

室温下 InP(100) 表面 K 诱发催化氮化反应的同步辐射光电子能谱研究*

季 航¹⁾ 赵特秀 王晓平

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

吴 建 新

(中国科学技术大学结构成分分析中心, 合肥 230026)

徐彭寿 陆尔东

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

许 振 嘉

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(1994年1月21日收到)

利用同步辐射光电子能谱研究了室温下 p 型 InP(100) 表面, 由于 K 吸附诱发的催化氮化反应过程. 对于 $N_2/K/InP(100)$ 体系的 $P2p$; $In\ 4d$ 芯能级和价带谱的研究表明: 碱金属吸附于 InP(100) 表面可以强烈地影响其在室温下的氮化反应, K 的存在极大地提高了 N_2 在 InP(100) 表面的粘附系数. 由我们的实验结果和碱金属吸附于 GaAs(110), InP(110), GaP(110) 表面的研究结果可知, 碱金属吸附于 III-V 族半导体表面后, 可以极大地提高 N_2 在 III-V 族半导体表面的粘附系数, 从而促进 III-V 族半导体的氮化反应. 碱金属与 III-V 族半导体衬底之间存在界面反应似乎是催化氮化反应顺利进行的必要条件, 这不同于碱金属对元素半导体的催化氮化反应的机制, 因此由于界面反应而形成的表面缺陷在 III-V 族半导体催化氮化反应过程中的作用是不可忽视的. 在 III-V 族半导体催化氮化反应过程中碱金属与 N 之间无明显的反应发生. $N_2/K/InP(100)$ 体系在催化氮化反应过程中形成了比较复杂的氮化物. 碱金属对 InP(100) 表面的催化氮化要比其对 InP(110) 表面的催化氮化容易, 而且形成的氮化物也比 InP(110) 要复杂.

PACC: 7320; 7340N

1 引 言

无论从实际应用的角度还是从基础理论的角度来看, 半导体材料的氮化反应都具有不可忽视的重要性^[1]. 半导体材料的氮化反应在实际应用上是十分困难的, 因为 N_2 在半导体表面的粘附系数非常小. 因此半导体材料的催化氮化反应的研究对于器件技术的

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在地址: 北京大学物理系, 北京 100871.

实际应用是非常必要的, 器件技术的发展急需一种在尽可能小的 N_2 暴露量下得到尽可能高的氮化效率的方法。而且 N 是 As 和 P 的等电子替代物, 故半导体催化氮化反应的研究对于基础理论的研究也具有附加的意义^[2]。因此半导体催化氮化反应的研究引起人们的广泛兴趣。

到目前为止, 碱金属对于元素半导体的催化氮化反应已经进行了大量的研究^[3,4], Soukiassian 等^[3]对 Si(100) 的碱金属诱变催化氮化反应的研究指出: 由于碱金属的存在, 在室温下 Si—N 即可成键, 而且在中等温度下退火就可以除掉界面层的碱金属, 从而形成清洁的 Si_3N_4 -Si 界面。对于 III-V 族半导体, Gourrier 等^[5]用氮等离子体放电的方法实现了 GaAs 的氮化反应, 但这种方法会造成界面的损伤。Soukiassian 等报道了碱金属吸附层的存在可以强烈地影响 GaAs(110)^[6] 和 InP(110)^[7] 的氮化反应, 但其催化机制却不同于碱金属对于元素半导体(如 Si)的催化氮化反应。对于碱金属/元素半导体的催化氮化反应, 吸附的碱金属与衬底(如 Si)之间无界面反应发生^[8], 而对于碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应, 吸附的碱金属与衬底之间的界面反应似乎是必须的, 因此表面缺陷在碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应中的作用是非常重要的。

碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应虽然引起了人们的广泛重视, 但对于这个课题的研究还远远落后于碱金属对元素半导体和碱金属对 III-V 族半导体的催化氧化反应的研究^[9], 而且大部分研究集中于 GaAs 表面。本文中研究了 K 吸附的 InP(100) 表面暴露在分子 N_2 中的氮化反应。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、芯能级位移以及价带谱来研究界面反应及能带弯曲等过程^[10]。另外, 本文与 Soukiassian 等^[11]对 N_2 /K/InP(110) 体系的研究进行了比较。

