

离子溅射在 GaP 极性表面引起的 损伤及其消除

卢学坤 侯晓远 丁训民 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 离子束处理在器件工艺和材料表征技术中有着广泛的应用。本文采用低能电子衍射、X光电子能谱和角分辨紫外光电子能谱对 GaP 极性表面经 Ar 离子溅射后的损伤情况进行了研究。主要探讨表面损伤及其消除、表面能带弯曲等问题。

PACC: 6180j, 6890

1 引言

离子束在器件工艺中有着重要的应用,如离子束混合、离子束光刻、离子注入、腐蚀及材料的溅射淀积等。在表面分析技术中,离子束也被广泛运用,如在超高真空中用离子溅射制备原子级清洁的表面以供研究,深度剖面分析,二次离子质谱(SIMS)和低能离子散射谱(ISS)等。因此,对离子与表面的相互作用进行研究非常重要。在这里我们关心的是离子对表面的影响,特别是对表面的损伤。

已有大量工作研究了 III-V 族化合物半导体表面经 Ar 离子溅射后的组份与结构的变化^[1]。现已清楚,由于 V 族元素的择优溅射,表面一般都是富 III 族元素的。但具体的表面结构和表面成份的化学状态仍不清楚。

本文采用电子能谱技术对 GaP(111) 面进行研究。主要探讨表面损伤及其消除、表面能带弯曲等问题。

2 实验

实验在一台 VG 公司生产的角分辨电子能谱仪 ADES-400 上进行,该系统配置有 X 光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)和低能电子衍射(LEED)等研究手段,系统的详细描述和测量方法参见文献[2]。实验时分析室压强不高于 5×10^{-9} Pa。离子溅射由一只差分抽气的 Ar 离子枪完成,离子束入射角为 45° 。

3 实验结果与分析

将 N 型掺杂(掺杂浓度 $n = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 的 GaP(111) 面单晶片在真空中分别进

行三种处理: a. 经过 1kV Ar 离子溅射 30 分钟 (IB), 束流强度为 10 微安, b. 溅射后又在真空中 500°C 退火 30 分钟 (IBA), c. IBA 后, 衬底温度保持在 500°C, 将 P 分子束喷射到样品表面 5 分钟左右 (P 气氛退火). 产生分子束的束源炉距衬底约 34cm, 位

