

K对InP(100)表面催化氧化反应的 同步辐射光电子能谱研究*

季航 赵特秀 王晓平 吴建新¹ 徐彭寿² 陆尔东² 许振嘉³

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

(1 中国科学技术大学结构成分分析中心 合肥 230026)

(2 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230027)

(3 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 利用同步辐射光电子能谱研究了K对p型InP(100)表面的催化氧化反应过程. 对于O₂/K/InP(100)体系的P2p、In4d和价带光电子能谱研究可知, 在氧吸附的过程中, O和P、In之间发生了化学反应, O更易于与K在吸附过程中与InP(100)衬底之间的界面反应形成的K-P化合物中的P键合. 碱金属K的存在并不直接和O发生作用, 而是起到一种催化剂的作用, 增加了电荷向氧传输的能力, 使得O₂的分解和吸附变得更加容易. 在In4d芯能谱中, In-O之间的反应并不是很明显, 而在价带谱中则可以明显地看到In-O之间反应所形成的In氧化物的发射峰, 因此对于研究由于碱金属引起的半导体表面的催化氧化过程, 价带谱要比芯能级谱具有更丰富的信息和灵敏度. 由于碱金属的存在增强了电荷向O的传输能力, 使得在不大的氧暴露量下就可以形成InP的氧化物薄层, 这对于器件技术无疑是很有意义的.

EEACC: 7320, 7340N

1 引言

目前, 碱金属吸附层对元素半导体及Ⅲ-V族半导体的催化氧化反应的研究已经引起人们广泛的兴趣和重视^[1-5]. 由于以碱金属吸附层为触媒在半导体表面形成氧化物薄层后, 碱金属在中等温度下进行热处理即可以从氧化物中迅速解吸, 故碱金属吸附层对半导体氧化反应的催化作用对于在低温下生长氧化物薄层的器件技术具有潜在的優勢. 另外, 碱金属吸附于半导体表面是研究催化氧化反应的一个重要模型, 对于研究催化氧化反应的基本机制具有重要的意义. 正因为碱金属吸附层对半导体氧化反应的催化

* 国家自然科学基金重点课题资助项目

季航 男, 1966年生, 博士生, 当前从事专业: 凝聚态物理——金属/半导体界面物理

赵特秀 女, 1943年生, 副教授, 当前从事专业: 半导体表面和界面物理

徐彭寿 男, 1947年生, 副研究员, 从事固体表面、界面的同步辐射光电子能谱实验研究

1994年1月21日收到初稿, 1994年4月6日收到修改稿

作用具有实际应用和基础研究的双重意义,才引起人们的广泛兴趣和研究.

对于碱金属吸附于元素半导体(Si、Ge)表面的催化氧化反应,理论^[6,7]和实验^[8,9]都进行了大量的研究. B. Hellsing^[10]认为功函数很小的碱金属的存在增加了电荷的输运能力,使之靠近 O₂ 分子,这种电子从表面传输到反键轨道上的过程增强了氧的分解和后来的化学吸附. Starnberg^[11]等从实验角度提出了一个氧化物厚度与氧暴露量的对数成正比的模型. 碱金属吸附于 III-V 族半导体表面的催化氧化反应较之于其吸附于元素半导体表面的催化氧化反应要复杂许多. H. I. Starnberg^[11]等对 O₂/Cs/InP(110)体系的研究显示出:在 Cs 低覆盖度下氧化物的厚度与氧暴露量的对数成正比关系,但在 Cs 的覆盖度增加后则偏离这种正比关系. 也就是说碱金属对于 III-V 族半导体表面的催化氧化反应机制要比其他元素半导体表面氧化反应的催化机制复杂得多,不能用简单的线性模型来加以解释.

许多文献和作者都认为要弄清碱金属对化合物半导体表面氧化反应的催化作用的机制需要进一步的研究. 碱金属吸附于 III-V 族半导体表面的催化氧化反应大多集中于 GaAs,对 InP 等其它 III-V 族半导体的研究则较少. 而目前 InP 由于其在金属-绝缘体-半导体(MIS)器件方面的广泛应用而引起人们的注目. 我们对 K 吸附于 InP(100)表面的样品进行了氧化实验,并且利用同步辐射光电子能谱对其 P2*p*、In4*d* 芯能级和价带进行了研究.

