

K/GaAs(100) 表面的氮化^{*}

胡海天 来 冰 袁泽亮 丁训民 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1997 年 8 月 4 日收到; 1997 年 9 月 15 日收到修改稿)

K 吸附层的存在能促进 GaAs(100) 表面在室温下的氮化. 光电发射测量为此提供了证据. 在将 K/GaAs(100) 暴露于纯氮以后, 价带和芯能级谱均会出现显著变化: 功函数有一定程度回升, 价带谱中显露 N 2p 峰, Ga 2p 和 As 2p 芯能级谱中产生化学位移分量. 就所研究的三种不同的 K 覆盖度 (1/4, 1/2 和 1 ML) 而言, 1 ML 的那种显示了最强的促进作用.

PACC: 7960; 7320; 7330

1 引 言

氮化是半导体表面研究的一大热点. 对于 GaAs, 研究表面氮化问题意义尤为突出. 一方面, 表面氮化层的存在能有效地降低 GaAs 的高表面态密度, 提高表面质量和器件性能; 另一方面, 以 GaN 为代表的 III-V 族氮化物本身是具有重大应用前景的制作半导体发光器件的材料, 而表面氮化则是在 GaAs 表面异质外延 GaN 的开端.

与化学性质活泼的氧不同, 氮在无外界激励的条件下不能吸附在任何半导体表面上形成稳定的化学键. 因而要实现氮化, 关键是要找到简单有效的激励氮的方法. 最常用的激励方法是通过直流或射频放电获得氮的等离子体^[1,2], 在以分子束外延方法制备氮化物的装置中一般都以此作为激活氮源, 但所需设备比较昂贵. 让纯氮通过热的钨丝也能使氮分子离解, 实现 GaAs 的表面氮化^[3], 不过钨丝和样品的温度均需满足特定的要求. Soukiassian 等^[4]曾采用在解理的 GaAs(110) 表面淀积碱金属 Rb 的方法促成该表面的室温氮化. 与其他方法相比, 该方法具有简单易行、便于进行原位研究的特点, 但迄今未见用于对器件应用更具有价值的极性 ((100), (111) 等) GaAs 的表面. 在本文工作中, 我们进行了这方面的尝试, 先在 GaAs(100) 面上控制淀积亚单层-单层厚的 K 覆盖层, 然后暴露纯氮气体. 原位价带和芯能级光电子能谱以及功函数测量证实, 碱金属吸附层在 GaAs(100) 表面的存在同样能产生使氮分子室温离解并与表面原子成键的促成氮化效果.

2 实验方法

实验在一台 ADES 400 型角分辨电子能谱仪上进行, 所用样品是掺 Te 的 n 型 GaAs

^{*} 国家自然科学基金和上海市科学技术委员会资助的课题.

(100)单晶片,载流子浓度是 10^{17} cm^{-3} .经丙酮、酒精等化学试剂超声清洗和去离子水冲洗后,样品被送入与主分析室相连的预制备室进行离子轰击加退火(IBA)处理,以获得具有清晰的(4×1)低能电子衍射(LEED)图样的富 Ga 有序表面. IBA 的具体做法参见文献[2]. K 的淀积用加热经过充分除气的 SAES getters 源的方法来实现,高纯氮气通过一微调泄漏阀引入真空室内.

在主分析室进行的测量包括 X 射线光电电子能谱(XPS)和紫外光电电子能谱(UPS).前者以 Al $K\alpha$ 线($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)为光源,具体测量内容为 Ga 2p 和 As 2p 芯能级谱;后者以 He I 线($h\nu=21.2 \text{ eV}$)为光源,除测量价带谱外,还能通过读取二次电子截止边的位置获得样品的功函数值.

3 结果与讨论

碱金属吸附在半导体表面上引起的最显著变化之一是样品功函数的大幅度下降.以前的研究表明,这种功函数下降主要发生在碱金属吸附的初始阶段,铺满一层后不再继续^[5].因此,在保持碱金属源加热功率恒定,亦即碱金属蒸发速率恒定的条件下,很容易从功函数随淀积时间的变化曲线上确定获得一个单层(ML)所需的淀积时间并根据此曲线推知在亚单层范围内功函数与碱金属覆盖度之间的对应关系.对于现在研究的 K/GaAs(100)体系,我们的实验测量结果表明,在 K 覆盖度达到 1/4, 1/2 和 1 ML 时,功函数分别比清洁表面下降了 1.7, 2.0 和 2.2 eV. 我们的氮化研究,主要在这三种不同 K 覆盖度的 GaAs(100)表面进行.