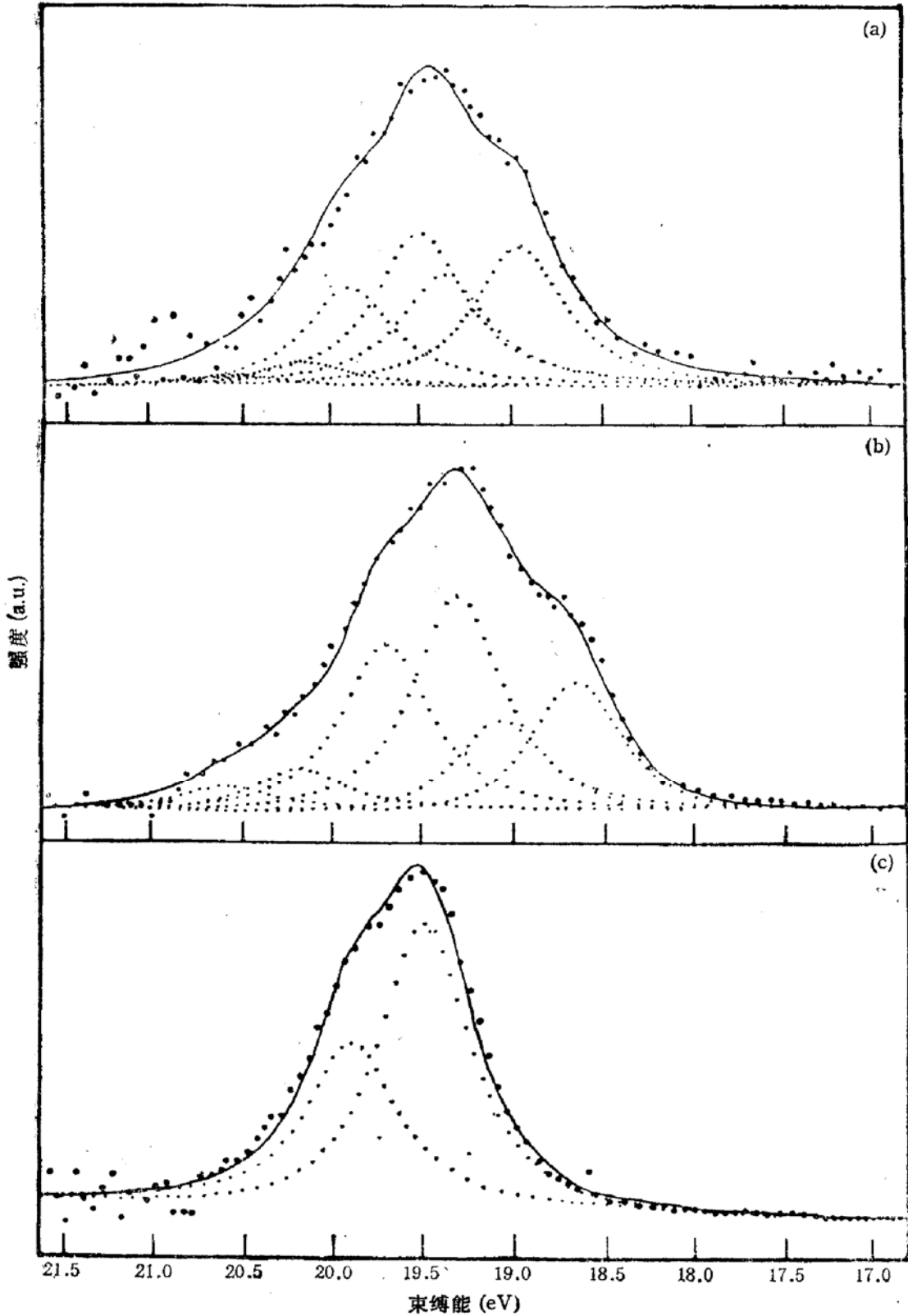


图 1 HeII 激发的样品表面的 Ga3d 芯能级光电子谱(已扣除 He I 伴线激发的价带顶结构)
大黑点是实验数据, 实线是用细黑点所组成的曲线拟合所得的曲线
a IB b IBA c P气氛退火

于束流路径中的电离规测得 P 气氛的等效压强为 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$.

LEED 显示, IB 样品表面无序, IBA 样品表面为非常清晰的 $\sqrt{247} \times \sqrt{247} R22.7^\circ$ ^[3] 或较清晰的 1×1 结构, P 气氛退火样品呈现清晰的 2×2 再构. 这表明经离子溅射后, 表面晶格遭到严重损伤, 有序的晶格排列被破坏, 表面被无序的非晶层所覆盖. 高温退火使表面发生再生长, 表面恢复有序的晶格排列, 大部分损伤被消除. 但 LEED 对密度较低的缺陷或成份上的改变的探测却是无能为力的. 因此必须采用电子能谱作进一步的揭示.

XPS (Mg 靶) 测得三种情况中 P2p 与 Ga3p 光电子峰的峰强之比分别为: a. 0.36 (IB)、b. 0.43 (IBA)、c. 0.62 (P 气氛退火). 已知 III-V 族材料中 V 族元素通常被择优溅射而使表面富 III 族元素, 所以离子溅射后表面富 Ga, 经退火后, 表面 P/Ga 比虽有所回升, 但仍不能消除富 Ga. P 气氛退火可以使表面 P/Ga 比进一步回升, 估计已恢复化学配比.

图 1 是用 HeII 测得的 Ga3d 光电子峰. 已知 Ga3d 光电子峰是由自旋轨道分裂的 Ga3d_{5/2} 和 Ga3d_{3/2} 双峰叠合而成的, 通过计算机拟合, 发现在 IB 和 IBA 样品中 Ga3d 均含有三种成份(即三对双峰结构). 而 P 气氛退火的样品中只有一种成份. 显然, P 气氛退火样品中所测得的是 GaP 成份. 与 GaP 表面淀积金属 Ga 的结果^[4]相比较, 发现 IB 和 IBA 样品中所测得的低束缚能端的成份是 Ga—Ga(Ga 集团) 的贡献. 邢益荣曾将 IBA 样品中观察到的这个成份解释为表面峰位移^[5], 这显然是不恰当的. 与 Lau 等人^[4]对 InP(111) 面的研究结果类比, 将 IB 和 IBA 样品中所测得的高束缚能端的成份归于 Ga—P₂(Ga 与 P 集团成键) 的贡献是合适的. 考虑自旋轨道分裂的主峰 Ga3d_{5/2}, 计算每种成份所占的百分比, 将计算结果与相应峰位(相对于费米能级的束缚能)列入表 1. 由表中可见, 尽管由于 P 的择优溅射, 表面富 Ga, 但由于表面比较混乱, 仍有 P 集团

