

GaAs 表面钝化的新方法: S_2Cl_2 处理*

李喆深 蔡卫中 苏润洲** 侯晓远

董国胜 金晓峰 丁训民 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(复旦大学李政道物理综合实验室 上海 200433)

摘要 本文用光致发光谱 (PL) 结合俄歇电子能谱 (AES) 和 X 射线光电子能谱 (XPS), 首次研究了 S_2Cl_2 钝化的 GaAs(100) 表面. 结果表明, PL 强度较钝化前样品提高了将近两个数量级. 钝化后的表面 AES 谱显示含有 S, Ga, As, C 和少量 Cl 原子而不含 O 原子. XPS 谱说明 S 原子和 Ga, As 原子都成键. 与 $(NH_4)_2S$ 处理的比较结果显示, 几秒钟的 S_2Cl_2 处理即可达到或超过几十分钟 $(NH_4)_2S$ 处理的钝化效果.

PACC: 6820, 7280E, 7320

1 引言

砷化镓 (GaAs) 凭借其高电子迁移率、高饱和漂移速率等卓越特性, 被广泛地用于制造高速半导体器件. 但 GaAs 与其自身氧化物的界面具有很高的界面态密度, 从而引起费米能级的钉扎和高的表面复合速率, 影响了它的进一步应用. 利用分子束外延 (MBE) 技术在 GaAs 衬底上生长 AlGaAs, 虽能大大降低 AlGaAs/GaAs 的界面态密度, 使 C-V 特性接近理想状态^[1], 但是, MBE 设备成本昂贵、操作复杂. 因此, 问题的关键是要找到一种简便、实用的 GaAs 表面处理方法. 1987 年, Sandroff 等^[2]发现 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 可以除去 GaAs 表面的氧化物并留下一层 S 原子以饱和表面 As、Ga 原子的悬挂键, 从而大大降低了表面态密度. 目前比较成功的处理方法是采用 $(NH_4)_2S$ 水溶液进行钝化^[3-7], 但它处理过程时间太长, 且处理后 GaAs 表面仍然有氧存在, 这对器件应用和作为 GaAs 的 MBE 生长的预处理都有害. 因此, 寻求快速有效的硫钝化处理方法, 特别是能够取得尽可能少的氧残留的处理方法 (象氢氟酸处理 Si 表面那样), 成为目前硫钝化处理的热点.

基于上述考虑, 我们开始尝试一种全新的不含氧的液体, 实验中我们首次发现, 室温下液态的纯 S_2Cl_2 能够在几秒钟内很有效地去除 GaAs 表面的氧化物, (腐蚀速率约 18nm/s, 比 $(NH_4)_2S$ 处理高出约三个数量级), 利用 CCl_4 对 S_2Cl_2 稀释还可控制钝化速率. 本文主要利用光致发光谱 (PL)、俄歇电子能谱 (AES) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析手段研究了它的作用机理和效果, 并与 $(NH_4)_2S$ 处理进行了对比, 其效果要更好.

* 国家自然科学基金资助课题

** 东北林业大学物理系 哈尔滨 150040

1993 年 11 月 5 日收到初稿, 1993 年 12 月 16 日收到修改稿

2 实验方法

实验选用掺 Te 的 n 型 GaAs(100) 单晶片, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 样品先依次用丙酮、酒精、去离子水等各超声清洗五分钟. 取其中一块在 S_2Cl_2 中浸泡 5 秒钟, 然后用 CCl_4 冲洗一下, 接着用丙酮、酒精、去离子水冲洗. 第二块样品用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液浸泡 15 小时, 第三块样品为 60°C 5:1:1 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$) 处理 10 秒钟, 最后一块样品不作任何处理, 其表面为自然氧化层. 它们都用去离子水冲洗后, 再用氮气吹干样品表面的水滴.

