

# GaAs (100) 面硫钝化的 HREELS 与 XPS 研究\*

朱建红 侯晓远 丁训民 金晓峰 陈 平

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海, 200433)

1990年11月22日收到, 1991年1月19日修改定稿

用高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 结合 XPS 研究了硫钝化的 GaAs (100) 面。HREELS 的结果与 XPS 一致, 证明钝化后 GaAs (100) 面的自然氧化物被完全除去, 样品表面形成了一层主要由 As-S 键构成的钝化层。钝化样品表面的沾污主要是 H<sub>2</sub>O 与碳氢化合物。在钝化前增加样品在浓 HCl 中浸泡的处理, 能使沾污物在真空退火后被彻底除去。

## 一、引言

GaAs 的高电子空穴迁移率已经成为制造高速半导体器件的材料, 但 GaAs 表面的高表面或界面态密度引起费米能级钉扎和高表面复合速度, 从而影响它在器件制造中的进一步应用。许多诸如化学、光化学和物理等方法<sup>[1-3]</sup>被用来改善 GaAs 表面的性质。近几年来, 硫钝化方法的应用大大提高了 GaAs 表面的性质。GaAs (100) 表面经过 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 等硫化物处理后, 表面态密度下降了近一个量级<sup>[4]</sup>, 表面复合速度大大减少<sup>[5]</sup>, 光致发光谱线强度增加了近三个量级<sup>[6-7]</sup>, 制成的双极型晶体管电流放大倍数增加了 60 倍<sup>[8]</sup>, GaAs 二极管的特性得到了改善<sup>[4]</sup>等等。

关于探讨硫钝化后 GaAs 表面电学质量改善的机理, 已有了一些报道。特别是利用 X 光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 等各种表面分析手段的研究结果, 对硫钝化可以除去 GaAs 表面氧化层, 形成 S/GaAs 界面, 并降低表面态(或界面态)密度, 已取得了一致的看法。但对 S 在 GaAs 表面上的行为, 如与 Ga 原子成键和费米能级钉扎等问题, 还存在着许多分歧。

本实验结合 XPS 用高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 研究了 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 处理的 GaAs (100) 表面。用 HREELS 研究这一问题尚未见过报道。HREELS 的研究结果也证实了 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 处理可以除去 GaAs 表面的氧化层。HREELS 的结果还表明, 硫钝化前的不同预处理方法会影响到 GaAs 在真空中加热除碳的效果, 从而提出了一种不经过离子刻蚀便能在真空中获得清洁 GaAs (100) 表面的方法。另外, 还对硫处理后 GaAs (100) 面上残余的 C 和 O 元素的化学状态进行了分析。

\* 国家自然科学基金资助课题。

## 二、实验条件

实验是在 VG ADES-400 角分辨电子谱仪上进行的。该系统装备有 XPS、UPS、HREELS 和 LEED，另外还有自行设计加装的国产小型类分子束外延系统。Mg (1253.6 eV) 和 Al (1486.6 eV) 靶双阳极 X 射线源工作条件为 15 kV、300 W。XPS 中被探测的光电子对样品的出射角  $\theta = 45^\circ$ ，HREELS 中入射电子能量为 3 eV。出射与入射电子相对样品的角度都是  $45^\circ$ ，系统分析腔体中的背景气压优于  $10^{-8}$  Pa。样品的退火温度用装在样品托背面的热电偶测得，样品表面的实际温度要较测量值低一些。GaAs 样品首先依次在丙酮与酒精中超声清洗五分钟，每次超声后均用去离子水冲洗，然后对样品进行化学腐蚀，以形成一层较薄的新鲜氧化层。本实验中采用的化学腐蚀方法有二种：(1) 在  $(\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O})$  5:1:1 溶液中腐蚀 90 秒；(2) 在  $(\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O})$  5:1:1 与 1:1:40 溶液中分别腐蚀 60 秒与 20 秒，再于浓 HCl 中浸泡 30 秒。化学腐蚀后的样品立即被浸泡入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中，16 小时后取出，在去离子水中冲洗后，用氮气吹干样品表面。钝化后的 GaAs 样品经过快速进样系统，可在 30 分钟内，从大气环境中传递到超高真空中去。本实验中所有退火过程均在超高真空中进行，真空度在  $1 \times 10^{-8}$  Pa 至  $1 \times 10^{-7}$  Pa 之间。