图 1 和图 2 分别是淀积 1/4 ML K 和 1 ML K 表面吸附氮之前和吸附氮的过程中价带结构的变化图.每一图分为(a), (b)两部分.(a)图中从下到上分别是清洁表面淀积 K 后和暴露不同量的 N_2 后测得的谱.暴露量的单位为 L ($1 \text{ L} = 133.322 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$).图中光电子的动能(E_k)均以表面费密能级 E_F 为参考点,即 $E_k = h\nu = 21.2 \text{ eV}$ 所在处位置.从图中可以看出,清洁表面的价带顶(VBM)位于 $E_k = 20.4 \text{ eV}$, 即 E_F 以下 0.8 eV, 与我们以前发表的以及其他人从 n 型 GaAs(100)表面测得的结果一致.清洁 GaAs(100)表面的价带谱呈现三峰结构.其中离 VBM 3 eV 以内的两个峰既包含体能带成分,也有来自表面态的贡献^[6].距 VBM 6 eV 以上的那个峰则是完全的体能带峰,对应始于 X_3 临界点的跃迁^[7],强度随 E_k 变化的二次电子本底使该峰呈现左高右低的不对称.淀积 K 导致 X_3 峰的右肩(高动能侧)隆起,隆起程度随 K 覆盖度的增加而增加,表明这是一个来自碱金属的价带结构.暴露 N_2 后则在该结构右侧, E_F 以下约 6 eV 处出现一个新峰.为了能更清楚地看出 E_F 以下 6 eV 的这个新峰随 N_2 暴露量的变化, (b)图给出了暴露 N_2 后的谱与暴露 N_2 前淀积了 K 的谱的差谱.标在每一谱的 N_2 暴露量后面括号内的数值是暴露 N_2 引起功函数的回升值.功函数的回升表明,由 K 向 GaAs 表面的 Ga 和/或 As 转移电荷形成的表面偶极层在暴露 N_2 后被削弱了.这无疑是 N 吸附到 K 覆盖的 GaAs 表面的一个标志.不难想象,吸附的 N 越多,功函数回升就越大.比较图 1 和图 2 可看出两点:一是功函数回升越多, 6 eV 峰就越强;二是 1 ML K/GaAs(100)表面的功函数随暴露 N_2 的回升快于 1/4 ML K/GaAs(100)表面.为节省篇幅,我们在这里未给出 1/2 ML K/GaAs(100)表

