

GaP(100) 表面硫钝化与稀土金属 Gd 界面形成的同步辐射光电子能谱研究*

孙玉明 陆尔东 徐法强 徐世红 余小江 张发培 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 利用同步辐射光电子能谱研究了 CH_3CSNH_2 钝化的 GaP(100) 表面和稀土金属 Gd 淀积到 S-GaP(100) 表面的界面形成, 结果表明 CH_3CSNH_2 溶液对 GaP(100) 表面具有钝化作用, 形成了 Ga 和 P 的硫化物钝化层, 对钝化表面退火, P-S 键逐渐消失, 而仅仅留下了 Ga-S 键. Gd 淀积到硫钝化退火的 GaP 表面, P 的扩散被有效地阻止, 而 S 仍保持在界面处, Gd 与表面的元素态 P 和二聚体 Ga 反应, 形成金属 Ga 向淀积的 Gd 金属层扩散, 导致金属 Ga 在表面偏析.

PACC: 8160C, 7960, 6820

1 引言

自从 Sandroff 等^[1]发现硫化物水溶液对 GaAs 表面具有钝化作用以来, 有关 III-V 族化合物半导体的硫钝化已经引起了人们的广泛关注. 特别是 GaAs 的硫钝化报道已从 S 与表面的化学成键, 表面结构和钝化层的稳定性及其钝化处理对改善光学和电学性能等方面作了研究^[2-5]. 对其它化合物半导体 InP^[6,7]的硫钝化表明其金属/绝缘体/半导体场效应晶体管的电流增益提高和稳定性增强. 已经有报道用 H_2S 气体化学吸附于 GaP(100) 表面进行硫钝化的研究, 认为仅仅形成了 Ga-S 键, 并且发现了新的 S/GaP(001)-(1×2) 再构表面^[8,9]. 我们发展的一种新的硫钝化体系, $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液表明对 GaAs 表面具有很好的钝化作用^[5,10,11]. 在本文中尝试用该体系钝化 GaP(100) 表面, 表明它同样适合于对 GaP 进行钝化处理. 另外, 蒸镀在化合物半导体表面上的金属能与半导体衬底原子发生相互作用而形成强的化学键, 并且这种相互作用常常引起表面原子的重新排列和畸变^[12,13]. Anderson 等^[14]发现在 S 钝化的 GaAs(100) 上外延生长 Fe 消除了衬底和外延层的互扩散, 并且 Fe 以 bcc 取向生长, 在覆盖度大于 4 单层时, 就表现出铁磁性. 其他的研究者也发现保持 S 在界面具有阻止衬底与淀积层互扩散^[2,15,16]. 考虑到稀土金属 Gd 的特殊性, 局域和半满的 4f 电

* 国家自然科学基金资助项目

孙玉明 男, 1969 年出生, 博士生, 从事专业: 表面和界面物理
陆尔东 男, 1963 年出生, 副研究员, 从事专业: 表面物理和同步辐射应用
1997-10-30 收到, 1998-03-15 定稿

子并且是少有的几个稀土元素铁磁体之一^[17,18], 以及它与半导体衬底的高反应活性^[19], 因此, 我们进一步研究了稀土金属 Gd 淀积到 S-GaP(100) 表面, 发现 P 的外扩散被有效地阻止

