

# 用 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 钝化 GaP 表面特性的研究

林秀华, 徐富春, 江炳熙

(厦门大学 物理学系、化学系, 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 借助扫描电子显微镜(SEM)、X光电子能谱仪(XPS)研究在不同处理条件下, GaP晶片表面硫化物钝化对其结构、形态以及表面形貌的影响。实验结果表明: 经过  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  溶液一定时间钝化处理后, GaP表面氧化物基本消失, 形成薄的硫化物钝化层和较强的 Ga—S、P—S 键, 并引起 X光电子能谱的 Ga、P 芯能级化学位移, Ga 的硫化物有较好的稳定性。

**关键词:** 硫代乙酰胺; 钝化; GaP; 表面性质

**中图分类号:** O472.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7032(2000)02-0115-05

## 1 引 言

半导体材料具有特殊表面, 对外界环境影响颇为敏感。以 GaAs、GaP 等为代表的 III - V 族化合物半导体表面由于悬键, 很容易受损伤而产生表面缺陷、吸附水汽等形成氧化物, 使之具有很高的表面和界面态密度、钉扎了费米能级, 严重地阻碍了器件性能的提高<sup>[1]</sup>。如何有效地降低表面态密度、进一步改善半导体表面性质, 一直是半导体材料与器件物理中十分活跃的研究领域。令人瞩目的是, 1987 年 Sandroff 等人用  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液处理 GaAs 双异质结晶体管(HBT)基区, 发现晶体管的小电流  $\beta$  值、光致荧光强度都有了十分明显增强<sup>[2]</sup>。最近 10 几年来, 有关 III - V 族化合物半导体表面的钝化技术不断发展和改进, 其中不少工作采用在  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  或  $\text{Na}_2\text{S}$  等碱性溶液中浸泡的方法对 GaAs 表面进行钝化处理<sup>[3~8]</sup>, 获得了较好的效果。但是,  $\text{Na}_2\text{S}$  中  $\text{Na}^+$  的存在对器件不啻有所影响。借助光电子能谱等实验研究表明, 上述处理办法可以有效地去除 GaAs 表面的自然氧化层, 在 GaAs 表面形成约一个单层硫化物的钝化表面<sup>[9]</sup>。另一种方法是用  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  对 GaAs 表面进行钝化<sup>[10,11]</sup>, 发现无论在酸性溶液或碱性溶液条件下, 经过  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  处理的 GaAs 表面硫化物钝化层形成后, 光致发光(PL)谱的强度明显增强。过去的研究主要集中在 GaAs、GaSb 等材料。本工作旨在用  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$

溶液在不同钝化工艺条件下对 GaP 等表面进行钝化处理, 表征微结构、组分及其形貌的变化、以探究获得较佳钝化条件, 进一步改善材料表面性质。

## 2 实验方法

### 2.1 样品准备

样品是 n - GaP(111), 施主浓度  $N_d = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。样品先在甲苯、丙酮、无水乙醇中超声清洗后再经过  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  为 5 : 1 : 1 的混合液在 60℃ 下腐蚀 3min, 以去除表面氧化层。

### 2.2 钝化液配制及钝化处理

使用分析纯的硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )适量溶于 10ml 去离子水中, 稍为加热溶解。然后滴入少许的分析纯浓 HCl 溶液。把化学腐蚀的 n - GaP 浸泡在水浴温度为 90℃ 的  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  水溶液中, 在不同时间 10min、15min 和 20min 做钝化处理; 然后迅速吹干备用。

### 2.3 分析与测量

XPS 分析测量是用英国 VG 公司 ESCA - LAB MK II X 光电子能谱仪完成的。在真空度为  $3 \times 10^{-8} \text{Pa}$  高真空条件下, 使用 Al 靶 ( $K_\alpha = 1486.6 \text{eV}$ ), 通能为 50eV。并借助  $\text{Ar}^+$  溅射, 在 5kV、100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  下作剖面分析。表面形貌观察使用日立 H - 520 扫描电子显微镜, 在不同放大倍数下观察经钝化后 GaP 的表面形貌。