## 三、实验结果与讨论

### 1. XPS

图 1 是 GaAs (100) 表面经过不同方法处理后而测得的  $\text{As}2P_{3/2}$  和  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态谱。谱 (a) 是清洁 GaAs 表面的  $\text{As}2P_{3/2}$  和  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态谱，其结合能分别为 1322.4 eV 和 1117.3 eV。经过 5:1:1 腐蚀液处理后的 GaAs 表面， $\text{As}2P_{3/2}$  和  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态峰都向高结合能方向移动，如图 1 中谱 (b) 所示，化学位移值分别为  $\Delta E_B(\text{As}2P) \approx 4$  eV、 $\Delta E_B(\text{Ga}2P) \approx 1.1$  eV，这在以往的报道中<sup>[9,10]</sup>被认为是 GaAs 表面上有以  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  化学状态存在的 As、Ga 氧化物层。对氧化层的厚度，根据其它芯态峰的测量，可以粗略估计为几十埃。

腐蚀的 GaAs (100) 样品再进行  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液的钝化处理后，测得的  $\text{As}2P_{3/2}$  和  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态峰如图 1 中谱 (c) 所示。与图 1 中的清洁表面谱 (a) 及氧化表面谱 (b) 相比，可以明显地看出，钝化后的  $\text{As}2P_{3/2}$  和  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态峰基本与清洁表面谱 (a) 相同，不存在与氧有关的 As、Ga 氧化态峰。这说明硫钝化后可以除去 GaAs 表面的氧化层。但  $\text{As}2P_{3/2}$  芯态峰在高结合能端存在一个比较弱的、化学位移约为 1.5 eV 的谱峰，对这一位移峰的出现，普遍认为是在表面上有硫和砷成键的直接证据<sup>[9-11]</sup>。Sandhoff 等<sup>[9,10]</sup>还根据  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态峰没有位移峰这一点认为钝化后的 GaAs 表面上，S 原子只与 As 原子成键。但后来的一些实验结果<sup>[12]</sup>表明 S 原子既与 As 原子成键又与 Ga 原子成键，S 与 Ga 成键导致  $\text{Ga}2P_{3/2}$  峰有 0.55 eV 的位移。为此，我们对谱 (c) 中  $\text{Ga}2P_{3/2}$  峰进行退卷积谱峰解迭的数据处理，始终未得出有与  $\text{Ga}2P_{3/2}$  芯态峰有关的位

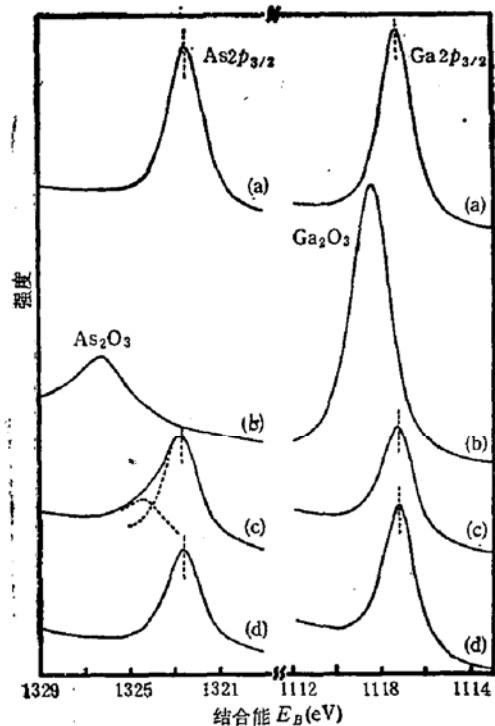


图1 不同情况下样品表面的  $As2P_{3/2}$  和  $Ga2P_{3/2}$  的 XPS (a) 清洁表面 (b) 腐蚀样品退火  $420^{\circ}C$ , 35 分钟 (c) 钝化样品 (d) 钝化样品退火  $470^{\circ}C$ , 30 分钟

