

中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化 GaAs(100) 表面的研究^{*}

袁泽亮 丁训民 胡海天 李哲深 杨建树 缪熙月 陈溪滢 曹先安 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

陆尔东 徐世红 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 230019)

(1997 年 5 月 4 日收到)

采用同步辐射光电子能谱(SRPES)结合扫描电子显微镜(SEM)和称量法, 研究了中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化 GaAs(100)表面, 并与常规 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 碱性溶液钝化方法进行了比较. SRPES结果表明该处理方法可以产生较厚的 Ga 硫化物层和较强的 Ga—S 键, Ga 的硫化物有好的稳定性. 称量法表明该方法有更低的腐蚀速率. SEM 结果表明该方法钝化处理的 GaAs 表面所产生的腐蚀坑数目少, 直径小.

PACC: 6820; 7280; 7320

1 引 言

1987 年 Sandroff 等人用 Na_2S 溶液处理了 GaAs 双异质结晶体管的周边基区, 发现晶体管的小电流增益提高了 60 余倍^[1]. 在这之后的 10 年里, 关于 GaAs 表面和器件的硫钝化研究有了大量的报道^[1-15], 其中大多数工作都采用在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或 Na_2S 等碱性溶液中浸泡的方法对 GaAs 表面进行钝化处理. 光电子能谱等^[3-6, 8-15]实验研究表明这些方法可以有效地去除 GaAs 表面的自然氧化层, 在 GaAs 表面形成约一个单层硫结尾的钝化表面. 有关 S 与 Ga 和 As 的成键状况, 最初的研究工作^[4]指出 S 只与 GaAs 表面上的 As 成键, 但后来一些研究特别是利用高分辨同步辐射光电子能谱(SRPES)证实了 S 同时也与 GaAs 表面的 Ga 原子成键. 由于所观察到的与 Ga—S 键有关的化学位移只有 0.55 eV^[5], 所以在早期用常规 X 射线光电子能谱(XPS)的工作中^[2-4]未能将与 Ga—S 键有关的位移峰分辨出来. 虽然常规的硫钝化可以大大改善 GaAs 表面或界面的物理和化学性质, 但由于直接与 GaAs 表面结合的 S 只有约一个单原子层, 因而在光照和有氧的环境下氧会取代 S 使钝化的 GaAs 表面被重新氧化而失去良好的钝化效果^[6]. 要解决常规硫钝化不稳定问题的关键是如何在 GaAs 表面上生长厚的硫化物层以抵御氧对 GaAs 表面的再氧化. 至今一些研究工作^[7-9]表明了, 在 GaAs 表面上生长或淀积厚硫化物层可以解决常规

^{*} 国家教育委员会跨世纪人才培养计划和国家杰出青年科学基金资助的课题.

湿法 GaAs 表面硫钝化所存在的不稳定性问题。

我们认为常规的湿法硫钝化实际是一种含 S 的碱性溶液对 GaAs 表面腐蚀的过程,即是一种溶解、反应、溶解交替进行的过程。一般而言, Ga 和 As 的氧化物以及硫化物都能溶解在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 碱性溶液中, GaAs 在碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中浸泡时,其表面上的自然氧化层首先被溶解在溶液中,然后溶液中的 S^{2-} 离子与 GaAs 表面相互作用并反应生成 Ga 和 As 的硫化物,由于硫化物同样也溶于碱性的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液^[16],因而 Ga 和 As 的硫化物生成与溶解并存,导致了碱性的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对表面的腐蚀,而且不能在 GaAs 表面形成较厚的硫化物层。

与 S 等离子体硫化和化学汽相淀积等方法^[7,9]相比,常规湿法硫钝化是一种十分简便的方法。鉴于碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对硫化物有很高的溶解度,我们设想利用降低 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的 pH 值来抑制所生成的硫化物在溶液中的溶解能力,并最终能在 GaAs 表面上形成较厚的硫化物层。为此,本文采用中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液来处理 GaAs 表面。SRPES 研究表明中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理确实能在 GaAs 表面形成比较厚的硫化物层,即约有 2 个单层的 GaS,同时还观察到了在常规湿法硫钝化中观察不到的化学位移为 1.7 eV 的强 Ga—S 键状态。利用称量法测量和 SEM 观察,发现中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液还具有对 GaAs 表面的腐蚀速率低和腐蚀坑小且少等特点。

