

用 X 射线光电电子能谱测定 InP(100) 清洁表面的原子浓度比

俞鸣人 杨光 王迅

(复旦大学物理系)

1982年8月2日收到

提 要

根据 XPS 的强度测量和作者先前确定的原子灵敏度因子,测定了 InP(100) 表面的 In/P 原子比. 实验结果表明氩离子轰击有择优溅射作用,在 1keV 刻蚀能量下,In/P 浓度比为 2.2, 随氩离子能量增加而单调上升. 样品在超高真空中 300℃ 附近退火 30 分钟后,表面 In/P 比降为 1.2,接近于体内化学计量比的值. 从 XPS 强度的角度关系和 In $3d_{5/2}$ 结合能的化学位移中可以推测,离子轰击造成 In—P 化学键的破裂,在退火后又重新键合,使得表面成为有序结构,而最外层原子是富铟的.

一、引 言

InP 是一种在微波器件、光电器件和高速集成电路制造方面很有前途的半导体,其器件特性在很大程度上同材料的表面状况有关. 从原子清洁表面出发,研究有金属覆盖或气体(如氧)吸附后发生的结构和电子态的变化,将是从根本上弄清 MIS 或 MES 界面特性的有效途径. 在 InP 的三个低指数面中,(110)面的结构和电子态相对来说比较简单,人们对它的了解比较清楚. 而关于器件工艺中用得最多的(100)面的工作迄今发表得还相当少. Williams 和 McGovern^[1], Bayliss 和 Kirk^[2] 以及 Massies 等^[3]都观察到用氩离子刻蚀和退火的 InP(100)表面上可以有多种不同的再构,依赖于表面处理的条件. 不过,没有一个是工作对于 InP 表面的铟磷原子比给出过定量的测量结果. 本文用 X 射线光电电子能谱(XPS)测量 In 和 P 的信号强度,然后根据作者对本仪器所确定的原子灵敏度因子值^[4],定量地求得了不同表面处理情况下,InP 表面的铟磷原子比. 文献[4]的实验证明,用这种方法作定量分析可达到的准确度约在 20% 以内.

二、实验结果与讨论

实验在 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行,样品室的基本压强为 6×10^{-9} Pa. 样品是载流子浓度为 $6.7-9.2 \times 10^{15} (\text{cm})^{-3}$ 的 n 型 InP(100) 单晶片,抛光后用器件的工艺方法清洗,放入真空室以前经乙醇漂洗. 用铝靶 K_{α} 线作为 X 射线源,光子能量为 1486.6eV,

电子能量分析器是半球型,工作于固定通过能量(CAE)模式,通能为 50eV. 测量 In $3d_{5/2}$ 和 P $2p$ 光电子谱峰的强度(峰面积),用原子灵敏度因子 $S = 3.47(\text{In})$ 和 $0.38(\text{P})$ 计算出铟磷的原子比.

