

软 X 射线辐照引起的 InP 表面电子态变化^{*}

杨志安¹⁾ 靳 涛²⁾ 杨祖慎¹⁾ 奎热西³⁾ 崔明启³⁾ 刘凤琴³⁾

¹⁾(新疆大学物理系, 乌鲁木齐 830046)

²⁾(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐 830011)

³⁾(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

(1998 年 8 月 10 日收到; 1998 年 11 月 23 日收到修改稿)

采用 X 光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)研究了软 X 射线辐照 InP 所产生的表面电子态的变化. 实验结果表明, 软 X 射线的照射, 对 In 原子影响不大, 而对 P 原子影响很大. 分析了 InP 的辐照效应机理, 解释了产生上述影响的原因.

PACC: 6180C; 7320

1 引 言

磷化铟(InP)是重要的激光器和光电元件的衬底材料, 具有极限速度高和导热大等优点, 不仅在光电领域, 而且在超高频超高速微电子器件、空间应用等领域, 显示出比砷化镓更明显的优点, 因此受到人们的高度重视. 基于 InP 制备的光电器件在辐射环境中的性能变化, 研究 InP 在辐射条件下的电离辐射损伤, 对光电器件抗辐射加固有重要意义. 已有的工作表明, 电子辐照能在 InP 表面产生深能级缺陷^[1,2]. 但低能 X 射线对 InP 表面的电离损伤尚未见报道. 本工作利用 X 光电子能谱仪(XPS)和紫外光电子能谱仪(UPS)研究了 1 keV 软 X 射线辐照 InP 所产生的表面电子态的变化. 结果表明, 软 X 射线的辐照对 In 的影响不大, 而对 P 的影响很大. 文中分析了 InP 的辐照效应机理, 解释了产生上述影响的原因.

2 实验方法

实验用 InP 样品是中国科学院半导体研究所制备的无掺杂 n 型 InP. 载流子浓度为 $(0.5-2) \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 迁移率(300 K)为 $3500-4000 \text{ cm}^2/\text{s}$, 电阻率为 $(3-20) \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. 表面为抛光的(111)晶面. 软 X 射线辐照和 UPS 分析在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 4B9B 光束线光电子能谱工作站进行. 样品在真空条件下用 1 keV 混合软 X 射线辐照 90 min, 光子通量率约为 10^9 光子数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 真空好于 10^{-8} Pa . 在辐照前后都对 InP 表面用两种紫外光束作了 UPS 分析. UPS 分析束的能量分别为 21.8 eV 和 46.3 eV. 样品 XPS 分析离线在北京理化分析中心光电子能谱室进行. X 光分析能量为 1.4

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19575066)资助的课题.

keV. 分析束以 45° 入射角对样品表面进行测量分析.

3 结果和讨论

图 1 显示了 InP(111) 经过 1 keV 软 X 射线辐照前后占据表面态的变化. 从图中可见, 辐照前 In 的 4d 组态 (19.3 eV) 和 P 的 3s 组态 (14.5 eV) 峰位分明, 两峰间变化较平缓. 说明 In_{4d} 和 P_{3s} 电子轨道有部分交叉, 即两电子组态存在着杂化现象. InP 价带形成一个大的混合谱峰, 这里面包括 P 的 3p 态 ($E_B = 10.4$ eV), In 的 5s 态 (10 eV) 和 In 的 5p 态 (5.7 eV), 该混合峰前后沿变化较陡. 辐照后, InP 表面 UPS 谱分布变化明显, 各个谱峰位有不同程度的化学位移, 而且趋向结合能减少的方向. In_{4d} 峰位移不大 (-0.5 eV), 但强度变大. P_{3s} 由于位移较大 (1.1 eV), 填平了辐照前谱的低洼处 (12.5 eV), 导致 P_{3s} 峰消失. 价带混合峰前后沿变得相对平坦, 说明辐照后 InP 整个价带电子云密度增加. 根据芯能级 In_{4d} 和 P_{3s} 化学位移不同, 可推断出价带所增加的电子云大部分定域在 P 原子上, 而少部分定域在 In 原子上. 这一点也已从隧道显微镜 (STMP) 对 InP(100) 表面辐照前后的观察中显示, 具体内容另文讨论. 至于 In_{4d} 谱峰的增高, 是由于辐照后它和 P_{3s} 化学

位移不同, 原来杂化的两电子组态彼此分离, 使摆脱 P_{3s} 组态影响的 In_{4d} 谱峰半宽度变窄所致.