2 实验方法

CH₃CSNH₂ 钝化液的配制方法参考文献[5, 10, 11]的详细描述 n 型 GaP(100) 单晶样品(载流子浓度约为 10¹⁸ cm⁻³), 按照器件制造工艺的要求进行抛光清洗, 经 H₂O₂ : HAc : H₂O 为 1 : 1 : 6 的混合液腐蚀半分钟, 然后放入配制好的 CH₃CSNH₂/H⁺ 溶液中, 在约 90 °C 水浴温度钝化 10 分钟. 钝化处理后的样品用二次蒸馏水冲洗, 用高纯 N₂ 气吹干, 直接快速传递到能谱分析室. 同步辐射光电子谱(SRPES)实验用能量为 90eV 的光激发 Ga3d 和 Gd4f, 用能量为 195eV 的光激发 P2p 以增强光电发射的表面灵敏度. 测量所用的透过的能为 10eV, 在 70~ 200eV 范围内, 仪器的总分辨率约为 $E/\Delta E \sim 500$. 谱图的定量分析, 用最小二乘法拟合了 P2p 和 Ga3d^[20]. 它们不同成分均以自旋轨道的分裂的 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型卷积而成. 在拟合过程中, Lorentzian 线宽, 芯能级分支比和自旋轨道分裂都固定不变, 由于化学环境不同, Gaussian 线型和宽度允许在大约 10% 范围内改变.

3 结果与讨论

3.1 CH₃CSNH₂ 钝化的 GaP(100)

图 1 所示是经过钝化处理和在不同退火温度下 GaP(100) 表面 P2p 的芯能级谱. 我们

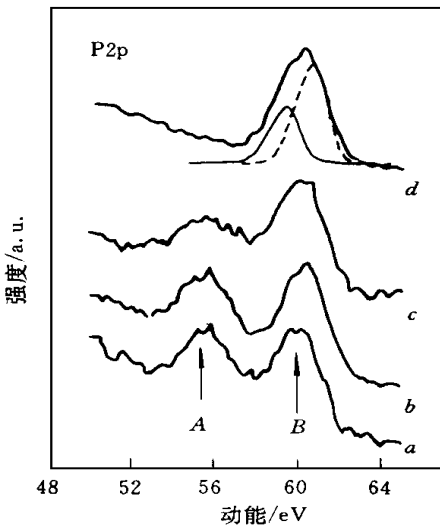


图 1 硫钝化的 GaP(100) 表面(曲线 a) 和分别在 423K(曲线 b)、550K(曲线 c) 和 693K(曲线 d) 三个不同温度退火的 P2p 芯能级谱. 曲线 d 下的实线表示元素态 P2p, 点线表示衬底 P2p.

发现新鲜钝化的表面存在两个宽峰结构 A 和 B, 两峰的间距大约是 4.5eV. 这个结果是和 Kwok 和 Lau 等^[21]报道的用 XPS 研究的 S 蒸发吸附以及用 H₂S/H₂S_x 混合物钝化的 InP 表面达到的结果一致. 结合下面对 Ga3d 的分析, 我们认为 A 峰是由于形成了多硫磷化物(P_xS_y). 在不同温度下退火的 P2p 谱表明, 在低于 693K 温度下退火, A 峰逐渐降低, 当在 693K 温度下退火 30 分钟后, A 峰消失. 表明 P_xS_y 受热分解或与衬底 GaP 反应, 这与 [NH₄]₂S 钝化的 GaAs 形成的 As₂S₃ 具有相似的热不稳定性^[2, 5, 22]. 更有趣的是, 尽管 A 峰消失, 而 B 峰仍保持很宽的线型, 这似乎与 Kwok 等用 XPS 研究的 H₂S 吸附或 H₂S_x 对 InP 表面的硫钝化的单峰不同. 事实上, 这个宽的 B 峰(P2p) 结构, 应该和硫钝化的 GaAs 表面退火后的 As3d 具有相似性, 即是衬底 GaP 和元素态 P 的贡献. 按照 Spindt 等^[22]对硫钝化的 GaAs 表面的 As₂S₃ 的退火研究和 Medvedev 对 As-S-O 系统的热动力学分析, As 的硫化物在 373~ 523K 是不稳定

的。我们认为 P_xS_y 和 As_2S_3 具有相似的结构和热不稳定性。所不同的是 P_xS_y 的热分解温度不同于 As_2S_3 的。这是和 Kwok 和 Lau^[21] 等研究的 n 型 InP 硫钝化形成具有固定配比的 $InP_{1.6}S_{1.7}$ 化合物和 p 型 InP 形成具有固定配比的 $InP_{0.9}S_{1.2}$ 化合物不同。