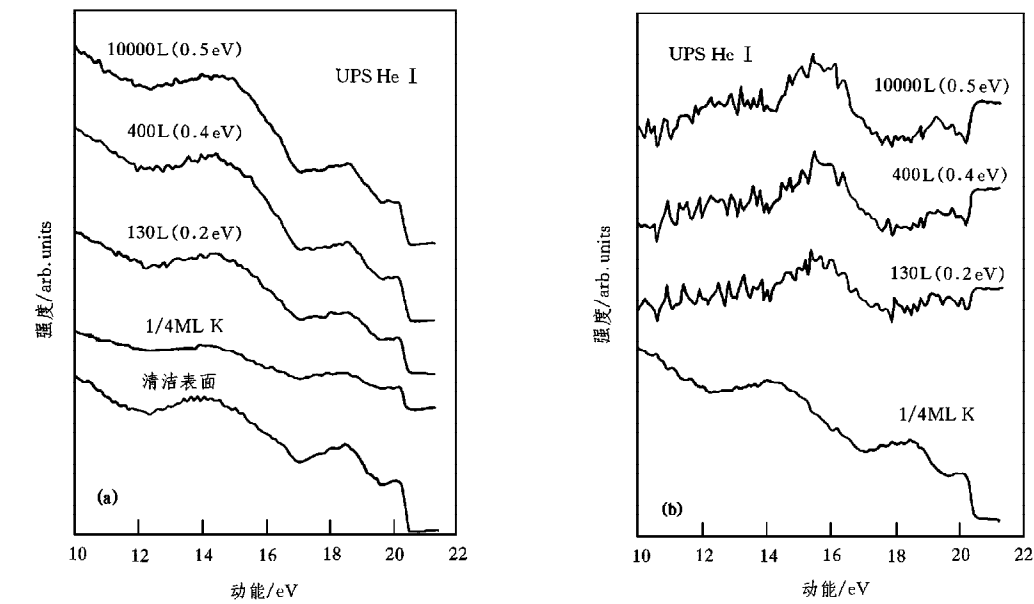


图1 (a)为 $1/4$ ML K 覆盖度下不同吸氮量的 UPS 谱,(b)为不同氮暴露量下价带谱与 $1/4$ ML K 覆盖度价带谱的差谱

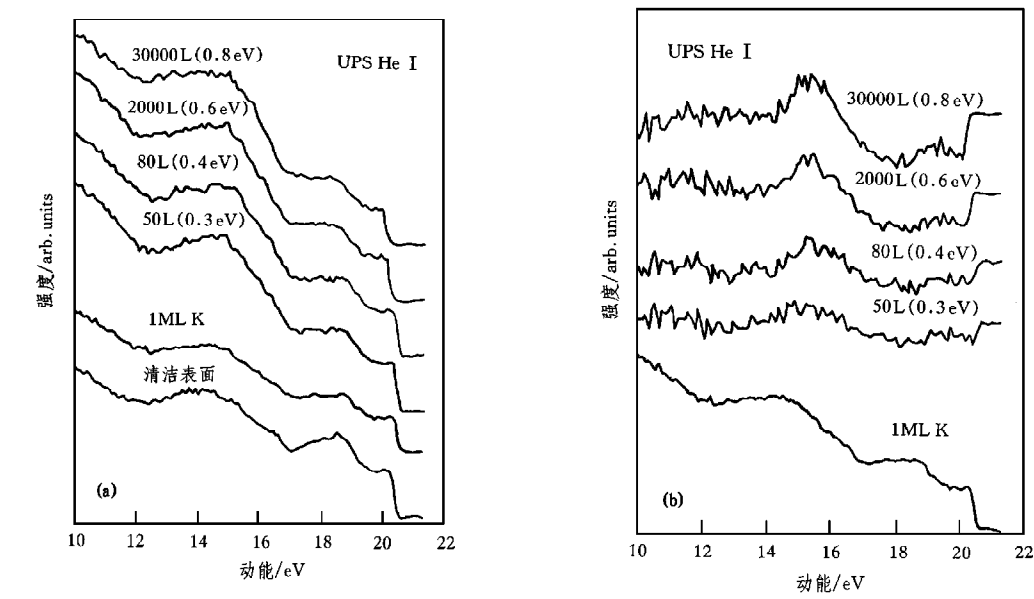


图2 (a)为 1 ML K 覆盖度下不同吸氮量的 UPS 谱,(b)为不同氮暴露量下价带谱与 1 ML K 覆盖度价带谱的差谱

面暴露 N_2 后的谱图. 它同样表明 6 eV 峰会随着功函数的回升而增强, 而功函数的回升速率则介于 $1/4\text{ ML K/GaAs}(100)$ 和 $1\text{ ML K/GaAs}(100)$ 之间. 对照以前的研究结果^[2,4], 我

他们可以肯定,暴露 N_2 后出现的这个 6 eV 新峰就是 $N 2p$ 峰,从而证实了预先淀积碱金属 K 确实能促成 N 在 GaAs(100) 表面的吸附.

N 在覆盖 K 的 GaAs 表面的吸附不外乎两种可能.一种可能是 N_2 或 N 在 K 之上,不与 Ga, As 直接成键;另一种可能是 K 覆盖层的存在使 N_2 离解,而由此产生的 N 原子部分或全部参与了与衬底原子的成键.XPS 的测量结果揭示出我们的实验发生的应是后一种过程.

图 3 和图 4 分别是 1 ML K/GaAs(100) 表面暴露 N_2 过程中 Ga 2p 和 As 2p 芯能级谱的演变.从这两个图可以看出, K 的淀积除了使 Ga 2p 和 As 2p 略有不对称展宽外,不造成

