

InP 清洁表面上电子感应吸附氧的研究

俞鸣人 王虹川 方志烈 侯晓远 王 迅
(复 旦 大 学)

1983 年 8 月 11 日收到

提 要

用俄歇电子能谱观察清洁 InP 表面在电子束照射下与真空室中 H_2O 和 O_2 的相互作用,发现水蒸汽所引起的电子束感应吸附氧的作用比氧气要明显得多。在吸附氧的同时, In 和 P 的俄歇信号也发生变化,分析其过程为一种氧化过程,氧一开始先同表面的 In 结合成为氧化铟,随后向表面以内透入,并不断同 In 和 P 结合,氧化层的厚度随时间几乎是线性地增加的。与 InP 的自体氧化层的俄歇深度分布相比较,二者极为相似,所不同的是,电子束感应吸附的氧不足以使表面层中的磷全部氧化,而 ESO 的氧化层中磷的含量介于热氧化层与阳极氧化层之间。

一、引 言

在用电子作为激发源的表面分析实验(如俄歇电子能谱)中,带能的电子束对样品表面会产生各种破坏作用,电子束感应吸附(ESA)或电子束感应氧化(ESO)是比较常见的效应^[1]。对于半导体表面的电子束感应吸附,所做的工作并不很多。研究过氧在 Ge^[2], GaAs^[3], CO 和 O_2 在 Si 表面^[4]的 ESA,发现电子束的作用可以增强氧在半导体表面的吸附,并导致表面氧化。Tu 和 Schlier 研究过水汽在 InP 表面的电子束感应作用^[5],但没有详细的实验报道。本文用俄歇电子能谱仪的电子束,在氧和水汽的气氛下,同清洁 InP 表面相互作用,观察了氧在 InP 表面的增长过程和 In, P 俄歇信号的变化。同 InP 表面自体氧化层的俄歇深度分布测量相比较,发现二者的相似性,氧在 InP 表面的形成过程是电子束造成的水汽与表面之间发生的氧化反应。

二、实 验 方 法

俄歇电子能谱用英国 VG 公司生产的 ESCALAB-5 型电子能谱仪测量。样品为 n 型 (100) 晶向的 InP 单晶,在放入基本压强低于 1×10^{-8} Pa 的真空室中后,先用能量为 2 keV 的氩离子刻蚀 5 分钟左右,用俄歇谱检测没有看到 C 和 O 信号,表面已成为原子清洁表面。然后在真空室中引入水汽或氧,在电子束的照射下,记录 OKLL, In MNN 和 PLMM 俄歇信号微商谱的峰-峰值随电子束照射时间的变化。真空室中的气体成分用四极质谱计监视。

三、结果与讨论

1. 电子束感应氧吸附现象的观察

将谱仪的样品预处理室中的残余气体引入真空室,并关闭真空室与泵之间的阀门,使真空度下降到 1.2×10^{-6} Pa. 用四极质谱计测得残余气体的主要成分为 H_2O , N_2 和 O_2 , 另外还有少量的 H_2 , CO 和 Ar . 在 InP 表面可能引起吸附的气体主要是 H_2O , O_2 和 CO .

在上述气氛下,将电子束照射到样品表面,看到氧的俄歇信号迅速出现,并随照射时间增加而增大,逐渐趋于饱和. 与此同时, P 和 In 的俄歇信号也发生明显变化. 图 1 是测得在电子束照射下, O , In 和 P 的俄歇微商信号的峰-峰高度随照射时间的变化关系. P 的峰-峰高度随时间单调下降,而 In 的峰-峰高度起初下降,以后又有所上升,出现一个“谷”区. 样品经电子束照射约 80 分钟后,俄歇谱中并无 C 信号出现,所以可认为残气中的 CO 对于氧的 ESA 不起主要作用. 在表面吸附氧以后,将电子束斑移到样品表面上原先未受电子束照射的地方,则观察不到氧的俄歇信号,证实上述效应是 ESA,而非单纯的氧吸附作用.

