

InSb(111) 表面硫处理的研究*

董国胜 陆春明 李喆深 王 迅

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

1991 年 6 月 6 日收到

本文用俄歇电子能谱、X 射线光电电子能谱和紫外光电子能谱对用硫化铵溶液处理的 InSb 表面进行研究。结果表明, 硫处理以后在样品表面生成一层厚度约 $8 \text{ \AA}$ 的硫化物钝化层, 它对防止表面的氧化和碳沾污有明显的钝化作用。钝化层中, 硫原子既与铟原子成键, 引起 Sb3d 芯能级发生 1.9 eV 的化学位移; 又与砷原子成键, 引起 In4d 芯能级发生 $0.6-0.7 \text{ eV}$ 的化学位移。350 °C 的真空退火使铟的硫化物发生分解, 500 °C 退火没能使砷的硫化物完全分解, 仍有一部分硫原子以砷的硫化物形式留在样品表面。

PACC: 8160C; 6848; 7960

一、引 言

InSb 是一种窄禁带 III-V 族化合物半导体材料, 在制造红外探测器和霍耳器件等方面有着广泛的应用^[1]。与其它 III-V 族化合物半导体材料一样, InSb 器件的性能目前在很大程度上受到表面和界面特性的限制, 各种不同的表面处理方法已经被用来提高和改善 III-V 族化合物半导体材料的表面和界面特性。硫钝化是近年来被人们所重视的一种表面处理方法。GaAs 表面经过硫处理以后, 表面特性得到改善, 制成器件后性能也得到提高^[2]。同时有关 GaAs 表面硫钝化机理的研究也已有大量的报道^[3-6]。人们对于硫处理可以去除 GaAs 表面的氧化层, 形成 S/GaAs 界面以及降低表面态密度等方面取得一致的看法, 但是对硫是否与镓原子成键以及对硫钝化降低表面态密度的解释等方面尚有一些分歧。Sandroff 等人^[3]认为硫处理后硫原子只与 GaAs 表面的砷原子成键, 并认为是由于饱和表面砷原子的悬挂键才使表面态密度降低。而 Spindt 等人^[4,5]认为硫处理后, 硫原子既与 GaAs 表面的砷原子成键, 也与表面的镓原子成键。并且认为通过硫处理把过多的 AsGa 反位缺陷腐蚀掉, 因而降低表面态密度。一些作者^[7,8]还在 InP 半导体表面进行了硫钝化的研究。对 InSb 表面进行硫处理的研究其实开始得更早。1964 年 Davis^[9]发现 InSb 表面经 Na_2S 溶液处理以后表面态密度降低了二个数量级。这以后没有再见到有关 InSb 表面的硫钝化研究的报道。本文应用俄歇电子能谱 (AES)、X 射线光电电子能谱 (XPS) 和紫外光电子能谱 (UPS) 对经过硫化铵处理的 InSb 表面进行研究。研究结果表明, 硫处理以后硫原子既与 InSb 表面的铟原子成键,

* 国家自然科学基金资助的课题。

也与表面的钢原子成键。硫处理后在样品表面生成的 InSb 硫化物钝化层对于防止表面氧化和碳沾污有着明显的钝化作用。

二、实 验

实验所用的样品是掺杂浓度为 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的 n 型 InSb(111) 单晶片。硫处理之前,样品首先经过常规的机械抛光和清洗,再用 CP-4 (氢氟酸/硝酸/冰醋酸)溶液对表面进行腐蚀,然后用去离子水冲洗干净。硫处理的步骤是把样品放入分析纯的硫化铵溶液中浸泡 24h,取出后用去离子水把样品冲洗干净,然后用氮气吹干。样品通过快速过样装置送入真空室。

