

用 Franz-Keldysh 效应研究 GaAs 表面硫化学钝化*

廖友贵 金 鹏 李乙钢 张存洲 潘士宏

(南开大学物理系 天津 300071)

梁基本

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 硫钝化是一种比较有效的钝化 GaAs 表面的方法。本文使用 Na_2S 、 S_2Cl_2 和 CH_3CSNH_2 三种化学试剂对表面-本征层-重掺杂层(s-i-n^+)结构的 GaAs 样品进行了钝化, 利用光调制反射谱观察到许多个 Franz-Keldysh 振荡, 测量出本征层的电场强度, 研究了 GaAs 表面硫钝化前后费米能级的变化, 并且比较了各种钝化方法的钝化效果。

PACC: 8160C, 7865, 7320

1 引言

近年来利用分子束外延(MBE)生长的表面-本征- n^+ (或 p^+)结构 SN^+ (或 SP^+), 同时利用光调制反射谱(PR)的 Franz-Keldysh 效应(FKE), 可以精确地确定半导体表面层中的电场强度, 为研究各种表面和界面问题提供了一种比较简便的方法^[1]。GaAs 表面的硫钝化处理能够有效地减小表面态密度和表面复合速率, 改善器件的特性, 是一个受到广泛关注的研究课题。Hildebrandt 等曾用 FKE 方法研究过掺杂 GaAs 的硫钝化, 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液作钝化剂, 发现费米能级的钉扎位置向价带顶位移 0.38eV, 表面态的分布作了相应的移动^[2]。Glenbocki 等首先用 FKE 研究了 SN^+ GaAs 结构钝化表面^[3]。他们采用一种 P_2S_5 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的水溶液作钝化剂, 钝化过程比较复杂。他们发现经钝化处理的 SN^+ GaAs 的 PR 信号增强 50%, 表面层电场强度提高约 10%。总的来说, 用 FKE 来研究 GaAs 表面硫钝化的工作很少, 值得进一步深入研究。本文将报道用 PR 方法研究 SN^+ GaAs 结构硫钝化的结果, 包括最早使用的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ^[4]和最近报道的 S_2Cl_2 ^[5]和 CH_3CSNH_2 ^[6]的硫钝化处理的结果。FKE 方法为改进硫钝化工艺和探讨硫钝化的机制提供了新的途径。

* 国家自然科学基金资助项目

廖友贵 男, 1967 年出生, 南开大学物理系硕士研究生

1998-07-21 收到, 1998-11-29 定稿

2 实验原理和方法

FKE 亦称 Franz-Keldysh 振荡(FKO),是指电调制反射谱(ER)和 PR 中临界点高能端出现的一组变周期衰减振荡 70 年代人们就利用 FKE 研究半导体表面空间电荷区的电场 根据 FKE 理论,FKO 的极值满足方程^[7]

$$\frac{4}{3} \left(\frac{E_n - E_g}{\hbar \theta} \right)^{3/2} + \varphi = n\pi \quad (1)$$

式中 E_n 表示第 n 个极值的能量(包括极大值和极小值); E_g 是临界点的位置,即能隙,参数 $\hbar \theta$ 定义为

$$(\hbar \theta)^3 = e^2 F^2 \hbar^2 / 2\mu \quad (2)$$

式中 \hbar 为普朗克常数; e 为电子电荷; μ 为电子-空穴折合质量; F 为电场强度 (1) 式表示 $(E_n - E_g)^{3/2} \sim n$ 的一条直线, φ 是一个相因子. 用(1)式拟合实验数据可以求出电场强度 F .

应当指出,均匀掺杂半导体的表面空间电荷区的电势分布是抛物线的,电场分布是线性的 但(1)式只是适用于均匀电场的情况 对于掺杂半导体由于非均匀空间电荷电场一般只能看到很少几个振荡,由(1)式根据实验结果得出的电场强度比较接近表面电场强度

1989 年 Van Hoof 等^[8]提出一种具有均匀空间电荷场的 SN^+ 结构,即在 n^+ (或 p^+) GaAs 衬底上用 MBE 生长一层本征层 其能带结构如图 1(a) 所示 厚度为 d 的本征层中的电场是由处于表面态中的负电荷和 n^+ 层表面的正电荷形成的均匀场 图中 CBM 是导带边, V_F 表示表面费米能级 E_F 的钉扎点到导带边的距离

$$V_F = Fd + \frac{k_B T}{e} + SCC \quad (3)$$

式中 $k_B T/e$ 是温度的影响; k_B 是玻尔兹曼常数; T 是绝对温度; e 是电子电荷; SCC 为 n^+ 层表面空间电荷区引入的修正 这两项一般都很小 在这种结构中可以观察到许多个 FKO,并由此确定 V_F . 这样确定的 V_F 与其它方法确定的 V_F 十分接近 ($V_F = 0.72\text{eV}$)^[9],说明这种方法是可靠的 但运用此方法时,要尽可能减小调制光和探测光的光强,以减小光生伏特效应

