

# $S_2Cl_2$ 钝化的 GaAs 表面的同步 辐射光电子能谱研究\*

胡海天 丁训民 袁泽亮 李哲深 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 230029)

**摘要** 前已发现, 将 GaAs(100) 晶片浸入  $S_2Cl_2$  或  $S_2Cl_2 + CCl_4$  溶液是实现 GaAs 表面钝化的一种有效途径. 用同步辐射光电子能谱研究这种表面能直接测量  $S 2p$  芯能级谱, 从而揭示, 在浸泡后的表面存在多种形态的含硫化合物  $As_2S_3$  是其中的主要成分, 但轻度退火就能去除. 随着退火过程中 S 原子从  $As-S$  转移到  $Ga-S$ ,  $Ga 3d$  谱中始终出现两个与  $Ga-S$  相关的分量, 表明稳定的钝化同表面  $Ga-S$  键的存在联系在一起.

**PACC:** 7960, 8160C, 7320

## 1 引言

GaAs 是一种具有高电子迁移率的直接带隙半导体材料, 在制作高速器件方面有着极好的应用前景. 但这种材料固有的高表面态密度和高表面复合速率却又使其上述优点不能真正得到利用. 近年来发展起来的用含硫化合物浸泡 GaAs 材料或器件, 使其表面得到钝化的技术, 在很大程度上改变了这方面的状况. 一些重要的器件性能参数, 如小电流信号放大倍数, 获得了数十倍的提高<sup>[1]</sup>. 迄今为止, 已发现能用于钝化目的的含硫化合物包括  $Na_2S$ <sup>[1]</sup>,  $(NH_4)_2S$ <sup>[2-6]</sup>,  $S_2Cl_2$ <sup>[7]</sup> 等. 其中由本实验室发展起来的  $S_2Cl_2$  处理方法能达到既去氧又钝化的效果, 已被成功地用作 GaAs 衬底上异质外延其它材料的预处理手段<sup>[8]</sup>.

在本文工作中, 我们用同步辐射光电子能谱 (SRPES) 对这一新的钝化方法作了进一步的研究. 同步辐射光源光子能量连续可调的优点使我们能将对  $S 2p$  信号的测量置于光电离截面远远超过常规 X 射线光电子能谱 (XPS) 的条件下进行, 从而得到 S 与表面 GaAs

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 69391703)

胡海天 女, 1972 年出生, 硕士生, 现从事凝聚态表面物理研究  
1997-08-25 收到, 1997-11-06 定稿

## 原子成键的完整图象

## 2 实验方法

SRPES 测量在合肥国家同步辐射实验室进行。所用样品是掺 Si 的 n 型 GaAs(100) 晶片, 载流子浓度是  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。在钝化处理前, 依次用丙酮、酒精、去离子水对样品进行超声清洗, 然后用氮气干燥。为了更好地控制反应时间, 我们用稀释的  $S_2Cl_2 + CCl_4$  溶液而不是纯的  $S_2Cl_2$  液体。钝化后的样品先用  $CCl_4$  清洗, 然后用丙酮、酒精、去离子水依次清洗, 以去除表面剩下的  $S_2Cl_2$ 。此后, 样品被送入并保存在一个同 SRPES 分析室相连的超高真空室中。分析室的本底压强优于  $2 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 。样品退火采用从背面进行电子束轰击的方法。用 90eV 的光子能量测量 Ga 3d 和 As 3d 芯能级谱, 用 200eV 测量 S 2p 谱。光电子出射角是  $30^\circ$ 。

## 3 结果与讨论

图 1、图 2 分别表示 Ga 3d 和 As 3d 谱以及由计算机分解谱而得到的衬底峰与化学位移峰成分。每张图中的四条曲线分别来自经  $S_2Cl_2$  浸泡 150 退火 300 退火和 450 退火等不同处理过程后的 GaAs(100) 样品。从图中不仅可以看出结合能的移动, 而且可以看到每个过程后峰的强度变化。在此, 结合能以退火前样品的价带顶为参考零点, 在分解谱中考虑了自旋-轨道分裂。具体参数为 Ga 的  $3d_{5/2}-3d_{3/2}$  间距 0.45eV,  $3d_{5/2}/3d_{3/2}$  强度比 1.5, 单个分支的半高峰宽 0.60 eV; As 的  $3d_{5/2}-3d_{3/2}$  间距 0.70 eV,  $3d_{5/2}/3d_{3/2}$  强度比 1.65, 单个