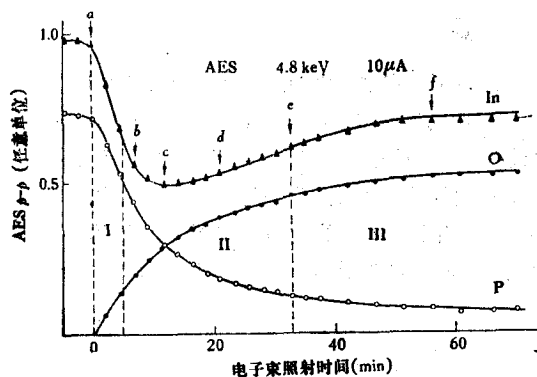


图 1

在表面吸附氧以后,将电子束斑移到样品表面上原先未受电子束照射的地方,则观察不到氧的俄歇信号,证实上述效应是 ESA,而非单纯的氧吸附作用.

将含有较多水汽成分的空气 (H_2O 和 O_2 的分压强大致为 4.2×10^{-6} Pa 和 0.9×10^{-6} Pa), 和比较干燥的氧气 (H_2O 和 O_2 的分压强约为 1.5×10^{-6} Pa 和 7.4×10^{-6} Pa) 分别通入真空室,则在相同的电子束能量和束流照射下,经过 70 分钟,前者感应吸附的氧的俄歇强度约为后者的三倍. 这说明水汽在 InP 表面氧的 ESA 效应中起主要作用,而单纯干 O_2 的作用是不明显的.

2. ESA 过程中 In , P 俄歇信号的变化

可以将图 1 中 AES 峰-峰高度的变化大致分为 I, II, III 三个区域. 在区域 I, 表面氧信号开始增长,约达到其饱和值的 0.3, 而 In 和 P 的信号都下降,但它们的俄歇微商谱线型并不发生明显的变化. 在图 2 中给出了对应于图 1 中 a, b, c, d, e, f 各点的 In , P 俄歇谱线形状(其幅度未按比例画). a 是吸附前的谱线, In 的两个 MNN 主峰(负峰)相距约 7 eV, 在主峰的低动能一侧相距约 15 eV 有一个小的伴峰,这个峰的出现标志着 In 是以 InP 的状态存在的. P 的 LMM 主峰位置在 120 eV 处,在图 2 中用 1 标记,在其低动能一侧约为 110 eV 处有一伴峰,用 2 标记. 吸附以后,在区域 I 中, P 的线型几乎不变, In 的线型略微有些变化,低能侧伴峰依然存在,而 MNN 高能峰的正峰部分下降到接近于微商谱的基线处.

区域 I 中 In , P 信号的衰减是怎么引起的呢? 如果认为氧在表面只发生吸附,形成了厚度为 d 的覆盖层,而没有同 In 或 P 生成氧化物,则 In 和 P 的信号强度 I 均应按照

$I = I_0 \exp(-d/\lambda \cos \theta)$ 的规律衰减, 其中 I_0 是未吸附氧时的信号强度, λ 是电子的逃逸深度, θ 是俄歇电子的发射角, 在我们的实验中, $\theta = 0^\circ$. PLMM 和 In MNN 俄歇电子的动能分别约为 120 eV 和 400 eV, 它们的 λ 值相差约为 2.5 倍. 如果按上述指数关系, 则 P 信号的衰减应当比 In 信号快一个数量级, 但图 1 中二者却以差不多的比例下降, 这用单纯形成氧吸附层是无法解释的. 事实上, 吸附的氧可能同 In 或 P 生成氧化物. 由于氩离子刻蚀后造成 InP 表面富 In^[6], 并且形成弥散存在的 In 岛^[7], 表面的 In-P 键已被氩离子所打断^[6], 吸附的氧容易先同表面的 In 生成氧化铟, 这就表现为 In 的俄歇线型有小的变化. P 的线型没有任何变化, 表示它并未同氧结合成键. 氧化作用使氧透入表面以内, 起了稀释近表面处 In 和 P 的浓度的作用, 造成它们的俄歇信号有相似的衰减. 所以用 In 的氧化比用表面形成氧的吸附层能更好地解释所观察到的实验事实.