对上述 UPS 谱的变化, 可从统计力学的角度作进一步的理论上解释. 设在 InP 内某电子的结合能为 E_B , 该电子吸收了能量为 $h\nu$ 的软 X 射线后射出, 射出的光电子动能为 E_K , 则光电子的能量满足^[3]

$$E_K \geq h\nu - E_B, \quad (1)$$

并射出的光电子应遵从 Fermi-Dirac 分布. 按文献[4]中的方法, 令

$$x = \beta(E_K - h\nu + E_B), \quad \sigma = \beta(h\nu - \mu).$$

式中 $\beta = 1/kT$, k 是 Boltzmann 常数, μ 是化学势. 则光电子在能量为 $E - E \pm \delta E$ 的范围内的数密度为

$$g = \frac{4\pi m e k^2 T}{h^3} \cdot \frac{x}{e^{x - \beta E_B + \sigma} + 1}. \quad (2)$$

这是一个单峰分布, 峰的陡峭程度即斜率为

$$\frac{dg}{dx} = \frac{4\pi m e k^2 T}{h^3} \cdot \frac{(1 - x)e^{x - \beta E_B + \sigma} + 1}{(e^{x - \beta E_B + \sigma} + 1)^2}, \quad (3)$$

峰的位置由方程

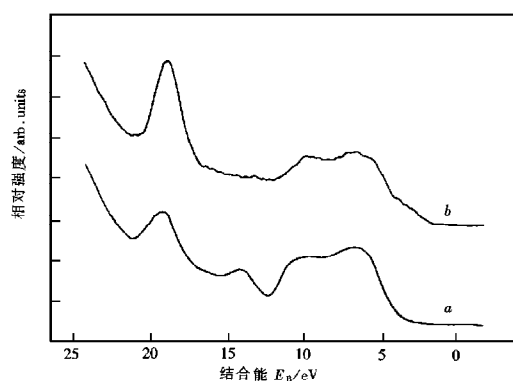


图 1 软 X 射线辐照前后 InP(111) 表面态的变化
a 为辐照前; b 为辐照后

$$e^{-(x-\beta E_B+\sigma)} = x-1 \quad (4)$$

确定. 设峰位置为 x^* , 则峰的高低, 即峰值为

$$g^* = \frac{4\pi me k^2 T}{h^3} \cdot (x^* - 1). \quad (5)$$

峰的位置和高低由 $h\nu$ 和 E_B 确定, 它们反映了 InP 内的电子结构和能级分布情况. 当 $h\nu$ 和 E_B 变化时, 可在不同位置处得到形状不同的峰, 即形成 UPS 谱和 XPS 谱.

在软 X 射线辐照前, 可得到 InP 未损伤的 UPS 谱, 见图 1 中的下线. 经软 X 射线辐照的 InP, 在电离激发过程中, In 和 P 原子受激发变形, 即结合能 E_B 发生改变, 引起 UPS 谱的改变, 见图 1 中的上线. 从(2)—(5)式可看出, 当 E_B 变小时, 峰值降低, 曲线向低能方向移动, 曲线变得平缓; 当 E_B 增大时, 峰值升高, 曲线向高能方向移动, 曲线变陡峭.

价带混合峰变得平坦, 表明价带吸收了软 X 光的能量, 使结合能 E_B 变小; P_{3s} 峰吸收的软 X 光能量多, 相应的结合能 E_B 改变得也剧烈, 使 P_{3s} 峰产生了较大的位移(1.1 eV), 填平了辐照前 UPS 谱的低洼处(12.5 eV), 导致 P_{3s} 峰消失; 辐照后 In_{4d} 峰位移不大(-0.5 eV), 说明软 X 射线对该峰的结合能 E_B 产生的影响很小, 又因为上述的 P_{3s} 峰已经移走, 原来 In_{4d} 与 P_{3s} 的轨道交叉现象消失, 即杂化现象消失, 在杂化中被 P 夺去的电子又回到了 In_{4d} 的轨道上, 使 In_{4d} 的电子云密度增多, 峰值升高.