经过钝化处理和在不同退火温度下 GaP(100) 表面 Ga3d 芯能级谱如图 2 所示。新鲜 S 钝化的表面也表现出两个特征峰 A 和 B。A 峰对应钝化形成的高价的 Ga_2S_3 化合物, B 峰来源于衬底 GaP 和低价 Ga_2S (图 2 中 C 指的位置), 这与硫化物钝化的 GaAs 形成了相似的 Ga 硫化物^[5]。

在 423K 和 550K 分别退火 15 分钟后, 低动能端的肩峰 A 很快降低并留下一个宽的拖尾, 而峰 B 在高动能端略有展宽。在更高的温度 (693K) 下退火 30 分钟, Ga3d 的 B 峰拖尾部分和 P2p 谱的 A 峰均消失, 说明高价 Ga_2S_3 化合物受热分解或与 P_xS_y 反应, 形成低价的 GaS。我们认为这与 Fukuda 等^[8] 研究的 H_2S 吸附于 GaP(001) 表面退火后形成了是 S/GaP(001)-(1×2) 再构表面相似, 只不过他们并没有观测到 P-S 键的形成。

我们对 GaP(100) 表面在 CH_3CSNH_2/NH_4OH 的碱性溶液的钝化也进行了研究, 得到了相似的结果。结合上面的分析, 我们认为 CH_3CSNH_2 溶液也同样适用于对 GaP(100) 表面钝化, 形成了 Ga 和 P 的硫化物钝化层, 对钝化表面退火, P-S 键逐渐消失, 而仅仅留下了 Ga-S 键。

3.2 Gd 淀积到 S 钝化的 GaP(100)

稀土金属淀积到化合物半导体表面^[12,13] 导致衬底和外延金属层的互扩散, 对稀土金属 Gd 来说, 阴离子的外扩散大大降低了它的磁性^[23], 寻求一种有效的方法来阻止金属和衬底的互扩散显得尤为重要。

金属 Gd 淀积到 S 钝化的 GaP(100) 表面的 P2p 的光电子谱如图 3。我们发现, 初始金属 Gd 淀积, 导致 P2p 谱峰形改变, 其低动能端略有升高, 而高动能端展宽, 拟合 P2p 谱, 在高动能端出现新峰 A (图 3a 中对应 0.02nm 厚度 P2p 谱线的点划线表示的分谱), 它相对于体 GaP 峰位移动了约 0.7eV。按照 Fukuda 等^[8] 结构模型, 此峰可能源于初始淀积的金属 Gd 替代表面裸露的二聚体 Ga, 形成了 Gd-P 键有关。随着 Gd 覆盖度的进一步增加, P2p 的峰形和结构没有大的变化, 并且峰 A 的强度在 0.02~0.08nm 几乎无增加, 与衬底峰一起衰减。从 Gd 吸附过程中, P2p 强度的总衰减曲线 (图 3b) 不难发现, Gd 吸附层在 0~0.6nm 时衰减很慢, 当 Gd 吸附量大于 0.6nm 时, 它的强度呈指数形衰减, 说明初始淀积 Gd 与硫钝化表面有轻微反应, 然后以层状方式生长, 并且在 Gd 淀积过程中 P 的外扩散被成功地阻止。以前的稀土/GaAs 界面的研究表明稀土金属与 As 存在强的反应和扩散, Grioni 等^[24] 发现在 Sm 淀积到 GaAs(110) 表面, 覆盖度在 0.2~0.8nm 之间存在, Sm 和 As 的强烈反应, 形成 Sm-As 键。Weaver 等^[25] 报道当 Ce 在 GaAs(110) 表面生长时, 有两个 Ce-As 组态, 它们具有相似的结合能, 在 3.2ML 以下是部分的反应产物, 在更高的覆盖度下是 As 偏析到更

