

# $\beta$ -GaS 钝化的 GaAs 表面的光电子能谱

董 阳 王康林 丁训民 来 冰 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)

**摘要:** 在 GaAs 表面淀积  $\beta$ -GaS 是一种可行的 GaAs 表面钝化方法. 用光电子能谱研究了超薄 GaS 淀积后的 GaAs 表面, 分析了表面成分. 并发现 GaS 的淀积能使 GaAs 原有的表面能带弯曲减小 0.4eV, 这意味着表面费米能级钉扎在一定程度上得到消除. 给出了一个半定量的理论模型, 来解释 GaS 淀积引起的能带弯曲减小与以前湿法钝化引起的能带弯曲增大之间的不同.

**关键词:** GaAs 表面; 光电子能谱;  $\beta$ -GaS 钝化

**PACC:** 7960; 8160C; 7320

**中图分类号:** O472<sup>\*</sup>.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)11-1080-06

## Photoelectron Spectra on $\beta$ -GaS Passivated GaAs(100) Surfaces

DONG Yang, WANG Kang-lin, DING Xun-min, LAI Bing,  
CAO Xian-an and HOU Xiao-yuan

(National Key Laboratory for Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 8 August 1999, revised manuscript received 28 October 1999

**Abstract:** Deposition of  $\beta$ -GaS on GaAs(100) wafers has been previously found to be effective on the passivation of the GaAs surfaces. Photoelectron spectroscopy is used to investigate the chemical environment of the GaAs surfaces passivated by GaS. Upon the deposition of GaS, the band bending of the GaAs surface is found to be reduced by 0.4eV. It means that Fermi level pinning of the GaAs surface can be eliminated to a certain extent. A quasi-quantitative theoretical model is proposed to explain the difference between the reduction in band bending after the deposition of GaS on GaAs and the increase of band bending caused by wet chemical treatment.

**Key words:** GaAs surface; XPS;  $\beta$ -GaS passivation

**PACC:** 7960; 8160C; 7320

**Article ID:** 0253-4177(2000)11-1080-06

董 阳 男, 1976 年出生, 硕士生, 从事凝聚态表面物理研究.  
1999-08-08 收到, 1999-10-28 定稿

## 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, 在制作高速器件等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. 近年来发展了很多钝化技术, 很大程度上改善了这方面状况. 一些重要的器件参数, 如小电流信号放大倍数<sup>[1]</sup>, 获得了数十倍的提高. 我们实验室发展的气相淀积生长  $\beta$ -GaS 的方法<sup>[2]</sup>与传统湿法处理相比, 最大优点在于其钝化效果的长期稳定性以及与现在 GaAs 平面工艺的兼容性.

GaAs 表面钝化的目标是达到电学钝化和化学钝化. 化学钝化是指钝化效果具有长期稳定性. 气相淀积生长  $\beta$ -GaS 的方法可以满足化学钝化要求. 电学钝化就是要消除 GaAs 与钝化膜界面处的费米能级钉扎, 最好能达到平带情况, 同时减小其界面处的表面复合速率. 对实际器件而言, GaAs 界面性能是至关重要的, 主要体现为引起表面费米能级钉扎的高密度界面态会导致大的表面漏电流和载流子噪声, 这对器件是很不利的<sup>[3]</sup>. 总而言之, 消除界面费米能级钉扎、消除界面能带弯曲、改进界面性能是 GaAs 钝化的核心问题. 如果能消除表面能带弯曲, 则表明消除了不希望存在的界面态.

自在 GaAs 上应用了硫钝化技术以后, 已经普遍观察到了 GaAs 表面复合速率的大幅度降低<sup>[4-10]</sup>. 但是除了溶液处理再加长时间超高真空(UHV)退火观察到表面能带弯曲减小外<sup>[11]</sup>, 一般湿法处理(如  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  等)后, 表面能带弯曲程度反而更严重了<sup>[12-14]</sup>. 这可能是由于在禁带中引入了新的一些缺陷态<sup>[15]</sup>, 从而导致表面能带弯曲更严重. 那么, 我们的气相淀积 GaS 的方法能否消除禁带中存在的缺陷能级, 从而减小能带弯曲和表面复合速率呢?