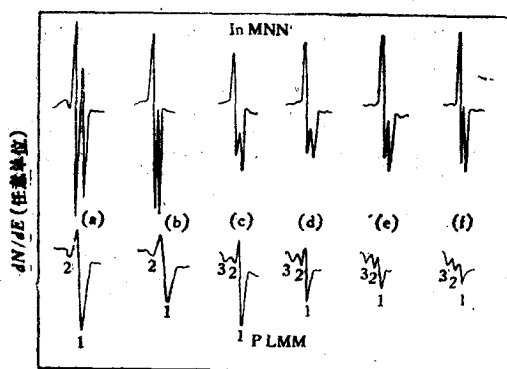


图 2

图 1 中的区域 II 是 In 和 P 都被氧化的阶段. In 信号出现“谷”区是由于 In 的俄歇线型发生严重畸变所造成的. 从图 2 中看到, b 点的线型与 a 有明显不同, In 两个主峰(负峰)的高低发生反转, 低动能端的伴峰消失. 这表示 In 已经形成了氧化态. 由于氧化态 In 的俄歇峰能量同与 P 化合的 In 的俄歇峰能量相差约 3—4 eV, 当两种状态的 In 同时存在时, 其俄歇信号的迭加就会造成微商信号的畸变. 当两种状态 In 的含量比较接近时, 这种迭加的影响最为明显, 如图 2 中 c 和 d 所示. 到了 e 点, 磷化铟的成分已经比较小, 氧化铟的成分是主要的, 其线型也接近于氧化铟. 在此阶段中, In MNN 第一个主峰的能量朝减小的方向发生位移, 如图 3 所示.

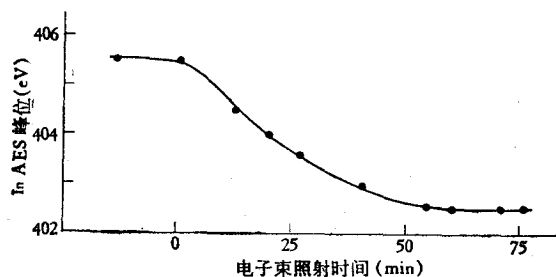


图 3

在区域 II 中, P 峰的变化特征是, 对应于未氧化的 P 的峰 1 急剧减小, 峰 2 的强度变化不大, 而在 95 eV 附近出现了一个峰 3. 在图 2(b) 中, 峰 2 仍是峰 1 的伴峰, 但从图 2(c) 开始, 峰 2 部分来自于峰 1, 部分则来自于磷的氧化物, 因为磷处于氧化态时, 俄歇峰由峰 2 和峰 3 组成. 随着电子束照射时间的增加, 峰 1 急剧下降, 而氧化态的磷却缓慢增

加,如果粗略地以两种状态磷的俄歇峰-峰高度之和来反映表面磷的总量,则在(c)处表面总的磷浓度仅是初始时的45%,而In的浓度约为初始时的70%。这说明氧化的磷中有一部分从表面挥发掉了。

在这一阶段中氧的含量仍是单调增加的。这表示氧不断地向内透入,使表面生成的氧化层厚度 d_{ox} 增大。我们对ESA的样品用氩离子对表面进行溅射刻蚀,发现氧确实已透入一定深度,并且可以推出,ESA引起的氧化层厚度几乎是随时间线性增加的。

在图1的区域III中,氧信号强度趋于饱和,P和In的信号也趋于恒定,In的俄歇线型已基本上同氧化态的线型相一致,但从图2(f)中看到,P的峰1仍然存在,即有部分的磷尚未被氧化。实验发现,即使经过长时间的电子束照射,未被氧化的磷总是有的。随着时间的推移,氧化层厚度增大,当 d_{ox} 约大于三倍的电子逃逸深度后,信号强度就不再明显变化了。

