

碱金属 Rb 在 InP(100) 表面的 催化氧化作用*

徐彭寿 徐世红 朱警生 刘先明 麻茂生 张裕恒

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室和结构分析开放实验室 合肥 230026)

许振嘉

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 我们用 XPS 和 UPS 研究了氧在 Rb 复盖的和清洁的 InP(100) 表面的吸附行为. 实验结果表明, 碱金属可以使衬底的氧化能力大大增加. 在氧的暴露量低于 1L 时, 氧主要吸附在碱金属原子之间的 InP 衬底上, 且位于 Rb 原子层之下. 当氧暴露量增加时, 氧主要还是吸附在 Rb 覆盖层下面, 这时衬底开始氧化. 在清洁表面, 氧主要吸附在 In 原子上. 样品退火后, Rb 部分脱附, 同时, 衬底的氧化物相 (InPO₄) 含量增加.

PACC: 8160C, 8230

1 引言

一般地, III-V 族化合物半导体表面与氧的化学反应活性是比较低的. 在室温下, 非激活态氧在表面只能形成化学吸附, 而且粘滞系数很低. 另一方面, 氧在半导体表面的化学吸附是氧化初始的先兆, 弄清其氧化的机理并提供微观的信息, 这对半导体器件的工艺过程关系密切.

最近, 碱金属-半导体界面的研究引起人们广泛的兴趣^[1-3]. 一方面, 可以了解 Fermi 能级钉扎和 Schottky 势垒形成机理^[1]; 另一方面, 碱金属是一种很好的催化剂^[2,3], 可以使半导体表面的氧化能力大大地增加. 例如, Spicer 的实验室发现, Cs 在 GaAs(110) 面上的存在可以使氧的粘滞系数增加 10⁶ 倍^[2].

Hellsing^[4]指出, 由于碱金属吸附, 引起功函数减小, 从而增加了衬底向吸附的氧分子转移电荷的可能性. 这种由衬底表面直接转移电荷到氧分子的反键轨道大大地提高了氧分子的分解和氧的化学吸附. 叶令等^[5]通过计算也发现, Si(100)2×1 表面 K 吸附增加了氧的粘

* 国家自然科学基金资助课题

徐彭寿 男, 1947 年生, 副研究员, 从事表面物理和同步辐射应用研究
徐世红 男, 1966 年生, 博士, 助研, 从事表面物理和同步辐射应用研究
朱警生 男, 1942 年生, 副教授, 从事表面物理研究
1993 年 7 月 12 日收到初稿, 1993 年 10 月 4 日收到修改稿

滞系数,且氧分子得到了更多的电荷.除此之外,也有人认为^[6],碱金属吸附可以使表面原子的背键减弱,从而提高表面的氧化能力;还有人认为^[3],碱金属的主要作用是它与吸附的氧形成 A_2O_y (A 代表碱金属) 化合物.当它在中温退火时,逐渐分解而提供激活的氧原子,从而增加了 Si 的氧化能力.

众所周知,气体在半导体表面的吸附与表面取向和制备工艺有密切关系,而碱金属和氧在 InP(100)极性表面其吸附还没有文献报道.碱金属在极性表面的催化与非极性的(110)面有无差异?样品加热对表面氧化有何影响?为此我们用 X 射线光电子谱(XPS)和真空紫外光电子谱(UPS)研究了碱金属 Rb 在 InP(100)表面的催化氧化效应.

2 实验方法

本实验是在 VG ESCALAB-MK I 多功能电子能谱仪中进行的,真空度为 $2\sim 3\times 10^{-8}$ Pa. n 型 InP(100)基片经抛光和丙酮清洗后传入仪器.由于 Ar^+ 溅射和退火,InP 表面易富金属 In^[7,8].为了得到理想的表面,基片经低能量(600eV)的 Ar^+ 溅射和低温(400℃)退火 6 分钟几次循环后,表面经 XPS 和 UPS 检测没有发现碳和氧等污染.不过,经 XPS 芯能级谱测量,清洁后的表面仍富少量的 In.温度由 Ni-Cr/Ni-Al 热偶测量.