2 实 验

本实验选用半绝缘的 GaAs(100)单晶片。样品经三氯乙烯、丙酮、酒精等有机溶剂依次超声清洗以去脂,再在去离子水中超声清洗,用 N_2 吹干,在室温的 $5\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ 溶液中处理约 2 min,再浸泡到新配制的中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中处理约 4 h。中性溶液配制是用稀盐酸滴入碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液,直到 pH 值为 7。处理后的 GaAs 样品在去离子水中漂洗,并用 N_2 吹干,样品在传入 SRPES 的超高真空预室之前在大气中保存了约 2 h。

SRPES 测量是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室进行的,分析室本底真空优于 2×10^{-8} Pa。为了得到最表面的信息和最大的光电离截面,对于 Ga 3d 和 As 3d 光电子,我们选择光子能量为 90 eV。对于 S 2p,因它与 Ga 3s 的结合能很接近,选择光子能量为 200 eV,使得 S 2p 的光电离截面比 Ga 3s 的大几十倍^[17],从而使 Ga 3s 信号可以忽略,以测出常规 XPS 无法分析的 S 2p 芯电子能级峰。

采用 JEOL 的 JSM-T200 SEM 对在相同条件(浓度、温度、处理时间等)下碱性和中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化的 GaAs(100)表面形貌进行观察和比较。称量法采用 MA260S 电子天平,其测量精度为 10^{-4} g。

3 实验结果与讨论

中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs 表面及在超高真空中后处理表面的 Ga 3d, As 3d 和 S 2p 的 SRPES 分别示于图 1—图 3。除 S 2p 以外的 Ga 3d 和 As 3d 谱峰在拟合中采用了自旋-轨道分裂的高斯函数, Ga 3d 和 As 3d 的分裂位移分别为 0.43 和 0.69 eV, $3d_{5/2}$ 与

$3d_{3/2}$ 分支比分别为 1.5 和 1.48, 下面所说的结合能均指以清洁 GaAs(100) 表面价带顶为零点的 $3d_{5/2}$ 峰.

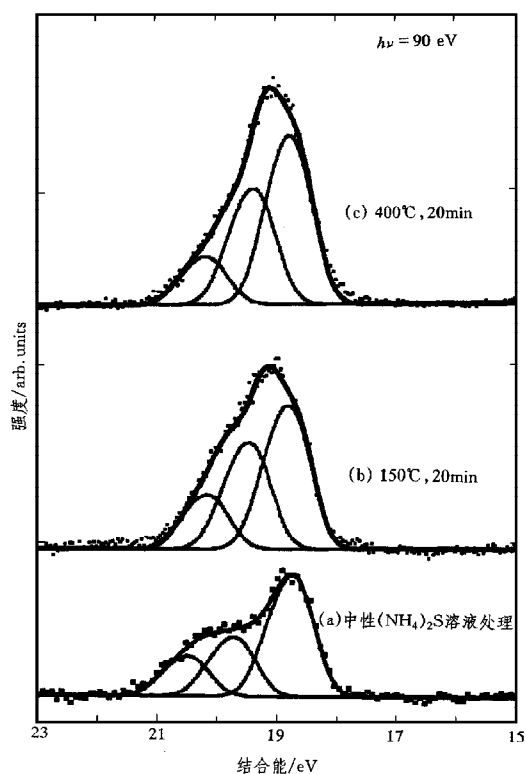


图 1 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs 表面及后处理表面的 Ga 3d 芯电子能级的 SRPES 图

