主峰 30 eV 有 +3.6 eV 左右的偏移,参考文献[8]可知该峰与 GeO_2 吸收峰相对应,但是在参考文献中提到的与锗主峰偏移为 +2.2 eV 的 GeO 吸收峰却没有出现,另外在 32.5~33.4 eV 之间两个样品都出现了吸收峰,因为位于 GeO 与 GeO_2 之间,因此可以推断此二峰为介于二者之间的吸收峰 GeOx 。

实验 2 所得样品的 XPS 测试结果见图 5、图 6。

图 5、图 6 在 30 eV 附近均发现吸收峰,由文献[8]可知为锗的主吸收峰,没有发现与主峰偏移 +3.6 eV 的 GeO_2 吸收峰,而是与主峰偏移 +2.2 eV 的 GeO 吸收峰。另外在偏移主峰 1.5 eV 左右的吸收峰为 GeC,可能是空气中的 CO_2 沾污造成的。由于考虑到图 3 中也出现了 GeC 吸收峰,因此可以排除 C 元素沾污对少子寿命的影响。

氢氟酸溶液对锗氧化物具有选择溶解性,只溶解二氧化锗和极少量的锗混合态氧化物^[9]。当经过氧化后的样品再放到氢氟酸溶液中时,由于锗样品表面生成的锗氧化物质量很小,氢氟酸溶液足够溶解表面的 +4 价态锗氧化物,因此在图 5、图 6 中并没看到 +4 价态 GeO_2 的吸收峰。鉴于其它条件的相同性,可以判断 GeO_2 存在与否决定了其少子寿命的差异。

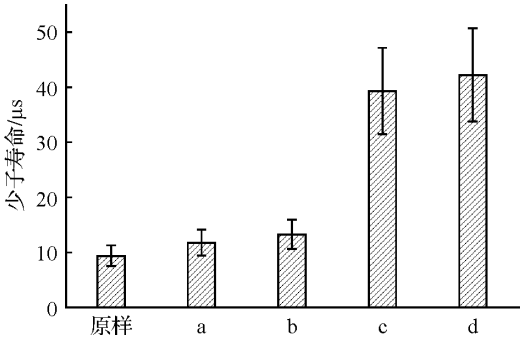


图 1 不同处理手段的样品的少子寿命

注:a)体积分数为 30% 的硝酸溶液处理后在氢氟酸溶液中浸泡 10 min;b)体积分数为 30% 的过氧化氢溶液处理后在氢氟酸溶液中浸泡 10 min;c)体积分数为 30% 的硝酸溶液处理;d)体积分数为 30% 的过氧化氢溶液处理。

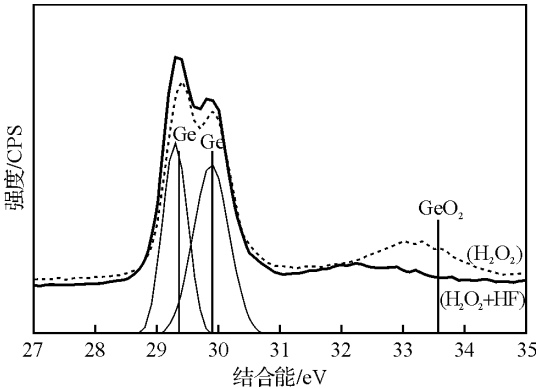


图 2 两种不同氧化剂处理的样品原始 XPS 图谱 (27~35 eV)