同步辐射光源具有光子能量连续可调、高亮度、高偏振性等特点,因此同步辐射光电子能谱具有高于常规光源光电子能谱的灵敏度和分辨率. 用其研究碱金属/半导体界面可以提供许多新的信息. 利用同步辐射光电子能谱可以方便地从芯能级的峰形及芯能级位移来研究界面反应及能带弯曲等过程^[15].

2 实验

本实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(合肥)光电子能谱实验站的 VSW(英国)光电子能谱仪上完成. 在本实验中使用的 InP(100)衬底为 p 型, $n=1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. InP 衬底经常规的化学清洗后送入谱仪的快速进样室. VSW 谱仪的本底真空度优于 $1.33 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. p 型 InP(100)衬底经反复的 Ar⁺溅射和 450°C 真空退火后,利用 XPS 检测无 O、C 等杂质的沾污. 然后在 InP(100)衬底上蒸发 K300 s, K 的蒸发采用意大利的 SAES GETTERS 碱金属源,在超高真空系统中进行原位蒸发. 蒸发时采用 6.0 A 恒流蒸发(在每次蒸发前预热 60 s),在 K 蒸发过程中真空度优于 $6.66 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. 对清洁的 InP(100)和蒸发 K300 s 的 InP(100)样品利用同步辐射光电子能谱测量其 P2*p*、In4*d* 芯能级谱和价带谱. 然后对 K(300 s)/InP(100)样品进行氧吸附, O₂ 的纯度为 99.99%, 通氧的管道经反复的抽真空处理. 对不同氧暴露量($1\text{L}=1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)的 O₂/K/InP(100)体系利用同步辐射光子能谱测量其 P2*p*、In4*d* 芯能级谱和价带谱. 实验中使用的同步辐射光子能量为 170 eV,同步辐射光来自于合肥国家同步辐射实验室的 800 MeV 电子储存环. 能量分析器采用角积分电子能量分析器,并采用多道板电子倍增器作探测器,故其灵敏度和分辨率均比较高. 数据采集由 COMPAQ 286 计算机及配套软、硬件

自动进行.

3 实验结果及讨论

清洁的 InP(100)、蒸发了 300 秒 K 的 K/InP(100)以及在不同 O₂ 暴露量的 O₂/K/InP(100)的 P2*p* 的同步辐射光电子能谱示于图 1 中. 图中 K300 s 覆盖度的谱线中的 A 峰是 K-P 界面反应所形成的 K-P 化合物导致的 *p*→*d* 能级跃迁对应的伴峰^[12].

由蒸发了 300 秒 K 的 InP(100)样品在 0.1L O 的暴露量下的 P2*p* 谱线我们可以看到, 其峰位向低动能方向有微小的移动, 即 O 和 InP(100)之间已有键合使得 P2*p* 能级的束缚能增加, 伴峰 A 的峰位也向低动能方向移动, 且峰强度减小, 半高宽增加. 随着氧暴露量的增加, P2*p* 峰的峰位仍有向低动能方向的移动, 1L O—90L O 的 P2*p* 峰的峰位已经基本保持不变. 随着氧暴露量的增加, 伴峰 A 也向低动能方向的移动, 半高宽不断增加, 强度不断减小, 当氧暴露量为 90L O 时, 伴峰 A 基本消失. 因为伴峰 A 是由于碱金属倒数第二个 *s* 轨道(K3*s*)电离所诱发的 *p*→*d* 能级跃迁所产生的伴峰^[11], 在氧吸附过程中伴峰 A 强度不断减小, 说明碱金属倒数第二个 *s* 轨道(K3*s*)电离所诱发的 *p*→*d* 能级跃迁的几率减小. 因此我们推断碱金属吸附层的存在及界面反应形成的 K-P 化合物中碱金属倒数第二个 *s* 轨道(K3*s*)电离, 在 O₂ 吸附过程中主要起到增加电荷向氧的传输能力的作用, 从而增加了 O 和 InP 之间的键合能力. 在氧吸附过程中伴峰 A 向低动能方向的移动远大于 P2*p* 峰的位移, 这说明 O 更易于和 K/InP 体系中由于界面反应所形成的 K-P 化合物发生作用.

