

GaS/GaAs 界面电学性质研究^{*}

陈溪滢 丁训民 张胜坤 张 博 陆 方 曹先安 朱 炜 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1996 年 8 月 8 日收到)

报道了微波放电法在 GaAs 表面生长 GaS 薄膜. 用电容-电压法 (C-V)、伏安法 (I-V) 以及深能级瞬态谱 (DLTS) 等测试手段对 GaS/GaAs 界面的电学性质进行了研究. GaS/GaAs 界面的 C-V 特性反映此处的界面特性比较好, 界面态密度约为 $10^{12}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$. DLTS 的测试得到了与其一致的结果. 另外, 从 I-V 曲线中漏电流的大小, 估算出 GaS 的电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

PACC: 8115; 7340; 7320

1 引 言

自 1987 年以来, 大量的研究工作都证实了硫钝化处理能显著地改善 GaAs 表面性质以及 GaAs 器件的性能^[1-6]. 但常规的用 Na_2S 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等水溶液处理的 GaAs 表面, 其硫钝化效果往往不稳定, 特别是在有 O 的大气环境和有光照的条件下, 会导致钝化效果失效. 1992 年我们报道了用电化学阳极硫化的方法在 GaAs 表面上形成了约 2 nm 厚的硫化物薄膜^[7], 解决了常规硫钝化存在不稳定性问题. 后来 MacInnes 等^[8] 利用 $[(\text{t-Bu})\text{GaS}]_4 ((\text{t-Bu})=\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 有机分子在 GaAs 表面上淀积了 GaS 薄膜, 获得了具有同样稳定的钝化效果. Ohno^[9] 利用局域变分的理论方法和 Slab 模型模拟计算了 S/GaAs 界面的电子结构, 发现 As—S 键在 GaAs 禁带中引入大量的表面态, 而 Ga—S 键则有利于降低禁带内的表面态密度. 由此从电学钝化的角度出发, 降低位于禁带内表面态 (或界面态) 密度对于钝化 GaAs 表面是有利的, 所以在 GaAs 表面上形成 GaS 薄膜是 GaAs 表面钝化的一条有效途径. 在以前的工作中^[10], 我们曾采用直流高压辉光放电产生 S 等离子体的方法在 GaAs 表面上自体生长了 GaS 薄膜. 本文采用 S 气氛微波辉光放电法, 与原来的直流辉光放电法比较, 生长条件可控性好, 能够重复地在 GaAs 表面上生长出均匀的 GaS 薄膜, 而且钝化效果稳定. 为了能更进一步将 GaS 钝化膜应用于 GaAs 器件工艺, 利用了 C-V, I-V 以及 DLTS 等分析测试手段对 GaS 薄膜和 GaS/GaAs 界面的电学性质进行了研究, 得到了 GaS/GaAs 界面态密度等在 GaAs 器件工艺应用中必须了解的重要信息.

^{*} 国家自然科学基金和国家杰出青年科学基金资助的课题.

2 实验条件

实验所用样品是掺 Te ($n = 1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 的 n 型 $\text{GaAs}(100)$ 单晶片. 首先依次在丙酮、酒精、去离子水中对样品各超声清洗 5 min, 随后用离心机甩去浸润在样品上的水珠. 此后, 在样品背面用热灯丝蒸发上 AuGe/Ni/Au , 并在 N 气氛保护下 400°C 退火 15 min 进行合金化, 以便形成欧姆电接触.

Ga-S 薄膜制备的预处理过程是在 S_2Cl_2 溶液 ($\text{S}_2\text{Cl}_2:\text{CCl}_4 = 1:4$) 中浸泡 10 s, 用以除去 GaAs 表面的自然氧化层. 随后, 送入真空系统, 用微波发生器启辉的 S 气氛辉光放电法在样品正面制成一个厚约 50 nm 的 Ga-S 膜. 实验装置见图 1. 样品的制作过程与高压直流辉光放电过程大体相同, 只是原来的高压直流启辉被微波发生器启辉所代替^[10]. 最后, 直径约 1 mm 的 Al 斑蒸在样品的正面, 作为金属-绝缘层-半导体(MIS)结构的正面电极.