都有所变小, 分别为 1.39 和 0.64 eV, 造成这种变化的原因可能是退火使退火前的多硫化镓状态向少硫化镓状态变化, 化学位移为 0.64 eV 的 Ga 3d 峰相对化学位移为 1.39 eV 的 Ga 3d 峰其强度有明显增强. S 是一种化学价态较为复杂的元素, 它可与一些元素形成各种价态的化合物, 因而在以前的研究工作中^[3,5,6,8,10]所报道的与 Ga—S 键有关的 Ga 3d 峰, 其相对化学位移有 3.25, 1.7, 1.65, 1.3, 0.55 eV 等, 这与对 GaAs 表面的处理方法密切相关. 虽然 Ga-S 状态的 Ga 3d 芯电子能级峰退火处理后有向低结合能移动的趋势, 但与 GaAs 状态的 Ga 3d 峰比较, 与 Ga-S 状态有关的两个 Ga 3d 峰的总的相对强度变化不大, 可以说明 Ga—S 键在退火过程中还是比较稳定的, 而 As—S 键在退火过程中的稳定性很差.

若假设 Ga 的硫化物是均匀分布在 GaAs 表面, Ga-S 状态峰的积分强度 I_s 和 GaAs 状态的 Ga 3d 的积分强度 I_b 之间有以下关系:

$$I_s/I_b = [1 - \exp(-d/\lambda \cos \theta)]/\exp(-d/\lambda \cos \theta), \quad (1)$$

其中 λ , θ 分别为光电子的逃逸深度 (约为 0.5 nm) 和出射角 (约为 0°), d 为硫化层的厚

图 1(a) 示出经过中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面的 Ga 3d 芯电子能级峰. 对该峰进行曲线拟合后可得三种价态成分的 Ga 3d 峰, 其中低结合能峰 (18.86 eV) 对应于 GaAs 状态的 Ga 原子, 两个高结合能峰 (19.83 和 20.60 eV) 则应来自于与 GaS 有关的状态. 这两种与 Ga—S 键有关的 Ga 3d 峰相对于 GaAs 状态的 Ga 3d 峰的化学位移分别为 1.74 和 0.97 eV, 与常规的碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理比较, 在碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面上所观察到的与 Ga—S 键有关的化学位移仅为 0.55 eV^[4], 说明中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理可在 GaAs 表面上形成较强的 Ga—S 键. 对中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的表面在 150 和 400 °C 温度下退火 20 min 后, Ga 3d 峰的变化如图 1(b) 和 (c) 所示. 同样对图 1(b) 和 (c) 中的 Ga 3d 芯电子能级峰进行曲线拟合后, 除了结合能为 18.86 eV 的 GaAs 状态的 Ga 3d 峰以外, 与 Ga-S 状态有关的两个化学位移峰依然存在, 但它们的相对化学位移

度.如假定硫化层的密度为 $3.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ^[13],由此得出的覆盖度为两个单层(ML).Cowans等人^[3]采用常规的碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理得到了 Ga 稍微富集的表面,其 S 的覆盖度约为 0.6 ML,因此可以说明中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理比碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理容易在表面上生成较厚的硫化物层.