清洁的 InP(100)、蒸发了 300 秒 K 的 K/InP(100)以及在不同 O₂ 暴露量的 O₂/K/InP(100)的 In4*d* 芯能级的同步辐射光电子能谱示于图 2 中. 由图 2, 在氧吸附开始时(0.1L O、0.25L O), In4*d* 峰的峰位向低动能方向移动, 但随着氧暴露量的增加, 其峰位又向高动能方向移动. 另外, 由图 2 我们比较蒸发了 300 秒 K 的 InP(100)和 0.1L O 暴露量下的 K/InP(100)的 In4*d* 谱的高动能端伴峰 B(伴峰 B 为由于 K 吸附而产生的表面金属化 In 的峰), 0.1L O 暴露后的 B 峰强度增加峰形明显, 且峰位向低动能方向有微小的移动. 这说明 In-O 之间在小的氧暴露量下已有较弱的化学反应. 随着氧暴露量的增加, 我们看到金属化 In 伴峰(伴峰 B)的峰强降低、峰形模糊并且向低动能方向有微小的移动, 当氧暴露量 90L O 时, 表面金属化 In 的伴峰(峰 B)完全消失. 这说明存在于表面的金属化 In 已经消失, 亦即金属化的 In 已经和 O 发生了化学反应变成了 In-O 化合物. 随着氧暴露量的增加, 衬底 In4*d* 峰的峰形和峰位无明显的变化. 另外在 In4*d* 谱的低动能端应有 K3*p* 的成分(K3*p* 能级和 In4*d* 能级的束缚能相差不大), 在氧吸附的过程中, 我们可以看到 In4*d* 谱的低动能端峰形没有明显的变化, 这说明在氧吸附的过程中, K-O 之间无化学反应发生, K-O 之间没有键合. 由 In4*d* 峰随着氧暴露量的变化我们可以知道: 随着氧暴露量的增加, K 的主要作用是作为一个触媒增加电荷向 O 的输运能力, 而 K-O 之间并不发生直接的和较强的反应. 氧更易于和在 K 吸附过程中产生的表面金属化的 In 反应形成 In-O 化合物, 氧的吸附过程主要是在 K 的催化作用下和 In 及 P 发生键合, 形成 InP-O 的化合物.

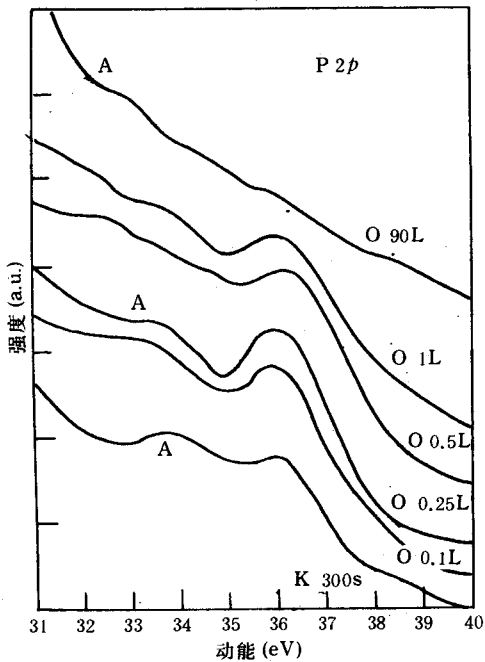


图1 清洁的 InP(100) 的 P2p 芯能级的同步辐射光电子能谱(光子能量为 170 eV)

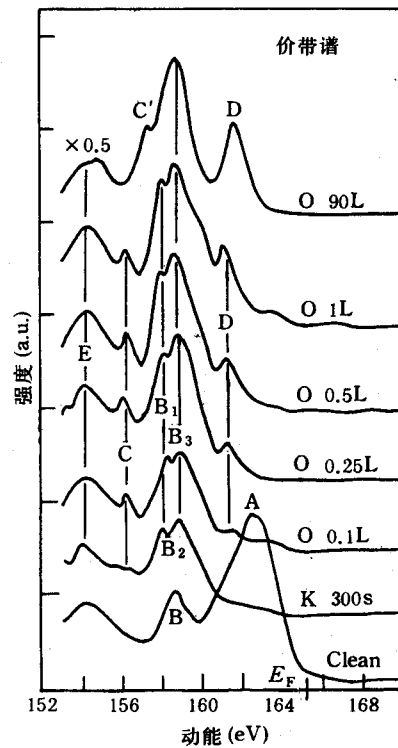


图2 清洁的 InP(100) 的 In4d 芯能级的同步辐射光电子能谱(光子能量为 170 eV)

