

中国科学技术大学

博士学位论文

论文题目 Ⅲ—V 族化合物半导体的表面硫钝化

及其与金属界面研究

博士生姓名 陆尔东

导师姓名 张新夷 教授

徐彭寿 研究员

专 业 凝聚态物理,同步辐射应用

研 究 方 向 半导体表面处理及金属/半导体界面研究

论文完成时间 一九九八年二月

摘 要

利用同步辐射光电子能谱(SRPES)的能量分布曲线(EDC)结合低能电子衍射(LEED), 研究了III—V族化合物半导体的表面硫钝化及其与碱土金属(Mg)、过渡金属(Cr)和稀土金属(Gd)的界面相互作用。一种新的硫钝化方法, 即应用有机小分子硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)钝化III—V族化合物半导体表面, 取得了明显的钝化效果。由于 CH_3CSNH_2 在酸性溶液或氨碱性溶液都能很好地水解成含有反应活性的硫化物, 实验发现用它钝化处理的III—V族化合物半导体, 有效地消除了III—V族半导体的表面氧化层, 并在表面形成了硫化物钝化层。

CH_3CSNH_2 钝化的 GaAs 表面表明, Ga 和 As 的氧化物层被有效地消除, 形成了 Ga 和 As 的硫化物钝化层, 光致发光(PL)测量表明硫钝化的 GaAs(100)的光荧光强度提高近 1 个数量级, 标志着形成硫钝化层有效地减少 GaAs 化合物半导体表面的非辐射复合中心(复合速率), 即有效地降低了 GaAs 表面的缺陷态密度, 甚至解除了因氧存在 GaAs 半导体表面导致的表面费米能级钉扎。形成的 Ga 和 As 的硫化物钝化层在超高真空退火, As 硫化物不稳定, 分解或进一步与衬底反应形成稳定的 GaS 钝化层。低能电子衍射(LEED)对表面结构的观测表明, 在 260—420℃ 范围内退火, 在表面形成具有 Ga—S—Ga 桥键形式的有序的(2×1)再构表面。

此种方法应用于其它III—V族化合物半导体的表面钝化也取得了明显效果。钝化的 GaP(100)表面, 形成了高价的多 S 磷化合物(P_xS_y)和 Ga 的硫化物, 真空退火至足够高的温度, P_xS_y 分解挥发或与衬底 GaP 反应, 形成低价的 P—S 成分和 Ga—S 键存在于钝化表面。低能电子衍射(LEED)观测结果表明, 在不同的温度下退火, 可以形成不同的再构表面, 即有序表面随不同温度而发生转化, 由(1×1)再构向(1×2)或(2×1)再构转化。

利用 CH_3CSNH_2 对 GaP(111)表面钝化, 得到了与钝化 GaP(100)表面相类似的结果, 即在表面也形成了多种形式的硫化物如多 S 磷化物和低价的 P—S 和 Ga—S 成分。与以前的常规 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 溶液或其它含 S 钝化溶液如 S_2Cl_2 等硫钝化方法比较, 它无毒害性气体产生, 可以减少空气污染程度, 与干法(如等

离子体淀积和化学汽相淀积)钝化和电化学阳极硫化等方法比较,易于控制且设备简单,操作方便,实为一种可实际应用于III—V族化合物半导体器件工艺过程的理想钝化方法。

对不同类型的金属如碱土金属 Mg、过渡金属 Cr 和稀土金属 Gd 与清洁或钝化的III—V族化合物半导体的界面进行了比较研究。对碱土金属 Mg,发现在 Mg/GaAs(100)界面,即使少量的 Mg 覆盖,也形成 Mg—As 键,随着 Mg 覆盖度的增加, Mg 向衬底扩散,与 GaAs 的 Ga 发生交换反应,置换出金属 Ga,偏析到外表面,而 Mg—As 键保持在界面区,而 Mg/S/GaAs(100)(2×1)界面不同于 Mg/GaAs(100)体系,当 Mg 覆盖时, Mg 首先与 GaS 反应,形成稳定性很好的 Mg—S 键,保持在界面处,阻止了金属 Mg 向衬底扩散,消除了 Mg 与 GaAs 衬底反应,另外 Mg/S/GaAs(100)体系的势垒高度比 Mg/GaAs(100)体系的降低了 0.2 eV。

对过渡金属 Cr 生长到 GaAs(100)和硫钝化的 GaAs(100)表面,发现在 Cr/GaAs(100)界面,由于 Cr 与衬底强烈的相互作用,形成非均匀的表面相和非整比的化合物以及相互融合,即使是超薄膜的 Cr 也不具有磁有序结构。对 Cr/S/GaAs(100)界面,由于表面强 Ga—S 键的存在,阻止了淀积金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应,使得初始淀积的金属 Cr 以孤立原子形式存在,金属原子 Cr—Cr 之间的相互作用弱,电子的自旋向上和向下分布与孤立原子相似,而导致金属 Cr 的超薄膜出现磁有序结构。

对 Gd/GaAs(100)界面和 Gd/S/GaAs(100)界面的研究表明,在 Gd/GaAs(100)界面,金属 Gd 与衬底也发生反应,在金属覆盖层与衬底之间引起了融合。衬底 Ga 原子被置换出来扩散进入金属覆盖层向外表面偏析,而衬底 As 原子在界面处反应比较强烈,形成了 Gd—As 键。在 Gd/S/GaAs(100)界面,初始淀积的 Gd 与 GaS 反应,置换出金属 Ga 扩散进入金属膜层并在表面偏析,而金属 Gd 和衬底 GaAs 的反应被有效地阻止,有利于维持金属 Gd 在 S 钝化表面成膜生长,保留金属 Gd 膜固有的磁学性质。对金属 Gd 生长到 CH_3CSNH_2 钝化后退火的 GaP(100)有序表面,金属 Gd 与阴离子 P 的反应和扩散也被有效地阻止, GaS 中的 Ga 置换出并向金属 Gd 膜扩散,形成较大的 Gd

—Ga 合金区和部分的 Ga 在表面偏析。

总之，通过比较研究不同类型的金属与清洁和钝化的III—V族半导体界面的相互作用，发现钝化形成的硫钝化夹层能有效地阻止外延金属层与衬底的化学反应和互扩散，对普通的金属/绝缘体/半导体(MIS)器件及新型的铁磁和磁性金属/半导体器件的集成和耦合均具有重要意义。

Abstract

The synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES) combining the low energy electron diffraction (LEED) have been used to investigate the chemical states and morphology of passivated III-V semiconductors and the interface formation of different types metals, such as alkaline-earth metal Mg, transition metal Cr and rare earth metal Gd, deposited on the clean III-V semiconductor and/or passivated III-V semiconductor surfaces. A new sulfur passivation method for III-V semiconductors treated by CH_3CSNH_2 solution has been developed. By this treatment, the surface oxide layers of III-V semiconductors are removed effectively, and sulfide passivation layers are formed on their surfaces.

The passivation of GaAs(100) surface by CH_3CSNH_2 treatment, shows that the oxides of Ga and As are removed effectively, and the sulfides of Ga and As are formed on GaAs(100) surface. The photoluminescence (PL) intensities of passivated samples increase by almost one order of magnitude, revealing the reduction of the surface nonradiative recombination velocity and hence, the reduction of the surface nonradiative recombination velocity, indicating this treatment has an apparent passivating role for the GaAs. After being annealed, a stable sulfur passivation layer is terminated on the surface due to that the As_xS_y component reacts with GaAs and then results in GaS component. The LEED displays a sharp (2×1) restructure pattern in 260-420°C, which indicates the GaS component has the Ga—S—Ga bridge bond on the surface. This method can be also used to passivate other III-V semiconductors such as GaP and InP etc.

The passivated GaP(100) surface shows the formation of poly-sulfur phosphide (P_xS_y) and two different low valence P—S bonds due to the replacement of P by S in GaP. The S-passivated GaP(100) annealed at different temperatures in ultra high vacuum system, shows a (1×1) LEED pattern in 260°C then transform it into (1×2) or (2×1) surface restructure above 420°C, which indicates the P_xS_y compound is decomposed at 420°C, only the low valence P—S and Ga—S components are remained at the surface. The passivated GaP(111) surface has the same situation as the passivated GaP(100) surface. Comparing the CH_3CSNH_2 treatment with other methods such as $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ solution or reactive S-contained

compound S_2Cl_2 , our method has a lot of advantages: simple, inexpensive, very short passivation time, controllable and no poisonous gases (H_2S or HCl as the S_2Cl_2 treatment). Therefore, the CH_3CSNH_2 passivation method could be used as an alternative to other sulfide treatment for a routine S-passivation process, and be of practicable in GaAs device technology.

The interface formations of metal/III-V compound semiconductors and metal/S-passivated III-V compound semiconductors have been comparative studied by SRPES. A number of metals such as alkaline-earth Mg, transition Cr and rare-earth Gd have been deposited on clean GaAs(100) and S-passivated GaAs(100) surfaces. For alkaline-earth Mg overlayer on GaAs(100) surface, a reactive interface is formed, that is, firstly Mg-As bond is formed, then the metallic Mg atoms diffuse into GaAs substrate where an exchange reaction takes place between Mg and GaAs to form the metallic Ga atoms out-diffuse to overlayer, Mg-As bond is remained at interface. For Mg deposition on S-passivated GaAs(100)(2×1) surface, an intensive chemical reaction occurs between overlayer Mg and GaS passivation layer to form the metallic Ga which is out-diffused into the overlayer. At the same time, a thermal stable Mg-S bond is formed and remained at the interface. Consequently, the S passivation layer can play a role to hinder the inter-diffusion between overlayer and GaAs substrate. The band bending effect during Mg deposition has been found, that is, the E_f level was measured to be shifted toward the valence band maximum by about 0.5eV.

For the transition metal Cr deposited on clean GaAs(100) and S-passivated GaAs(100) surfaces, the formation of inhomogeneous and intermix compounds has been found at the interface due to the intensive interaction between Cr overlayer and GaAs(100). Even for ultra thin film of Cr overlayers on the surface, the magnetic order is not observed. For Cr/S/GaAs(100) system, the inter-diffusion between the Cr overlayer and the substrate is inhibited due to the existence of S-passivation layer, and because of the weak interaction of among Cr atoms for ultra thin film of Cr overlayers, thus the 3d band spin-up and spin-down of the Cr overlayer is same as isolate metallic Cr atoms, resulting in ultra thin Cr overlayers on S-passivated GaAs(100) presents in magnetic order structure.

Study of the interfaces of Gd/GaAs(100) and Gd/S-passivated GaAs(100)

shows that rare earth Gd reacts with GaAs substrate at the Gd/GaAs interface to form the intermix. Ga in GaAs can be exchanged by Gd and out-diffuses into overlayer, while As in GaAs occurs reaction with Gd to form Gd-As bond. At Gd/S/GaAs(100) interface, the reaction of rare earth Gd and the substrate is inhabited by GaS passivation layer, and also hindered for the diffusion of As and Ga from the substrate through the overlayer due to the existence of S at interface. The segregation of the metallic Ga atoms by the replacement of Gd atoms can stabilize the metallic Gd film and remain the magnetic property of the metallic Gd film. For Gd overlayer on CH_3CSNH_2 passivated GaP(100) surface, it also indicates that the out-diffusion of P can be hindered, and Gd-Ga alloy is formed at great region.

In a word, a comparative study of interaction of a series of metal overlayers on clean and S-passivated III-V semiconductors shows that the S passivation intralayer can inhabit inter-diffusion and reaction between metal overlayers and substrates. It has important significance for the metal-insulator-semiconductor (MIS) device and integrated new type devices such as ferromagnetic and magnetic component and semiconductor parts.

目录

第一章 引论	1
1.1 表面科学及其研究方法	1
1.1.1 表面科学基础	1
1.1.2 表面科学的研究方法	2
1.1.3 同步辐射在表面科学研究中的应用	2
1.2 光电子能谱简介	7
1.2.1 引言	7
1.2.2 光电子能谱测量的基本原理	10
1.3 实验所用光电子能谱仪和同步辐射光束线简介	10
1.3.1 光电子能谱仪	10
1.3.2 光束线	12
参考文献	14
第二章 文献综述	15
2.1 GaAs 和其它 III--V 族半导体表面的硫钝化	15
2.2 金属与钝化的半导体的界面研究	17
参考文献	20
第三章 硫钝化 GaAs 表面的新方法, CH_3CSNH_2 处理	24
3.1 引言	24
3.2 实验方法	24
3.3 结果与分析	25
3.4 讨论	28
3.5 结论	29
参考文献	31
第四章 Mg/GaAs(100)界面和 Mg/S/GaAs(100)界面的比较研究	32
4.1 引言	32
4.2 实验方法	32
4.3 结果与分析	33

4.3.1 Mg/GaAs(100)界面	33
4.3.2 Mg/S/GaAs(100)界面	34
4.4 讨论	37
4.5 表面费米能级和能带弯曲	38
4.6 结论	39
参考文献	40
第五章 Cr/GaAs(100)界面和 Cr/S/GaAs(100)界面的比较研究	41
5.1 引言	41
5.2 实验方法	41
5.3 结果与分析	42
5.3.1 Cr/GaAs(100)界面	42
5.3.2 Cr/S/GaAs(100)界面	45
5.4 讨论	47
5.5 结论	47
参考文献	48
第六章 Gd/GaAs(100)界面和 Gd/S/GaAs(100)界面的比较研究	49
6.1 引言	49
6.2 实验方法	50
6.3 结果与分析	50
6.3.1 Gd/GaAs(100)界面	50
6.3.2 Gd/S/GaAs(100)界面	53
6.4 结论	56
参考文献	58
第七章 GaP 表面硫钝化及与稀土金属 Gd 界面的同步辐射研究	60
7.1 引言	60
7.2 实验方法	60
7.3 结果与讨论	61

7.3.1 CH ₃ CSNH ₂ 钝化的 GaP(100)和 GaP(111)表面	61
7.3.2 Gd/S/GaP(100)界面	62
7.4 结论	65
参考文献	66
第八章 论文总结	67
8.1 III—V 族半导体表面的 CH ₃ CSNH ₂ 钝化机制	67
8.2 III—V 族化合物半导体钝化表面的稳定性	70
8.3 金属与硫钝化的 GaAs、GaP 等界面的形成机制	72
参考文献	76
附录 1	77
发表和接受的（与本论文有关）文章	77
附录 2	78
致谢	78

第一章 引 论

1.1 表面科学及其研究方法

1.1.1 表面科学基础

表面科学是随着近三、四十年来超高真空(UHV)技术的发展而迅速发展起来的一门涉及物理学、电子学、化学、材料科学乃至生命科学等许多学科领域的一门边缘学科。从凝聚态物理的观点看,表面是三维空间中重复排列的周期的中断,是周期性结构的晶体与真空或气体的过渡面。这就决定了固体的表面组成与体相的不同。当然,对非周期性的固体如非晶或玻璃体等以及其它的凝聚态物质,它们的表面与体相也是不同的。因此,表面分析技术就是要获得这些与体相不同的表面信息。通常它包括对以下几个方面的认识:

- 1) 对表面化学结构的认识,诸如表面化学组成、表面吸附、表面键合、相变和分凝(偏析)等;
- 2) 对表面几何结构的认识,即表面的二维结晶学。晶体中原子周期性排列的突然中断,会使表面出现再构(Restructure)和弛豫(Relaxation);也会使表面出现各种各样的缺陷如台阶(Step)、弯折(Kink)、空位(Vacancy)、吸附原子(Adatom)、凸沿(Ledge)等。图 1-1 是几种表面结构和表面缺陷示意图。

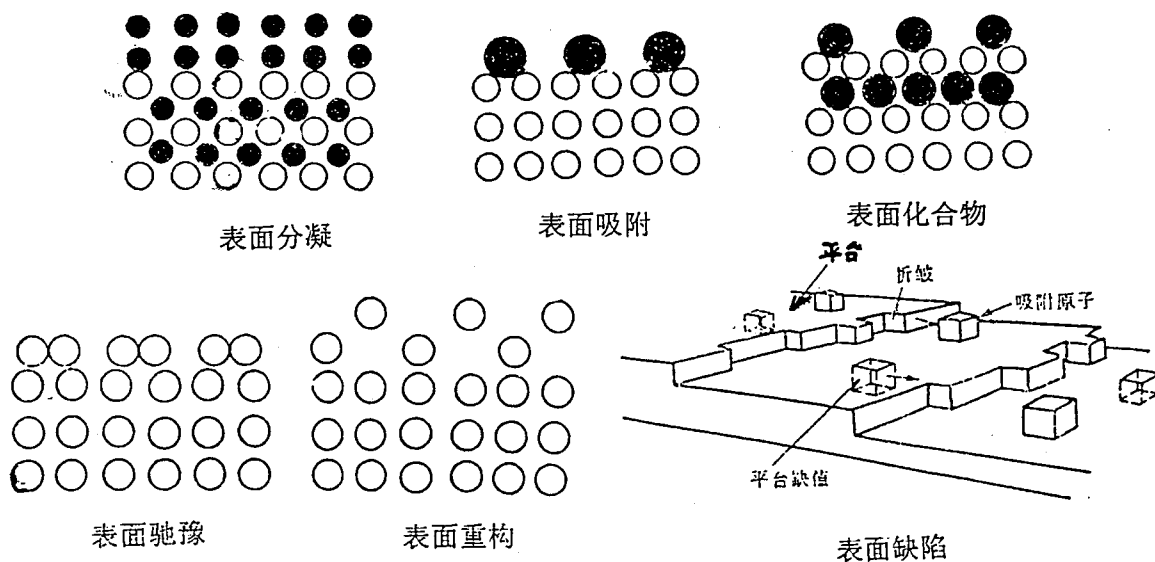


图 1-1 是几种表面结构和表面缺陷示意图

- 3) 对表面原子电子结构的认识, 即对表面区域内的电子局域态密度, 也就是价电子能量和空间分布情形的认识。表面态就是表面局部的电子能级。它有两种, 外禀(Extrinsic)表面态, 为外来物质或缺陷引起; 本征(Intrinsic)表面态, 系体相周期性结构改变引起。

由于表面和体相的差异并且物质的许多物理化学性质起始于表面, 因此对固体表面性质的研究与许多重要学科和应用领域有着密切的联系。如微电子器件的核心是由半导体表面和界面组成的; 腐蚀科学中的金属或合金的腐蚀与钝化也是起始于表面; 对催化剂及催化反应的研究以及能源科学研究中的热核聚变装置的器壁反应、煤的和石油的催化裂解和太阳能电池等方面均与表面密切相关。对材料科学的研究更是离不开对表面的探索, 在表面物理和材料科学家中甚至有一种见解, 即认为“表面乃是一种新材料”。无论从基础研究领域和应用科学领域对表面的研究均具有重要的意义。

1.1.2 表面科学的研究方法

现代的固体表面分析技术是建立在近三十年来的固体物理学、微电子学、超高真空技术和电子计算机基础之上的。它是在原子、分子水平上探测固体表面的组成、形貌、结构、化学状态、电子结构及表面键合等信息。因此, 研究固体表面的最有效手段是引入诸如电子、离子、中子、光子和原子作为探针, 考察其与表面的相互作用, 不同的微探针可获得对固体表面的不同信息, 因而也就有各种各样的表面分析方法。表 1-1 给出了一些主要的表面分析技术及它们所能获得的信息。

从表中可以看出各种不同的表面分析方法可能分别适宜于不同的分析用途。如低能电子衍射(LEED)和反射式高能电子衍射(RHEED)适用于表面结构分析; 扫描俄歇探针(SAM)适用于表面微区组成成分分析; 扫描电子显微镜(SEM)和扫描隧道显微镜(STM)适用于表面形貌和表面原子结构的分析; 光电子能谱(包括XPS、UPS 和 SRPES)适用于对表面的成分, 原子和电子态的分析。

1.1.3 同步辐射在表面科学研究中的应用

同步辐射对表面科学的研究具有一些独特的优点。它已经成为表面科学研究的一个重要手段, 并且同步辐射应用与其它仪器发展的结合获得了益处。在表面科学中, 同步辐射已经很容易在以下几个方面进行卓有成效的实验, 如结构

的确定，微化学分析和电子态的检测等。

下面简要说明同步辐射以及利用同步辐射在表面科学研究中的应用。

1) 同步辐射

同步辐射是被加速的相对论电子的光发射，它是适合于进行多学科研究的软 X-射线和硬 X-射线的强有力的光源。同步辐射早在 1940 的后期即被发现，但那时还没有相关的高能电子仪器。到 70 年代初期，在世界上已陆续出现同步辐射机器，它们和高能物理实验分享。由于同步辐射在广泛的研究领域表现出来的价值，一些专用同步辐射储存环相继建立。今天世界上的大多数同步辐射储存环是用来进行科学实验和技术应用的。最新一代的同步辐射储存环强调的是低发射度储存电子束和插入件的联合。这些新一代密集型储存环的新机器，不但能够用于不同实验室的科学实验而且可以作为工业化生产的一种装置。图 1—2 提供了同步辐射主要性质的框图。

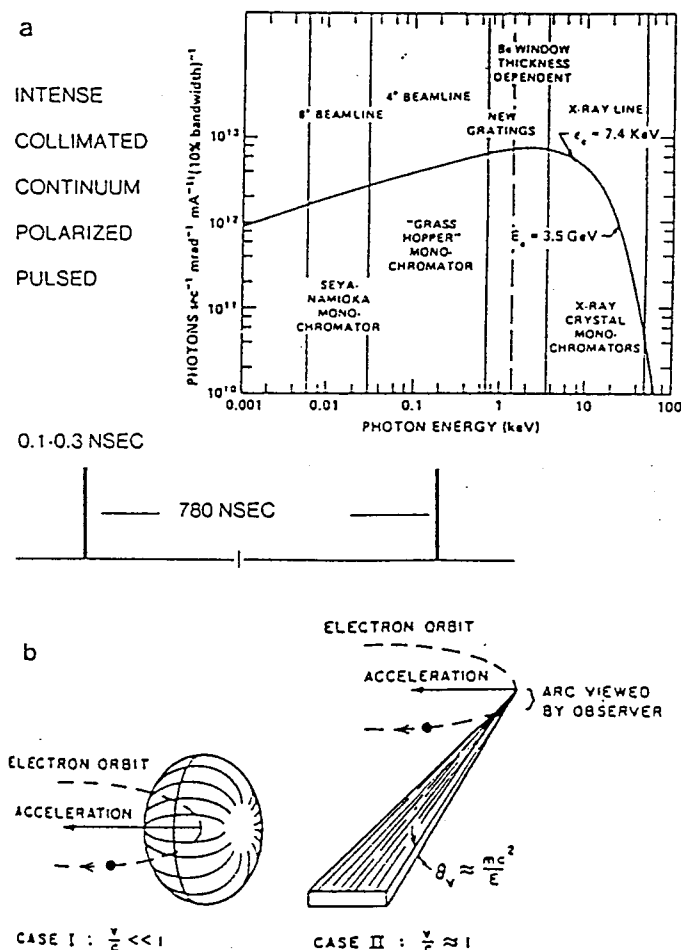


图 1—2.同步辐射的特性。(a)代表的是具有脉冲时间结构性质的同步辐射。(b)同步辐射的发射过程。

表 1—1 一些主要的表面分析技术及它们所能获得的信息。

探测粒子	发射粒子	分析方法名称	简称	主要用途
e	e	低能电子衍射	LEED	结 构
e	e	反射式高能电子衍射	RHEED	结 构
e	e	俄歇电子能谱	AES	成 分
e	e	扫描俄歇探针	SAM	微区成分
e	e	电子能量损失谱	EELS	原子及电子态
e	I	电子诱导脱附	ESD	吸附原子态及其成分
e	e	扫描电子显微镜	SEM	形 貌
e	e	透射电子显微镜	TEM	形 貌
e	e	扫描透射电子显微镜	STEM	形 貌
I	I	静态次级离子质谱	SSIMS	成 分
I	I	离子散射谱	ISS	成分, 结构
I	I	卢瑟福背散射谱	RBS	成分, 结构
p	e	X 射线光电子谱	XPS	成 分
p	e	紫外光电子谱	UPS	分子及固体的电子态
p	e	同步辐射光电子谱	SRPES	成分, 原子及电子态
p	e	角分辨光电子谱	ARPES	原子及电子态, 结构
p	e	场电子显微镜	FEM	结 构
p	p	表面扩展 X 射线吸收精细 结构	SEXAFS	结 构
p	p (e)	X 射线吸收近边精细结构	NEXAFS	结构和电子态
p	I	光激励诱导离子脱附	PSID	原子态
E	I	场离子显微镜	FIM	结 构
E	e	扫描隧道显微镜	STM	结构, 形貌和电子态
E	e	原子力显微镜	AFM	结构, 形貌和电子态

注 e—电子, I—离子, p—光子, E—电场。

图 1—2 总结了同步辐射的主要性质，表征了从弯铁发射的谱学分布和在各个谱段所用的一些单色器，以及同步辐射的发射过程。

同步辐射的产生通常由储存环的三种类型的磁体提供，弯铁，扭摆器和波荡器。这三种磁体具有不同的辐射特性，后两者的光通量至少分别较前者高两个量级，并且辐射的谱带范围和实验研究的对象也不相同，应用扭摆器和波荡器提高的光通量级拓宽了科学研究的领域，并大大缩短了有关实验的时间，提高了效率，对某些特殊领域的研究工作的开展增添了新的机会。图 1—3 是弯铁，扭摆器和三种不同极周期波荡器的谱学特性和光通量关系的比较。弯铁和扭摆器的谱学分布曲线是连续的，波荡器存在一个调谐的带隙。

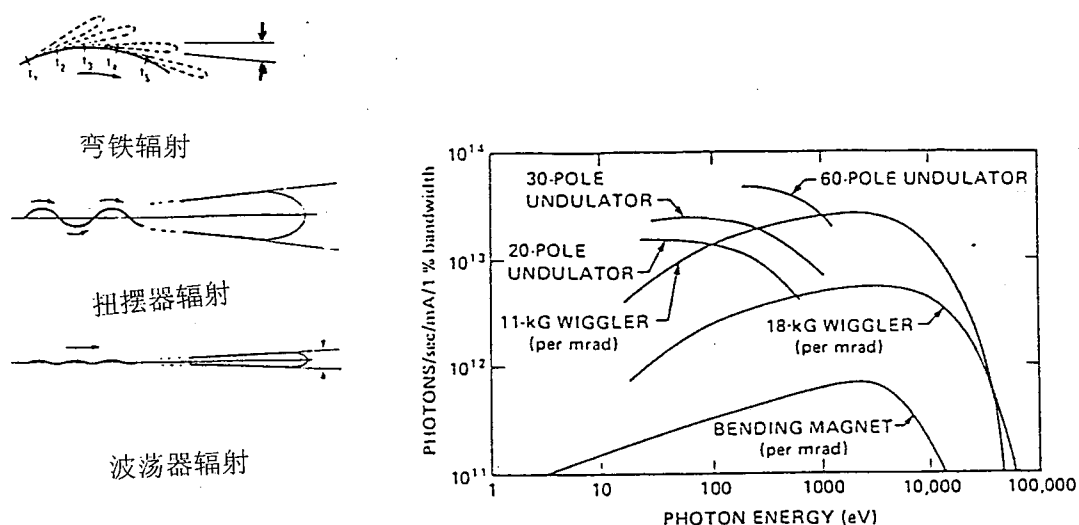


图 1—3 是弯铁，扭摆器和波荡器和三种不同极周期波荡器的谱学分布与光通量关系比较

图 1—4 表征了电磁波谱并说明了它们的一些典型应用和测量区间，重点强调的是用电磁辐射作为探针可能的实验广度，同样使用同步辐射也可以进行，并且具有更高的光通量。尽管在各个能区研究者的注意力可能不同，但科学家们有一个共同的追求，即对物理本质的追求。图中提供了不同实验技术需要匹配的谱带范围，以及不同的谱带范围对应的研究对象和内容。正因如此，不同谱带范围的实验研究必须匹配相应的单色器和光学仪器。单色器是光源与实验

