

同步辐射光电子能谱研究室温下 Na 对 InP(100)表面氮化反应的影响*

季 航 赵特秀 王晓平 吴建新¹⁾ 徐彭寿²⁾ 陆尔东²⁾ 许振嘉³⁾

(中国科学技术大学 物理系 合肥 230026)

⁽¹⁾中国科学技术大学 结构成分分析中心 合肥 230026)

⁽²⁾中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 合肥 230027)

⁽³⁾中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 利用同步辐射光电子能谱研究了室温下 Na 吸附于 P 型 InP(100)表面对其氮化反应的影响. 通过 P 2*p*、In 4*d* 芯能级谱的变化, 对 Na/InP(100)表面的氮化反应的研究表明, 碱金属 Na 的吸附对 InP(100)无明显的催化氮化作用, 即使采用 N₂/Na/N₂/Na/N₂/Na/InP(100)的类多层结构, 在室温下也只有极少量的氮化物形成, 而无明显的催化氮化反应发生. 碱金属吸附层对 III-V 族半导体氮化反应的催化机制不同于碱金属对于元素半导体的催化反应机制, 碱金属对元素半导体的催化氮化反应, 吸附的碱金属与元素半导体衬底之间无需界面反应发生. 而碱金属吸附层和 III-V 族半导体衬底之间发生界面反应是碱金属对 III-V 族半导体具有催化反应的必要条件. 由于碱金属吸附层和衬底之间的界面反应而形成的表面缺陷在 III-V 族半导体的催化氮化反应过程中具有重要的作用.

PACC: 7320, 7340N

1 引言

近年来由于器件工艺的需要, 半导体表面的氮化技术处理引起人们广泛的重视^[1-3], 发展了许多的半导体表面的氮化技术, 如在 N₂ 气氛中进行高温退火、N⁺ 离子束轰击、使用含 N 分子以提高其粘附系数、以及辅以暴露在大剂量的电子束或光子束中等等^[4,5]. 由于 N₂ 在半导体表面的粘附系数非常小, 半导体材料的氮化反应在实际应用上是十分困难的. 器件技术的发展急需一种在尽可能小的 N₂ 暴露量下得到可能高的氮化效率的半导体氮化技术.

P. Soukiassian 等^[6,7]发现, 对于元素半导体表面, 碱金属吸附层的存在可以大大提高元

* 国家自然科学基金重点课题资助项目

季 航 男, 1966 年生, 博士生, 当前从事专业: 凝聚态物理-金属/半导体界面物理

赵特秀 女, 1943 年生, 副教授, 当前从事专业: 半导体表面和界面物理

徐彭寿 男, 1947 年生, 副研究员, 当前从事固体表面、界面的同步辐射光电子能谱实验研究

1994 年 1 月 21 日收到初稿, 1994 年 4 月 6 日收到修改稿

素半导体的氮化效率,而且在中等温度下退火就可以除掉界面上的碱金属.如在 Si(100)表面吸附碱金属(K、Na)后,在室温下暴露在 N_2 中很容易得到 Si-N 键,且在中等温度下退火就可以形成清洁的 Si_3N_4 -Si 界面. P. Soukiassian 等^[8-10]又报道了碱金属(Rb、K)吸附在 III-V 族半导体的表面,可以强烈地影响 GaAs(110)、InP(110)、GaP(110)的氮化反应,在室温下形成氮化物.但碱金属吸附层对 III-V 族半导体的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,而碱金属对 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的研究,不仅在实际应用上具有重要的意义,而且由于 N 是 V 族元素 As 和 P 的等电子替代物,故尔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.

碱金属对 III-V 族半导体的催化氮化反应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^[11,12],而且大部分对 III-V 族半导体的研究中使用的碱金属为 Rb 和 K.在本文中我们利用同步辐射光电子能谱研究了 Na 吸附的 InP(100)表面暴露在分子 N_2 中的氮化反应过程.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谱具有高于常规光源光电子能谱的灵敏度和分辨率.

