

GaAs(100)表面硫钝化的 新方法: $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 处理*

陆尔东¹⁾ 徐彭寿 余小江 徐世红 潘海斌 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(1994年12月22日收到)

建立了一种硫钝化 GaAs(100)表面的新方法, 即 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理, 应用同步辐射光电子能谱(SRPES)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征了该钝化液处理的 n-GaAs(100)表面的成键, 特性和电子态. 结果表明, 经过处理的 n-GaAs(100)表面, S 既与 As 成键也与 Ga 成键, 形成了 S 与 GaAs 的新界面, 并且 Ga 和 As 的氧化物被移走, 这标志着 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理的 n-GaAs(100)表面具有明显的钝化作用. 钝化表面退火处理, 从体态的 Ga 和 As 的 3d 芯能级谱, 测得结合能向高端位移了 0.22 eV, 这个值对应钝化引起的能带弯曲效应, 意味着硫钝化后 n-GaAs(100)表面态密度的降低和解除了因 Ga 和 As 的氧化物存在引起的表面费密能级的钉扎.

PACC: 8160C; 7960C; 6848; 7920F

1 引 言

Ⅲ-V 族化合物半导体的钝化是Ⅲ-V 族化合物半导体器件制造工艺的关键问题之一. 因为Ⅲ-V 族化合物半导体由于表面本征缺陷和在空气中被氧化导致很高的表面态密度, 使得费密能级钉扎在带隙之间^[1], 影响了Ⅲ-V 族化合物半导体器件的性能和稳定性, 特别是导致 GaAs 基器件的电学和光学性质的不稳定. 已经发展起来的硫化物钝化技术^[2-8], 如 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 等处理的 GaAs 表面, 其光致发光强度明显增强^[2,8], 同时也使异质双极晶体管的电流增益提高^[5]. 最近, 尝试了新的无氧钝化技术 S_2Cl_2 或 $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 处理^[9]和干法钝化技术^[10,11], 其光学和电学性质也有明显的提高, 取得了明显的钝化效果, 但对 S 与 GaAs 的键合状态仍众说纷纭, 没有取得一致的看法. 本文建立了一种新的钝化体系: $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理. 利用 CH_3CSNH_2 的缓慢水解形成 S^{2-} 离子与 GaAs 表面相互作用, 形成非常薄层的硫化物钝化层. 这种方法可降低以前所用的 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 处理的空气污染和毒害, 也不会留下像 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液钝化的大量 As 的氧化物, 和干法钝化技术比较, 不需要大量的设备和操作简单易行等. 应用同步辐射的真空紫外和软 XPS 的高分辨率 ($E/\Delta E = 500$), 高表面灵敏 (0.5 nm 左右) 表

* 国家自然科学基金资助的课题.

¹⁾ 通讯联系人.

征了 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理的 S 与 GaAs 表面的键合状态,并用 XPS 作为分析时的补充.结果表明该钝化溶液能有效消除 GaAs 表面的 Ga_2O_3 和 As_2O_3 氧化物,形成 Ga_xS_y 和 As_xS_y 成分.

2 实 验

取 10 g 分析纯的 CH_3CSNH_2 溶于 10 ml 的去离子水中,滴入约 1 ml 的 NH_4OH ,配制成钝化液.实验所用的材料是掺 Si 的 n-GaAs(100)抛光片,载流子浓度约为 $10^{18}/\text{cm}^3$.经异丙醇、丙酮和乙醇超声清洗去油后,经 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HAc}$ 为 1:1:6 的混合液腐蚀 1 min,再用二次蒸馏水冲洗干净后,放入配制好的 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化溶液中.样品首先在水浴温度约 90°C 钝化 1 h,然后放置该钝化溶液 17 h.取出后立即用二次蒸馏水冲洗, N_2 气吹干,快速传入超高真空系统中. SRPES 和 XPS 实验均在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光电子能谱实验站进行.该站的能谱仪的能量分析器为半球形的多道电子能量分析器,SRPES 的测量选择了对 Ga 和 As 的 3d 有较大的光电离截面的 90 eV 和对 S2p 有较大的光电离截面的 194 eV 的光子能量激发.XPS 测量选用 $\text{AlK}\alpha$ 线和 $\text{MgK}\alpha$ 线激发,测试时真空度好于 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$,退火处理在能谱仪的预备室进行, E_F 的确定以 Ni 的费密能级作为参考.