收稿日期: 1999-08-17; 修订日期: 1999-12-01

基金项目: 福建省自然科学基金和中国科学院上海技术物理所国家红外物理实验室资助课题

作者简介: 林秀华(1942 - ), 男, 副教授, 主要从事 III - V 族化合物半导体材料与光电器件方面教学与科研工作。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 扫描电镜观察

不同工艺条件对钝化膜有直接的影响。利用扫描电子显微镜(SEM),在放大倍数  $\times 1k$  的情况

下进行观察。图 1 显示出在同一温度、不同钝化时间下 GaP 硫钝化后的表面形貌图, a)、b)、c) 分别是钝化处理时间为 10min、15min 和 20min 样品的表面形貌。

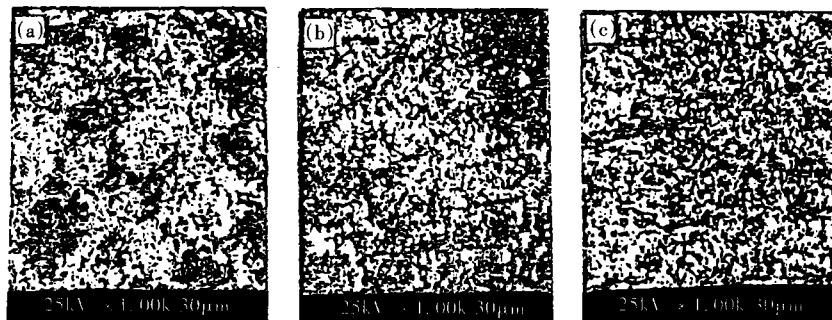


图 1  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  钝化 GaP 表面 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of GaP surface passivated with  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (a) 10min, (b) 15min, (c) 20min.

由图可见,在相同温度  $90^\circ\text{C}$  下,时间越长,腐蚀越充分,表面钝化层越均匀且平整。在时间低于 20min 的情况下,样品表面只有局部钝化,图 1 (a)、(b) 显示出均匀的钝化膜。而腐蚀时间达到 20min 的样品,其表面形成了一层均匀的钝化

膜,如图 1 (c) 所示。实验指出,在同一温度下钝化液对 III - V 族化合物 GaP 表面反应需要一定时间,时间太短无助于表面均匀、平整的硫化物钝化层的形成。

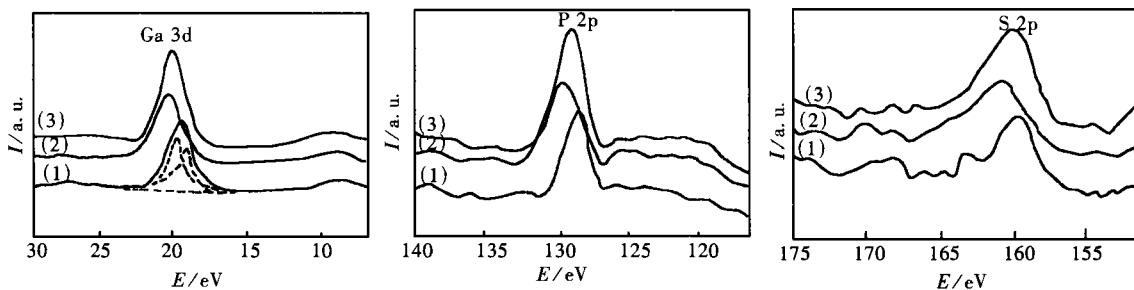


图 2 不同钝化时间 GaP 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of GaP surface for different treatment time (1) 10min, (2) 15min, (3) 20min.

#### 3.2 XPS 测量

图 2 显示了在不同热处理条件经  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  钝化液处理后 GaP 表面在低结合能端 Ga 3d、

P 2p、S 2p 的 X 光电子能谱。XPS 测量的结果以 C 1s 结合能标准值  $284.6\text{eV}$  为基准,对 Ga、P、S 等元素分别进行校正,列表如下。

表 1 经不同处理时间 S 钝化 GaP 表面 XPS 峰的结合能 (eV)

Table 1 Binding energy of XPS peak for GaP surface S-passivated in different treatment times (eV).