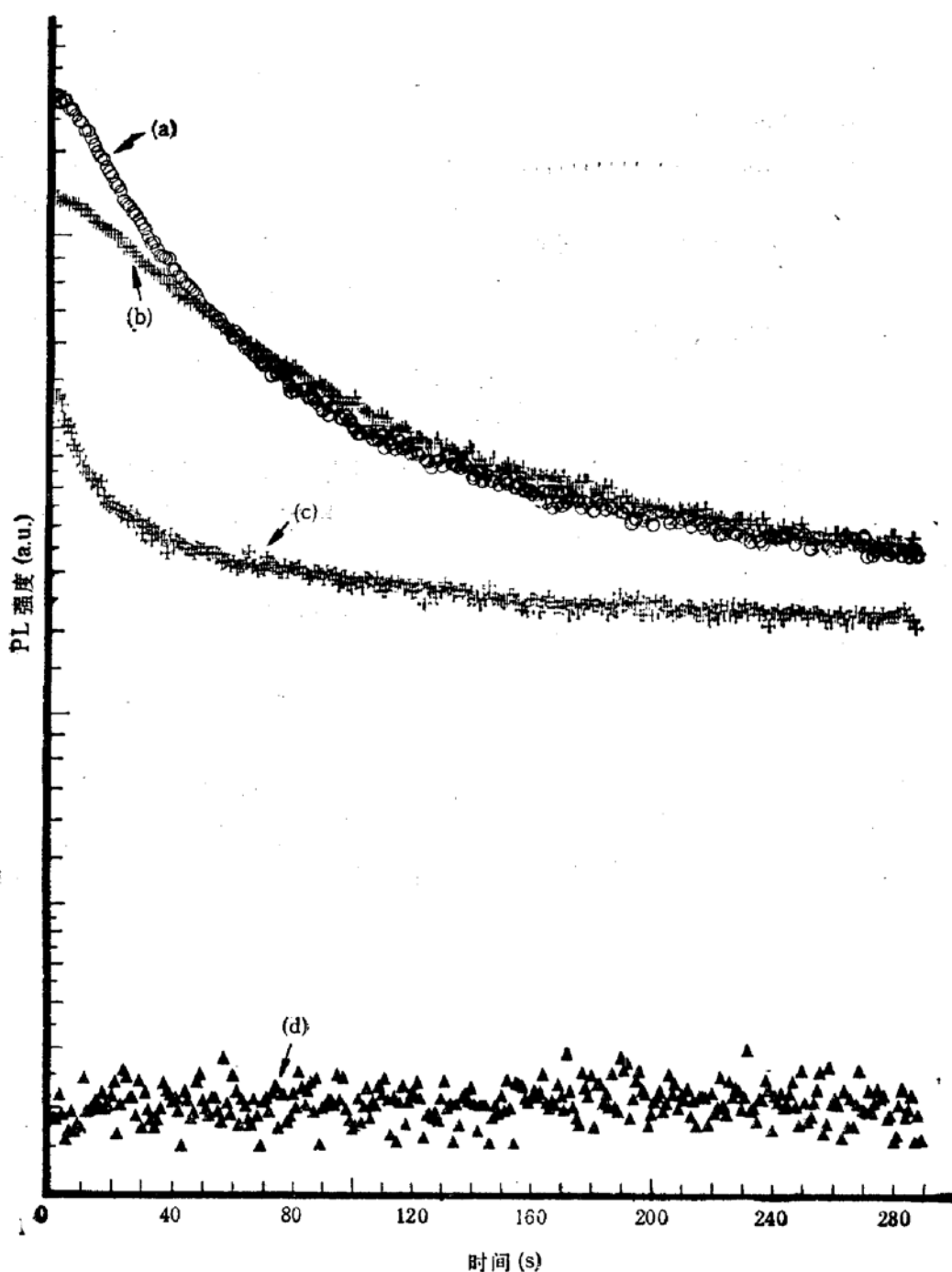


图 1 光致发光谱 (PL)

(a) S_2Cl_2 处理 (b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 处理 (c) 5:1:1 处理 (d) 未处理

PL 测量是在 Jobin Yvon U1000 光谱仪上进行的量,其激发源采用 Ar^+ 激光 514 nm 线,样品表面激光功率密度为 1.5 kW/cm^2 . AES 和 XPS 的测量在 VG 公司的 ESCALAB-5 中进行. 实验中的本底压强为 $3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. AES 的入射电子能量为 3 keV, 样品电流 $8 \mu\text{A}$. XPS 的激发光源是 AlK_{α} 线,其光子能量为 1486.6 eV.