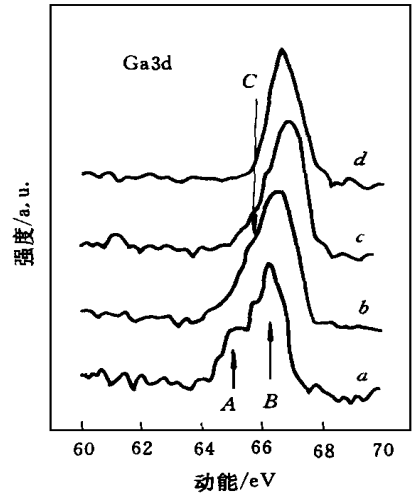


图 2 硫钝化的 GaP(100) 表面 (曲线 a) 和分别在 423K (曲线 b)、550K (曲线 c) 和 693K (曲线 d) 三个不同温度退火的 Ga3d 芯能级谱

表面的 Ce 层 Prietsch 等^[13]也发现了 As 互扩散进入 Yb 和 Tm 的覆盖层

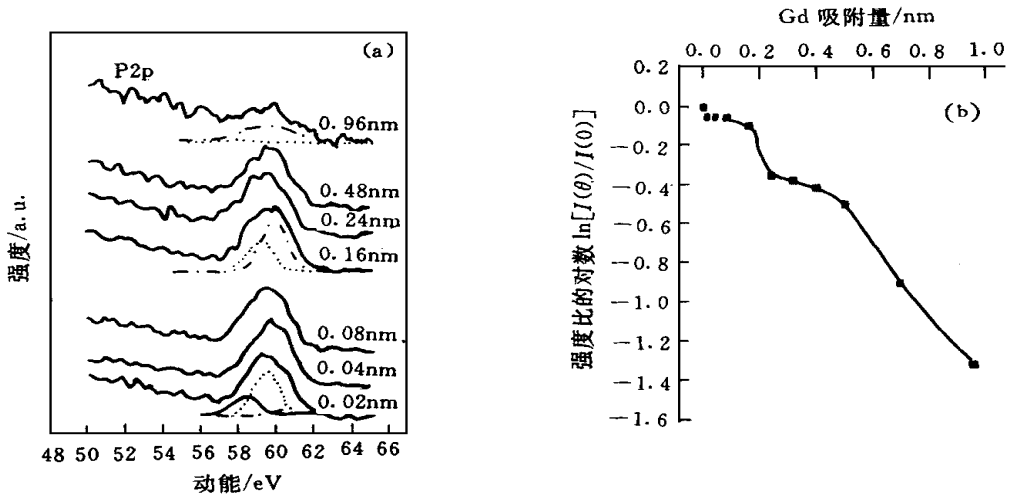


图 3 (a) 随 Gd 覆盖度增加 S-GaP(100) 表面 P2p 光电子谱;
(b) 随 Gd 覆盖度变化的 P2p 强度衰减曲线

(a) 中实线、点线和点划线分别表示元素态 P2p、衬底 P2p 和 Gd-P 反应物的 P2p.

在我们的实验中,应用 S 钝化成功地阻止了稀土金属 Gd 和 P 的反应和互扩散,但由于退火导致 GaP 表面的 P 缺失,使 Ga 除了和 S 桥键结合外,还有裸露的二聚体的 Ga^[8],导致金属 Gd 与 Ga 键合和金属 Ga 在金属 Gd 层的扩散.从图 4 可以看出,随着 Gd 覆盖度的增加,在高动能端 0.7eV 出现金属 Ga 或 Gd-Ga 合金的特征峰.表明 Gd 与表面二聚体 Ga 反应,导致金属 Ga 逐渐向 Gd 金属层扩散,形成局域、不稳定和非整比的 GdGa 合金化物^[24].

