

P_2S_5/NH_4OH 处理 GaAs(100) 表面的 电子能谱研究

钟战天 罗文哲 牟善明 张开颜 李 侠 李承芳

中国科学院半导体研究所,北京,100083;

中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室,北京,100080

1991年4月17日收到

采用俄歇电子能谱(AES)和X射线光电子能谱(XPS)研究了 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理的 GaAs(100) 表面的微观特性. AES 测量表明,在钝化膜和 GaAs 衬底之间的界面处无 O 组分,只有 P 和 S 组分. XPS 测量分析指出,经过 P_2S_5/NH_4OH 溶液处理后, GaAs 表面处 Ga_2O_3 和 As_2O_3 氧化物消失了,而生成硫化镓和硫化砷. 于是,降低了表面电子态密度,改善了 GaAs 表面的电学和光学性能.

PACC: 8160C; 7960

一、引 言

半导体 GaAs 化合物具有高的电子和空穴迁移率,可以作为高速半导体器件材料. 然而, GaAs 表面往往暴露在空气中而氧化,形成了很高的表面态密度,于是费密能级钉扎在带隙中间,从而影响了 GaAs 器件的性能和稳定性^[1,2]. 为了解决这个问题,人们尽力寻找某种钝化液去消除 GaAs 表面氧化层,降低表面态密度,提高 GaAs 材料电学和光学性能. 例如,在几年前,许多文献开始报道用硫化物 (Na_2S 或 $(NH_4)_2S$) 处理 GaAs 表面,取得相当好的钝化效果^[3-6]. 这能使 GaAs/AlGaAs 异质双极晶体管的电流增益提高^[3], GaAs 光荧光强度增加^[4]. 同时也进行了微观机理研究. 最近, Lee 等人^[7]采用 P_2S_5/NH_4OH 磷化物溶液处理 GaAs 表面,钝化作用更明显: 在室温下光荧光强度增加 5 倍, GaAs 表面电学和光学性能得到很大改善. 然而直到现在,用磷化物处理 GaAs 表面的钝化处理还未了解. 另外,也未研究过这类钝化表面的微观结构和化学性质.

本文采用 AES 和 XPS 研究了 P_2S_5/NH_4OH 处理的 GaAs(100) 表面,了解钝化液与 GaAs 表面反应的微观性能和钝化机理. 实验结果表明,用 P_2S_5/NH_4OH 溶液处理的 GaAs 表面,其最显著的特点是无 Ga 和 As 的氧化物,而在此无氧化物的 GaAs 表面上形成了 Ga_xS_y 和 As_xS_y 类硫化物. 于是导致了表面态密度的减少,改进了 GaAs 表面电学和光学性能.

二、实 验

实验所用的 GaAs 片子是掺杂 $\text{Si}(1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3})$ n 型材料。GaAs 片子经过三氯乙烯、丙酮和乙醇超声清洗去油,再用去离子水冲洗干净。把去过油的干净片子浸泡在浓盐酸中 2min,再用 1:8:500 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 混合液化学腐蚀 5min。经过这种酸腐蚀而带有氧化层的 GaAs 片子浸泡在配制好的 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化液中 20min。固体状的 P_2S_5 能够溶解在高浓度的 NH_4OH 中,或加热使其溶解。经过多次试验,我们发现, P_2S_5 浓度为 0.2g/ml 的钝化液可以得到最佳的钝化效果。从钝化液中取出片子用氮气吹干,然后放入超高真空室中进行 AES 和 XPS 测量。

AES 实验采用 PHI-610 AES 仪,在 5×10^{-10} Torr 超高真空条件下进行,入射电子束能量为 3keV,束流为 $3 \mu\text{A}$ 。XPS 实验用 VG MICROLAB MKII 光电子能谱仪完成。该设备具有分析室和制备室,其真空度好于 2×10^{-10} Torr。XPS 的激发光源用 AlK_α 谱线,分析器的通过能量选 20eV。利用计算机进行谱峰的分解。

为了进行分析和比较,用 XPS 测量了 3 种不同表面处理的样品: 如上所述的酸腐蚀后样品,再经过钝化液处理的样品,最后用 5keV 氩离子剥蚀掉钝化膜,得到无 C 和 O 等杂质沾污的清洁表面样品,或称溅射处理样品。

三、结果与分析

采用 AES 检测 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 处理的表面元素组分。图 1 所示的 AES 表明,钝化表面具有 P(120eV), S(150eV), C(270eV), O(510eV), Ga(1070eV) 和 As(1230eV) 俄歇峰。P 和 S 峰的出现说明 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液已与 GaAs 表面起作用, P 和 S 原子已附着在 GaAs 表面上,证实了上述的钝化试验是成功的。此外,来自衬底的 Ga 和 As 峰清楚可见,这表明钝化膜很薄。我们测量出加有钝化膜覆盖 GaAs 表面的 Ga, As 峰强度的衰减大小,并知俄歇电子的逃逸深度约为 17\AA , 计算出钝化膜厚度为 9\AA 。值得注意的是,用 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化 GaAs 的表面也具有 C 和 O 峰。硫化物 $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ 钝