3 结果与讨论

3.1 钝化效果的比较

由于 PL 强度可作为 III-V 族半导体表面和界面特性的一个重要表征,因此经上述各种处理的样品其硫钝化效果的比较由图 1 给出. 可以看出,两种硫钝化(见图 1 中 (a) 和 (b)) 处理的 GaAs 表面,它们的起始 PL 强度都比自然氧化的 GaAs 表面大两个数量级. 这充分说明了 S_2Cl_2 和 $(NH_4)_2S$ 一样,都对 GaAs 表面具有很好的钝化效果. 但是, S_2Cl_2 的处理时间室温下只用几秒钟,而 $(NH_4)_2S$ 的钝化过程即使在 60°C 时至少也需要 30 分钟. 图 1 还表明,经 S_2Cl_2 处理的样品最初的 PL 强度比 $(NH_4)_2S$ 处理的强,这一点重复性很好. 但是,它们的 PL 强度都随时间衰减,其原因在于大气中由于激光的作用^[8],钝化层重新被氧化.

3.2 GaAs 表面的化学成份

表面元素成份由 AES 谱给出(见图 2). 与 $(NH_4)_2S$ 处理显著不同的是,经 S_2Cl_2 处理的样品(见图 (a)),其表面的氧含量接近甚至低于俄歇测量的极限,且有相当高的重复性. 更为有趣的是,样品分别 (I) 暴露在大气中几十分钟和 (II) 浸没在去离子水中长达四十小时,然后测量均未发现氧含量有明显增加. 这说明不含氧的 S_2Cl_2 处理在几

