

氧在 InP (111) 面上吸附的 CLS、AES 和 XPS 研究

戴道宜 朱福荣

(复旦大学现代物理研究所)

1984年6月13日收到

用 CLS、AES 和 XPS 研究了氧在 IBA 法制备的 InP (111) 面上的吸附及早期氧化。低暴氧量时氧已被表面 In 原子吸附, 到 10^7 LO₂ 时可观测到铟的氧化物, 而磷的氧化物则在 10^8 LO₂ 的高暴氧量下出现。初步探讨了吸附和氧化机理。

一、引言

InP 是制造微波、高速和光电器件的重要半导体材料, 由于其表面氧化磷比 GaAs 表面氧化砷性能更稳定^[1], 在 MOS 器件及高速大规模集成电路中有引人注目的应用前景。因此探索 InP 清洁表面氧吸附及早期氧化的机理对制备优质厚氧化膜具有重要的实际意义。研究表明氧的吸附位置及吸附形式均与表面结构和组分密切相关。Pianetta^[2] 等对 InP (110) 解理面的研究表明在 $5 \times 10^7 - 5 \times 10^9$ LO₂ ($1L = 10^{-6}$ torr·s) 暴氧量下仅看到 P2p 峰有 4.4 eV 的化学位移而 In 4d 峰略有展宽, 得出氧仅吸附在表面磷原子上的结论, Spicer^[3] 等在 4×10^{10} LO₂ 下观察到 In 4d 峰有 0.3 eV 的化学位移, 表明有铟的氧化物出现, Montgomery^[4] 等在 10^6 LO₂ 下在价带谱中看到与氧化物有关的谱峰, Ncdoluda^[5] 提出在低、高暴氧量下存在不同的氧化机理。但尚未见到 InP (111) 极性表面氧吸附的研究报道。Rankc^[6] 等对 GaAs 极性表面氧吸附的研究得到了一些与解理面不同的结果。作者对 InP (111) 极性表面的氧吸附用 CLS、AES 和 XPS 做了实验研究, 暴氧量在 $10 - 10^{13}$ LO₂ 宽广范围内变化, 也观察到与 InP (110) 解理面不同的结果, 即氧首先吸附在表面 In 原子上而后才吸附在 P 原子上。

二、实验结果及讨论

实验在 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行。原始样品为载流子浓度为 6.4×10^{17} cm⁻³ 的 N 型 InP (111) 晶向的抛光片。经 Ar⁺ 刻蚀清洗后, 再在 350℃ 左右退火一小时, 用 LEED 观察到清楚的正六角形衍射斑点, 未见分数束斑点, 表明经 IBA (离子轰击退火) 后已获得无再构的 InP (111) 表面。用泄漏阀导入 99.99% 的高纯氧气, 使暴氧量由低到高在 $10 - 10^{13}$ LO₂ 范围内变化。为减小激活氧的影响, 暴氧期间关掉电离规, 暴氧后用 CLS、AES 和 XPS 作实验测量。CLS 测量用 AES 装置, 入射电子束能量和束流分别取

300 eV 和 1—2 μA 、调制电压 1.5V, 固定减速比取 10 以提高分辨率、录谱时间取 10 分, 扫描范围 50 eV, 为提高灵敏度实验中记录二次微商谱 $-d^2N/dE^2$, 弹性峰半宽不大于 0.9 eV, 损失峰强度均以弹性峰强度来归一化, 其标度为弹性峰的 10^{-3} . AES 测量时一次束能和束流分别为 3 Kev 和 $-5 \mu\text{A}$, 调制电压 3V, 固定减速比 2, 录谱时间 2 分, 扫描范围 50—550 eV, 用一次微商谱记录 O KLL、In MNN 及 P LVV 特征峰. XPS 测量用 Mg K α 源, 记录 In 3d、In 4d 及 P 2p 峰.

IBA 法制备的 InP (111) 表面在不同暴氧量下的特征能量损失谱 CLS 为图 1 所示, 相应的 AES 和 XPS 图谱分别如图 2 和图 3 所示.