实验是在 VG ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行的,真空室的基本压强优于 $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 。样品的加热是通过电子轰击样品底座的背部实现的。样品加热的温度是根据热电偶测量样品底座的温度加以校正后得到的。AES, XPS 和 UPS 测量所用的电子能量分析器是一个 150° 的半球形分析器。AES 测量时电子能量分析器采用固定减速比 (CRR) 模式,减速比取 4。而 XPS 和 UPS 测量时采用固定通能 (CAE) 模式,通能分别取 20 和 10 eV。XPS 和 UPS 测量时总的能量分辨率分别为 1 和 0.2 eV。AES 测量时入射电子束能量为 3 keV,束流约为 $10 \mu\text{A}$ 。样品的法线与电子能量分析之间的夹角 θ 约为 20° 。AES 谱图中电子动能坐标是根据 C(KLL) 俄歇峰 (273 eV) 校正的。XPS 测量时,采用 MgK_α 线 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 为激发光源, θ 定为 0° 和 45° 。测得的 In 3d 和 Sb 3d 光电子的逃逸深度在 θ 为 0° 和 45° 时,分别为 16 和 11 Å。XPS 谱图中结合能 (相对于费密能级) 坐标是根据 $\text{Ag} 3d_{5/2}$ 芯态峰 [$368.29 \pm 0.01 (\text{eV})$] 校正的。UPS 测量时,用 He I 线 ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) 测量样品的价带结构,用 He II 线 ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$) 测量 In 4d 芯态谱。He II 激发的 In 4d 芯态光电子的逃逸深度约为 5 Å。UPS 谱图中费密能级的位置是根据金属铟的价带谱中的费密边确定的。

三、实 验 结 果

1. AES 结果

图 1 表示硫处理前(曲线 a)、硫处理后(曲线 b) 以及硫处理以后在空气中放置二个月后(曲线 c) 测得的 InSb 样品表面的 AES。硫处理前氧的俄歇峰(动能 510 eV)和铟的俄歇峰(动能 402 eV) 的峰峰高比为 0.6。样品在硫化铵溶液中浸泡之后,氧的俄歇峰减小到几乎湮没在背景噪声之中。硫的俄歇峰 (153 eV K. E.) 和铟的俄歇峰的峰峰高比为 1.5。硫处理后样品在空气中放置二个月,硫的俄歇峰和铟的俄歇峰的峰峰高比减小到 1.0,而氧的俄歇峰的峰峰高略有增加,氧峰和铟峰的峰峰高比变为 0.2。另外,在这三种不同处理的样品的俄歇谱中都可以观察到碳的俄歇峰,碳峰 (273 eV K. E.) 和铟峰的峰峰高比都是在 0.1 左右。

2. XPS 结果

图 2 表示用 XPS 测量的 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS。曲线 *a* 对应于硫处理前的样

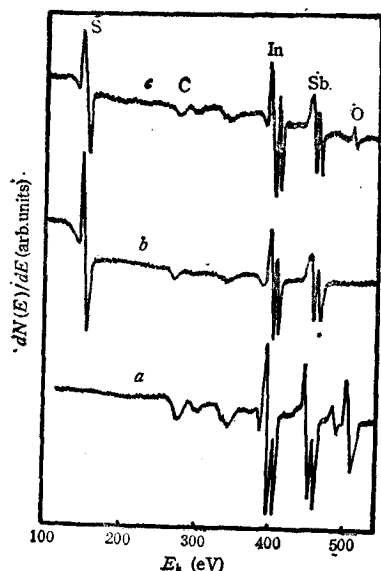


图 1 硫处理前(曲线 *a*)、硫处理后(曲线 *b*) 以及硫处理后在空气中放置二个月之后(曲线 *c*) 在 InSb 样品表面测得的 AES

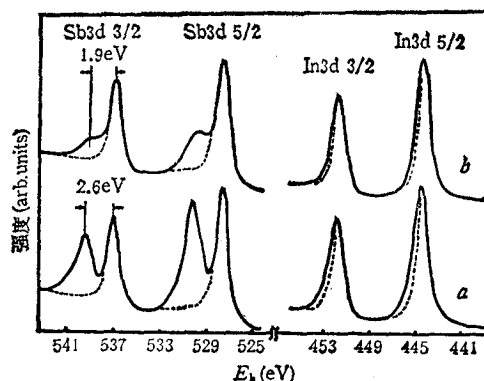


图 2 用 MgK_{α} 线激发的 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS 曲线 *a* 对应于硫处理前的样品;曲线 *b* 对应于硫处理后的样品;虚线对应于 InSb 清洁表面

品,曲线 *b* 对应于硫处理后的样品。用虚线表示的曲线对应于 InSb 清洁表面。InSb 的清洁表面是用氩离子溅射加退火的方法获得的。清洁表面的 In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 峰的结合能为 451.9 和 444.3 eV, Sb3d_{3/2} 和 Sb3d_{5/2} 峰的结合能为 537.1 和 527.8 eV。硫处理之前样品经过 CP-4 溶液腐蚀, In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 峰与清洁表面的 In3d 峰相比在高结合能端有明显的展宽, Sb3d_{3/2} 和 Sb3d_{5/2} 峰在高结合能端有一个位移峰, Sb3d_{3/2} 的位移峰的化学位移为 2.6 eV, Sb3d_{5/2} 的位移峰的强度由于迭加了 O1s 芯态峰(531 eV) 显得更强一些。硫处理后, In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 峰的峰形变窄,但是与清洁表面相比,在高结合能端还略微有点展宽, Sb3d_{3/2} 和 Sb3d_{5/2} 峰在高结合能端的位移峰的化学位移为 1.9 eV。