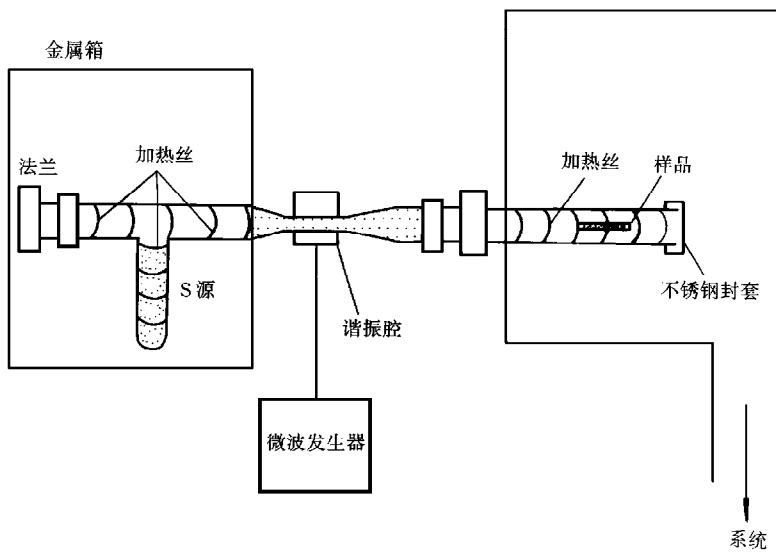


图 1 微波辉光放电法生长 GaS 薄膜的装置图

3 实验结果与讨论

图 2 给出 Al/GaS/GaAs MIS 结构的 $C-V$ 特性曲线. 测量频率为 1 MHz, 所加偏压的扫描速率为 30 mV/s . 实验测得的 $C-V$ 特性曲线如图 2 中实线所示, 正、反向扫描见图中所示方向. 图 2 还给出该 MIS 结构的理想 $C-V$ 特性曲线(图中以虚线表示). 要获得理想的 $C-V$ 特性曲线, 在计算中必须知道 GaS 的介电常数. 由于 GaS 材料方面的研究很少, 还未见过关于测量 GaS 介电常数的研究报道. 本文采用的 GaS 介电常数(3.9)是我们对 Al/GaS/Al 结构的实测结果. 从图 2 可看出实验测得的 $C-V$ 曲线与理想曲线比较接近,

而在文献[11]中用 As_2S_3 作为绝缘层的 MIS 结构, 其 C-V 特性曲线与理想曲线有较大差异. 这说明 GaS 比 As_2S_3 更加适合作为 MIS 结构中的绝缘层材料. 另外, Al/GaS/GaAs MIS 结构在正、反向扫描时 C-V 曲线的电压滞后效应较小, 对于同一电容值, 最大的滞后电压小于 1 V, 而文献[11]的最大滞后电压大于 1.3 V. 从图 2 中实验与理想的 C-V 特性曲线比较, 说明了 Al/GaS/GaAs MIS 结构具有载流子的耗尽和积累过程. 但随着进一步加大正、反向偏压, 其实测的电容值和理想值之间的差别变得越来越大. 产生这一现象的原因是在大的偏压条件下, Al/GaS/GaAs MIS 结构会产生正向导通和反向击穿, 如图 3 中 I-V 特性曲线所示, 当正向偏压大于 1 V 时, 电流随电压增加很快上升, 类似 p-n 结二极管的正向导通; 当反向电压大于 4 V 时, 反向电流由于击穿效应而很快上升. 该 MIS 结构的导通及击穿与制备 GaS 薄膜的质量有很大关系. 用在 Al 衬底生长的 GaS 薄膜发现其绝缘性能很好, 在厚约 80 nm 的 GaS 薄膜上加 8 V 电压, 仍未导致 GaS 薄膜的击穿, 说明 GaS 薄膜的击穿场强在 10^6 V/cm 以上, 同时根据 I-V 曲线中漏电流估算出 GaS 电阻率为 $10^{11} \text{ cm} \cdot \Omega$. 在 GaAs 表面上生长 GaS 薄膜曾因为真空度的问题在 GaS 薄膜中掺入了大量的 O, O 的存在有可能降低 GaS 薄膜的绝缘性能. 另外, 在 GaS 自体生长的过程中, 由于 As 不断地从界面扩散到表面并挥发掉, 因而在 GaS 薄膜中特别是在 GaS/GaAs 界面处有 As 的存在. As 在 GaS 薄膜中的作用以及对其电学性质影响目前尚不清楚, 但通过生长条件的控制, 以及后退火处理, 可以降低 As 在 GaS 薄膜中的浓度, 这方面研究正在进行之中.