碱金属源(SAES Getter Dispenser)经仔细除气后以恒定电流加热方式原位蒸镀到清洁的 InP 表面.蒸镀时真空度低于 4×10^{-8} Pa,衬底保持在室温.在这些条件下,由 XPS 检测,表面没有发现碳和氧的污染.

高纯氧(99.99%)由不锈钢毛细管,通过泄漏阀直接导入谱仪分析室,其暴露量用 L(1L = 1.33×10^{-4} Pa·s)作单位.气压由 B-A 型电离真空规测得,氧分压小于 10^{-5} Pa.

XPS 测量选用 $MgK\alpha$ X 射线源($h\nu=1253.6$ eV)而用 He I 光($h\nu=40.8$ eV)测量 In 4d 和 Rb4p 芯能级谱.

3 实验结果和讨论

实验发现,Rb 在高覆盖度下与衬底 InP 之间有互扩散.为了避免界面间的互扩散对氧吸附产生太大的影响,我们研究了较低的 Rb 覆盖度(0.6ML)和清洁的 InP(100)表面的氧的吸附性质.另外,我们着重研究催化效应和机理,而不是讨论厚氧化膜的形成和生长,故氧的暴露量低于 1024L.

不同氧暴露量的 P 2p 芯能级变化关系如图 1 所示.当碱金属覆盖的 InP 表面吸附了 64L 的氧后,在结合能 133.8eV 处出现了一个较宽的发射峰.强度随氧吸附量增加而增强.在此过程中,P 2p 主峰略向高结合能方面位移.清洁表面的 P 2p

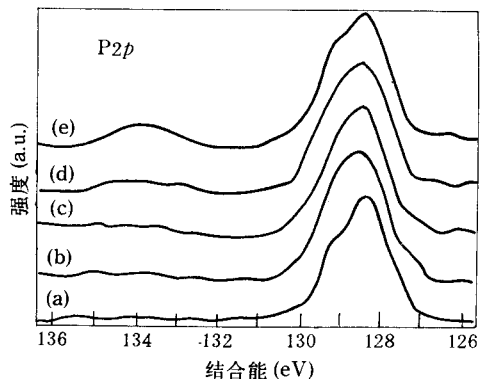


图 1 不同氧暴露量的 0.6ML Rb 覆盖的 InP(100)表面的 P 的 2p 芯能级谱
(a) 0L (b) 16L (c) 64L
(d) 128L (e) 400℃退火 10min

峰位于 128.8eV, 吸附 0.6ML Rb 后位移到 128.5eV. 故我们可以认为, P 2*p* 主峰的位移主要来自于表面的电荷转移效应. 由于 P 的氧化物, 如 P₂O₅ 的 P 2*p* 芯能级的结合能较大 (135.6eV^[9]), 可见这个化学位移峰不是 P₂O₅ 的 P 2*p* 峰. 这表明没有 P₂O₅ 相形成, 而是含有 PO₄ 根的 P 2*p* 发射峰^[11]. 表面 PO₄ 根的形成, 表明表面 P 原子“背键”已经断裂, 衬底开始氧化. 从图中还可以看出, 在 400℃ 退火 10 分钟后, 化学位移峰强度增加, 表明退火后表面仍是含有 PO₄ 的磷酸盐相, 并且数量增加. 而清洁的 InP(100) 表面经 1024L 氧的暴露, P 2*p* 谱图中没有出现 P 2*p* 的位移峰. 因此我们可以看出, 碱金属吸附能使 InP(100) 表面的氧化能力提高很多.