图 3 表示样品经过硫处理之后在空气中放置二个月之后测得的 Sb3d 芯态 XPS。当样品的法线与电子能量分析器之间的夹角 θ 为 0° 时(曲线 *a*), Sb3d_{3/2} 峰在高结合能端的位移峰的化学位移为 2.2 eV; 当 θ 变为 45° 时(曲线 *b*), Sb3d_{3/2} 峰在高结合能端的位移峰的化学位移为 2.4 eV。

图 4 表示硫处理样品的 In3d_{5/2}, Sb3d_{5/2} 和 S2p 芯态峰在真空退火过程中的变化。图中虚线对应于 InSb 清洁表面。经过 350°C 退火, Sb3d_{5/2} 峰在高结合能端的位移峰(化学位移 1.9 eV) 完全消失,峰形与清洁表面的 Sb3d_{5/2} 峰相比没有明显的差异。S2p 峰和 In3d_{5/2} 峰的强度(峰的面积) 比与退火前相比没有明显的变化,而 Sb3d_{5/2}

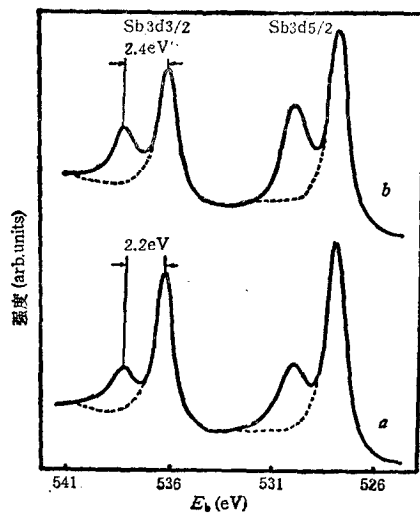


图3 InSb 样品经硫处理后在空气中放置二个月之后在 θ 为 0° (曲线 *a*) 和 45° (曲线 *b*) 时测得的 Sb3d 芯态 XPS 谱线表示 InSb 清洁表面的 Sb3d 芯态 XPS

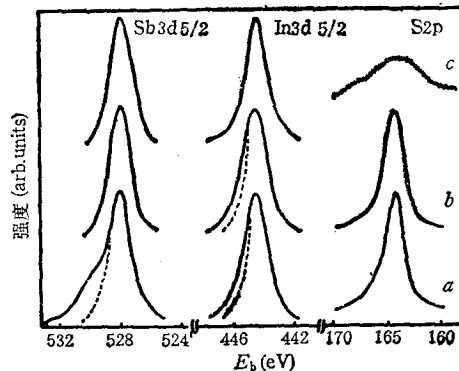


图4 硫处理样品表面的 In3d5/2, Sb3d5/2 和 S2p 芯态峰在真空退火过程中的变化 虚线对应于 InSb 清洁表面的 In3d 和 Sb3d 芯态峰

峰 (包括位移峰) 与 In3d5/2 峰的强度比却从退火前的 1.04 变为 0.70。500°C 退火以后, Sb3d5/2 峰的峰形没有进一步的变化。In3d5/2 峰变窄, 峰形基本上与清洁表面的 In3d5/2 相同。S2p 峰的强度减弱, 而 Sb3d5/2 峰和 In3d5/2 峰的强度比与 350°C 退火时相比又有回升, 增加到 0.88。