3 结果与分析

不同条件处理的 GaAs(100)片子的 As3d 谱,如图 1 所示.图 1 中的曲线 a 是酸腐蚀而未处理的样品,观测到一个很强的 As_2O_3 氧化物的峰,它的化学位移为 3.6 eV^[12].经过 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理的 GaAs(100)表面(图 1 曲线 b),在离衬底 GaAs 的 As 峰 2.8 eV,有一个宽峰结构,对应形成的 As-S 成分,可能还有极少量的 As_2O_3 氧化物的成分. Sandroff 等^[12]用硫化物处理的 GaAs 表面的 As2p 的 XPS 表明 As_2S_3 硫化物相的存在.我们测量的不同条件处理的 As2p 的 XPS(未列出),也得到了相似的结果.从图 1 曲线 b 中还可看出,体 GaAs 的 As 峰劈裂为双峰结构,两峰间距为 0.7 eV,与清洁表面的 As3d 的自旋轨道分裂一致,但从峰形分析,代表 $\text{As}3d_{3/2}$ 的低动能端有明显的展宽现象.我们认为除了

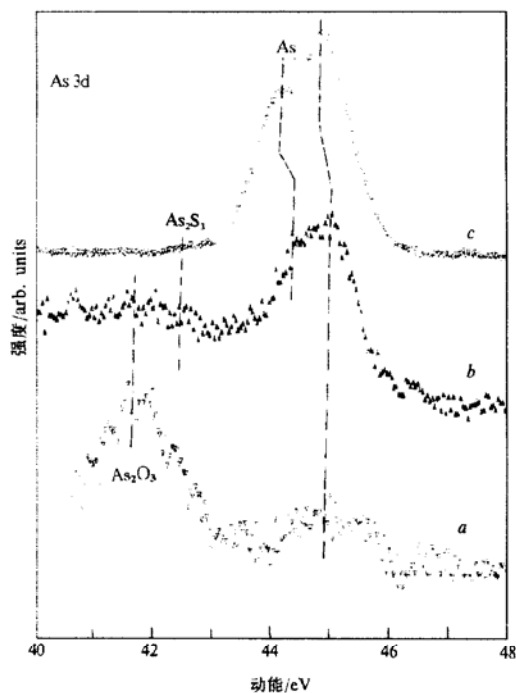


图 1 GaAs 表面的 SRPES 的 As3d 谱. 曲线 a 为酸腐蚀的表面;曲线 b 为 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理的表面;曲线 c 为钝化后 350°C 退火的表面. $h\nu = 90\text{ eV}$

GaAs 的 As3d 的自旋轨道分裂贡献外,还有元素态 As 的贡献. Lu 等^[6]的 p-GaAs(100)表面 As2p 的 XPS 分析表明,经水洗以后,有元素 As 存在. 我们的处理条件与他们的处理条件基本相同,因此钝化表面的 As3d 峰是体 GaAs 的 As 和元素态 As 的共同贡献.

钝化的样品在约 350 °C 退火 20 min 后, As3d 峰代表了体 GaAs 的 As 和元素态 As 存在,从图 1 中可看出,代表元素态 As 和体 GaAs 的 As3d 自旋轨道分裂的 As3d_{3/2} 的峰位处展宽并增强,而代表 As₂S₃ 硫化物相消失,此结果表明表面硫化物是热不稳定的,挥发或进一步反应. Medvedev^[13]从热力学角度分析,在 GaAs/As₂S₃ 界面,元素态 As 是热力学最稳定的,因此退火处理将有反应 $3\text{GaAs} + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 3\text{GaS} + 5\text{As}$ ($\Delta G^0 = -255.6 \text{ kJ/mol}$) 进行. 这个结果与我们实验得出的基本一致,与我们以前用 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 溶液处理的 n-GaAs(100) 表面的结果基本一致. 另外, Spindt 等^[3]研究了 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 处理的 GaAs 表面在不同温度下退火,发现 As₂S₃ 硫化物峰随着温度的升高逐渐减小,在 400 °C 左右退火 20 min, As₂S₃ 硫化物峰消失. 这个结果与我们用 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液处理的 GaAs 表面的结果基本一致.

图 2 是不同条件处理的 GaAs(100) 片子的 Ga3d 谱. 经过 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液处理后的 GaAs(100) 表面(图 2 曲线 b), 有两种 Ga 的硫化物形式分别对应富 Ga 的 S-Ga 的类 GaS 相(图中的 A 所示)和富 S 的 S-Ga 的类 Ga₂S₃ 相(图中的 B 所示). 因为 Ga₂S₃ 氧