表 1

	Ga—P ₂		GaP		Ga—Ga	
	含量(%)	峰位 (eV)	含量(%)	峰位 (eV)	含量(%)	峰位 (eV)
IB	7.3	20.09	48.3	19.44	44.4	18.89
IBA	11.1	20.14	57.7	19.24	31.2	18.59
P 气氛退火	0	----	100	19.44	0	----

形成 (Ga—P₂, 可能是 Ga 空位或 P 反位). 退火使 Ga—Ga 成份下降, GaP 成份上升, Ga—P₂ 成份略有上升. 从成份上来看表面质量略有改善. 这可能是由于体内 P 向表面扩散引起的, 也可能有一部分多余的 Ga 向体内扩散或从表面蒸发. Ga—P₂ 成份的增加, 暗示在表面再生长过程中有进一步的生长缺陷产生. 退火处理并不能消除表面的 Ga—Ga 和 Ga—P₂ 缺陷. 经 P 气氛退火后, 表面 Ga—P₂ 与 Ga—Ga 成份均已消除, 结合 XPS 的 P/Ga 比分析, 估计表面已较完整.

从峰位的变化来看, IBA 样品的 Ga—Ga 成份比 IB 样品的 Ga—Ga 成份的束缚能减小 0.3eV. 由于金属集团的束缚能是随集团尺度增大而减小的^[6,7], 因此, Ga—Ga 束缚能的减小意味着, 退火过程中发生的表面再生长在使 Ga 集团减少的同时, 也使剩下的

富余 Ga 凝聚成了更大的集团(即 Ga 岛)分散于表面之上. GaP 成份的峰位变化则反映了表面能带弯曲的变化情况, 考虑到 GaP 中 $G_{3d_{5/2}}$ 能级相对于价带顶的束缚能为 $18.40\text{eV}^{[8]}$, 从样品的掺杂浓度 ($n = 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 还可以算得体内费米能级到价带顶的能距为 2.16eV . 由此得知三种情况中表面能带均向上弯曲, 弯曲量分别为: IB 样品 1.12eV , IBA 样品 1.32eV , P 气氛退火样品 1.12eV . 可见离子溅射后, 单纯的退火处理不仅不能消除表面能带弯曲, 反而使弯曲程度略为增大, 而 P 气氛退火则对表面能带弯曲没有影响.