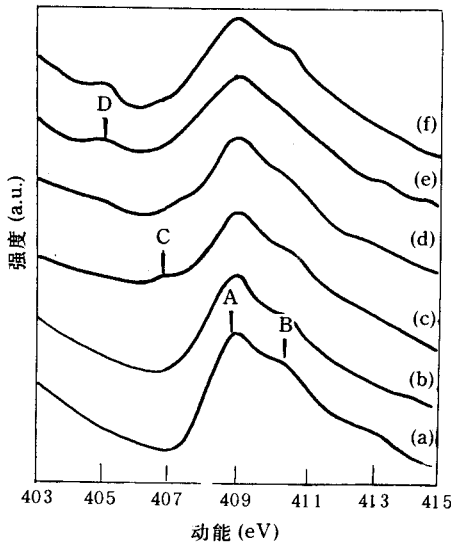


图 2 Mg K α X 射线测出的不同氧暴露量下的 In M₄N₄₅N₄₅ Auger 峰

(a) 0L (b) 0.5L (c) 1L (d) 16L (e) 64L (f) 128L
再在 400℃ 下退火 10min

由于 In 芯能级在氧化前后的化学位移较小, 故用 In 的芯能级谱研究 In 的氧化状态就比较困难, 因而利用 In 的 M₄N₄₅N₄₅ Auger 峰来研究 In 的氧化. 图 2 是用 Mg K α 测量的 M₄N₄₅N₄₅ Auger 峰. 由于清洁的 InP(100) 表面已富有少量的金属 In, 而 Rb 吸附在 InP(100) 表面时, Rb-In 产生置换反应^[9], 即使在 0.6ML 的覆盖度下, 仍有少量的 In 偏析出来以金属态在表面出现. 这样, Rb 淀积后的 InP 表面的 In 的 Auger 峰就分裂成两个, 他们分别是 InP 的 Auger 峰 A 和金属态 In 的 Auger 峰 B. 当氧暴露时, B 峰强度下降, 并在动能为 407eV 处出现一个小的发射峰 C. 它是 In₂O₃ 的 In 的 Auger 峰. 而当氧暴露到 64L 时, 在 405.2eV 处出现了另一个 Auger 峰 D, 同时金属态 In 的 Auger 峰 B 和 In₂O₃ 的 Auger 峰 C 均略有下降. 当 400℃ 退火后, B 峰又出现, 说明表面又含有富 In 的金属小岛^[7,8], 并且 D 峰强度增加. Wilmsen 等^[12]发现, InP 表面在 340—650℃ 范围内的氧化物是 InPO₄. 根据图 1 和前面的讨论可知, 表面形成了含 PO₄ 的磷酸盐. 故我们可以认为, In 的 M₄N₄₅N₄₅ Auger 峰中的 D 峰来自于 In_x(PO₄) 的 In 的贡献. 这个推论也可以由芯能级位移 (ΔE_b) 和 Auger 峰位移 (ΔE_{kin}) 之间的关系得到验证.

通常情况下, 光电发射的芯能级位移可以表示为^[13,14]:

$$\Delta E_b(i) = \Delta \epsilon(i) - \Delta R(i) \quad (1)$$

其中 $\Delta \epsilon(i)$ 为原子轨道能级之差, $\Delta R(i)$ 为单空穴终态弛豫能的变化.

对 Auger 谱, 其动能位移可表示为^[12,13]:

$$\Delta E_{kin}(igk) = \Delta \epsilon(i) - \Delta R(i) - \Delta \epsilon(j) - \Delta \epsilon(k) + \Delta R(jk) \quad (2)$$

其中 $\Delta R(jk)$ 为双空穴终态弛豫能的变化.