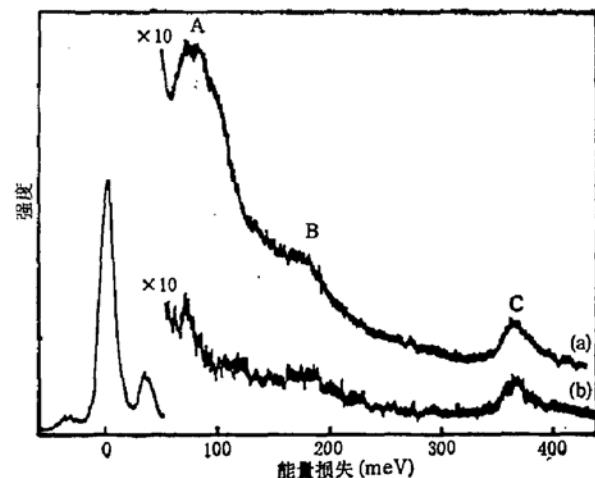


图2 (100) GaAs 经过 5:1:1 腐蚀液腐蚀后的 HREELS (a) 未退火 (b) 退火  $600^{\circ}C$ , 25 分钟

移峰。图1中谱(d)是钝化样品经过  $470^{\circ}C$  退火后测得的谱,与As-S键有关的  $As2P_{3/2}$  位移峰已消失,说明钝化后样品在  $470^{\circ}C$  温度下退火可以导致表面上的S原子脱附,这一温度比H. Oigawa等人<sup>[7]</sup>所报道的低一些。

对S原子只与As原子成键还是与As、Ga两者都成键的问题上,XPS的研究还存在着一些分歧,但对硫钝化可以除去GaAs表面氧化层的结论上都取得了一致的看法。虽然经过硫钝化的GaAs样品,表面上不存在As、Ga的氧化物,但在XPS谱上仍然可以测到氧信号( $O_{1s}$ 峰)。由于检测到  $O_{1s}$  芯态峰结合能比一般Ga、As氧化物中  $O_{1s}$  芯态峰的结合能高约2 eV,因此可以认为这部分氧是以  $H_2O$ 分子状态存在着<sup>[13]</sup>。因为在样品钝化过程中,样品需要经过去离子水冲洗和经大气到真空中传递几个步骤,不可避免有水分子吸附在表面上。当样品在真空中  $100^{\circ}C$  温度退火后,XPS中检测不到  $O_{1s}$  峰,说明在较低的温度下退火,可以使表面上吸附的水分子完全脱附掉。XPS除了检测到氧信号以外,还有较强的C信号,关于C在表面上的化学状态,将在HREELS结果中讨论。

## 2. HREELS

高分辨电子能量损失谱(HREELS)是一种研究表面原子与外来原子成键状况的有效手段。利用HREELS研究腐蚀和钝化的GaAs(100)面,有助于弄清S原子与GaAs(100)表面原子成键的状况。图2是5:1:1溶液腐蚀后GaAs(100)表面的HREELS。谱中除了有弹性峰附近的Fuchs-Kliewer声子损失峰外,还有A、B、C三个损失结构。其中B、C损失峰的损失能量分别为180 meV和370 meV左右,它们对应于碳氢