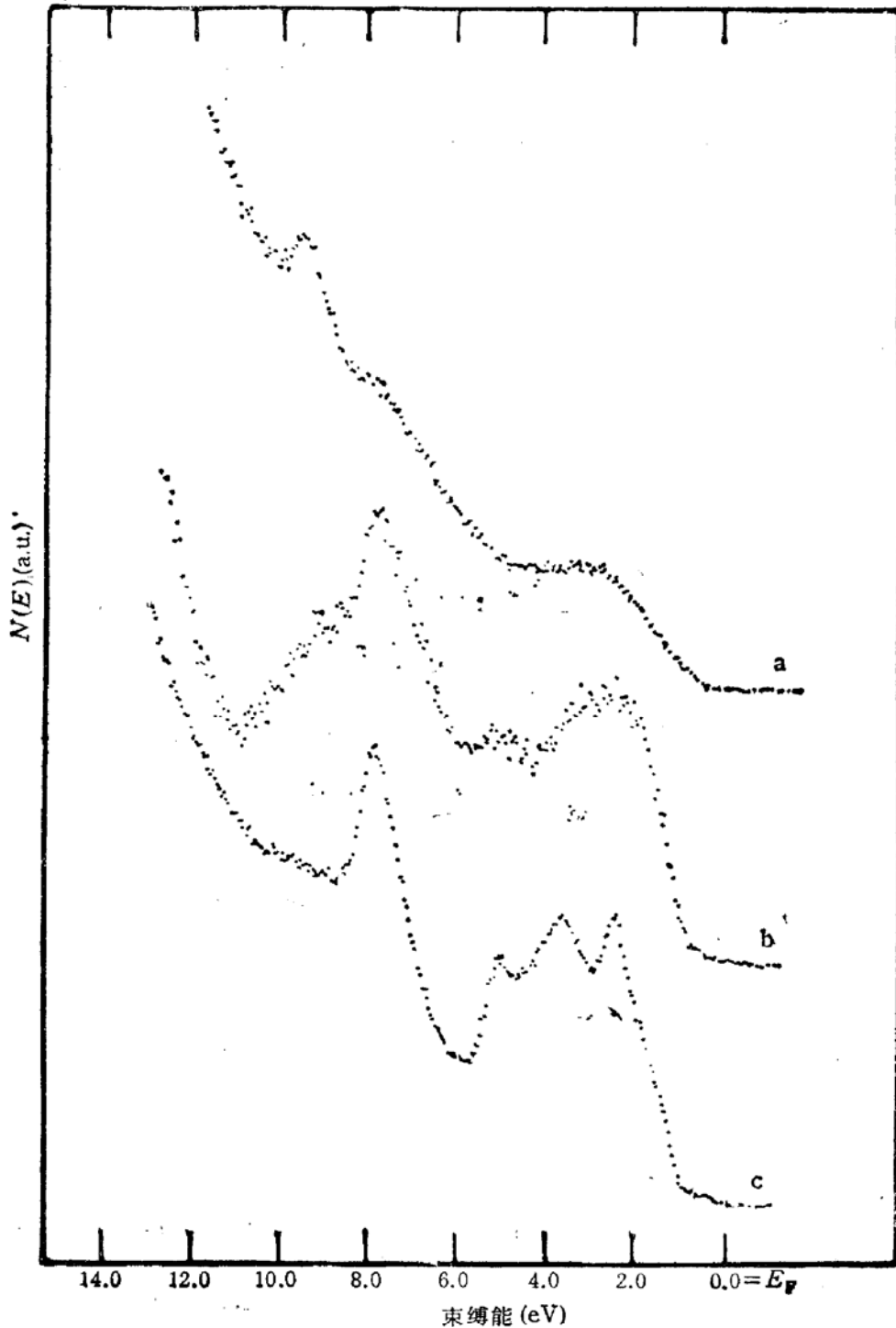


图2 HeI 激发的样品的价带谱
a IB b IBA c P气氛退火

图 2 是 HeI 测得的价带谱。其中 P 气氛退火样品的谱线结构特征十分鲜明, 而 IB 样品谱线的相应结构则很不清楚, 而且在束缚能(相对于 E_F)为 -9.43eV 处有一个很强的断裂键引入的峰^[9]。退火使断裂键峰基本消除, 原来不清楚的谱结构也显现出来。注意与谱线 b, c 相比, a 中的价带顶 (E_V) 向 E_F 延伸了 0.51eV , 但仍未延伸到 E_F 处 ($E_F - E_V = 0.32\text{eV}$)。Lau 等人^[1]在研究 InP 时观察到了类似的现象, 他们将此归因于表面富集 III 族元素的金属性行为。实际上金属性引起的延伸应持续到 E_F 处, 因此这个延伸更有可能是表面非晶层的局域态贡献。

4 结论

综合以上分析, 可以得到如下结论: 离子溅射使 GaP 表面非晶化并富 Ga, 表面成份中除有 GaP 以外, 还有 Ga-P₂ 和 Ga-Ga 缺陷, 表面区域能带发生 1.12eV 弯曲。退火可以减少表面 Ga 的富集, 使表面恢复有序, 但仍不能消除 Ga-P₂ 和 Ga-Ga, 剩余的 Ga-Ga 以 Ga 岛的形式分散于表面之上, 退火还使表面能带弯曲增加 0.20eV 。适当条件的 P 气氛退火可以消除 Ga-P₂ 和 Ga-Ga 缺陷, 但仍不能解除表面能带弯曲。

参 考 文 献

- [1] W. M. Lau, R. N. S. Sodhi, B. J. Flinn, K. H. Tan and G. M. Bancroft, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 177.
- [2] 卢学坤, 侯晓远, 董国胜, 丁训民, *物理学报*, 1992, **41**: 689.
- [3] X. Y. Hou, X. K. Lu, P. H. Hao, X. M. Ding, P. Chen and Xun Wang, *Proceedings of 3rd international conference on the structure of surfaces (ICSOS III)*, Milwaukee, Wisconsin, USA, July, 1990, p560.
- [4] 卢学坤, 复旦大学博士学位论文, 1991 年 11 月.
- [5] 刑益荣, *半导体学报*, 1987, **8**: 305.
- [6] S. Kohiki and S. Ikeda, *Phys. Rev.*, 1986, **B34**: 3786.
- [7] P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 1983, **B 27**: 3176.
- [8] D. E. Eastman, T. -C. Chiang, P. Heimann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**: 656.
- [9] K. Jacobi and W. Ranke, *Phys. of Semiconductors*, 1974.

Characterization and Elimination of Ion Beam Damage to GaP Surface

Lu Xuekun, Hou Xiaoyuan, Ding Xunmin and Wang Xun

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract The ion beam treatment has various important applications in device process and material characterization. The damage effects of Ar ion sputtering on GaP surface are studied by various electron spectroscopic techniques. The discussion concentrates on the surface band bending, surface damage and its elimination, etc.

PACC: 6180j, 6890