上述弛豫能的变化包含原子内 (intra-atomic) 和原子外 (extra-atomic) 弛豫两项的贡献. 通常我们认为原子外弛豫能的变化是主要的^[12,14]. 此外, 我们还认为^[12]:

$$\Delta \epsilon(i) = \Delta \epsilon(j) = \Delta \epsilon(k)$$

此时(1)和(2)式可表示为:

$$\Delta E_b(i) = \Delta \epsilon(i) - \Delta R_{ea}(i) \quad (3)$$

$$\Delta E_{kin}(ijk) = -\Delta \epsilon(i) - \Delta R_{ea}(i) + \Delta R_{ea}(ik) \quad (4)$$

由点电荷静电模型,可以得到^[13]:

$$R_{ea} \propto e^2$$

其中 e 为点电荷. 显然双空穴终态弛豫能的变化应为单空穴终态弛豫能变化的4倍,即

$$\Delta R_{ea}(jk) = 4\Delta R_{ea}(i) \quad (5)$$

将(5)代入(4)可得:

$$\Delta E_{kin}(ijk) = -\Delta \epsilon(i) + 3\Delta R_{ea}(i)$$

$$\Delta E_b(i) + \Delta \epsilon(i) - \Delta R_{ea}(i)$$

若忽略初态能量位移项 $\Delta \epsilon(i)$, 则

$$|\Delta E_{kin}(ijk) / \Delta E_b(i)| = 3$$

实验测出的芯能级和 Auger 峰位移, 以及由上式计算得到的 Auger 峰位移列于表1中. 计算时, 以金属 In 的 $3d_{5/2}$ 芯能级和 $M_4N_{45}N_{45}$ 为基准值. 由此可见, 计算值与实验值基本一致. 这就说明了图2中的 D 峰来自于类似 $InPO_4$ 的磷酸盐中 In 的贡献. 清洁表面经不同量的氧暴露后, 测量 In 的 $M_4N_{45}N_{45}$ 的 Auger 峰, 未能发现表面有 D 峰形成, 但有少量 In_2O_3 的 Auger 峰(C 峰). 这说明, 表面 In_2O_3 相存在对 P 原子氧化不起主要作用.

为了更好地了解氧的吸附过程, 我们用 XPS 测得 O $1s$ 、P $2p$ 、In $3d_{5/2}$ 和 Rb $3d$ 芯能级峰强并计算它们在不同氧暴露量下的各元素的相对含量即原子数百分比. 结果如图3所示. 从图中可以看出, 氧吸附引起衬底 P 和 In 的含量下降, 但 Rb 的含量却上升. 另外, 在暴露量达到 0.5L 时, In 不仅不下降, 含量反而上升. 同时 P 的含量下降很多. 退火后, Rb 和 O 的含量均下降, 而 P 和 In 的含量

表1 In 的 $3d_{5/2}$ 芯能级和 $M_4N_{45}N_{45}$ Auger 峰位置(eV)

	(A·P 为 Auger 峰动能位置)			
	金属 In	InP	In_2O_3	$InPO_4$
$3d_{5/2}$ (Ref10)	440.0	444.4	444.7	445.7
A·P (实验值)	410.6	409.0	407.0	405.0
A·P (计算值)	410.6	409.4	408.5	405.5

均上升. 由此可见, 氧吸附初期($<1L$), 氧主要吸附在 P 原子上. 当氧的暴露量增加时, 氧吸附在衬底的 In 和 P 原子上. 因为在整个氧吸附过程中, Rb 信号缓慢增加, 这说明氧不是吸附于碱金属的顶位, 而是位于碱金属 Rb 的覆盖层下面.

上述结论可以用对表面更为敏感的 He I 光得到验证. 图4是不同氧暴露下的 In $4d$ 芯能级谱. 在 0.6MLRb 覆盖的 InP 表面, In $4d$ 峰没有完全分裂开, 但可以看到三个峰. A 峰是 InP 的 In 的 $4d$ 峰. B 峰是金属态的 In $4d$ 峰, 与图2的峰 B 类似, 它包括两部分的贡献: 一是清洁的 InP 表面存在的少量金属 In 及由于 Rb 淀积偏析出的较少的金属 In. C 峰是 Rb $4p$ 峰. 随氧的暴露量的增加, Rb $4p$ 增强, 而 In 的峰下降. 当氧吸附到 128L 时, 峰的主要特征是 Rb $4p$ 峰. 不过在 19.5eV 附近出现了另一个发射峰(D 峰). 它是 $In(PO_4)_x$ 的 In $4d$ 发射峰. 退火以后, Rb $4p$ 峰强度下降, D 峰强度增强, 并且又有少量金属 In $4d$ 峰出现. 这和 P $2p$ 及 In 的 $M_4N_{45}N_{45}$ Auger 峰的测量结果一致. 由此进一步说明了氧不是吸附在 Rb 原子