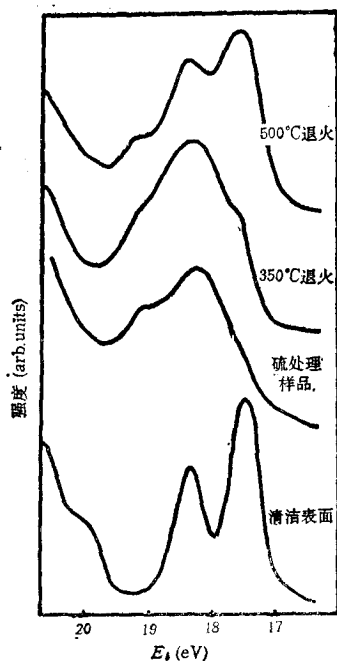


图5 用 HeII 线 ($h\nu = 46.8\text{ eV}$) 激发的 In4d 芯态谱

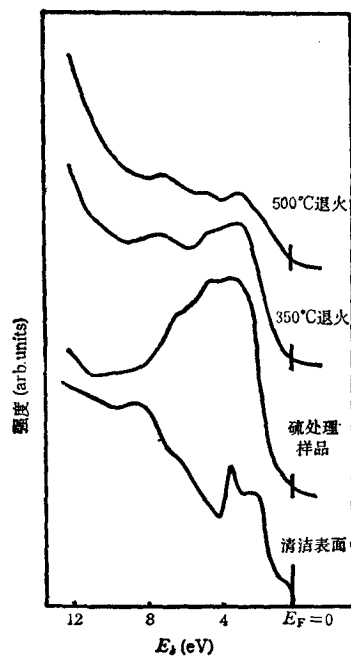


图6 用 HeI 线 ($h\nu = 21.2\text{ eV}$) 激发的价带谱

3. UPS 结果

图 5 表示硫处理样品的 In4d 芯态谱在真空退火过程中的变化. 为了比较, 在图 5 中也给出清洁表面的 In4d 芯态谱. 清洁表面的 In4d_{5/2} 和 In4d_{3/2} 峰的结合能位置分别在 17.7 和 18.6eV 处. 硫处理样品的 In4d 芯态谱有二个峰, 峰位分别为 18.3 和 19.3 eV. 350℃ 退火以后, 在 17.7eV 处出现一个肩膀, 在 18.5eV 附近有一个很强的峰, 硫处理后出现在 19.3eV 处的峰变成一个肩膀. 500℃ 退火以后, 在 17.7 和 18.6eV 处各有一个峰, 而 350℃ 退火时在 19.3eV 处的肩膀变成一个强度较弱的小峰.

图 6 表示用 HeI 线 ($h\nu = 21.2\text{eV}$) 激发的价带谱. 对于 InSb 清洁表面, 价带的主要结构除了在费密能级以下 2, 3 和 8—9 eV 处有三个峰外, 在 6eV 处还有一个不明显的结构. 与清洁表面相比硫处理以后 InSb 样品的价带谱有明显的变化, 价带结构在费密能级以下 3, 5 和 7eV 处. 350 和 500℃ 退火以后, 7eV 处的峰消失, 在约 7.5eV 处出现一个新的峰.

四、讨 论

1. 硫化物覆盖层的钝化作用

硫处理前样品经 CP-4 溶液腐蚀, 在 InSb 样品表面生成一层 InSb 的自然氧化层, 因而在图 1 曲线 a 所示的 AES 中可以观察到明显的氧的俄歇信号. XPS 测得的 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS 中, 如图 2 曲线 a 所示, In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 峰在高结合能端的峰形展宽以及 Sb3d_{3/2} 峰在高结合能端的位移峰(化学位移为 2.6eV), 分别来自于铜的氧化物中 In3d 电子和锑的氧化物中的 Sb 3d 电子的贡献^[10], 由于 O1s 峰(峰位约为 531eV)恰好在 Sb3d_{5/2} 峰的位移峰附近, 所以图 2 曲线 a 中 Sb3d_{5/2} 峰的位移峰中还叠加了 O1s 信号.

样品在硫化铵溶液中处理以后, 在图 1 曲线 b 中观察到氧的俄歇信号显著地减小, 以及硫的俄歇峰的出现, 是因为经过硫处理去除 InSb 样品表面的氧化层, 同时在样品表面形成一层新的 InSb 的硫化物钝化层. 图 2 曲线 b 中, Sb3d_{3/2} 和 Sb3d_{5/2} 峰在高结合能端的位移峰(化学位移为 1.9eV)来自于锑的硫化物中 Sb3d 电子的贡献^[10]. 根据公式 $I = I_0 \exp(-d/\lambda \cos \theta)$ 可以计算样品表面覆盖层的厚度, 式中 I 和 I_0 分别是覆盖层厚度为 d 和没有覆盖层时的衬底信号强度, λ 是电子的逃逸深度, θ 是样品的法线与电子能量分析器之间的夹角. 硫处理样品的 Sb3d 芯态谱中没有发生化学位移的 Sb3d_{5/2} 峰和 Sb3d_{3/2} 峰来自于 InSb 衬底的信号. 由 θ 为 0° 和 45° 时测得的没有化学位移的 Sb3d_{5/2} 峰的强度估算出硫处理后覆盖在样品表面的硫化物钝化层的厚度约为 8 Å.

