

# GaAs(100)表面钝化和 Mg/S/GaAs 界面的 SRPES 研究\*

陆尔东 徐彭寿 徐世红 余小江 潘海斌 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

赵天鹏 赵特秀

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

**摘要** 应用同步辐射光电子谱(SRPES)表征了一种新的  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  溶液体系处理的 GaAs(100)表面的成键特性和电子态. 结果表明, 经过处理的 GaAs(100)表面, S 既与 As 成键也与 Ga 成键, 形成了 S 与 GaAs 的新界面, 这说明  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  溶液处理的 GaAs(100)表面具有明显的钝化作用. 钝化表面退火处理后, 发现 As 的硫化物不稳定, 分解或反应生成 Ga-S 成分和元素态 As; 室温下, Mg 淀积硫钝化的 GaAs 表面的实验结果表明, Mg 置换 GaS 的 Ga 成为金属 Ga 偏析到表面, 而硫以 MgS 形成仍保留在界面, 并且金属 Mg 淀积引起费米能级向价带顶(VBM)移动约 0.5eV, 高覆盖度下, 过量的金属 Mg 与其置换的偏析到表面金属 Ga 反应形成 MgGa 合金.

PACC: 8160C, 7960, 8265, 6855

## 1 引言

GaAs 半导体的钝化是 III-V 族化合物半导体器件制造工艺的关键问题之一. 由于 III-V 族化合物半导体表面本征缺陷和在空气中被氧化产生很高的表面态密度, 使得费米能级钉扎在带隙之间<sup>[1]</sup>, 影响了它们器件的性能和稳定性. 已经发展起来的 GaAs 表面硫化物钝化技术, 表明其光致发光强度明显增强<sup>[2~4]</sup>, 并且也使 GaAs 异质结双极晶体管的电流增益提高<sup>[5]</sup>. 硫钝化可减少表面复合中心, 降低表面态密度, 甚至解除表面费米能级的钉扎, 从而达到增强器件的性能和稳定性. 实际器件制造, 通常是形成金属/绝缘钝化层/半导体(MIS)结构. 钝化绝缘层的质量直接影响器件的性能和稳定性. 另外, 金属如 Al, In 和 Au 分别淀积

\* 国家自然科学基金资助项目

陆尔东 男, 1963 年生, 助理研究员(在职博士生), 目前从事凝聚态物理和同步辐射光电子谱的研究工作  
1995 年 3 月 8 日收到初稿, 1995 年 7 月 10 日收到修改稿

到清洁 GaAs 表面的界面反应及势垒形成研究有很多报道<sup>[6,7]</sup>,但对金属与钝化 GaAs 表面的接触研究很少报道<sup>[8]</sup>. 本文报道一种硫钝化 GaAs 表面的新方法:  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  溶液处理,并用 SRPES 表征了该溶液处理后 S 与 GaAs 表面的键合状态和电子结构. 其次,我们研究室温下 Mg 淀积到钝化的 GaAs(100)上的界面形成和反应以及 Mg 淀积引起的能带弯曲效应.

## 2 实验方法

实验所用的材料是掺 Si 的 n 型 GaAs(100)抛光片,载流子浓度约为  $10^{18}/\text{cm}^3$ . 经常规超声清洗,  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HAc}$  为 1:1:6 的混合液腐蚀 1 分钟后,用二次蒸馏水冲洗干净后,放入配制好的  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  钝化溶液中. 样品首先在水浴温度约  $90^\circ\text{C}$  钝化 1 小时,然后放置该溶液钝化 17 小时. 取出后立即用二次蒸馏水冲洗,  $\text{N}_2$  气吹干,快速传入高真空系统中.

金属镁条被抛光,清洗,装入用电阻丝加热的 Ta 舟上,在蒸发前,先用较大电流充分除气,以消除形成的氧化镁层, Mg 蒸发时,真空度好于  $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ .

SRPES 实验在中国科技大学国家同步辐射实验室光电子能谱实验站进行. 该站的能谱仪配有半球形的多道电子能量分析器, SRPES 的测量选择对 Ga 与 As 的 3d 及 Mg2p 有较大的光电离截面且表面灵敏的 86eV 和对 S2p 有较大的光电离截面且表面灵敏的 194eV 的同步光激光,所用透过能(FAT)为 10eV. 测试时真空度好于  $5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ ,能量定标以 Ni 的费米能级( $E_f$ )作为参考.