中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理后的 As 3d 芯电子能级峰如图 2(a)所示,经过对谱峰的曲线拟合后得出 4 个价态峰,其中两个主要成分为 GaAs 状态的 As 3d 峰(结合能为 40.91 eV)和 As-S 状态的 As 3d 峰(相对化学位移为 1.75 eV).另外两个峰的强度较弱,相对 GaAs 状态的 As 3d 峰的化学位移为 0.86 和 3.16 eV.关于化学位移 0.86 eV 的峰一般归结为 S 在 As 原子桥位上的吸附态^[12].而 3.16 eV 的位移峰则可能来自 As 的硫化物或 As 的氧化物的高价态,到底是哪一种状态单从现在的光电子能谱中还无法识别.在过去相关的研究中,As 硫化物的不稳定性已被光电子能谱的实验所证实,一般认为在 360 ℃ 以上的温度下退火,光电子能谱中与 As 硫化物有关的 1.75 eV 的 As 3d 位移峰会完全消失.中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面在经过 150 ℃ 温度退火 20 min 后,3.16 和 1.75 eV 的 As 3d 峰已完全消失,如图 2(b)所示.虽然实验中测温热电偶放置在样品架的背面,所测得温度比实际温度要低些,经过粗略地修正,与 As—S 键有关的 As 3d 位移峰其消失温度约为 200 ℃,仍低于文献报道值^[13]360 ℃,这说明 As 的硫化物与 GaAs 表面的相互作用很弱,在较低的温度下,As 的硫化物很容易脱附或分解.在经过 400 ℃ 温度退火 20 min 后,在 GaAs 状态的 As 3d 峰的右侧(低结合能)出现一个相对化学位移为 -0.55 eV 的峰.Paget 等^[14]认为在较高温度下退火后,钝化的 GaAs 表面会出现与 As 悬挂键有关的本征表面态,他们把所观察到的化学位移为 -0.28 eV 的峰归结为 As 悬挂键的二聚物状态,而化学位移为 -0.69 eV 的峰的起源未能完全确定.在 Larive 等^[15]的工作中只给出了化学位移为 -0.45 eV 的峰,与我们测得的化学位移 -0.55 eV 较为一致.这一结构类似于 Paget 等人的工作,可归结为 As 悬挂键二聚物状态,因为只有较高温度下退火随 As—S 键的断裂和 S 元素的脱附,这一价态峰才会明显地显示出来,在图 2(a)和(b)中则未观察到这一状态峰.

图 3 所示的 S 2p 芯电子能级峰,由于仪器原因只能得到一个分辨率较差的 S 2p 宽峰.尽管如此,但与常规的 XPS 比较,它很容易测到 S 的 S 2p 峰,采用高斯型对所测得 S 2p 峰进行谱峰曲线拟合,可以给出三个峰.在经过 400 ℃ 温度退火后,低结合能的 S 2p 峰完全消失,这与 As—S 断裂和 S 的脱附有直接关系.如果要进一步将 S 2p 各个状态峰与 Ga-S 和 As-S 状态一一对应起来,需要采用高分辨的 SRPES 针对 S 2p 峰进行细致研究.另外,值得说明的一点是本文中所给出的结合能值与以前我们用 XPS 的测量值^[8,9]有一点差别,这是由于常规 XPS 没有考虑 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 自旋-轨道分裂所造成的.

以上 SRPES 研究表明,中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面上生成了较厚的 GaS,其相对化学位移在 1.3—1.8 eV 范围.用常规的碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面上则观察不到这种 GaS 状态.最近 Paget 等^[14]用 SRPES 研究了碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面,虽然在经过仔细的曲线拟合给出了一个化学位移的 1.28 eV 的 Ga 3d 峰,但它的相对强度非常之低,为几十分之一,因而可以说明碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理一般不会对 GaAs 表面上形成较强的 Ga—S 键.造成中性和碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理有所差异的原因与

GaAs 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中的腐蚀机理有关. 碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 GaAs 表面具有一种缓慢的腐蚀作用, 即溶液中的 S^{2-} 离子首先与 GaAs 表面上的 Ga 和 As 成键, 并进一步反应形成了 Ga 和 As 的硫化物, 由于 Ga 和 As 的硫化物易溶于碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中, 表面上生成的硫化物随即溶解在碱性的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中, 因此 GaAs 表面上很难留下深度硫化的 Ga 硫化物, 留下的只能是一些与 Ga 刚刚成键的硫化物, 即较弱的 Ga—S 键, 反映在 SRPES 中只能观察到相对化学位移较小 (0.55 eV 左右) 的谱峰. 通过降低 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的 pH 值, 即碱性有可能降低 Ga 和 As 硫化物在溶液中的溶解速率, 这样有利于在 GaAs 表面形成较厚的 Ga 的硫化物层.