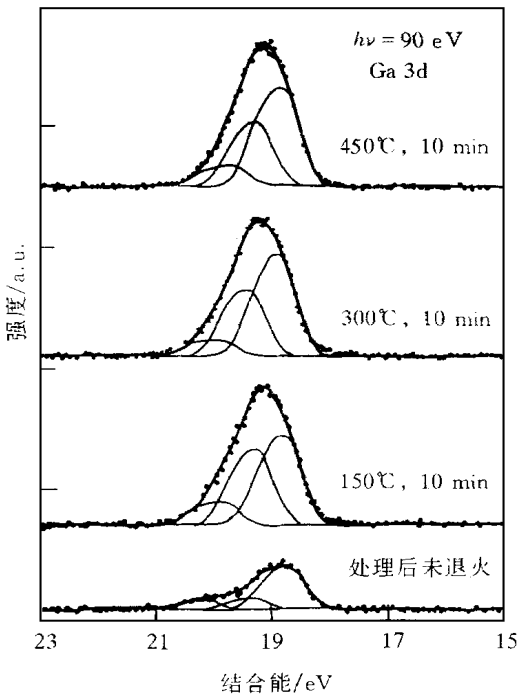


图 1 经  $S_2Cl_2$  浸泡以及在不同温度退火后 GaAs(100) 表面的 Ga 3d 谱

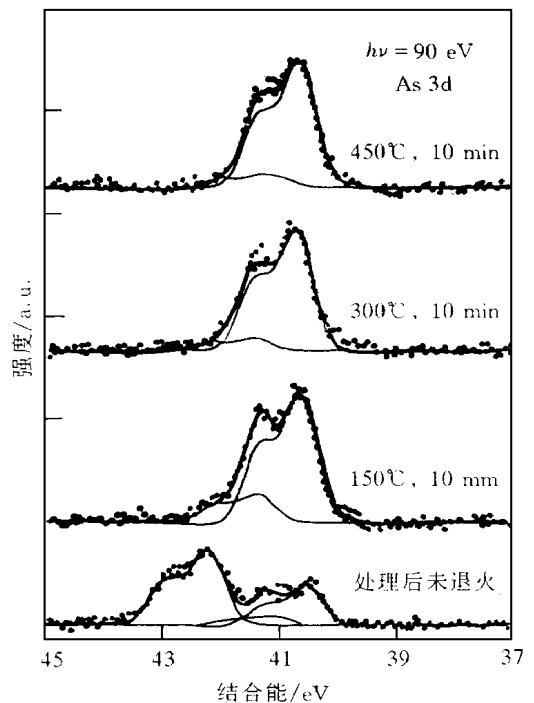


图 2 经  $S_2Cl_2$  浸泡以及在不同温度退火后 GaAs(100) 表面的 As 3d 谱

分支的半高峰宽 0.65 eV. 对于 GaAs 中的 Ga 3d 和 As 3d 的结合能值, 许多研究小组都曾作过仔细测量, 并得到了几乎完全一致的结果<sup>[9]</sup>. 将我们的分解谱结果与之对照, 显而易见的是, 每一谱中结合能最低的那对双峰为来自衬底的 Ga 或 As 峰, 余下的两对高结合能峰为化学位移峰. 图 3 为同一实验中的 S 2p 谱. 测得的峰很宽, 以至于必须用三个成份加以拟合. 对 S 2p 谱的拟合未考虑自旋-轨道分裂, 每个分量均取半高峰宽为 1.5 eV 的单峰.