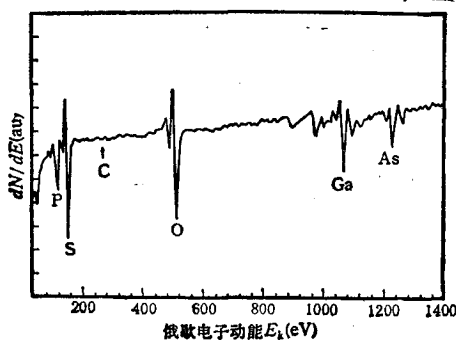


图 1 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理 GaAs 表面的 AES

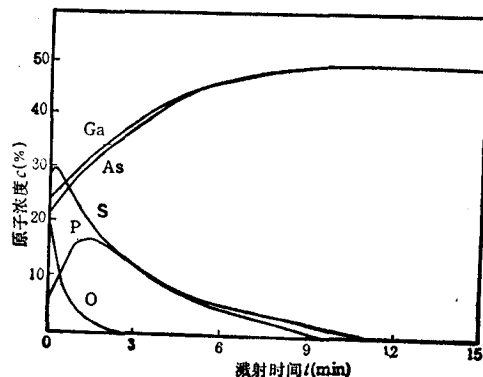


图 2 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化液处理 GaAs 表面的组份深度分布

化 GaAs 表面也有类似现象^[9], 不过这种钝化表面比 P_2S_5/NH_4OH 钝化表面有更多的 C, 较少的 O。这是 P 原子的氧化形成热比 S 高之故。

GaAs 经过钝化处理的表面还具有 O 峰。此 O 峰来自于钝化层还是来自于 GaAs 衬底, 这是应注意的问题。我们用 AES 测量各元素组分深度分布来解决这个问题。因为钝化膜很薄, 我们把 Ar 离子溅射电压和离子流调得很低, 即剥蚀速率很小, 约为 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ 。由图 2 显示的各元素组分深度分布可以看出, O 元素组分从钝化膜表面很快减少, O 元素仅处在最上层的钝化膜表面附近, 其分布范围估计为 $2-3 \text{ \AA}$ 。非常明显, 在 GaAs 衬底和钝化膜之间的界面处没有 O 组分, 仅有 P, S 和 Ga, As 元素。以上结果指出, 用 P_2S_5/NH_4OH 处理的 GaAs 表面能形成很好的钝化膜, 去阻止 O 吸附在 GaAs 表面上, 甚至能消除 GaAs 表面上原有的氧化物, 这点将用 XPS 分析加以说明。

XPS 分析技术能有效地提供钝化膜与 GaAs 衬底相互反应的化学键形成的信息。图 3 和图 4 分别表示 GaAs 表面不同处理的 Ga2p 和 As2p 芯能级光电子能谱。不同

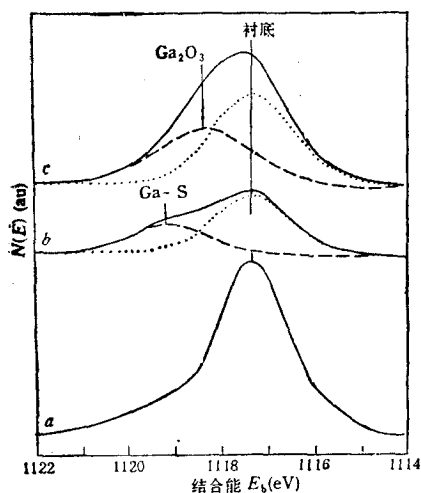


图 3 清洁(a), P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理(b)和酸腐蚀(c) GaAs 表面的 Ga2p 芯能级光电子能谱。曲线 a 为清洁的表面; 曲线 b 为被 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理的表面; 曲线 c 为被酸腐蚀的表面。