研究之间的光学系统的初始转换元件，它的设计在实验研究系统中是一个关键的元件。

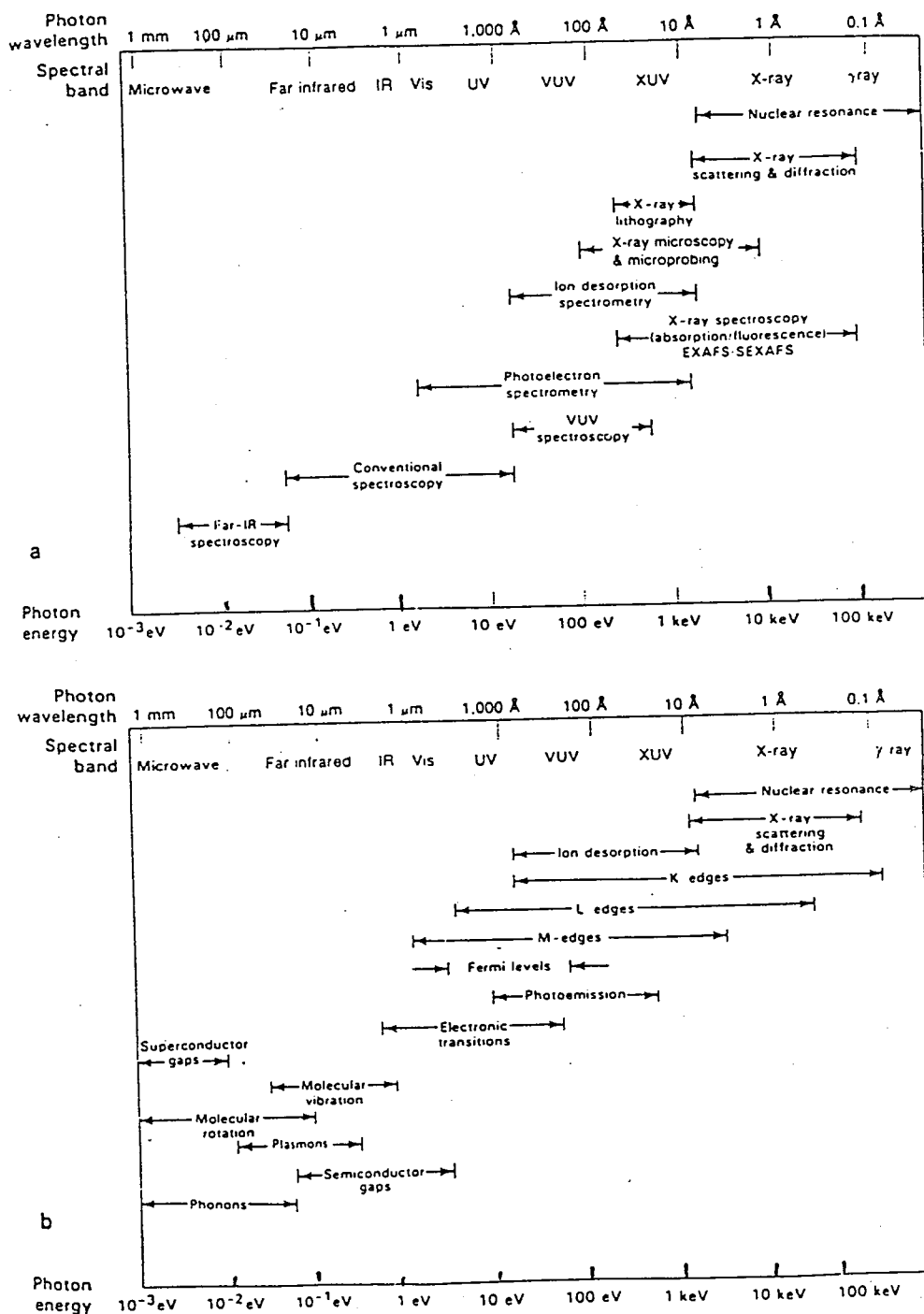


图 1—4. 电子谱符合的同步辐射 (a) 利用同步辐射的技术表征。(b) 以原子、分子和电子过程表征的各种电磁谱部分与光子能量之间的关系

2) 利用同步辐射的表面科学研究

同步辐射应用于表面科学的研究已经带动了广泛领域的技术进步。用同步辐射进行与表面相关的最基本的测量技术有角积分光电子谱(AIPES), 角分辨光电子谱(ARPES), 表面吸收, 表面广延 X 射线吸收精细结构(SEXAFS)和表面衍射等。这些技术分别或联合起来揭示了有关表面物理和化学的各种信息。同步辐射和其他辐射源比较有它的优点, 最基本的优点是同步辐射束的高强度大大地提高了信噪比, 使得很容易对自然表面和具有低覆盖度的吸附物质进行研究, 第二个优点是具有很大的光通量能够进行高精度能量分辨和角度分辨的光电发射测量。同步辐射的本征极化常常是有用的, 并且在多数情况下已经被用来进行角分辨光电发射实验。另一个重要的优点是光子能量的连续可变性, 这不仅使得表面吸收谱的测量成为可能, 而且允许对光电发射终态能量进行调谐以便在最小的逃逸深度获得最佳的表面灵敏度。光子能量的连续可变性对进行角分辨光电发射测量也是关键的方面, 并且提供了一种重要的实验模式即光电子衍射。

所有的实验技术都是用一个共同的初态和光子相互作用, 然后检测含有光子, 电子或离子的终态。例如检测电子终态的实验方法有表面吸收(SEXAFS), 光电发射和光电子衍射等, 检测光子终态的实验方法有吸收、反射、散射和发光, 掠入射 X 射线衍射(GIXRD), X 射线驻波(XRSW)以及人工结构材料和多层膜光学等, 检测离子终态的实验方法有光激励的离子脱附(PSID)。

利用同步辐射能够进行的表面科学研究领域非常广泛, 如利用表面芯能级位移研究再构表面, 单晶表面的初始吸附和氧化等, 进行表面相和表面原子结构与电子结构及界面现象研究等。下面较为详细地介绍与本论文有关的以电子作为终态的光电子发射测量方法。

1.2 光电子能谱简介

1.2.1 引言

如上所述, 电子能谱技术就是用具有一定能量的粒子如光子、电子等撞击固体表面, 探测从表面出射的电子的能量分布或空间分布的技术。它把电子作为信息的携带者具有很多的优点: 电子容易产生, 并且荷质比大容易聚焦和偏转,

有合适的平均自由程, 探测深度约 $3-50\text{\AA}$, 电子能有效地加以检测, 并且对样品不造成损伤。以电子作为信息携带者的表面研究方法也有很多, 如以光子作为初级粒子束激发测量出射电子的能量分布, 空间角度分布、自旋等称为光电子谱(PES), 它以光子作为初级粒子束激发对表面的破坏作用较小, 但在某些情况下可能会引起聚合物的光致分解或引起某些与表面键合不太强的吸附物的光致脱附, 一般不会引起表面状态的改变。其他还有以电子或离子激发的电子谱如俄歇电子谱(AES), 电子能量损失谱(EELS), 场发射显微术(FEM)和扫描隧道显微术(STM)以及低能电子衍射(LEED)等。这里主要说明光电子能谱的基本原理和在表面科学研究领域的应用。在同步辐射光源产生之前, 光电子能谱采用的是常规光源, 共有两类: 一类是用惰性气体共振放电所产生的真空紫外线, 如氦(He)、氖(Ne)和氩(Ar)等, 它们产生的能量分别为 $21.2(\text{He I})$, $40.8(\text{He II})$, $16.8(\text{Ne I})$, $26.9(\text{Ne II})$, $11.7(\text{Ar I})$ 和 $13.4(\text{Ar II})\text{eV}$ 的谱线, 用它们作光源的电子能谱称为紫外光电子谱(UPS)。另一类是特征 X 光为光源, X 光的光子能量范围为 $\sim\text{keV}$, 通常用镁靶($\text{MgK}\alpha$, 1253.6eV)和铝靶($\text{AlK}\alpha$, 1486.6eV)用它们来激发原子或固体中的内层电子, 当然也可价带电子, 使之电离出光电子, 测量出射电子的能量分布, 称为 X 射线光电子谱(XPS)。

利用常规光源的缺点是激发波长往往恒定为某一特征能量, 并且在很大范围内无可选波长激发, 如 $40.8-1253.6\text{eV}$ 之间几乎是空白, 虽然有一些其他的金属靶可产生上述之间的能量, 但在商用仪器上并不被广泛采用, 并且得到激发波长仍是一些分立的谱线, 不能进行激发波长的扫描。另外, 特征 X 光为光源的本征宽度较宽($0.8-1.0\text{eV}$ 左右), 影响光电子能谱的能量分辨率, 若用单色器改善其单色性, 激发光的强度衰减一个数量级以上。真空紫外光的线宽虽然很窄, 但往往几条谱线同时存在且强度相差不大, 造成各自的光电子谱线相互交叠。

自本世纪七十年代初发展起来的同步辐射光源不但克服了常规光源的缺点, 由于它具有强度高、能量(波长)连续可调、具有单色性和线偏振性以及具有脉冲结构等特点, 它的出现大大推进了光电子能谱的研究和应用。

利用同步辐射光源进行的光电子能谱研究可以实现常规光源无法进行的一

些实验。例如, (1)光电子产额谱(PYS); (2)恒定终态谱(CFS), 即光子能量扫描时, 电子能量分析器固定检测某一终态能量; (3)恒定初态谱(CIS), 即光子能

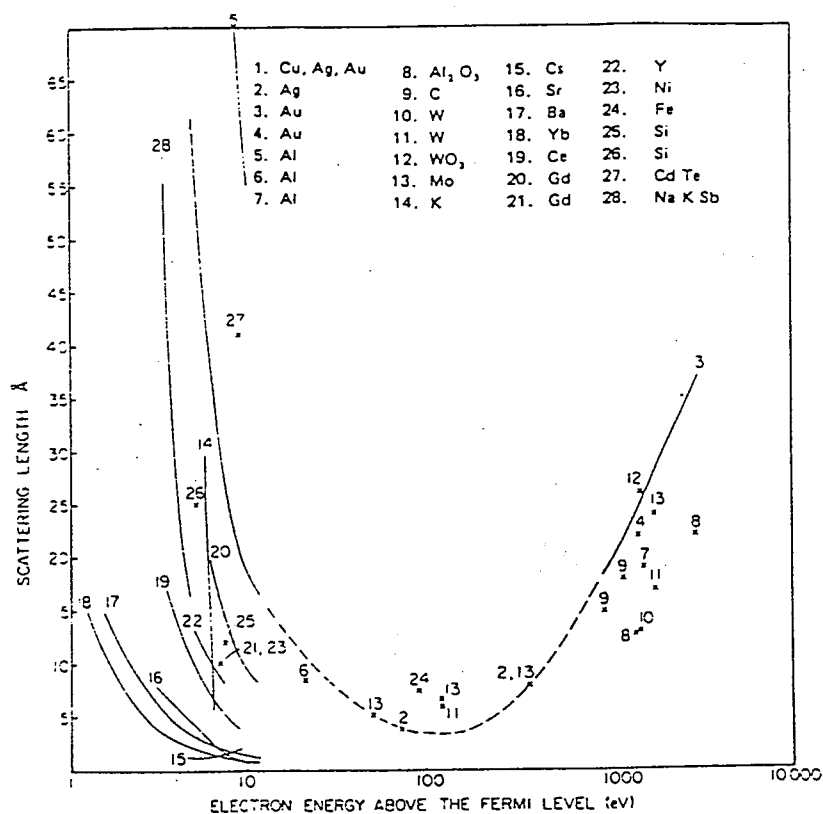


图 1—5. 光电子能谱所探测出射电子的逃逸深度(λ)和光电子动能(E_k)的关系曲线。

量和电子能量同步扫描, 用这种方法测到的是光电子的末态, 即固体或表面的空电子态信息。

除此之外, 利用同步辐射作为光源的光电子谱, 还大大地提高探测表面的灵敏度。因为根据光电子能谱所探测出射电子的逃逸深度(λ)和光电子动能(E_k)的关系曲线(图 1—5), 我们可以看出, 当 E_k 在 40—100eV 范围内时, λ 最小, 约有 5—6Å。通常能谱仪所探测的光电子信号主要来自离表面约 3λ 的薄层内, 只有当 λ 很小时, 表面的信息才会占据较大比重。而利用同步辐射光源的连续可调性及上面的 $\lambda \sim E_k$ 关系, 通过选择光子能量, 使被测能级的光电子具有最小的逃逸深度, 因而获得高的表面灵敏度。另外, 原子芯能级的光电离截面强烈依赖于激发光子能量, 通过选择光子能量, 以达到较大的光电离截面和较小的

逃逸深度，以期达到提高表面灵敏度的目的。

1.2.2 光电子能谱测量的基本原理

原子或固体中的电子总是处于一定的量子态能级上或能带上，用一定能量的光子照射时，出射电子的动能随对应的能级而异。图 1—6 是光电子能谱测量电子动能与样品的能级关系图。一般说来，光电子的发射过程可用一个简单三步模型来描述：(1) 一个电子吸收一个光子被激发，(2) 被激发电子输运至表面，(3) 越过表面势垒发射出去。光电子能谱测量的就是出射电子的动能。在图 1—6 中， $h\nu$ 为入射光子的能量， E_b 为电子束缚能，样品的

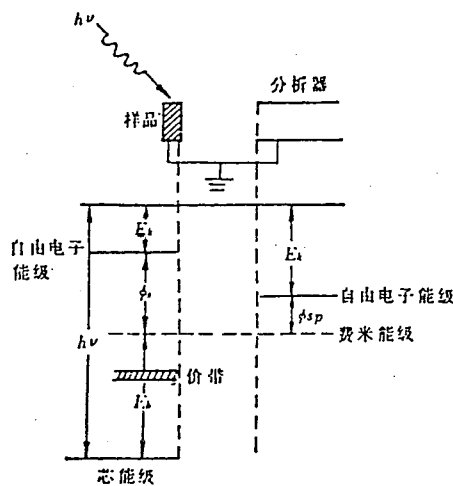


图 1—6. 光电子能谱测量电子动能与样品的能级关系图

的功函数 Φ_s ，能谱仪功函数 Φ_{sp} ，因 Φ_s 和 Φ_{sp} 不相等，样品和谱仪存在接触电势，以费米能级作为能量参考点，测量时，样品与谱仪进行电接触，则 E_b 只与 Φ_{sp} 有关而与 Φ_s 无关，则有关系式

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp}$$

实验时，测得 E_k （出射电子的动能）就可获得电子在一定能级上的结合能 E_b 。早期的光电子能谱为了得到最强的信号电流，采用的是大角度收集光电子，这就是角积分光电子谱，其结果失去了光电发射的角度动量信息。其实出射的光电子中有少数没有经过多次碰撞，而具有初态的轨道角动量特征。所以对出射光电子进行动能和空间角度分布，就是角分辨光电子能谱。由于元素或固体中的每个原子都有其特征结构，并且这些特征峰对周围化学环境很敏感，因此相同能级的电子在不同的化学环境下有不同的化学位移，因此通过测量光电子的结合能 E_b ，可以得到样品表面的电子结构及其化学键合情况。因此，光电子能谱可以进行元素鉴定，定量分析，化学状态识别（化学位移）和电子结构分析。

1.3 实验所用光电子能谱仪和同步辐射光束线简介

1.3.1 光电子能谱仪

中国科学技术大学国家同步辐射实验室的光电子能谱仪由英国 VSW 公司进口，它由分析室，预备室和快速进样系统三部分组成。如图 1-7 是 VSW 光电子能谱仪的框架示意图。分析室配有半球形的角积分($r=150\text{mm}$)和角分辨($r=50\text{mm}$)两种能量分析器。利用它们可作常规的(Mg 和 Al 靶)X 射线光电子能谱(XPS)，紫外(HeI 和 HeII)光电子能谱(UPS)和俄歇(Auger)电子能谱分析(AES)。更重要的是利用同步辐射光源进行各种光电子发射实验，如能量分布曲线(EDC)，共振光电发射(RPES)，角分辨光电发射(ARPES)和恒定终态谱(CFS)以及恒定初态谱(CIS)的实验。此外，分析室还配有用于表面结构分析的低能电子衍射仪(LEED)，用于清洁样品的差分氩离子枪和用于分析真空腔内残余气体的小型四极质谱仪。

预备室也有必要的样品处理装置，如差分氩离子枪，单晶解理器以及可用于蒸发熔点为 1000°C 以下的各种材料的蒸发器。另外，在本论文实验中，我们自行设计了电子束蒸发器和直接电流加热的钨(W)篮蒸发器，可配置在分析室或预备室使用。

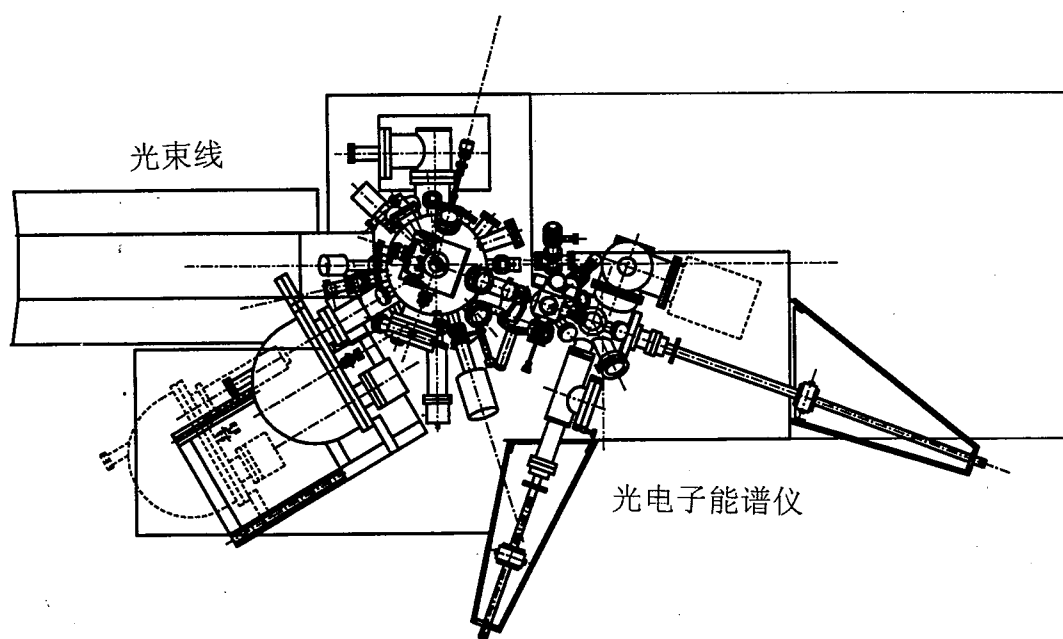


图 1-7. VSW 光电子能谱仪的框架示意图

样品经快速进样系统，一次可传入六块样品到预备室。进样系统使用一个 50 升/秒的分子泵，真空可达到 $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 。此外，分析室和预备室的样品架均可进行加热和冷却处理。

1.3.2 光束线

如图 1—8 是光电子能谱光束线结构框图。它由分束镜箱和出、入射狭缝波纹管 and 光栅室组成。由储存环出射的同步辐射光经过光束线的前端后，以 3 度角掠入射到水平聚焦镜上，并在水平方向上将它聚焦在离光源 11 米的样品上，另一块垂直聚焦镜在垂直方向上接收 2.5 毫弧度的同步辐射光并在垂直方向上将它聚焦到入射狭缝上，经一个高分辨的真空紫外和软 X 射线波段的球面光栅分光后，可提供 10—1000eV 在真空紫外和和软 X 射线波段能量可连续变化的光子。

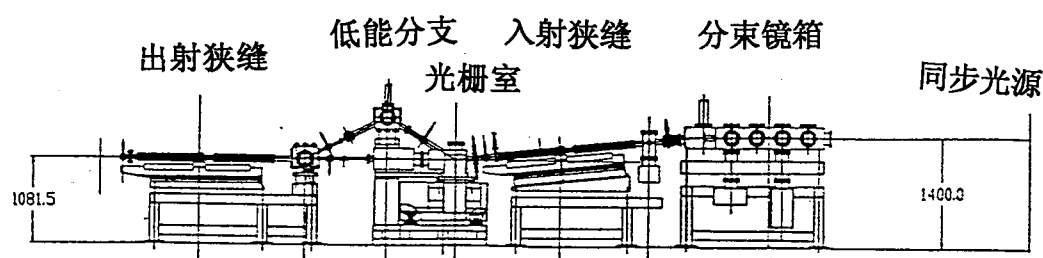


图 1—8. 光电子能谱光束线结构框图

整个能量范围由四块不同的光栅分光得到。由入射狭缝出射的同步辐射光，经四块不同的光栅分光后分为真空紫外和和软 X 射线两个分支。其中三块曲率半径相同（40 米）的光栅分光后直接由出射狭缝出射并提供 62—1000eV 的软 X 射线。另一块曲率半径为 4 米的光栅和其它三块光栅的出、入射角度不同，形成不同分支。由这块光栅分光后，在经两块反射镜反射后仍由出射狭缝出射，提供 10—62 eV 的真空紫外光。

为了提高分辨率，光束线初始设计和安装采用罗兰圆模式。即入射和出射狭缝分别被安装在一个行程为 1 米左右的步进电机驱动的导轨上，当光栅主轴转动作波长扫描时，狭缝在计算机控制下作罗兰圆运动，在不损失光通量的情形下，还有较高的分辨率。事实上，经过运行发现，由于机械的误差和步进电机丢步等原因，很难达到设计时预期的光强和分辨。现在的运行模式为 Dragon 模式，即入射狭缝固定于聚焦位置，对于一定的光子能量，通过改变出射狭缝位置到与其能量相应的聚焦位置，以提高分辨率。入射到样品的光斑大小约 $3 \times 1\text{mm}^2$ 。光束线的真空可达 2×10^{-8} 帕。

参考文献

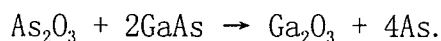
1. Synchrotron Radiation Research advances in surface and interface science, Vol. 1 Techniques, Robert Z. Bachrach eds, Plenum Press, New York and London, 1992
2. 《固体表面化学》，丁莹如，秦关林编著，上海科技出版社，1988.3
3. 《表面分析》，华中一，罗维昂编著，复旦大学出版社，1983.3
4. 《表面分析技术》，陆家和，陈长彦编著，清华大学出版社
5. D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis by Augur and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Willy & Sons Ltd, 1983
6. C.R.Brundle and A.D.Baker, "Electron Spectroscopy: Theory, Technology & Application" Vol. 1-5, Academic Press, 1984
7. 丁训民，侯晓远，王迅，物理学进展，Vol. 12, No.2, 168-197, 1992
8. 徐彭寿，陆尔东等，第一次两岸同步辐射研讨会论文集，北京，1993.10
9. Shu Deming, Xu Pengshou et al., Proceedings of the International Conference On Synchrotron Radiation Application, Hefei, 346, 1989.5
10. 染野 坛，安盛岩雄，《表面分析》，科学出版社，1983
11. S. Roy Morrison 著，《表面化学物理》，赵壁英等译，北京大学出版社，1984

第二章 文献综述

2.1 GaAs 和其它III--V族半导体表面的钝化

化合物半导体 GaAs 是直接带隙半导体, 禁带宽度 $\Delta E=1.42\text{eV}$, 并具有高的电子和空穴迁移率, 它的电子迁移率比硅高 6 倍, 是制造高速半导体器件和光电子器件的优良候选材料。由于 GaAs 和其它III--V族半导体表面在空气 中被氧化以及金属与III--V族半导体接触, 导致很高的表面和界面态密度, 钉扎了费米能级, 限制了 GaAs 基器件和其它III--V族半导体器件的发展^[1-4]。长期以来, 硅基半导体器件一直占据着半导体器件中不可动摇的统治地位, 而 GaAs 的这些优良特性在半导体器件中一直未能充分发挥应有的作用。究其原因 是多方面的, 主要是工艺方面的, 其它如材料的完整性, 制备大单晶的困难以及复杂的器件制备工艺等。其中 GaAs 和其它III--V族半导体表面钝化技术就是一个没有完全解决的问题。

对化合物半导体 GaAs 来说, 它不象硅那样, 可由硅的表面自身氧化形成如二氧化硅(SiO_2)或氧化硅(SiO)作为钝化层, 形成钝化层的 Si/SiO_2 界面有非常低的态密度和良好的化学稳定性, 同时 SiO_2 既是钝化膜, 又可作为金属/氧化物/半导体(MOS)场效应晶体管的有源区, 因此对硅器件来说, SiO_2 一种非常理想的钝化膜。对 GaAs 和其它III--V族半导体表面钝化研究, 人们首先想到的也是采取同硅类似的方法, 即研究它们的自体氧化物, 以期得到钝化目的。实验发现对 GaAs 来说, 它虽可以被氧化, 但 As 的氧化物不稳定, 它与衬底 GaAs 进一步反应^[5]:



这还不是最重要的, 因为对半导体的钝化膜有两个基本的要求, 一是电子特性的钝化, 二是化学钝化, 即形成的钝化层必须具有化学稳定性。实验发现经过氧化的 GaAs 或其它III--V族半导体, 在表面和氧化物与衬底的界面处存在很高的态密度, 使得费米能级钉扎在带隙之间, 影响了诸如场效应晶体管和异质结二极管的器件性能和稳定性, 限制了 GaAs 基器件的发展^[1-4]。八十年代以来, 人们强烈地意识到, 对化合物半导体表面进行钝化, 采用自体氧化物是行不通的, 必须采用其它材料作钝化层。

1987 年 Sandroff 等^[6]首先提出了 GaAs 表面的硫钝化方法。他们用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸泡 GaAs 表面,使 GaAs 的表面复合速率大大减小,并且使 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质双极型晶体管小电流放大系数(β)提高达 60 倍,利用对表面电子态变化敏感的光致发光谱(PL)分析钝化效果,钝化后的样品的 PL 强度增加了 250 倍。这些惊人的结果,使人们对 GaAs 器件的钝化技术兴趣倍增。虽然 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 GaAs 表面具有钝化作用,但钝化层是 Ga 和 As 的氧化物和硫化物的混合层,在空气中不稳定^[7-10];另外 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 钝化后表面含有 Na 等金属离子,对工艺不利,如用水洗,则 PL 强度会大大降低,造成钝化失效。由于上面的原因,自从 Sandroff 等发现 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 GaAs 表面具有钝化作用以来,有关 GaAs 和其它 III-V 族化合物半导体表面的硫钝化技术一直在不断被发展和改进。主要从以下两方面入手,一是想方设法提高硫钝化层的稳定性,二是通过对钝化后表面原子结构和电子结构的研究,探讨钝化膜的形成机制。对前者,如用等离子体气相沉积和在硫钝化的 GaAs(100)表面上进一步蒸发 As_2S_3 和用其它的硫化物如 SeS_2 , $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 或 S_2Cl_2 等以期望提高硫钝化层稳定性。另外,通过在清洁的 GaAs 表面外延生长电子亲和力比氧小的 V 族或 VI 族元素 P、As 和 S、Se、Sb 等,期望得到钝化的 GaAs 表面(表面态密度降低的表面),从微观电子结构上探讨钝化的机制。替代 GaAs 表面的氧,形成它们与 GaAs 的新界面,可降低表面态密度。正因如此,现代表面分析技术如同步辐射光电子能谱(SRPES)和 X 射线吸收近边结构(XANES),以及扫描隧道显微镜(STM)研究钝化表面的成键特性和表面与界面结构是非常有力的工具。

Sandroff 等和其他的研究小组^[7-15]用 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 或 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 取代 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 GaAs 表面进行钝化处理,发现它具有比 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 钝化更好的效果。在钝化表面形成了硫化物钝化层。钝化层表面不再含有氧,也不在表面留下金属杂质离子,甚至费米能级也不再钉扎,但钝化时间较长,钝化形成的 As 硫化物不稳定,在空气中易受氧侵蚀而导致钝化失效,在真空中也易挥发,并且对钝化处理后 S 与 Ga 是否成键,不同的研究小组还没有取得一致的看法。其它的钝化方法也有不同程度的缺陷,如 $\text{P}_2\text{S}_5/\text{NH}_4\text{OH}$ 处理,形成的 Ga 和 As 的