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 钝化表面

图 1 所示是  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  溶液处理的 GaAs(100)表面的 As3d 谱,从曲线 a 可以清楚区分体 GaAs 的 As 峰和形成的各种 As-S 成分. 尽管 As3d 的自旋轨道分裂值为 0.69eV<sup>[9]</sup>,造成各种成分的 As3d 的自旋轨道分裂耦合相互交叠;但形成的各种 As-S 成分仍可分辨. 图中的峰 A 为衬底 As 峰,动能为 45.8eV,对应结合能为 41.2eV<sup>[9~11]</sup>,在此峰的低动能端 0.7eV 处的峰 B 对应元素态 As,化学位移为 1.3eV(峰 C)和 2.0eV(峰 D)对应 As(S-S)形成<sup>[4,10]</sup>,化学位移为 2.5eV(峰 E)为  $\text{As}_2\text{S}_3$  化合物形式<sup>[10]</sup>. 不同的研究者<sup>[4,5,9~14]</sup>给出的各种不同的形式的 As 硫化物,它的 As2p 和 As3d 化学位移几乎一致,其值在 1.3eV~2.6eV 之间. 因此,我们有理由认为峰 C、D 和 E 是钝化形成的各种 As-S 成分的贡献. 另外,新的钝化方法处理的 GaAs(100)表面,并没有象其他作者<sup>[5,10,12~14]</sup>用  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  处理的 GaAs(100)表面那样,发现 As 硫化物和 As 氧化物共同存在,说明  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  溶液对 GaAs 表面的钝化是一种比  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  溶液更好的钝化剂.

通常 GaAs 表面形成硫化物钝化层后,其光学性质和电学性质将会大大提高,但制成器件的稳定性往往决定于其表面硫化物的稳定性. 有作者<sup>[11,14]</sup>发现  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  处理的 GaAs 表面的  $\text{As}_2\text{S}_3$  样品,经  $250^\circ\text{C}$  退火 20 分钟后,As3d 谱如图 1 的曲线 b 所示,与曲线 a 比较,体

GaAs 成分(峰 A)没有大的变化,元素态 As(峰 B)相对增加,而各种形式的  $As_xS_y$  成分(峰 C, D 和 E)明显降低或消失. 因此,我们认为在 GaAs/ $As_xS_y$  界面,元素态 As 和 GaS 是热力学稳定的,退火处理将发生  $3GaAs + As_2S_3 \rightarrow 3GaS + 5As$  ( $\Delta G^\circ = -255.6 kJ/mol$ ) 反应,这与 Medvedev<sup>[15]</sup>通过热力学计算和相图分析的结果一致. 这个结果还可从钝化表面退火处理的 Ga3d 谱进一步得到证实.

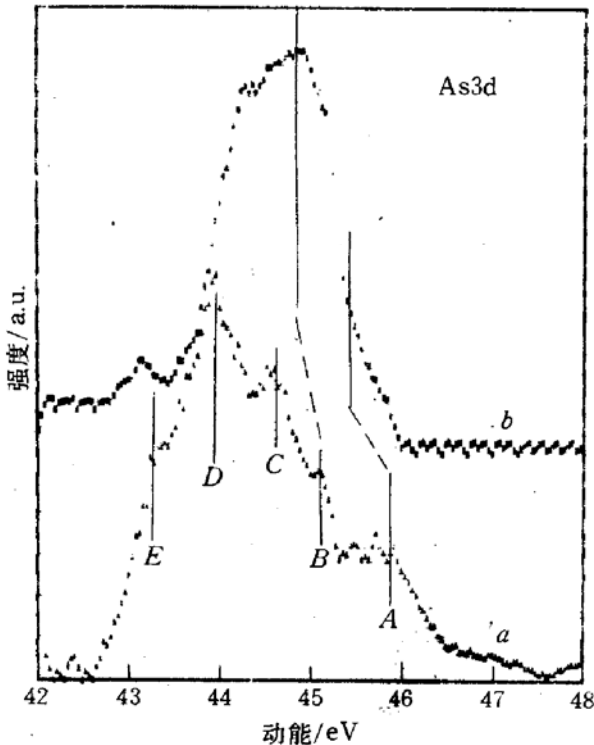


图 1 GaAs 表面的 As3d 谱 ( $h\nu=86eV$ )

a)  $CH_3CSNH_2$  处理; b) 钝化后退火的表面.