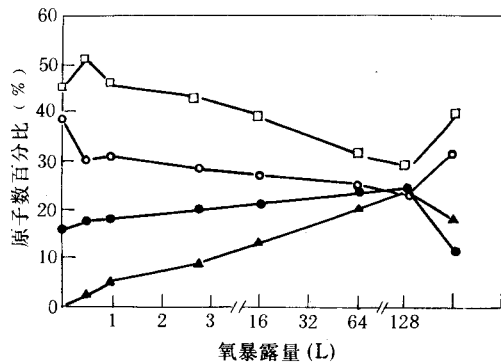


图3 不同氧暴露量下的由 In、P、Rb 和 O 芯能级谱强推出的原子数百分比

其中最后一组数据为128L 暴露下在400°C退火后得到

图中 In: □ P: ○ Rn: ● O: ▲

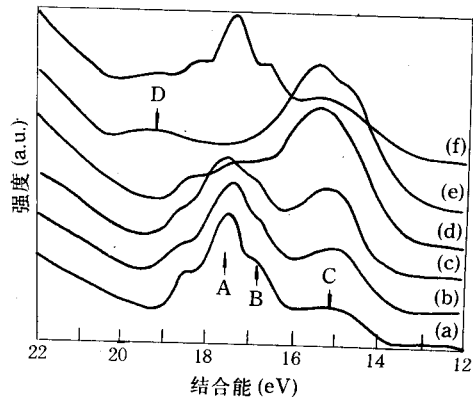


图4 He I 激发的各种氧暴露量下的 In 4d 谱

(a) 0L (b) 0.5L (c) 1L

(d) 16L (e) 128L (f) 400°C退火

顶位上. 由图中还可以看到, 在暴露量超过16L 时, Rb 4p 峰在低结合能方向展宽, 发展成为一个“肩”峰. 由 Rb 3d 和 $3p_{3/2}$ 测量发现, 氧暴露以后, 均向低结合能方向位移. 由于 Rb 芯能级在氧吸附后不是向高结合能方向而是向低结合能方向位移, 因此可以说明没有 Rb 的氧化物形成. 此时 Rb 主要还是与衬底成键, 但由于氧的吸附, 使 Rb 和衬底间的作用大大减弱.

根据以上实验结果, 可将氧在 Rb/InP(100) 表面的吸附分为两个阶段: 吸附阶段和氧化阶段. 吸附阶段主要是氧吸附初期 ($<1L$). 此时, 氧易吸附在 P 原子上, 并且在 Rb 覆盖层之下. 这时 Rb 与衬底的作用减弱. 当氧继续暴露时, 氧吸附在 Rb 原子覆盖层下的 In 和 P 原子上. 这时, 氧与表面富 In 的金属小岛成键, 形成 In_2O_3 , 但氧与 InP 中的 In 作用很小. 当氧暴露量达到 64L 时, 表面形成类似 $In(PO_4)_x$ 的磷酸盐相, 但没有发现 P_2O_5 相. 这一点与 InP(110) 表面在高暴露量氧吸附的情形差不多^[10]. 他们均认为^[10], InP 表面的氧化物相是 $In-PO_4$ 相.

氧吸附在 Rb 覆盖层下面的模型和 J. E. Ortega^[15] 的结论一致. 他们发现, 在 Cs/Si(100) 表面上吸附的氧 ($<1L$) 主要也是吸附在 Cs 覆盖层下方.