硫化物不明显并且钝化层含有氧^[16-18], S_2Cl_2 处理^[19], 尽管也形成了 Ga 和 As 的硫化物钝化层, 但 S_2Cl_2 易水解成毒害性气体, 造成环境污染, 并且不易控制, 而电化学阳极氧化钝化^[20, 21] 形成复杂的 Ga 和 As 的氧化物和硫化物的混合钝化层, 并且也不容易控制; 此外, 还有激光辅助诱导等离子体淀积^[22], 增强化学气相淀积^[23, 24] 和分子束外延 S、Se、Sb 等^[25-29] 技术分别用来钝化 GaAs 表面, 虽然都有一定的钝化效果, 但设备复杂且成本昂贵, 不适合于 GaAs 半导体的器件工艺过程的钝化处理。

一个较为重要和有意义的结果是 Z. H. Lu 等^[12] 用角分辨光电子谱和 EXAFS, 结合其他研究者的理论计算^[12] 得出了 $[NH_4]_2S$ 溶液钝化表面退火处理后, 形成了以 Ga-S 键结尾的 Ga-S-Ga 的桥键形式。并给出了硫钝化的 GaAs(100) 表面的结构模型。

采用硫钝化的 GaAs 表面, 可以大大降低表面复合速率, 提高器件的性能, 并且对外延生长也有好处。如在钝化后的 GaAs 上生长 ZnSe^[30], 可以提高外延层的质量等。以前的硫钝化虽然给出了诱人的结果, 但钝化后的硫钝化层的稳定性问题一直困扰着人们。为了提高硫钝化层的稳定性, SeS_2 和 As_2S_3 等^[37-39] 分别被淀积到硫钝化的 GaAs 表面, 硫钝化层的稳定性有所提高。一些研究者发现经过 $[NH_4]_2S$ 或 $[NH_4]_2S_x$ 钝化的 GaAs 表面, 形成的 As 硫化物在真空下容易挥发。另外, 真空退火, As 的硫化物不稳定, 分解或挥发, 而可能会在表面留下单层的 GaS 层^[12, 31-36]。因此 GaS 化合物被认为是较为理想的稳定的钝化层^[35, 36], 但从化学反应动力学的观点看, 单质的 Ga 与 S 要在大于 900°C 的条件下才能化合成 GaS, 这对 GaAs 衬底是难于实现的。MacInnes 等^[40] 声称用金属有机物化学气相淀积(MOCVD)方法, 实现了在 GaAs 上外延单晶 GaS。事实上可能并非如此简单。

其它 III-V 族化合物半导体表面的硫钝化也有不少的报导^[41-50]。如用 $[NH_4]_2S$ 或 $[NH_4]_2S_x$ 钝化 InP(100) 和 GaP(100) 以及用气体 H_2S 或 Se、Sb 和 As 吸附到 InP(100) 和 GaP(100) 的表面也可以达到钝化的作用。

2.2 金属与钝化的半导体的界面研究

金属和 III-V 族化合物半导体界面的相互作用无论在基础和技术应用领域

都具有非常的重要性。同步辐射光电子能谱已经被广泛用来研究金属包括碱金属^[51, 52], 碱土金属^[33, 34, 53], 过渡金属以及稀土金属分别与清洁的III—V族化合物半导体表面的相互作用^[54—60]。绝大多数金属淀积到III—V族化合物半导体表面, 导致表面和界面很高的态密度, 钉扎了费米能级。并且在金属与半导体之间形成强烈的化学键, 半导体衬底表面被破坏, 淀积金属层的性质也丧失, 这些直接影响到III—V族半导体器件技术的发展。自从发现硫化物钝化的GaAs表面, 降低了表面态密度, 甚至费米能级不钉扎。金属与硫钝化的III—V族半导体的电学性质与界面性质和界面化学密切相关, 一些新的尝试, 即金属淀积到钝化的III—V族半导体界面研究已经引起了人们的广泛关注, 期望利用钝化的表面来改善和提高III—V族半导体器件的性能和稳定性。同步辐射光电子谱(SRPES)和同步辐射X射线驻波技术被用来研究了不同的金属如轻金属Mg、Al和In, 过渡金属Fe, 以及贵金属Au和Pd等淀积到钝化的不同III—V族化合物半导体衬底表面。

Sugahara等^[36]淀积了不同功函数的Al、In和Au到硫钝化的n-GaAs(100)表面, 用SRPES测量表明S夹层的存在, 降低了金属和n-GaAs(100)表面的接触势垒高度, 并且随淀积金属功函数的不同而不同, 特别是贵金属的Au, 肖特基势垒高度仅降低了0.1eV。

Oshima等^[61]用SRPES和X射线驻波技术研究了Al和Pd淀积到GaAs(111)的界面结构和化学键, 对Al/S/GaAs(111)系统形成了很有序的界面, 肖特基势垒高度被降低, 而对Pd/S/GaAs(111)系统, 肖特基势垒高度与S钝化层无关。他们认为反应性的Pd金属破坏了S钝化的GaAs表面结构, 导致S偏析到外表面。尽管Al与钝化表面发生了化学反应, 但由于形成了热稳定的单层Al—S键, 使S保留在金属与GaAs的界面处, 因而降低了Al/S/GaAs(111)系统的肖特基势垒高度。

Sugiyama等^[62]用与上述相同的方法研究了相同的体系, 结合其他研究者的结果, 他们认为无论对什么晶向的S钝化样品, 当Al淀积时, 总是存在还原反应 $\text{Al} + \text{GaS} \rightarrow \text{AlS}_x + \text{Ga}$, 并且夹层S原子不随淀积Al而改变, 即S原子保留在金属/GaAs的界面处。进一步他们发现在Al淀积前, 表面S原子

是更有序。Lu 等^[33, 34, 53]研究了 Mg 淀积到 S 钝化的 GaAs(100)和 GaSb(100)表面, 得到了与上面相似的结论。

一个更成功的例子是 Anderson 等^[63]在硫钝化 GaAs(100)表面外延生长出具有 bcc 取向的铁薄膜, 并且在 Fe 的覆盖度 ≥ 4 ML 时, 表现出磁性, 另外衬底与淀积金属层的反应以及扩散也被有效地消除。

其它材料淀积到钝化的 III—V 族化合物半导体表面也有报导。Scimeca 等^[64]研究了 S 钝化的 GaAs(111)A, (100), (111)B 表面的相对稳定性, 得出了 $(111)B > (100) > (111)A$ 。这些结果和理论计算均表明硫钝化层的相对稳定性与表面的成分及三个不同面的配位数(原子密度)密切相关。淀积 CaF_2 到 S 钝化的 GaAs 表面, $\text{CaF}_2/\text{S}/\text{GaAs}$ 的肖特基势垒高度被降低, 高温退火, 在 $\text{CaF}_2/\text{S}/\text{GaAs}$ 界面处引起 Ca^{2+} 被还原为 Ca。与之相反, CaF_3 淀积到 S 钝化的 GaAs 表面, 则形成平带结构。

Tarsa 等^[65]用脉冲激光淀积方法实现了 MgO 膜外延生长到 Sb 钝化的 GaAs(001)表面等, Hirose 等^[27]在 Se 钝化的 GaAs(100)表面生长出有序和准外延的有机半导体薄膜等。

参考文献

1. W. E. Spicer, P. W. Chye, P. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol., 16(5),1422,(1979)
2. W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, and C. Y. Su, J. Vac. Sci. Technol., 17(5),1019,(1980)
3. M. Woodall and J. L. Teauf, J. Vac. Sci. Technol., 19,794,(1981)
4. H. Hasegawa and H. Ohno, J. Vac. Sci. Technol., B(4),1130,(1986)
5. C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott and B. Schwartz, J. Electrochemical Soc., 127 (1980) 1367
6. C. J. Sandroff, R. N. Notterburg, J. C. Bischof and R. Bhat., Appl. Phys. Lett. 51(1987) 439
7. C. J. Sandroff, R. N. Notterburg, J. C. Bischof and R. Bhat., Appl. Phys. Lett. 51(1987) 33
8. C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L.A.Faeow et al., Appl.Phys.Lett., 54(1989), 362
9. C. J. Sandroff, M. S. Hedge, and C. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol., B(7),1130,(1989), 841
10. C. W. Wilmsen, K.M.Geib, J.Shin et al., J. Vac. Sci. Technol., B7(1989), 851
11. M. S. Carpenter, M. R. Melloch, B. A. Cowans et al., J. Vac. Sci. Technol., B7 (1989), 845
12. Z. H. Lu, M.J.Graham, X.H.Feng, B.X.Yang, Appl. Phys. Lett., 62(1993), 2932; Phys. Rev. B48(1993), 4604 ; T.Ohno, K. Shiraishi, Phys. Rev. B42(1990)11194; Sahn-Fen Ren, Yia-chung Chang, Phys. Rev. B41 (1990)7705
13. C. J. Spindt, D.Liu, K.Miyano et al., Appl. Phys. Lett., 55(1989), 861,
14. C. J. Spindt, and W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett., 64(1994), 2578,
15. N. Yokoi, H. Andoh, M. Takai, Appl. Phys. Lett., 55(1989), 1653,
16. 钟战天, 罗文哲, 牟善明等, 物理学报, 41 (1992), 683
17. N. Yoshida,M.Totsuka, J.Ino and S.Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys.33 (1994),1248
18. H. H. Lee, R.J.Racicot, S.H.lee, Appl.Phys.Lett., 54, 724, (1989)
19. Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su, et al., Appl. Phys. Lett, 64 (1994), 3425
20. Z. S. Li, X.Y.Hou, W. Z. Cai,et al., J.Appl. Phys.,78 (1995), 2764

21. X. Y. Hou, W. Z. Cai, Z. Q. He et al, Appl. Phys. Lett, 60 (1992), 2252
22. E.S.Aydil, K.P.Giapis, R.A.Gottscho, V.M.Donnely, E.Yoon, J. Vac. Sci. Technol.B11(2),195, (1993)
23. N. Yoshida, S. Chichibu, T. Akane, et al., Appl. Phys. Lett., 63(1993), 3035
24. M. Tabib-Aziar, S. Kang, A. N. MacInnes et al., Appl.Phys.Lett., 63(1993), 625
25. P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts et al., Appl.Phys.Lett., 67(1995), 383
26. P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts et al., Phys. Rev. B., 50 (1994), 14237
27. Y. Hirose, S.R. Forrest, And A. Kahn, Appl.Phys.Lett., 66(1995), 944
28. M. Z. Tseng, C. Nguyen, E. Tarsa et al., Appl. Phys. Lett., 61(1992), 601
29. T. M. Kerr, D. C. Peacock, and E. C. Wood, J. Appl. Phys. 63(1988),1494
30. Q. D. Qian, M. R. Melloch, J. A. Cooper et al., Appl. Phys. Lett., 54(1989)1359
31. 陆尔东, 徐彭寿, 余小江等, 物理学报, 45 (1996), 715
32. E.D.Lu, F.P.Zhang, S.H.Xu et al., Appl. Phys. Lett., 69(15), (1996), 2282
33. E.D.Lu, S.H.Xu, P.S.Xu et al., J.Elelctron Spectro. & Related Phenom., 80, (1996), 181
34. 陆尔东, 徐彭寿, 余小江等, 半导体学报, 17(1996),545
35. Yu. V. Medvedev, Appl. Phys. Lett., 64 (1994) , 3458
36. H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, and Y. Nannichi, J. Vac. Sci. Technol., A(11),52(1993)
37. B.A.Kuruvilla, S.V.Ghaisas, A.Data, S.Banerjee, S.K.Kulkarni, J. Appl. Phys., 73 (9), 4384, (1993)
38. Yochi Mada, K. Wada, Yoshinori wada, Appl. Phys. Lett., 61(1992),2993
39. Y. Mada, K. Wada, Appl. Phys. Lett., 66(1995), 733
40. A. N. MacInees, M. B. Power, A. R. Barron et al., Appl. Phys. Lett., 62(1993),711
41. R. Iyre, R. R. Chang and L.L.lile, Appl.Phys.Lett., 53(1988), 134
42. Carol. I. H. Ashby, K. R. Zuvadil, A. J. Howard, B. E. Hemmons. Appl. Phys. Lett., 64(18), 2388, (1994)
43. R. W. Kwok and W. M. Lau, J. Vac. Sci. Technol., A10(4)(1992), 2525
44. P. Streubel, H. Peisert, R. Hesse et al., Surf. Inter. Analysis, 23,(1995) 581

45. Y. Fukuda, N. Sanada, M. Kuroda and Y. Suzuki, Appl. Phys. Lett., 61(1992),955
46. T. Tiedje, K. M. Colbow, D. Rogers et al., J.Vac. Sci. Technol. B7(1989), 838
47. K. Vacca, H. M. Dauplaise, A. Davis, et al., Appl. Phys. Lett., 67(1995), 527
48. N. Sanada, M. Shimomura, y. Fukuda et al., Appl. Phys. Lett., 67(1995), 1432
49. S. D. Kwon, Ho Ki Kwon, Byung doo Choe et al, J. Appl. Phys., 78(1995), 2482
50. K. Asai, T. Miyashita, K. Ishigure et al., J. Appl. Phys., 77(1995), 1582
51. P.S.Xu, E.D. Lu, S.H.Xu, X.J.Yu, H.Ji T.X.Zhao, Nuclear Ins. & Method In Phys. Res. B97(1995)368
52. P.S.Xu S.H.Xu, E.D.Lu, X.J.Yu, H.Ji T.X.Zhao, Nuclear Ins.& Method In Phys. Res. B97(1995)423
53. E.D.Lu, S.H.Xu, P.S.Xu et al., J.Elelctron Spectro. & Related Phenom.,80, (1996),185
54. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B50, 9585(1994)
55. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B51, 9702(1995)
56. G.Hughes, R.Ludeke, Fscaffler and D.Rieger J.Vac.Sci. Technol. B4(4), 924 (1986)
57. M.Prietsch, C.labschat, M.Domke, and G.Kaindl, Phys.Rev. B38, 10655(1988)
58. B.M.Trafas, C.M.Alado, C.Capasso, Yoram Shapira, F.Boscherini, I.M.Vitomirov, J.H.Weaver, Physs.Rev B40, 9811(1989)
59. D.Mao, M.Santos, M.Shayegan, A.kahn, G.Le Lay, Y.Hwu, G.Martaritondo, L.T.Florez. and J.P.Harlison, Phys. Rev. B45, 1213(1992)
60. C.J.Spindt, M.Yamada, P.L.Meissner, K.E.Miyano, T,Kendelewicz, H.Herrera-Gomez, W.E.Spicer and A.J.Arko, Phys. Rev. B45, 11108(1992)
61. M. Osima, T. Scimeca, M. Sugiyama, S. Maeyama, H. Oigama, Y. Nannich and H. Hashizume, Applied Surace Science70/71, 496(1993)
62. M. Sugiyama, S. Maeyama, T. Scimeca, M. Osima, H. Oigama, Y. Nannich and H. Hashizume, Appl. Phys. Lett.,63(18), 2540(1993)
63. G.W.Anderson, M.C.Hanf, and P.R.Norton, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 2764

64. Scimeca, Y. Muramatsu, M.Oshima, et al., Appl. Surf. Sci., 60/61(1992)256
65. J.Tarsa, X. H. Wu, J. P. Ibbetson et al., Appl. Phys. Lett.,66(1995)3588

第三章 硫钝化 GaAs 表面的新方法, CH_3CSNH_2 处理

3.1 引言

由第二章的分析, GaAs 及其他 III—V 族化合物半导体的钝化问题, 还没有从根本上解决, 鉴于此, 我们希望寻求一种 GaAs 表面硫钝化的新方法, 克服以前的各种硫钝化方法^[1-10]存在的缺点和不足, 以期得到稳定有效的硫化物钝化层。为此, 我们尝试了应用有机硫化物, CH_3CSNH_2 钝化 GaAs 表面, 利用表面灵敏的同步辐射光电子能谱(SRPES)和光致发光(PL)方法, 表征钝化表面的成键特性和钝化效果。实验发现, 无论在酸性或碱性溶液条件下, CH_3CSNH_2 都能与 GaAs 表面作用, 消除了 GaAs 表面的氧化层, 形成硫化物钝化层; 并且钝化表面的 PL 强度增强一个量级以上, 取得了明显的钝化效果。另外钝化表面的热稳定性研究表明, 在真空条件退火, 形成的砷硫化物(As_2S_3)不稳定, 但可以在钝化表面形成稳定的薄层 GaS 钝化层, 和以 S—Ga 键结尾的有序的 S—GaAs(100)(2×1)再构表面。此钝化方法可以克服以前的硫钝化方法的缺点, 并且是一种高效的、可实际应用于 GaAs 半导体器件工艺的新钝化方法。

3.2 实验方法

用分析纯的硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶于适量的二次去离子水中(可加热使其溶解), 分别加入分析纯的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或盐酸配制成不同酸碱度的钝化液。掺 Si 的 n 型 GaAs(100)单晶样品($\Phi = 10\text{cm}$, $d = 0.1\text{cm}$), 载流子浓度约为 10^{18}cm^{-3} 。按照器件制造工艺的要求进行抛光清洗, 然后解理成若干小块样品, 经 H_2O_2 : HAc : H_2O 为 1: 1: 6 的混合液腐蚀半分钟, 然后放入配制好的 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液或 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液中, 在水浴温度约 90°C 钝化 1 分钟到 1 小时不等。钝化处理后的样品用或不用二次蒸馏水冲洗, 用高纯 N_2 气吹干, 直接经能谱仪的快速传递系统传递到超高真空分析室。同步辐射光电子谱(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, 光子能量分别选用 100 eV 激发 Ga3d 和 As3d 以及 208 eV 激发 S2p 谱, 以增强表面灵敏的芯能级发射。测量所用的透过能为 10 eV, 在 70~180 eV 范围内, 仪器的总分辨率约为 $E/\Delta E \sim 500$ 。光致发光(PL)实验在同一实验室

的时间分辨光谱实验站进行, 用常规的 Ar^+ 离子激光器的 514.5nm 线激发, 测量所用功率和其它参数均相同, 并且所有样品的测量是一次性完成, 避免多次开机引起激发强度等条件的变化。

3.3 结果与分析

图 3-1 所示是不同条件处理的 GaAs(100) 表面的 As3d 和 Ga3d 谱。从 As3d 谱可以看出, 酸腐蚀的表面(曲线 a), 除了衬底 As 峰外, 有一个明显的 As 氧化存在, 化学位移为 3.5eV [9]。经 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 1 分钟, 如图 3-1 的曲线 c, As 氧化物峰仍然存在, 在衬底 As 峰的低动能端 1.7eV 出现新峰, 对应形成 As 的硫化物 [9-12]; 在相同的溶液里钝化 10 分钟(曲线 d), As 氧化物峰几乎完全消失, As 硫化物峰明显增强, 同时仍然可以观测到衬底 As 的成分。在 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里对 GaAs 进行 10 分钟钝化(曲线 b 和 e), 与在氨碱性溶液里几乎得到相同的结果, 形成明显的 As 硫化物峰。实验还发现, 只要钝化时间足够长, 无论在酸性或碱性条件下, 都可以完全消除表面 As 氧化物, 但钝化后如用水冲洗, 则可能会有极少量的 As 氧化物

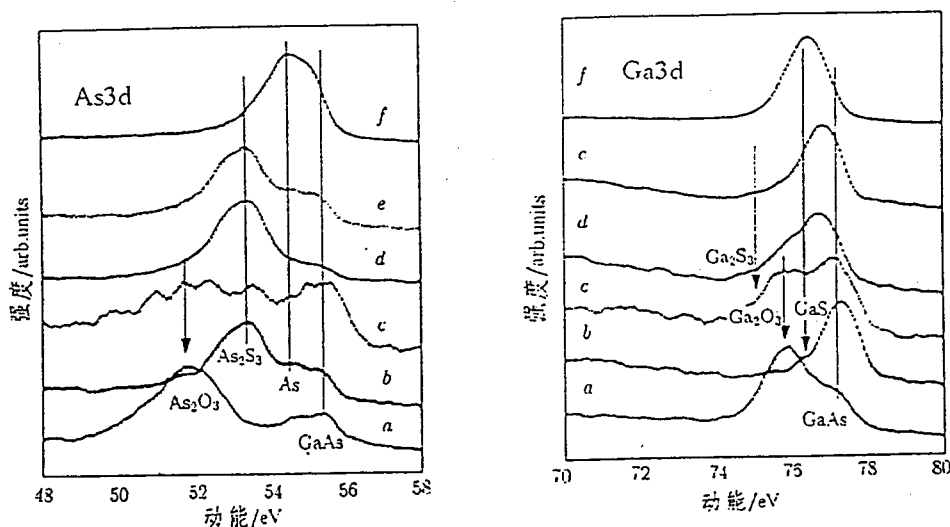


图 3-1 SRPES 测量 GaAs(100) 表面的 As3d 和 Ga3d 谱。a) 酸腐蚀的表面, b) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟后水冲洗, c) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 1 分钟, d) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 10 分钟, e) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟。 $h\nu = 100\text{eV}$ 。

与 As 硫化物共存^[13]，曲线 b 就是一个例子。可能的原因将在讨论 CH_3CSNH_2 的钝化机制时给予解释。

SRPES 测量的不同条件处理的 GaAs(100)表面的 Ga3d 谱表明，对酸腐蚀的表面(曲线 a)，除了衬底 GaAs 成分外，存在很强的 Ga 氧化物峰，化学位移为 1.4eV ^[9]。GaAs 样品在 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 1 分钟(曲线 c)，Ga 氧化物峰相对减少但仍然存在，在衬底 Ga 峰的低动能端还应有钝化形成的 Ga 硫化物的贡献^[9-12]，在相同的溶液里钝化 10 分钟，如图曲线 d，Ga 氧化物成分完全消失，主要是衬底 Ga 峰和钝化形成的两种形式的 Ga 硫化物成分。

在酸性条件下对 GaAs 进行钝化(曲线 b 和 e)，与在氨碱性溶液钝化的结果稍有不同，从 Ga3d 谱几乎不能直接观测到 Ga—S 键的形成，但若分峰拟合，仍然存在 Ga—S 键。Spindt 等拟合 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 溶液处理的表面的 Ga3d 谱，得到 Ga—S 键的化学位移仅为 0.55eV ^[14]，而 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液处理后，衬底 Ga3d 峰低动能边的展宽完全有理由认为是 Ga—S 键的贡献。值得注意的

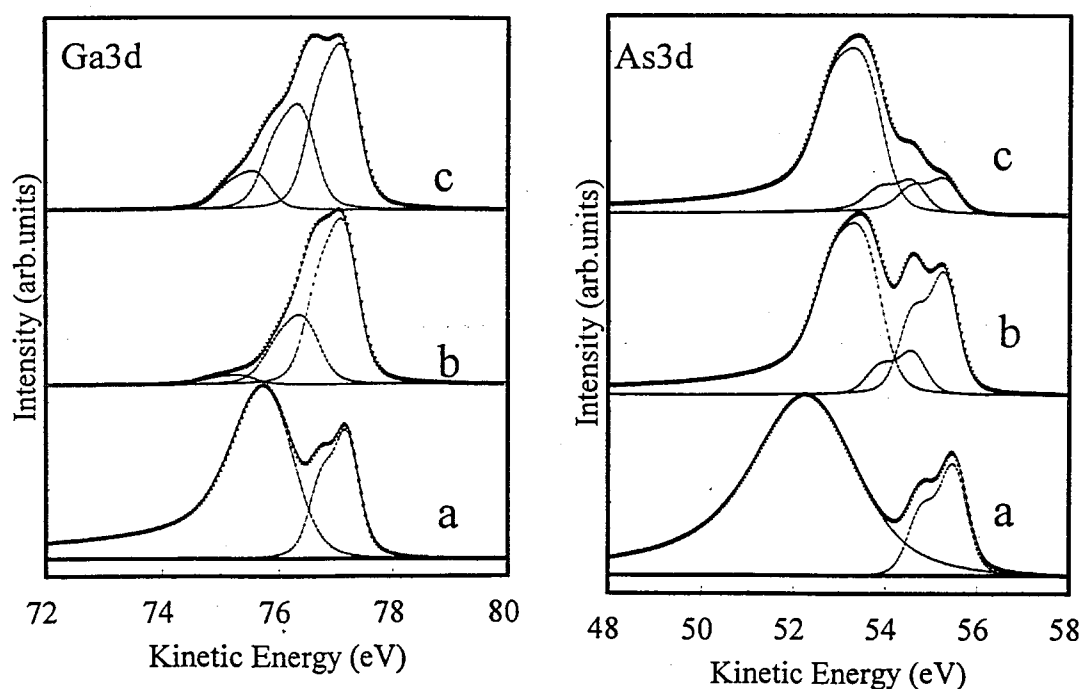


图 3—2 不同化学处理的 GaAs(100)表面经曲线拟合的 Ga3d 和 As3d 谱。a) 酸腐蚀的表面，b) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟，c) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 10 分钟。 $h\nu = 100\text{eV}$

是在碱性条件下钝化, 由于形成两种形式的 Ga 硫化物, 造成难于直接从化学位移来区分是否形成 Ga 硫化物, 进一步用 XPS 检测 O1s 和 SRPES 测量价带, 发现随着钝化时间增加, Ga 氧化物逐渐被消除, 只要钝化时间足够长, 则完全检测不到 O1s 信号和 O2p 信号。说明两种不同形式的 Ga 硫化物的形成。几种典型处理的 GaAs 表面的 Ga3d 和 As3d 谱峰分峰拟合结果如图 3—2 所示。此结果与上面的分析完全一致。

我们进一步研究了钝化形成的 Ga 和 As 硫化物的热稳定性。硫钝化处理后 GaAs 表面的 As3d 和 Ga3d 谱随不同退火温度的变化见图 3—3。实验发现, 即使在相当低的温度下, 甚至在 100℃退火, As 硫化物也向 GaS 成分转化, 导致 As 硫化物随着退火温度的升高, 逐渐减少。

硫钝化后 Ga3d 谱随不同退火温度的变化表明, 在碱性条件钝化形成的富硫的 GaS_x 成分也向低价的 GaS 成分转化。而在酸性条件下钝化后的 Ga3d 谱几乎不随退火温度的变化而变化。甚至在 450℃退火, GaS 成分也不分解。以前对 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 钝化的 GaAs 表面研究结果表明, 形成的 As 硫化物, 在真空退火发生 As 硫化物向 GaS 成分转化。MacInes 等声称 GaS 成分是一种较为理想的稳定钝化层^[16]。根据 Medevdve^[17]的热力学和平衡相图分析, 在 GaAs/ As_2S_3 界面, 元素态 As 和 GaS 成分是热力学最稳定的, 因此真空退火

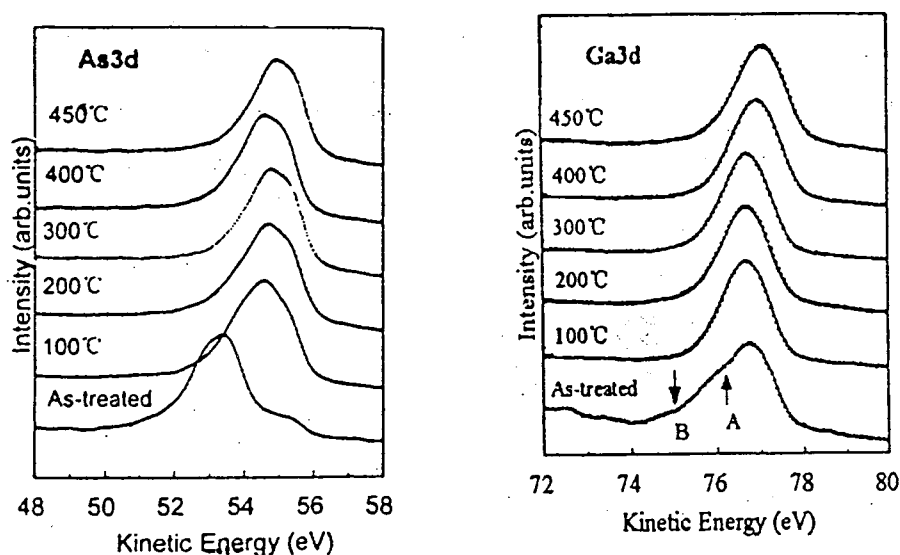


图 3—3 不同退火温度的硫钝化 GaAs(100)表面 As3d 和 Ga3d 谱。h ν = 100 eV。

则导致 As_2S_3 向 GaS 成分转化, 即存在如下的化学反应:



我们的实验证实这样的结论。利用 CH_3CSNH_2 钝化形成 As 硫化物在真空中热转化形成稳定的 GaS 钝化层存在于 GaAs 表面, 对外延生长的金属或半导体的匹配以及对金属/绝缘体/半导体和半导体/绝缘体/半导体器件的集成具有实际的意义。

利用同步辐射光电子能谱, 检测的不同条件钝化的 GaAs 表面的 S2p 谱如图 3—4 所示。无论钝化时间长短, 都可以观测到 S2p 信号的存在, 并且它呈现很宽的峰形结构, 结合上面对 Ga 和 As 的 3d 芯能级的分析, 我们认为钝化形成了多种形式的 Ga 和 As 硫化物, 可能包括元素态 S 或原子 S。但有实验证实, 在超高真空下元素态 S 或原子 S 易挥发。对钝化处理前的样品, S2p 信号检测不到。通过比较不同条件处理的样品, 很明显, 经过钝化处理形成了 Ga 和 As 的硫化物。

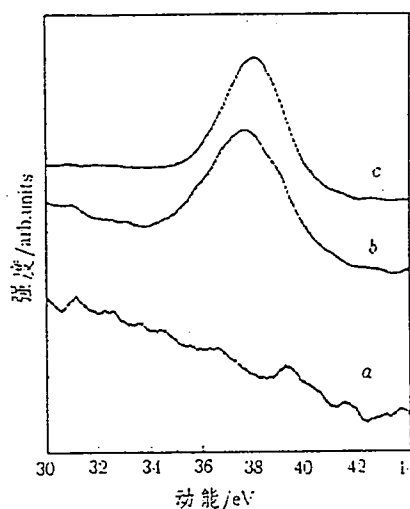


图 3—4 SRPES 测量 GaAs 表面的 S2p 谱。a) 酸腐蚀的表面, b) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 10 分钟, c) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟。 $h\nu = 208\text{ eV}$ 。

3.4 讨论

根据上述结果, 我们提出一种可能的机制来解释 GaAs 在 CH_3CSNH_2 溶液里的钝化行为。因为无论在酸性或氨碱性溶液里, CH_3CSNH_2 都水解形成 HS^- 和 S^{2-} 离子^[19], 结合 Ga 和 As 及其它们的氧化物和硫化物的溶解性^[18, 19], 以及 S、Ga 和 As 分别与氧作用形成氧化物的形成热, S—O 键合的形成热远大于 Ga—O 和 As—O 的形成热, 结果是 GaAs 表面的 Ga 和 As 氧化物在溶液/GaAs 界面处溶解, 与 CH_3CSNH_2 水解的 HS^- 和 S^{2-} 离子作用。一方面是 S—O 键合形成 SO_4^{2-} 留在溶液中, 另一方面是 HS^- 和 S^{2-} 离子与 Ga 和 As 离子在溶液/GaAs 界面反应, 形成 Ga 和 As 的硫化物钝化层。由于 CH_3CSNH_2 水解是一个缓慢

的过程, 上述的溶液/界面反应也是缓慢进行的, 这样便形成稳定均匀的硫化物钝化层。考虑到这样的过程以及 Ga 和 As 的氧化物和硫化物在酸性和碱性溶液里的不同溶解度, 结果是在酸性条件钝化, 更倾向生成 As_2S_3 硫化物, 而在碱性条件钝化倾向生成 As_2S_3 , Ga_2S_3 和 GaS 共存。用水冲洗后形成的极少量的 As 氧化物可能是从体 GaAs 扩散到表面的 As 与 H_2O 反应所生成^[13]。上述钝化方法有很多优点: 操作简单, 不存在其它金属杂质离子的干扰, 也无毒害性气体产生, 实为实际半导体器件工艺过程的理想钝化方法。

利用光致发光 (PL) 测量的不同条件处理的 GaAs 样品的发光强度, 如图 3-5 所示。经过 CH_3CSNH_2 钝化处理的样品, 与酸腐蚀的样品比较, 它们的 PL 强度增加了约一个量级。发光强度的增加标志着 GaAs 表面无辐射复合速率的降低, 预示 GaAs 表面缺陷态密度的降低, 因此 CH_3CSNH_2 钝化的 GaAs 表面达到了双重钝化效果, 化学钝化和电子钝化。

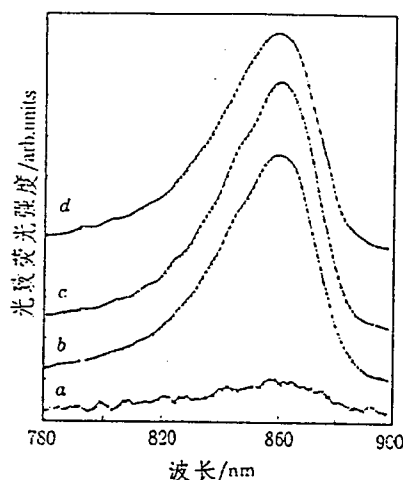


图 3—5 GaAs 表面不同条件处理的光致发光谱。a) 酸腐蚀的表面, b) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液里钝化 10 分钟, c) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟水冲洗, d) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液里钝化 10 分钟。

3.5 结论

1. 无论 CH_3CSNH_2 在酸性或氨碱性溶液里, 都能钝化 GaAs 表面, 并且在 GaAs 表面形成 Ga 和 As 的硫化物钝化层; 钝化表面退火处理, As 硫化物不稳定, 与衬底 GaAs 反应, 转化为稳定的 GaS 钝化层。
2. 新鲜钝化的表面, 其光致发光强度增加, 表明 GaAs 表面缺陷态密度的降低, 达到了电子钝化的效果。

总之, 我们发明了一种用 CH_3CSNH_2 处理的硫钝化 GaAs 表面的新方法, 此体系利用 CH_3CSNH_2 在酸性或氨碱性缓慢水解形成 HS^- 和 S^{2-} 离子与 GaAs 表面作用, 形成硫化物钝化层。此钝化方法, 操作简单, 不存在其它杂质离

子的干扰，也无毒害性气体产生，实为实际半导体器件工艺过程的理想钝化方法。

参考文献

1. W.E.Spicer, P.W.Chye, P.R.Skeath, C.Y.Su, I.Lindau, J. Vac. Sci. Technol., 16(1979), 1422,
2. C. J. Sandroff, R. N. Notttenburg, J. C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., 51(1987), 33
3. C.W.Wilmsen, K.M.Geib, J.Shin et al., J. Vac. Sci. Technol., B7(1989), 851
4. R. Iyre, R.R.Chang and L.L.lile, Appl.Phys.Lett., 53(1988), 134
5. C. J. Sandroff, M. S. Hedge, C. C. Chang. J. Vac. Sci. Technol., B7 (1989), 841
6. C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L.A.Faceow et al., Appl.Phys.Lett., 54(1989), 362
7. Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su, et al., Appl. Phys. Lett, 64 (1994), 3425
8. Z. S. Li, X.Y.Hou, W. Z. Cai,et al., J.Appl. Phys.,78 (1995), 2764
9. 钟战天, 罗文哲, 牟善明等, 物理学报, 41 (1992), 683
10. N.Yoshida, M.Totsuka, J.Ino and S.Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys.33(1994),1248
11. 陆尔东, 徐彭寿, 余小江等, 物理学报, 45 (1996), 715
12. E.D.Lu, F.P.Zhang, S.H.Xu et al., Appl. Phys. Lett., 69(1996), 2282
13. E.D.Lu, S.H.Xu, P.S.Xu et al., J.Elelctron Spectro. & Related Phenom., 80(1996), 181
14. 陆尔东, 徐彭寿, 余小江等, 半导体学报, 17(7), (1996), 545
15. Z.H.Lu, M.J.Graham, X.H.Feng, B.X.Yang, Appl. Phys. Lett., 62(1993), 2932
16. C.J.Spindt, D.Liu, K.Miyano et al., Appl. Phys. Lett., 55(1989), 861,
17. Yu. V. Medvedev, Appl. Phys. Lett., 64 (1994) , 3458
18. H. J. Yoon, M. H. Choi, I. S. Park, J. Electrochem. Soc.,139(1992), 3229
19. 武汉大学主编 《分析化学》, 高等教育出版社, 第二版, 1982.10
20. J. J. Yeh and I. Lindou, Atomic Data and Nuclear Data Table 32,1(1985)

第四章 Mg/GaAs(100)界面和 Mg/S/GaAs(100)界面 同步辐射光电子能谱的比较研究

4.1 引言

金属和III-V族化合物半导体界面的相互作用研究无论在基础和技术应用领域都具有非常的重要性。特别是GaAs半导体材料,其禁带宽度为1.42eV,并具有高的电子和空穴迁移率,可作高速半导体器件材料;随着超大规模集成电路的发展,多功能新型集成发展也将是二十一世纪器件集成的一个发展方向。正因如此,金属/GaAs界面研究已经有了大量报导,主要集中在金属与清洁的表面的接触势垒形成与界面特性方面。研究表明,金属吸附和暴露氧后,引起GaAs表面费米能级钉扎,其钉扎位置与金属功函数和界面反应密切相关^[1-3],其中绝大多数金属吸附,导致GaAs表面产生畸变、反应和偏析,并伴随界面附近原子的扩散和化合物的形成,破坏了衬底半导体表面的有序性,也难以保持吸附金属膜层的性质,直接影响了GaAs基器件技术的发展。为了解决这些问题,尝试应用了贵金属如Ag作为缓冲层,取得了一定的效果^[4]。最近的研究表明GaAs表面的硫钝化层除了可以有效改善其表面特性^[5-14],还可以阻止金属/GaAs界面的反应和扩散。实际的固态电子器件,往往是金属—绝缘体—半导体(MIS)结构,与器件制造密切相关的功函数较大的Al, In和Au分别淀积到S-GaAs表面的界面反应与势垒形成已经有了报导^[15-17],在本章中,我们选择功函数较小的金属Mg,研究室温下Mg/GaAs(100)和Mg/S-GaAs(100)体系的界面形成和反应,探讨S钝化层对界面反应和势垒形成(能带弯曲)的影响。

4.2 实验方法

实验所用材料是n型掺Si的GaAs(100)抛光片,载流子浓度约为 10^{18}cm^{-3} 。经常规器件清洗处理,直接传入样品分析室。样品的清洁采用1.0kV的氩离子束轰击和大约450℃真空退火循环进行,直至观测到一个清晰的 (4×1) 的LEED图形。XPS测量C1s和O1s和同步辐射测量的价带光电子谱表明无C和O沾污存在。钝化样品首先经 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HAc} : \text{H}_2\text{O}$ 为1 : 1 : 50混合液腐蚀1分钟,用二次去离子水冲洗三遍,放入配制好的 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 钝化溶液中,在水浴温度约90℃钝化1小时。取出后立即用二次蒸馏水冲洗, N_2 气吹干,快

速传入能谱仪超高真空系统分析室中。经 XPS 测量表明形成了 Ga 和 As 的硫化物钝化层(参见上一章), 真空退火直至观测到清晰的 (2×1) LEED 图形, 此时 As 的硫化物几乎完全分解, 而留下 GaS 成分在 GaAs(100)外表面, 对应形成的 Ga-S-Ga 的桥键形式^[6,9,10,15]。

金属镁条经机械抛光, 超声清洗, 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, 以消除表面形成的氧化镁层, 然后以恒量的电流(4 安)分别淀积到上述清洁的 GaAs(100)和硫钝化后退火的 GaAs(100)样品上。蒸发速率以晶体振荡调制器监测, 估计为 $2 \text{ \AA}/\text{min}$ 。蒸发 Mg 时, 真空度大约在 1×10^{-7} 帕, 一旦停止蒸发, 真空度很快回到 2×10^{-8} 帕。

SRPES 实验选择对 Ga 与 As 的 3d 及 Mg2p 有较大的光电离截面且表面灵敏的 90—100eV 和对 S2p 有较大的光电离截面且表面灵敏的 190—210eV 的同步辐射光激发, 在这个能量范围内, 分辨率($E/\Delta E$)估计为 500。

4.3 结果与分析

4.3.1 Mg/GaAs(100)界面

图 4-1 是 GaAs(100)表面 Ga3d 和 As3d 的芯能级随室温淀积不同覆盖度 Mg 的变化。从清洁表面的 Ga3d 谱中, 我们可以拟合得到三个成分, 来源于体

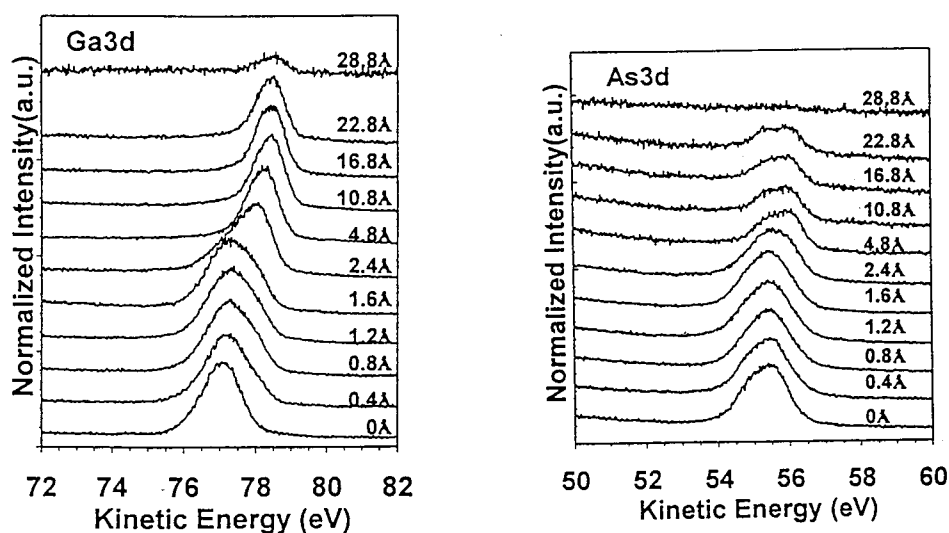


图 4-1. GaAs(100)表面 Ga3d 和 As3d 的芯能级随室温淀积不同覆盖度 Mg 的变化。hv = 100 eV.

态的成分(B)和两个表面成分 S_1 和 S_2 [参见第六章的分析]。在低 Mg 覆盖度下(1—4Å范围内), Ga3d 的表面成分仍然存在并不随覆盖度的增加而衰减。随着 Mg 覆盖度的增加($\geq 4\text{Å}$), 金属 Ga 成分出现, 并逐渐增强, 说明当开始淀积少量 Mg, 它就向 GaAs(100)晶格扩散替代晶格中的 Ga, 高覆盖度下几乎发生了 Mg 替代 GaAs 晶格中的 Ga 的化学反应。与之对应的 As3d 谱随 Mg 覆盖度增加而表明, 在刚开始少量 Mg 淀积时(1—4Å 范围内), 表面的 As3d 成分很快衰减, 随后的 Mg 覆盖范围内, 除了信号强度的衰减外其峰形和结构无明显的变化。原因之一是初始 Mg 淀积时, 由于 As 表面悬键的存在, 导致 Mg 化学吸附在表面的 As 位; 另外, 由于 Mg—As 键可能强于 Ga—As 键, 并且 Mg 离子半径小, 易于向衬底扩散导致 Mg 与 As 键合而替换出晶格中的 Ga。结果从 Ga3d 谱图上总是观测到金属 Ga 成分, 并且不随 Mg 覆盖度的增大而衰减。

不同覆盖度的金属 Mg 淀积到 GaAs(100)表面的 Mg2p 谱如图 4—2 所示。当少量 Mg 淀积时, Mg2p 呈现很宽的结构, 对应键合态的 Mg, 如上所述, 是由于 Mg 化学吸附于表面 As 位, 形成 Mg—As 键; 另外由于初始反应形成非均相或无序, 也造成 Mg2p 呈现较宽的结构。当 Mg 覆盖度达到 20Å时, 出现了明显的金属 Mg 成分, 说明此时界面反应 Mg 替代 GaAs 晶格中的 Ga 的化学反应已趋平衡。

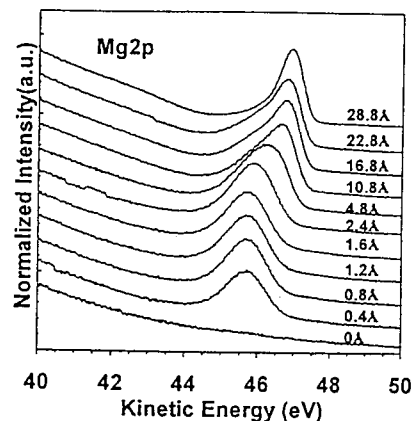


图 4—2 不同覆盖度的金属 Mg 覆盖到 GaAs(100)表面的 Mg 2p 谱, $h\nu = 100\text{ eV}$.

4.3.2 Mg/S/GaAs(100)界面

经过钝化处理的 GaAs(100)样品直接传入能谱仪分析室, 经真空原位退火处理, 直至观测到清晰的(2×1)LEED 图形, 此时在 GaAs 表面形成了一层硫化物钝化层, 以 Ga-S-Ga 的桥键形式存在, 并且 Ga-S 键在 GaAs 的高结合能端 0.5—0.6 eV。金属 Mg 淀积在这样的 GaAs 表面, 引起能带弯曲效应及界面反应。

硫钝化 GaAs(100)样品的 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱随淀积不同覆盖度的金属 Mg 的变化, 如图 4-3 所示。从图中可以看出, 即使少量的 Mg 覆盖, 在体态 Ga 峰的低结合能端 0.7 eV 左右出现肩峰, 是由于 Mg 淀积替换 Ga-S 成分中的 Ga, 导致的金属 Ga 成分。并且随着 Mg 覆盖度的增加, 金属 Ga 成分也逐渐升高。当覆盖度(θ)达到 25Å, 衬底 Ga 峰几乎完全消失, 呈现完全的金属 Ga, 并且强度强烈衰减。对此我们认为在 Mg/S/GaAs(100)界面有与 Al/S/GaAs 界面^[15-17]类似的反应存在, 即 $\text{Mg} + \text{GaS} \rightarrow \text{MgS} + \text{Ga}$ 反应。由于 Mg-S 键强于 Ga-S 键, 金属 Mg 与表面 GaS 的 Ga 交换位置, 使 Mg 以 Mg-S 键合形式存在金属/GaAs(100)界面处。

对 As3d 芯能级谱随淀积不同覆盖度的金属 Mg 的情形, 我们发现, 随着金属 Mg 覆盖度的增加, 没有任何新的成分和结构出现, 但是 As3d 谱的强度衰减非常的快, 说明 Mg 淀积到 S-GaAs(100)表面, Mg 与 As 并不直接成键, S 的存在阻止了 Mg 与衬底 As 的反应。这一点与前面讨论的 Mg/GaAs(100)界面不同, 无 Mg-As 键形成。

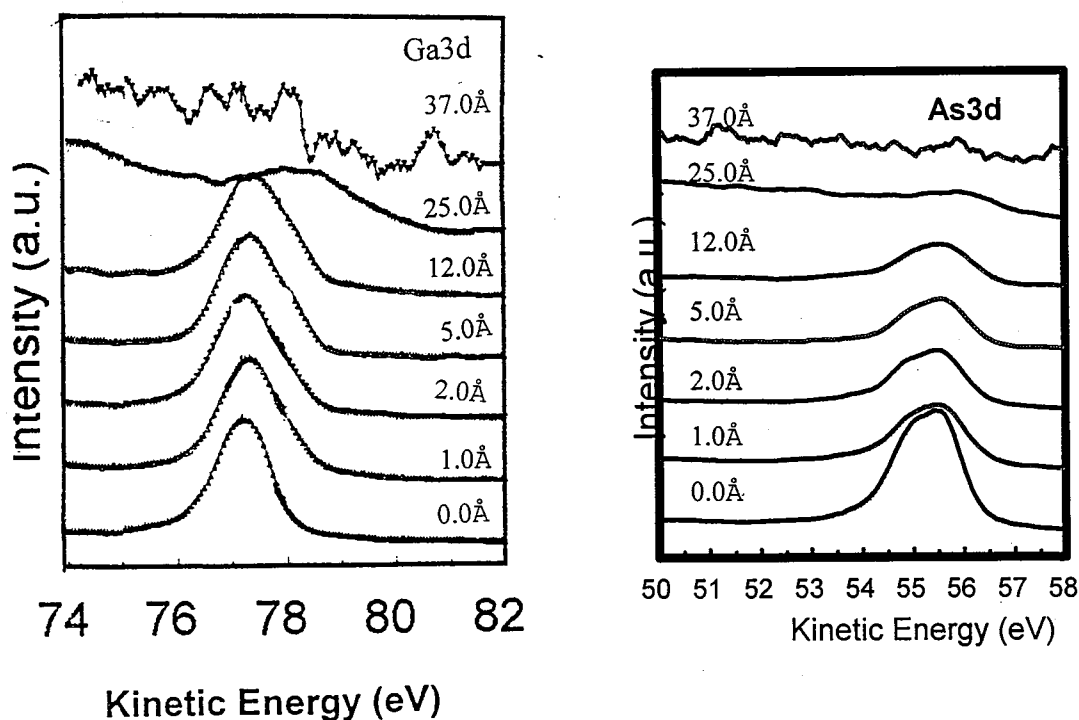


图 4-3. 硫钝化 GaAs(100)样品的 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱随淀积不同覆盖度的金属 Mg 的变化, $h\nu = 100 \text{ eV}$ 。

图 4—4 是不同量的 Mg 淀积在钝化 GaAs 表面的 Mg2p 的 SRPES 谱。它表明即使在很低的覆盖度下,淀积的 Mg 主要是化合态的即 Mg—S 键合态,同时少量金属态 Mg 也与之共存。另外,在低 Mg 覆盖度下,金属 Mg 成分会随时间逐渐消失,成为化合态的。随着覆盖量的进一步增加,金属 Mg 的强度逐渐增强,并不再随时间变成化合状态,这一方面说明钝化形成的 GaS 成分是相当薄的,约 3—4Å 左右,另一方面说明金属 Mg 向衬/GaAs(100)界面处。

图 4—5 是 S2p 谱随不同覆盖度金属 Mg 淀积的情形,我们发现,随着金属 Mg 覆盖度的增加,虽然发生了 Mg 置换 GaS 的 Ga 的反应,但由于 MgS 与 GaS 的结合能相差很小,难以从谱图上分离,但是 S2p 谱的强度强烈衰减。根据上面的分析,我们认为上述的反应仅仅在界面处,只发生 Mg 替代了 GaS 中的 Ga 的反应,同时形成的 MgS 保留在界面区,正是稳定的 Mg-S 键的存在阻止了 Mg 向衬底扩散与 GaAs 发生交换反应。

当覆盖度达到 12Å 后,用 XPS 还测量了 S2p 和 Ga3s 谱,发现主要是金属 Ga3s 信号,几乎检测不到 S2p 的信号,说明 S 仍然保留在 GaAs 的界面区。在

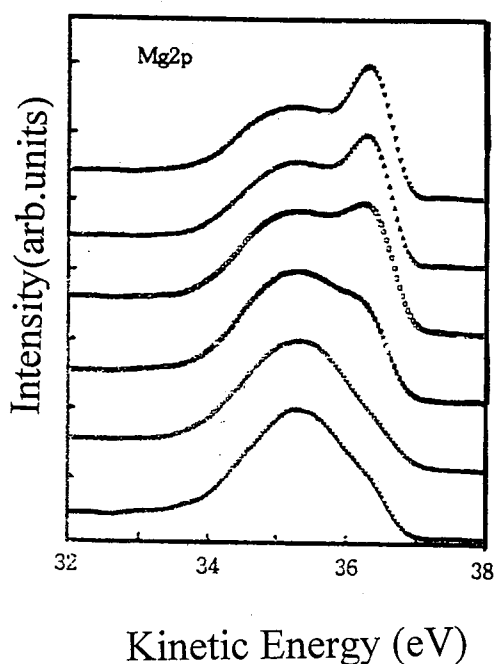


图 4—4. 钝化的 GaAs 表面随着增加 Mg 覆盖的 Mg2p 的 SRPES 谱, $h\nu = 189 \text{ eV}$

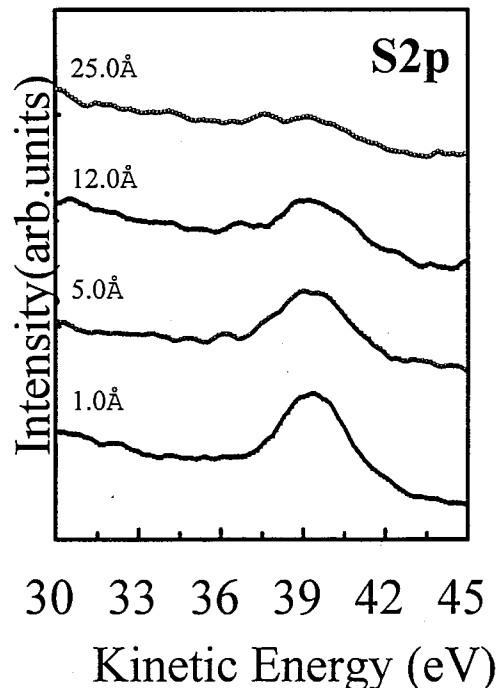


图 4—5. 钝化的 GaAs 表面随着增加 Mg 覆盖度的 S2p 的 SRPES 谱, $h\nu = 210 \text{ eV}$ 。

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。因此, 钝化除氧后夹层 S 原子的存在, 阻止了金属 Mg 向衬底 GaAs 的扩散。

4.4 讨论

从上面的分析可以看出, Mg 直接淀积到清洁的 GaAs(100)表面, 首先被吸附在表面的 As 位, 进一步淀积, Mg 将向衬底 GaAs 扩散, 替代晶格中的 Ga 原子, 形成 Mg-As 键, 而 Ga 原子被置换出来, 保留在外表面。Mg 的覆盖度越大, 这种替代作用越强烈, 致使在很高的 Mg 覆盖度时, 几乎完全是金属 Ga 的信号, 并且强度几乎不随 Mg 覆盖的增加而衰减。对 GaAs(100)表面淀积金属 Mg, As3d 总是呈现键合状态的。对此我们认为, 金属 Mg 淀积, 引起如上所述的 Mg 向衬底扩散交换 GaAs 晶格中的 Ga。随着 Mg 覆盖的增加, As3d 信号强烈地衰减, 说明衬底的 As 并不向外扩散, 它总是保留在界面区。这可以从 Ga 和 Mg 分别与 As 成键的电负性以及 Ga 和 Mg 的离子半径得到解释。Mg 的电负性小, 易给出电子。当 Ga 和 Mg 与 As 竞争反应时, Mg 更易与 As 成键。另外, Mg^{2+} 离子半径(0.78Å)较 Ga^{2+} 离子半径(1.04Å)小, Mg 离子更易与向衬底扩散取代晶格中的 Ga, 而置换出来的金属 Ga 总是保留在外表面。随着 Mg 覆盖的增加, 衬底 GaAs 表面的几层 Ga 原子全被金属 Mg 替代而留下金属 Ga 在外表面。另外, 淀积的金属 Mg 与被它置换出来的金属 Ga 共同作用使 As3d 信号强烈地衰减。

对 Mg/S/GaAs 系统来说, 当 Mg 淀积时, 金属 Mg 首先与表面 GaS 发生反应, 置换出金属 Ga。由于 GaS 钝化层很薄, 即使少量的 Mg 淀积, 金属 Ga 即出现, 而此时除了化合态的 Mg 以外, 还有少量金属态的 Mg 出现。这与 Mg 直接淀积到清洁的 GaAs 表面不同, 在相当厚的 Mg 覆盖下, Mg 都呈现键合态。这一方面说明了 S 钝化层的存在阻止了 Mg 向衬底扩散替代晶格中 Ga 的反应, 另一方面由于金属 Mg 始终存在也说明 Mg 仅与 GaS 发生交换反应, 且 GaS 钝化层是很薄的。从热力学观点看, Mg-S 键可能是比 Ga-S 键更稳定, 尽管 Mg 淀积发生了 Mg 置换 Ga-S 的反应, 但 S 一直以 Mg-S 键合形式保留在金属/GaAs 界面。正是由于强烈的 Mg-S 键合阻止了 Mg 进一步向衬底的扩散。