2 实 验

本实验是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 光电子能谱仪上完成的。在本实验中使用的 InP(100) 衬底为 P 型, $n = 1.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。p 型 InP 衬底经过常规的化学清洗后送入谱仪的快速进样室(FEC)中。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 K 120s。K 的蒸发采用意大利的 SAES GETTERS 碱金属源, 在超真空中进行原位蒸发。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 $6.66 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 。对于清洁的 InP(100) 和蒸发 K 120s 的 InP(100) 样品利用同步辐射光电子能谱分别测量其 P2p, In4d 芯能级谱和价带谱。然后对 K(120s)/InP(100) 样品在室温下进行氮吸附, 实验中使用的 N_2 的纯度为 99.99%, N_2 的输入管道经过反复的抽真空处理。对不同氮暴露量 ($1\text{L} = 10^{-8} \text{Torr} \cdot \text{s}$) 的 N_2 /K/InP(100) 体系利用同步辐射光电子能谱测量其 P2p, In4d 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 实验结果与讨论

图 1 显示清洁的 InP(100) 表面和蒸发 K120s 的 InP(100) 及不同氮暴露量下的 $N_2/K/InP(100)$ 体系的 P2p 芯能级同步辐射光电子谱。在 InP(100) 表面吸附 120 s 的 K 后的 P2p 谱向低动能端有位移,这是由于能带弯曲而引起的,类似于 K/p-InP(100)

及 K/p-InP(110)^[11] 体系的能带弯曲。

图 1 中 A 峰为 K-InP 界面反应所形成的 K-P 化合物中碱金属的倒数第二个 s 轨道电离引起的 $P \rightarrow d$ 能级跃迁产生的峰, A 峰的出现表明吸附的 K 与衬底中的 P 有界面反应发生。K/InP(100) 在室温下进行 N_2 暴露后,图 1 显示 P2p 峰向低动能端移动,同时在低动能端出现了 B 峰, B 峰下移约为 1.80 eV, B 峰的出现与氮化物的形成有关。由于 N 是 InP 衬底中 P 的等电子替代元素,所以我们不能认为有 N-P 键的形成, Soukiassian 等^[12]认为是 N 替代一部分 P 而形成氮化物,但如果是 N 成为 P 的替代物而形成 $InP_{1-x}N_x$ 的话,电子转移应仅仅发生在 In 与 N 之间,不会引起 P2p 主峰的化学位移。因此我们认为形成的氮化物是类磷酸盐即 $InPN_x$ 。随着 N_2 暴露量的增加 ($N_2 > 20LN$),可以看到在 B 峰的低动能端有新峰出现 (C 峰),这说明 $N_2/K/InP(100)$ 体系与 $N_2/K/InP(110)$ 体系是不同的,在 $N_2/K/InP(110)$ 体系^[11]的 P2p 谱中, B 峰中没有 C 峰的成份。C 峰与 P2p 主峰相比,向低动能端移动了 2.3 eV。Soukiassian 等^[12]用与 InP(110) 体系催化氧化反应形成磷酸盐 $InPO_4$ 相类似的结果推断,认为 K/InP(110) 催化氮化反应形成的复杂的氮化物应该表达为 $InPN_x$, 其中 x 接近于 4。这种认为 $x \approx 4$ 的推断似乎缺乏足够的证据,因为 O 为 VI 族元素,而 N 为 V 族元素。而且对 K/InP(100) 体系看到 B 峰的峰位随着氮暴露量的增加而发生变化,因此应该认为在氮的吸附过程中形成了比较复杂的氮化物。比较 $N_2/K/InP(100)$ 体系与 $N_2/K/InP(110)$ 体系,可以看到对 $N_2/K/InP(110)$ 体系,在 N_2 暴露量大于 1000 LN 时才开始有氮化物的形成,而