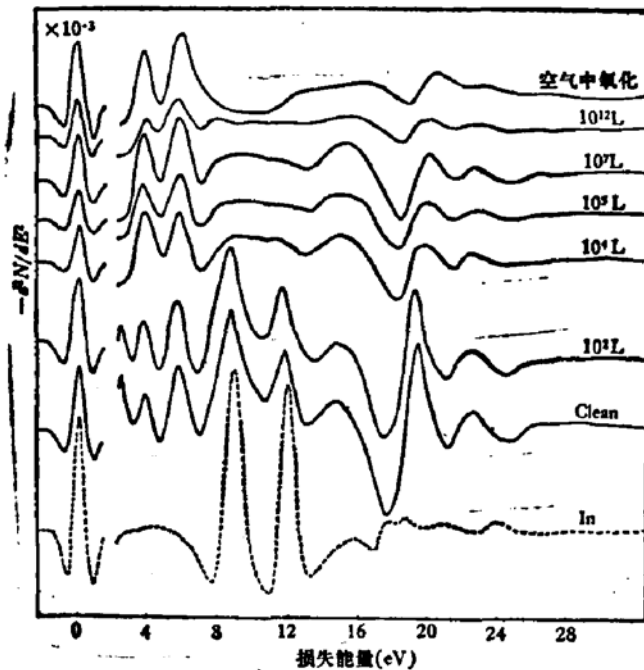


图 1

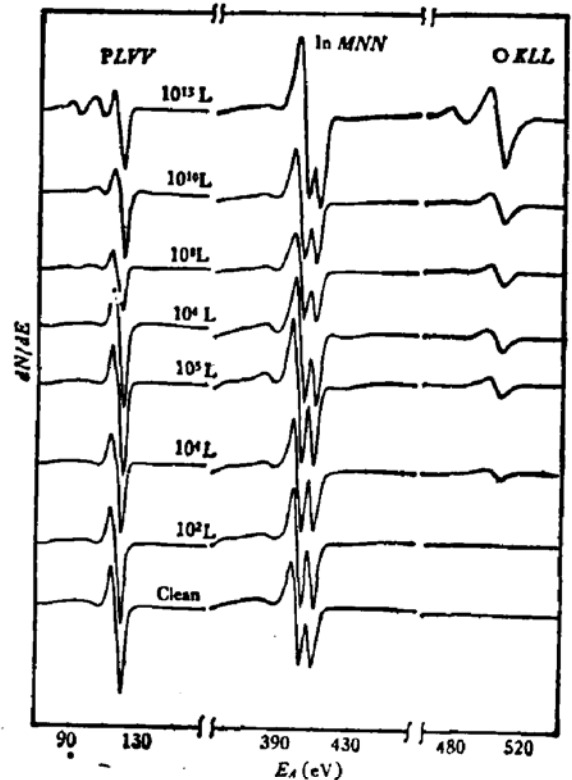


图 2

1. CLS

与图 1 中虚线所示的金属 In 的表面等离子体损失峰 (SP) In 和体等离子体损失峰 (BP) In 相比, InP (111) 清洁表面亦存在两个较强的 (SP) In 和 (BP) In 特征峰, 与 Tu^[7]、侯^[8]及 Massics^[9] 等的 CLS 相似, 表 1 中列出了本文及他们的结果相比, 可见本实验中用 IBA 法制备的 InP (111) 表面富 In 并出现 In 岛.

(SP)In、(BP)In 及与 In 4d 有关的损失峰强度 I_s 、 I_B 及 I_C 随暴氧量的变化如图 4 所示, 它们具有相似的变化趋势. 首先 I_s 从 10^3 LO_2 低暴氧量即开始明显下降, 表明氧已吸附在 In 岛上的 In 原子上, 随着暴氧量增加, I_s 迅速下降, 表明吸附加剧, 到 10^5 LO_2 以后下降趋于平缓. 而 I_B 的下降速率则明显低于 I_s , 也说明 In 岛表面 In 原子吸附氧. 至于 I_C , 表示 In 4d 芯能级激发到近导带底的空表面态的特征能量损失峰强度, 除随暴氧量增加单调下降后趋于平缓外, 值得注意的是它的损失能量亦有变化, 清洁表面时损失能量近

19.4 eV、半宽近 0.9 eV, 直到 $10^3 LO_2$ 均无明显变化, 而在 $10^4 LO_2$ 时 19.4 eV 原损失峰消失而出现 19.9 eV 的新损失峰, 半宽亦增至近 1.3 eV, 随后在更高的暴露量下 19.9 eV 的损失峰亦消失而出现更高损失能量 20.2 eV 的新损失峰, 半宽增至近 1.8 eV, 已与空气中 InP 自体氧化层相应的损失峰 20.4 eV、半宽 1.9 eV 相近. 上面的结果与 Ludke^[10] 等在 GaAs 表面氧吸附实验中对与 Ga 3d 有关损失峰的测量有某些相似之处.