样品	Ga 3d 态			P 2p 态			S 2p 态		
	无刻蚀	刻蚀 2min	文献[14]值	无刻蚀	刻蚀 2min	文献[14]值	无刻蚀	刻蚀 2min	文献[14]值
No. 1	19.2	18.3	19.1	128.8	128.1	129.0	160.1	158.2	164.05
No. 2	19.6	18.3	19.1	129.3	128.2	129.0	161.2	158.1	164.05
No. 3	19.1	18.4	19.1	128.6	128.1	129.0	160.3	158.1	164.05

由图 2 可见,若钝化处理时间较短如 10min (No. 1),无论是 Ga、P、S 各元素原子 XPS 峰对应

的结合能都较小;随着硫钝化时间增加到 15min (No. 2),各原子 XPS 峰向着高结合能方向移动,

峰值强度略有增大。另一方面,钝化时间 20min (No. 3),各原子的 XPS 峰相对强度有所增大。这是由于  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  无论在酸性或者在碱性溶液中水解形成  $\text{HS}^-$  与  $\text{S}^{2-}$  离子进行得较缓慢。它对 GaP 表面钝化需要一段时间。若钝化处理时间较短的样品,表面上  $\text{S}^{2-}$  与 GaP 尚未完全反应,无助于形成一层均匀平整的硫化膜。虽然有部分二价硫负离子与 GaP 反应,但不足以使 XPS 峰位置及相对峰强度发生明显变化。经  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  水溶液处理时间如果超过 15min 则对 GaP 发生硫钝化作用有所增强。这从 SEM 图 1(c) 可见,经 20min 钝化样品表面覆盖上一层均匀、薄的硫化膜比起短时间处理样品为好。

表 1 指出, GaP 经过  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  溶液处理后的表面 X 光电子能谱 Ga 3d 芯能级发生了化学位移, 10min 处理的样品 (No. 1) 位移 0.1eV, 15min 处理的 (No. 2) 位移 0.5eV。如果把 Ga 3d 芯能级谱进行曲线拟合可以得到具有两种不同结合能的价态峰: 18.5eV 对应于 GaP 中 Ga 原子态, 而 19.2eV 结合能与 GaS 态有关; 由于 S 与 Ga 的化合, GaP 化合物中 Ga 3d 芯能级峰化学位移 0.1eV。若硫钝化时间增加到 15min (No. 2), 则 Ga 3d 峰除了 18.5eV 外, 还出现位移了 0.5eV 与

S 状态有关的峰。这与文献 [10] 指出, S 与 GaAs 表面 Ga 成键而引起化学位移 0.55eV 基本接近。由此也可说明硫钝化时间适当增加, 有助于 GaS 态的形成, 即呈多硫化镓状态, 其 XPS 峰强度有所增大。S 是一种化学价态较为复杂的活泼元素, 它的电负性为 2.5, 比 P 2.1<sup>[12]</sup> 来得大。而 S 的原子半径为 101pm 比 P 的 130pm 来得小。以共价键结合为主的 GaP 化合物半导体在一定温度、时间下用  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  对 GaP (111) 面进行钝化, S 与 Ga 尤其能形成较强的 Ga—S 键, 同时也形成 P—S 键。表 1 中 XPS 测量数据指出, 未经  $\text{Ar}^+$  溅射刻蚀, P 2p 峰结合能 (eV) 与它的半高宽 (eV) 比溅射后偏大。如样品 No. 2, 钝化 15min, P 2p 峰化学位移了 1.1eV。显然, 这是 P—S 键合态存在。若把 P 2p 峰曲线拟合分解后, 其峰分别对应于 P 的原子态和 P 的硫化物态。从图 2 XPS 谱可见, 不管钝化时间长短, 都可观测到结合能位于 160.1~161.2eV 的 S 2p 峰, 且呈现具有一定半高宽的钟形谱。这说明 S 在 GaP 表面存在多种键合态。事实上, 这是 Ga、P 的硫化物。这种结合致使 S 2p 峰结合能的化学位移, 且 XPS 峰半高宽度也有所增宽。随着硫钝化时间增加, S 2p 态的 XPS 峰值强度增大。这表明参与 Ga 原子与 P 原子结合的 S 原子数目增多。

