

Cs/InP(100) 界面相互作用性质的研究*

徐世红 徐彭寿¹⁾ 刘先明 朱警生 麻茂生 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

(¹⁾合肥国家同步辐射实验室 合肥 230026)

许振嘉

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 我们用X光电子能谱(XPS)和真空紫外光电子能谱(UPS)研究了碱金属Cs/InP(100)界面形成和电子结构特性。XPS和UPS测量表明,在Cs的覆盖度低于0.5ML时,Cs与衬底InP之间既没有化学反应也没有扩散。当Cs的覆盖度大于0.5ML时,In和P开始向表面扩散,且Cs与P发生弱的化学反应。饱和吸附的Cs/InP(100)界面在不同温度退火时,一部分Cs脱附,一部分仍留在InP体内。

PACC: 7330, 6848

1 引言

近几年,碱金属/半导体界面的研究引起人们广泛的兴趣^[1-5],其原因是,一方面可以了解Fermi能级钉扎和Schottky势垒形成机理;另一方面碱金属是一种很好的催化剂,在半导体表面氧化和氮化方面有重要的应用价值。

当碱金属吸附到Si表面时,实验和理论结果均发现^[1,12],吸附物与衬底之间无扩散,也不与Si反应形成硅化物,但可以大大提高Si表面的氧化和氮化能力^[1]。在中温退火时,碱金属会从衬底上完全脱附。然而,对于碱金属/III-V族化合物半导体界面,其情形要复杂的多。通过Auger电子能谱(AES)和电子能量损失谱(EELS)测量,S. Valeri等^[4]认为碱金属/GaAs(110)界面有混合相形成,即吸附物和衬底之间有互扩散。T. Kendelewicz等^[5]发现K能和衬底GaAs(110)发生化学反应。然而,依据芯能级形状和强度衰减测量,他们认为Cs/GaAs(110)^[5]和Cs/InP(110)^[13]界面无化学反应和扩散。因此,尽管碱金属一直被认为是一种最简单的金属,因为它最外层只有一个“s”电子,然而,至今人们还没有完全了解碱金属/III-V族半导体界面的形成过程,而且碱金属在InP(100)极性表面的吸附行为以及退火对其界面形成有何影响还未见报道。

鉴于上述问题,我们用XPS和UPS仔细地研究了碱金属Cs/InP(100)界面形成、电子结构特性以及退火效应。

* 国家自然科学基金资助课题

1993年3月2日收到初稿,1993年6月11日收到修改稿

2 实验方法

整个实验是在 ESCALAB-MKII 多功能电子能谱仪上进行的, 其基本真空度为 2×10^{-10} mbar. X 光激发源是 MgK_{α} 线 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$), n 型 InP(100) 单晶基片经机械抛光和丙酮清洗后传入仪器.

由于 Ar^+ 溅射和退火, InP(100) 表面易有富 In 的金属小岛存在. 一般地, 低能量 Ar^+ 溅射和低温退火可以减少表面富 In 的程度^[6,7]. 在能量 600eV 的 Ar 离子溅射 30 分钟和 380°C 退火 6 分钟几次循环以后, InP(100) 表面经 XPS 和 AES 检测没有碳和氧等污染, 不过表面富少量的 In.

碱金属 Cs 源 (SAES Getter Dispenser) 经仔细除气后以恒定电流加热方式原位蒸镀到清洁的 InP(100) 表面上. 蒸镀时真空度低于 4×10^{-10} mbar, 衬底保持在室温. 在这些条件下, 实验完成后的碳和氧污染经 XPS 检测可以忽略不计(含量小于 1%). 在蒸镀过程中, Cs 的蒸发量与蒸镀时间成正比(不包括预热时间 30s).

当 Cs 在 InP(100) 表面达到饱和吸附后, 用电阻加热方式原位对衬底进行不同温度退火, 温度由放在衬底边缘的 Ni-Cr/Ni-Al 热偶测量.

价带谱 (UPS) 的激发源分别是 HeI($h\nu = 21.2\text{eV}$) 和 HeII($h\nu = 40.8\text{eV}$).

