

GaAs 表面硫化学钝化, CH_3CSNH_2 处理新探

陆尔东 张发培 余小江 徐世红 徐法强 潘海斌 韩正甫 徐彭寿 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(1996 年 5 月 20 日收到; 1996 年 7 月 22 日收到修改稿)

应用同步辐射光电子谱(SRPES)和光致荧光(PL)方法探讨不同钝化条件对 GaAs 表面键合状态和电子态的影响. 发现无论在酸性溶液或碱性溶液条件下, 经过 CH_3CSNH_2 处理的 GaAs 表面 S 都与 Ga 和 As 成键, 形成硫化物钝化层; 钝化层形成后, PL 谱的强度明显增强, 表明 GaAs 表面复合中心的减少和缺陷态密度的降低.

PACC: 8160C; 7960; 6848; 7920F

1 引 言

GaAs 及其它 III-V 族化合物半导体表面, 由于表面缺陷和氧化物的存在, 形成很高的表面和界面态密度, 钉扎了费密能级, 限制了以 GaAs 为代表的 III-V 族化合物半导体为基器件的发展^[1]. 自从 1987 年 Sandroff 等^[2]发现 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 处理使 GaAs/AlGaAs 异质双极晶体管的电流增益和光致荧光强度明显提高以来, 有关 III-V 族化合物半导体表面的硫钝化技术一直在不断被发展和改进, 例如 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 钝化的 InP 形成了稳定的 In—S 键, 并使 SiO_2/InP 场效应晶体管的电学性质增强等^[3,4]. 早期的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 GaAs 表面虽然具有钝化作用, 但钝化层含有氧, 在空气中不稳定, 造成钝化失效或由于钠离子的存在对器件不利; 用 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 替代 Na_2S 钝化 GaAs 表面, 尽管钝化层不含氧, 但钝化层也易被氧侵蚀而遭致钝化失效^[5,6]. 其它的钝化方法也有不同程度的缺陷, S_2Cl_2 处理^[7], 钝化液水解成毒害性气体, 造成环境污染, 并且不易控制, 而电化学钝化^[8]也不易控制; $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 处理, 形成的 Ga 和 As 的硫化物不明显并且钝化层含有氧^[9,10]. 一种硫化学钝化 GaAs 表面的新方法, CH_3CSNH_2 处理已经表明对 GaAs 表面具有钝化作用^[11-14], 进一步研究 CH_3CSNH_2 不同钝化条件处理的 GaAs 表面, 表明无论在酸性或碱性溶液下 CH_3CSNH_2 都缓慢水解形成 HS^- 和 S^{2-} 与 GaAs 作用, 它可以克服以前硫钝化方法的缺点, 并且是一种高效的、可实际应用于 GaAs 半导体器件工艺的新钝化方法.

2 实验方法

用分析纯的 CH_3CSNH_2 溶于适量的水中(可加热使其溶解), 分别加入分析纯的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或盐酸配制成不同酸碱度的钝化液. 掺 Si 的 n 型 GaAs(100) 单晶样品 ($\phi = 10 \text{ cm}$, $d = 0.1 \text{ cm}$), 载流子浓度约为 $10^{18}/\text{cm}^{-3}$. 按照器件制造工艺的要求进行抛光清

洗,然后解理成若干小块样品,经 H₂O₂:HAc:H₂O 为 1:1:6 的混合液腐蚀 30 s,然后放入配制好的 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液或 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液中,在水浴温度约 90 ℃ 钝化 1—30 min 不等.钝化处理后的样品用或不用二次蒸馏水冲洗,用高纯 N₂ 气吹干,直接经快速进样系统传递到能谱仪的超高真空分析室.同步辐射光电子谱(SRPES)实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光电能谱实验站进行,光子能量分别选用 100 eV 激发 Ga 3d 和 As 3d 以及 208 eV 激发 S 2p 谱,以增强表面灵敏的芯能级发射^[15].光致荧光(PL)实验在同一实验室的时间光谱实验站进行,用常规的 Ar⁺ 离子激光器的 514.5 nm 线激发,测量所用功率和其它参数均相同,并且所有样品的测量一次性完成,避免多次开机引起激发强度等条件的变化.