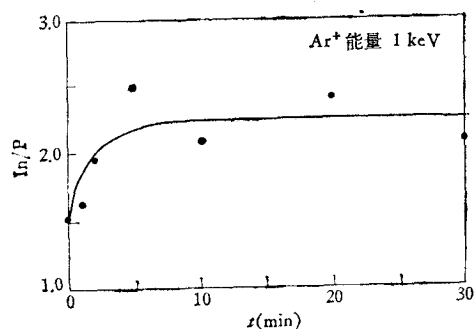


图1 InP 表面的 (P/In) 原子比随
氩离子刻蚀时间 t 的变化

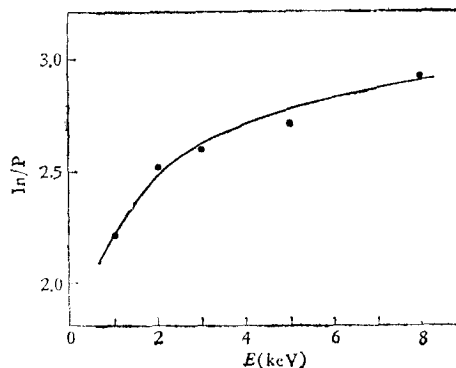


图2 InP 表面 (In/P) 原子比随
氩离子刻蚀能量 E 的变化

刚放入真空室的样品表面有严重的碳、氧沾污. 用氩离子对表面进行刻蚀, 能量为 1keV, 经过 5 分钟以后, 约刻蚀掉数百埃, 就基本上观察不到 O $1s$ 和 C $1s$ 的 XPS 信号. 而铟磷原子比 (In/P) 则随氩离子刻蚀时间增加而增大, 趋向于一个稳定值 2.2, 如图 1 所示. In $3d$ 和 P $2p$ 光电子的动能分别为 1042 和 1354eV (对 Al K_{α} 光源), 相应的电子逃逸深度约为 20 Å 左右, XPS 信息就来自于表面以下 20 Å 左右这一薄层内. 上述实验结果说明, 经过氩离子刻蚀后, 近表面的薄层内磷的浓度显著低于铟浓度, 这意味着氩离子对 InP 表面有择优溅射的作用.

从铟磷原子比随氩离子刻蚀能量的变化关系(图 2)可以更清楚地说明这一点. 氩离子能量由 1 keV 增大到 8 keV, 表面 (In/P) 的值由 2.2 变为 2.9, 即氩离子能量愈高, 择优溅射的作用愈明显.

Dowsett 等人曾给出, 用能量为 0.5keV 的氩离子以 45° 角刻蚀 InP(100) 面, 铟的溅射产额约为 3.5, 而磷的产额约为 7, 是铟的两倍^[5]. 这同图 2 中低能量端所得到的表面铟磷比的值是相当吻合的. (我们所用的氩枪入射角也是 45°) 并且可以推测, 当氩离子能量为 8keV 时, InP 表面磷的溅射产额约为铟的 2.9 倍.

将经过 1keV 氩离子刻蚀的样品, 在真空室中加热到约 300°C 退火半小时到 1 小时, 退火时的真空度优于 10^{-7}Pa . 然后再测量表面的铟磷原子比, 得到的值为 1.2. 以上结果可多次重复. 这表示经过退火, 体内的磷可以扩散到表面来, 补充由于择优溅射而造成的缺磷, 使近表面层内的成分恢复到接近于 InP 体内的化学计量比.

样品退火前后, 不仅表面的铟磷原子比改变, 而且其化学价态也发生变化. In $3d$ 峰的结合能退火后比退火前增大了 0.5eV. 退火前 In $3d$ 结合能的值与纯铟很为接近. 因而我们认为, 经氩离子刻蚀后, InP 表面的 In 处于近中性原子的状态, 经过退火后, In 与 P 重新成键, 由于 InP 的结合是部分离子性的, In 向 P 转移了 0.6 个电子, 所以 In $3d$ 的结合能比中性原子时来得大.

InP (100) 面是一个极性表面,沿垂直于表面方向上原子的排列是一层 In 与一层 P 相交替,最表面一层可以是 In 或者是 P,也可以是覆盖不到完整一层的 P 或 In,具体的覆盖情况则依表面处理的条件而定. 由 XPS 信号随光电子发射角度的变化可以定性地判断最表面层原子的覆盖情况. 因为 In 3d 和 P 2p 的 XPS 信号分别是由表面以下各层 In 和 P 所发射光电子的总和,离表面距离为 d 的一层内发射的强度与 $\exp(-d/\lambda \cos \phi)$ 成正比,其中 λ 为光电子的平均自由程, ϕ 是发射方向与表面法线间的夹角. 随 ϕ 的增大,表面以下各层原子的发射强度减小,而最表面一层 ($d = 0$) 的发射强度将不随 ϕ 而变. 因此,结果表面最外层为 In 原子(完整的一层或覆盖度大于 0.5),第二层为 P 原子;或者第一层为覆盖度小于 0.5 的 P 原子,第二层为 In 原子(这两种情形都称为表面富铟),则很容易分析得到,随着 ϕ 的增加,In 3d 信号的下降将比 P 2p 的下降来得缓慢. 反之亦然. 实际测得的结果如图 3 所示. 图 3 中 (a) 是用 1keV 氩刻 30min 后未经退火测量的,In 3d 和 P 2p 的强度 I 都用 $\phi = 0^\circ$ 时的值 I_0 归一化. In 3d 和 P 2p 的强度具有相同的角度变化关系,这表示氩离子刻蚀后表面成为无序,虽然在靠近表面约 20 Å 的薄层中 In 的含量超过 P,但 In 与 P 沿深度方向的分布是混合的,并不成交替的原子层,而在最表面的一个原子层中,既含 In 原子,也含 P 原子. 图 3 (b) 是氩刻后 $\sim 300^\circ\text{C}$ 经 1 h 退火而测的, P 2p 的强度比 In 3d 下降得快,这说明退火后表面原子排列变为有序, In 与 P 排成为交替的原子层,而最靠表面的一、二个原子层是富铟的.