2 实验

本实验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(英国)光电子能谱仪上完成.在本实验中使用的 InP(100)衬底为 P 型, $p=1.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 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 Na 60 秒. Na 的蒸发采用意大利的 SAES GETTERS 碱金属源,在超真空系统中进行原位蒸发.蒸发时采用 6.0A 恒流蒸发(在每次蒸发前预热 60 秒),在 Na 蒸发过程中真空度优于 $6.66 \times 10^{-7} \text{Pa}$.对清洁的 InP(100)和蒸发 Na 60 秒的 InP(100)样品利用同步辐射光电子能谱分别测量其 P 2p、In 4d 芯能级光电子能谱.然后对 Na(60 秒)/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 输入管道经过反复的抽真空处理.当氮暴露量达到 2000 LN 后,在 $N_2/Na/InP(100)$ 样品表面再蒸发 Na 60 秒,然后再进行 N_2 吸附.当 $N_2/Na/N_2/Na/InP(100)$ 样品 N_2 氮暴露量达到 500 LN 后,在其表面再蒸发 Na180 秒,然后再进行 N_2 吸附.对不同氮暴露量的 $N_2/Na/InP(100)$ 体系、 $N_2/Na/N_2/Na/InP(100)$ 、 $N_2/Na/N_2/Na/N_2/Na/InP(100)$ 利用同步辐射光电子能谱测量其 P 2p、In 4d 芯能级谱.实验中使用的同步辐射光子能量为 170eV,同步辐射光来自于合肥国家同步辐射实验室的 800MeV 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,故尔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 实验结果及讨论

图1(a)、(b)给出了清洁的InP(100)和蒸发Na 60秒的InP(100)表面及不同氮暴露量的Na/InP(100)体系的P 2p芯能级同步辐射光电子能谱. 蒸发60秒的Na后,利用XPS测量Na 2p峰,XPS结果显示的Na 2p峰,证明在InP(100)表面已经吸附有一定数量的Na. 由图1,蒸发Na 60秒后P 2p谱线有向低动能的位移(这也证明在InP(100)表面已有Na的吸附),这是由能带弯曲引起的^[13]. 但其峰形与清洁的InP(100)峰形相比较无变化,说明Na-P之间无界面反应发生. 由图1(a)、(b)可见,Na/InP(100)样品在氮吸附过程中峰位和峰形基本上没有变化,当氮暴露量达到2000 LN时,P 2p峰的峰位和峰形仍保持不变. 而对于K/InP(110)^[10]在1000 LN下、K/InP(100)^[14]在20 LN下P 2p峰的峰形和峰位已经发生了很大的变化(有新的峰出现). 也就是说在室温下,Na/InP(100)体系在2000 LN的氮暴露量下无氮化反应发生. 在2000 LN氮暴露后的样品表面再蒸发60秒的Na后,P 2p峰向低动能端移动,且P 2p峰的分辨率有所提高. 将蒸发了Na的Na/N₂/Na/InP(100)样品进行500 LN的氮吸附后,P 2p峰向高动能端移动,但是峰形无明显的变化,因此我们认为氮的吸附使由于Na吸附造成的能带弯曲得以恢复,但N-P、Na-N之间无反应发生. 在N₂/Na/N₂/Na/InP(100)样品表面再蒸发180秒的Na然后再进行1000 LN的氮吸附,由图1(b)可见蒸发Na 180秒后,P 2p峰向低动能端移动,且P 2p峰低动能边的拖尾(A峰)较之前的要明显一些,1000 LN后峰位不变低动能边的拖尾(A峰)更加明显. 这表明有极少量