4.5 表面费米能级和能带弯曲

当 Mg 淀积到经氩刻和退火循环处理的清洁 GaAs(100)表面的能带弯曲效应并不明显, 原因是表面存在着很高的缺陷态密度, 钉扎了表面费米能级。对 Mg 淀积到硫钝化的 GaAs(100)表面的情况, 即使少量的 Mg 覆盖($\leq 1\text{\AA}$), 体态的 Ga3d 和 As3d 峰位均向高动能端位移, 这一方面意味着硫钝化降低了 GaAs 表面态密度, 即 S 替代 GaAs 表面的氧形成 S 与 GaAs 新界面, 解除了氧存在时费米能级的钉扎, 另一方面意味着金属 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($\theta > 4\text{\AA}$)时, 这个位移达到最大, 为 0.5eV, 随后体态的 Ga3d 和 As3d 峰位不再随 Mg 的覆盖度增加而移动且它的基本成分也不再发生变化。

对金属与清洁的 GaAs(100)表面接触的肖特基势垒形成和界面反应, Spindt 等^[2]和 Mao 等^[3]分别用带有 As 帽的 GaAs 样品, 通过退火脱去 As 帽以得到清洁的表面, 然后分别淀积不同的金属 Al、In 和 Au 等, 他们得出结论认为, 淀积的金属主要与 GaAs 的 Ga 反应, 形成合金, 而肖特基势垒的形成与掺杂浓度, 金属功函数以及淀积金属的量有关。Sugahara 等^[15]研究了 Al、In 和 Au 分别淀积到 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 钝化后退火的 GaAs(100)表面, 发现 Al 和 In 与表面形成的 GaS 钝化层发生置换反应, 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。这与我们研究的金属 Mg 淀积到 CH_3CSNH_2 钝化 GaAs(100)样品经过 400 °C 退火后的表面情形基本相似。只不过金属 Mg 的功函数(3.64)较 Al(4.25)、In(4.12)和 Au(5.10)小, 由于 Mg 和 Al 化学性质的相似性, 通过比较它们分别淀积到 S 钝化的 GaAs(100)表面的肖特基势垒的形成和界面反应, 发现尽管 Mg 和 Al 的功函数不同, 在相同的钝化表面上, 肖特基势垒的形成和界面反应具有相似性。因此钝化去氧后夹层 S 原子的存在对金属淀积的肖特基势垒形成和界面反应起决定作用。按照 Spicer 等^[1, 6]的模型, 费米能级的钉扎效应和势垒高度的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。对 Mg/S/GaAs 系统来说, As 缺失可能是缺陷的主要来源。它来自两方面: (1) 钝化表面退火, As_2S_3 不稳定与 GaAs 衬底反应形成挥发性的元素 As, (2) Mg 和钝化样品表面的 GaS 作用造成金属 Ga 原子从越过界面区, 向外表面 Mg 层扩散, 形成反位缺陷。对金属/S/GaAs 界面的费米能级钉扎和肖特基势垒的形成机制

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。

4.6 结论

1. 对 Mg/GaAs(100)体系，形成反应性界面。在 Mg 覆盖的初始阶段（1—4Å）时，Mg 化学吸附到表面的 As 位，形成 Mg-As 键，进一步增加 Mg 覆盖度，Mg 向衬底扩散，与 GaAs 的 Ga 发生交换反应，置换出金属 Ga，偏析到外表面，而 Mg-As 键保持在界面区；
2. 对 Mg/S/GaAs(100)体系，由于退火形成了薄层的 GaS 钝化层，当 Mg 覆盖时，Mg 首先与 GaS 反应，形成热稳定性很好的 Mg—S 键，保持在界面处，阻止了金属 Mg 向衬底扩散，消除了 Mg 与 GaAs 衬底反应；
3. 硫钝化的 GaAs(100)表面，由于降低了表面态密度，引起表面费米能级向导带底移动了 0.2 eV，这样 Mg/S/GaAs(100)体系的肖特基势垒高度较 Mg/GaAs(100)体系的低 0.2 eV。

参考文献

1. W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol., 16(5), (1979) 1422
2. C. J. Spindt, M. Yamada, P. L. Meissner, K. E. Miyano, T. K. Kendekewicz, A. Herrera-Gomez, W. E. Spicer, A. J. Arko, Phys.Rev.B.45 (1992) 11108.
3. D. Mao, M. Santos, M. Shayagan, A. Kahn, G. Le lay, Y. Hwu, G. Margaritondo, T. Florez, J. P. Harbison, Phys.Rev., B.45 (1992) 1273.
4. B.A.Kuruvilla, S.V.Ghaisas, A.Data, S.Banerjee, S.K.Kulkarni, J. Appl. Phys., 73(9) (1993) 4384
5. R.F.C. Farrow, S.S.P. Parkin, and V.S. Sperious, J. Appl. Phys.64(1987)2596
6. C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett., 55(9) (1989) 861
7. J. Sandroff, M. S. Hedge, C. C. Chang. J. Vac. Sci. Technol., B7(4) (1989) 841
8. J. Sandroff, R. N. Notttenburg, J. C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., 51(1987)33
9. Z.H.Lu, M.J.Graham, X.H.Feng, B.X.Yang, Appl.Phys.Lett., 62(23) (1993) 2932
10. Z.T.Zhong, W.Z.Luo, S.M.Mou, K.Y.Zhang, X.Li, C.F.Li, Acta. Physica. Sinica., 41(4) (1992) 683,
11. H.H.Lee, R.J.Racicot, S.H.lee Appl.Phys.Lett., 54, (1989) 724
12. Z.S.Li, W.Z.Cai, R.Z.Su, G.S.Dong, D.M.Huang, X.M.Ding, X.Y.Hou, Xun Wang. Appl. Phys. Lett., 64 (25)(1994) 3425
13. Carol I.H.Ashby, K.R.Zuvadil, A.J.Howard, B.E.Hemmons. Appl. Phys. Lett., 64(18) (1994) 2388
14. E.S.Aydil, K.P.Giapis, R.A.Gottscho, V.M.Donnelly, E.Yoon, J.Vac.Sci.Technol.B.11(2)(1993) 195
15. H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, and Y. Nannichi, J. Vac. Sci. Technol., A(11) (1993) 52
16. M. Osima, T. Scimeca, M. Sugiyama, S. Maeyama, H. Oigama, Y. Nannich and H. Hashizume, Applied Surace Science70/71 (1993) 496
17. T. Scimeca, Y. Muramatsu, M.Oshima, et al., Appl. Surf. Sci., 60/61(1992)256
18. J.J.Yeh and I.Lindou, Atomic Data and Nuclear Data Table 32,1(1985)

第五章 Cr/GaAs(100)界面和 Cr/S/GaAs(100)界面 的同步辐射光电子能谱比较研究

5.1 引言

在过去的几年,金属和III-V族化合物半导体的界面的显微学性质引起了广泛的兴趣,包括界面的自然化学状态和肖特基势垒的形成。直到现在为止绝大多数的研究工作主要集中在解理的非极性的(110)表面^[1-4]。然而大多数的III-V基半导体器件是制造在极性的(100)表面,研究金属/III-V半导体(100)面的界面特性应该具有更实际的重要性。另外,就半导体器件的发展来看,利用成熟的半导体平面工艺,实现磁性元件与半导体器件的集成将是集成器件发展的一个新方向。过渡族金属 Mn 的超薄膜性质与体材料的性质不同,室温下体相的 Mn 是非磁性的金属,实验发现它的超薄膜具有磁有序结构^[5,6]。虽然室温下过渡金属 Cr 是反铁磁的,但理论研究发现它的超薄膜可能具有磁有序性^[7]。最近的研究表明,铁磁性的过渡金属 Fe 能够外延生长到 S 钝化的(2×1)GaAs(100)再构表面,得到体心立方(bcc)取向的金属 Fe 膜,并且 Fe 与衬底的反应和外扩散被消除,当 Fe 覆盖度达到 4ML 时就呈现铁磁性^[8]。因此,在本章中,我们期望用同步辐射光电子能谱实验,考察 GaAs(100)表面和 S-GaAs(100)表面上过渡金属 Cr 的超薄膜的界面形成和电子结构,探讨 S 钝化层对 Cr/GaAs(100)界面形成和电子结构的影响。

5.2 实验方法

清洁 GaAs(100)样品和硫钝化 GaAs(100)样品的制备与上一章所述一致。实验所用的样品仍是掺 Si 的 n 型 GaAs(100)单晶片,载流子浓度约为 10^{18}cm^{-3} 。在超高真空分析室,最后的样品清洁采用 1.0kV 的氩离子束轰击和 450℃真空退火循环进行,直至用 XPS 测量 C 和 O 的 1s 以及同步辐射光电子谱测量的价带结构上无 C 和 O 沾污存在。钝化样品的制备和表征同前。在蒸发前,样品在超高真空环境下 400℃循环退火,直至由于样品传递造成的表面吸附的 C 和 O 沾污完全脱附,并且形成的 As_2S_3 化合物几乎完全消除,只留下 GaS 在 GaAs(100)表面。金属 Cr 在 830℃被生长在上述两种不同表面上。按照石英晶体振荡器,Cr 的蒸发速率为 0.7Å/min。在测量时超高真空的背景压强低于 5.0×10^{-8} 帕。低

能电子衍射被用来表征表面以及 Cr 蒸发过程的形貌。蒸发的 Cr 层厚度按照相对于 GaAs(100)表面原子密度 6.3×10^{14} 原子/cm² 计算得到, 以单层 (ML) 来表示, $1\text{ML} = 0.8\text{\AA}$ 。

5.3 结果与分析

5.3.1 Cr/GaAs(100)界面

A. 室温生长 Cr 到 GaAs(100)表面

图 5-1 所示是室温下清洁 GaAs(100)表面随不同覆盖度 Cr 生长的 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱。在低的 Cr 覆盖度下(<1.3 ML), Ga3d 和 As3d 的线形不发生变化, 能量也没有位移, 仅仅是表面芯能级位移(其来源参见下一章的分析)

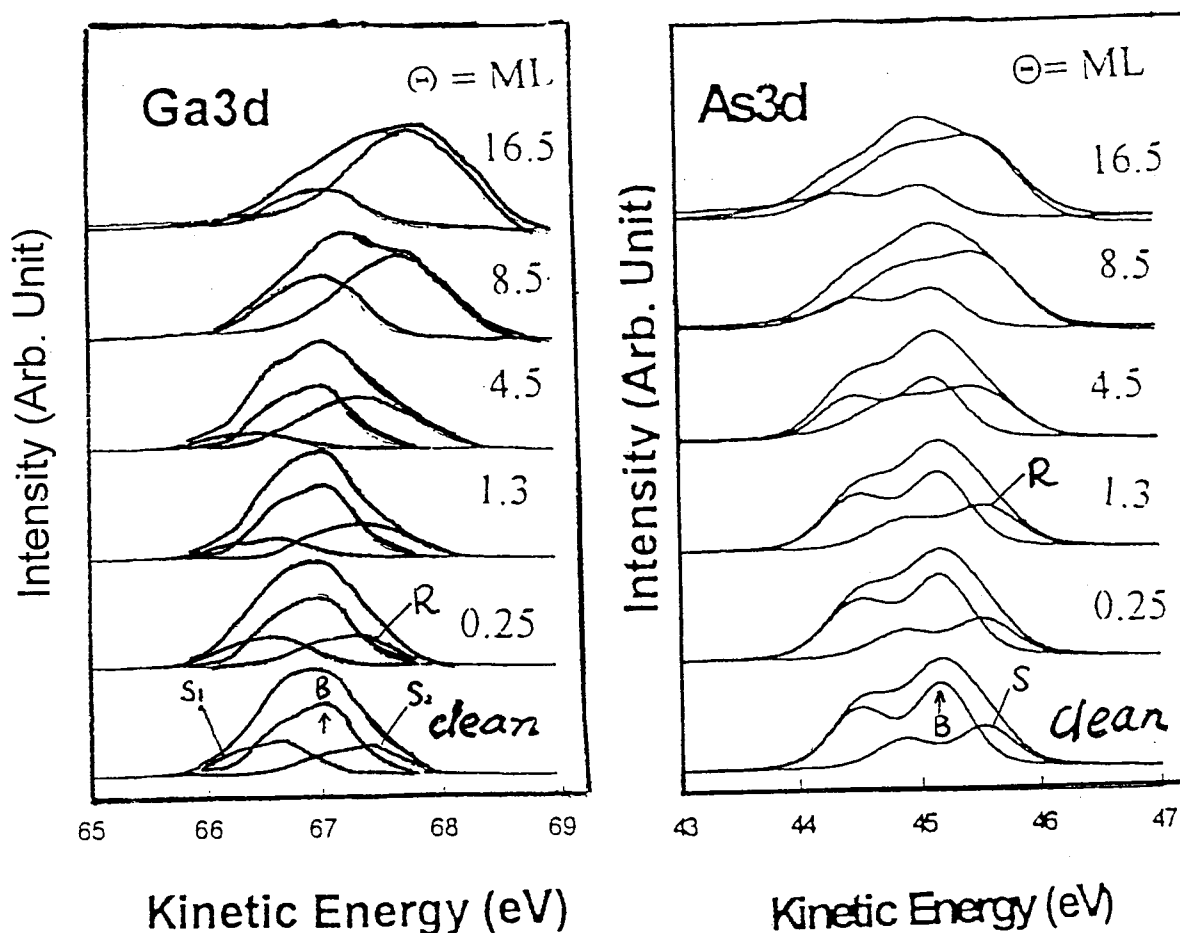


图 5-1 不同覆盖度 Cr 生长在室温 GaAs(100)表面的 Ga3d 和 As3d 芯能级谱。表面和体成分分别标记为 S 和 B, 反应成分用 R 标记。强度归一化相同高度。 $h\nu = 90.7\text{eV}$

消失,表明生长的 Cr 与衬底 GaAs(100)发生了较弱的相互作用。对 1.3ML 金属 Cr 覆盖的价带谱(图 5—2),起源于 Ga 和 As 的 sp 杂化发射没有变化但强度衰减很快,而起源于 Cr3d 的发射(E_F 以下 1.0 eV 左右)稳定地增强,这是和 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱一致的。

清洁 GaAs(100)表面显示为清晰尖锐的(4×1)的 LEED 图形,随着不同覆盖度 Cr 的生长(2—3ML),LEED 斑点变得大而模糊,表明生长的 Cr 原子与衬底 GaAs(100)发生相互作用所致。然而,图 5—3 的 Ga3d 和 As3d 积分强度在 Cr 覆盖度 2ML 以下的缓慢衰减,表明初始淀积的 Cr 是层状生长模式,这是不同于 Zunger 等^[9]研究的 Al/GaAs(100)界面的低覆盖度的情形。

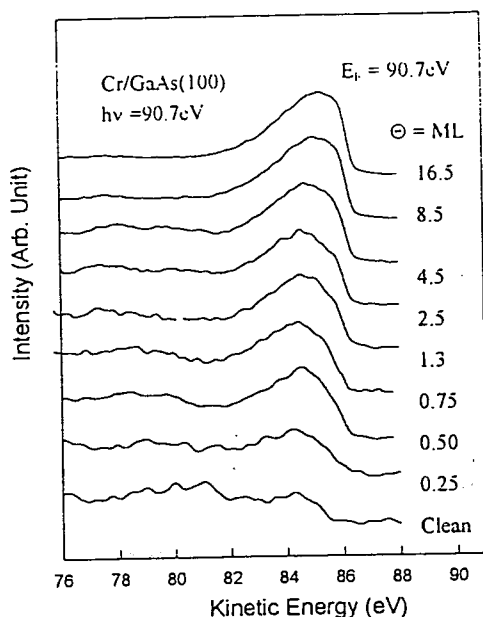


图 5—2 不同覆盖度 Cr 生长在室温 GaAs(100)表面的价带光电子谱。以等高度归一化强度, $h\nu = 90.7\text{eV}$ 。

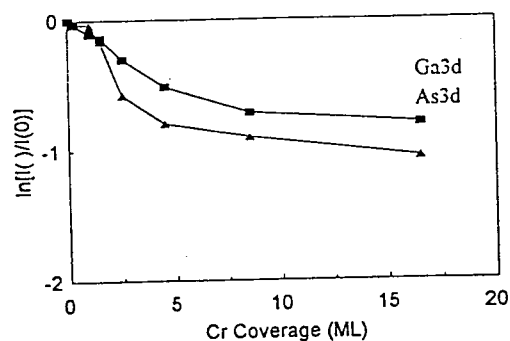


图 5—3 Cr/GaAs(100)的 Ga3d 和 As3d 的衰减曲线,强度以清洁 GaAs 表面的为基准归一化。

当 Cr 的覆盖度到 >2ML, Ga3d 和 As3d 的线形快速地改变,经拟合 Ga3d 和 As3d 谱,在它们的高动能端分别出现新的成分,如图 5—1 中的 R_1 和 R_2 ,这是由于外延生长的 Cr 与衬底的 Ga 和 As 反应所致。其中 Ga 的反应成分向淀积的 Cr 层扩散,形成了表面和界面的不同的配位环境,造成反应 Ga 的成分随

Cr 覆盖度从 4.5ML 增加到 16.5ML, 它的强度增加, 并且不断向高动能端位移, 直至观测不到衬底的信息。然而由反应诱导的 As 成分几乎不随 Cr 覆盖度的增加而移动, 它有一个比体 As 的结合能低 0.4 eV 的固定位移值。从简单的电负性观点看, 这个成分应该和反应形成的 Cr-As 键有关。不同于 Weaver 等的^[1]结果, 我们并没有发现了象他们所说的在体 As3d 的更高结合能端还有由 As 的表面偏析引起的成分。

B. 生长 Cr 到 400K 的 GaAs(100)表面

Cr 生长到 400K 的 GaAs(100)衬底表面的 Ga3d 和 As3d 谱如图 5—4 所示。从快速变化的 Ga3d 和 As3d 的线形, 与室温生长 Cr 到 GaAs(100)表面比较, 说明界面反应和互相混合溶解强烈地增强。反应的 Ga 成分大约向高动能端位移了 1.3 eV, 比自由的金属 Ga 原子的位移还大, 表明形成了 Cr-Ga 键, 但对 As3d 来说, 低覆盖度下, 反应成分的位移和室温生长 Cr 到 GaAs(100)表面比较, 几乎没有变化, 而到更高的覆盖度 (≥ 16.5 ML), 我们得到了与 Weaver 等^[1]的实验一致的结果, 即在体 As3d 的更高结合能端还有一成分, 由 As 的表面偏析引起。

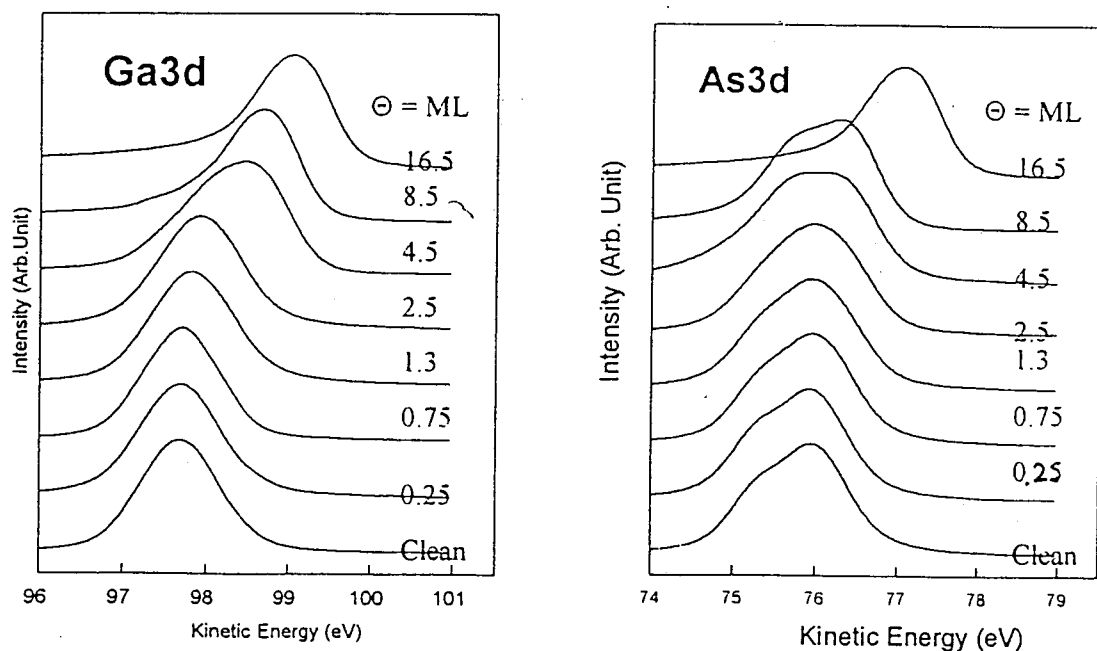


图 5—4 不同覆盖度 Cr 生长到 400K 的 GaAs(100)表面 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱。强度归一化到相同高度。光子能量为 90.7eV。

5.3.2 Cr/S/GaAs(100)界面

图 5—5 是金属 Cr 淀积在硫钝化的 GaAs(100)表面的 Ga3d 和 As3d 芯能级谱。钝化后退火的 GaAs 表面的 Ga3d 谱经拟合给出了两种成分，体态的 Ga 和以 Ga—S—Ga 桥键形式存在的 GaS 成分^[5]。随着金属 Cr 覆盖度的逐渐增加，体态的 Ga 和 GaS 成分的信号在逐渐地衰减，并没有明显的化学反应发生，表明钝化表面 GaS 成分的存在，阻止了金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应。不象如上所述金属 Cr 淀积到清洁 GaAs(100)表面的情形：金属 Cr 与衬底 GaAs 发生了反应，也不象 Weaver 等^[1]在 GaAs(110)表面发现即使金属 Cr 的覆盖度只有 2.5Å 就可以观测到强烈的 Cr 与 GaAs 的反应，这说明硫钝化的 GaAs(100)表面可能对金属 Cr 膜的生长具有稳定作用。

G.W.Anderson 等^[8]已经外延生长出具有铁磁性质的 bcc 铁膜到硫钝化的 GaAs(100)表面，他们认为绝大部分的 S 保存在界面区，少量的 S(大约 10%)漂浮在外表面起到稳定铁膜的作用，这样维持 Fe 以 bcc 方向生长。

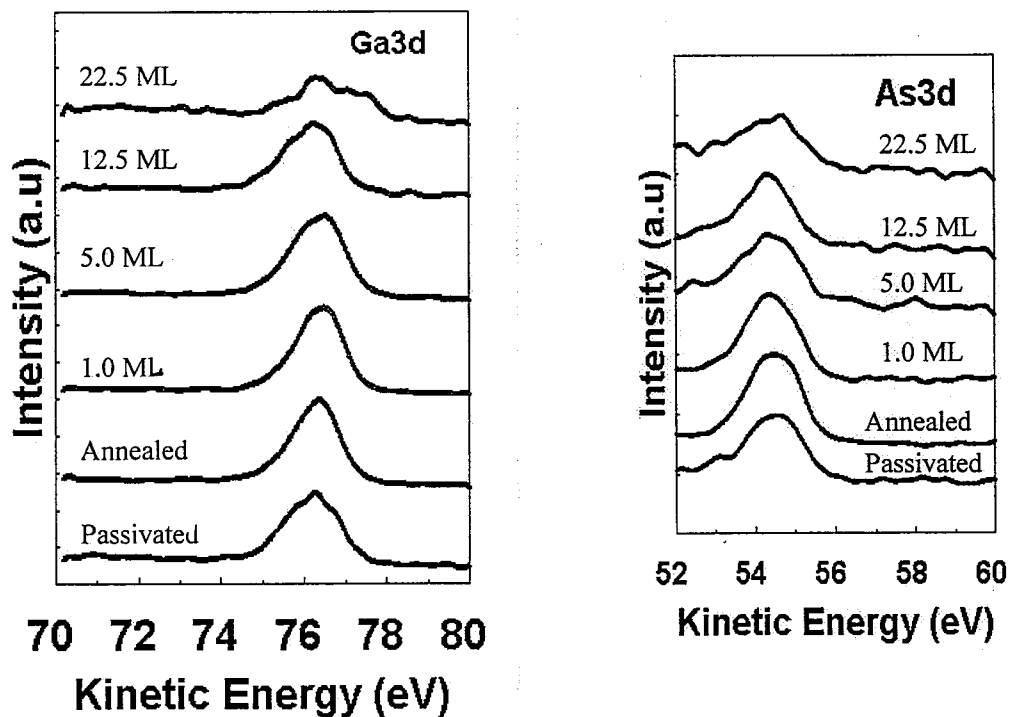


图 5—5 不同覆盖度 Cr 生长在硫钝化 GaAs(100)表面 Ga3d 和 As3d 的芯能级谱。强度归一化到相同高度。光子能量为 99.7eV。

金属 Cr 淀积在硫钝化的 GaAs(100)表面的 As3d 谱表明,钝化后退火的 GaAs 表面存在两种成分,体态的 As 和可能以自由 As 原子形式存在的成分。随着金属 Cr 覆盖度的逐渐增加,体态的 As 和自由 As 成分的信号也逐渐衰减。当金属 Cr 开始淀积时,由于表面强 Ga—S 键的存在, Cr 可能化学吸附在表面的自由 As 位,形成弱的 Cr—As 键,从而固定了 Cr 原子成为孤立原子,使得 Cr—Cr 相互作用减弱,并且阻止了金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应。金属 Cr 淀积到清洁的 GaAs 或 InP 的(110)表面^[1-3],则发生 Cr 与 As 或 Cr 与 P 的强烈相互作用,正是这种相互作用导致 Cr 的金属特性丧失,而不具有表面金属化的一些特性,如表面磁有序结构。

金属 Cr 淀积在硫钝化的 GaAs(100)表面的价带谱如图 5—6 所示。按照 Yeh 和 Lindau^[10] 计算的光电离截面的结果,光子能量在 90—100 eV 范围内, Cr3d 的光电离截面大于 Ga、As 和 Cr 的(4sp)大约 2 个数量级,因此 Cr3d 的光电发射即使在初始 Cr 覆盖时也可以被检测到,并且主要是 Cr3d 的光电发射信号。我们发现随着金属 Cr 覆盖度的逐渐增加,紧靠费米能级(E_f)附近的来源于金属 Cr3d 的发射逐渐增强,并且在 E_f 以下 0.6 eV 处出现肩峰,这个峰与体 Cr3d 的发射(E_f 以下 1.3 eV)不同,它可能对应具有磁结构表面 Cr3d 发射^[11,12]。

这个 E_f 以下 0.6 eV 的峰,在由逐渐淀积的金属 Cr 的价带与初始表面的价带进行差谱计算时变得更明显。当金属 Cr 覆盖度达到体相厚度时,具有表面磁结构的 0.6eV 的 Cr3d 发射峰将淹没在体 Cr3d 发射峰中。