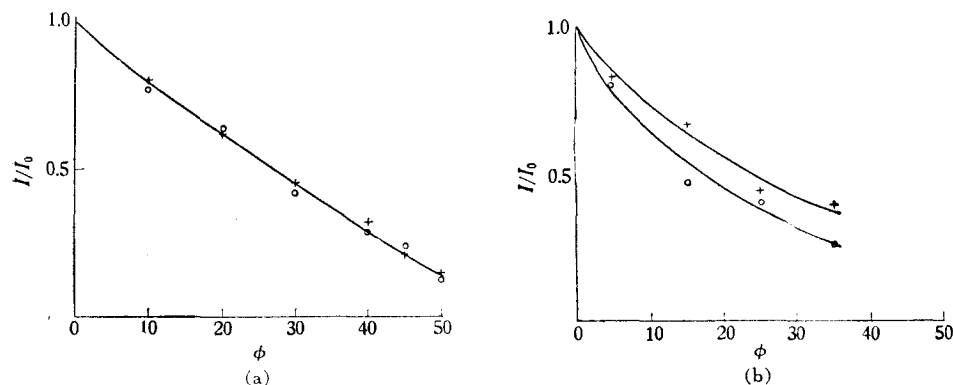


图 3 In 3d 和 P 2p 信号归一化强度随光电子发射角 ϕ 的变化 O 为 P 2p; + 为 In 3d

三、结 论

根据以上实验,我们得到如下结论:

1. 氩离子对 InP (100) 表面有择优溅射作用, P 的产额比 In 来得高. 随着氩离子能量的增大,择优溅射作用更为显著. 用 1keV 能量的氩离子刻蚀,表面层中的铟磷原子比为 2.2,能量增加到 8keV 时,铟磷比可达 2.9.
2. 氩刻后的表面原子排列是无序的, In 与 P 是以近中性的原子状态存在,在近表面几十埃中的分布是混合的,最表面的一层原子中既有 In 也有 P.

3. 经过加热退火,体内的P可以扩散到表面层中,使靠近表面一薄层中的In和P含量恢复到接近于体内的化学计量比。这时In与P重新成键而结合成InP。表面最外层原子是高覆盖度的In,或者是低覆盖度的P。

参 考 文 献

- [1] R. H. Williams and I. T. McGovern, *Surface Sci.*, **51**(1975), 14.
- [2] C. R. Bayliss and A. C. Kirk, *J. Phys. D*, **9**(1976), 233.
- [3] J. Massies, P. Devoldere and N. T. Linh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1353.
- [4] 俞鸣人、庞孺婉、程士宁、王迅, 应用科学学报, 待发表.
- [5] M. G. Dowsett, R. M. King and E. H. C. Parker, *Appl. Phys. Letters*, **31**(1977), 529.

DETERMINATION OF THE ATOMIC CONCENTRATION RATIO ON InP (100) CLEAN SURFACES BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Yu Ming-ren Yang Guang Wang Xun

(Department of Physics Fudan University)

ABSTRACT

The atomic concentration ratio of In to P on InP(100) surfaces has been determined to an accuracy of 20% by measuring the In $3d_{5/2}$ and P $2p$ XPS intensities and using the corresponding atomic sensitivity factor values previously derived by the authors. The experimental results show that there exists a preferential sputtering effect for the argon ion bombardment. The In to P concentration ratio reaches a value of 2.2 at 1 keV ion beam energy and increases monotonically with the ion energy. After annealing the sample at approximate 300°C in ultra high vacuum for 30 minutes, the In to P ratio at the surface decreases to 1.2 which is quite closed to the value of bulk stoichiometric ratio. It can be deduced from the angular dependence of the XPS intensities and the chemical shift of In $3d_{5/2}$ binding energy that after the heat treatment, the In—P chemical bonds which were broken by the ion bombarding could reconnect, and the surface atomic arrangement was thus led to become an ordered structure with an outmost atomic layer rich in In.