化合物的伸缩振动损失。而损失能量为 90 meV 左右的损失峰 A 对应于 As-O 和 Ga-O 键的伸缩振动损失<sup>[14]</sup>。当样品温度升高到 600℃ 退火 25 分钟后, 损失峰如图 2(b) 所示, 与 As-O 和 Ga-O 有关的损失峰 A 已经消失, 说明表面上的氧脱附掉了, 但表面上仍然存在着少量的碳氢化合物。

经过  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  钝化处理的 GaAs (100) 表面的 HREELS 如图 3(a) 所示。与图 2(a) 比较, 谱中不存在与 Ga、As 氧化物有关的损失峰。因而 HREELS 的实验结果从另一个侧面也证实了硫钝化可以除去 GaAs 表面氧化层, 与 XPS 实验结论一致。但图 3(a) 中也没有出现与 As-S 或 Ga-S 键有关的损失峰。其原因可能是由于钝化的 GaAs 表面上碳氢化合物沾污较为严重, HREELS 中与碳氢化合物有关的 B、C 损失峰较强, 以及 S-As 或 S-Ga 有关损失峰信号灵敏度较低, 而导致无法直接测出 S-As 或 S-Ga 键的信息。如何减轻碳氢化合物的沾污是极其重要的, 为此我们对钝化的 GaAs (100) 表面进行了退火处理。当在温度比较低的情况下, 不能有效地减少碳氢沾污。图 3(b)、(c) 是钝化样品在比较高的温度 (470℃ 和 530℃) 下退火后测量的 HREELS, 虽然与 C-H 伸缩振动的损失峰强度大大下降, 但不能彻底去除碳氢化合物的沾污。

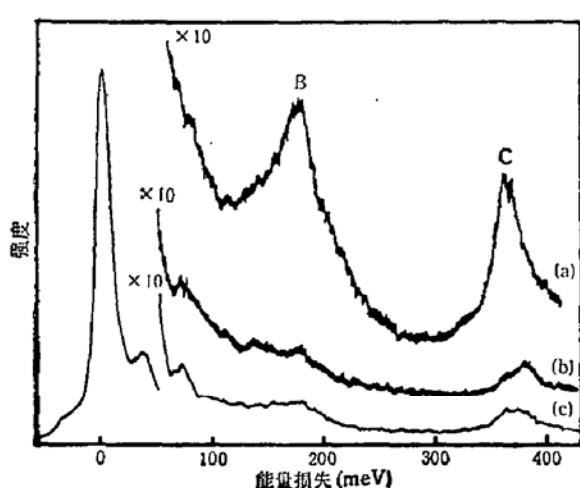


图 3 (100) GaAs 经过 5:1:1 腐蚀液腐蚀再钝化后的 HREELS (a) 未退火 (b) 退火 470℃, 30分钟  
(c) 退火 530℃, 40 分钟