3 实验结果及讨论

3.1 Cs/InP(100) 界面形成

在清洁 InP(100) 表面上, 当 Cs 淀积到 2min 时, $P2p$ 和 $In3d_{5/2}$ 均向低结合能端刚性地位移 0.40eV, 且它们的峰形变化很少, 这表明吸附物 Cs 和衬底不发生化学反应. 由此可见, 衬底信号位移是能带弯曲引起的. 当 Cs 继续蒸镀时, $P2p$ 和 $In3d_{5/2}$ 的位移趋于饱和, 如图 1 所示. 当 Cs 蒸镀到 3.5min 时, $P2p$ 芯能级在低结合能方向略有展宽, 这表明少量 Cs 原子和 P 发生化学反应. 这一点也可以由 Cs 4d 芯能级谱得到验证. 图

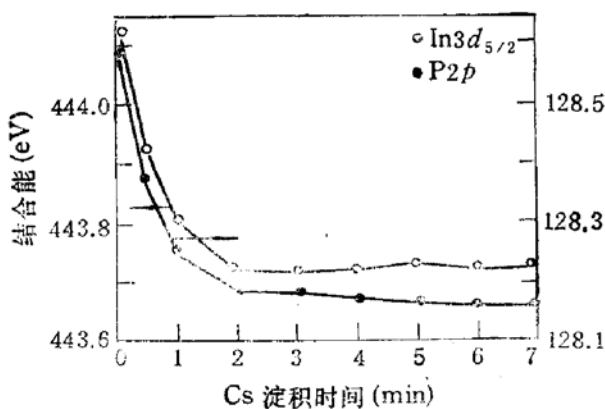


图 1 不同淀积时间的 $P2p$ 和 $In3d_{5/2}$ 芯能级位移

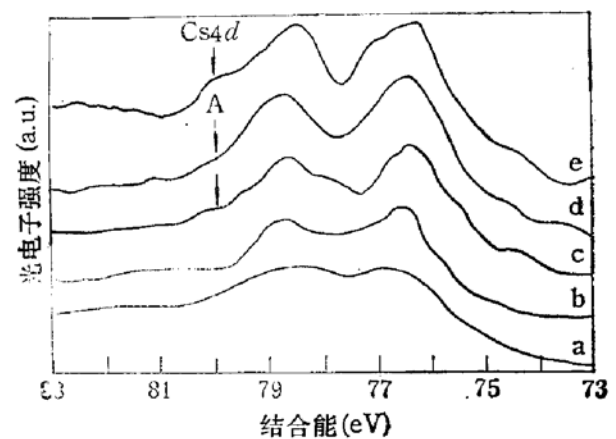


图 2 不同淀积时间的 $Cs4d$ 芯能级谱
(a) 1min (b) 2min (c) 3.5min (d) 5min
和 (e) 700K 退火的 $Cs4d$ 谱

2 给出了不同淀积时间的 Cs 4d 谱,作为比较,图中还给出了在 700K 退火下的 Cs4d 谱。由图可见,当 Cs 淀积时,4d 芯能级峰逐渐形成。当蒸镀到 3.5min 后,在结合能 79.9eV 处出现一个新的化学位移峰(A 峰)。其强度随蒸镀时间增加而略有增强。该峰出现说明 Cs 与衬底发生化学反应,由于化学位移峰强度相对地较低,这表明反应程度有限。然而,700K 退火后,A 峰强度增加较多(相对值),这说明 Cs 与衬底的反应得到加强(详细讨论见后)。

若蒸镀层与衬底形成突变的理想界面,则衬底芯能级信号强度 I_i 将以指数规律衰减:

$$I_i/I_0 = \exp(-d_i/\lambda \sin \theta) \tag{1}$$

其中 I_0 为清洁表面的光电子信号强度, d_i 为 Cs 覆盖层厚度, λ 是光电子平均逃逸深度(对于 $\text{In}3d_{5/2}$ 和 $\text{P}2p$, 它们的 λ 分别是 15 和 18 \AA ^[8]), θ 是偏离角。在本实验中, $\theta = 75^\circ$ 。

实验发现,当 Cs 蒸镀到 5min 时,衬底信号不再衰减,即 Cs 吸附达到饱和。按照习惯的提法^[5,13],此时 Cs 的覆盖度可定义为一个原子单层 (ML),且认为 1ML Cs 覆盖度的厚度为 5.0 \AA , 于是,(1)式变为

$$I_i/I_0 = \exp(-t_i/\lambda \sin \theta) \tag{2}$$

式中 t_i 为 Cs 蒸镀时间。

图 3 是由(2)式计算的和 XPS 测量的 $\text{In}3d_{5/2}$ 和 $\text{P}2p$ 信号衰减关系。由图可知,在 0—2.5min 内, P 和 In 信号衰减与指数规律符合较好。随后, $\text{In}3d_{5/2}$ 和 $\text{P}2p$ 先后比计算的衰减慢。当 Cs 蒸镀到 5.0min 时,衬底信号停止衰减,说明 Cs 的覆盖度达到饱和。