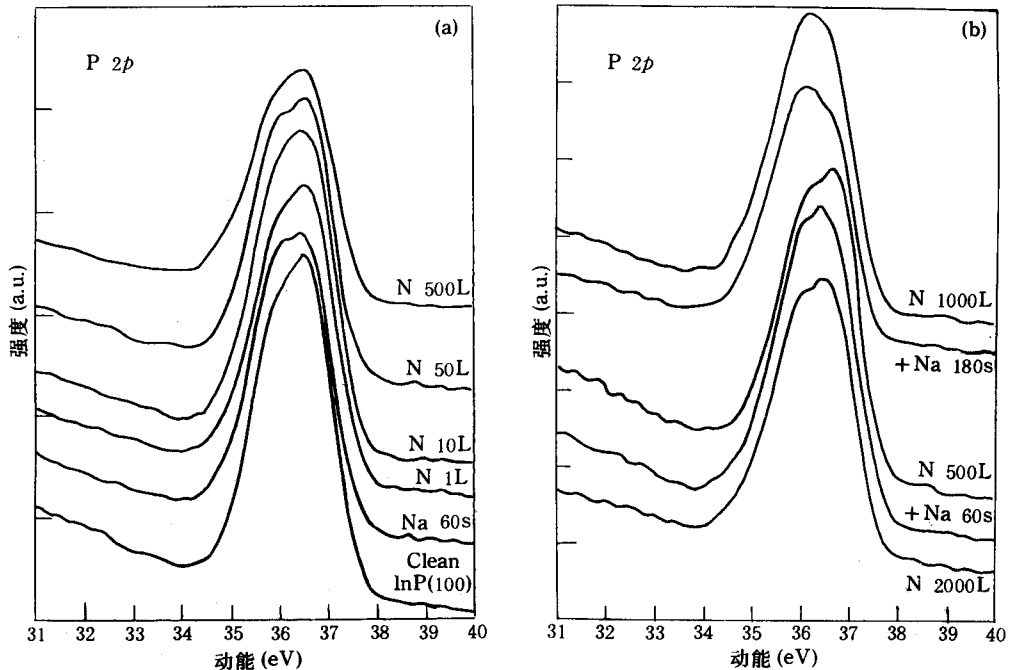


图1 清洁的InP(100)和蒸发Na 60s的InP(100)表面及不同氮暴露量的Na/InP(100)体系的P 2p芯能级同步辐射光电子能谱

的 N 取代了 P (由于 N 是 P 的等电子替代物, N—P 是不能成键的), 形成数量极少的 InP 的氮化物。

图 2(a)、(b) 给出了清洁的 InP(100) 和蒸发 Na 60 秒的 InP(100) 表面及不同氮暴露量的 Na/InP(100) 体系的 In 4d 芯能级同步辐射光电子能谱。与 P 2p 谱类似蒸发 Na 60 秒后 In 4d 峰由于能带弯曲而引起峰位向低动能端移动, 另外在高动能端出现金属化 In 的伴峰, 说明由于 Na 的吸附引起了 In 向表面偏析, 但 Na-In 之间未发生反应。Na/InP(100) 样品在室温下氮暴露量达到 2000 LN 时, In 4d 峰的峰位和峰形基本上没有变化, 说明无氮化物生成。在 200 LN 氮暴露后的样品表面再蒸发 60 秒的 Na 后, 金属化 In 的伴峰更加明显, 500 LN 峰形和峰位无明显变化。在 N₂/Na/N₂/Na/InP(100) 样品表面再蒸发 180 秒的 Na 后, 金属化 In 的伴峰进一步明显且峰位向低动能端移动, 然后再进行 1000 LN 的氮吸附, In 4d 峰的峰位和峰形没有变化, 说明 In-N 之间无反应发生。