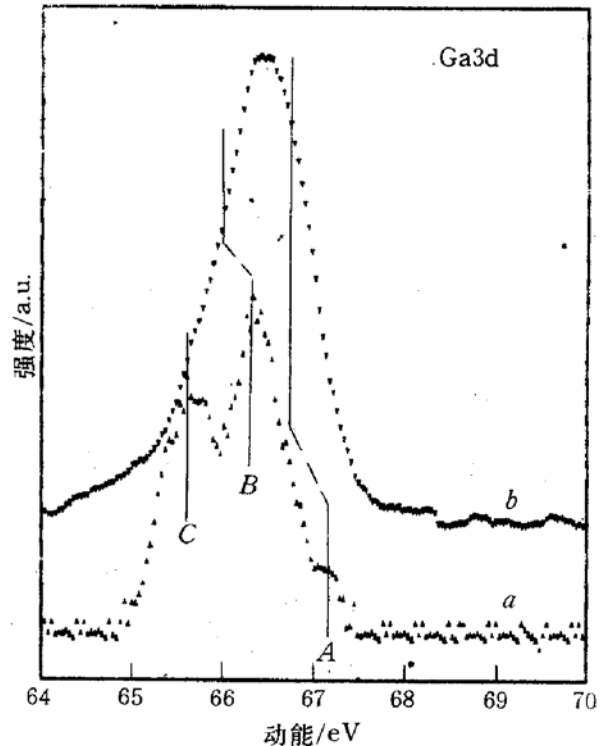


图 2 GaAs 表面的 Ga3d 谱 ( $h\nu=86eV$ )

a)  $CH_3CSNH_2$  处理; b) 钝化后退火的表面.

图 2 是  $CH_3CSNH_2/NH_4OH$  溶液处理的样品表面的 Ga3d 谱, 曲线 a 表明, 衬底 GaAs 有一个弱信号(峰 A), 动能为 67.2eV, 对应结合能为 19.0eV<sup>[5,9,10]</sup>, 在此峰低动能端有两个分立的峰(B 和 C), 分别代表两种 Ga 的硫化物<sup>[8]</sup>, 其中化学位移为 0.6eV 的峰 B 代表富砷的类 GaS 或  $Ga_2S$  相, 化学位移为 1.7eV 的峰 C 代表富硫的类  $Ga_2S_3$  相. 用  $[NH_4]_2S_x$  处理的 GaAs 表面, Spindt 等<sup>[11]</sup>拟合 GaS 键的化学位移仅为 0.55eV, 也有作者<sup>[5,10]</sup>认为硫化物钝化的 GaAs 表面, 根本不形成 Ga 硫化物. 我们用新方法钝化的 GaAs 样品, 形成两种形式 Ga 硫化物. 曲线 b 是钝化表面退火处理的 Ga3d, 与未退火的样品比较, 低价的富 Ga 的类 GaS 或  $Ga_2S$  成分(峰 B)明显增加, 富硫的  $GaS_x$  成分(峰 C)和体 GaAs 成分(峰 A)的 Ga 成分相对减少. 这个结果进一步说明上面所分析的反应的存在.

为了证实钝化表面硫是否与 GaAs 成键及钝化后退火的表面硫是否仍然存在于 GaAs 表面, 我们选择了 S2p 有较大的光电离截面的 194eV 的光子能量激发, 可以避开  $Ga_3s$  的干扰<sup>[16]</sup>, 测得样品退火后的 S2p 谱如图 3 所示, 一个很强的 S2p 信号骑在二次电子的背景上, 并且硫的结合能为 161.9eV, 此结合能对应金属硫化物形式<sup>[9]</sup>, 如上面的分析, 退火处理其他形式硫化物成分减少或消失, 主要存在富 Ga 的 GaS 或  $Ga_2S$  成分.