上述结果表明, 软 X 射线的辐照对 InP 中 In 原子的影响不大, 而对 P 的影响很大. 主要原因是, 在 1 keV 以下的软 X 射线辐照时, P 的能量吸收系数小(1910 m²/kg), 而 In 的能量吸收系数大(7810 m²/kg), 并且 P 原子的带间直接复合低于 In 原子的带间直接复合. 尽管 In 吸收的软 X 射线能量多, 但非平衡载流子带间复合也快, X 射线沉积在 In 原子中的能量释放也快, 故一旦辐照停止, In 原子便很快恢复到未辐照前的状态; 而对 P 原子来说, 尽管吸收的软 X 射线能量较少, 但 P 的带间复合较慢, X 射线沉积在 P 原子中的能量损失较少, 在停止辐照后, 仍能保持辐照造成的能级变化状态. 所以总的辐照效应对 P 原子的影响大于对 In 原子的影响.

关于样品表面电子态变化的更多信息, 还可从样品 XPS 分析中获得. 从图 2 可见, 样品经辐照后, 表征 In 原子芯能级未键合和键合的 In_{3d} 电子组态(E_B 为 443 eV 和 452 eV)强度比例变化不大, 键合组

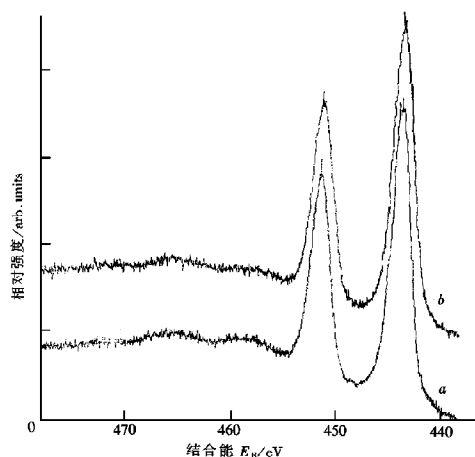


图 2 InP 中芯能级 In_{3d} 电子组态软 X 射线辐照前后 XPS 谱分布 a 为辐照前; b 为辐照后

态(452 eV)强度仅增加 2.4%. 从相应的电子峰(E_B 为 452 eV 和 443 eV)面积比例变化上看, 键合 In 原子 3d 峰所占比例, 辐照后略有减少. 两峰化学位移较大, 分别为 1.3 eV 和 1.4 eV(表 1). 说明 In 较深的芯能级对外层电子密度改变的敏感性要大于较浅层的 In_{4d} . 与 P 原子发生键合的 In 原子外层电子密度增加, 要高于未键合的 In 原子. 与 In 原子相

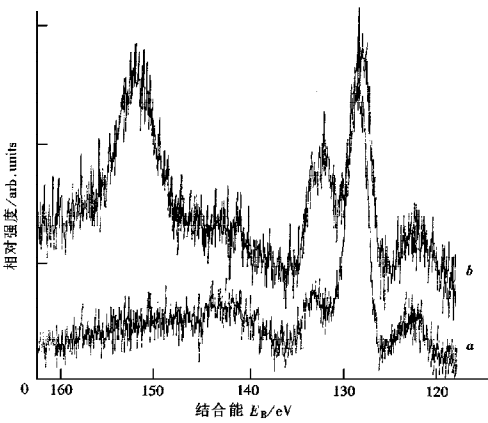


图3 InP中芯能级 P_{2p} 电子组态软X射线辐照前后XPS谱分布 a 为辐照前; b 为辐照后

反,图3中显示出辐照前后 P_{2p} 电子组态分布变化很大.未键合的 P_{2p} 峰(E_B 为132 eV)辐照后明显升高,在总的 P_{2p} 峰带强度中,其权重从辐照前的24.6%增大到辐照后的34.8%.而且还产生出一个大的未键合 P_{2p} 的光电子能量损失峰(E_B 为151 eV),该峰在 P_{2p} 总的损失峰带强度中的权重,从32%猛增到76%,总的光电子损失峰面积也从48852增到95432.这说明经过辐照,电离产生了新的P悬挂键点缺陷,增加了0价P原子的浓度.