根据上面的分析,InP表面所发生的过程无疑是ESO。

3. 与InP自体氧化层的比较

InP自体氧化层是用热氧化的方法在500°C通湿氧的气氛中生长的,氧化层的厚度约为800 Å左右。用氩离子溅射结合俄歇能谱测量,得到其成分的深度分布如图4所示。在氧化层到InP的过渡区中,In的俄歇信号强度也出现一个“谷”。同GaAs与其自体氧化层的界面相似,我们相信这个“谷”并不真正代表In的浓度的减少,而是氧化的与非氧化的两种状态的AES峰迭加的结果^[8],是一个假的谷。用XPS测量过渡区中的In 3d信号,并用谱峰解选的方法从中分出氧化态的和非氧化态的两种In的信号强度(峰面积),结果如图5所示。图5中的虚线表示In的总浓度分布,其中并不存在“谷”区。而前面ESO过程中出现In的“谷”区与这里同样道理。

图4与图1是非常相似的,如果把时间坐标互相倒转,二者几乎一样。亦即电子束感应造成的表面氧化层生长,同表面自体氧化层被溅射剥离,成为互相相反的过程。这从俄歇线型的变化中也得到证明。图6给出了InP到氧化层过渡区中各点的In, P俄歇线型,

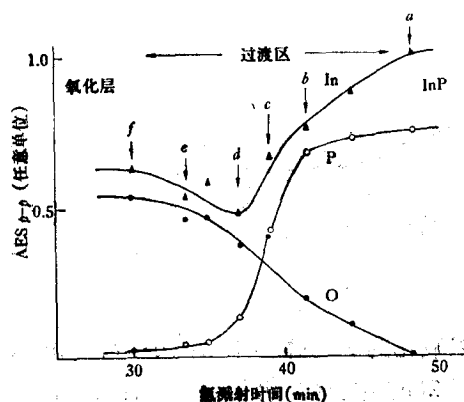


图 4

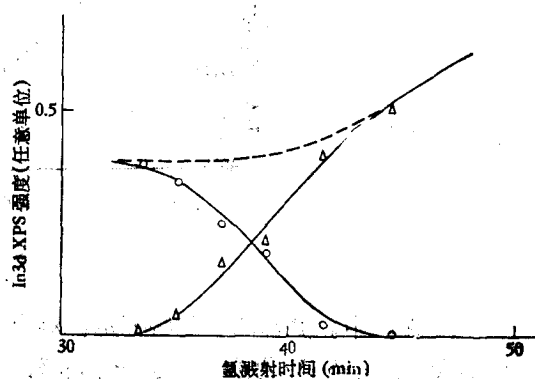


图 5

○为In(氧化态);△为In(InP);---为In总量

其中 (a) → (f) 的各个 In MNN 线型与图 2 中 (a) → (f) 的线型一一对应地相似。过渡区中 In 的 AES 峰位变化也与图 3 相对应, 前者由氧化层的 402.1 eV 变到 InP 时的 405.5 eV, 后者则由 InP 时的 405.5 eV 变到氧化后的 402.5 eV。至于 P 的线型, 二者有些不同, 主要是 InP 热生长自体氧化层中看不到峰 1, 而在过渡区中的峰 1 也比 ESO 的情形来得小。这说明 ESO 过程中 P 的氧化并不是很充分的。