由于考虑到图 3 中也出现了 GeC 吸收峰,因此可以排除 C 元素沾污对少子寿命的影响。

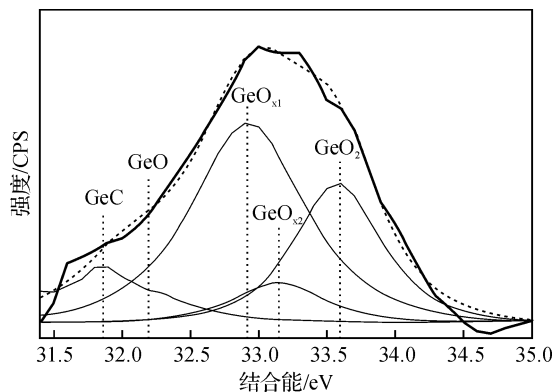


图 3 硝酸处理过样品 XPS 图

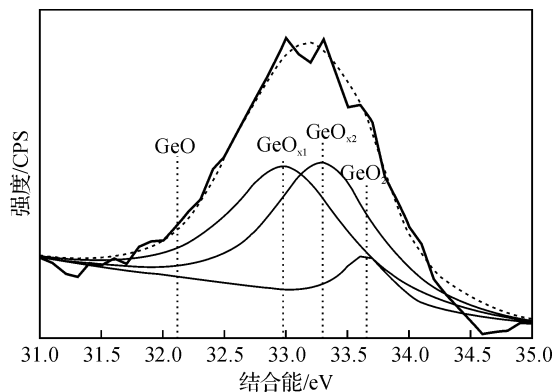


图 4 过氧化氢处理过样品 XPS 图

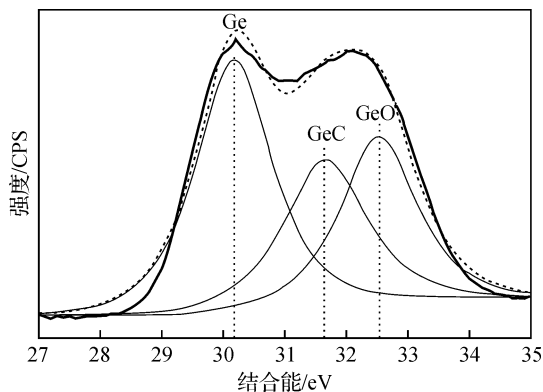


图 5 过氧化氢和氢氟酸先后处理样品 XPS 图

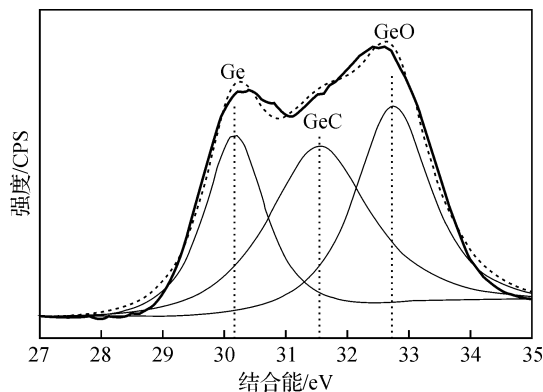


图 6 硝酸和氢氟酸先后处理样品 XPS 图谱

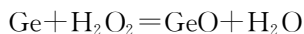
注:以上黑色虚曲线是拟合曲线

初步推断,与硅类似^[10],在表面氧化物层中 GeO_2 的存在会引起锗片少子寿命的差异。这是因为,对于刚抛光过的锗片,样品表面由于晶格周期性遭到破坏,裸露在表面的锗原子会相应地产生悬挂键,正是这些悬挂键在锗禁带中形成了浅能级复合中心,进而导致了表面复合速率的加快;当氧化剂与锗片表面发生作用的时候,氧原子与多个锗原子共同结合以 $-\text{GeO}_x$ 或者 $-\text{OGeO}_x$ 的形式形成 GeO_x ,对其表面的悬挂键产生了钝化效果,尤其是在之前悬挂键密度较大的区域钝化效果更好。此时锗的化合价不再符合化学剂量比,而是以一种混合态 GeO_x 形式存在, $0 \leq x \leq 2$ ^[11],本实验中 GeO_x 的 XPS 吸收峰可以从 XPS 测试结果中读出。对于 $0 \leq x \leq 1$,表面生成虽然是 GeO_x 杂化能级,但是由于锗原子的含量较大,所以 GeO_x 产生的能级与悬挂键产生的能级很近,所以钝化效果并没有很好的体现出来,这也是氢氟酸溶液溶解掉二氧化锗后并没有起到很好的钝化效果的原因。随着氧化层中氧原子比例的增加, $1 \leq x \leq 2$ 生成物的杂化能级越来越近似于二氧化锗,表面的锗悬挂键被越来越多的氧原子钝化,失去为少数载流子提供复合中心的角色,由于二氧化锗禁带宽度与锗的禁带宽度相比根本起不到浅能级掺杂的效果,所以此时钝化效果能够较好地体现出来。