为此, 本文采用了 X 射线光电子能谱(XPS)对用气相淀积 GaS 钝化方法生长出来的 GaS/GaAs 界面的化学环境和能带弯曲作了分析. 在我们的实验中, 发现淀积 GaS 方法钝化的 GaAs 表面能带弯曲比处理前减小了约 0.4 eV, 意味着由于 GaS 的淀积在一定程度上解除了 GaAs 表面原有的费米能级钉扎. 同时根据 Ga—S 和 As—S 成键态的物理化学图象对 GaS 钝化作用进行分析讨论, 解释了 Ga—S 键有利于钝化, 而 As—S 键不利于钝化的原因.

## 2 实验

实验中使用的衬底是掺杂浓度为  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的 n 型 GaAs. 用  $\text{S}_2\text{Cl}_2 : \text{CCl}_4 = 1 : 2$ <sup>[16]</sup> 的溶液室温处理 10s, 送入本底真空为  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  的生长室中. 经 Ar 离子刻蚀后再在 500°C 下退火 30min, 得到清洁的 GaAs 表面.

超薄 GaS 的生长是在本底真空  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  情况下进行的, 衬底温度为 200°C, 具体过程见文献[2]. 生长速率和厚度由晶体振荡仪控制. 由于晶振片位于束源与衬底之间, 开始生长后需退出晶振片, 因此由晶振得到的厚度比较粗略. 而且生长过程中在衬底上还存在脱附现象. 所以我们最后由 XPS 数据中表面峰与衬底峰强度对比来对晶振做校正和做厚度标定. 生长结束后直接送入与生长室相连的分析室进行 XPS 测量.

XPS 测量在一台 VG 公司的 ADES-400 型电子能谱仪上进行, 系统本底真空约为  $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ . 使用了  $\text{AlK}\alpha$  线(1486.6eV). 扫描步长为 0.05eV. 主要测量了 Ga2p, Ga3d, As2p, As3d 和 S2p 芯态峰.

## 3 结果与讨论

图 1 和图 2 分别表示 Ga2p 和 Ga3d 谱以及由计算机分解谱而得到的衬底峰和化学位移峰. 将 Ga 元素的 Ga2p 和 Ga3d 两个芯态峰都给出, 可以为以后讨论衬底峰的刚性移动提供充分证据. 每张图中最下面的

谱 *a* 为清洁谱, 上面三条谱 *b, c, d* 分别表示了三次不同厚度的生长所得结果. 如果我们假设 GaS 是均匀覆盖于 GaAs 表面, 那么表面分量  $I_s$  与衬底分量  $I_b$  有如下关系:

$$I_s/I_b = [1 - \exp(-d/\lambda\cos\theta)] / [\exp(-d/\lambda\cos\theta)] \quad (1)$$

式中  $d$  是 GaS 层厚度;  $\lambda$  和  $\theta$  分别是平均自由程(对 Ga2p 而言约 1nm)和光电子出射角( $\sim 30^\circ$ ). 由式(1)计算可得到三次生长平均厚度分为 0.15, 0.20 和 0.34nm.

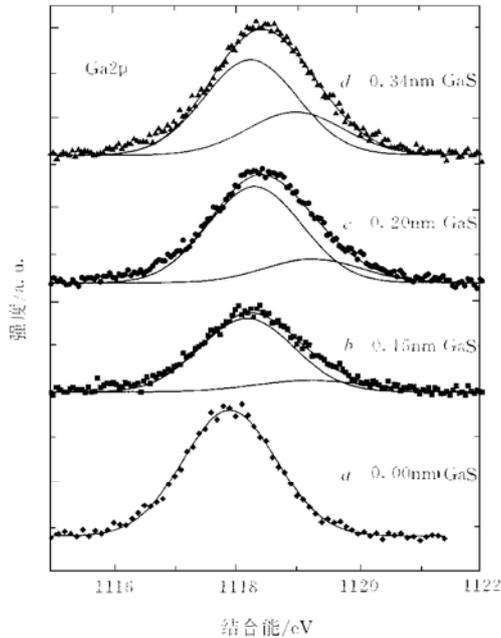


图1 不同厚度 GaS 钝化的 GaAs 表面的 Ga2p XPS 谱  
FIG.1 Ga2p XPS of Passivated GaAs Surface with Different Thickness of GaS