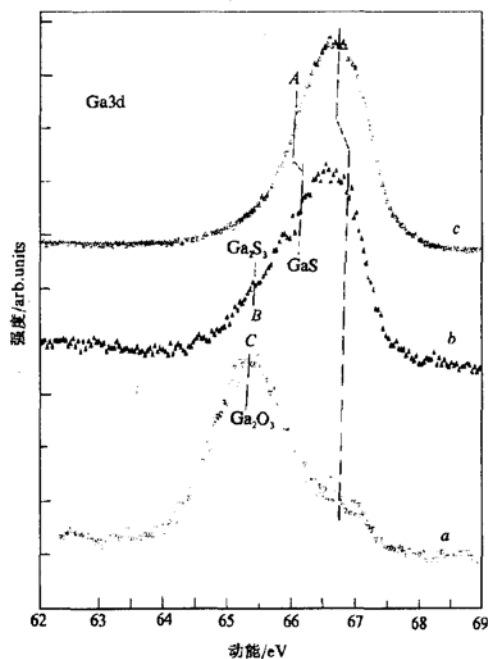


图 2 GaAs 表面的 SRPES 的 Ga3d 谱 曲线说明同图 1

化物和 Ga₂S₃ 硫化物的化学位移非常接近^[4,11], 尚待下面的 S2p 谱和 O1s 谱进行分析, 但与酸腐蚀表面的 Ga3d 谱(图 2 曲线 a) 比较, 首先可以看到很强的代表 Ga₂O₃ 的氧化物存在于酸腐蚀的表面, 其次, $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 溶液处理的 n-GaAs(100) 表面代表 Ga₂O₃ 的氧化物峰强度减小或消失, 在靠近衬底的低动能端出现一个新峰(图中的 A 所示), 代表了 GaS 相的形成.

钝化的样品在约 350 °C 退火 20 min, Ga₂S₃ 硫化物相也消失, 主要存在 GaS(图中的 A 所示)和体 GaAs 的 Ga 成分, 这与上面分析的 As₂S₃ 硫化物是热不稳定的, 进一步反应生成 GaS 成分是一致的.

为了证实钝化表面 S 是否与 GaAs 成键及钝化后退火的表面 S 是否仍然存在于 GaAs 表面, 我们选择了 S2p 有较大的光电离截面的 194 eV 的光子能量激发, 可以避开 Ga3s 的干扰^[14], 测得的 S2p 谱如

图 3 所示, 一个很强的 S2p 信号骑在二次电子的背景上, 同时 S 是以键合状态存在. 我们也用 Mg 靶激发了 S2s(未给出)信号, 得到一个弱的光电发射峰, 表明 S 确实存在于钝化

及钝化后退火的 GaAs 表面.

我们用 XPS(Al 靶)检测了 O1s 的信号(未列出),发现有极少量的 O 存在于钝化表面,但退火以后的 O1s 的信号几乎完全消失. Medvedev^[13]给出的 Ga-As-S-O 体系的相图分析表明, Ga_2O_3 氧化物是热力学最稳定的,若 O 存在于 GaAs 的界面,则退火后应该是形成 Ga_2O_3 氧化物. 因为退火后 XPS 几乎检测不到 O1s 的信号,说明 O 是在样品从空气转移到能谱仪过程中吸附空气中的 O 造成,且 O 是吸附在样品的钝化膜之上的. 另外,从 O 的结合能来看,钝化表面的 O1s 的结合能为 533.0 eV,较酸腐蚀的 O1s 结合能约高 1 eV,也说明 O 是吸附态存在,钝化表面退火后 XPS 几乎检测不到 O1s 的信号,也说明了这个事实.

总之,经过 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理后的 GaAs(100)表面取得了明显的钝化效果,形成 Ga_xS_y 和 As_xS_y 成分. 特别是钝化表面退火处理后,硫化物相仍然存在,主要形成了 GaS 成分,而 As_2S_3 化合物不稳定,进一步反应生成 GaS 成分.

有关 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 体系钝化的 GaAs 样品的电学性质和光学性质的测量和评议,以及与其它溶液方法钝化的 GaAs 样品的比较分析,本课题组正在进行中.

对 XPS 检测的 As2p 和 Ga2p 谱的分析得出了相同的结果. 通过计算钝化表面硫化物峰与体 GaAs 的 Ga 和 As 峰的面积比, Ga 和 As 的硫化物层在表面约 0.3 nm 厚.

从不同条件处理的 GaAs 表面来自于体 GaAs 的 As 和 Ga 的 3d 和 2p 的芯能级位移来看,退火以后,体态的 As 和 Ga 的 3d 均向高结合能端位移了约 0.22 eV,对应 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液钝化的样品退火后引起的能带向上弯曲效应,意味着钝化的样品退火表面态密度的降低和可能对因 As 和 Ga 的氧化物存在于 GaAs 表面引起的费密能级的钉扎的解除.