总之, 经过  $CH_3CSNH_2/NH_4OH$  溶液处理 GaAs(100)表面, 形成  $Ga_xS_y$  和  $As_xS_y$  成分, 且在钝化表面不留下任何 Ga 和 As 氧化物, 取得了明显的钝化效果, 特别是钝化表面退火

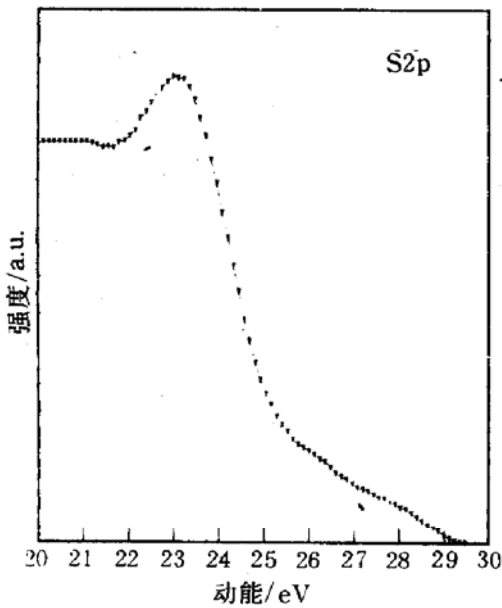


图3 钝化后退火的GaAs表面的S2p谱( $h\nu=194\text{eV}$ )

处理后,硫化物相仍然存在,但 $\text{As}_2\text{S}_3$ 化合物不稳定,进一步反应生成GaS成分;与以前所用的无机硫化物钝化方法比较,新的钝化处理方法,利用 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 在 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液中缓慢水解形成 $\text{S}^{2-}$ ,与GaAs表面相互作用,除了形成了As的硫化物,还明显地观测到Ga硫化物的存在.如前所述,GaS成分的热稳定性优于 $\text{As}_2\text{S}_3$ 化合物,将有利于提高器件的稳定性和寿命;并且新的钝化处理方法,造成的空气污染少,毒害小,与干法钝化技术<sup>[17,18]</sup>比较,设备简单和操作方便等,因此对GaAs表面的钝化, $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液是一种比以前所用的无机硫化物溶液更好的钝化剂.

### 3.2 Mg/S/GaAs 界面

金属Mg淀积在钝化的GaAs表面,引起能带弯曲和界面反应.金属Mg淀积在钝化后的样品的As3d谱,如图4所示.曲线a是覆盖度 $\theta=1\text{\AA}$ 的Mg淀积在钝化表面的情形,以体态As3d峰位作参考,其峰位向高动能端位移 $0.5\text{eV}$ ,与初始钝化表面一致,这说明硫钝化退火后GaAs表面态密度的降低,可能的原因是S替代氧后形成有序的S与GaAs表面,才能解除费米能级钉扎,另一方面金属Mg淀积引起费米能级又向价带顶回移;随着Mg覆盖量的逐渐增加,即 $\theta>1\text{\AA}$ 的金属Mg淀积,整个As3d峰位不再移动且它的基本成分也不再发生变化,并且As3d谱的信号随Mg覆盖量渐增逐渐变弱,说明 $\theta\leq 1\text{\AA}$ 的Mg淀积使得 $E_f$ 向VBM移回了 $0.5\text{eV}$ ,然后就钉扎不变.

Mg淀积在硫化GaAs表面的Ga3d谱,如图5所示.当 $\theta=1\text{\AA}$ 的Mg覆盖时,以体态Ga3d峰位作参考Ga3d峰向高动能端位移 $0.5\text{eV}$ ,与初始Mg淀积As3d峰位移值一致,这是金属Mg淀积引起能带弯曲的刚性位移,另外,淀积金属Mg置换钝化样品表面的GaS成为金属Ga,引起GaS到金属Ga的化学位移为 $1.9\text{eV}$ .随着Mg覆盖量的增加,即 $1\text{\AA}\leq\theta\leq 12\text{\AA}$ 之间,Ga3d峰位也不再发生移动,且Ga峰强度也没有大的变化.当 $\theta\geq 12\text{\AA}$ 后,Ga3d峰位向高端位移 $0.2\text{eV}$ ,这可能是过量的金属Mg向由它置换出来的偏析到外表层的金属Ga转移电子变成MgGa合金所致.