与 Anderson 等^[8] 生长具有铁磁性质的 bcc 铁膜到硫钝化的 GaAs(100)表面

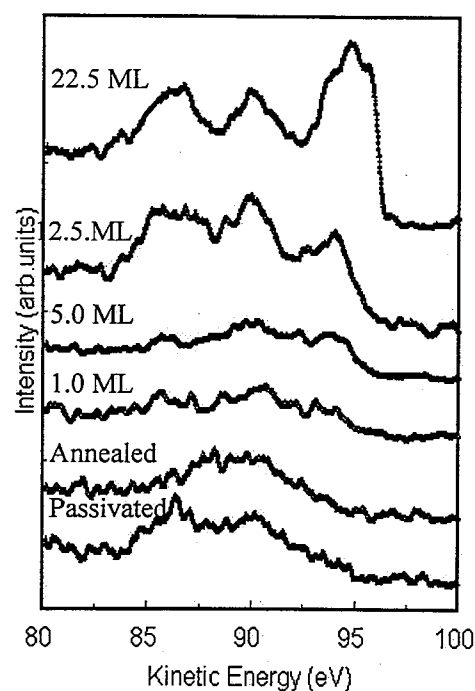


图 5—6 不同覆盖度 Cr 生长在硫钝化 GaAs(100) 表面的价带光电子谱。光子能量为 99.7eV。

不同的是,同样是过渡金属的 Cr,它的性质与铁有些不同,它的体相不具有铁磁性质。但理论计算^[12]表明即使是纯的金属 Cr,它的表面层也具有磁性。已有实验证实过渡金属 Cr 的磁性与金属 Cr 的粒子大小有密切关系。Matsuo 等^[13]通过直接的磁测量发现超小的 bcc 的 Cr 粒子表现出铁磁行为。在我们研究的这种情形下,由于 S 钝化层的阻挡作用,金属 Cr 膜的生长应该是以层状模式生长,并且将保持固有的金属原子的特性,因此它的超薄膜应具有磁性质。

5.4 讨论

通过比较 Cr/GaAs(100)界面和 Cr/S/GaAs(100)界面的形成,我们认为对不具有体磁性的金属 Cr 淀积到清洁的 GaAs(100)表面,由于 Cr 与衬底 GaAs 的强烈作用,造成淀积金属 Cr 不具有金属化的特征,即使是二维(2D)的表面,Cr 原子与原子之间的相互作用很弱,它的超薄膜也不具有磁性质,而对 Cr/S/GaAs(100)界面,由于表面强的 Ga-S 键的存在,阻止了淀积的金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应,使得初始淀积的金属 Cr 可能以孤立原子形式存在,这样在超薄膜的情形下,表面的金属原子 Cr—Cr 之间的相互作用减弱,导致金属 Cr 的超薄膜出现磁有序结构。与 X. Jin 等^[5,6]研究的 Mn/GaAs(100)相似之处是,在超薄膜的情形下,Mn 与衬底 GaAs 的反应并不明显,因而 Mn 的超薄膜出现磁有序结构;也有作者在衬底 Ag(001)上淀积金属 Mn 得到亚稳的体心立方 Mn 相^[14]。有研究表明 Fe/Cr/Fe 的三明治结构,夹层 Cr 在 $\leq 5\text{ML}$ 时,也表现出磁性,这是因为具有铁磁性的 Fe3d 与 Cr3d 相互耦合作用,导致它也具有铁磁性。因此,对不具有体磁性的过渡金属 Mn、Cr 等,它们的超薄膜如与磁性元素耦合或保持分立的金属原子的状态,就可能具有磁性行为。

5.5 结论

Cr/GaAs(100)界面的研究结果表明,由于 Cr 与衬底的强烈相互作用,形成非均匀的表面相和非整比的化合物以及相互融合,即使是超薄膜的 Cr 也不具有磁有序结构。对 Cr/S/GaAs(100)界面,由于表面强的 Ga-S 键的存在,阻止了淀积的金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应,使得初始淀积的金属 Cr 以孤立原子形式存在,金属原子 Cr—Cr 之间的相互作用,电子的自旋向上和向下分布与孤立原子相似,而导致金属 Cr 的超薄膜出现磁有序结构。

参考文献

1. J. H. Weaver, M. Grioni and J. J. Joyce and M. Del. Guidice, Phys. Rev. B31 (1984) 5348
2. C.M.Aldao, I.M.Vitomivov, F. Xu and J. H. Weaver, Phys. Rev. B37(1988) 6019
3. M. Prietsch, C.labschat, M.Domke, and G.Kaindl, Phys.Rev. B38 (1988) 10655
4. G. Hughes, R.Ludeke, Fschaffler et al., J.Vac.Sci. Technol. B4(4) (1986) 924
5. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B50, (1994) 9585
6. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B51, (1995) 9702
7. H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, and Y. Nannichi, J. Vac. Sci. Technol., A(11) (1993) 52
8. G.W.Anderson, M.C.Hanf, and P.R.Norton, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 2764
9. A. Zunger, Phys. Rev. B24(1981)4372
10. J. J. Yeh and I. Lindou Atomic Data and Nuclear Data Table 32,1(1985)
11. G. Zajac, S. D. Bader and R. J. Friddle, Phys. Rev. B31, (1985)4947
12. G. Allan, Surf. Sci., 74(1978), 79
13. S. Matsuo et al., J. Phys. Soc. Jpn.,49(1980) 1005
14. B. T. Jonker, J. J. Krebs, And G. A. Prinz, Phys. Rev. B39, (1989)1399

第六章 稀土 Gd/GaAs(100)界面和 Gd/S/GaAs(100)界面

同步辐射光电子能谱的比较研究

6.1 引言

金属与清洁的化合物半导体的界面研究已经相当广泛和深入^[1-7], 而金属与清洁和钝化III-V族半导体的界面比较研究才刚起步。在前两章中, 我们利用SRPES研究了碱土金属Mg, 过渡金属Cr分别与清洁GaAs(100)和S-GaAs(100)表面相互作用, 实验发现Mg/GaAs(100)是强烈的反应性界面, 由于Mg-As键的形成及Mg向衬底扩散趋势, 使得衬底的Ga被置换出来, 偏析到外表面; 对Mg/S/GaAs(100)体系, 由于表面薄的GaS钝化层, 在Mg淀积时, 首先发生Mg与GaS反应, 形成Mg-S键, 保持在界面处, 阻止了金属Mg向衬底扩散, 消除了Mg与衬底GaAs的反应。Cr/GaAs(100)界面和Cr/S/GaAs(100)界面的比较研究表明, Cr与清洁GaAs(100)表面相互作用强烈, 形成非均匀的表面相和非整比的Cr-As化合物, 致使薄膜Cr并不形成磁有序结构; GaAs表面S钝化层的存在, 消除了金属Cr与GaAs的反应, 使得超薄膜Cr以近似孤立原子形式存在, 金属原子Cr-Cr之间的相互作用弱, 电子的自旋向上和向下分布类似孤立原子, 导致超薄膜金属Cr出现磁有序结构。

考虑到稀土金属Gd的高度局域和弱束缚4f电子特性, 以及它是稀土中具有铁磁性的几种元素之一, 并且在几种金属衬底上它的薄膜表现出磁性^[8-12]。我们选择了Gd/GaAs(100)和Gd/S-GaAs(100)体系作为研究对象, 一方面为了了解不同系列金属与GaAs(100)和S-GaAs(100)的界面形成情况, 另一方面, 探讨S钝化层对不同系列金属与GaAs(100)表面作用的规律性。已有的研究表明, 稀土金属与半导体的界面是“反应性”的, 象稀土金属Ce/GaAs, Sm/GaAs, Tm/GaAs和Yb/GaAs的(110)面等^[6,7]。而在硫钝化的GaAs(100)表面, 已经发现硫具有阻止金属与衬底的反应和扩散^[13-16], 相反金属钪淀积到硫钝化的GaAs(111)表面, 则硫钝化层并无这种阻止作用^[17]。在这一章中, 我们利用同步辐射光电子能谱和低能电子衍射(LEED), 研究Gd/GaAs(100)和Gd/S-GaAs(100)的界面形成和反应, 探讨S钝化层对稀土Gd覆盖到GaAs(100)表面的影响。

6.2 实验方法

两种不同的衬底样品, 清洁 GaAs(100) 和硫钝化 GaAs(100)的制备同前一章所述。需要指出的是不仅两种衬底样品的 C 和 O 沾污被清除, 它们的再构表面的 LEED 斑点也被观测到, 分别为清洁表面的 (4×1) 再构和硫钝化表面的 (2×1) 再构。金属 Gd (纯度为 99.99%) 源被固定在离衬底样品大约 10cm 的 Ta 盒里作为阳极, 蒸发时以电子束轰击加热到大约 900°C 。经过充分去气后, Gd 可以在 2.66×10^{-7} 帕下蒸发到上述两种不同表面上。每次蒸发后, 真空很快回到基底值, 即测量时的背景压强 2.66×10^{-8} 帕。按照石英晶体振荡器, Gd 的蒸发速率为 $2\text{\AA}/\text{min}$ 。

对 As3d、Ga3d 和 Gd5p 谱图的定量分析, 采用最小二乘法拟合, 每个成分都采用固定的 Lorentzian 线形加 Gaussian 宽度卷积而成。在拟合过程中, 对不同元素的每个成分的 Lorentzian 宽度(本征线宽), 自旋轨道分裂值和它们的分支比都保持不变, 而 Gaussian 宽度随不同的化学环境而改变。

6.3 结果与分析

6.3.1 Gd/GaAs(100)界面

图 6—1 给出 GaAs(100)表面 As3d 芯能级随不同 Gd 覆盖度的变化。对清洁的表面, 经过拟合 As3d 给出了体相成分(B)和表面成分(S)。其中表面峰 S 相对于体峰 B 向高动能端位移了 0.42 eV , 这是和以前 GaAs(100)和 GaAs(110)表面一致^[18-21]。在 $0.5\text{\AA}$ 的 Gd 覆盖下, 表面成分没有消失, 并且 As3d 线形改变很小。当 Gd 覆盖达到 $1\text{\AA}$ 时, 表面成分几乎完全消失, 继之形成了反应成分, 图中以 R 表示。

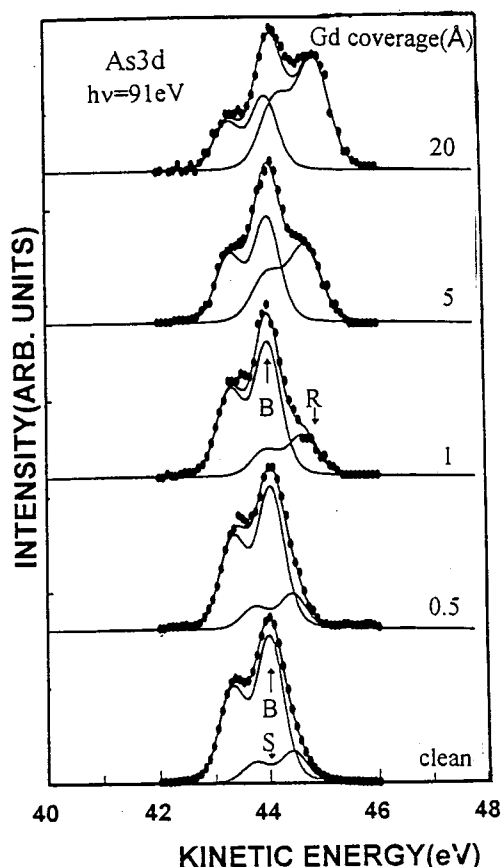
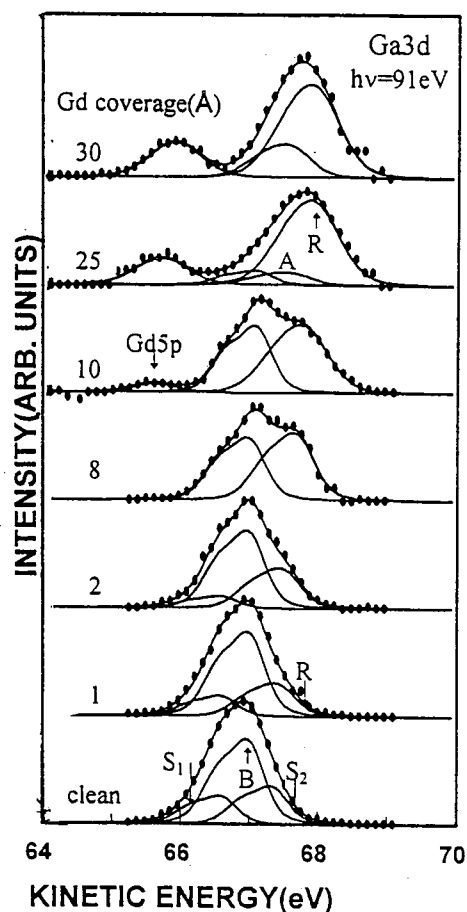


图 6—1 Gd/GaAs(100)界面随着不同量 Gd 的 As3d 芯能级能量分布曲线 (EDC)。点是实验结果, 线是拟合去卷积结果。

随着进一步的 Gd 覆盖, 这个反应成分的强度增加, 峰位逐渐向高动能端位移, 当覆盖达到 5Å 时, 反应成分 (R 峰) 的位移停止, 不再随覆盖度的增加而移动。这个成分是由 Gd 和 As 形成化学键引起。我们发现在 1—5Å 范围内, 反应成分的高斯宽度大于体成分的高斯宽度并且是变化的, 因为高斯宽度与化学环境密切相关, 如配位数变化等, 因此 Gd-As 键的形成, 导致表面呈非均相, 并且形成没有固定的配比的 Gd_xAs_y 化合物。

上面所提的界面反应也可以从图 6—2 的 Ga3d 谱中清晰地观测到。对清洁的表面, 通过拟合 Ga3d 谱, 得到了三个成分, 两个表面成分 S_1 和 S_2 和一个体成分 B。两个表面成分分别位于体成分的低动能端(S_1 , 0.40 eV)和高动能端(S_2 , 0.33 eV), 这是和 D.Mao 等^[19]以及 G. Le Lay 等^[21]研究的 GaAs(100)(4×2)的再构表面具有相似性, 他们认为 As3d 的表面峰 S 和 Ga3d 的表面峰 S_2 是来自于表面失去一对 Ga 原子附近的 As 原子和 Ga 原子的发射。虽然我们得到的再构表面为(4×1), 由于采用 Ar^+ 离子轰击和退火的循环处理, 易造成 GaAs 表面 Ga 和 As 的配比失调和少量金属 Ga 偏析于表面, 表现为表面芯能级 S_2 的峰宽于表面 S_1 峰。

在当 Gd 覆盖达到 1Å 时, 表面 S_2 成分几乎完全消失, 在体成分的高动能端继之形成了反应成分 (R)。同 As3d 的情形相似, 此反应成分的宽度也是可变的。它是由淀积的 Gd 和金属 Ga 合金化造成。因此, 我们可以得出, 当 Gd 覆盖到 GaAs(100)表面时, 即使少量的 Gd 覆盖 ($\geq 1\text{\AA}$), 界面反应已经开始, 并且表现得相当强烈, 这也和 Sm/GaAs(110)界面类似^[22]。随着增加 Gd



6—2 Gd/GaAs(100)界面随着不同量 Gd 的 Ga3d 芯能级能量分布曲线 (EDC)。点是实验结果, 线是拟合结果。

的覆盖度, 反应成分强度逐渐增加, 而它的位移逐渐从开始反应的位于体成分高能端 0.5 eV 逐渐增加到 Gd 覆盖达到 20 Å 的 1.1 eV。这个位移标志着 Gd-Ga 合金的形成。在大于 8 Å 的情形下, 在 Ga3d 的低动能端出现了另一成分, 来源于 Gd5p 发射。按照 Yeh 和 Lindau^[23], Ga3d 的光电离截面比 Gd5p 大一个数量级以上, 在低 Gd 覆盖度下, Gd5p 的发射难于检测到。在 Gd 覆盖达到 25 Å 时, 我们可以观测到在体成分的高动能端 0.5 eV 的另一个峰出现, 它可以归结为表面 Ga 原子偏析到金属 Gd 层。象 Ga 原子在 Sm/GaAs(110)系统, 它也能扩散和偏析进入金属 Sm 层。

随着金属 Gd 的覆盖度的增加, Ga3d 和 As3d 的衰减曲线如图 6-3 所示。在 2 Å 以下, Ga3d 和 As3d 的信号衰减很快, 接近指数形式, 表明初始 Gd 的覆盖几乎无互扩散。随着 Gd 覆盖度的进一步增加, Ga3d 的衰减比 As3d 的衰减慢, 表明在衬底 GaAs 和覆盖的金属 Gd 发生了互扩散或交换反应。当

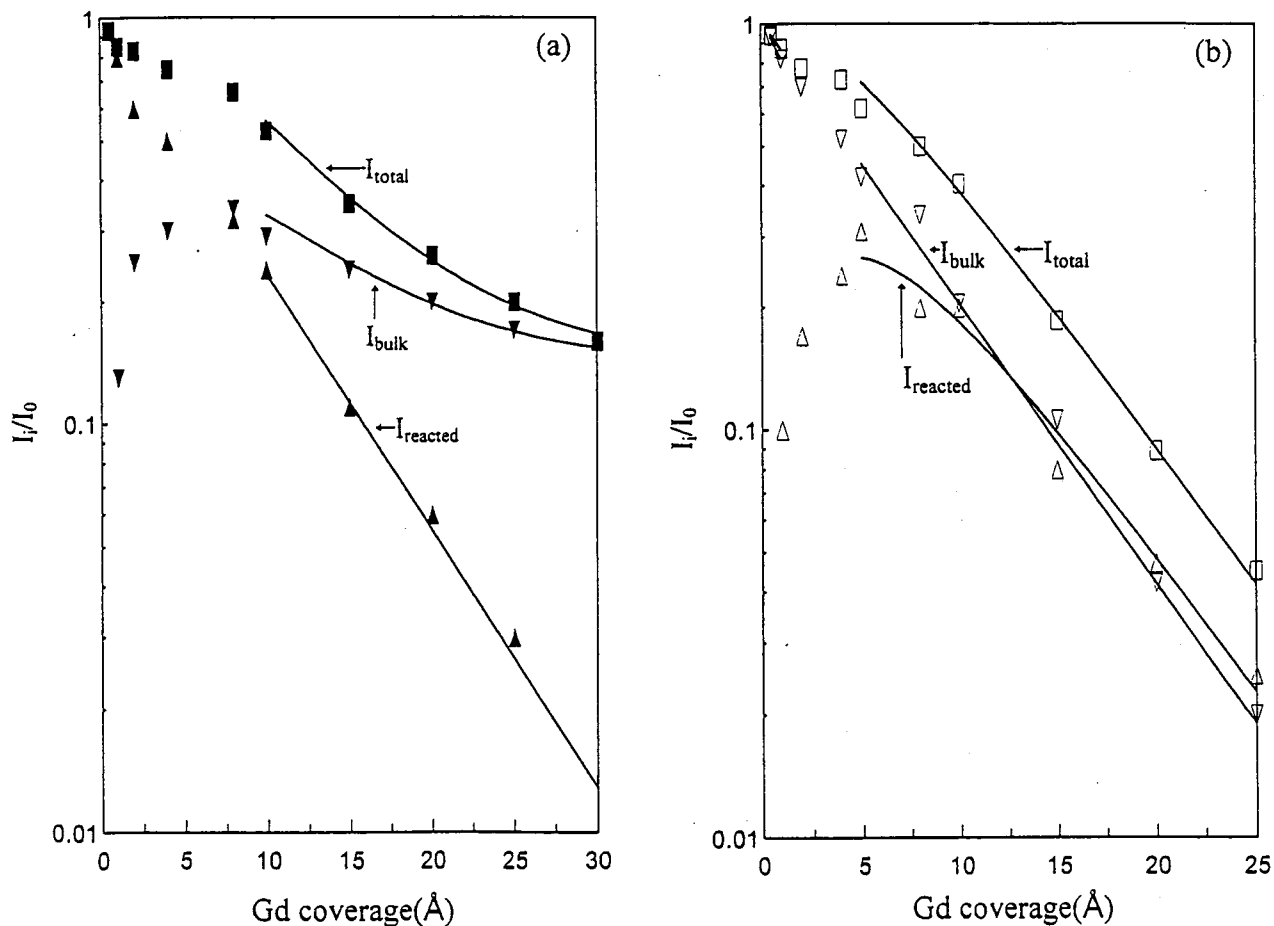


图 6-3 Gd/GaAs(100)界面的(a) Ga3d 和(b) As3d 的衰减曲线, 强度以清洁 GaAs 表面 (图 6-1 和 6-2 的体成分) 为基准归一化得到。对 Ga3d(As3d)的总强度, 体成分和反应成分的强度分别以符号 ■ (□) ▲ (△) 和 ▼ (▽) 表示。

金属 Gd 达到 25Å 时, Ga3d 的衰减很慢, 表明金属 Ga 偏析到 Gd 表面。随着金属 Gd 的覆盖度的增加, As3d 信号的衰减行为不同于 Ga3d, 这表明了 As-Gd 化合物的形成并且 As 原子保留在界面处。这个过程很相似于 Sm/GaAs(100)界面。

6.3.2 Gd/S/GaAs(100) 界面

在蒸发金属 Gd 前, 样品首先用一种新型的含 S 试剂 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 溶液钝化处理表面。SRPES 检测表明, 在新鲜钝化的表面已经有效地消除了表面氧化物, 并形成了 Ga 和 As 的硫化物^[16], 对 S 钝化的表面在 450°C 退火, 表面的 As 硫化物进一步与衬底 GaAs 反应, 形成 GaS 成分, 并且低能电子衍射 (LEED) 观测到一清晰的(2×1)再构表面, 标志已形成 Ga-S-Ga 桥键^[14,24]。金属 Gd 淀积到这样的表面的 As3d 和 Ga3d 的芯能级谱如图 6—4 所示。初始淀积时, Gd/S/GaAs 系统的肖特基势垒高度(即能带弯曲效应)可从 Ga 和 As 的 3d 的体芯能级位移观测到。初始 Gd 淀积(2.0Å), As3d 的结构和线形无明显变化, 但芯能级结合能向高能端, 即低动能方向移动了 0.5 eV, 表明 Gd/S/GaAs

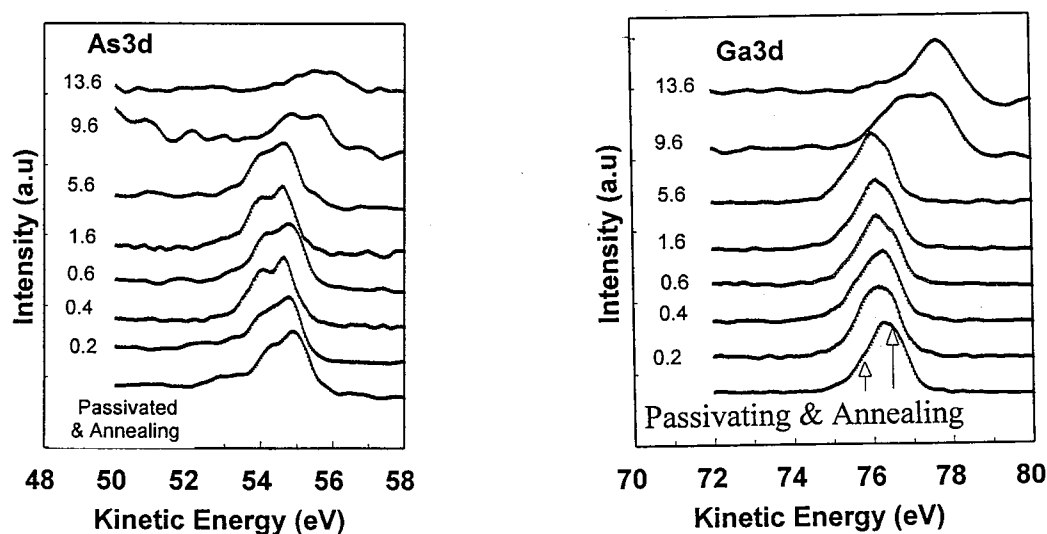


图 6—4 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 钝化的 GaAs(100)(2×1) 表面随不同 Gd 覆盖的 As3d 和 Ga3d 谱。光子能量为 100 eV。

系统的肖特基势垒高度从以热清洁的 GaAs(100)作为参考的 0.8 eV 降低到 0.3 eV。随着金属 Gd 的覆盖度的进一步增加, As3d 的芯能级不再移动, 结构和线形不再变化, As3d 信号逐渐衰减, 表明在 Gd/S/GaAs(100)界面, 不象 Gd/GaAs(100)界面, 无 As-Gd 反应发生, 也不象直接淀积其它稀土金属到 III-V 族半导体表面, 在界面处发生强烈的交换反应^[6,7]。

根据 Ga3d 芯能级随不同 Gd 覆盖度的变化, 初始淀积时, 可以得到 Gd/S-GaAs 系统的肖特基势垒高度(即能带弯曲效应), 与从 As3d 得到的基本一致。初始 1.0 Å Gd 淀积后, 原先的(2×1)LEED 的再构图形略显模糊, 其 Ga3d 强度略有衰减, 表明室温淀积 Gd 到 S-GaAs 表面, 其生长方式为无序的非晶态, 可能的原因是蒸发过程中, Gd 以团簇形式出射并吸附于样品表面, 形成相互作用较弱的孤立的 Gd 岛; 随着进一步淀积 Gd, Ga3d 发射信号强度快速衰减, 其线形和结构不再发生明显变化, 表明各个孤立的 Gd 岛逐渐长大, 导致 Gd 岛之间的空隙被逐渐填充, 形成了金属化的 Gd 膜, 同时也表明 Gd/S-GaAs 界面与前面讨论的反应性的 Gd/GaAs 界面不同, S 钝化层的存在阻止了衬底淀积金属 Gd 与 GaAs 衬底的界面反应, 下面的价带光电谱更好地说明了这样的生长方式。

金属 Gd 覆盖到硫钝化的 GaAs(100)表面的价带谱如图 6—5 所示。对钝化表面及钝化后退火的表面, 其价带结构与 Takahashi 和 Yarada 研究的 As₂S₃ 膜的结构相似^[25], 在导带顶(CBM)以上 1—3 eV 出现的是 S3p 的非键态, 4—6 eV 对应 S3p 与 As 和 Ga 的 4p 成键态, 8—10 eV 来源

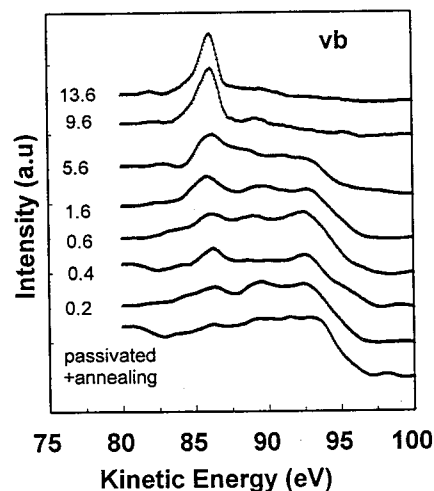


图 6—5 CH₃CSNH₂/H⁺钝化的 GaAs(100) (2×1)表面随不同 Gd 覆盖的价带谱。光子能量为 100 eV。

于 As4s 态, 而在 13–20 eV 处出现的是 S3s 态^[25]。当金属 Gd 淀积到 S 钝化的表面, 金属 Gd 的 4f 电子态出现在 E_f 以下 9.7eV 处^[26]。其数值比纯金属 Gd4f 的结合能高约 1.0eV, 随着 Gd 覆盖度的逐渐增加, 出现金属化的 Gd4f 电子组态, 其结合能位于 8.7eV 处。对此, 结合 Gd 淀积过程的 Ga 和 As 的 3d 光电子谱的结果, 我们认为, 当 Gd 开始淀积到 S-GaAs(100)表面时, 并不发生任何 Gd 与钝化层或衬底 GaAs 的反应。为了验证是否其它杂质引起 Gd4f 位移, XPS 扫描全谱和 SRPES 的价带谱在蒸发过程中和蒸发后进行了监测, 并没有发现 C 和 O 以及其它沾污杂质存在。

随金属 Gd 覆盖度变化的 S2p 谱如图 6—6 所示。我们发现 S2p 信号强度随金属 Gd 覆盖度的增加近乎呈指数形式衰减, 与 As3d 和 Ga3d 的信号衰减一致。从 S2p 谱同样可以观测到能带弯曲效应。