引起衬底信号强度偏离指数规律的因素有 (i) 吸附原子在表面凝聚成核,不以层状形式生长; (ii) 界面处有扩散、偏析等引起的混合相,不是理想的突变界面。事实上,吸

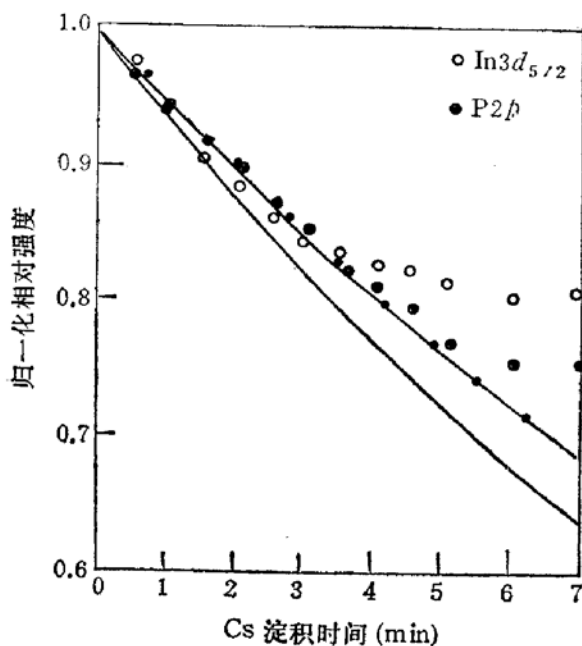


图 3 不同 Cs 淀积时间的衬底信号衰减关系
——和——分别是理论计算的 In 和 P 衰减曲线

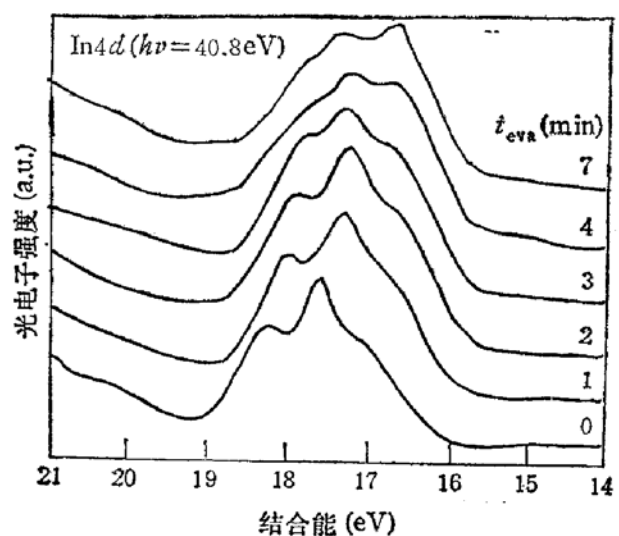


图 4 不同 Cs 蒸镀时间 (t_{eva}) 的 $\text{In}4d$ 芯能级变化图 (HeII 测量)

附原子成核主要取决于吸附原子间的相互作用,与衬底因素几乎无关.在碱金属/GaAs(110)界面中,S. Valeri 等^[14]依 AES 测量排除了第一种因素可能性.故,引起信号强度偏离指数规律的原因是界面有互扩散、偏析发生.

上述提议可用 In4*d* 芯能级谱得到验证,如图 4 所示.清洁 InP(100) 的 In4*d* 峰在低结合能端有一个小“肩”峰,这说明表面含有少量金属 In.随着 Cs 淀积,In4*d* 因能带弯曲向低结合能位移.当蒸镀到 2.5min 后,该“肩”峰逐渐发展为一个峰,它相对于原来的 In4*d* 主峰位移了 0.80eV.这表明在界面发生了 Cs-In 置换反应,从而引起 In 信号衰减偏离指数规律和 Cs 与 P 形成化学键.而 P 信号偏离则是 P 原子向外扩散的结果.事实上,对于其它金属/III-V 族半导体界面,阴离子和阳离子向金属扩散是一种普遍现象^[15,16].

当 Cs 淀积到真空解理的 InP(110) 表面时,T. Kendelewicz 等^[13]没有观察到 Cs-In 置换反应和互扩散.这一点与我们的结果不一致,其原因可能来自于两个方面:一是 Ar⁺ 溅射和退火可造成额外的吸附位和缺陷,有助于 Cs 向体内扩散;二是表面富 In 相对于解理面降低了衬底的电负性,因而吸附物与衬底的平均电负性之差变小,这有助于衬底 P 原子向外扩散.