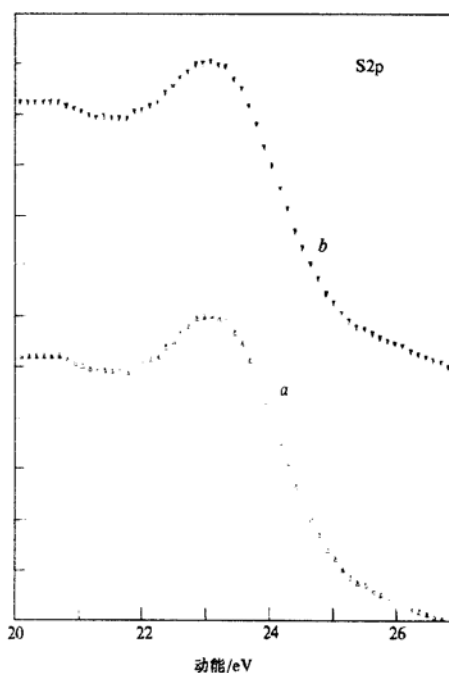


图3 GaAs 表面的 SRPES 的 S2p 谱 曲线 a 为 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液处理的表面;曲线 b 为钝化后 350℃ 退火的表面. $h\nu = 194$ eV

4 结 论

1. $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化溶液处理后的 GaAs(100)表面,形成了相当于单层厚 Ga 和 As 的硫化物钝化层存在于样品表面;
2. 新鲜的钝化表面形成 As_2S_3 , GaS 和可能少量的 Ga_2S_3 化合物;
3. 钝化表面退火处理. As_2S_3 不稳定,进一步反应形成 GaS 存在于 GaAs(100)表面;

4. 钝化的 GaAs(100)表面退火处理后,与酸腐蚀的和钝化的表面比较,能带向上弯曲了 0.22 eV,意味着钝化导致 GaAs(100)表面态密度的降低和解除了因 Ga 和 As 氧化物存在于 GaAs 表面引起的费密能级的钉扎。

总之,我们建立了一种硫钝化 GaAs 表面的新方法,即 CH₃CSNH₂/NH₄OH 体系.此体系利用 CH₃CSNH₂ 的缓慢水解形成的硫化铵(主要是 S²⁻ 离子)与 GaAs 表面相互作用,形成了非常薄层的硫化物钝化层.这种方法可降低以前所用的[NH₄]₂S_x 处理的空气污染和毒害,也不会留下像 Na₂S·9H₂O 溶液钝化的大量 Ga 和 As 的氧化物,和干法钝化技术比较,不需要大量的设备和操作简单易行等。

- [1] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1422.
- [2] B. A. Kuruvilla, S. V. Ghaisas, A. Data, S. Banerjee, S. K. Kulkarni, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 4384.
- [3] C. J. Spindt, D. Liu, K. Niyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 861.
- [4] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1993), 52.
- [5] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff, R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [6] Z. H. Lu, M. J. Graham, X. H. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2932.
- [7] 钟战天、罗文哲、牟善明、张开颜、李侠、李承芳, *物理学报*, **41**(1992), 683.
- [8] H. H. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 724.
- [9] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su, G. S. Dong, D. M. Huang, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3425.
- [10] C. I. H. Ashby, K. R. Zuvadil, A. J. Howard, B. E. Hemmons, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2388.
- [11] E. S. Aydil, K. P. Giapis, R. A. Gottscho, V. M. Donnelly, E. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**(1993), 195.
- [12] C. J. Sandroff, M. S. Hedge, C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 841.
- [13] Y. V. Medvedev, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3458.
- [14] J. J. Yeh and I. Lindou, *Atomic Data and Nuclear Data Table*, **32**(1985), 1.

A NEW METHOD: $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ PASSIVATED GaAs (100) SURFACE BY SRPES INVESTIGATION

LU ER-DONG XU PENG-SHOU YU XIAO-JIANG

XU SHI-HONG PAN HAI-BIN ZHANG XIN-YI

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

(Received 22 December 1994)

ABSTRACT

We have developed a new method to treat GaAs (100) surface by $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ solution. Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy (SRPES) and X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) have been used to investigate the chemical states and electronic states of the passivated GaAs (100) surface. The results show that the sulfides of Ga and As were formed on $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ solution treated GaAs(100) surface, and the oxides of Ga and As were removed. The treatment has an apparently passivating role for the GaAs. After annealing for the passivated surface, band bending effect was observed and the offset of 0.22 eV toward the higher binding energy was obtained. This meant that the density of the states of GaAs surface was decreased.

PACC: 8160C; 7960; 6848; 7920F