另外,从拟合的 Ga3d 谱,我们发现 Ga-S 键的成分的强度逐渐降低,近乎指数衰减,说明 S 仍然保持在界面处,维持了金属 Gd 以层状方式在表面生长.

随着金属 Gd 覆盖度在硫钝化的 GaP(100) 表面的增加,其价带光电发射谱(包括 Gd4f 谱)的变化表示在图 5 中.退火后的表面价带谱是典型的 III-V 半导体的价带结构.当淀积金属 Gd 时,初始 Gd4f 峰位低于金属化的 Gd4f,表明 Gd-P 键的形成.随着 Gd 覆盖度的增加,Gd4f 强度逐渐增加,其峰位也逐渐移向金属化的 Gd4f 位置,这是和我们前面所讨论的在低覆盖度下,淀积在表面的 Gd 与退火后 P 缺失的二聚体 Ga 反应相一致的.当淀积的金属 Gd 替代了表面的二聚体 Ga 位后,其呈现典型的金属化的 Gd4f 特征.由于替代反应形成部分金属 Ga 向淀积的 Gd 金属层扩散,导致 Gd-Ga 合金形成和在表面偏析.尽管如此,阴离子 P 的扩散和反应被阻止,有利于维持金属 Gd 薄膜的铁磁性质.

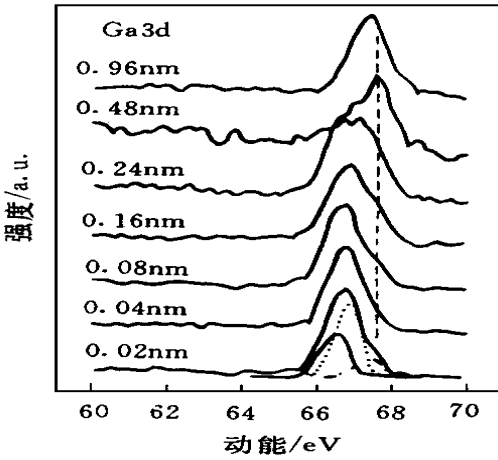


图 4 在不同 Gd 覆盖度下 S 钝化的 GaP(100) 表面的 Ga3d 芯能级谱
厚度 0.02nm 谱线下的实线、点线和点划线分别表示 Ga-S、Ga-P 和 Ga-Gd 分量

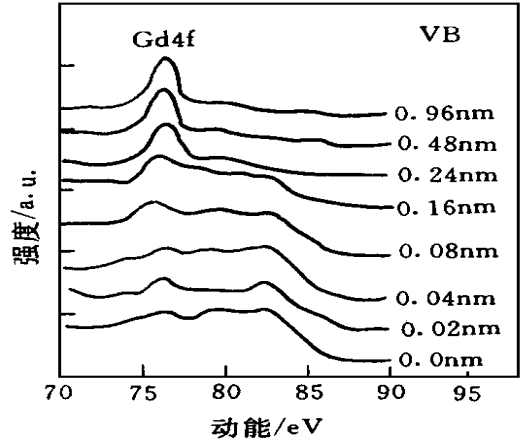


图 5 在不同 Gd 覆盖度下 S 钝化的 GaP(100) 表面的价带光电子谱

4 结论

- (1) CH_3CSNH_2 钝化的 GaP 表面, 形成 Ga 和 P 的硫化物钝化层;
- (2) 钝化表面退火处理, 多硫磷化物(P_xS_y) 硫化物不稳定, 分解挥发或与衬底 GaP 反应, 在表面留下低价的 GaS 钝化层;
- (3) Gd 淀积到硫钝化退火的 GaP 表面, P 的扩散被有效地阻止, 而 S 仍保持在界面处, Gd 与表面的元素态 P 和二聚体 Ga 反应, 形成金属 Ga 向淀积的 Gd 金属层扩散, 导致金属 Ga 在表面偏析