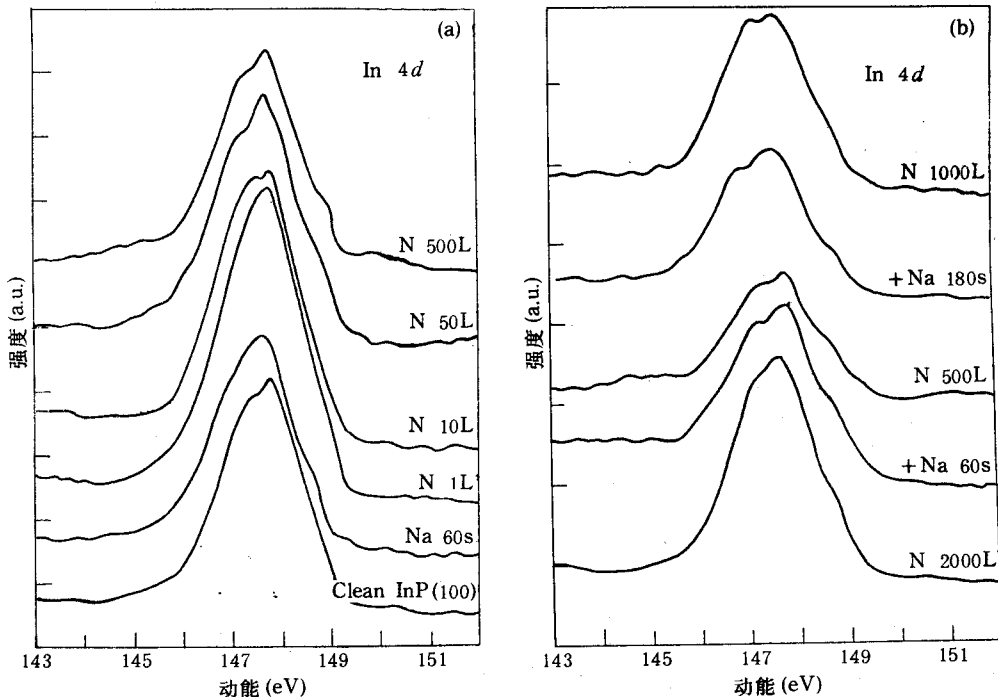


图 2 清洁的 InP(100) 和蒸发 Na 60 秒的 InP(100) 表面及不同氮暴露量的 Na/InP(100) 体系的 In 4d 芯能级同步辐射光电子能谱

综合 P 2p 和 In 4d 谱可知, Na 的吸附对 InP(100) 无明显的催化氮化作用, 即使采用 N₂/Na/N₂/Na/N₂/Na/InP(100) 的类多层结构, 仍无明显的催化氮化反应发生。

将 Na/InP(100) 体系和 K/InP(100)^[14] 及 K/InP(110)^[10] 体系相比较, 前者的吸附层 (Na) 和衬底之间无明显的界面反应, 也没有明显的催化氮化反应发生。而后者吸附层 (K) 和衬底之间有界面反应发生, 且有明显的催化氮化反应发生。Na、K 都是碱金属, 且化学活性相近, 但 Na 吸附于 InP(100) 表面后与衬底之间不发生明显的界面反应, 而 K 吸附于 InP(100) 表面后与衬底之间则发生明显的界面反应, 其主要原因是 Na、K 的物理性质如原子半径等的差异。因此我们认为碱金属对 InP(100) 的催化氮化反应, 吸附层和衬底之间的界面

反应是必须的. 由于吸附层和衬底之间的界面反应所造成的表面缺陷增加了 N_2 在半导体表面的粘附系数, 并促进了分子 N_2 的分解, 从而使 N 与衬底元素的反应变得较为容易. 我们的结果支持了 P. Soukiassian 等^[9,10]提出的碱金属吸附层对 III-V 族半导体的催化机制不同于碱金属对于元素半导体的催化氮化反应机制, 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之间无需界面反应发生, 而碱金属 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是必不可少的结论. 表面缺陷在 III-V 族半导体的催化氮化反应过程中扮演了极其重要的角色.