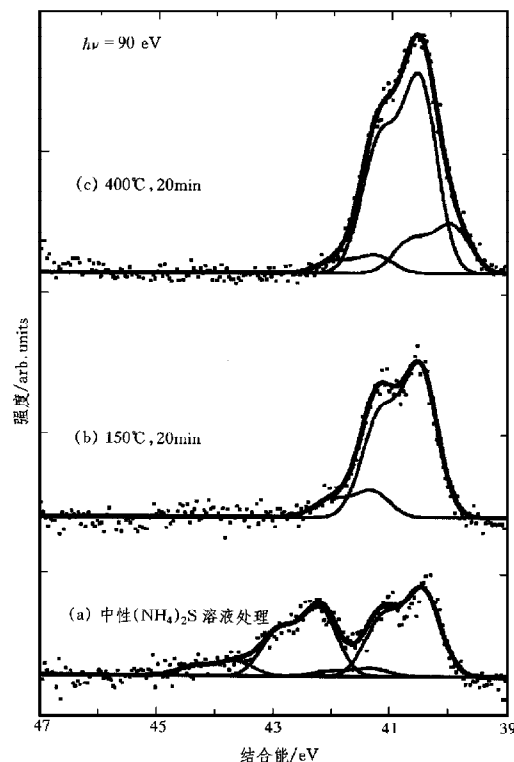


图2 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs 表面及后处理表面的 As 3d 芯电子能级的 SRPES 图

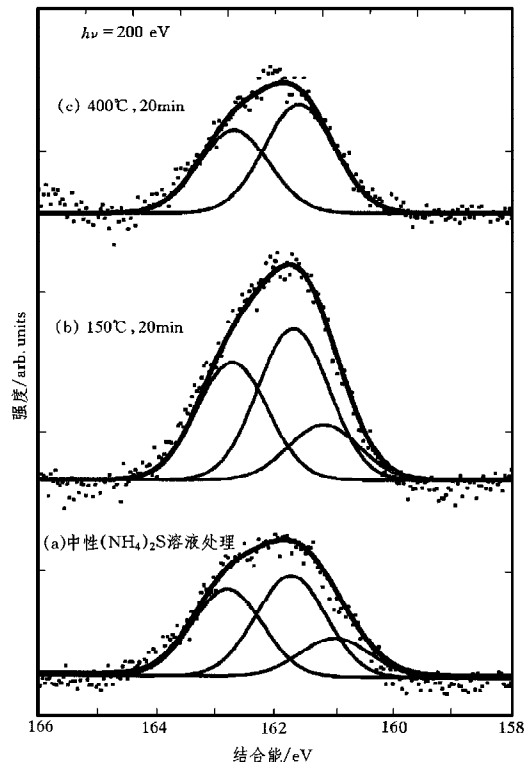


图3 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs 表面及后处理表面的 S 2p 芯电子能级的 SRPES 图

我们用称量法在 15 °C 条件下测得的碱性和中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 GaAs 表面的腐蚀速率分别为 0.363 nm/h 和 0.315 nm/h, 在 4 °C 条件下其腐蚀速率分别为 0.284 nm/h 和 0.244 nm/h, 显然中性比碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 GaAs 表面的腐蚀速率慢 (约慢 15%). 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 GaAs 表面具有较低的腐蚀速率, 因而容易在 GaAs 表面上生成较厚的 GaS 层. 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中掺入单质 S, 形成多硫化铵似乎也起到降低 GaS 在其中的溶解度, 因为 Sugahara 等^[13]在用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液处理的 GaAs 表面上也得到较为明显的具有较大的化学位移 (1.7 eV) 的 Ga 3d 峰. 总之, 对于湿法浸泡的方法, 只有降低硫化物在溶

液中的溶解度才是在 GaAs 表面形成厚 GaS 层的关键. 另外, 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面, 其形貌也有很大的改善, 图 4(a), (b) 分别为碱性和中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理过的 GaAs 表面形貌的 SEM 照片. 照片上可看到一些明显的圆形腐蚀坑. 比较两种 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理方法, 碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面上, 不仅分布许多圆形腐蚀坑, 而且还有许多大的腐蚀坑, 最大的腐蚀坑直径有 $16\text{ }\mu\text{m}$; 而中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理过的 GaAs 表面上腐蚀坑的数目较少, 且直径较小, 最大的腐蚀坑直径为 $8\text{ }\mu\text{m}$, 对这些圆形腐蚀坑进行高倍数放大显微观察, 发现坑的底部也具有较高的平整度. 显然中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs 表面有可能发展成为 GaAs 分子束外延生长的一种化学预处理方法.