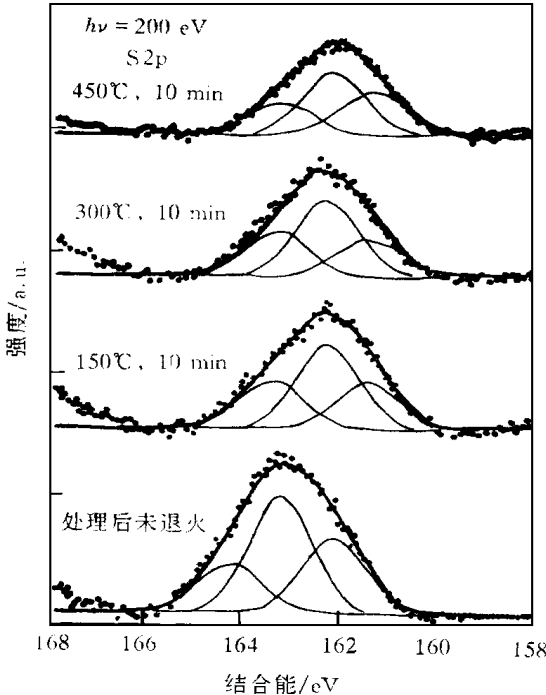


图 3 经  $S_2Cl_2$  浸泡以及在不同温度退火后 GaAs(100) 表面的 S 2p 谱

从图中可以明显地看出下面几个特点: (1) 对于用  $S_2Cl_2$  处理的 GaAs, Ga 3d 的强度非常低, 而退火后强度变成原来的三倍. 相比之下, As 3d 的总强度退火后只增加了 1/4. (2) 对 As 3d 而言, 经  $S_2Cl_2$  处理后, 化学位移分量  $I_s$  的强度是体材料分量  $I_b$  的 1.7 倍. (3) 在 150°C 轻微退火后, 位移最大的 As 3d 分量消失.

以上测量结果表明: 在  $S_2Cl_2$  处理的 GaAs(100) 表面存在一个 Ga 缺失的硫化层, 其厚度  $d$  可以从表面分量  $I_s$  与体分量  $I_b$  之比  $I_s/I_b = [1 - \exp(-d/\lambda \cos \theta)] / \exp(-d/\lambda \cos \theta)$  估算出. 式中,  $\lambda$  是光电子逃逸深度;  $\theta$  是出射角. 测得的比例是 1.7. 这表明  $d = \lambda \cos \theta = 0.5 \text{ nm}$ . 显然, 衬底上覆盖了不止一层硫化物, 其厚度大约是 As-S 距离的两倍. 分析 Ga 3d 强度的变化可以得到同样的结论: 如果以退火后的强度作为无覆盖层的参考强度, 退火前后的强度比是 1:3, 由此可以估计出  $d$  大约等于

Ga 3d 的光电子逃逸深度 0.5 nm.

退火前的 As 3d 谱中位移最大的分量出现在距体 GaAs 峰 1.7 eV 处, 表明此时在表面处有  $As_sS_y$  存在<sup>[10]</sup>. 这与 S 2p 谱可分解成三个峰 (164.2, 163.2 和 162.1 eV) 是一致的. 从可能与 S 成键原子的电负性来看, 这三个峰应分别对应于 S-S, As-S 和 Ga-S 键. 据此判断, 在进行  $S_2Cl_2$  浸泡时发生的可能过程是: 在有效去除表面氧化层后, 露在外面的表面主要以 As 结尾.  $S_2Cl_2$  进一步与这种表面反应导致 S 原子穿越表面并替换次表面区域的 Ga 原子, 从而形成结合较弱的  $As_sS_y$ . 但其结构并不完美, 由于存在过量的 S 原子而出现 S-S 键. 一些 S 原子可以进一步穿透到体材料中, 或者形成 As-S-S-Ga 键, 或者形成 Ga-S-S-Ga 键. 考察此时 Ga 原子所处的化学氛围, 不外乎有三种可能: (1) 保持最近邻全为 As 原子的体结构特征不变; (2) 最近邻的 As 原子部分被 S 原子取代; (3) 最近邻的 As 原子全部被 S 原子取代. 出现两个 Ga 3d 的位移峰, 证实了这三种情况的同时存在. 显然, 位移最大的 Ga 3d 峰对应的是与多个 S 原子成键的第三种情况. 这与以前用常规 XPS 观察到的在  $S_2Cl_2$  处理的 GaAs 表面存在结合紧密的 Ga-S 的结果是一致的<sup>[7]</sup>.