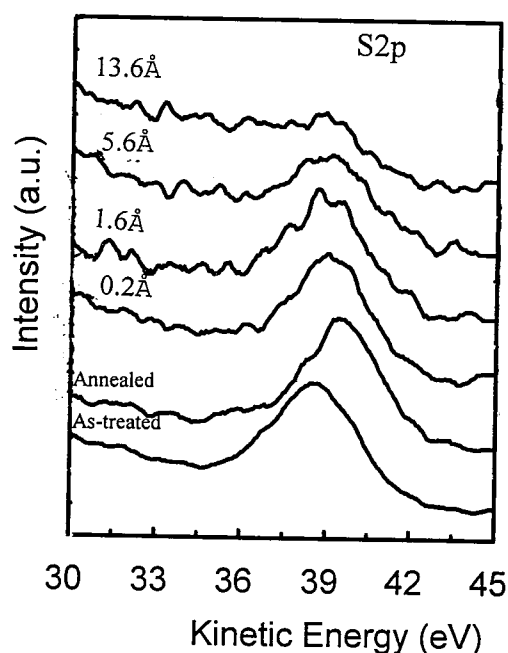


图 6—6 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2/\text{H}^+$ 钝化的 GaAs(100) (2×1)表面随不同 Gd 覆盖的 S2p 谱。光子能量为 210 eV。

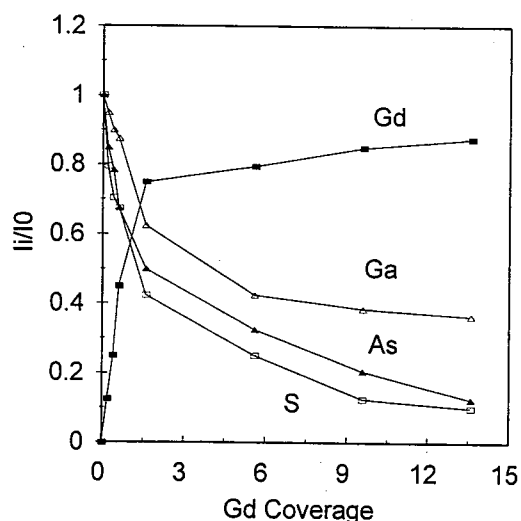


图 6—7 Gd4f、S2p、Ga3d 和 As3d 的信号强度随不同的 Gd 覆盖的变化, 对 Ga 和 As 以钝化退火后的表面为基准, 对 Gd 以初始淀积的 Gd4f 作参考。

Gd、S、Ga 和 As 的信号强度与 Gd 覆盖度的关系变化如图 6—7 所示。Gd 的信号稳定地增加, 符合同步多层生长模式^[27] (Simultaneous Multilayer),

即团簇形式附着。As3d 信号呈指数下降, 而 Ga3d 信号在 Gd 最初覆盖时几乎不衰减, 然后随着 Gd 覆盖度的增加也呈指数形式衰减。表明钝化后退火的表面是以 Ga—S—Ga 桥键结尾, 其结构符合 Z.H.Lu 等提出的模型, 表面顶层是 Ga-S-Ga 次层 Ga-As 的 Ga, 再下二层是 Ga—As 的 As。这样, 当金属 Gd 开始淀积时, Gd 以团簇形式吸附于表面的 S 位和 As 位, 导致 S2p 和 As3d 的信号强烈衰减, 而 Ga 由于在间隙处裸露, 其信号略有衰减。对此, 我们来讨论稀土金属 Gd 在 S-GaAs(100)表面的生长及界面形成的机制。当金属 Gd 淀积到 S 钝化的样品表面时, 它是以团簇形式(岛状)附着于表面, 并且簇与簇之间的相互作用较弱, 即它们是各个孤立的小岛。根据理论计算, 相同原子的不同存在形式, 其结合能关系为孤立原子>团簇>金属化晶体, 因此淀积时出射的金属 Gd 团簇的原子数大约为 5, 这样导致金属 Gd 开始淀积时, 其 4f 结合能比金属化的高约 1.0eV 左右。随着 Gd 覆盖度的增加, 开始时的 Gd 团簇之间的间隙被进一步蒸发的 Gd 团簇填充, 进而形成金属化的 Gd 膜, 其 4f 结合能为金属化 8.7eV 左右。当金属化的 Gd 膜形成后, 在界面处, 金属 Gd 与钝化表面的 GaS 成分发生交换反应, 形成 GdS 成分, 置换出金属 Ga, 而 S 以键合形式被保留在界面处, 这是与图 6-7 所示的各元素成分的关系曲线变化相一致。当 GaS 成分和淀积的金属 Gd 完全反应后, Ga 和 Gd 可能进一步反应形成 $GdGa_x$ 金属互化物。

6.4 结论

总之, 在 Gd/GaAs(100)界面, 很低的 Gd 覆盖度($<1\text{\AA}$)下几乎无界面反应和扩散发生。随着 Gd 覆盖度增加到一个临界值, 金属 Gd 与衬底发生反应, 并且金属覆盖层与衬底之间引起了反应融合, 导致金属衬底 Ga 原子被置换出来扩散进入金属膜层甚至偏析到外表面, 然而, 对 As 原子来说, 尽管可能的扩散很小, 但界面反应比较强烈, 形成了 Gd—As 键。

对 Gd/S/GaAs(100)界面的研究表明, 当开始金属 Gd 淀积时, 几乎无扩散和金属互化物形成, 金属 Gd 以同时多层(团簇形式)在表面生长, 当团簇之间的间隙被填充, 金属化 Gd 膜形成时, 界面反应开始进行。首先金属 Gd 与表面 GaS 反应, 形成 GdS 保留在界面处, 而置换出的金属少量 Ga 向外扩

散。硫钝化层的存在，有效地阻止了金属 Gd 与衬底 GaAs 的 As 的反应，有利于维持金属 Gd 膜的磁性。

参考文献

1. P.S.Xu, E.D.Lu, S.H.Xu et al, Nucl. Ins. & Method In Phys. Res. B97, (1995)368
2. P.S.Xu, E.D.Lu, S.H.Xu et al, Nucl. Ins. & Method In Phys. Res. B97, (1995)423
3. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B50, 9585(1994)
4. X.Jin, M.Zhang, G.S.Dong, Y.Chen, M.Xu, X.G.Zhu, Xun Wang, E.D.Lu, H.B.Pan, P.S.Xu, X.Y.Zhang and C.Y.Fan, Phys. Rev. B51, 9702(1995)
5. G.Hughes, R.Ludeke, Fschaffler and D.Rieger J.Vac.Sci. Technol. B4(4), 924 (1986)
6. M.Prietsch, C.labschat, M.Domke, and G.Kaindl, Phys.Rev. B38, 10655(1988)
7. B.M.Trafas, C.M.Alado, C.Capasso, Yoram Shapira, F.Boscherini, I.M.Vitomirov, J.H.Weaver, Phys.Rev B40, 9811(1989)
8. D.Weller, S.F. Alvarado, W.Gudat et al, Phys Rev. Lett., 54(1985)1555
9. H. Tong, D. Weller, T. G. Walker et al., Phys Rev. Lett., 71(1993)444
10. Ruqian Wu, Chun Li, A.J. Freeman, and C. L. Fu, Phys Rev. B44(1991)9400
11. Dongqi Li, J. Pearson, S. D. Bader et al., Phys Rev. B51, (1995)13895
12. S. Chang, O Philip, A. wall et al., Phys. Rev. B35(1987), 3013
13. E. D. Lu, S.H.Xu, P.S.Xu, X.J.Yu, X.Y.Zhang, T.X.Zhao, T.P.Zhao, J.Electron Spectra and Related Phenom., 80 (1996)181
14. H.Sugahara, M.Oshima, H.Oigawa and Y.Nannichi, J. Vac. Sci. Technol. A11(1) (1993) 52
15. M.Osima, T.Scimeca, M.Sugiyama, et al., Appl. Surf. Sci.,70/71, 496(1993)
16. G.W.Anderson, M.C.Hanf, and P.R.Norton, Phys. Rev. Lett., 74 (1995)2764
17. M.Sugiyama, S.Maeyama, T.Scimeca, M.Osima, H.Oigama, Y.Nannich and H.Hashizume, Appl. Phys. Lett.,63(18), 2540(1993)
18. S.H.Xu, F.P.Zhang, E.D.Lu, X.J.Yu, F.Q.Xu, C.S.Xu, P.S.Xu and X.Y.Zhang Surf. Rew. & Lett., 4(1997)25
19. D.Mao, M.Santos, M.Shayegan, A.kahn, G.Le Lay, Y.Hwu, G.Martaritondo, L.T.Florez. and J.P.Harlison, Phys. Rev. B45, 1213(1992)
20. C.J.Spindt, M.Yamada, P.L.Meissner, K.E.Miyano, T,Kendelewicz, H.Herrera-

- Gomez, W.E.Spicer and A.J.Arko, Phys. Rev. B45, 11108(1992)
21. G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn et al., Phys. Rev B43(1991),14301
 22. M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver Phys. Rev. B32(1985),962
 23. J. J. Yeh and I. Lindou Atomic Data and Nuclear Data Table 32,1(1985)
 24. Z.H.Lu, M.J.Graham, X.H.Feng, B.X.Yang, Appl.Phys.Lett., 62(1993)2932
 25. T. takahashi and Y, Harada, Solid state communications, 35(1980)191
 26. G. Le .Lay, edit by Photoemission in solid (II)
 27. N. P. Tucker, R. I. R. Blyth, R. G. White et al, J. Synchrotron Rad., 2(1995)252

第七章 GaP 表面硫钝化及与稀土金属 Gd 界面的 同步辐射光电子能谱研究

7.1 引言

III-V 族化合物半导体的硫钝化, 特别是 GaAs, 已经引起了人们的广泛关注。有关它的报导已从 S 与表面的成键, 表面结构和在光学和电学应用等方面作了较为详尽的研究。已经表明硫钝化处理能有效改善 GaAs 的表面和界面特性, 使 AlGaAs/GaAs 异质双极晶体管的电流增益增加, 并使 GaAs 的光荧光强度增强^[1-3]。也有报导指出硫钝化使 InP^[4]金属/绝缘体/半导体场效应晶体管的电流增益提高和稳定性增强。对 III-V 族化合物半导体 GaP 表面的硫钝化处理报导很少, 主要从化学吸附 H₂S 气体的表面结构方面进行了讨论。对 S 与 GaP 表面化学成键知之甚少。在前面的第二章已经表明, 我们发展的新的硫钝化体系, CH₃CSNH₂ 溶液对 GaAs 表面表现出具有很好的钝化作用。因此我们应用该体系对不同晶向的 GaP(100)和(111)表面进行了钝化处理。表明它同样适合于对 GaP 表面进行钝化处理。如前一章所述, 稀土金属 Gd 是元素铁磁体, 当它以薄膜外延生长在金属衬底上时表现出具有铁磁性^[5-8], 然而由于高反应活性 Gd/半导体界面^[9]同其它的稀土半导体界面^[10-13]一样总是导致衬底和外延金属层的互扩散, 实际上, 阴离子的互扩散被认为大大降低了磁化作用^[14]。因此, 寻求一种方法来阻止金属和衬底的反应和互扩散显得尤为重要, 一些研究者^[15]已经发现了 S 钝化层具有这样的阻止能力, 并且 Gd/S/GaAs 界面研究也表明硫钝化层有效地阻止金属 Gd 与 GaAs 的阴离子 As 反应, 从而维持金属 Gd 的磁性。在本章中, 我们采用了一种比常规的 [NH₄]₂S 钝化^[16, 17]更有效的新方法, CH₃CSNH₂/NH₄OH 钝化^[18] GaP 表面, 进一步研究稀土金属 Gd 淀积到钝化的 GaP(100)的界面形成。

7.2 实验方法

硫代乙酰胺 (CH₃CSNH₂) 钝化液的配制方法详见第二章。n 型 GaP(100) 和未掺杂的 GaP(111)-Ga 单晶样品 (载流子浓度约为 10¹⁸cm⁻³), 按照器件制造工艺的要求进行抛光清洗, 经 H₂O₂: HAc: H₂O 为 1: 1: 6 的混合液腐蚀半分钟, 然后放入配制好的 CH₃CSNH₂/NH₄OH 溶液或 CH₃CSNH₂/H⁺溶

液中, 在水浴温度约 90°C 钝化 10 分钟。钝化处理后的样品用二次蒸馏水冲洗, 用高纯 N_2 气吹干, 直接经能谱仪的快速传递系传递到超高真空分析室。同步辐射光电子谱 (SRPES) 实验选用不同的光子能量 90eV 和 190eV 激发 Ga3d 和 P2p 芯能级, 以达到增强表面灵敏的光电发射。测量所用的透过能为 10eV , 在 $70\sim 180\text{eV}$ 范围内, 仪器的总分辨率约为 $E/\Delta E\sim 500$ 。谱图的定量分析, 用最小二乘法拟合了 Ga3d 芯能级谱^[21]。其不同的 Ga 成分都以自旋轨道分裂的 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型卷积而成。在拟合过程中, Lorentzian 线宽, 芯能级分支比和自旋轨道分裂都固定不变, 由于化学环境不同, Gaussian 线型和宽度允许在大约 10% 范围内改变。

7.3 结果与分析

7.3.1 CH_3CSNH_2 钝化的 GaP(100) 和 GaP(111)

图 7-1 所示是经过钝化处理和在不同退火温度下 GaP(100) 表面 P2p 的芯能级谱。我们发现新鲜钝化的表面存在两个宽峰结构 A 和 B, 两峰的间距大约是 4.7eV 。这个结果是和 Kwok 和 Lau 等^[19] 报导的用 XPS 研究的 S 蒸发吸附以及用 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}_x$ 混合物钝化的 InP 表面得到的结果一致。结合下面对 Ga3d 芯能级谱的分析, 我们认为 A 峰来源于钝化形成多硫磷化物 (P_xS_y)。在不同温度下退火的 P2p 芯能级谱表明, 在低于 693K 温度退火, A

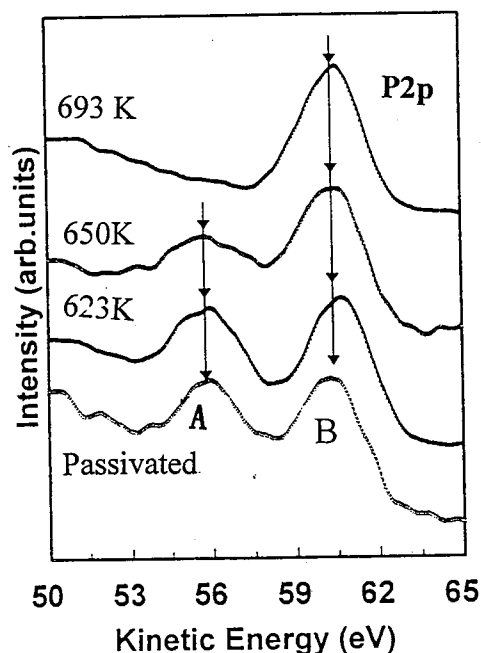


图 7-1 硫钝化的 GaP(100) 和分别在 623K , 650K 和 693K 三个不同温度退火的 P2p 芯能级谱。

在 693K 温度下退火 30 分钟后, A 峰

消失。表明多硫磷化物 (P_xS_y) 受热分解或与衬底 GaP 反应, 这与 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 钝化的 GaAs 形成的 As_2S_3 具有相似的热不稳定性。更有趣的是尽管 A 峰消失, 而 B 峰仍保持很宽的线型, 这似乎与 Kwok 等用 XPS 研究的 H_2S 吸附或 H_2S_x 对 InP 表面的硫钝化的单峰不同。事实上, 这个宽的 B 峰(P2p)结构, 应该和硫

钝化的 GaAs 表面退火后的 As3d 芯能级谱具有相似性, 即是衬底 GaP 和元素态 P 的贡献。因为同步辐射的高分辨和高表面灵敏, 通过拟合 P2p 谱, 可以区分衬底 GaP 和元素态 P 成分, 见图 7-1 上部的曲线所示。

经过钝化处理和在不同退火温度下 GaP(100)表面 Ga3d 芯能级谱如图 7-2 所示。新鲜 S 钝化的表面也表现出两个特征峰 A 和 B。A 峰对应钝化形成的高价的 Ga_2S_3 化合物, B 峰来源于衬底 GaP, 这与硫化物钝化的 GaAs 相似, 形成了 Ga 硫化物。

在 623K 和 650K 分别退火 15 分钟后, 低动能端的肩峰 A 很快降低并留下一个宽的拖尾, 而峰 B 在高动能端略有展宽。说明高价 Ga_2S_3 化合物受热分解或与多硫磷化物 (P_xS_y) 反应, 形成低价的 GaS。随后在 693K 温度下退火 30 分钟, Ga3d 的 B 峰拖

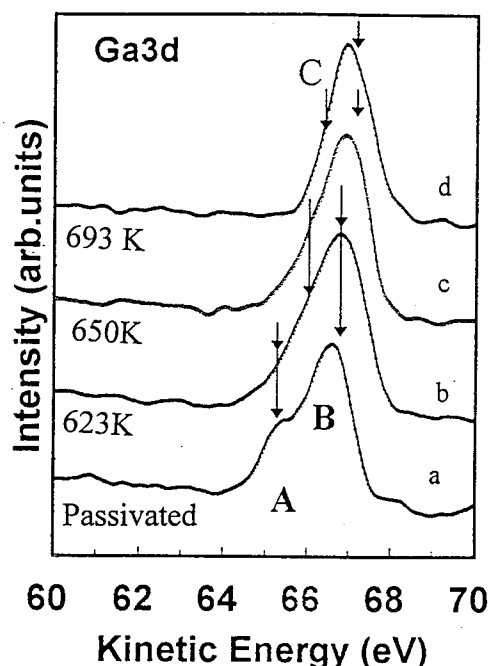


图 7-2 硫钝化的 GaP(100)和分别在 623K, 650K 和 693K 三个不同温度退火的 Ga3d 芯能级谱。

尾部分和 P2p 谱的 A 峰均消失。按照 Spindt 等^[20]对硫钝化的 GaAs 表面分析的结果, As 的硫化物在 373—523K 是不稳定的, 我们认为多硫磷化物(P_xS_y)和 As 硫化物(As_2S_3)具有相似的结构和热不稳定性。然而, Ga3d 谱和 P2p 谱的 B 峰强度的降低, 其结构和线型的几乎不变, 表明 P_xS_y 的 x 和 y 随退火温度的变化而改变, 即它有一系列的数值比, 对应不同的热稳定性。这是和 Kwok 和 Lau 的^[19]n 型 InP 形成具有固定配比的 $\text{InP}_{1.6}\text{S}_{1.7}$ 化合物和 p 型 InP 形成具有固定配比的 $\text{InP}_{0.9}\text{S}_{1.2}$ 化合物不同。

与上述钝化表面不同的是 CH_3CSNH_2 钝化的 GaP(111)表面, 并没有发现象钝化的 GaP(100)表面的 A 峰结构, 而其它的峰形和结构同硫钝化的 GaP(100)表面相同, 说明此表面是以 Ga 结尾的表面。在此不作详细的讨论。

7.3.2 Gd/S-GaP(100)界面

随着金属 Gd 淀积到 S 钝化的 GaP(100)表面, P2p 的光电子谱如图 7—3 所示。我们发现, 随着金属 Gd 淀积, 在 P2p 谱的高动能端出现一个新的特征肩峰 C, 它相对于体 GaP 峰位移了约 0.7eV, 此峰可能与淀积的金属 Gd 与表面的少量元素态 P 反应或替代表面的二聚体 Ga 形成的 Gd—P 键有关。随着 Gd 覆盖度的逐渐增加, P2p 谱的峰形和结构没有大的变化, 通过拟合 P2p 谱, 我们发现除了肩峰 C 的强度略有增加外, 其余的峰强度均逐渐降低。从 Gd 吸附过程中, P2p 谱强度的总衰减曲线不难发现, Gd 吸附层在 0—0.8Å 时衰减很慢, 当 Gd 吸附达到 1.6Å, 它的强度呈指数形衰减, 说明 Gd 在硫钝化的表面以层状方式生长, 并且在 Gd 淀积过程中 P 的外扩散被成功地阻止。Grioni 等^[10]在清洁的 GaAs(110)表面淀积 Sm, 发现在 Sm/GaAs 界面, 当 Sm 的覆盖度在 2—8Å 之间存在 Sm 和 As 的强烈化学反应, 形成 Sm-As 键。Weaver 等^[11]报导当 Ce 在 GaAs(110)表面生长时, 有两个 Ce—As 组态, 它们具有相似的结合能, 在 3.2ML 以下是部分的反应产物, 在更高的覆盖度下是 As 偏析到更表面的 Ce 层。Prietsch 等^[13]也发现了 As 互扩散进入 Yb 和 Tm 的

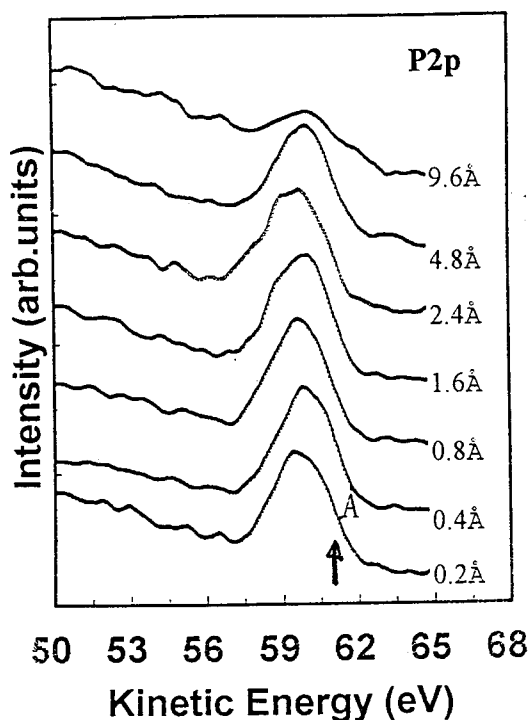


图 7—3 不同 Gd 覆盖度的 P2p 光电子谱

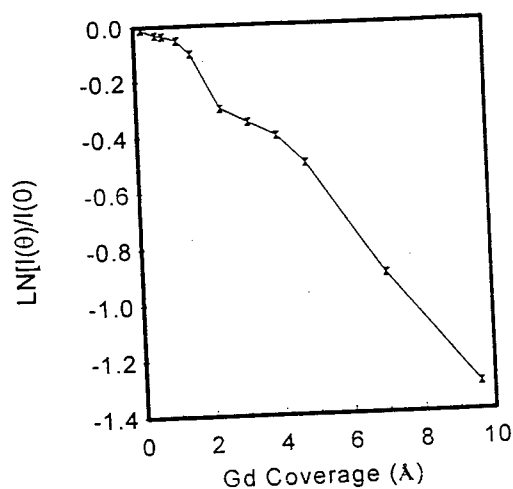


图 7—4 随 Gd 覆盖度变化的 P2p 谱强度衰减曲线。I(θ) 对应厚度为 θ 的 P2p 谱强度

覆盖层。在我们的实验中，尽管 P 的扩散被有效地阻止，但由于退火导致 GaP 表面的 P 缺失，使 Ga 除了和 S 键合外，还有裸露的二聚体的 Ga-Ga。

从图 7-5 的 Ga3d 谱随不同 Gd 覆盖度变化，可以看出在高动能端一个明显的反应特征峰。经拟合 Ga3d 谱峰，发现它的化学位移随着 Gd 覆盖度的增加，从初始的 0.2eV 增加到 0.45eV，表明 Gd 与表面二聚体 Ga 反应，形成不稳定的 Gd-Ga 键和金属 Ga，并且金属 Ga 逐渐向外 Gd 金属层扩散，形成非局域和非整比的 GdGa 合金化物^[10]。另外，从拟合的 Ga3d 谱，我们发现 Ga-S 键的成分的强度逐渐降低，近乎指数衰减，说明 S 仍然保持在界面处，并且 Gd 以层状方式在表面生长。

随着金属 Gd 覆盖度在硫钝化的 GaP(100)表面的增加，其价带光电发射谱(包括 Gd4f 谱)的变化表示在图 7-6 中。退火后的表面价带谱是典型的 III-V 族半导体的价带结构。随着 Gd 覆盖度的增加，出现了 Gd4f 的特征峰，并且其峰强度逐渐增加，其峰位也逐渐移向金属化的 Gd4f 位置，这是和我们前面所讨论的在低覆盖度下，淀积在表面的 Gd 与退火后留下的少量元素态 P 或二聚体 Ga 发生反应相一致的。当淀积的金属 Gd 替代了表面的二聚体 Ga

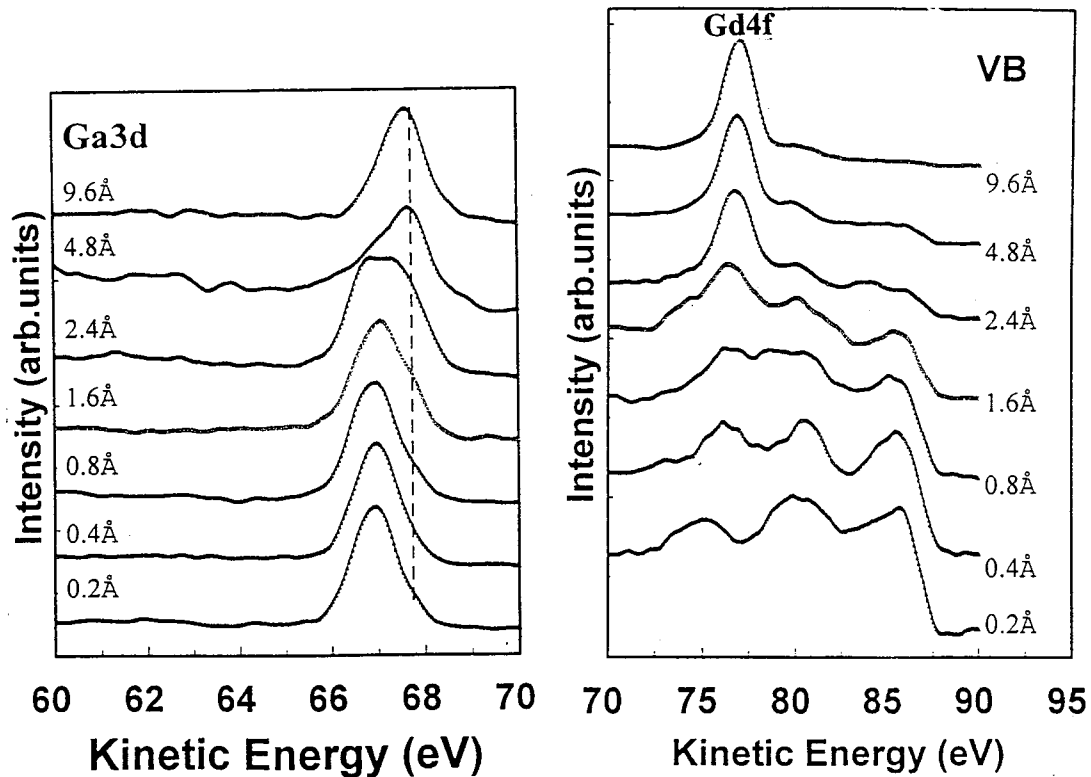


图 7—5 在不同 Gd 覆盖度下 S 钝化的 GaP(100)表面的 Ga3d 芯能级谱。

图 7—6 在不同 Gd 覆盖度下 S 钝化的 GaP(100)表面的价带光电电子谱。

位后，其呈现典型的金属化的 Gd4f 特征。由于替代反应形成部分金属 Ga 向淀积的 Gd 金属层扩散，导致 Gd-Ga 合金的形成和在表面偏析。

7.4 结论

1. CH_3CSNH_2 钝化的 GaP 表面，形成 Ga 和 P 的硫化物钝化层；
2. 钝化表面退火处理，多硫磷化物 (P_xS_y) 不稳定，分解挥发或与衬底 GaP 反应，在表面留下低价的 GaS 钝化层；
3. Gd 淀积到硫钝化退火的 GaP 表面，P 的扩散被有效地阻止，而 S 仍保持在界面处，Gd 与表面的元素态 P 和二聚体 Ga 反应，形成金属 Ga 向淀积的 Gd 金属层扩散，导致金属 Ga 在表面偏析。