2.3 反应过程分析

根据 XPS 测试结果,锗样品的氧化过程,浸泡在氢氟酸溶液中的反应过程可以推测如下:

a) 锗被氧化剂氧化为 GeO ,在表面形成单层的 GeO ^[12];



b) 由于过氧化氢氧化能力相对较弱, GeO 进一步被氧化为 GeO_x ;

c) 经过充足的时间后,锗表面形成 GeO_2 膜;

d) 氢氟酸溶液溶解掉表面的 +4 价锗氧化物 GeO_2 ,表面残余为 +4 价态以下的锗氧化物 $\text{GeO}_x (1 < x < 2)$ 。

3 结 论

通过以上实验发现了一种可以将(111)锗表面氧化物加以利用,使其成为锗片表面的钝化层的方法,经测试表明该钝化层具有较好的钝化效果。

a)氧化剂过氧化氢能够提供氧原子,使其与锗片表面的锗悬挂键结合形成杂化能级而实现钝化效果。

b)表面氧化层中锗的价态对锗片表面的钝化效果紧密相关。对于经过氧化氢或者硝酸溶液氧化的样品,其 XPS 分析图在与主峰偏移+3.6 eV 处出现吸收峰,该峰与 GeO_2 相对应,能够提高样品的少数寿命。氢氟酸浸泡过的样品其 XPS 分析图中没有 GeO_2 吸收峰,因此没有达到钝化效果,表现出少数寿命偏低。相比文中 4 种实验方法,可以看出过氧化氢对锗样品表面的钝化效果最好。

该方法成本很低,而且效果很好,能为(111)锗氧化层的研究和利用提供机理性指导。此外,实验中其它因素诸如时间、温度、浓度等对氧化层的影响,及如何保证锗表面氧化层的均匀,有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Deegan T, Hughes G. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge(100) surfaces[J]. Applied Surface Science, 1998, 123: 66-70.
- [2] Posthuma N E, Flamand G, Geens W, et al. Surface passivation for germanium photovoltaic cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 88(1): 37-45.
- [3] Gilbert L R, Messier R, Roy R. Black germanium solar selective absorber surfaces[J]. Thin Solid Films, 1978, 54(2): 149-157.
- [4] Schmeisser D, Schnell R D, Bogen A, et al. Surface oxidation states of Germanium[J]. Surface Science, 1986, 172(2): 455-465.
- [5] Maeng J Y, Lee J Y, Cho Y E, et al. Surface dihydrides on Ge(100): a scanning tunneling microscopy study[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(19): 3555-3557.
- [6] Tabet N, Faiz M, Hamdan N M, et al. High resolution XPS study of oxide layers grown on Ge substrates[J]. Surface Science, 2003, 523(1/2): 68-72.
- [7] Kuzum D, Krishnamohan T, Pethe A J, et al. Ge-interface engineering with ozone oxidation for low interface-state density[J]. Electron Device Letters, 2008, 29(4): 328-330.
- [8] Rivillon S, Chabal Y J, Amy F, et al. Hydrogen passivation of germanium surface using wet chemical preparation[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(25): 253101-253103.
- [9] 王吉坤, 何蔼平. 锗及其冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 54-56.
- [10] Neitzert H C, Layadi N, Cabarrocas R, et al. In situ measurements of changes in the structure and in the excess charge-carrier kinetics at the silicon surface during hydrogen and helium plasma exposure[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(3): 1438-1445.
- [11] Beynon J, El-Samanoudy M M A G, Short E L, et al. Evaluation of the composition of reactively evaporated GeO_x thin films from optical transmission and XPS data[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(12): 4363-4368.
- [12] 张亚萍, 蒋敏, 杨成林, 等. Ge 单晶片的碱性化学腐蚀抛光研究[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(2): 272-275.

Study on the Effect of Oxidation on the Germanium Surface

YANG Cheng-lin, LIANG Ping-lan, WEN Ming-liang, XI Zhen-qiang

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In the paper, germanium oxide layer on the surface of germanium wafer is achieved by wet chemical method using hydrogen dioxide solution of 30% and nitric acid solution of 30% as oxidants, respectively. Then by microwave photoconductivity decay (μ -PCD) method, the minority carrier lifetime values of different samples are achieved. For mechanism analysis, XPS (X-ray Photoelectron Spectrum) measurement($\text{Ge}3d$) is carried out. This study is very helpful for further research on germanium surface phenomenon.

Key words: hydrogen dioxide; germanium; oxides; minority lifetime; XPS

(责任编辑: 张祖尧)