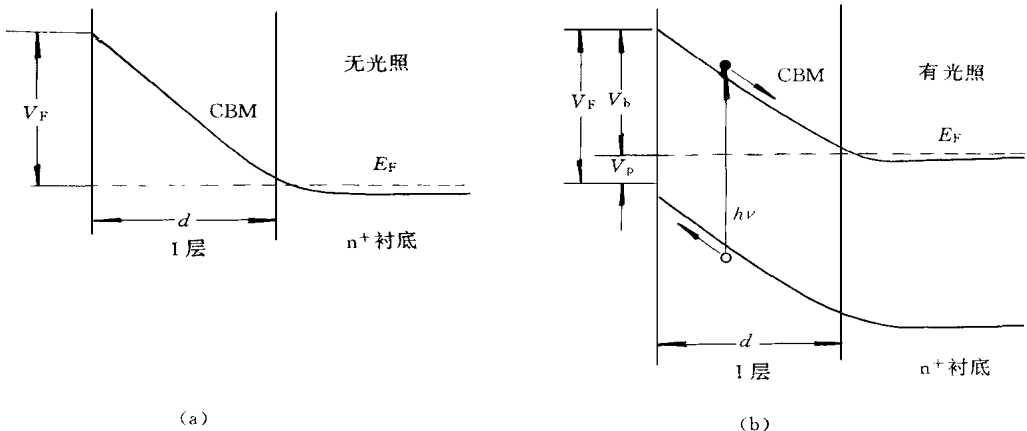


图 1 SN^+ 结构能带图

的影响 在 PR 谱实验中样品本身类似一个光电二极管, 由光生伏特效应产生光电压 V_p , 示于图 1(b). 这时(3)式改为

$$V_b = V_F - V_p = Fd + \frac{k_B T}{e} + SCC \quad (4)$$

测量电场 F , 由(4)式得出的是 V_b , 要求得 V_F 须作光伏效应修正^[1].

3 表面化学处理及硫钝化

实验中使用的 SN^+ GaAs 样品是中国科学院半导体研究所用 MBE 生长的 先在 n^+ GaAs 衬底上生长厚 $0.5\mu\text{m}$ 掺杂浓度为 $n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs 缓冲层, 然后生长 300nm 本征 GaAs 层

在化学处理前所有样品都经过丙酮、酒精和去离子水预清洗 然后用 NH_4OH (25%) H_2O_2 (30%) $\text{H}_2\text{O} = 2:1:200$ 的腐蚀液除去氧化层 腐蚀时间约为 10s

样品分别用三种不同溶液进行硫钝化处理:

- (1) 在 50 Na_2S 饱和水溶液中钝化 20min;
 - (2) 在 S_2Cl_2 $\text{CCl}_4 = 1:4$ 的溶液中钝化 5s;
 - (3) 在 80 CH_3CSNH_2 的饱和水溶液中钝化 25min;
- 钝化后的样品都及时清洗干净

4 结果和讨论

4.1 GaAs 自然氧化表面的 FKO 研究

为了确认 GaAs 自然氧化表面费米能级的钉扎状态, 我们用腐蚀液 NH_4OH (25%) H_2O_2 (30%) $\text{H}_2\text{O} = 2:1:200$ 把 SN^+ GaAs 样品的本征层减薄, 用 FKO 测定不同厚度本征层样品的电场强度 如果费米能级是钉扎的, 即 V_F 保持不变, 并且光照条件保持不变, 即 V_p 亦不变, 忽略 SCC, (4) 式可以改写成

$$F = \frac{V_b - \frac{k_B T}{e}}{d_0 - vt} \quad (5)$$

式中 $d_0 = 300\text{nm}$ 是未经腐蚀的本征层厚度; v 是腐蚀速率; t 是腐蚀时间 我们做了五块腐蚀时间分别为 30, 60, 90, 120, 150s 的试样, 用(1)式求出电场强度, 并用(5)式拟合出腐蚀速率 $v = 1.65\text{nm/s}$ 和 $V_b = 0.63 \pm 0.01\text{eV}$. 图 2(a) 是这组样品的 PR 谱, 显示出十分清晰的 FKO. 图 2(b) 是用(1)式求得的 F 值与 $1/d$ 的关系, 与直线符合得很好 与文献中 $V_F = 0.72\text{eV}$ 比较, 光生伏特的大小为 $V_p = V_F - V_b = 0.09\text{eV}$.