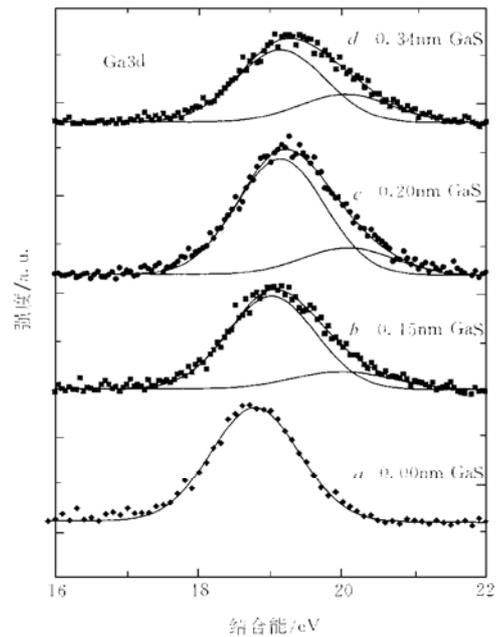


图2 不同厚度 GaS 钝化的 GaAs 表面的 Ga3d XPS 谱  
FIG.2 Ga3d XPS of Passivated GaAs Surface with Different Thickness of GaS

在拟合中, 对应于低结合能(Binding Energy)的衬底峰采用了与清洁谱一样的高斯半宽(对 Ga2p 为 1.80eV, Ga3d 为 1.45eV). 对应于高结合能的表面成分采用了比清洁谱更宽的高斯半宽, 这是合理的<sup>[15]</sup>. 这是由于 GaS 的结构就与 GaAs 不同, GaS 中的 Ga 芯电子的半宽要比 GaAs 中的 Ga 芯电子的能量半宽大<sup>[17]</sup>. 我们测定了厚 GaS 的 Ga2p 与 Ga3d 的 XPS 谱峰的半宽(对 Ga2p 为 1.85eV, Ga3d 为 1.50eV), 用于高结合能峰的拟合.

从图 1 和图 2 中我们可以分析得到以下一些结果. 三次生长 Ga2p 谱的高结合能峰相对于低结合能峰的化学移动分别是: 0.9、0.9 和 0.8eV. 三次生长 Ga3d 谱的高结合能峰相对于低结合能峰的化学移动分别是: 1.0、0.9 和 0.9eV. Ga2p 和 Ga3d 在 GaS 淀积后都出现了两个分量, 而且三次生长得到的化学位移相互之间在实验误差范围内是符合的. 从图 1 和图 2 我们还可以看到: 随厚度从 0.15nm 变化到 0.34nm, Ga2p 和 Ga3d 的低结合能峰对高结合能峰所占的强度成分变大, 亦说明了 Ga2p 和 Ga3d 谱中的低结合能峰为 GaAs 衬底信号. 我们在实验中还测量了淀积 GaS 前后 S2p 所在区域的 XPS 谱, 由于 S2p 与 Ga3s 结合能相近, S2p 的信号不是很容易分辨. 我们将淀积 GaS 前后 S2p 所在区域的 XPS 谱做了一些差谱技术处理. 发现淀积 GaS 后确实出现了 S2p 的信号. 另外, 当淀积了 GaS 后, 对 As3d 芯态峰测量发现, 与清洁表面的 As3d 芯态峰比较没有峰型和半宽的变化, 说明 GaS 与 GaAs 表面的 As 未发生较明显的相互作用. 综上所述, 淀积 GaS 后, 在 GaAs 表面测得了新的 Ga2p 和 Ga3d 分量. Ga2p 和 Ga3d 中的新分量都出现在衬

底峰的高结合能端 0.90eV 附近. 根据文献报道, 0.9eV 的化学位移表明在表面处可能有  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  存在<sup>[17]</sup>.

从图 1 和图 2 中我们还可以看到一个很重要的现象, 就是淀积了 GaS 后, 衬底峰相对于清洁谱存在刚性位移. 我们下面给予详细分析.

首先来看清洁 GaAs 表面附近的能带结构(见图 3). 一般 GaAs 表面费米能级钉扎在禁带中央附近<sup>[18]</sup>. 所有的结合能  $E_R$  都是以费米能级  $E_F$  为参考点的. 费米能级与价带顶  $E_V^{\text{GaAs}}$  的差距为  $\Delta$ .  $\Delta(b)$  和  $\Delta(i)$  标志指的是体内和表面处的量. 对于平带情况,  $\Delta(b) = \Delta(i)$ ,  $\Delta(b)$  由 GaAs 体掺杂特性决定. 由图 3 可知:

$$\Delta(i) = E_{\text{Core}}^{\text{GaAs}}(i) - (E_{\text{Core}}^{\text{GaAs}} - E_V^{\text{GaAs}}) \quad (2)$$

而  $(E_{\text{Core}}^{\text{GaAs}} - E_V^{\text{GaAs}})$  可以从 GaAs 清洁表面的 XPS 中得到, 是一个确定的值<sup>[19]</sup>. 由式(2)我们清楚看到,  $E_{\text{Core}}^{\text{GaAs}}(i)$  的变化与  $\Delta(i)$  的变化相同.