硫处理后样品在空气中放置二个月, 在图 1 曲线 c 所示的 AES 中碳的俄歇峰的强度并没有明显的增加, 而氧的俄歇峰的强度也仅略有增加, 表明经过硫处理后 InSb 样品表面生成的硫化物钝化层对于防止表面氧化和碳沾污有着明显的钝化作用. 硫处理后在空气中放置二个月后的样品的 Sb3d 芯态 XPS 中, 如图 3 所示, Sb3d_{3/2} 峰在高结合

能端的位移峰的化学位移为 2.2 和 2.4 eV, 介于锑的氧化物化学位移 (2.6 eV) 和锑的硫化物化学位移 (1.9 eV) 之间。因此可以认为在图 3 中观察到的 Sb3d 能级的位移峰是由锑的氧化物和锑的硫化物的位移峰叠加而成的。当样品的法线与电子能量分析器之间的夹角由 0° 变为 45° 时, XPS 的探测深度也相应地变浅 (即图 3 中曲线 *b* 与曲线 *a* 相比携带更多的表面信息), Sb3d 芯态能级的位移峰的化学位移也相应地从 2.2 eV 变为 2.4 eV, 更加接近锑的氧化物的化学位移。这暗示着硫处理后在空气中放置二个月样品的最表面层是锑的氧化物。一种可能的解释是经过足够长的时间以后, InSb 衬底中的锑原子会穿过硫化物钝化层迁移到样品的表面与空气中的氧反应生成锑的氧化物。

2. 硫与 InSb 表面原子的成键情况

XPS 测量的结果发现硫处理样品的 Sb3d 芯态能级有一个化学位移为 1.9 eV 的位移峰为硫处理以后硫原子与 InSb 样品表面的锑原子成键提供直接的证据。经过 350℃ 退火, 这个与锑的硫化物有关的位移峰完全消失, 而且 S2p 峰和 In3d5/2 峰的强度比与退火前相比没有明显的变化, 而 Sb3d5/2 峰与 In3d5/2 峰的强度比却变小。这表明经过 350℃ 退火使硫处理后在 InSb 样品表面生成的锑的硫化物发生分解, 而且分解以后锑原子在表面发生脱附。

硫处理样品的 In4d 芯态谱以及硫处理后在真空退火以后测得样品的 In4d 芯态谱, 如图 5 所示, 被认为是 InSb 衬底的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰与硫化物钝化层中锑的硫化物的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰叠加的结果。硫处理后, 样品表面覆盖一层厚度约为 8 Å 的硫化物钝化层, 经过估算来自于 InSb 衬底的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰的强度被衰减了 5 倍。因此硫处理样品的 In4d 芯态谱中 19.3 和 18.3 eV 两个峰主要是锑的硫化物的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰的贡献。350℃ 退火以后由于表面硫化物钝化层中锑的硫化物的分解以及分解以后, 锑原子从表面的脱附使硫化物钝化层减薄。因此图 5 中 350℃ 退火以后的 In4d 芯态谱中 InSb 衬底的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰的强度增强。17.7 eV 处的肩膀是 InSb 衬底的 In4d5/2 峰的贡献, 18.5 eV 附近的那个强度变得很大的峰是 InSb 衬底的 In4d3/2 峰和锑的硫化物中的 In4d5/2 峰叠加的结果。500℃ 退火引起硫化物钝化层中锑的硫化物的分解以及分解以后锑原子和硫原子在表面的脱附, 使样品表面的钝化层进一步变薄。因而在图 4 中可以观察到 500℃ 退火以后 S2p 峰的强度减小, Sb3d5/2 峰和 In3d5/2 峰的强度比与 350℃ 退火时相比反而增加。在图 5 中由于 500℃ 退火以后 InSb 衬底的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰的强度进一步增加以及锑的硫化物的 In4d3/2 和 In4d5/2 峰的强度的减小使 350℃ 退火时在 17.7 eV 处的肩膀发展成为一个完整的峰, 而 19.3 eV 处的肩膀则变成一个强度比较弱的小峰。从锑的硫化物的 In4d3/2 峰和 InSb 清洁表面的 In4d3/2 峰之间的能量间距可以确定硫和 InSb 表面的锑原子成键会引起 In4d 芯态能级发生 0.6—0.7 eV 的化学位移。由于 XPS 的表面探测灵敏度和能量分辨率都不如 UPS, 因此在 In3d 芯态 XPS 中只能观察到硫处理后样品的 In3d3/2 和 In3d5/2 峰与清洁表面的 In3d 峰相比在高结合能端略有展宽, 不能确定硫与 InSb 表面的锑原子成键引起 In3d 能级发生的化学位移。500℃ 退火以后, 在 In4d 芯态谱中 (如图 5 所示) 还能发现锑的硫化物中的 In4d3/2 峰 (19.3 eV) 以及在 XPS 测