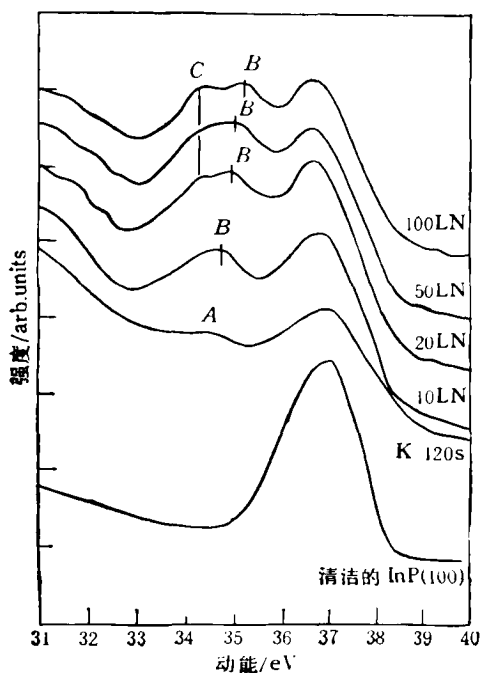


图 1 清洁的 InP(100) 表面和蒸发 K120s 的 InP(100) 及不同氮暴露量下的 $N_2/K/InP(100)$ 体系的 P2p 芯能级同步辐射光电子谱 光电子能量为 170 eV

对 $N_2/K/InP(110)$ 体系,在 N_2 暴露量大于 1000 LN 时才开始有氮化物的形成,而

且其 $\text{P}2\text{p}$ 谱中无与 $\text{InP}(100)$ 中 C 峰相类似的峰出现。对于 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系则在 10 LN 的 N_2 暴露量下即开始有氮化物的形成, 而且其 $\text{P}2\text{p}$ 峰形比 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(110)$ 的 $\text{P}2\text{p}$ 的峰形复杂, 也就是说形成了更复杂的氮化物。可见在 K 的催化下, $\text{InP}(100)$ 表面比 $\text{InP}(110)$ 表面更易于氮化。

图 2 显示了利用同步辐射光电子能谱测量得到的清洁的 $\text{InP}(100)$ 表面和蒸发 $\text{K}120\text{ s}$ 的 $\text{InP}(100)$ 及不同氮暴露量下的 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系的 $\text{In}4\text{d}$ 芯能级谱。与 $\text{P}2\text{p}$ 芯能级谱一样, 吸附 120 s 的 K 后, $\text{In}4\text{d}$ 峰由于能带弯曲而引起的芯能级位移而向低动能端移动。由 K 吸附 120 s 后 $\text{In}4\text{d}$ 峰形可见, 在高动能端出现金属化的 In 的伴峰, 即 K 的吸附引起 In 偏析到 $\text{InP}(100)$ 的表面。在 N_2 吸附的过程中, $\text{In}4\text{d}$ 峰位有微小的向低动能端的位移, 同时其峰形略有展宽, 金属化的 In 的伴峰并不消失, 这说明在 N_2 吸附的过程中有很少量的氮化物形成, 但 $\text{In}-\text{N}$ 之间的反应是很弱的, 以至于不足以引起 $\text{In}4\text{d}$ 峰形的明显变化。在 N_2 吸附的过程中, $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系 $\text{In}4\text{d}$ 峰的变化与 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(110)$ 体系^[1] 的 $\text{In}4\text{d}$ 峰的变化基本上是一致的。

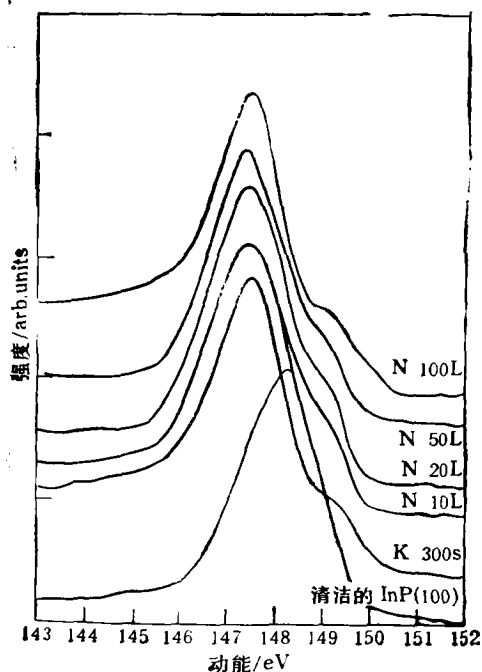


图 2 清洁的 $\text{InP}(100)$ 表面和蒸发 $\text{K}120\text{ s}$ 的 $\text{InP}(100)$ 及不同氮暴露量下的 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系的 $\text{In}4\text{d}$ 芯能级同步辐射光电子谱 光电子能量为 170 eV