现在很多工作都已发现, 硫处理会使 GaAs 表面能带发生变化. 即  $\Delta(i)$  会变化. 只不过变化方向大都是使能带弯曲更严重<sup>[12-14]</sup>. 我们实验中重点分析了淀积了超薄 GaS 膜之后的 GaAs 表面能带弯曲变化情况. 具体操作方法是先淀积前后 GaAs 衬底 Ga2p, Ga3d, As2p, As3d 结合能的变化. 即是由  $E_{\text{Core}}^{\text{GaAs}}(i)$  的变化来分析  $\Delta(i)$  的变化.

表 1 GaS 淀积后 GaAs 衬底各峰相对于清洁衬底的结合能移动值

Table 1 Shift of Bonding Energy for GaAs Substrate Peaks Relative to Cleaning Substrate			
$\Delta BE/eV$	Ga2p	Ga3d	As3d
(b)	0.29	0.24	0.27
(c)	0.42	0.40	0.42
(d)	0.36	0.35	0.35

As2p 信号, 计算表明我们生长的膜厚度应不超过 1nm. 以上两点可以排除带电效应. 而光生伏特效应对 GaS 钝化前后的 GaAs 表面的作用趋势是一样的, 都是使表面能带弯曲有微弱的减小, 相当于淀积前后的能带弯曲有一个一致的附加值. 我们实验中测量出来的表面能带弯曲的相对变化还是有意义的. 综上所述, 实验中测量到的衬底峰的刚性移动, 体现了 GaAs 表面能带弯曲的变化. 由式(2)可知, 结合能变大意味着  $\Delta(i)$  变大了. 对我们的 n-GaAs 晶片而言, 也就是表面能带弯曲减小了, 表明 GaAs 表面费米钉扎得到了一定的消除.

另外, 虽然三次生长的趋势都是使原来的表面能带弯曲减小, 向平带情况靠近, 但是很薄与较厚膜引起的衬底峰刚性移动大小有所不同. 两次较厚的生长, 衬底峰向高结合能端的刚性位移分别为 0.41 与 0.35eV, 这可以认为在测量误差范围内基本一致. 而当生长的 GaS 膜很薄时, 衬底峰向高结合能端的刚性位移约 0.27eV, 与较厚 GaS 的情况不同. 这种不同表明不同 GaS 厚度引起的界面能带弯曲改变情况有所区别. 可以用表面钝化程度深浅来解释. 当膜很薄时, 表面钝化并不完全. 只能消除一部分界面态. 部分消除了费米能级钉扎, 能带弯曲有一定改善, 界面费米能级位置向导带底移动了 0.27eV, 可以认为是一种部分钝化. 从成键角度来看, 可以认为还有一些悬挂键未被饱和. 当膜达到一定厚度, 表面达到完全钝化, 界面成键很充分, GaS 能起到的消消费米能级钉扎的作用达到了极限, 能带弯曲达到稳定, 界面费米能级位

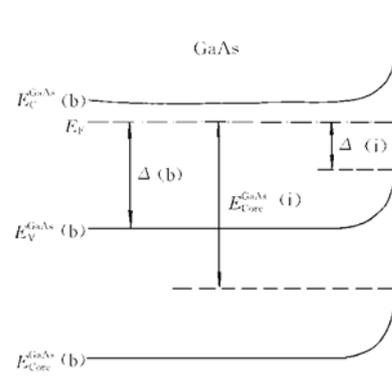


图 3 GaAs 表面附近的能带结构

FIG. 3 Energy Structure near GaAs Surface

表 1 列出了淀积后 GaAs 衬底 Ga2p, Ga3d, As3d 峰相对于经 Ar 刻退火后的清洁 GaAs 衬底各峰的结合能移动值(规定结合能变大为正值). 共列出了三次生长结果. (b), (c), (d) 厚度顺次递增. 在淀积了 GaS 后, 都发现衬底峰位相对清洁表面有一致的向结合能变大方向的刚性移动. 如果能够排除由于表面电荷积累效应和光生伏特效应对带来的影响, 这种刚性移动说明了 GaS 的淀积使 GaAs 表面能带弯曲发生了变化. 实验中采用高掺衬底, 保证了衬底的良好导电. 其次, 在测量中观察到 As3d 信号, 最薄一次(0.15nm)还观察到平均自由程更小的

置向导带底移动了 0.38eV.