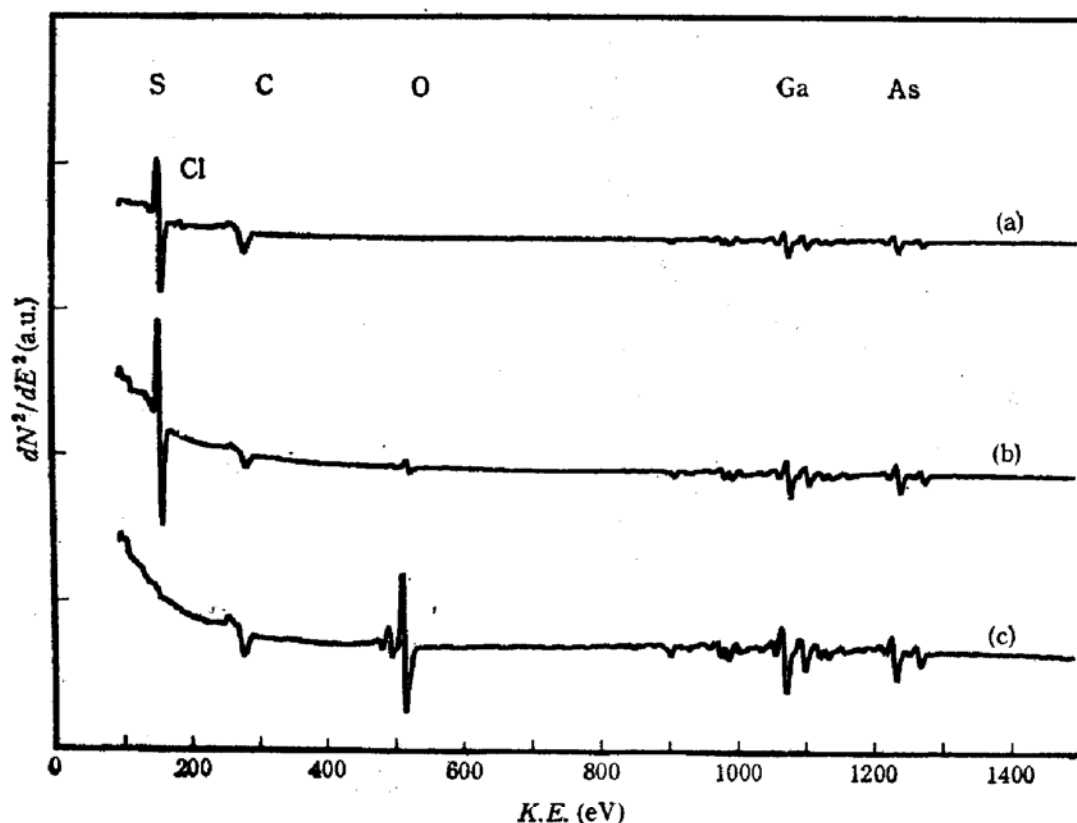


图 2 AES 谱

(a) S_2Cl_2 处理 (b) $(NH_4)_2S$ 处理 (c) 未处理

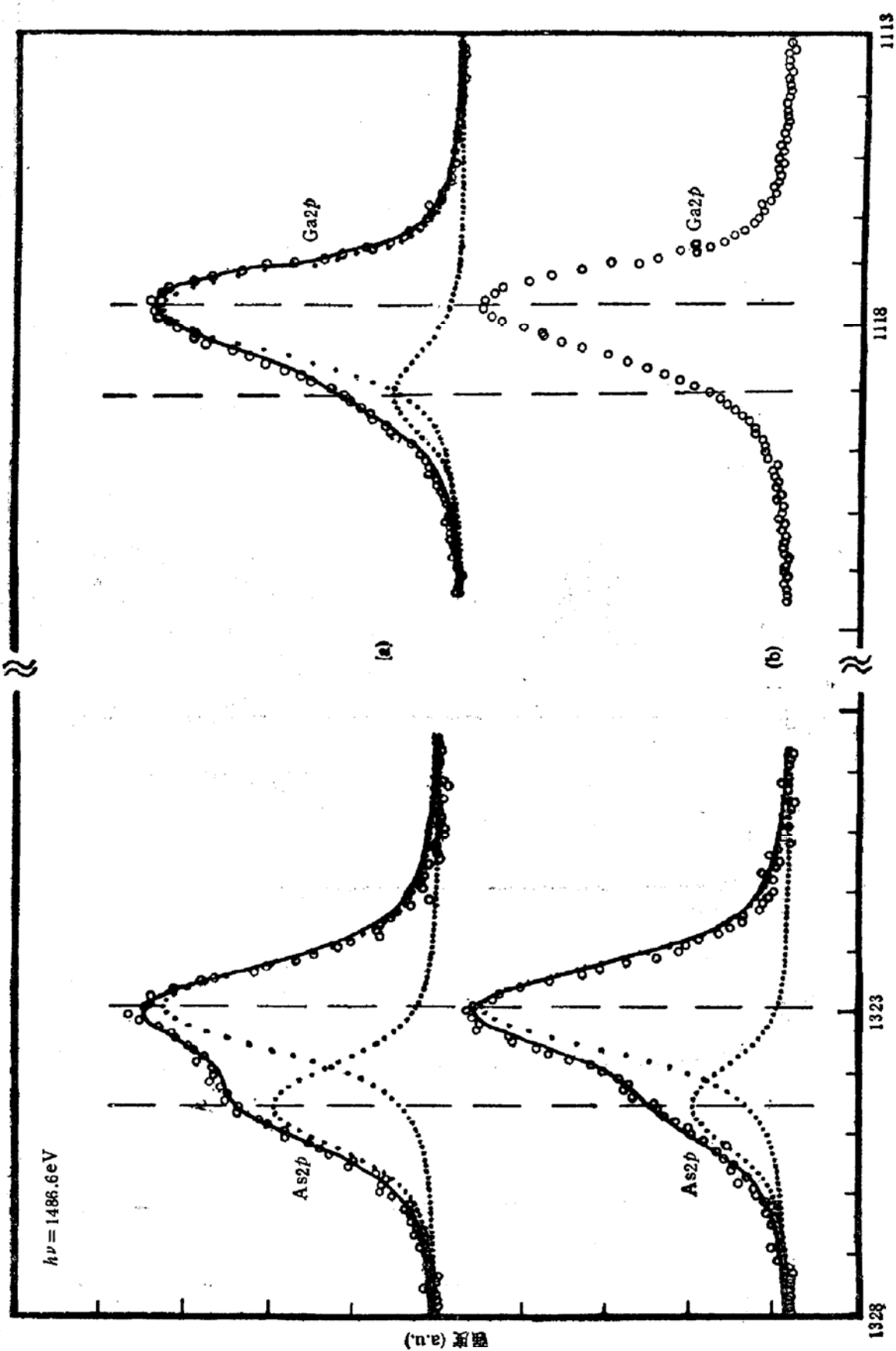


图 3 Ga_{2p} 和 As_{2p} 的 XPS 谱 (a) S₂Cl₂ 处理 (b) (NH₄)₂S 处理

秒钟之内,就能非常有效地消除 GaAs 表面的氧化物,并能形成较稳定的钝化层。从图中还可以看出, S_2Cl_2 处理方法中 C 的含量有所增加,这可能是因为我们所能购得的 S_2Cl_2 仅是化学纯。而 Cl 在 GaAs 表面也显露了微弱的含量,但实验中发现 Cl 的 AES 信号是随着时间增加而减小,它可能起源于电子诱导脱附。

3.3 钝化表面的化学环境

我们对 XPS 探测到的 Ga 和 As 的 $2p$ 电子芯能级峰进行了曲线拟合处理,结果见图 3,相应数据列于表 1。对于 $(NH_4)_2S$ 处理,结果与以前的文献报道类似, $Ga2p$ 仅观测到了一个峰,而 $As2p$ 则由 Ga—As 键和 S—As 键两种价态叠加而成。对 S_2Cl_2 处理,我们发现 $Ga2p$ 也由两种状态迭加而成,相对化学位移是 $1.30eV$ 。对照 AES 的测量结果不难推断,低结合能端的峰对应于 GaAs 中的 Ga 原子,而高结合能端的峰则只能对应于 Ga 的硫化态。另一方面,与生成较强 Ga—S 键、其钝化效果非常稳定的阳极硫化方法比较,我们得到了完全一致的相对化学位移即 $1.30eV^{[9]}$ 。这说明 S_2Cl_2 处理也可生成较强的 Ga—S 键。而 $As2p$ 峰对两种处理具有很好的相似性,它们都是由两个成份组成,并具有相同的化学位移 $1.54eV$ 。它们低结合能的峰对应于 GaAs 中的 As 原子,高结合能峰对应于表面处于硫化态的 As 原子。

表 1 两种处理中各价态的比较

处理	S_2Cl_2 处理				$(NH_4)_2S$ 处理			
	峰位(动能 eV)		位移 (eV)	面积比	峰位(动能 eV)		位移 (eV)	面积比
Ga2p	168.90	167.60	1.30	0.17	168.91	/	/	/
As2p	163.57	162.03	1.54	0.60	163.58	162.04	1.54	0.26