图3显示了清洁的 InP(100)、蒸发了 300 秒 K 的 K/InP(100)以及在不同氧暴露量下的 O₂/K/InP(100)体系的价带谱。图3中峰 A 对应于 P 的发射, 峰 B 对应于 In 的发射, 蒸发 K300 秒后对应于 P 发射的峰 A 消失而代之以峰 B1 对应的 K-P 化合物峰, 峰 E 对应于 K 的发射, 峰 B2 对应于 In 的发射。随着氧暴露量的增加, 对应于 In 发射的峰 B2 变成 In 的氧化物峰 B3, 峰 B3 对应于非键的 O2p 态。B3 峰随着氧暴露量的增加, 峰强增大, 峰位位于 Fermi 能级下约 6 eV。随着氧暴露量的增加, B1 峰对应的 K-P 化合物峰相对于 B3 的强度减小, 并且峰位向高动能方向移动, 此时 B1 峰已经成为 K-P 化合物和 O-InP 化合物发射峰的迭加。同时在 Fermi 能级下约 8.5 eV 处出现了峰 C, 峰 C 的出现对应于 O2p 的成键态, 并且标志着 InP 氧化物开始形成, 峰 C 对应于 O-P 化合物峰。当氧暴露量很大时, B1 峰中无 K-P 化合物的成分而完全是 O-InP 的氧化物峰, 当氧暴露量 90L O 时 B1 峰和 C 峰迭加成为成键态峰 C'。随着氧暴露量的增加, 在价带谱的高动能端出了新的峰 D, D 峰的出现表示分子态的 O 存在, 即在 InP(100)表面亦有分子态的 O₂ 吸附, D 峰对应于分子态的 O 2p 能级^[12]。且随着氧暴露量的增加, D 峰的强度不断增强。在氧暴露量的增加的过程中, 对应于 K 发射的峰 E 峰位和峰强变化不大, 这说明 K 在氧吸附的过程中只是增加了电荷向 O 的运输能力, 起着催化剂的作用, 并不直接参加反应。从价带谱的变化我们可以知道在氧吸附的过程中 O-InP 之间发生了反应, 形成了 InP 的氧化物, K 的存在促进了氧化反应的进行。而且对于催化氧化过程, 价带谱

要比芯能级谱具有更丰富的信息和灵敏度。

通常对于清洁的 InP 表面, 在分子氧中暴露量为 $10^{12} - 10^{13}$ L O 时可以形成薄的氧化物层, 用原子 O 则在 10^5 L O 下, 可以达到同样的效果^[13, 14]。而由我们的结果可知, 用 K 作为催化剂吸附于 InP 表面后, 0.1 L O 的 O_2 暴露量下已开始形成氧化物, 故以 K 吸附层作为中介的 InP 催化氧化反应的催化效率是较高的。由于室温下碱金属诱发的半导体催化氧化反应, 避免了高温氧化所造成的各种缺陷, 在成熟的技术条件下, 将对提高超大规模集成电路的稳定性和使用寿命等方面起到极大的作用。另外, 碱金属诱发的半导体的低温催化氧化反应, 将促进金属-绝缘体-半导体的低温催化氧化反应, 将促进金属-绝缘体-半导体(MIS)等器件的应用和发展, 这对半导体器件技术具有重大的意义。

4 结论

对于 $O_2/K/InP(100)$ 体系的 P2p、In4d 和价带光电子能谱研究可知, 在氧吸附的过程中, O 和 P、In 之间发生了化学反应, O 更易于与 K 吸附过程中形成的 K-P 化合物中的 P 键合。碱金属 K 的存在并不直接和 O 发生作用, 而是起到一种催化剂的作用, 增加了电荷向氧传输的能力, 使得 O_2 的分解和吸附变得更加容易。在 In4d 芯能谱中, In-O 之间的反应并不是很明显, 而价带谱则可以明显地看到 In-O 之间反应所形成的 In 氧化物的发射峰, 因此对于研究催化氧化过程, 价带谱要比芯能级谱具有更丰富的信息和灵敏度。由于碱金属的存在增强了电荷向 O 的传输能力, 使得在不大的氧暴露量下就可以形成 InP 的氧化物薄层, 这对于器件技术无疑是很有意义的。