未经钝化处理的 GaAs 表面费米能级钉扎在禁带中央附近. 除了硫处理加 UHV 长时间退火外, 大多数工作发现不同硫处理方法一般使 GaAs 表面费米能级向价带顶移动, 能带弯曲加剧. 这与最初硫钝化目标不同, 最初期望能消除表面费米能级钉扎, 同时达到表面平带情况. 我们实验中发现 GaAs 表面淀积 GaS 后, 表面能带弯曲减小了, 即费米能级向导带底方向移动了. 意味着表面原来在禁带中央附近的费米钉扎在一定程度上消除了. 引起这一变化的表象机理解释是 GaS 的淀积改变了 GaAs 表面特性, 由于 GaS 的加入, 改变了界面附近的 Ga、As 配比, 减少了原来存在的一些诸如反位  $A_{Sc}$  等缺陷, 使原先位于禁带中央附近的界面态的密度随之减小<sup>[20]</sup>. 从而表面能带弯曲减小.

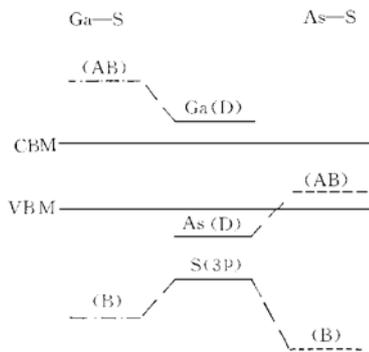


图 4 GaAs 表面吸附 S 原子引入的表面态能级图

FIG. 4 Energy Levels at GaAs Surface Absorbed Atom S

那么, 怎样来解释湿法钝化引起 GaAs 表面能带弯曲加剧, 而我们淀积 GaS 的方法却使表面能带弯曲减小这一不同呢? 我们可以利用紧束缚方法和成键理论<sup>[21, 22]</sup> 给出一个半定量的解释. 使用紧束缚方法以及表面和分子作用模型, 对两种原子成键所形成的成键态, 其能量位置低于两种原子成键前的各自能级, 而反键能级高于两种原子成键前的各自能级, 因而可以用这一简单成键图象分析 GaAs 表面吸附硫原子的情况. 图 4 为 GaAs 表面吸附硫原子所引入的表面态的能级图. (D) 表示悬挂键, (B) 表示成键能级, (AB) 表示反键能级. Ga(D) 的位置只是示意, GaAs 中 Ga 的悬挂键一般位于导带底附近, 对 (110) 真空解理面而言, 是在导带底之上. 由图 4 我们可以看到: Ga 与 S 形成的反键态和成键态都不在禁带中, As 与 S 形成的成键态也不在禁带中. 但是 As 与 S 形成的反键态位于禁带中. 我们知道, 成键态上一般是充满电子, 而反键态一般是未充满电子的空位. 湿法钝化 GaAs 表面必然形成 As—S 键, 它在禁带中引入的反键能级可能就作为一种新的缺陷能级, 而且具有捕获电子的受主态特性. 以前观测到的能带弯曲增大是由于这种新的缺陷能级引入所造成. 确实在 Sik 等人的工作中发现  $(NH_4)_2S_x$  处理后在禁带中引入了新的能级<sup>[15]</sup>. 而我们使用淀积 GaS 的方法来钝化 GaAs 表面, 界面处主要是 Ga—S 键, 硫原子就不会在禁带中引入新的能级. 它的作用就单纯是减小一些  $A_{Sc}$  反位等缺陷, 使缺陷能级密度与半导体中自由载流子密度可以比拟, 或更加小. 这样这些缺陷能级无法再钉扎费米能级, 使得 GaAs 表面费米能级钉扎有一定程度的消除. 很多工作也证明了实际起到钝化作用的是 Ga—S 键, 而非 As—S 键<sup>[23]</sup>. 我们的方法刚好就是主要引入 Ga—S 键, 所以在原理上是很适合于 GaAs 表面钝化的.