因此,我们可以认为,当 Cs 的覆盖度低于 0.5ML 时,Cs 以层状形式淀积到 InP(100) 表面,界面无扩散和化学反应,因而是理想的突变界面.当 Cs 的覆盖度增加时,Cs 与 In 发生置换反应,并与 P 原子发生反应,衬底 P 原子也向吸附层扩散,形成较复杂的界面.

3.2 退火效应

饱和吸附后的 Cs/InP(100) 界面在不同温度下原位退火,退火时间为 3min.由于高温退火会破坏 InP 的体结构,故退火温度低于 800K.

P2*p* 和 In3*d*_{5/2} 芯能级峰在退火后均向高结合能端位移,与清洁表面的 P2*p* 和 In3*d*_{5/2} 位置一致. Cs 4*d* 测量发现, Cs-P 反应的位移峰强度相对地增强(见图 2(e)),说明此反应程度有所增加.图 5 是 Cs/InP(100) 界面经不同温度退火后的 P、In 和 Cs 的原子个数比(相对含量).它们均由各自芯能级峰面积计算并经原子灵敏度因子^[9]修正后得出的.在退火过程中, Cs 的含量逐渐减少, In 和 P 的含量上升.不过,在高温退火时, In 和 P 的偏离增加,这是因为衬底 P 部分扩散到真空而表面又富金属 In. In 4*d* 芯能级测量也发现,金属态 In 对应的能级峰强度在退火后减少,而在高温退火时,其强度又增加,与图 5 结果一致.

图 6 是不同温度退火的价带谱.随着退火温度升高, Cs5*p* 的两个发射峰逐渐减弱,而 InP 的价带特征谱逐渐加强.

引起 Cs 含量减少原因有:(i) 衬底原子向表面偏析和扩散;(ii) Cs 原子从衬底脱附;(iii) Cs 原子向 InP 体内扩散.由于 Cs 原子在 Si 表面完全脱附温度为 650°C^[1],故在低温退火时, Cs 也难从 InP(100) 表面脱附.而且,碱金属原子较难扩散到半导体内部^[1,5,13,14],故 Cs 向体内扩散也不是 Cs 含量减少的主要因素.故我们可以认为, Cs 含量减少主要是衬底向表面扩散引起的. In 4*d* 测量也发现,此时金属 In 4*d* 峰强度减弱,说明衬底 P 扩散到表面并与 In 又形成 InP.不过, In 也能向表面扩散,但扩散速率没有 P 的大,这一点与图 5 结果一致.

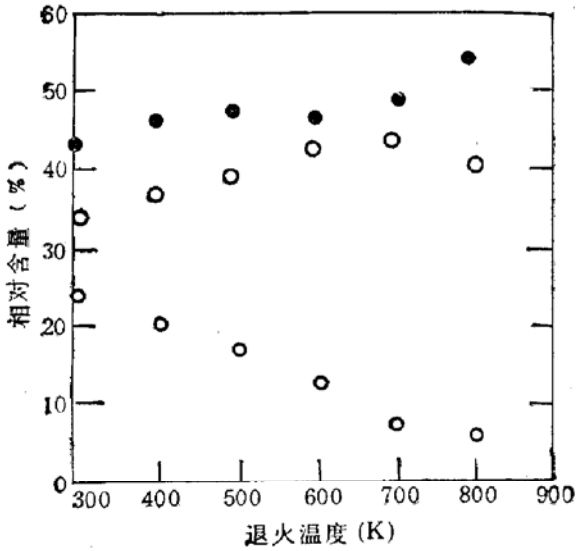


图5 不同退火温度后的 In(●), P(○) 和 Cs(□) 的相对含量(原子百分比)