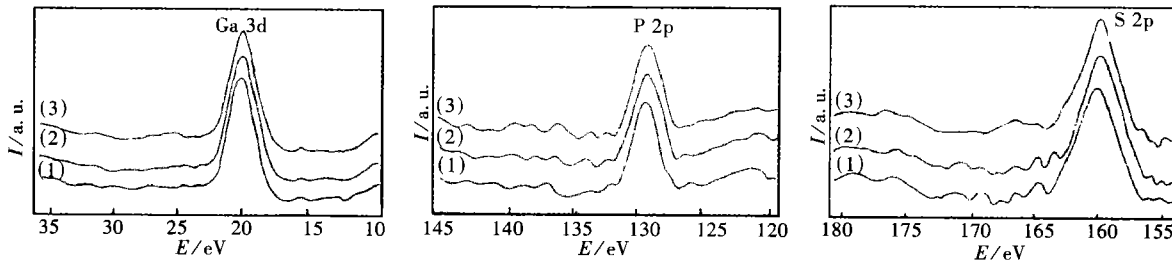


图 3 GaP 钝化表面经  $\text{Ar}^+$  溅射刻蚀 2min 后的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of GaP surface etched by  $\text{Ar}^+$  sputtering for 2min. The samples were passivated with  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  solution for different treatment times (1)10min, (2)15min, (3)20min.

图 3 是上述三种不同钝化时间 GaP 表面经  $\text{Ar}^+$  溅射刻蚀 2min 后的典型 XPS 谱。由图看出, 经 2min  $\text{Ar}^+$  溅射刻蚀后三种样品的 Ga 3d、P 2p、S 2p 结合能基本上保持不变, 它们分别对应 Ga 3d 态 (18.3eV), P 2p1 态 (128.1eV), S 2p 态 (158.1eV)<sup>[13]</sup>。比起未溅射刻蚀的表面向低结合能分别移动、减少了 0.9~1.3eV, 0.7~1.1eV, 1.9~2.2eV。这表明溅射仅剥离了 S 钝化的 GaP 表面薄层, 按照  $\text{Ar}^+$  离子电流  $I =$

$100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 对 GaP 材料刻蚀速率 1~2nm/min, 2min 刻蚀深度约 2~4nm。这大致是 S 覆盖薄层的厚度。这比文献 [9] 报道用  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  处理 GaSb 表面经 SRPES 谱测量的钝化膜稍厚些。总之, III-V 族化合物半导体表面硫化学钝化层形成 (微结构、组分、厚度) 与使用硫化物种类及溶液, 半导体表面性质, 钝化处理温度、时间等条件密切相关。在  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  水溶液中,  $\text{HS}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  离子与 GaP 反应形成 Ga、P 的硫化物钝化膜。实

际上,使用该钝化液操作简便、实用有效。

#### 4 结 论

1 用浸渍法在温度 90℃ 下对 GaP 钝化实验,经 SEM 观察钝化时间 20min,得到硫化层有均匀平整的薄膜,比起 10min,15min 钝化时间效果好。

2 经  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  溶液处理的 GaP 表面形成 Ga 硫化物钝化层。XPS 测量指出, Ga、P 态的 XPS 谱峰发生了化学位移,表明 Ga—S、P—S 键的生

成。经  $\text{Ar}^+$  溅射刻蚀 2min,三种不同钝化时间 GaP 样品的 Ga 3d、P 2p XPS 峰结合能分别对应 GaP 中 Ga 3d 原子态 (18.5eV), P 的 2p 态 (129.0eV)。这表明硫钝化作用仅在 GaP 表面生成一层薄的硫化膜层。