我们认为,金属Mg淀积到硫钝化的GaAs表面,首先与表面GaS反应,即 $\text{Mg}+\text{GaS}\rightarrow\text{MgS}+\text{Ga}$ ,这个反应可从Ga和Mg的负电性及与S反应的亲和力得到解释;另外,由于Mg离子半径( $0.78\text{\AA}$ )较Ga原子半径( $1.41\text{\AA}$ )小,Mg离子易向衬底界面扩散,而置换出来的金属Ga保留在外表层.这样,置换出来的金属Ga和淀积的金属Mg共同作用使得As3d信号强烈衰减,而Ga的峰位和强度没有大的变化.

图6是SRPES测量的Mg2p谱,它表明初始淀积Mg主要呈键合态,即MgS形式,伴有极少量金属态Mg.我们发现初始淀积Mg时( $\theta\leq 5\text{\AA}$ ),金属态Mg会随时间逐渐消失,成为成键态的Mg,随着覆盖量的进一步增加,金属Mg的强度逐渐增强,并不在随时间变成化合态,这一方面说明钝化形成的GaS成分是相当薄的,约 $4\sim 5\text{\AA}$ ,另一方面说明金属Mg向基底的扩散较难,因为Mg原子半径( $1.60\text{\AA}$ )较Ga原子半径( $1.41\text{\AA}$ )大.当 $\theta\geq 12\text{\AA}$ 后,化合态Mg,除了MgS成分外,还有MgGa的贡献.此时XPS测量的S2p和Ga3s谱,发现

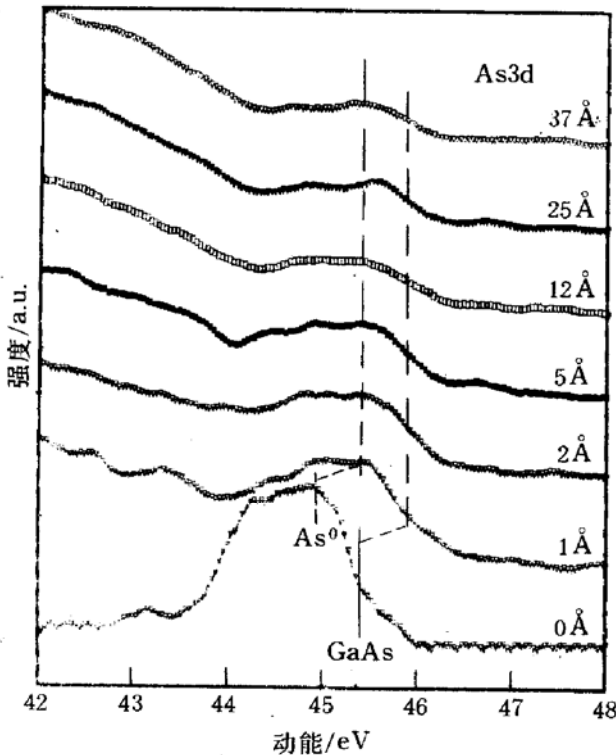


图 4 不同量的 Mg 淀积在钝化 GaAs 表面的 As3d 的 SRPES 谱  
( $h\nu=86\text{eV}$ )