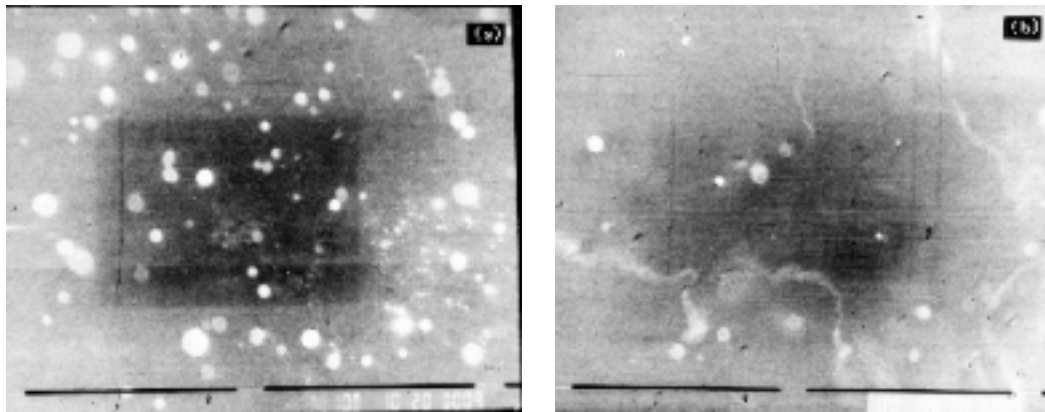


图 4 碱性(a)和中性(b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理 GaAs(100)表面形貌的 SEM 图(电子束电压 10 kV , $\times 350$)

4 结 论

中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 GaAs 表面的腐蚀速率低, 因而容易在 GaAs 表面上生成较厚的 Ga 硫化物层. 另外, 与碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理方法比较, 中性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理的 GaAs 表面其腐蚀坑的数目较少, 且直径小, 并有更好的平整度.

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [2] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 439.
- [3] B. A. Cowans, Z. Dardas, M. S. Carpenter *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 365.
- [4] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 362.
- [5] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 861.
- [6] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, C. C. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 841.
- [7] A. N. Macinnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 771.
- [8] X. Y. Hou, W. Z. Cai, Z. Q. He *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2252.
- [9] X. Y. Hou, X. Y. Chen, Z. S. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 1249.
- [10] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3425.
- [11] N. Yokoi, H. Andoh, M. Takai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2578.
- [12] X. M. Ding, Z. L. Yuan, H. T. Hu *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. B*, **133**(1997), 98.
- [13] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 4349.

- [14] D. Paget, J. E. Bonnet, V. L. Berkovits *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 4604.
[15] M. Larive, G. Jezequel, J. P. Landesman *et al.*, *Surf. Sci.*, **304**(1994), 298.
[16] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed. (CRC Press, New York, 1985), B-94.
[17] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**(1985), 7, 8, 36, 51.

INVESTIGATION OF NEUTRALIZED $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ SOLUTION-PASSIVATED GaAs(100) SURFACES

YUAN ZE-LIANG DING XUN-MIN HU HAI-TIAN LI ZHE-SHEN YANG JIAN-SHU

MIAO XI-YUE CHEN XI-YING CAO XIAN-AN HOU XIAO-YUAN

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

LU ER-DONG XU SHI-HONG XU PENG-SHOU ZHANG XIN-YI

(*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230019*)

(Received 4 May 1997)

ABSTRACT

Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SRPES) combined with scanning electron microscopy (SEM) and gravimetric method is used to study the neutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -passivated GaAs(100) surfaces. Compared to the conventional $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ alkaline solution treatment, a thicker Ga sulfide layer and stronger Ga—S bonding on GaAs surface can be formed by dipping GaAs in neutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution. Gravimetric data show that the etching rate of GaAs in neutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution is about 15% lower than that in the conventional $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution. From SEM observation, only fewer number of etching pits with smaller size on the neutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treated GaAs surfaces can be found.

PACC: 6820; 7280; 7320