根据实验结果, 可以粗略估计费米能级钉扎点附近的表面态的态密度 表面电荷密度 σ_s 与电场 F 的关系为 $\sigma_s = \epsilon_0 \epsilon F$, ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon = 13.1$ 为 GaAs 介电常数 本征层厚度变化时表面电荷与电场相应发生变化 $\Delta\sigma_s = \epsilon_0 \epsilon \Delta F$. 表面态密度 N_s 定义为单位面积每电子伏的能态数 表面费米能级钉扎点移动 ΔV_b 将使表面电荷密度改变 $\Delta\sigma_s = e N_s \Delta V_b$, 由此得到 $N_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon \Delta F}{e \Delta V_b}$. 实际上当 F 变化约 $1 \times 10^5 \text{V/cm}$ 时, V_b 的变化在实验误差范围内, 即 $|\Delta V_b| < 0.02\text{eV}$. 由此估计 $N_s > 3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$.

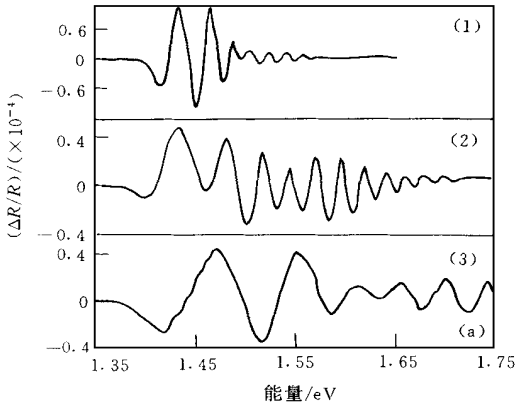


图 2(a) 自然氧化表面的 PR 谱
(1) $d = 300\text{nm}$, (2) $d = 152\text{nm}$, (3) $d = 53\text{nm}$.

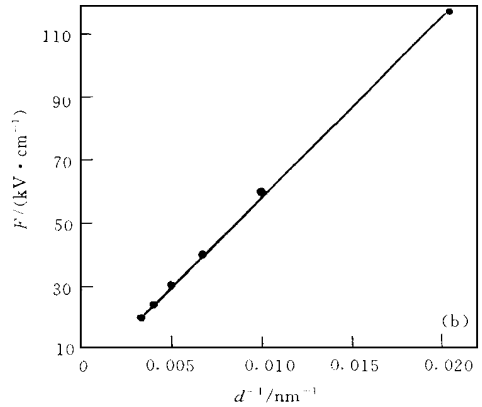


图 2(b) 自然氧化表面本征层中电场强度与厚度倒数 $1/d$ 的线性关系

4.2 硫钝化表面的 FKO 研究

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 S_2Cl_2 和 CH_3CSNH_2 三种钝化 S N^+ 样品在 PR 谱测量中都有一个共同的特征,即本征层中电场都有不同程度的增强 图 3(a)是 $d = 300\text{nm}$ 的样品经 CH_3CSNH_2 钝化前后 PR 谱的比较 谱线(1)是自然氧化表面的,谱线(2)是钝化后的,其振荡周期较前者为大 图 3(b)是相应的 $(E_n - E_g)^{3/2} \sim n$ 的图解,分别是两条很好的直线 由直线的斜率可以求出本征层中的电场强度,并从(4)式求出钝化前后 V_b 的变化 ΔV_b 对于 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 钝化 $\Delta V_b = 0.074\text{eV}$;对于 S_2Cl_2 钝化 $\Delta V_b = 0.14\text{eV}$;对于 CH_3CSNH_2 钝化 $\Delta V_b = 0.14\text{eV}$. 由此可以得出结论,硫钝化使表面费米能级钉扎点向价带顶移动约 0.14eV . 对用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 钝化时 ΔV_b 较小的情况,可以认为是钝化不完全 对于 CH_3CSNH_2 钝化,我们用了三块 I 层厚度分别为 300 、 150 和 65nm 的样品,其结果都是相同的 因此我们认为硫钝化表面仍有很高的表面态密度,只是其分布不同于自然氧化表面,使钉扎点向价带顶移动