3 结果与分析

图 1 为不同条件处理的 GaAs(100)表面 As3d 谱,曲线 a 是酸腐蚀的表面,除了衬底 As 峰外,有一个明显的 As 氧化物峰存在,化学位移为 3.5 eV^[10].经 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液里钝化 1 min,如图 1 的曲线 c,As 氧化物峰仍然存在,在衬底 As 峰的低动能端 2.0 eV 出现新峰,对应形成 As 的硫化物^[11,12];在相同的溶液里钝化 10 min(曲线 d),As 氧化物峰几乎完全消失,As 硫化物峰明显增强,同时仍然可以观测到衬底 As 的成分.在 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液里对 GaAs 进行 10 min 钝化(曲线 b 和 e),与在氨碱性溶液里几乎得到相同的结果,形成明显的 As 硫化物峰.实验还发现,只要钝化时间足够长,无论在酸性或碱性条件下,都可以完全消除表面 As 氧化物,但钝化后如用水冲洗,则可能会有极少量的 As 氧化物与 As 硫化物共存^[16],曲线 b 就是一个例子.可能的原因将在本文的下一节讨论 CH₃CSNH₂ 钝化 GaAs 表面的机制给予解释.

SRPES 测量的不同条件处理的 GaAs(100)表面的 Ga 3d 谱,如图 2 所示.对酸腐蚀的表面(曲线 a),除了衬底 GaAs 成分外,存在很强的 Ga 氧化物峰,化学位移为 1.4 eV^[10].GaAs 样品在 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液里钝化 1 min(曲线 c),Ga 氧化物峰相对减少但仍然存在,在衬底 Ga 峰的低动能端还应有钝化形成的 Ga 硫化物的贡献^[12,13],在相同的溶液里钝化 10 min,如图 2 曲线 d,Ga 氧化物成分完全消失,主要衬底 Ga 峰和钝化形成的两种形式的 Ga 硫化物成分.在酸性条件下对 GaAs 进行钝化(曲线 b 和 e),与在氨碱性溶液钝化的结果稍有不同,从 Ga 3d 谱几乎不能直接观测到 Ga—S 键的形成,但若分

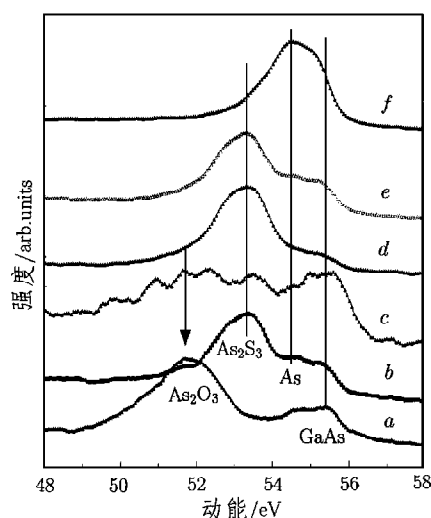


图 1 SRPES 测量 GaAs 表面的 As3d 谱 曲线 a 为酸腐蚀的表面; b 为 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液里钝化 10 min 后水冲洗; c 为 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液里钝化 1 min; d 为 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液里钝化 10 min; e 为 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液里钝化 10 min; f 为对 e 退火 10 min. $h\nu=100$ eV

峰拟合, 仍然存在 Ga—S 键. Spindt 等^[17]拟合 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 溶液处理的表面, Ga—S 键的化学位移仅为 0.55 eV, 而 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液处理后, 衬底 Ga 3d 峰低动能边的展宽完全有理由认为是 Ga—S 键的贡献. 值得注意的是在碱性条件下钝化, 由于形成两种形式的 Ga 硫化物, 造成难于直接从化学位移来区分是否形成 Ga 硫化物, 进一步用 X 射线光电谱(XPS)检测 O 1s 和 SRPES 测量价带, 发现随着钝化时间增加, Ga 氧化物逐渐被消除, 只要钝化时间足够长, 则完全检测不到 O 1s 信号和 O 2p 信号. 说明两种不同形式的 Ga 硫化物的形成.

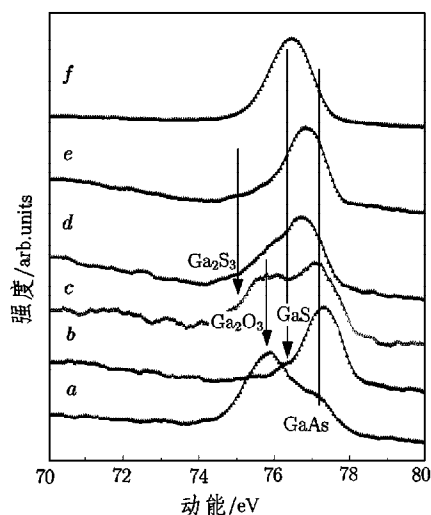


图2 SRPES 测量 GaAs 表面的 Ga 3d 谱 图注同图 1

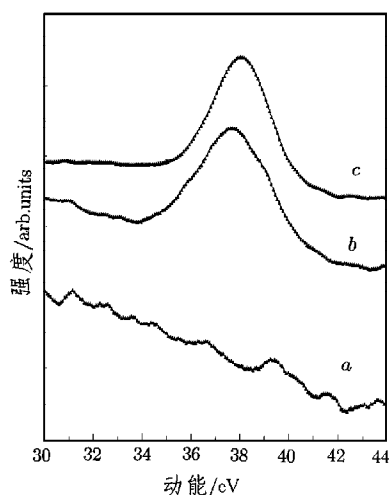


图3 SRPES 测量 GaAs 表面的 S 2p 谱 曲线 a 为酸腐蚀的表面; b 为 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 10 min; c 为 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 min. $h\nu = 208 \text{ eV}$