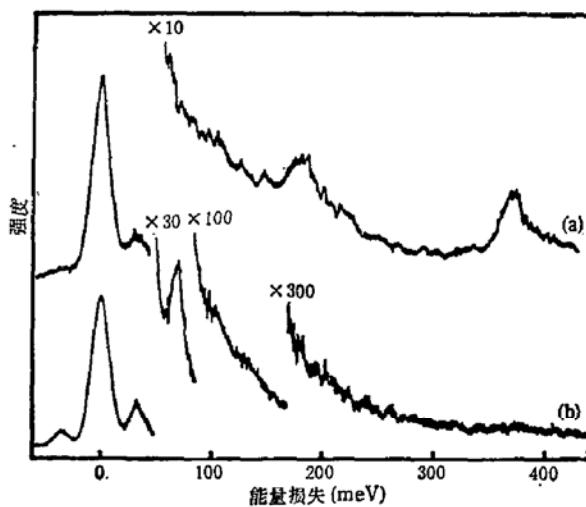


图 4 增加浓 HCl 浸泡后再钝化的 (100) GaAs 的 HREELS (a) 未退火 (b) 退火 500℃, 15 分钟

为了清除碳氢化合物的沾污, 在硫钝化前增加浓 HCl 的浸泡步骤。这样处理后的 GaAs (100) 表面上的碳氢沾污, 可以通过真空退火彻底清除。图 4(a)、(b) 是 500℃ 退火前后的 HREELS, 谱 (b) 中除了 Fuchs-Kliewer 声子峰外, 观察不到与碳氢化合物有关的损失峰。而且在低能电子衍射 (LEED) 实验中, 观察到了较清楚的 (1×1) LEED 图样, 说明这可以作为一种不用离子刻蚀来得到清洁有序表面的方法。关于碳氢化合物消除机理可以这样解释, 经过这种方法硫钝化的 GaAs 样品, S 与 GaAs 表面形成了很好的 S/GaAs 界面, 而外来的水、碳氢化合物只能覆盖在 S/GaAs 界面之上, 当样品于真空中退火, S 同沾污物一起脱附而得到清洁有序表面。而其它方法如果在钝化过程中, 可能有一部分碳氢化合物直接与 GaAs 部分表面接触, 其它表面部分是与 S 原子接触,

退火后可以去除吸附于 S/GaAs 界面上的碳氢沾污, 但不能去除直接与 GaAs 表面接触的那部分碳氢沾污。根据我们对清洁 GaAs (100) 表面吸附物的研究, 发现一旦清洁 GaAs 表面吸附了碳氢化合物, 通过 600°C 温度以下的退火方法是无法去除沾污在表面上的碳氢化合物。

#### 四、结 论

结合 XPS, 高分辨电子能量损失谱的研究, 也证实了硫钝化可以完全去除 GaAs (100) 表面的氧化层。对钝化后的 GaAs (100) 面上的沾污物的分析, 发现其主要是水和碳氢化合物。在钝化前增加在浓 HCl 中浸泡的处理, GaAs (100) 面上存在的沾污可以在真空中通过加热的方法去除。

本课题还得到了上海市青年科学基金的资助。

#### 参 考 文 献

- [1] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter and T. B. Bright, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 249(1986).
- [2] S. D. Offsey, J. M. Woodall, A. C. Warren, P. D. Kirchner, T. I. Chappell and G. D. Pettit, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 475(1986).
- [3] R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 520(1986).
- [4] M. S. Carpenter, M. R. Melloch and T. E. Dungan, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 66(1988).
- [5] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat and T. Gmitter, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 439(1987).
- [6] B. J. Skromme, C. J. Sandroff, E. Yablonovitch and T. Gmitter, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2022(1987).
- [7] H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma, Extended Abstracts of the 20th (1988 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1988, pp. 263—266.
- [8] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J.-C. Bischoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33(1987).
- [9] C. J. Sandroff, M. S. Hegda, L. A. Farrow, C. C. Chang and J. P. Harbison, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 362(1989).
- [10] C. J. Sandroff, M. S. Hegda and C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 841(1989).
- [11] M. S. Carpenter, M. R. Melloch, B. A. Cowans, Z. Dardas and W. N. Delgass, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 845(1989).
- [12] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 861(1989).
- [13] J. C. Fuggle: *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, ed. by D. Briggs (ICI Ltd Corporate Laboratory Runcorn, Cheshire, England) p. 295.
- [14] H. Ibach, D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, Inc. London 1982) p. 347.

## Study of HREELS and XPS on Sulfide Passivated GaAs (100) Surface

Zhu Jianhong, Hou Xiaoyuan, Ding Xunmin, Jin Xiaofeng and Chen Ping

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433*)

### Abstract

High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) combined with XPS is used to study sulfide passivated GaAs (100) surface. The result of HREELS, which is consistent with that of XPS, has proved that after passivation the native oxide of GaAs (100) surface is completely removed and a passivation layer mainly composed of As-S bonds is formed on the sample surface. The main contaminations of the passivated surface are water and hydrocarbons. An additional treatment of soaking the sample in concentrated HCl prior to the passivation leads to complete removal of the contaminations after vacuum annealing.