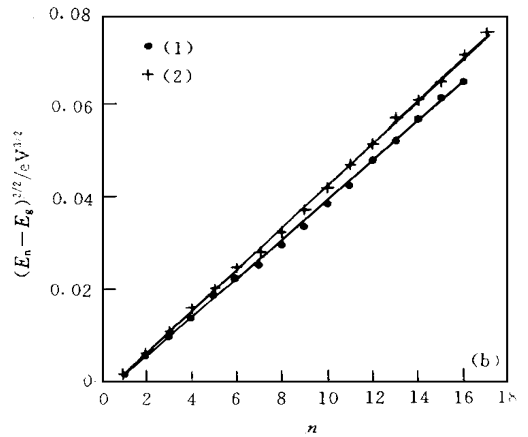
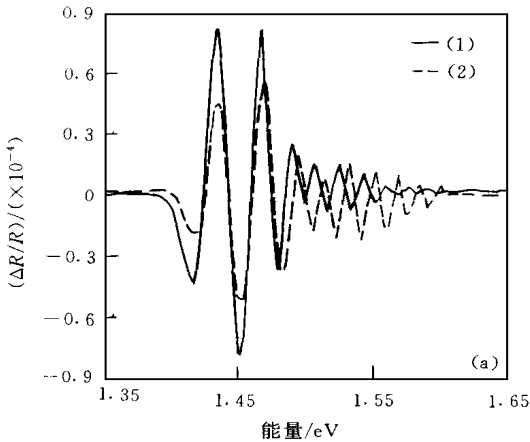


图 3 (a)厚度 $d = 300\text{nm}$ 的样品经 CH_3CSNH_2 钝化前后 PR 谱的比较, (b)相应的 $(E_n - E_g)^{3/2} \sim n$ 图
(1)自然氧化表面, (2)钝化后

硫钝化表面 PR 谱的另一个特点是钝化效果随时间有一个衰减过程 经足够长的时间后钝化效果完全消失, PR 谱恢复到自然氧化表面的情形 图 4(a)和(b)分别表示经 S_2Cl_2 和 CH_3CSNH_2 钝化后本征层中电场强度随时间的变化 S_2Cl_2 钝化的样品经 60~70h 后钝化效果就消失了. 对于 CH_3CSNH_2 钝化的样品, 钝化效果可以保持 15d 以上 $N_{a_2}S \cdot 9H_2O$ 钝化的样品其钝化效果只能保持 10 多个小时

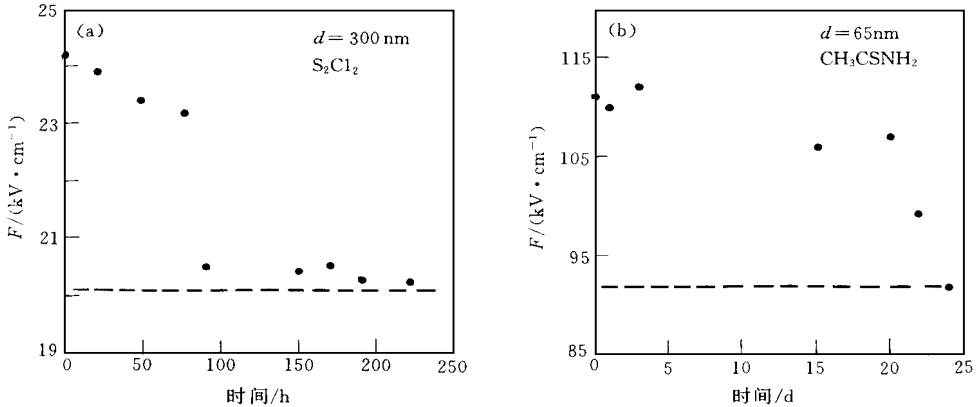


图 4 钝化后本征层中的电场随时间的变化

(a) 厚度 $d = 300 \text{ nm}$ S_2Cl_2 钝化, (b) 厚度 $d = 65 \text{ nm}$ CH_3CSNH_2 钝化, 图中虚线为钝化前本征层中的电场强度

以上结果与 Hildebrandt 等^[2]的结果比较, 他们在掺杂样品上测到因硫钝化使表面费米能级钉扎点向价带顶移动 0.38 eV , 可能是一个过高的数值, 因为用 FKO 测定掺杂样品表面费米能级钉扎点的位置不是一种很精确的方法; 与 Glembocki 等^[3]的数据比较, 他们得到硫钝化表面电场强度有 10% 的增加, 这与我们用 $N_{a_2}S \cdot 9H_2O$ 钝化的情形相当, 大约是我们 S_2Cl_2 和 CH_3CSNH_2 钝化时电场强度增加 (20%) 的一半