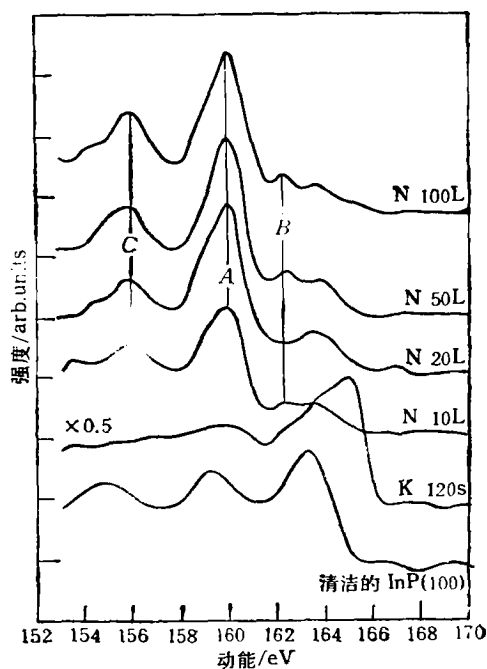


图 3 同步辐射光电子能谱测量得到的清洁的 $\text{InP}(100)$ 表面和蒸发 $\text{K}120\text{ s}$ 的 $\text{InP}(100)$ 及不同氮暴露量下的 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系的价带谱

另外, 由于 $\text{K}3\text{p}$ 能级的束缚能与 $\text{In}4\text{d}$ 能级束缚能非常接近, 故在 $\text{In}4\text{d}$ 谱的低动能端有 $\text{K}3\text{p}$ 的成份。在 N_2 吸附的过程中, 从图 2 可以看到 $\text{In}4\text{d}$ 谱的低动能端没有任何的变化, 这说明在 N_2 吸附的过程中, N 主要是与衬底元素反应形成较为复杂的氮化物, 而 $\text{N}-\text{K}$ 之间则没有明显的反应发生。

利用同步辐射光电子能谱测量得到的清洁的 $\text{InP}(100)$ 表面和蒸发 K 120s 的 $\text{InP}(100)$ 及不同氮暴露量下的 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系的价带谱示于图 3 中。由价带谱的变化可以看到在 E_F 下约 -6 eV 处有强度很大的对应于 $\text{N}2\text{p}$ 能级的 A 峰出现, A 峰的出现表明由于 K 的存在极大地增加了 N_2 在 $\text{InP}(100)$ 表面的粘附系数, 因为 N_2 在清洁的 $\text{InP}(100)$ 表面的粘附系数是极小的, 如果没有碱金属的存在, 在价带谱中不可能有与 $\text{N}2\text{p}$ 相联系的峰出现。另外, 在 E_F 下大约 -4 和 -10 eV 处, 有强度不大的 B 峰和 C 峰出现。B 峰, C 峰分别对应于 $\text{N}2\text{p}$ 的不同键合结构^[8]。

将由 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系得到的结果与 Soukiassian^[1] 对 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(110)$ 体系进行研究的結果相比较, 可以知道在 K 吸附层存在的情况下, $\text{InP}(100)$ 表面比 $\text{InP}(110)$ 表面更易于发生氮化反应。同时从 $\text{InP}(100)$ 表面 $\text{P}2\text{p}$ 和 $\text{L}4\text{d}$ 峰在吸附了 120 s K 后的峰形变化来看, 吸附的 K 与衬底之间有界面反应发生, 这支持了 Soukiassian 等^[12,13] 指出的碱金属对于 III-V 族半导体的催化氮化反应机制不同于碱金属对元素半导体的催化氮化反应机制的结论。对于碱金属/元素半导体的催化氮化反应, 吸附态的碱金属与衬底之间无界面反应发生^[8], 而对于碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应, 吸附的碱金属与衬底之间的界面反应似乎是必须的。因此由于吸附的碱金属与衬底之间的界面反应而形成的表面缺陷在碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应中起着决定性的作用。