4 结论

对 Na/InP(100)表面的氮化反应的研究表明, Na 的吸附对 InP(100)无明显的催化氮化作用, 即使采用 $N_2/Na/N_2/Na/N_2/Na/InP(100)$ 的类多层结构, 在室温下也只有极少量的氮化物形成, 而无明显的催化氮化反应发生. 碱金属吸附层和 III-V 族半导体衬底之间发生界面反应是碱金属对 III-V 族半导体具有催化氮化反应的必要条件. 由于碱金属吸附层和衬底之间的界面反应而形成的表面缺陷在 III-V 族半导体的催化氮化反应过程具有重要的作用. 碱金属吸附层对 III-V 族半导体氮化反应的催化机制不同于碱金属对于元素半导体的催化氮化反应机制, 对于碱金属对元素半导体的催化氮化反应, 吸附的碱金属与元素半导体衬底之间无需界面反应发生.

参 考 文 献

- [1] F. Bozso and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett., 1986, **57**:1185.
- [2] E. K. Hill, L. Kubler, J. L. Bischoff and D. Bolmont, Phys. Rev., 1987, **B35**:5913.
- [3] P. Friedel, J. P. Landesman and R. Mabon, Rev. Phys. Appl., 1987, **22**:797.
- [4] C. Maillot, H. Roulet and G. Dufour, J. Vac. Sci. Technol., 1984, **B2**:316.
- [5] A. Glachant and D. Saidi, J. Vac. Sci. Technol., 1985, **B3**:985.
- [6] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, H. I. Starnberg, Z. Hurych, T. M. Gentle and K. P. Schuette, Phys. Rev. Lett., 1987, **59**:1488.
- [7] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, H. I. Starnberg, Z. Hurych, T. M. Gentle and K. P. Schuette, J. Vac. Sci. Technol., 1988, **A6**:1535.
- [8] P. Soukiassian, H. I. Starnberg, T. Kendelewicz and Z. Hurych, Phys. Rev., 1990, **B42**:3769.
- [9] P. Soukiassian, H. I. Starnberg and T. Kendelewicz, Appl. Surf. Sci., 1992, **56-58**:772.
- [10] H. I. Starnberg, P. Soukiassian and T. Kendelewicz, Surf. Sci., 1992, **269/270**:915.
- [11] H. I. Starnberg, P. Soukiassian, M. H. Bakshi and Z. Hurych, Surf. Sci., 1989, **224**:13.
- [12] B. Hellsing, Phys. Rev., 1989, **B40**:3855.
- [13] 季航, 赵特秀等, 半导体学报, 1995, **16**(2):133-138.

Synchrotron Radiation Photoemission Study of Na-Influenced Nitridation of InP(100) Surface at Room Temperature

Ji Hang Zhao Texiu Wang Xiaoping
Wu Jianxin¹⁾ Xu Pengshuo²⁾ Lu Erdong²⁾ and C. C. Hsu³⁾

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

(¹⁾ *Center of Structure and Analysis, USTC, Hefei 230026*)

(²⁾ *National Synchrotron Radiation Lab. USTC, Hefei 230026*)

(³⁾ *Institute of Semiconductor, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 21 January 1994, revised manuscript received 6 April 1994

Abstract The effect of molecular nitrogen of p-InP(100) surface influenced by alkali metal Na at room temperature is investigated by synchrotron radiation core level photoemission spectroscopy. The study of nitridation of Na/InP(100) system shows that, after the adsorption of Na on InP(100) surface no catalysis nitridation happens. Even using the similar multilayer structure of N₂/Na/N₂/Na/N₂/Na/InP(100), there are tiny amount of nitride formation, no obvious catalysis nitridation is observed. The mechanism of alkali-metal promoted nitridation of III-V semiconductor is 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 III-V semiconductor substrate is found to be necessary. Since non-reactive interface does not exhibit nitridation, the surface defects play a central role in alkali-metal-promoted nitridation of III-V semiconductor.

PACC: 7320, 7340N