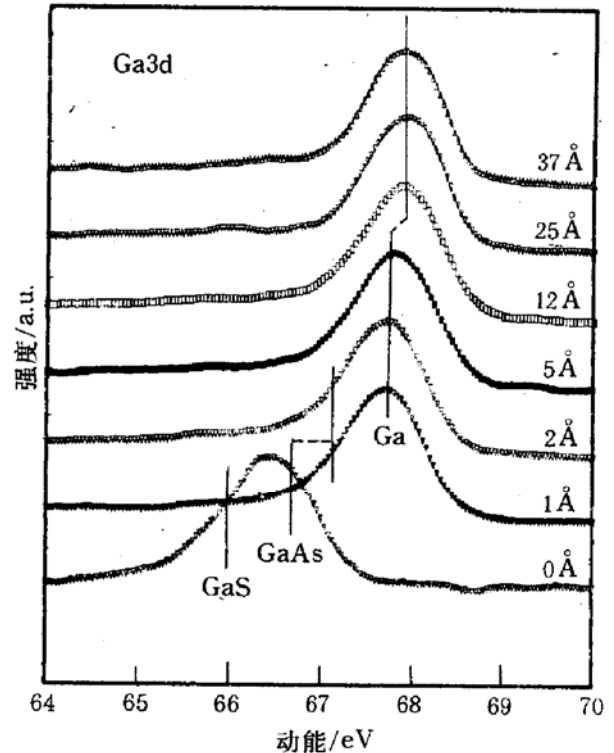


图 5 不同量的 Mg 淀积在钝化 GaAs 表面的 Ga3d 的 SRPES 谱  
( $h\nu=86\text{eV}$ )

主要是 Ga3s 信号,几乎检测不到 S2p 信号,说明 S 仍然保持在 GaAs 的界面区.从热力学观点看,对 Mg/S/GaAs 系统来说,Mg-S 键可能比 Ga-S 键稳定,尽管 Mg 淀积发生金属 Mg 置换 Ga-S 的反应,但 S 原子一直保留在金属/MgAs 界面.在金属 Mg 的淀积过程中,XPS 和 SRPES 检测均未发现任何形式的氧出现,甚至在金属淀积后也无氧出现在样品表面.

对金属与清洁 GaAs 表面接触的界面反应和肖特基势垒形成,SRPES 研究已经有不少的报道<sup>[6,7]</sup>.一般认为,淀积金属主要与 GaAs 的 Ga 在界面反应,形成合金,而肖特基势垒形成与掺杂浓度,金属功函数和淀积金属量等有关. Sughara 等<sup>[8]</sup>淀积 Al,In 和 Au 和  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  钝化的 GaAs 表面,发现金属 Al(In)与 GaS 发生置换反应,并且夹层 S 原子对金属淀积的肖特基势垒形成起关键作用;这与我们研究金属 Mg 淀积到  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  钝化的 GaAs 表面情形基本相似.尽管 Al(4.25)与 Mg(3.64)功函数相差较大,但 Al 和 Mg 由于化学性质的相似性,它们分别淀积到硫化 GaAs 表面的界面反应和肖特基势垒形成也具有相似性.因此,钝化除氧后夹层 S 原子的存在,对金属淀积界面反应和肖特基势垒

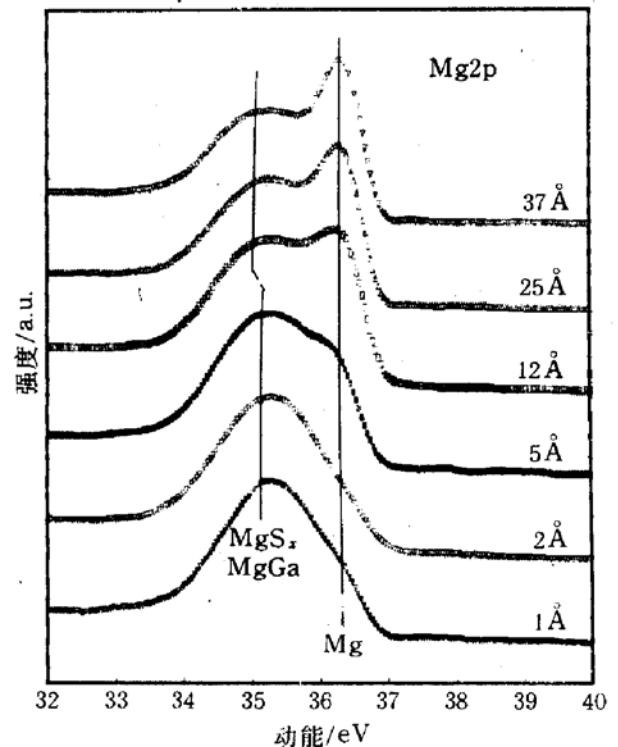


图 6 不同量的 Mg 淀积在钝化 GaAs 表面的 Mg2p 的 SRPES 谱  
( $h\nu=86\text{eV}$ )