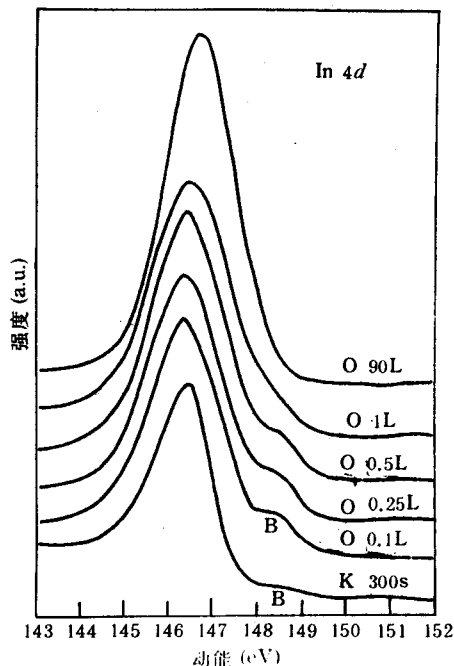


图3 清洁的 InP(100)的 K/InP(100) 以及在不同氧暴露量下的 $O_2/K/InP(100)$ 体系的价带谱

参 考 文 献

- [1] H. I. Starnberg, P. Soukiassian, M. H. Bakshi and Z. Hurych, Surf. Sci., 1989, **224**: 13.
- [2] E. G. Michel, J. E. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asensio, J. Ferron and R. Miranda, Phys. Rev., 1988, **B38**: 13399.
- [3] W. E. Spicer, I. Lindau, C. Y. Su, P. W. Chye and P. Dianetta, Appl. Phys. Lett., 1978, **33**: 934.
- [4] L. Surnev, Surf. Sci., 1981, **110**: 458.
- [5] H. I. Starnberg, P. Soukiassian and Z. Hurych, Phys. Rev., 1989, **B39**: 12775.
- [6] I. P. Batra, Phys. Rev., 1989, **B39**: 3919.
- [7] E. A. Irene, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 1988, **14**: 175.
- [8] E. G. Michel, E. M. Oellig, M. C. Asensio and R. Miranda, Surf. Sci., 1987, **189/190**: 245.

- [9] H. I. Starnberg, P. Soukiassian, M. H. Bakshi and Z. Hurych, *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 1315.
- [10] B. Hellsing, *Phys. Rev.*, 1989, **B40**: 3855.
- [11] 季航, 赵特秀, 梁齐, 王晓平, 吴建新, 徐彭寿, 陆尔东, 许振嘉, *半导体学报*, 1995, 待发表
- [12] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, H. I. Starnberg, A. S. Bommanavar and Z. Hurych, *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 6496.
- [13] K. A. Bertress, T. Kendelewicz, R. S. List, H. O. Williamo, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, **A4**: 1424.
- [14] G. Hollinger, G. Hugheo, F. J. Himpsel, F. Housay, J. L. Jordan and J. F. Morar, *Surf. Sci.*, 1986, **168**: 617.
- [15] K. Horn, *Surf. Sci.*, 1992, **269/170**: 1179.

Synchrotron Radiation Photoemission Study of Potassium -Promoted Oxidation of InP(100) Surface

Ji Hang, Zhao Texiu, Wang Xiaoping, Wu Jianxin¹
Xu Pengshuo², Lu Erdong² and C. C. Hsu³

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

1 *Center of Structure and Analysis, USTC, Hefei 230026*)

2 *National Synchrotron Radiation Lab. USTC, Hefei 230027*)

3 *Institute of Semiconductor, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 21 January 1994, revised manuscript received 6 April 1994

Abstract Photoemission spectroscopy experiment using synchrotron radiation were performed to study the catalytic role of potassium in the oxidation of InP(100) surface. From the $P2p$, $In4d$ core level and valence band spectra of the $O_2/K/InP(100)$ system, we found that in the process of O adsorption, the reaction between O and InP was happened. O is easy to bond with P of K-P compound formed on the Process of K adsorption on InP(100). No reaction occurs between K and O. K present on surface significantly increased the charge transfer to O_2 molecules. The transfer of an electron from the surface to an antibonding molecular orbital greatly enhances the dissociation and subsequent chemisorption of oxygen. In the $In4d$ core-level spectra, the reaction between O and In is not obvious, in the valence band spectra the In-O reaction peak is very clear. So the valence band spectra has a higher sensitivity and richer information than core-level spectracopy for studing the alkali-metal-promoted oxidation of semiconductor.

EEACC 7320, 7340N