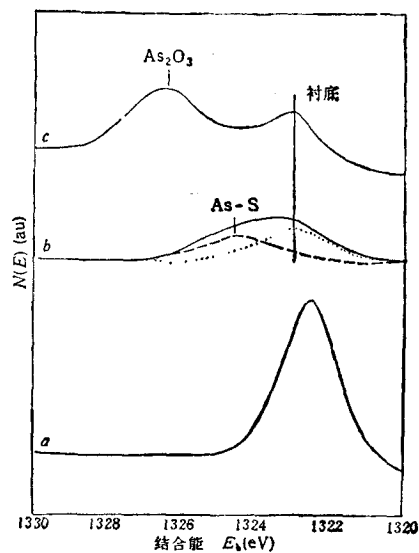


图 4 如图 3 所示不同处理的 GaAs 表面的 As2p 芯能级光电子能谱。曲线 a, b, c 说明同图 3。

表面处理的样品在上节中已描述。图中的谱清楚地表明, 钝化处理如何影响 GaAs 表面的氧化层。与清洁的 GaAs 表面(曲线 a)比较, 酸腐蚀表面的光电子能谱(曲线 c) Ga2p 和 As2p 的峰向高结合能移动。采用计算机对曲线 c 进行谱分解, 由文献[9]和文献[10]得知, 处于结合能为 1118.3eV 和 1326.3eV 的峰分别来自于 Ga_2O_3 和 As_2O_3 。这个测量说明, GaAs 表面经过酸处理后形成了氧化物。由图 3 和图 4 的曲线 b 看出, 这种氧化表面通过 P_2S_5/NH_4OH 溶液钝化后, Ga_2O_3 和 As_2O_3 峰就消失, 并且出现了新峰。这意味着, P_2S_5/NH_4OH 钝化液消除了 GaAs 表面的氧化物, 而生成了一种另外化合物。用

钝化液处理样品后的 Ga2p 和 As2p 芯能级峰(曲线 b)是由两个峰叠加组成: 一个峰是 GaAs 衬底峰,另一个峰是钝化膜中 S 原子与衬底 GaAs 起化学反应而引起的峰. 如图 3 中曲线 b 存在结合能为 1119.2eV 的峰(标有 Ga—S 符号). 由 XPS 测量手册中查出, 该峰对应于 S 与 Ga 原子相互反应而形成 Ga_xS_y 形式的化合物. 然而在图 3 中 Ga2p 芯能级峰中(曲线 b)并没有发现 P 原子与 GaAs 相互反应引起的峰. 这是由于 GaP 与 GaAs 的化学性质十分接近, 因此 P-Ga 键合而形成的 Ga2p 芯能级峰的结合能非常接近 GaAs 衬底峰. 于是, XPS 测量难于鉴别这类化学反应. 同样, 图 4 中 As2p

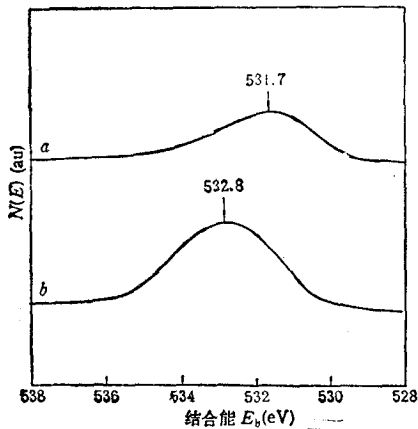


图5 酸腐蚀和 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理的 GaAs 表面的 O1s 芯能级光电子能谱曲线
• 为酸腐蚀的表面; 曲线 b 为被 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理的表面

芯能级光电子能谱也反映了钝化膜中 S 原子与 GaAs 起化学反应的情况: 经过 P_2S_5/NH_4OH 处理过的 GaAs 表面, 在衬底峰和 As_2O_3 峰之间出现了一个新峰(标有 As—S 符号), 其结合能为 1324.6 eV, 此峰反映出 S 与 As 原子相互反应而形成 As_xS_y 硫化物^[9]. 另外, 我们也测量了 Ga3d 和 As3d 芯能级光电子能谱, 同样可以得出以上的结论: GaAs 表面钝化后消除了氧化物, 而代之以 Ga 和 As 的硫化物.

图 5 表示酸腐蚀和 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理 GaAs 表面的 O1s 芯能级光电子能谱. 显然, 经过钝化处理的 GaAs 表面也存在氧峰, 不过此 O1s 峰的结合能高于酸腐蚀的 GaAs 表面的氧峰. 这个测量结果说明, O 吸附在钝化过 GaAs 表面的位置不同于酸腐蚀的 GaAs 表面.

也就是说, O 是吸附在样品顶上的钝化膜表面上, 而不是存在于 GaAs 衬底表面处, 这是与上述的组分深度分布的俄歇测量结果一致.