4 结 论

对 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系的同步辐射光电子能谱研究表明: 碱金属吸附于 $\text{InP}(100)$ 表面可以强烈地影响其室温下的氮化反应, K 的存在极大地提高了 N_2 在 $\text{InP}(100)$ 表面的粘附系数。由我们的实验结果和 Soukiassian 等对碱金属吸附于 $\text{GaAs}(110)$ ^[6], $\text{InP}(110)$, $\text{GaP}(110)$ ^[14] 表面的研究结果, 可以说碱金属吸附于 III-V 族半导体表面后, 可以极大地提高 N_2 在 III-V 族半导体表面的粘附系数, 从而促进 III-V 族半导体的氮化反应。碱金属与 III-V 族半导体衬底之间存在界面反应似乎是催化氮化反应顺利进行的必要条件, 这不同于碱金属对元素半导体的催化氮化反应的机制, 因此由于界面反应而形成的表面缺陷在 III-V 族半导体催化氮化反应过程中的作用是不可忽视的。 $\text{N}_2/\text{K}/\text{InP}(100)$ 体系在催化氮化反应过程中形成了比较复杂的氮化物。碱金属对 $\text{InP}(100)$ 表面的催化氮化要比其对 $\text{InP}(110)$ 表面的催化氮化容易, 而且形成的氮化物也比 $\text{InP}(110)$ 要复杂。在 III-V 族半导体催化氮化反应过程中碱金属与 N 之间无明显的反应发生。

- [1] P. Soukiassian, H.I. Starnberg and T.Kendelewicz, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**(1992), 772.
- [2] H.I. Starnberg, P. Soukiassian and T.Kendelewicz, *Surf. Sci.*, **269/270**(1992), 915.
- [3] P.Soukiassian, M.H. Bakshi, H.I. Starnberg, Z. Hurych, T.M. Gentle and K.P. Schuette, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1488.
- [4] P. Soukiassian, M.H. Bakshi, H.I. Starnberg, Z.Hurych, T.M. Gentle and K.P. Schuette, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 1535.
- [5] S.Gourrier, L. Smit, P. Friedel and P.K. Larsen, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 3993.

- [6] P. Soukiassian, H.I. Starnberg, T. Kendelewicz and Z. Hurych, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 3769.
- [7] P. Soukiassian, T.Kendelewicz, H.I. Starnberg, M.H. Bakshi and Z.Hurych, *Europhys. Lett.*, **12**(1990), 87.
- [8] P.Soukiassian, T.M. Gentle, K.P. Schuette, M.H. Bakshi and Z. Hurych, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 346.
- [9] H.I. Starnberg, P. Soukiassian, M.H. Bakshi and Z.Hurych, *Surf. Sci.*, **224**(1989), 13.
- [10] K.Horn, *Surf. Sci.*, **269/270**(1992), 938.
- [11] T. Kendelewicz, P. Soukiassian, M.H. Bakshi, Z.Hurych, I.Lindan and W.E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(1988), 1331.
- [12] P.Soukiassian, M.H. Bakshi and Z.Hurych, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 2679.
- [13] P.Soukiassian, M.H. Bakshi, H.I. Starnberg, A.S. Bommannavar and Z.Hurych, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 6496.

SYNCHROTRON RADIATION PHOTOEMISSION STUDY OF K-PROMOTED NITRIDATION OF InP (100) SURFACE AT ROOM TEMPERATURE

Ji HANG ZHAO TE-XIU WANG XIAO-PING

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

WU JIAN-XIN

(Center of Structure and Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

XU PENG-SHOU LU ER-DONG

*(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and
Technology of China, Hefei 230029)*

XU ZHEN-JIA

(Institute of Semiconductor, Academia Sinica, Beijing 100083)

(Received 21 January 1994)

ABSTRACT

The effect of molecular nitrogen exposures on the surface of p-InP(100) modified by alkali-metal K at room temperature is investigated by synchrotron radiation core level and valence band photoemission spectroscopy. The adsorption of K on InP(100) surface can strongly enhance the nitridation at room temperature. The K adsorption increased the sticking coefficient of nitrogen on InP(100) surface. From our experimental results and the results of Soukiassian on GaAs(110), InP(110), GaP(110), we find that, alkali metal adsorbed on III-V semiconductor surface can increase the sticking coefficient of nitrogen on III-V semiconductor surface. In the case of K/InP(100) system, the formation of nitridation is complex. K-promoted nitridation of InP(100) is easier than InP(110). In the process of K-promoted nitridation no reaction occurs between the K and N. In strong contrast with the alkali-metal promoted nitridation of elemental semiconductor where no reaction is observed, the reaction between the alkali metal adsorbate and the InP(100) substrate is found to play an essential role in the mechanism of alkali-metal-promoted nitridation of III-V semiconductor. The necessary reaction between the adsorbate and substrate stressed the role of surface defects in the observed nitridation.

PACC: 7320; 7340N