致谢 感谢厦门大学分析测试中心 XPS 分析测量、薛茹工程师在表面形貌观察中的大力帮助支持。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Spicer W E, Chye P W, Skeath P R, *et al.* New and unified model for Schottky barrier and III—V insulator interface states formation [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, 16(5):1422—1431.
- [ 2 ] Sandroff C J, Nottenburg R N, Bischoff J C, *et al.* Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 1987, 51(1): 33—35.
- [ 3 ] Sandroff C J, Hedge M S, Farrow L A, *et al.* Electronic passivation of GaAs surfaces through the formation of arsenic-sulfur bonds [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54(4):362—364.
- [ 4 ] Spindt C J, Liu D, Miyano K, *et al.* Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -treated GaAs(100) surface [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(9):861—863.
- [ 5 ] Macinnes A N, Power M B, Barron A R. Enhancement of photoluminescence intensity of GaAs with Cubic GaS chemical vapor deposited using a structurally designed single-source precursor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(7):711—713.
- [ 6 ] Sugahara H, Oshima M, Oigawa H, *et al.* Chemistry of S/GaAs and metal/S/GaAs system [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1993, A11(1):52—57.
- [ 7 ] Hou X Y, Chen X Y, Li Z S, *et al.* Passivation of GaAs surface by sulfur grow discharge [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(10):1429—1431.
- [ 8 ] Dong G S, Lu C M, Wang X. A study of sulfide treated InSb(111) surfaces [J]. *Acta Physica Sinica*, 1992, 41(6):1036—1039(in Chinese).
- [ 9 ] Xu Chunfang, Lu Xuekun. Advance of sulfide treated InSb (111) surfaces [J]. *Semicond. Technol.*, 1991, 10(5):12—14 (in Chinese).
- [ 10 ] Yuan Zeliang, Ding Xunmin, Hu Haitian, *et al.* Investigation of neutralized  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  solution-passivated GaAs (100) surface [J]. *Acta Physica Sinica*, 1998, 47(1):69—73(in Chinese).
- [ 11 ] Lu Erdong, Zhang Fapei, Yu Xiaojiang, *et al.* SRPES and PL further studies of chemical passivated GaAs surface by  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  treatment [J]. *Acta Physica Sinica*, 1997, 46(5):1022—1026(in Chinese).
- [ 12 ] Nordling C, Sterman J. *Physics Handbook* [M]. Henan Sci. & Tech. Press, Zhengzhou, 1986:56—57.
- [ 13 ] Lu Erdong, Xu Shixong, Yu Xiaojiang, *et al.* Synchrotron radiation photo-emission study of Mg/S-passivated GaAs(100) interfaces [J]. *J. Chemical Physics*, 1996, 9(3):221—225(in Chinese).
- [ 14 ] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* HANDBOOK X—RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY [M]. Perkin-Elmer Corporation Physics Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1978:56—57.

## Properties of GaP Surface Passivated with $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ Solution

LIN Xiu-hua, XU Fu-chun, JIANG Bing-xi

(*Department of Physics, Department of Chemistry, State Key Laboratory  
for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

### Abstract

The GaP surfaces were passivated with  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  solution of certain concentration at  $90^\circ\text{C}$  temperature. The effect of passivation for different treatment time on the surface structure, morphology and electronic features was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

First, the treatment time of about 20 min. was determined to obtain a uniform passivation film on the GaP surface. This means that the wet chemical reactions were completed in a certain interval of time when the GaP wafer was dipped in the  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  solution. It is found that the oxide overlayer on the GaP surface has been removed basically.

The chemical reaction between the Ga atoms and the  $\text{S}^{2-}$  ions dissociated from the  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  solution has taken place under the condition of certain temperature. The XPS measurement results indicate that the gallium sulfide and phosphorus sulfide have been formed on the surface during the passivation. After passivation the XPS peaks of Ga 3d and P 2p are shifted to higher binding energy by about 0.1~0.5 eV, 0.2~0.4 eV from those of the bulk GaP and their full widths at half maximum (FWHMs) are increased, respectively. The P 2p band has been resolved into two component bands by a curve fitting technique. The fitted band peaked at 129.2 eV corresponds to free atom state of P, whereas the other fitted band peaked at 128.5 eV corresponds to compound state of P. These chemical shifts are consistent with electronegativity and binding energy of sulfur.

The passivated surfaces were further sputtered by  $\text{Ar}^+$  ion for 2 min under the condition of voltage 5 kV, current density  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . It shows that the Ga 3d, P 2p, S 2p peaks are located at the binding energies of 18.5 eV, 129.0 eV, 158.1 eV, respectively. Hence it reveals that a thin S overlayer film has been formed on the GaP surface, which can prevent the oxidation from environment. It possesses a good chemical stability. The XPS measurements identify the presence of both Ga—S and P—S bonding.

**Key words:**  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  solution; chemical passivation; GaP; surface properties