四、讨 论

采用 XPS 分析研究 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理的 GaAs 表面, 发现 Ga 和 As 芯能级都发生明显的化学位移, 并产生新峰. 这说明, GaAs 表面经过 P_2S_5/NH_4OH 磷化物钝化后, 出现了 Ga—S 和 As—S 键, 形成了硫化镓和硫化砷化合物. 然而, 通常采用的硫化物 (Na_2S , $(NH_4)_2S$) 钝化 GaAs 表面, 曾有人报道只有 As 芯能级发生化学位移, Ga 芯能级并没有化学位移, 只形成硫化砷, 不存在硫化镓^[10,11]. Varpenter 等人^[6,9]和 Spindt 等人^[12]用 XPS 测量硫化物处理的样品, 观察到 Ga2p 峰在高结合能处有个不明显的肩, 于是声称发现了 Ga—S 键. 总之, $(NH_4)_2S$ 硫化物处理的 GaAs 表面不像 P_2S_5/NH_4OH 磷化物那样在 GaAs 表面产生明显的 Ga—S 键. 另外, P_2S_5/NH_4OH 磷化物处理 GaAs 表面, Ga2p 和 O1s 芯能级的化学位移(图 3 和图 5 中曲线 b)要比 $(NH_4)_2S$ 硫化物处理的大得多. 以上这些差别主要是由 P_2S_5/NH_4OH 磷化物中的 P 与 GaAs, S 和 O 相互作用引起的.

暴露大气的GaAs表面与O相互作用产生很高表面态密度,钉扎了费密能级,从而使GaAs表面的光学和电学性能变坏。本文利用最新和非常有效的钝化技术,即用 P_2S_5/NH_4OH 磷化物溶液处理GaAs表面去解决这个问题。同时用光电子发射方法研究了这类钝化效应的微观机理。由图3和图4看出,经过Ar离子溅射清洁的GaAs表面,Ga和As峰移向低结合能处(曲线a),这意味着经过 P_2S_5/NH_4OH 钝化液处理GaAs表面所形成的钝化膜导致了表面态密度的减少。改善表面性能的关键是 P_2S_5/NH_4OH 与GaAs表面相互作用,消除了 Ga_2O_3 和 As_2O_3 表面氧化层,在表面处形成了硫化镓和硫化砷。因为S和P的氧化形成热高于Ga和As的氧化形成热,在GaAs表面附近的钝化膜中的S和P原子把GaAs表面氧化物中的O吸取,在样品钝化膜顶部形成S和P的氧化物,同时在GaAs表面处产生了Ga—S和As—S键。需要注意,根据上面的事实和分析,P和GaAs应该产生化学反应,并形成化学键,但不幸的是,利用XPS难于鉴别这点。要了解P与GaAs形成化学键的情况需要借助于同步辐射等其它实验方法进行研究。

总之,我们利用AES和XPS揭示了 P_2S_5/NH_4OH 溶液处理GaAs表面的钝化机理。实验表明,在GaAs衬底和钝化膜之间的界面处存在S和P组分,没有O组分。O仅处于样品顶部的钝化膜表面附近。经过 P_2S_5/NH_4OH 溶液钝化处理后,GaAs表面处 Ga_2O_3 和 As_2O_3 氧化物消失,而形成了Ga和As的硫化物。于是,降低了表面态密度,改善了GaAs表面光学和电学性能。

崔玉德同志在AES测量中给予我们不少帮助,在此表示感谢。

- [1] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1422.
- [2] T. E. Kazior, J. Lagowski and H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 2533.
- [3] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Eishoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [4] R. S. Besser and C. R. Helms, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1707.
- [5] M. S. Carpenter, M. R. Melloch and T. E. Dungan, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 66.
- [6] M. S. Carpenter, M. R. Melloch, B. A. Cowans, Z. Dardas and W. N. Delgass, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 845.
- [7] H. H. Lee, R. J. Racicot and S. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 724.
- [8] J. Shin, K. M. Geib and C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 1894.
- [9] B. A. Cowans, Z. Dardas, W. N. Delgass, M. S. Carpenter and M. R. Melloch, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 365.
- [10] C. J. Sandroff, M. S. Hegde and C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 841.
- [11] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow, C. C. Chang and J. P. Harbison, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 362.
- [12] C. J. Spindt, R. S. Besser, R. Cao, K. Miyano, C. R. Helms and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.* **54**(1989), 1148.
- [13] H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 2565.

ELECTRONIC SPECTROSCOPY STUDIES OF P_2S_5/NH_4OH TREATED GaAs(100) SURFACE

ZHONG ZHAN-TIAN LUO WEN-ZHE MOU SHAN-MING

ZHANG KAI-YAN LI XIA LI CHENG-FANG

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083;

National Laboratory of Surface Physics, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 17 April 1991)

ABSTRACT

The microscopic characteristics of the GaAs(100) surface treated with P_2S_5/NH_4OH solution has been investigated by Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS). AES reveals that only phosphorus and sulfur, but no oxygen, are contained in the interface between passivation film and GaAs substrate. Using XPS, it is found that both Ga_2O_3 and As_2O_3 on the GaAs surface are removed by the P_2S_5/NH_4OH treatment, moreover, gallium sulfide and arsenic sulfide are formed. The passivation film results in a reduction of surface state density and improving both electronic and optical properties of GaAs surface.

PACC: 8160C; 7960