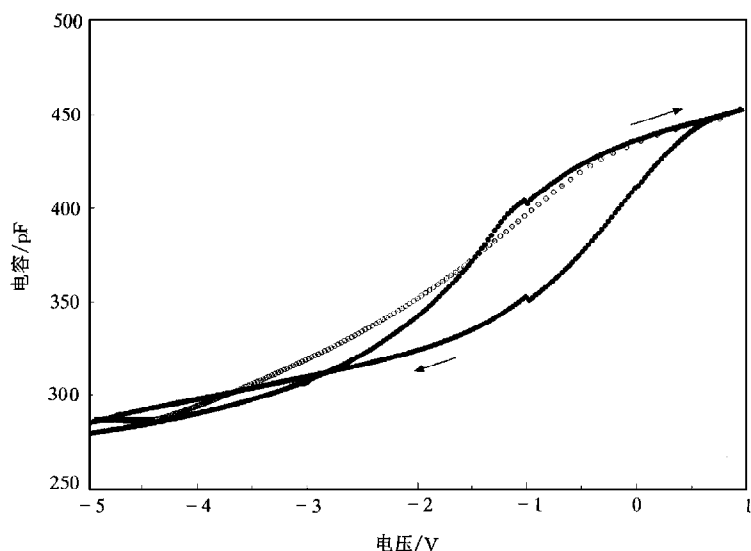


图 2 GaS/GaAs 界面的 C-V 特性曲线

由于图 3 中所示的正向开启电压为 1 V 左右, 因而可以推测 GaS/GaAs 异质结的能带偏移主要在价带方面, 导带附近的能带偏移较小. 进一步确定 GaS/GaAs 界面处的价带偏移需进行其他方面的实验, 以及 p 型 GaAs/GaS 界面的实验.