又从表1中可以看出, P_{2p} 峰的化学位移小于 In_{3d} 峰,和相邻的 P_{3s} 峰位移基本相同.说明虽然辐照后新增加的电子

密度定域在P原子上要远多于定域在In原子上,但由于辐照前各自的电子密度基数不同,从电子密度增长率上讲,In原子上的增长率要高于P原子,故 In_{3d} 的峰位化学位移大于 P_{2p} .另外,对同一类原子来说,键合原子的新增电子密度高于未键合原子.

表1 软X射线辐照前后InP芯能级化学位移

芯能级组态	$In_{3d(5/2)}$	$In_{3d(3/2)}$	$P_{2p(3/2)}$		$In_{4d(3/2)}$	P_{3s}
结合能(E_B /eV)	443	452	128	132	19.3	14.5
结合能化学位移(E_B /eV)	-1.3	-1.4	-1.05	-0.9	-0.5	-1.1

根据上述UPS和XPS能谱分析的结果看,1 keV软X射线与InP表面经过电离作用后,造成InP表面大量存在的变形键和弱键断裂,经过电子和原子重新排列,结果使InP表面P和In的悬挂键增加,而且P悬挂键增量多于In悬挂键增量.这些辐射电离产生的点缺陷,改变了InP的表面微观结构和表面电热,从而引起表面电子态的变化.

为什么电离辐射新产生的点缺陷主要是P原子的悬挂键,而不是In原子的悬挂键?从原子物理角度看,In原子与X光子反应截面大,能量吸收系数比P原子高,但In原子退激发能力强,直接辐照效应不明显,抗辐射能力强.退电离激发后,X光子对In原子的直接作用不明显.与In原子相反,P原子退激发能力弱,只有2.14 eV.所以原子除受到X光子的直接电离激发的同时,还易受In原子释放能量造成的间接影响.In原子的二次光子和电子(Auger)能量比较大,可以再作用到P原子上.这些作用总的效果,使P原子在软X光辐照下,产生表面态的明显变化.从化学特性上来讲,InP晶体是共价键晶体,共价键具有饱和性和方向性.InP中的P原子是负电性高的元素,氧化能力强,容易吸引价电子,所以InP价电子云大部分定域在P原子上.当辐射使In和P间的键断裂后进行表面重组的过程中,P原子比In原子更容易吸收因X光辐射而产生的二次电子,也就更快达到饱和状态.当P达到饱和后,失配的In原子要么形成悬挂键变成点缺陷,要么和InP中的杂质原子(S,O,C)形成其他化合物.当辐射作用消失,表面结构重整化接近终了时,那

些过早饱和的 P 原子外多余的电子,又会与表面一些正电荷进行二次复合.本样品中含有极少的 S、O 和 C 杂质元素.从辐照前后样品表面 XPS 谱分布可见,辐照后 O_{1s} 峰有较大的增长,而且出现 C_{1s} 峰.考虑到实验过程中的表面污染可能性极小,是否有上述情况发生尚待进一步实验研究.

作者感谢北京理化中心光电子能谱室刘蓁在 UPS 和 XPS 测量方面的帮助.

- [1] T. Bretagnon, G. Bastide, M. Rouzeyre, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 1028.
- [2] W. H. Gries, *SIA Surf. Interface Anal.*, **14**(1989), 611.
- [3] 王建祺、杨忠志,紫外光电子能谱学(北京:科学出版社,1988) [Wang Jian-qi *et al.*, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Science Press, Beijing, 1988)(in Chinese)].
- [4] 帕斯里亚著,湛垦华等译,统计力学(北京:高等教育出版社,1985) [P. K. Pathria, Statistical Mechanics (Pergamon Press, London, 1977)].

CHANGES OF SURFACE ELECTRON STATES OF InP UNDER SOFT X-RAYS IRRADIATION *

YANG ZHI-AN¹⁾ JIN TAO²⁾ YANG ZU-SHEN¹⁾

QI RE-XI³⁾ CUI MING-QI³⁾ LIU FENG-QIN³⁾

¹⁾ (Department of Physics, Xinjiang University, Urumqi 830046)

²⁾ (Xinjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011)

³⁾ (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(Received 10 August 1998; revised manuscript received 23 November 1998)

ABSTRACT

Changes of surface electronic states of InP under 1 keV X-ray irradiation is studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet ray energy spectroscopy (UPS). Our results show that the soft X-ray irradiation has little effect on In atoms but much on P atoms. We analysed the mechanism of irradiation and explained the major effect.

PACC: 6180C; 7320

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19575066).