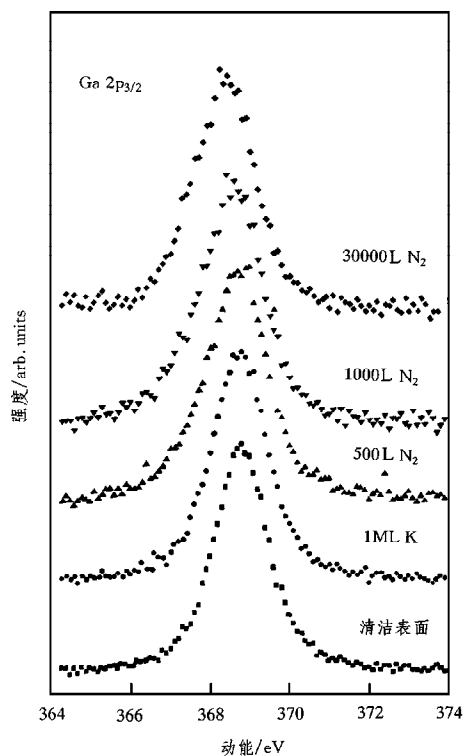


图 3 不同氮暴露量下的 Ga 2p_{3/2} 谱

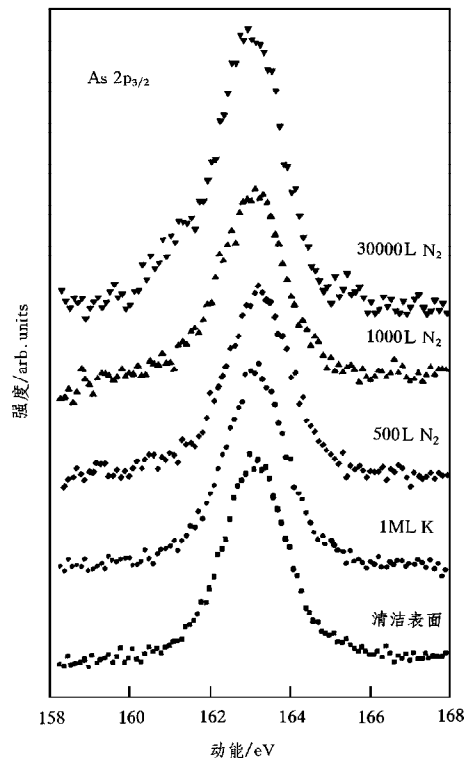


图 4 不同氮暴露量下的 As 2p_{3/2} 谱

谱的显著变化.但在暴露 N_2 后,随着暴露量的增加,在两个谱的低动能端均出现了明显的化学位移峰,而且整个谱出现了向低动能端的刚性位移,与在用氮辉光放电促成 GaAs 表面氮化研究中观察到的完全一致^[2].这就清楚地表明, N 原子不是“浮”在 K 吸附层之上,而是直接与衬底原子形成了化学键.对于从暴露了 30000 L N_2 的样品测得的谱所作的计算机拟合表明, Ga 2p 和 As 2p 的化学位移分别是 0.9 和 1.9 eV.

图 5 和图 6 中给出了拟合的结果(曲线(d)),同时给出的还有 1/4 ML K/GaAs(100) 和 1/2 ML K/GaAs(100) 暴露了 30000 L N_2 后所得谱的拟合结果.显而易见,在我们研究的亚单层—单层范围内, Ga, As 的化学位移峰的相对强度随着 K 覆盖度的增加而增加.

换言之,相对于 1/4 和 1/2 ML 而言,覆盖度为 1 ML 的 K 吸附层具有最佳的促进 GaAs (100)表面氮化的效果.