参 考 文 献

1. C. J. Sandroff. et al., Appl. Phys. Lett., 51, 33, (1987)
2. R. S. Besser. et al., Appl. Phys. Lett., 52, 1707, (1988)
3. Li. Z. S. et al., Appl. Phys. Lett., 64(1994), 3425
4. Iyer. R. et al., Appl. Phys. Lett., 53(1988), 134
5. D. Weller, S.F. Alvarado, W. Gudat et al, Phys Rev. Lett., 54(1985)1555
6. H. Tong, D. Weller, T. G. Walker et al., Phys Rev. Lett., 71(1993)444
7. Ruqian Wu, Chun Li, A.J. Freeman, and C. L. Fu, Phys Rev. B44, (1991)9400
8. Dongqi Li, J. Pearson, S. D. Bader et al., Phys Rev., B51 (1995)13895
9. A. Hasegawa and A. Yanase, Jpn. J. Phys. Soc., 42 (1977)492
10. M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver, Phys Rev. B32, (1985)962
11. J. H. Weaver, M. Grioni and J. J. Joyce and M. Del. Guidice, Phys Rev. B31, (1984)5290
12. B. M. Tefas, C. M. Aldao, C. Capasso et al., Phys Rev., B40 (1989)9811
13. M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke and G. Kaindl, Phys. Rev. B38, (10655), 1988-II
14. J.J. Krebs B. T. Jonker and G. A. Prinz, J. Appl. Phys., 61(1987) 2596
15. G. W. Anderson, M. C. Hanf and P. R. Norton, Phys. Rev. Lett., 74(1995) 2764
16. Z. H. Lu, M. J. Graham, J. Appl. Phys., 75(1994) 7567
17. Y. Fukuda, M. Shimomura, N. Sanada and M. Nagashi, J. Appl. Phys., 76(1994)3632
18. E. D. Lu, F. P. Zhang, S. H. Xu et al, Appl. Phys. Lett., 69(1996)2282
19. R. W. Kwok, and W. M. Lau, J. Vac. Sci. Technol., A10(1992)2515
20. C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, et al., Appl. Phys. Lett., 55(1989), 861,
21. F. Gerken J. Phys. F. Met. Phys., 13(1983)703
22. R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken et al, Solid State Communications. 41(1982)435
23. A. B. McLean, R. Ludeke Phys. Rev. B39, (1989)6223

第八章 论文总结

在前五章中,我们分别讨论了一种新的硫钝化方法, CH_3CSNH_2 处理的 III-V 族化合物半导体如 GaAs 和 GaP 等,发现 CH_3CSNH_2 是一种比 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ 更行之有效,可实际应用于 III-V 族化合物半导体器件工艺的钝化方法。在此基础上,我们还研究了不同系列金属如碱土金属 Mg、过渡金属 Cr 和稀土金属 Gd 分别与不同的化合物半导体如 GaAs 和 GaP 等钝化表面的界面形成。在此,我们对 CH_3CSNH_2 钝化的几种化合物半导体进行归纳总结,提出 CH_3CSNH_2 钝化 III-V 族化合物半导体的可能机制;通过比较硫钝化和非钝化的几种金属与几种不同的 III-V 族化合物半导体界面形成研究,给出适当的界面形成结构模型,探讨硫钝化层对此类界面形成的影响和作用。

8.1 III-V 族化合物半导体表面的 CH_3CSNH_2 钝化机制

在第三章中,我们详细地研究了不同酸碱度的 CH_3CSNH_2 溶液以及不同处理时间对 GaAs 表面钝化的影响。实验发现无论在酸性和碱性条件下, CH_3CSNH_2 都能与 GaAs 表面相互作用,消除其表面的氧化层,并形成硫化物钝化层;在合适的钝化时间内(≥ 10 分钟),GaAs 的表面氧化层可以完全消除。在真空条件下退火,砷硫化物(As_2S_3)不稳定,与衬底 GaAs 反应,形成稳定的以 S-Ga 键结尾的有序的 GaS 钝化层,其再构形式为 $\text{GaAs}(100)\text{-S}(2\times 1)$ 表面,如图 8-1 所示是 LEED 观测的 $\text{GaAs}(100)$ 的硫钝化表面的再构图形。

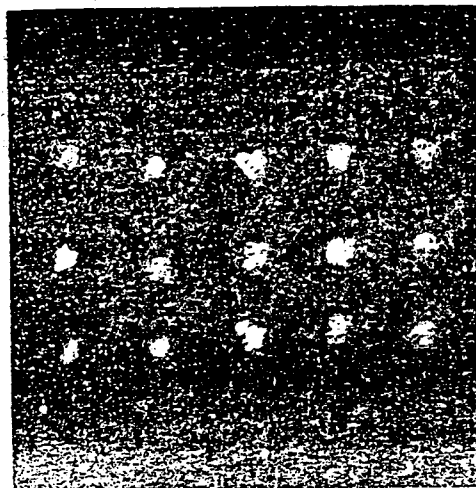


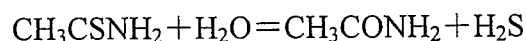
图 8-1 LEED 观测的 $\text{GaAs}(100)\text{-S}(2\times 1)$ 表面再构,退火温度 450°C 以上,初级电子束能量 112 eV。

CH_3CSNH_2 钝化的 GaP(100)和(111)面表明, 它同样可以有效地消除 GaP 的表面氧化层, 新鲜钝化的 GaP(100)面, 则形成复杂的 Ga 和 P 的硫化物钝化层, 可能的存在形式有两种 Ga 硫化物如 Ga_2S_3 和 Ga_2S 和多硫磷化物(P_xS_y); 对 GaP (111)-Ga 表面进行钝化, 同样可以有效地消除其表面的氧化层, 并形成两种形式的 Ga 硫化物, 但钝化表面并不形成多硫磷化物。

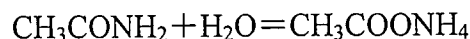
对钝化的 GaP(100)表面真空退火处理, 钝化形成的表面多硫磷化物(P_xS_y)与钝化的 GaAs 表面形成的 As_2S_3 具有相似的热不稳定性, 可进一步分解或与衬底 GaP 反应。在 693K 温度下退火, P_xS_y 的 x 和 y 比值并不固定, 在其临界的分解和反应温度(693K)下退火, P_xS_y 与 GaP 反应而消失, 仅在表面留下低价的稳定的 GaS 钝化层, 其表面再构与退火温度和时间有关, 当退火至 P 的硫化物消失 LEED 观测其表面再构形式为 (1×1) , 在 693K 温度退火 30 分钟以上, 其再构形式转化为 (2×1) 或 (1×2) 。根据上述的这些结果, 我们首先分析 CH_3CSNH_2 溶液对 III-V 族化合物半导体表面的钝化机制。

硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)是有机小分子硫化物, 易溶于水, 它的水溶液比较稳定, 水解极慢, 在空气中放置 2-3 周没有大的变化。利用它代替 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 或 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ (因加热释放 H_2S 气体)对 III-V 族化合物半导体表面进行钝化, (1) 可以减少有毒 H_2S 气体的逸出, 减低空气污染程度; (2) 由于 CH_3CSNH_2 在酸性和碱性条件下都可以水解成含有硫离子的溶液, 因此它替代无机硫化物具有广泛的普适性, (3) 它还具有还原 GaAs 表面自然氧化层中的五价 As(V)为三价 As(III), 并在 GaAs 表面形成 As_2S_3 沉积层。

CH_3CSNH_2 在酸性溶液中水解反应方程式如下:

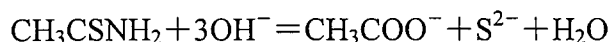


长时间煮沸, CH_3CONH_2 进一步水解:

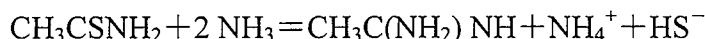


因此, 在酸性条件下钝化 III-V 族化合物半导体表面, 加入冰乙酸(CH_3COOH)调节溶液至酸性, 可以避免其他杂质离子的干扰, 并且乙酸水溶液也具有弱的腐蚀除氧作用, 而水溶液中的氧(H_2O), 则形成了更为稳定的乙酰胺(CH_3CONH_2)和乙酸胺($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)。

在强碱性溶液中，硫代乙酰胺水解反应方程式如下：



由于加入强碱可能引入杂质阳离子，影响半导体表面的电子学性质，实际应用中，可以在氨性($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)中，水解硫代乙酰胺，生成 HS^- 与 III—V 族化合物半导体表面相互作用，在表面形成硫化物钝化层。水解反应方程式如下：



从上面的水解反应方程式(可参考文献 1)中，不难发现无论在酸性、碱性和氨性溶液下，硫代乙酰胺均能水解生成具有活性硫离子，与 III—V 族化合物半导体表面作用而消除表面氧化层，形成硫化物钝化层。对不同 III—V 族化合物半导体表面的钝化机制的分析，还要结合组成半导体的各元素成分及其它们的表面氧化物和硫化物的溶解性以及溶液中与氧和硫作用产物的形成热综合分析，才能达到较为满意的解释。在第三章中，我们已经对硫代乙酰胺钝化的 GaAs 表面的机制，从 Ga 和 As 及其它们的表面氧化物和硫化物的溶解性，以及 S、Ga 和 As 分别与氧作用形成氧化物的形成热等方面，进行了较为详细的讨论，在此不再赘述。结果是 GaAs 表面的 Ga 和 As 氧化物在溶液/GaAs 界面处溶解与 CH_3CSNH_2 水解同时进行，一方面水解使溶液中的氧形成了稳定的乙酰胺(CH_3CONH_2)和乙酸胺($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)并释放出 HS^- 和 S^{2-} 离子，另一方面释放出的 HS^- 和 S^{2-} 离子又与 Ga 和 As 离子在溶液/GaAs 界面反应，形成 Ga 和 As 的硫化物钝化层，同时少量的硫离子与 H_2O 作用形成稳定的硫酸根离子(SO_4^{2-})留在溶液中。由于 CH_3CSNH_2 水解是一个缓慢的过程，上述的溶液/界面反应也是缓慢进行的，这样便形成稳定均匀的硫化物钝化层。结合 Ga 和 As 的氧化物和硫化物在酸性和碱性溶液里的不同溶解度，结果是在酸性条件钝化，更倾向生成 As_2S_3 硫化物，而在碱性条件钝化倾向生成 As_2S_3 ， Ga_2S_3 和 GaS 共存。

CH_3CSNH_2 对 GaP 表面的钝化机制与其 GaAs 表面的钝化机制相似，所不同的是 GaP(111)—Ga 结尾的钝化膜并不形成 P 的硫化物，这是因为表面的富 Ga 成分阻止了 P 的溶解与反应。

8.2 CH_3CSNH_2 处理的 III-V 族化合物半导体钝化表面的稳定性

上一节中, 已经给出了 CH_3CSNH_2 处理的 GaAs 和 GaP 表面硫钝化层热稳定性结果。一个共同点是 V 族阴离子与硫形成的 A_2B_3 型硫化物, 受热分解或与衬底的化合物半导体反应, 形成低价的以 S 结尾的 GaS 成分在表面。下面以钝化的 GaAs 表面为例, 探讨表面结构与热稳定性的关系。实验发现新鲜的钝化表面。

表 1. Ga 和 As 氧化物和硫化物的形成热^[2,3]

Phase	ΔG° , kJ/mol
GaAs	-67.8
GaS	-209.2
Ga_2S_3	-501.6
Ga_2O_3	-998.3
As_2S_3	-168.6
As_2O_3	-576.1

存在大量的 As_2S_3 化合物和 Ga 的各种硫化物, 而 Sandroff 等^[4]用 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 钝化的 GaAs 仅仅发现 As_xS_y 存在于钝化表面, 因此他们给出的钝化表面的结构模型是含有双重 As-S-S-As 键而不含 Ga-S 键成分, Sugahara 等^[5]Z.H.Lu 等^[6]发现 $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ 钝化的 GaAs 除了 As-S 键合外, 也存在 Ga-S 键合, 但他们没有对新鲜钝化的表面结构进行讨论, 只提出退火后表面含有 GaS 成分的表面结构是以 Ga-S-Ga 桥键结尾的链状结构。Shang-Fen Ren 和 Yia-Chung Chang^[7]计算了四种具有 (2×1) 再构的 S-GaAs(001) 表面态密度及其结构稳定性, 其中上述的两种结构是电子钝化的, 而以 Ga-S-Ga 桥键结尾的 (2×1) 超结构^[8]具有结构和热稳定性。我们认为由于 CH_3CSNH_2 钝化的 GaAs 表面同时存在 Ga 和 As 的硫化物, 其基本结构如 Sandroff 等提出的模型, 但由于还存在 Ga-S 键, 一种符合我们的实验结果的结构模型提出如图 8-2(a) 所示。钝化表面退火后形成的 GaS 是具有平面网络结构的层状化合物, 在 Ga 和 As 的硫化物中, 虽然 Ga_2S_3 的形成热高于 GaS, 但在溶液中形成的 Ga 和 As 的硫化物是非晶态, 在无氧的 Ga-As-S 的相图分析^[3]中, GaS 是最稳定的, 这是由它的网络层状结构决定的。与之

对应的 GaAs-S(2×1)LEED 再构表面的结构模型如图 8-2(b)所示。从此结构模型中,不难发现除了顶层的 Ga-S-Ga 桥键之外,还有顶层 Ga 与次层 Ga 形成的二具体。正是这样的结构可以达到钝化表面的电子特性和增强材料的稳定性。

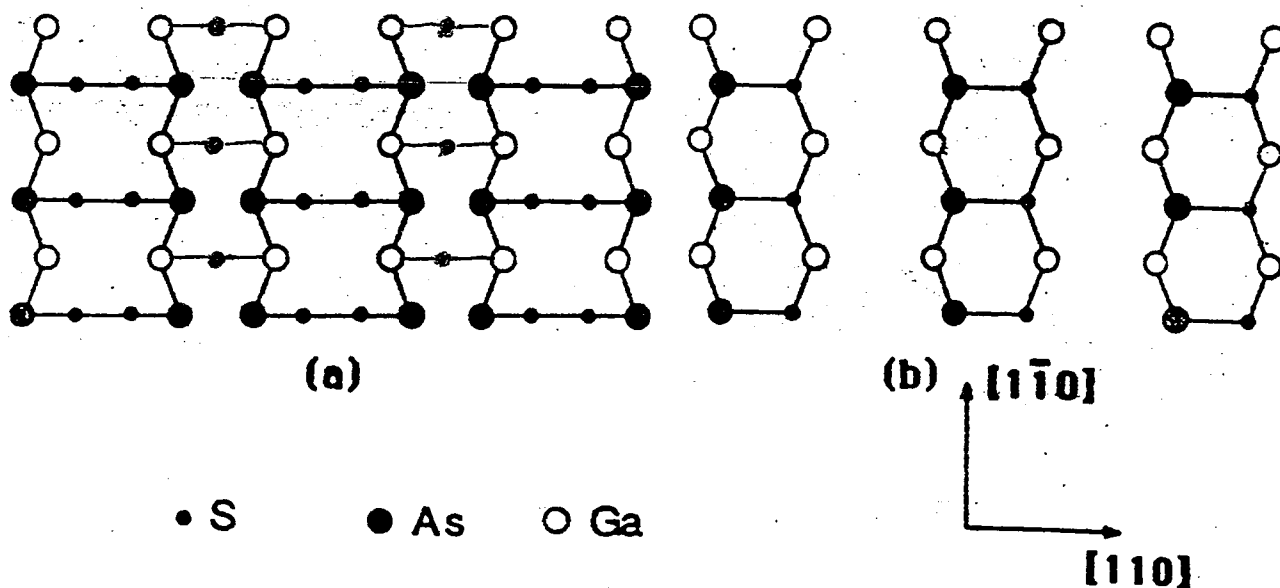


图 8-2 CH_3CSNH_2 钝化的 GaAs 表面的结构模型(a), GaAs- $\text{S}(2\times 1)$ 再构表面的结构模型(b)。

硫代乙酰胺钝化的 GaP(100)表面, 真空退火 P 的硫化物逐渐消失, 最终也剩下 GaS 在表面, 并且表面再构与退火温度有关, 由 (1×1) 再构形式向 (2×1) 或 (1×2) 再构形式转化, 与 H_2S 气体 GaP(001)表面结构具有相似性^[9], 其稳定的 LEED 图形和表面原子结构排布如图 8-3 所示。

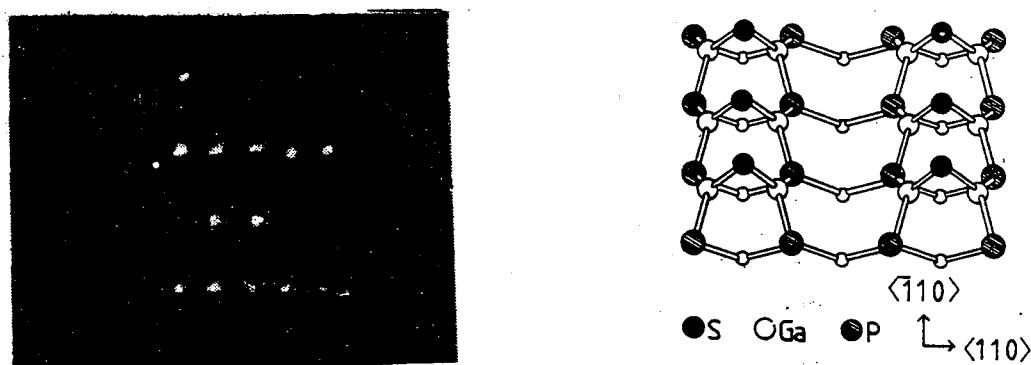


图 8—3 S-GaP(100) (2×1)或(1×2)再构表面的 LEED 图象, 初级电子束能量 89 eV (a)和表面结构模型(b).

8.3 金属与硫钝化的 GaAs、GaP 等界面的形成机制

我们研究了不同系列金属如碱土金属 Mg、过渡金属 Cr 和稀土金属 Gd 分别与不同的化合物半导体如 GaAs 和 GaP 等钝化表面的界面形成，现总结如下：

(1) Mg/S-GaAs(100) (2×1) 界面和 Mg/S-GaSb(100) 界面

Mg/GaAs(100)和 Mg/S/GaAs(100) 比较研究发现，Mg/GaAs(100)体系是很强的反应性界面，Mg 与衬底作用除了形成 Mg—As 键外，Mg 还向衬底扩散，与 GaAs 的 Ga 发生交换反应，置换出金属 Ga，偏析到外表面，而 Mg—As 键保持在界面区；

对 Mg/S-GaAs(100)(2×1) 体系，当 Mg 淀积时，首先发生 $\text{Mg} + \text{GaS} \rightarrow \text{MgS} + \text{Ga}$ 反应，形成稳定的 Mg—S 键，保持在界面处。正是由于 S 的存在阻止了金属 Mg 与衬底 GaAs 的阴离子反应；

由于钝化降低了 GaAs(100)的表面态密度，表面费米能级向导带底移动，结果 Mg/S-GaAs(100)体系的肖特基势垒高度比 Mg/GaAs(100)体系的肖特基势垒高度降低了 0.2 eV。

(2) Cr/S-GaAs(100) (2×1) 界面

Cr 与 GaAs(100)衬底形成强烈的相互作用，导致 GaAs(100)无序并形成非整比化合物和金属间互化合，使 Cr 失去其金属特性，即使是超薄的 Cr 膜，Cr—Cr 之间的相互作用可以忽略，它也不具有磁有序结构。而 Cr/S-GaAs(100)界面则不同，由于表面稳定的网状 Ga-S 键的存在，阻止了金属 Cr 与衬底 GaAs 的反应，使得超薄膜金属 Cr 近似以孤立原子形式存在，Cr—Cr 之间的相互作用很弱，其 3d 电子的自旋向上和向下分布与孤立原子相似，而导致金属 Cr 的超薄膜出现磁有序结构。最近研究的 Fe/S-GaAs(100) (2×1) 表面^[10]也说明 S 钝化层的存在阻止了 Fe 向衬底的扩散和与衬底 GaAs 的反应，有利于维持 Fe 在低覆盖度下 ($\leq 4\text{ML}$) 铁磁性质。

(3) Gd/S-GaAs(100) (2×1) 界面

对 Gd/GaAs(100)界面和 Gd/S-GaAs(100)界面的比较研究发现，尽管金属 Gd 以团簇形式在上述的两种表面同时多层生长^[11]，但它们的界面反应均出现在团簇之间的间隙被填充，金属化 Gd 膜形成后，前者的界面反应产物为 Gd-As 化合

物, 衬底的金属 Ga 被置换出来, 衬底 GaAs(100)表面的有序性遭到破坏; 而 Gd/S-GaAs(100)界面, 则是金属 Gd 与钝化表面的 GaS 反应, 形成 GdS 保留在界面处, 阻止了金属 Gd 与衬底 GaAs 的 As 的反应, 而置换出的少量金属 Ga 向外扩散在表面偏析, 淀积的金属 Gd 膜维持了其固有的磁性质。

(4) Gd/S-GaP(100) (2×1) 界面

Gd 淀积到 S-GaP(100) (2×1) 表面, 与 Gd/S-GaAs(100) (2×1) 界面具有相似性, Gd 的生长同样符合同步多层生长模式, 在 Gd 的覆盖度达到一个临界值, 即 Gd 团簇之间的间隙被填充, 形成金属化 Gd 膜后, 反应开始发生。其结果是 Gd 与表面的 GaS 和二聚体 Ga 及可能存在元素态 P 反应, 形成 GdS 成分并被保持在界面处, 置换出的少量金属 Ga 向金属 Gd 层扩散并在表面偏析, 而 Gd 向衬底的扩散及与衬底中的 P 反应被有效地阻止, 其结果是维持了金属 Gd 薄膜固有的磁性质。

由上面对金属与 III—V 族化合物半导体清洁表面和钝化表面的界面比较研究结果, 参考文献 12 提出的 M/InP(110) 界面的形成模型, 我们给出上述两种界面(金属/ $A^{III}B^V$ 型和金属/钝化的 $A^{III}B^V$ 型)形成的基本模型如下:

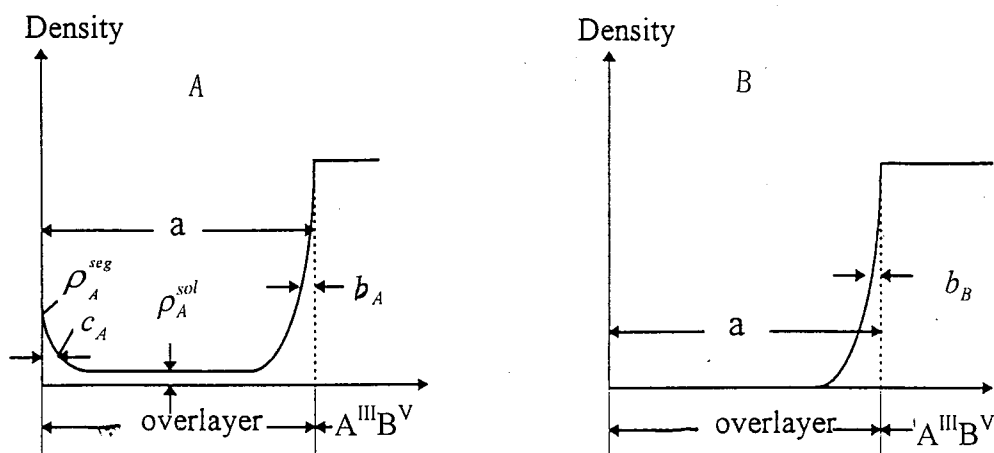


图 8—4 金属/ $A^{III}B^V$ 型化合物半导体的 A、B 和金属覆盖层的原子浓度分布及扩散示意图, 图中参数意义说明在文中

对金属/GaAs 和金属/GaP 界面, 在金属覆盖度较厚时, 图 9-4 所示的界面处衬底元素 A(III) 和 B(V) 原子的浓度分布描述如下^[13]。对于 A(III) 原子, 它的浓度分布可写为

$$\rho_A = \begin{cases} \rho_A^{seg} e^{-a/c_A} + \rho_A^0 e^{(z-a)/b_A} + \rho_A^{sol} & (z \leq a) \\ \rho_A^0 & (z \geq a) \end{cases}$$

其中 ρ_A^0 是 A^{III}B^V 的 A 原子的浓度; ρ_A^{seg} 和 ρ_A^{sol} 分别是偏析到金属膜层中的 B 原子浓度; c_A 和 b_A 分别为拟合参数, 分别代表表面和体内的 B 原子向金属膜层内的扩散(衰减 1/e) 长度。经过适当计算, A 元素原子的某一芯能级光电发射信号强度按下式衰减

$$\begin{aligned} I_A(a) / I_A(0) = & (\rho_A^{seg} / \rho_A^0) [c_A / (\lambda \sin \theta + c_A)] [1 - e^{-a/(c_B + 1/\lambda \sin \theta)}] \\ & + \rho_A^{sol} / \rho_A^0 (1 - e^{-a/\lambda \sin \theta}) + e^{-a/\lambda \sin \theta} \\ & + [b_A / (\lambda \sin \theta - b_A)] [e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_A}] \end{aligned}$$

其中 $I_B(a)$ 和 $I_B(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的元素 B 的某一芯能级光电发射信号强度; θ 为极角, 在本论文的实验中, θ 近似取 80° 。

对于 B(V) 原子, 它的浓度分布可类似写为

$$\rho_B(z) = \begin{cases} \rho_B^0 e^{(z-a)b_B} & (z \leq a) \\ \rho_B^0 & (z \geq a) \end{cases}$$

其中 ρ 是体 A^{III}B^V 的 B 原子的浓度; b_B 为拟合参数, 代表体内 B(V) 原子向金属膜层的扩散(衰减 1/e) 长度。经过类似计算, B(V) 原子的光电发射信号按下式衰减

$$I_B(a) / I_B(0) = e^{-a/\lambda \sin \theta} + [b_B / (\lambda \sin \theta - b_B)] [e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_B}]$$

式中 $I_B(a)$ 和 $I_B(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的 B 元素原子某一芯能级的光电发射强度; θ 为极角。

由此公式应用到我们研究的 Mg/GaAs(100), Cr/GaAs(100) 和 Gd/GaAs(100) 界面体系, 它们的拟合参数各不相同, 对应的 Ga 和 As 原子的扩散深度也不相同, 但有一个共同点是 Ga 原子向外扩散进入金属膜层。其中 Mg/GaAs(100) 界面扩散和反应厚度接近 $8\text{\AA}$, 但 Ga 的扩散厚度接近 $30\text{\AA}$; Cr/GaAs(100) 界面扩散和反

应厚度接近 $10\text{\AA}$, Ga 的扩散厚度接近 $30\text{\AA}$; Gd/GaAs(100) 界面扩散和反应厚度接近 $5\text{\AA}$, Ga 的扩散厚度接近 $30\text{\AA}$ 。

对金属淀积的 III—V 族化合物半导体的硫钝化表面如 Mg/S-GaAs(100)、Cr/S-GaAs(100)、Gd/S-GaAs(100) 和 Gd/S-GaP(100) 的各种再构的有序表面, 在它们的界面处, 均发生淀积金属与表面的 GaS 钝化层的反应, 正是 S 的存在阻止了淀积金属与 $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ 的阴离子的反应和扩散, 从而可能维持淀积金属的层的本身特性。

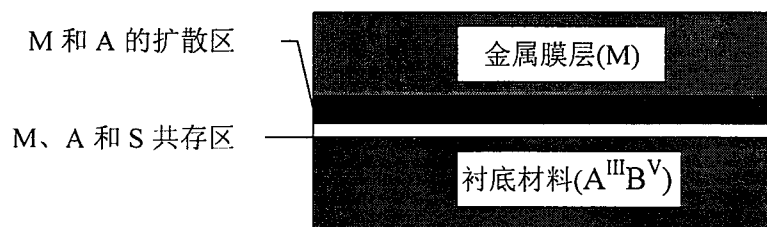


图 8—5 金属(M)与硫钝化的化合物半导体($A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) 的界面形成模型示意图

图 8—5 所示是金属(M)与化合物半导体($A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) 的硫钝化表面的界面结构示意图, 由于很薄的 GaS 钝化层($\approx 5\text{\AA}$), 其中 M、Ga 和 S 共存区不大于 $5\text{\AA}$, 但从 GaS 中置换出的少量金属 Ga 向淀积金属层扩散并在表面偏析。