参 考 文 献

[1] C. J. Sandroff, R. N. Notterburg, J. C. Bishof *et al* , Appl Phys Lett , 1987, **51**: 33
 [2] H. Sugahara, M. Oshina, H. Oigawa *et al* , J. Vac. Sci. Technol , 1993, **A11**(1): 52
 [3] P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **67**(3): 383
 [4] Yu. V. Medvedev, Appl Phys Lett , 1994, **64**(25): 3458
 [5] E. D. Lu, F. P. Zhang, S. H. Xu *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**: 2282
 [6] R. Iyer, R. R. Chang and L. L. Lile, Appl Phys Lett , 1988, **53**: 134
 [7] C. W. Wilmsen, K. M. Keib, J. Shin *et al* , J. Vac. Sci. Technol , 1989, **B7**: 851
 [8] Y. Fukuda, N. Sanada, M. Kuroda *et al* , Appl Phys Lett , 1992, **61**(8): 955
 [9] N. Sanada, M. Shimomura, Y. Fukuda *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **67**(10): 1432
 [10] 陆尔东, 徐彭寿, 余小江, 等, 物理学报, 1996, **45**: 715
 [11] 陆尔东, 张发培, 余小江, 等, 物理学报, 1997, **46**: 1022
 [12] B. M. Trefas, C. M. Aldao, C. Capasso *et al* , Phys Rev , 1989, **B40**: 9811
 [13] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke *et al* , Phys. Rev. , 1988-II, **B38**: 10655

- [14] G. W. Anderson, M. C. Hanf and P. R. Norton, *Phys Rev. Lett*, 1995, **74**(14): 2764
- [15] M. Oshima, T. Scimeca, M. Sugiyama *et al*, *Appl Surf Sci*, 1993, **70/71**: 496
- [16] M. Sugiyama, M. Maeyama, T. Scimeca *et al*, *Appl Phys Lett*, 1993, **63**(18): 2540
- [17] D. Weller, S. F. Alvarado, W. Gudat *et al*, *Phys Rev. Lett*, 1985, **54**: 1555
- [18] H. Tong, D. Weller, T. G. Walker *et al*, *Phys Rev. Lett*, 1993, **71**: 444
- [19] S. H. Xu, F. P. Zhang, E. D. Lu *et al*, *Surf Rev. Lett*, 1997, **4**(1): 25
- [20] B. McLean, R. Ludeke, *Phys Rev.*, 1989, **B39**: 6223
- [21] R. W. Kwok and W. M. Lau, *J. Vac Sci Technol*, 1992, **A10**: 2515
- [22] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano *et al*, *Appl Phys Lett*, 1989, **55**: 861
- [23] J. J. Krebs, B. T. Jonker and G. A. Prinz, *J. Appl Phys*, 1987, **61**: 2596
- [24] M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver, *Phys Rev.*, 1985, **B32**: 962
- [25] J. H. Weaver, M. Grioni and J. J. Joyce *et al*, *Phys Rev.*, 1984, **B31**: 5290

Photoemission Study of S-Passivated GaP(100) and Interface of Gd/S-GaP(100) With Synchrotron Radiation

Sun Yuming, Lu Erdong, Xu Faqiang, Xu Shihong, Yu Xiaojiang,
Zhang Fapei, Xu Pengshou, Zhang Xinyi

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Received 30 October 1997, revised manuscript received 15 March 1998

Abstract CH₃CSNH₂ passivated GaP(100) surface and interface of rare earth Gd deposited on S-passivated GaP(100) have been studied by synchrotron radiation photoemission. The results show that the sulfides of Ga and P can be formed on GaP surface by CH₃CSNH₂ treatment. By annealing for passivated surface, the P-S bond is gradually disappeared and only Ga-S bond is remained in the surface. While Gd is deposited on such S-GaP(100) surface, we found that eliminates the problems of the substrate P interdiffusion through the overlayer due to S being remained at the interface.

PACC: 8160C, 7960, 6820