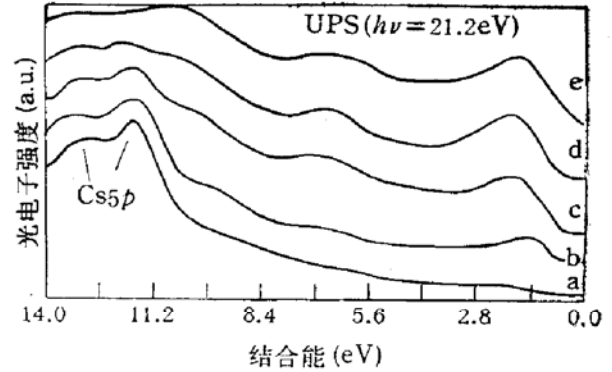


图6 不同退火温度后的 Cs/InP(100) 的价带谱 (a) 300K (b) 400K (c) 600K (d) 700K (e) 800K

在高温退火时,情况较复杂。一方面, Cs 原子向真空脱附;另一方面, P 和 In 向体外扩散速率加快。然而, P 和 In 向外扩散到表面又会阻止 Cs 向外脱附。因此, Cs 含量下降速率逐渐变低。这时, Cs 更多地与 P 成键,引起图 2 中的 A 峰强度增加。然而, UPS 测量结果(图 6)显示, Cs5p 发射峰在 800K 退火后完全消失,而 XPS 却能观察到 Cs 3d_{5/2} 峰,由于 XPS 的探测深度比 HeI 的探测深度大,这更说明退火后的 P 和 In 富集在表面层,而 Cs 留在该层之下,并部分地与 P 成键。这一点与碱金属在 Si 表面行为不一样,因为碱金属在退火时会完全从衬底脱附而不形成硅化物。退火温度对碱金属 /III-V 族半导体界面形成影响尚待进一步研究。

4 结论

通过以上讨论,我们可以得到以下一些结论:

- (1) 当 Cs 的覆盖度较低时 (<0.5ML), Cs 仅以层状形式淀积在 InP(100) 表面上,并与 InP(100) 形成一种突变的金属/半导体界面。
- (2) 当 Cs 覆盖度较高时 (>0.5 ML), Cs 首先置换了 In; P 随后也向表面扩散,导致界面不再是突变的而有混合相形成。随后, Cs 吸附逐渐达到饱和。
- (3) 在不同温度退火后,衬底 In 和 P 向表面扩散。同时,一部分 Cs 脱附,一部分 Cs 仍留在 InP 体内,形成较复杂的界面。

参 考 文 献

- [1] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, Z. Hurych and T.M. Gentle, *Surf. Sci.*, 1989, **221**: L759.
- [2] H.I. Starnberg, P. Soukiassian, M.H. Bakshi and Z. Hurych, *Surf. Sci.*, 1989, **224**:13.
- [3] M. Besancon, H. Araghi-Kozaz, R. Landers and J.Jupille, *Surf. Sci.*, 1990, **236**: 23.
- [4] S. Valeri, M. Lolli, and P. Sberveglieri, *Surf. Sci.*, 1990, **238**:63.
- [5] T. Kendelewicz, P. Soukiassian, M.H. Bakshi, Z. Hurych, L. Lindau, and W.E. Spicer, *Phys.*

- Rev., 1988, **B38**: 7568.
- [6] J. Massies and F. Lemaire-Dezaly, *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**:237
- [7] W.M. Lau, R.N. S.Sodhi, B.J. Flinn, K.H. Tan, and G.M. Bancroft, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**:177.
- [8] M.P. Seah, and W.A. Dench, *Surf. Interface Analysis* 1979, **1**:2.
- [9] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, and G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1979.
- [10] J.H. Weaver, M. Grioni, and J.J. Joyce, *Phys. Rev.*, 1985, **B31**:5348.
- [11] C.A. Papageorgopoulos and M. Kamaratos, *Surf. Sci.*, 1989, **221**:263.
- [12] 徐世红等,物理学报(海外版),待发表.
- [13] T. Kendelewicz *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1988, **B6**:1331.
- [14] S. Valeri and A. di Bona, *Surf. Sci.*, 1991, **251/252**: 995.
- [15] T. Kendelewicz *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, **B2**:453.

Study of Interaction of Cs/InP(100) Interface

Xu Shihong, Xu Pengshou¹⁾, Liu Xianming, Zhu Jingsheng, Ma Maosheng
and Zhang Yuheng

(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(¹⁾Hefei National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei 230026)

Xu Zhenjia

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Abstract: The interface formation and electronic characteristics of the Cs/InP (100) are studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy(UPS). The experimental results show that there is no chemical reaction and diffusion between Cs atoms and the substrate InP when the Cs coverage is below 0.5ML. when the Cs coverage is above 0.5ML, however, In and P atoms outdiffuse to the surface, and Cs may react slightly with P. Some of Cs atoms may desorb from the substrate and some of them may remain in the InP bulk, after the saturated absorption Cs/Inp(100) interface is annealed at different temperatures.

PACC: 7330, 6848