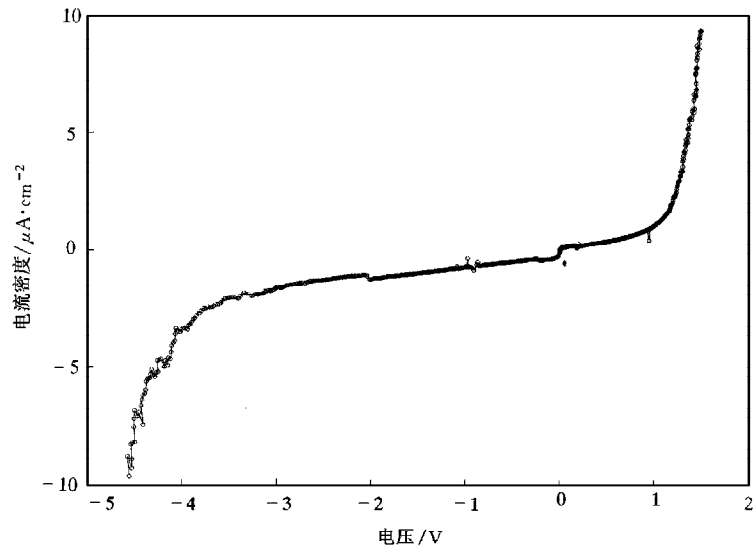


图 3 GaS/GaAs 界面的 I-V 特性曲线

通过 DLTS 测量可获得 GaS/GaAs 界面态的信息. 图 4 是根据所测得的 DLTS 信号作出的 $\ln(E_n T^{-2})-(kT)^{-1}$ 直线关系图. 由直线斜率得出 $E_t = E_c - 0.42\text{ eV}$ 附近存在着施主型界面态能级, 其中 E_n 为电子发射率, T 为温度, k 为玻耳兹曼常数, E_c 为 GaAs 导带底能级, E_t 为界面态能级. 根据下列公式可计算出界面态能级相应的界面态密度:

$$N_{it} \Big|_{t=\tau_m} = \frac{N_D \epsilon_s \epsilon_0 C_i \Delta C(t_2, t_1)}{\ln 2 (kT) C^3}, \tag{1}$$

式中 N_D 为 GaAs 体内的掺杂浓度, ϵ_s 为 GaAs 的介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, C_i 为绝缘层电容值, $\Delta C(t_2, t_1)$ 为时间分别为 t_1 和 t_2 的电容差值, C 为绝缘层电容 C_i 和半导体

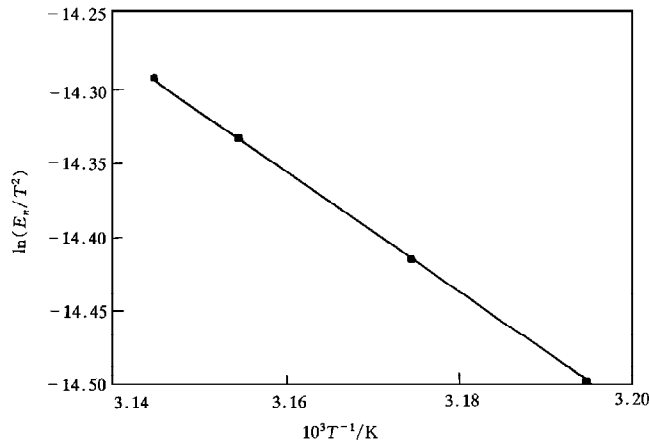


图 4 由 DLTS 信号作出的 $\ln(E_n T^{-2})-(kT)^{-1}$ 直线关系图

表面电容 C_s 串联之和, N_{it} 为界面态密度, 计算得出的界面态密度为 $1.6 \times 10^{12}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$. 同样也可利用 Terman 方法^[12]从实验测得的 $C-V$ 特性曲线中得到界面态密度 $N_{it}-E$ 分布, 如图 5 所示. 界面态密度在距导带底 0.42 eV 处有峰值, 对应的界面态密度为 $1.8 \times 10^{12}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$, 与 DLTS 得到的结果一致.