形成起决定作用. 按照 Spicer 等<sup>[1,11]</sup>的模型, 费米能级钉扎和势垒高度形成是由于半导体内紧靠表面以下几个原子层中的缺陷引起的非本征表面态引起. 对 Mg/S/GaAs 系统来说, 过量的元素 As 是缺陷的主要来源. 它可能来自两方面: (1) 钝化表面退火,  $As_xS_y$  不稳定与 GaAs 衬底反应形成了过量的元素 As, (2) Mg 和钝化的样品表面的 GaS 作用造成 Ga 原子 GaAs 扩散到表面 Mg 层, 留下过量的元素 As 在 GaAs 界面区. 对金属/S/GaAs 系统的费米能级钉扎和肖特基势垒形成机制及与金属功函数和金属覆盖度的关系, 还有待进一步从理论和实验两方面进一步深入研究.

## 4 结 论

1. 我们建立了一种钝化 GaAs(100)表面新方法,  $CH_3CSNH_2$  溶液处理. 该方法能有效地消除表面氧化层, 形成了 Ga 和 As 的硫化物钝化层;
2. 钝化表面退火处理,  $As_xS_y$  不稳定, 进一步反应形成 GaS 成分;
3. Mg 淀积在钝化的 GaAs 表面, Mg 置换 GaS 的 Ga, 使金属 Ga 在表面偏析, 而 S 仍保持在界面, 同时引起费米能级钉扎, 并向 VBM 移动 0.5eV.
4. 高覆盖度下, 过量的金属 Mg 与其置换的金属 Ga 进一步反应形成 MgGa 合金.

## 参 考 文 献

- [1] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1979, **16**(5):1422.
- [2] B. A. Kuruvilla, S. V. Ghaisas; A. Date *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **73**(9):4384.
- [3] H. H. Lee, R. J. Racicot and S. H. Lee, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**:724.
- [4] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(25):3425.
- [5] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**:33.
- [6] C. J. Spindt, M. Yamada, P. L. Meissner *et al.*, Phys. Rev. B., 1992, **45**:11108.
- [7] D. Mao, M. Santos, M. Shayagan *et al.*, Phys. Rev. B., 1992, **45**:1273.
- [8] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1993, **A11**(1):52.
- [9] J. Chastain edited by Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Minnesota: Perkin Elmer Corporation, 1992.
- [10] C. J. Sandroff, M. S. Hedge and C. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol. 1989, **B7**(4):841.
- [11] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**(9):861.
- [12] Z. H. Lu, M. J. Graham, X. H. Feng *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(23):2932.
- [13] 钟战天, 罗文哲, 牟善明, 等, 物理学报, 1992, **41**(4):683.
- [14] E. D. Lu, P. S. Xu S. H. Xu *et al.*, Proc. of International Symposium on Synchrotron Radiation Applications, Hefei, Oct. 1994.
- [15] Yu. V. Medvedev, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(25): 3458.
- [16] J. J. Yeh and I. Lindou, Atomic Data and Nuclear Data Table, 1985, **32**,1.
- [17] Carol. I. H. Ashby, K. R. Zuvadil *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(18):2388.
- [18] E. S. Aydil, K. P. Giapis, R. A. Gottscho *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1993, **B11**(2):195.

## SRPES Studies of $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ Passivated GaAs(100) Surface and Mg/S/ GaAs Interface

Lu Erdong, Xu Pengshou, Xu Shihong, Yu Xiaojing, Pan Haibin and Zhang Xinyi

(National Synchrotron Radiation Lab., University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

Zhao Tianpeng and Zhao Texiu

(Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

Received 8 March 1995, revised manuscript received 10 July 1995

**Abstract** A new sulfur passivating method for GaAs,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  treatment, has been developed. We have investigated the chemical bonds and electronic states of the GaAs surface by Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy (SRPES). The results show that the sulfides of Ga and As are formed on GaAs surface, and this treatment has an apparently passivating role. For the annealed S/GaAs system, the As sulfides are decomposed or further react with bulk GaAs into elemental As and GaS at RT. Mg deposition on passivation surface after annealing is also investigated. It is found that Ga atoms can be displaced from Ga-S bonds by Mg atoms, and diffuse into Mg overlayer, but sulfur atoms remain at interface. Band bending effect during Mg deposition, that is, the  $E_f$  movement is measured to be 0.5eV toward valence band maximum.

**PACC:** 8160C, 7960, 8265, 6855