当然,对 S_2Cl_2 处理, As—Ga 键和 S—Ga 键两种状态的峰面积比也仅为 0.17,这说明该方法在 GaAs 表面也无法产生非常厚的钝化层。但从 $As2p$ 峰两种价态的面积比看(见表 1), S_2Cl_2 处理比 $(NH_4)_2S$ 处理所形成的硫化膜要厚。据文献报道证明^[10,11], GaAs 表面的钝化效果主要来自于 S—Ga 键。因此,无论从硫化膜的厚度上还是形成 S—Ga 键强度上, S_2Cl_2 处理都优于 $(NH_4)_2S$ 处理。不过,它们生成的 Ga 的硫化物相对含量都不多,因而仍不稳定,这也许是两种钝化效果相似的一个原因。

4 结论

在 GaAs 的硫钝化处理方法中, S_2Cl_2 处理比目前普遍认为效果最好的 $(NH_4)_2S$ 更具有优越性。研究结果表明, S_2Cl_2 处理显著的特点是反应速度快,且稀释后可任意控制腐蚀速度。它对去除 GaAs 表面氧化物非常有效,为一般含硫水溶液处理所不能比拟。并且处理过的 GaAs 表面不含氧,可以把 S_2Cl_2 作为 GaAs 分子束外延前的预处理手段,这和氢氟酸腐蚀 SiO_2 类似,达到既去氧又钝化的效果。同时 S_2Cl_2 的处理生成了较稳定的 S—Ga 及 S—As 键,降低了 GaAs 表面复合速率,使其 PL 强度大大增强,改善了 GaAs 表面的电学特性。总之,作为硫钝化 GaAs 的一种处理新方法, S_2Cl_2 处理还是具有很大前途的。

参 考 文 献

- [1] J.M. Woodall and H.J. Hovel, Appl. Phys. Lett., 1972, 21:379.
- [2] C.J. Sandroff, R.N. Nottenberg, J.C. Bishoff and R. Bhat, Appl. Phys. Lett., 1987, 51:33.
- [3] B.A. Cowans, Z.Dardas, W.N. Delgass, M.S. Carpenter and M.R. Melloch, Appl. Phys. Lett., 1989, 54:365.
- [4] C.J. Spindt, D. Lui, K.Miyano, P. Meissner, T.T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett., 1989, 55:861.
- [5] H.Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi, Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 2565.
- [6] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, B.A. Cowans, Z. Dardas and W.N. Delgass, J. Vac. Sci. Technol., 1989, B7:845.
- [7] T. Tamanuki, F. Koyama and K. Iga, Extended Abstracts of the 21th International Conference on Solid State Devices and Materials, 1991, 296.
- [8] M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa and Y. Nannichi, Extended Abstracts of the 22th International Conference on Solid State Devices and Materials, 1992, 545.
- [9] X.Y. Hou, W.Z. Cai, Z.Q. He, P.H.Hao, Z.S. Li, X.M. Ding, and X. Wang, Appl. Phys. Lett., 1992, 60:2252.
- [10] H. Sugahara, M. Oshima, R. Klauser, H. Oigawa and Y. Nannichi, Surf. Sci., 1991, 242:335.
- [11] A. N. MacInnes, M.B.Power and A.R. Barron, Appl. Phys. Lett., 1993, 62:711.

A Novel Passivating Technique of GaAs by S_2Cl_2 Treatment

Li Zheshen, Cai Weizhong, Su Runzhou, Hou Xiaoyuan, Dong

Guosheng, Jin Xiaofeng, Ding Xunmin and Wang Xun

(Surface Physics Laboratory and Fudan, T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan
University, Shanghai 200433)

Abstract Photoluminescence (PL) spectroscopy combined with Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to study the S_2Cl_2 -passivated GaAs (100) surfaces. The PL intensity increases by two orders of magnitude after this treatment indicating a substantial reduction of surface recombination rate. AES data show that the sulfurized surface contains S, Ga, As, C and small amount of Cl atoms but no oxygen at all. This method is quite effective for removing the surface oxide of GaAs. XPS results reveal that S bond to both Ga and As atoms, and the sulfide layer is thicker than that by $(NH_4)_2S$ treatment.

PACC: 6820 7280E 7320