量的 S 2p 芯态谱中(如图 4 所示)仍然存在着 S 2p 信号。说明 500℃退火没有能够使硫原子在样品表面脱附干净,仍有一部分硫原子以钨的硫化物的形式留在表面。由于 500℃的退火温度已经十分接近 InSb 的熔点(525℃),所以经过硫处理以后试图利用真空加热的方法去除样品表面的硫化物而获得清洁有序的 InSb 表面是比较困难的。

3. 价带电子结构变化

图 6 给出 InSb 清洁表面的 UPS 与其他作者^[11,12]的实验结果是一致的。一般认为,费密能级以下 2 和 3eV 附近的结构主要是 p 态价带电子的贡献,6eV 附近的结构是 s-p 杂化态价带电子的贡献,9eV 附近的结构是 s 态价带电子的贡献^[11]。硫处理以后在 UPS 谱中观察到样品的价带结构与 InSb 清洁表面的价带结构相比发生明显的变化,这显然是由于样品的表面覆盖一层硫化物钝化层。硫处理样品的价带谱中费密能级以下 5eV 附近的结构被认为是 S3p 价电子的贡献^[13]。对于硫处理样品的价带谱中费密能级以下 3 和 7eV 附近的结构以及真空退火以后出现在费密能级以下 7.5eV 附近的结构目前还没有满意的解释。但是根据真空退火前后价带结构的变化,可以推测硫处理样品的价带谱中 7eV 附近的结构可能与 Sb—S 成键的态有关,而退火以后出现在 7.5eV 附近的结构可能与真空退火使得钝化层中的硫化物分解而引入了“断键”的态有关。

感谢中国科学院上海技术物理研究所任静和龚雅谦同志为实验提供 InSb 样品。

- [1] C. W. Wilmsen, "Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces" Plenum Press, New York, (1985).
- [2] C. J. Sandroff, N. N. Notteburg, J. C. Bischoff, and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [3] C. J. Sandroff, M. S. Hedge and C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 847.
- [4] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 861.
- [5] C. J. Spindt and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 1653.
- [6] X. Jin, M. Y. Mao, Y. S. Luo, G. S. Dong, P. Chen and X. Wang, *Vacuum*, **41**(1990), 1061.
- [7] C. W. Wilmsen, K. M. Geib, J. Shin, R. Lyer and D. L. Lile, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 851.
- [8] B. A. Cowans, Z. Dardas, W. N. Delgass, M. S. Carpenter and M. R. Melloch, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 365.
- [9] J. L. Davis, *Surf. Sci.*, **2**(1964), 33.
- [10] R. P. Vasquez and F. J. Gruthaner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 431.
- [11] Victor. M. Bermudez and Victor. H. Ritz, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 3297.
- [12] I. Hernandez-Calderon and H. Hochst, *Surf. Sci.*, **152/153**(1985), 1035.
- [13] He Peimo, Liu Gu, Ji Zhenguo and Zhou Xiao-xia, in "Asia Pacific Symposium on Surface Physics" edited by Xie Xide, World Scientific Press, Singapore, (1987), 284.

A STUDY OF SULFIDE TREATED InSb(111) SURFACES

DONG GUO-SHENG LU CHUN-MING LI ZHE-SHEN WANG XUN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 6 June 1991)

ABSTRACT

Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS) have been used to study the InSb(111) surfaces treated with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. It is found that after the sulfide treatment, the sample surfaces are covered by a thin overlayer of sulfide (8Å), which prevents the sample surface from oxidization and carbon contamination in the air. XPS and UPS results show that S atoms bond to both Sb atoms and In atoms on the sample surfaces. Sb-S bonding peaks in the Sb3d spectra exhibit a core level shift of 1.9eV, the bonding of S to In atoms causes an In4d core level shift of 0.6—0.7eV. A thermal annealing at 350°C gives rise to the decomposition of Sb-S bonding and the evaporation Sb atoms from the sample surfaces. In-S bonding can not be decomposed completely by annealing up to 500°C and a small amount of S atoms remains on the sample surfaces in the form of indium sulfide.

PACC: 8160C; 6848; 7960