利用同步辐射光电谱, 检测的不同条件钝化的 GaAs 表面的 S 2p 谱如图 3 所示. 无论钝化时间长短, 都可以观测到 S 2p 信号的存在, 并且它呈现很宽的峰形结构, 结合上面对 Ga 和 As 的 3d 芯能级的分析, 我们认为钝化形成了多种形式的 Ga 和 As 硫化物, 可能包括元素态 S 或原子 S. 但有实验证实, 在超高真空下元素态 S 或原子 S 易挥发. 对钝化处理前的样品, S 2p 信号检测不到. 通过比较不同条件处理的样品, 很明显, 经过钝化处理形成了 Ga 和 As 硫化物. 以前的研究表明, GaAs 表面钝化形成的 As 硫化物, 在空气中易受氧侵蚀, 导致钝化失效^[5-7], 已经发现 GaS 成分是一种较为理想的稳定钝化层^[18]. 根据 Medvedev^[18]的热力学和平衡相图分析, 在 GaAs 表面存在 As 硫化物, 真空退火则导致 As_2S_3 向 GaS 成分转化, 这个结论在我们的实验中被证实.

不同条件处理的 GaAs 表面的退火行为表明, 在相当低的温度下, 甚至在 100 °C 退火 (图 1 和图 2 的曲线 f), As 硫化物也向 GaS 成分转化, 导致 As 硫化物随着退火温度的升高而逐渐减少, 甚至在 450 °C 退火, GaS 成分也不分解 (将在另文详细讨论). 这样利用 CH_3CSNH_2 钝化形成 As 硫化物在真空中热转化形成稳定的 GaS 钝化层存在于 GaAs 表

面,对外延生长的金属或半导体的匹配以及对金属/绝缘体/半导体和半导体/绝缘体/半导体器件的集成具有实际意义。

4 讨 论

根据上述结果,我们提出一种可能的机制来解释 GaAs 在 CH₃CSNH₂ 溶液里的钝化行为.因为无论在酸性或氨碱性溶液里,CH₃CSNH₂ 都水解形成 HS⁻ 和 S²⁻ 离子^[19],结合 GaAs 及其它们的氧化物和硫化物的溶解性^[19,20],以及 S, Ga 和 As 分别与氧作用形成氧化物的形成热, S—O 键合的形成热远大于 Ga—O 和 As—O 的形成热,结果是 GaAs 表面的 Ga 和 As 氧化物在溶液/GaAs 界面处溶解,与 CH₃CSNH₂ 水解的 HS⁻ 和 S²⁻ 离子作用.一方面是 S—O 键合形成 SO₄²⁻ 留在溶液中,另一方面是 HS⁻ 和 S²⁻ 离子与 Ga 和 As 离子在溶液/GaAs 界面反应,形成 Ga 和 As 的硫化物钝化层.由于 CH₃CSNH₂ 水解是一个缓慢的过程,上述的溶液/界面反应也是缓慢进行的,这样便形成稳定均匀的硫化物钝化层.考虑到这样的过程及其 Ga 和 As 的氧化物和硫化物在酸性和碱性溶液里不同溶解度,结果是在酸性条件钝化,更倾向生成 As₂S₃ 硫化物,而在碱性条件钝化倾向生成 As₂S₃, Ga₂S₃ 和 GaS 共存.用水冲洗后形成的极少量的 As 氧化物可能是从体 GaAs 扩散到表面的 As 与 H₂O 反应形成^[16].上述钝化方法有很多的优点,操作简单,不存在其它杂质离子的干扰,也无毒害性气体产生,实为实际半导体器件工艺过程的理想钝化方法。

利用光致荧光测量的不同条件处理的 GaAs 样品的光致荧光强度,如图 4 所示.经过 CH₃CSNH₂ 钝化处理的样品,与酸腐蚀的样品比较,它们的光致荧光强度增加了约 7—8 倍.光致荧光强度的增加标志着 GaAs 表面复合速率的降低,预示 GaAs 表面缺陷态密度的降低,因此 CH₃CSNH₂ 钝化的 GaAs 表面达到了双重钝化效果,化学钝化和电子钝化。