退火导致稳定性较差的  $As_sS_y$  的分解. 结果, 从  $As_sS_y$  分解出的 S 原子或者与 Ga 原子

成键, 或者随 As 从表面脱附。这在 As 3d 和 S 2p 谱中, 分别表现为 1.7eV 位移峰和对应于 S-S 键的 164.2eV 峰的消失。而在 Ga 3d 谱中, 则表现为中间位移峰强度的变大。这一变化是预料之中的: 随着  $As_xS_y$  层的消失, 衬底变成以 Ga 结尾, 如同 GaAs 在真空退火后常发生的那样。这些最外层 Ga 原子中的大部分在向体内一侧与下面一层的两个 As 原子成键, 向外一侧与两个 S 原子成键, 对应的自然是最近邻的 As 部分被 S 取代的第二种情况, 所以这一位移峰的强度就变大了。但经过  $S_2Cl_2$  浸泡和退火处理的 GaAs 表面不可能是完全平整和无缺陷的, 与 Ga 原子成键的 S 原子既可以是与之共面的, 也可以是在其上的。少量 S 原子还有可能进入第一层 Ga 原子与下面一层 As 原子之间的填隙位置, 使 Ga 原子与多个 S 原子成键以及 S 与 As 原子成键的情况依然存在。Ga 3d 谱中的最大位移峰和 As 3d 谱中的位移峰在退火后没有完全消失就清楚地说明了这一点。退火后在 161.4 eV 处出现一个 S 2p 的新分量表明确实有一部分 S 原子是以饱和 Ga 悬挂键的方式吸附在第一层 Ga 原子之上。这一判定的依据是: 从最表面原子测得的芯能级谱峰会产生表面化学位移, 位移方向与电荷转移方向有关, 如表面原子为负电方, 则表面化学位移表现为结合能降低<sup>[11]</sup>。

#### 4 结论

我们用 SRPES 研究了  $S_2Cl_2$  处理的 GaAs(100) 表面的原子成键方式。结果表明, 钝化层的最外面是  $As_xS_y$  覆盖层, 在其下同时存在 As-S 与 Ga-S 键。处理后的样品在超高真空中退火到 150 °C 以上可以导致 S 原子从 As-S 键转移到 Ga-S 键, 证实了稳定的钝化效果与表面存在 Ga-S 键联系在一起。

#### 参 考 文 献

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Nottenberg, J. C. Bischoff *et al.*, Appl Phys Lett, 1987, **51**: 33
- [2] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow *et al.*, Appl Phys Lett, 1989, **54**: 362
- [3] B. A. Cowans, Z. Dardas, W. N. Delgass *et al.*, Appl Phys Lett, 1989, **54**: 365
- [4] H. Hirayama and Y. Matsumoto, Appl Phys Lett, 1989, **54**: 2565
- [5] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano *et al.*, Appl Phys Lett, 1989, **55**: 861
- [6] X. Y. Hou, W. Z. Cai, Z. Q. He *et al.*, Appl Phys Lett, 1992, **60**: 2252
- [7] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, Appl Phys Lett, 1994, **64**: 3425
- [8] W. Z. Cai, Z. S. Li, X. M. Ding *et al.*, J. Crystal Growth, 1994, **142**: 397
- [9] R. W. Grant, E. A. Kraut, S. P. Kowalczyk *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1983, **B1**: 320
- [10] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis *et al.*, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie: Perkin-Elmer Physical Electronics Division, 1978, 90
- [11] D. E. Eastman, T. -C. Chiang, P. Heimann *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1980, **45**: 656

## Synchrotron Radiation Photoemission Study of S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Treated GaAs(100) Surfaces

Hu Haitian, Ding Xunmin, Yuan Zeliang, Li Zheshen,  
Cao Xianan and Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Lu Erdong, Xu Shihong, Xu Pengshou and Zhang Xinyi

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

Received 25 August 1997, revised manuscript received 6 November 1997

**Abstract** Dipping of GaAs(100) wafers in S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub> solution has been previously found effective to passivating the GaAs surface. Application of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy to such a surface makes it possible to directly measure the S 2p core level spectra and hence reveals the presence of various S-containing species on the surface. Bulk-like As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> phases are dominant on the as-treated surface, but easy to remove by a mild annealing. With transfer of S atoms from As-S to Ga-S during annealing, two Ga-S related components remain in the Ga 3d spectra, indicating that steady passivation is associated with the presence of Ga-S bonds at the surface.

**PACC:** 7960, 8160C, 7320