GaAs 表面能带弯曲的减小会对 GaAs 的应用带来很多益处. 最直接的益处是, 禁带中缺陷能级密度大幅度减小, 它们能引起的载流子复合几率已经很小. 以前在器件应用中有害的表面高复合速率和大的表面漏电流问题基本解决. 另外一个益处是, 表面费米能级钉扎的解除, 就能够通过在经过 GaS 钝化处理的 GaAs 上淀积合适的金属来调制肖特基势垒的高低, 建立对 GaAs 耗尽区宽度的控制, 这在有费米能级钉扎的 GaAs 上是无法实现的<sup>[24]</sup>. 而且由能带弯曲减小反映出的界面态密度的减小, 还能够极大的减小很多器件中由于复合中心随机的载流子俘获和释放所带来的不良噪声<sup>[3]</sup>. 从 GaS 能够较大幅度减小 GaAs 表面能带弯曲的角度来看, 气相淀积 GaS 薄膜的方法是一种相当好的钝化手段, 在工业应用上很有前途. 但是现在为了得到一个清洁的, 无氧、水汽和其他杂质离子吸附的表面, 钝化前采用  $Ar^+$  刻蚀和退火这一较复杂的表面清洁工艺. 如果不经这样的表面清洁工艺, 在生长 GaS 前 GaAs 表面上会存在一些氧、水汽等成份, 就会使 GaS 对 GaAs 表面特性的改进作用有所减弱. 这一表面清洁工艺会对这一钝化方法在器件工艺中的应用带来一些不便. 我们正在尝试新的简便的表面清洁工艺, 这方面的工作在进行中.

## 4 结论

我们用 XPS 研究了用淀积 GaS 方法钝化处理的 GaAs(100) 表面的化学环境和表面能带弯曲情况. 结

果发现表面出现新的化学价态,可能来自所淀积上的 GaS 组分.更为重要的是:GaS 的淀积使 GaAs 表面能带弯曲减小了约 0.4eV,表面费米能级钉扎得到了一定的消除.从能带弯曲和表面能级钉扎方面证实了淀积 GaS 是一种很有前途,效果明显的 GaAs 表面钝化技术.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] C. J. Sandroff, R. N. Nottenberg, J. C. Bischoff *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**: 33.
- [ 2 ] X. A. Cao, H. T. Hu, X. M. Ding *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., B, 1998, **16**: 2656.
- [ 3 ] F. Capasso and G. F. Williams, J. Electrochem. Soc., 1982, **129**: 821.
- [ 4 ] R. S. Besser and C. R. Helms, J. Appl. Phys., 1989, **65**: 4306.
- [ 5 ] H. Hasegawa, H. Ishi, T. Sawada *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., B, 1988, **6**: 1184.
- [ 6 ] S. Shikata and H. Hayashi, J. Appl. Phys., 1989, **65**: 4306.
- [ 7 ] T. Saitoh, H. Iwadate and H. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**: 3750.
- [ 8 ] J. F. Fan, Y. Kurata and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, **28**: L2125.
- [ 9 ] X. A. Cao, X. Y. Chen, Z. S. Li *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(1): 76—80 (in Chinese).
- [ 10 ] Y. M. Sun, E. D. Lu, F. Q. Xu *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(1): 19—24 (in Chinese).
- [ 11 ] J. Szuber, Research Placement Report, Ecole Centrale de Lyon, 1995.
- [ 12 ] C. J. Spindt, R. S. Besser, R. Cao *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., B, 1989, **7**: 2466.
- [ 13 ] R. S. Besser and C. R. Helms, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 1707.
- [ 14 ] V. L. Berkovits, V. N. Bessolov, N. T. Lvova *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **70**: 3703.
- [ 15 ] H. Sik and Y. Feuprier, J. Electrochem. Soc., 1997, **144**: 2106.
- [ 16 ] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 3425.
- [ 17 ] Z. H. Lu, M. J. Graham, X. H. Feng *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 2932.
- [ 18 ] R. W. Grant, J. R. Waldrop, S. P. Kowalczyk *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1981, **19**: 477.
- [ 19 ] E. A. Krant, R. W. Grant, J. R. Waldrop *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1980, **44**: 1620.
- [ 20 ] C. J. Spindt, W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 16.
- [ 21 ] W. Monch, Europhys. Lett., 1988, **7**: 275.
- [ 22 ] T. Ohno, K. Shiraishi, Phys. Rev., B, 1990, **42**: 1119.
- [ 23 ] D. Paget, A. D. Guser and V. L. Berkovits, Phys. Rev., 1996, **53**: 4615.
- [ 24 ] A. M. Green and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol., A, 1993, **11**: 1061.