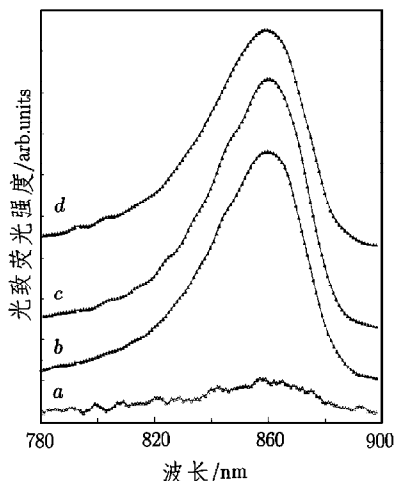


图 4 GaAs 表面不同条件处理的光致发光谱 曲线 a 为酸腐蚀的表面; b 为 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液里钝化 10 min; c 为 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液里钝化 10 min 水冲洗; d 为 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液里钝化 10 min

5 结 论

1. 无论 CH₃CSNH₂ 在酸性或氨碱性溶液里,都能钝化 GaAs 表面,并且在 GaAs 表面形成 Ga 和 As 的硫化物钝化层。

2. 钝化表面退火处理,As 硫化物不稳定,与衬底 GaAs 反应,转化为稳定的 GaS 钝

化层。

3. 新鲜钝化的表面,其光致荧光强度增加,表明 GaAs 表面缺陷态密度的降低,达到了电子钝化的效果。

总之,一种硫钝化 GaAs 表面的新方法, CH_3CSNH_2 处理已经被建立。此体系利用 CH_3CSNH_2 在酸性或氨碱性缓慢水解形成 HS^- 和 S^{2-} 离子与 GaAs 表面作用,形成硫化物钝化层。此钝化方法,操作简单,不存在其它杂质离子的干扰,也无毒害性气体产生,实为实际半导体器件工艺过程的理想钝化方法。

- [1] W.E.Spicer, P.W.Chye, P.R.Skeath, C.Y.Su, I.Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1422.
- [2] C. J. Sandroff, R. N. Notttenburg, J. C. Bischoff, R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [3] C.W.Wilmsen, K.M.Geib, J.Shin *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 851.
- [4] R.Lyre, R.R.Chang and L.L.Lile, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 134.
- [5] C. J. Sandroff, M. S. Hedge, C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 841.
- [6] C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L.A.Faeow *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 362.
- [7] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3425.
- [8] Z. S. Li, X. Y. Hou, W. Z. Cai *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 2764.
- [9] 钟战天、罗文哲、牟善明等,物理学报, **41**(1992), 683.
- [10] N. Yoshida, M. Totsuka, J. Ino and S. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), 1248.
- [11] 陆尔东、徐彭寿、余小江等,物理学报, **45**(1996), 715
- [12] E.D.Lu, F.P.Zhang, S.H.Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2282.
- [13] E.D.Lu, S.H.Xu, P.S.Xu *et al.*, *J. Electron Spectro. & Related Phnom.*, **80**(1996), 181.
- [14] 陆尔东、徐彭寿、余小江等,半导体学报, **17**(1996), 545.
- [15] J. J. Yeh and I. Lindou, *Atomic Data and Nuclear Data Table*, **32**(1985), 1.
- [16] Z.H.Lu, M.J.Graham, X.H.Feng, B.X.Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2932.
- [17] C.J.Spindt, D.Liu, K.Miyano *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 861.
- [18] Yu. V. Medvedev, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3458.
- [19] 武汉大学主编,分析化学(第二版)(高等教育出版社,北京,1982),第 10 页.
- [20] H. J. Yoon, M. H. Choi, I. S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992), 3229.

SRPES AND PL FURTHER STUDIES OF CHEMICAL PASSIVATED GaAs SURFACE BY CH₃CSNH₂ TREATMENT

LU ER-DONG ZHANG FA-PEI YU XIAO-JIANG XU SHI-HONG XU FA-QIANG

PAN HAI-BIN HAN ZHENG-FU XU PENG-SHOU ZHANG XIN-YI

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 20 May 1996; revised manuscript received 22 July 1996)

ABSTRACT

In this paper, CH₃CSNH₂ passivated GaAs(100) surfaces in different conditions such as in alkali and acid solution were investigated by SRPES and PL. SRPES reveals that sulfur bonds both Ga and As on GaAs surfaces. Improvements of PL intensities reveal the reduction of surface combination velocity, resulting in the reduction of surface defect states due to the formation of sulfur passivation films.

PACC: 8160C; 7960; 6848; 7920F