样品退火后, $In(PO_4)_x$ 相含量增加. Wilmsen^[11] 认为, 400°C 温度下, InP 表面只有一个相即 $InPO_4$ 相形成. 故我们可以认为角标 x 近似等于 1. 因为从芯能级峰面积很难得到它的准确值. 由于氧吸附后, Rb 与衬底的作用大大减弱, Rb 很容易从衬底表面脱附. 故在 400°C 退火时, Rb 含量减少主要是由于 Rb 脱附引起的. 而氧含量减少可能是衬底阴、阳离子向表面扩散引起的. 另外, 表面吸附的氧向衬底内扩散, 使内层原子氧化, 这也能使氧含量减少.

4 结论

通过不同量的氧暴露的和退火的 0.6MLRb 覆盖的及清洁的 InP(100) 表面的 XPS 和 UPS 测量, 我们可以得如下结论:

(1) 碱金属 Rb 可以使 InP(100) 表面的氧化能力大大增强.

(2) 在碱金属 Rb 覆盖的 InP(100) 表面, 氧首先吸附在 Rb 覆盖层下面的 P 原子上. 当

氧暴露量增加时,它还吸附在 In 原子上,表面形成 In_2O_3 相和 InPO_4 相.但清洁的 InP(100)表面,在较高的氧暴露量下($\sim 1024\text{L}$),衬底表面只有少量 In_2O_3 形成,而没有观察到 InPO_4 相.

(3)样品退火后,表面 Rb 一部分脱附;而氧和衬底之间互扩散,引起衬底内部氧化.从而 InPO_4 含量增加,而氧的含量相对减少.

致谢 本工作得到中国科技大学结构分析开放实验室的资助,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] T. Kendelewicz *et al.*, Phys. Rev., 1988, **B 38**:7568.
- [2] C. Y. Su *et al.*, Surf. Sci., 1979, **86**:894.
- [3] G. Boishin *et al.*, Surf. Sci., 1992, **261**:224.
- [4] B. Hellsing, Phys. Rev., 1989, **B 40**:3855.
- [5] L. Ye *et al.*, Surf. Sci. Lett., 1990, **239**:L526.
- [6] A. Cros, J. Phys., (Paris) 1983, **44**:707.
- [7] J. Massies *et al.*, J. Appl. Phys., 1985, **57**:237.
- [8] W. M. Lau *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**:177.
- [9] G. Hollinger *et al.*, J. Vacuum. Sci. Technol., 1985, **A3**:2082.
- [10] G. Hughes *et al.*, J. Vacuum. Sci. Technol., 1986, **B 4**:1109.
- [11] C. W. Wilmsen *et al.*, J. Vacuum Sci. Technol., 1981, **19**:279.
- [12] D. Briggs *et al.*, in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, 1983, 87.
- [13] C. D. Wagner, Faraday Disc. Chem. Soc., 1975, **60**:291.
- [14] M. K. Bahl *et al.*, J. Chem. Phys., 1976, **64**:1210.
- [15] J. E. Ortega *et al.*, Phys. Rev., 1987, **B 36**:6213.

Promoted Oxidation of Rb on InP(100) Surface

Xu Pengshou, Xu Shibong, Zhu Jingsheng, Liu Xianming,
Ma Maosheng and Zhang Yuheng

(NSRL and Structure Research Lab., University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Xu Zhenjia

(Institute of Semiconductor, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 12 July 1993, revised manuscript received 4 October 1993

Abstract The absorptive behavior of oxygen on Rb-covered and clean InP(100) surface is investigated by using XPS and UPS. The experimental results show that the drastic enhancement of the oxidation of substrate has been observed. The oxygen adsorbed on the surface of Rb-covered InP(100) Substrate can be oxidated. The oxygen absorbed on clean InP(100) may be located under the Rb overlayer. With increasing the exposure of oxygen, the InP(100) surface may be located on In atoms. When the substrate covered by Rb is annealed, a part of Rb may desorb from the substrate and the oxidated phase corresponding to InPO_4 increases in intensity.

PACC: 8160C, 8230