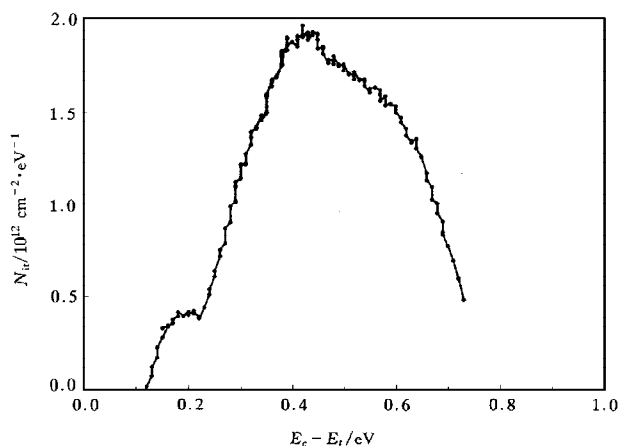


图 5 $C-V$ 特性曲线中得到的界面态密度 $N_{it}-E$ 分布图

对于在 GaAs 表面上自体生长 GaS 薄膜, GaAs 表面的预处理对最终 Al/GaS/GaAs MIS 结构的性能有很大影响. 如果直接在未经去氧化层的 GaAs 表面上生长 GaS 薄膜, MIS 结构电学性质研究表明 $C-V$ 特性曲线有较大的滞后电压效应和高的界面态密度. 利用俄歇电子能谱深度分布测量, 观察到在界面处有 O 的存在. 除了对 GaAs 表面的预处理以外, 在生长过程中, 对真空系统也有严格的要求, 如果在 S 气氛中混入 O, 同样也会造成 GaS 薄膜的质量下降. 虽然从电学测量得到的 GaS/GaAs 界面态密度还较高, 但光荧光测量则在荧光强度方面有很大的提高, 说明 GaS/GaAs 界面的复合速率很低. 如果我们测量得到的 GaS/GaAs 界面态密度没有测量系统和采用简单三层 MIS 结构模型而引入的误差, 那么就说明 GaS/GaAs 的界面态对电子、空穴的复合并不敏感, 并导致表面(界面)复合速率下降, 从而有很好的钝化效果. 如果这些界面态有较高的表面复合速率, 这些态将随着频率的降低而响应于频率的变化, 亦即随着频率的降低, 电容随之增大. 但实验中发现在扣除 GaS 介电常数随着频率的变化后, Al/GaS/GaAs MIS 结构的电容值随频率变化不大, 这也证实了 GaS/GaAs 界面有较低的表面复合速率和好的钝化效果.

4 结 论

用 S 气氛微波辉光放电法在 GaAs 表面上自体生长的 GaS 薄膜有较好的电学性质. GaS 薄膜的介电击穿强度在 10^6 V/cm 以上, 其电阻率为 $10^{11} \text{ cm} \cdot \Omega$. GaS/GaAs 界面态密度约为 $10^{12}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$. 因而 GaS 是一种适合制作 GaAs MIS 结构器件的绝缘材料.

感谢俞根才老师在仪器加工方面的帮助。

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Nottenberg, J. C. Bishoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [2] M. S. Carpenter, M. R. Melloch and T. E. Dungan, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 66.
- [3] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su, G. S. Dong, D. M. Huang, X. Y. Hou and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3425.
- [4] M. S. Carpenter, M. R. Melloch and M. S. Lundstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 2157.
- [5] J. F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 761.
- [6] 曹先安、陈溪滢、李哲深、苏润洲、丁训民、侯晓远、钱峰、姚晓峨、陈效建, 半导体学报, 待发表.
- [7] X. Y. Hou, W. Z. Cai, Z. Q. He, P. H. Hao, Z. S. Li, X. M. Ding and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2252.
- [8] A. N. MacInnes, M. B. Power and A. R. Barron, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 711.
- [9] T. Ohno, *Surf. Sci.*, **255**(1991), 229.
- [10] Xiaoyuan Hou, Xiyang Chen, Zheshen Li, Xunmin Ding and Xun Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 1429.
- [11] Y. Mada and K. Wada, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 733.
- [12] L. M. Terman, *Solid State Electron*, **5**(1962), 285.

STUDIES OF ELECTRONIC PROPERTIES OF GaS/GaAs INTERFACE

CHEN XI-YING DING XUN-MIN ZHANG SHENG-KUN ZHANG BO LU FANG

CAO XIAN-AN ZHU WEI HOU XIAO-YUAN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 8 August 1996)

ABSTRACT

A novel passivation film on GaAs surface has been grown by microwave sulfur glow discharge technique. Electronic properties of GaS/GaAs interface have been studied by C-V, I-V, and DLTS measurements. C-V measurement shows that the properties of GaS/GaAs interface are nearly ideal and interface state density is about $10^{12}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$, which agrees with result from DLTS measurement. From leak current of MIS's structure in I-V spectra, the resistivity of GaS is estimated about $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

PACC: 8115; 7340; 7320