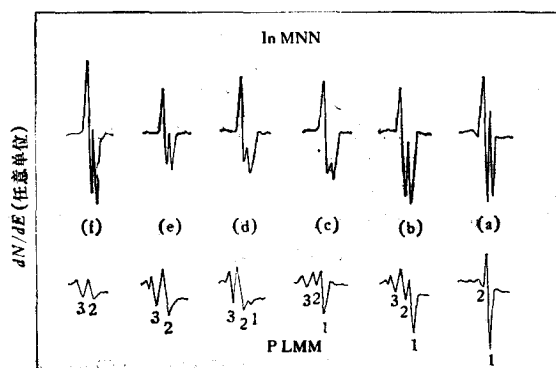


图 6

实验也测量过用阳极氧化法生长的 InP-自体氧化层界面, 其基本特征与热氧化层是一致的, 所不同的是阳极氧化没有经过高温, 所以在氧化层中 P 的含量比热氧化层中为高。表 1 中给出了热氧化层 (TO)、阳极氧化层 (AO) 和 ESO 层中 In, P, O 的俄歇相对强度 (均以 O 的强度作为 1)。因为对氧化层没有可用的俄歇相对原子灵敏度因子, 所以我们还测量了 TO 和 AO 的 XPS 强度, 用校正的 XPS 相对灵敏度因子^[9]确定了 In, P, O 的原子百分比, 也列于表 1 中。这里由于无法估计氦离子刻蚀的择优溅射效应, In, P, O 原子百分比的值存在一定的误差。但从相对比较中可以看出, 热氧化层中磷的含量比阳极氧化层小得多, 而 ESO 层中的氧化态磷含量则介于上述二者之间。其原因可解释为, ESO 中电子束的作用会引起磷的氧化物在表面分解或脱附, 造成磷的含量比 AO 样品来得低, 但又不像热氧化的温度效应那样容易使磷及其氧化物大量挥发掉。

表 1

	AES P-P 高度比			XPS 测得的原子百分浓度		
	In	P	O	In	P	O
TO	1.54	0.06	1	41	11	48
AO	1.11	0.20	1	23	29	48
	1.39	0.15	1			

四、结 论

在电子束的作用下, InP 清洁表面同氧或水蒸汽的反应, 使表面生成氧化物。这种

ESO 的过程同 InP 在高温氧气气氛中,或室温溶液中生长自体氧化层的过程极为相似,但氧化层中含有一定数量的未被氧化的磷,而氧化态的磷浓度介于热氧化层和阳极氧化层之间。水蒸汽比氧具有明显得多的 ESO 效应。

参 考 文 献

- [1] C. G. Pantano and T. E. Madey, *Appl. Surface Sci.*, 7(1981), 115.
- [2] Y. Margoninski, D. Segal and R. E. Kirby, *Surf. Sci.*, 53(1975), 488.
- [3] W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, 47(1975), 525.
- [4] R. E. Kirby and D. Lichtman, *Surf. Sci.*, 41(1974), 447.
- [5] C. W. Tu and A. R. Schlier, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(1982), 739.
- [6] 俞鸣人、杨 光、王 迅,物理学报, 32(1983), 799.
- [7] 侯晓远、俞鸣人、王 迅,半导体学报, 5(1984), 171.
- [8] Xun Wang, A. Reyes-Mena and D. Lichtman, *L. Electrochem. Soc.*, 129 (1982), 851.
- [9] 俞鸣人、庞熹婉、程士宁、王 迅,应用科学学报, 1(1983), 389.

ELECTRON STIMULATED ADSORPTION STUDY OF OXYGEN ON InP CLEAN SURFACE

YU MIN-REN WANG HONG-CHUAN FANG ZHI-LIE HOU XIAO-YUAN WANG XUN
(Fudan University)

ABSTRACT

The interactions of H₂O and O₂ with InP clean surface in the high vacuum chamber have been studied by means of Auger electron spectroscopy. It has been found that the water vapor plays a significant role responsible to the electron stimulated adsorption of oxygen than the pure oxygen. The In and P Auger signals change substantially during the oxygen adsorption process which is accessible as an occurrence of electron stimulated oxidation (ESO). The oxygen atoms bond only with surface In atoms but not with P at the earliest stage, then they penetrate into the bulk and combine with both In and P continually making the surface layer convert into oxide with an almost constant oxidation rate. As compared with the Auger depth profiling of InP native oxides, the similarity of the ESO and the ordinary oxidation processes is obvious. But the electron stimulated adsorbed oxygen could not fully oxidize the phosphorus in the surface layer while thermal oxidation and anodic oxidation do, the P concentration in the ESO oxide is higher than that in the thermal oxide but lower than the anodic oxide.