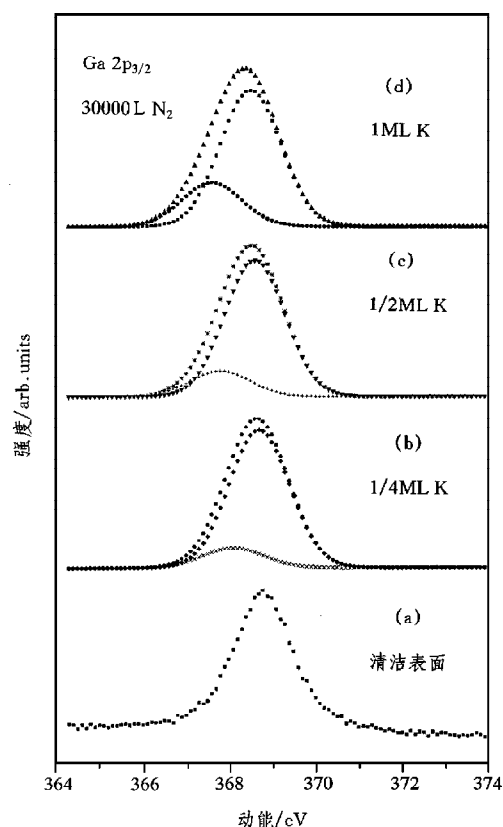


图5 不同K的覆盖度饱和和吸氮时的Ga 2p_{3/2}谱

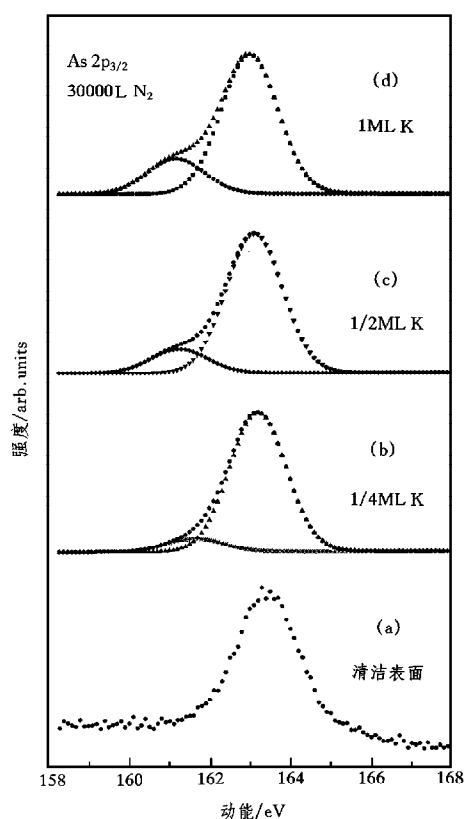


图6 不同K的覆盖度饱和和吸氮时的As 2p_{3/2}谱

在存在碱金属吸附层的情况下, GaAs 表面的氮化是一个复杂的过程. 对其机理的深入探讨需要借助于对可能模型的理论计算, 仅靠这些实验数据难以得出全面正确的结论. 不过就大致的物理图象而言, 我们认为很可能是这样: 在吸附的碱金属原子周围, 由于缺陷等原因, 存在一些能量较低的位置, 使氮分子比较容易吸附在其上形成所谓的“前驱态”(precursor state), 而处在这种状态的分子可通过与碱金属原子间的电荷转移获得能量. 只要获得的能量足够高, 吸附的 N₂ 就会离解, 成为可在表面和近表面区域移动的 N 原子. 与此同时, 碱金属吸附层的存在大大削弱了表面 Ga, As 原子的背向键, 这使得 N 很容易在运动过程中取 As 而代之, 形成比 GaAs 离子性更强的 GaN 或 GaAsN.

我们在实验中曾尝试过比 30000 L 更大的 N₂ 暴露量, 但既未观察到样品功函数的进一步回升, 也未观察到 Ga 2p 和 As 2p 谱中化学位移峰相对强度的进一步增加. 这意味着现在观察到的 N 吸附已是一种饱和和吸附. 但如在实验装置中增加一个 Ga 源, 在样品暴露于 N₂ 的过程中同时开启 Ga 源, 令离解了的 N 周围存在足够的游离 Ga, 情况是否会发生变化? 这似乎值得进一步探索. 如果答案是肯定的, 那就很有希望用此方法在 GaAs(100)

表面形成比一、二个原子层更厚的氮化层,成为真正异质外延的开始.

4 结 论

采用在 GaAs(100)表面淀积亚单层—单层厚的碱金属 K 的方法,可以使到达该表面的 N_2 有效离解,并与衬底原子成键形成氮化物.碱金属吸附层对 GaAs(100)表面氮化的这种促进作用的强弱与其覆盖度有关.在本文研究的 $1/4$ —1ML 的范围内,似以 1ML 促进氮化的效果最佳.

- [1] S. Strite, J. Ruan, Z. Li *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1991), 1924.
- [2] Q. J. Xu, X. M. Ding, X. Y. Hou *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **104/105**(1996), 468.
- [3] T. Makimoto, N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 548.
- [4] P. Soukiassian, H. I. Starnberg, T. Kendelewicz *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 3769.
- [5] Xunmin Ding, Guoshen Dong, Xiaoyuan Hou *et al.*, *Solid State Commun.*, **61**(1987), 391.
- [6] Xu Ya-bo, Dong Guo-shen, Ding Xun-min *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **32**(1983), 1339(in Chinese).
- [7] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3513.

NITRIDATION OF K/GaAs(100) SURFACES

HU HAI-TIAN LAI BING YUAN ZE-LIANG DING XUN-MIN HOU XIAO-YUAN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 4 August 1997; revised manuscript received 15 September 1997)

ABSTRACT

Presence of a K adlayer will promote nitridation of GaAs(100) surfaces at room temperature, as is evidenced by photoemission measurements. Following exposure of K/GaAs to pure nitrogen, there appear remarkable variations in both valence band and core level spectra, i. e., recovery of work function to a certain extent, emergence of the N 2p peak in the valence band spectra and creation of chemically shifted Ga 2p and As 2p components in the core level spectra. For the three different K coverages we studied ($1/4$, $1/2$ and 1 ML), the 1 ML one shows the strongest promotion effect.

PACC: 7960; 7320; 7330

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and Shanghai Science and Technology Commission.