GaAs 表面硫钝化的化学反应过程和钝化表面结构目前尚无定论, 并且钝化过程和结果与采用的钝化剂的性质有关 对于钝化表面的结构用光电子谱可以得到较多的信息 对于 S_2Cl_2 钝化的 GaAs 表面, 光电子谱分析表明, 最外层约 0.5 nm 是 As_xS_y 覆盖层, 下面同时存在 $As-S$ 和 $Ga-S$ 键^[10]. 对于 CH_3CSNH_2 钝化的 GaAs 表面, 光电子谱也发现存在不同的 As_xS_y 相, 同时也存在不同的 Ga_xS_y 相^[6]. 对于这两种钝化的表面, 退火可以使 As_xS_y 分解, 并进一步生成 Ga_xS_y . 利用 SN^+ 结构和 FKO 观察到硫钝化使表面电场强度增加和表面费米能级钉扎点的变化, 正是反映了从自然氧化表面到硫钝化表面化学结构的变化 关于为什么这三种钝化效果在空气中保持的时间有很大差别, 尚无确切的实验分析, 只能作初步猜测 我们认为, 用 $N_{a_2}S$ 水溶液钝化是一种不完全的钝化, 表面仍然含有一定的氧 S_2Cl_2 对 GaAs 有较强的腐蚀作用, 能迅速除去表面的氧化层, 并使表面层钝化, 但硫化层并不能防止 GaAs 被进一步侵蚀 有可能选用 CCl_4 适当稀释的 S_2Cl_2 溶液而得到更牢固的钝化表面 CH_3CSNH_2 的钝化速度很慢, 表面钝化层形成后基本上可以防止 GaAs 进一步被侵蚀

5 结论

综上所述, 我们用 SN^+ GaAs 结构和 FKE 研究了 $N_{a_2}S$ 、 S_2Cl_2 和 CH_3CSNH_2 三种试剂

对 GaAs 表面的硫钝化 结果表明硫钝化使表面电场增强约 20%, 使表面费米能级向价带顶位移约 0.14eV. 没有证据表明费米能级钉扎点附近的表面态密度因硫钝化而明显减小 与 S₂C₂ 和 CH₃CSNH₂ 比较, N₂S 的钝化是不完全的, 效果较差 钝化效果保持的时间, CH₃CSNH₂ 为 15d 以上, S₂C₂ 约为 60~ 70h, N₂S 只有 10 多个小时

参 考 文 献

- [1] H. Shen and M. Dutta, J. Appl Phys , 1995, **78**: 2151.
- [2] S. Hildebrandt, J. Schreiber, W. Kircher *et al* , Appl Surf Sci , 1993, **63**: 153
- [3] O. J. Glembocki, J. A. Dagata, E. S. Snow *et al* , Appl Surf Sci , 1993, **63**: 143
- [4] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff *et al* , Appl Phys Lett , 1987, **51**: 33
- [5] 李喆深, 蔡卫中, 苏润洲, 等, 半导体学报, 1994, **15**(7): 505
- [6] 陆尔东, 徐彭寿, 徐世红, 等, 半导体学报, 1996, **17**(7): 545
- [7] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys Rev , 1973, **B7**: 4605.
- [8] C. Van Hoof, K. Deneffe, J. Deboeck *et al* , Appl Phys Lett , 1989, **54**: 608
- [9] H. Shen, M. Dutta, L. Fotiadis *et al* , Appl Phys Lett , 1990, **57**: 2118
- [10] 胡海天, 丁训民, 袁泽亮, 等, 半导体学报, 1998, **19**(4): 316

Sulfur Passivation Study of GaAs Surfaces by Franz-Keldysh Effect

Liao Yougui, Jin Peng, Li Yigang, Zhang Cunzhou, Pan Shihong

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Liang Jiben

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Science, Beijing 100083)

Received 21 July 1998, revised manuscript received 29 November 1998

Abstract The sulfur Passivation is an effective method of passivating GaAs surface. In this paper, three kinds of sulfur passivation involving N₂S, S₂C₂ and CH₃CSNH₂ have been used to passivate surface-intrinsic-n⁺ (SIN⁺) GaAs. Many FKO's are observed in the photoreflectance of modulation spectroscopy, and the intensity of the electric field in the intrinsic layer is determined by the FKO's rather exactly. We have studied the shifts of the surface Fermi level after sulfur passivation, and compared the effectiveness of three sulfur passivation methods.

PACC: 8160C, 7865, 7320