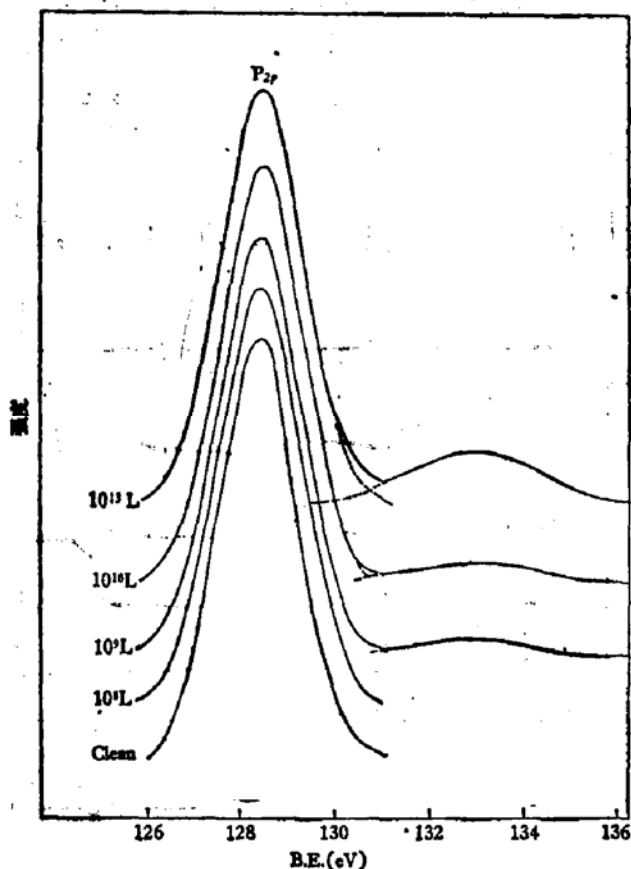


图 3

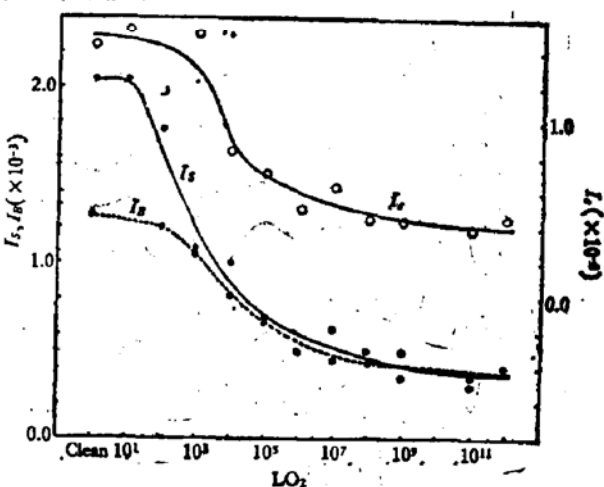


图 4

虽然未见到 InP (111) 面氧吸附的 CLS 研究, 但上述实验也揭示了表面 In 原子的键特性以及空表面态与导带态的态密度、相对能量位置方面的重要信息. 只是由于 InP(111) 表面情况复杂, 要做定量分析尚有一定困难.

表 1

作者	表面	损失峰能量 (eV)									
本文	金属 In				8.9	12.0					
本文	IBA 法 InP (111)	2.5	3.8	5.9	8.9	11.8	14.9		19.4	22.6	
Massies ^[9] 等	InP(100) 4×2 In	2.6	3.7	5.5	8.5	11.5	15	17.8	18.6	19.7	22.0

2. AES

如图 2 所示, 直到 $10^3 LO_2$ 以上方可测到较小的氧峰, 而 In MNN 和 PLVV 俄歇特征峰均未见明显变化. 当暴露量增高到 $10^5 LO_2$ 时, In MNN 的高能峰低于低能峰, 即带有 In_2O_3 的特征, 此与作者对 In_2O_3 、In 的测量以及有关文献^[11,12] 的结果是一致的, 这种 In_2O_3 峰的特征随暴露量进一步增加而变得更为显著. 结合 CLS 测量中 I_s 、 I_B 和 I_C 均趋于平缓, I_C 损失峰能量增加且半宽增加, 作者估计此过程相应于 In 岛上 In 逐步由深度吸附过渡到铟的氧化物, 氧化程度也随之增加直到近于形成 In_2O_3 .

至于 $PLVV$ 峰, 在 $10^4 LO_2$ 前, 其峰形基本不变, 从 $10^4 LO_2$ 起负半峰与正半峰高度比开始明显下降, 据此似可认为在氧主要吸附于 In 岛上 In 原子上的同时, 已开始吸附在 In 岛外表面 P 原子上, 其吸附程度随暴氧量增加而增加, 到高达 $10^8 LO_2$ 时在 $PLVV$ 主峰的低能端出现氧化磷的两个特征峰, 与 Oliver^[12] 的结果相近, 此后氧化峰相对强度随暴氧量增加较快增加。

不管是 O/In 还是 O/P 峰峰高之比均随暴氧量单调上升, 直到 $10^{13} LO_2$ 的高暴氧量亦未看到饱和, 说明 In 和 P 的氧化物在氧单层覆盖前即已形成, 与解理面有关结果相似^[3]。

至于电子束感生脱附问题, 实验中通过连续记录两张 CLS 和 AES 图谱, 经比较未发现明显差异, 作者估计电子束感生脱附的影响并不严重。

3. XPS

清洁 InP(111) 表面用 XPS 测得的 In/P 原子比近于 2, 表明表面富 In, 与 CLS 结果相一致。观察 In $3d$ 和 P $2p$ 峰形随暴氧量的变化可见, In $3d$ 峰半宽随暴氧量增加略有展宽, 清洁表面时半宽为 1.85 eV, $10^6 LO_2$ 时上升到 1.88 eV, 在 $10^{10} LO_2$ 时继又上升到 1.94 eV, 直到 $10^{13} LO_2$ 近于不变。 $10^{13} LO_2$ 下, 当光电子发射角下降到近 40° 时, In $3d$ 峰结合能相对于清洁表面增加 0.25 eV, 半宽增至 2.04 eV, 表明表面有氧化铟, 此与 Willimsen^[11] 提出 In_2O_3 的 In $3d$ 的结合能比溅射 InP 高 0.3 eV 以及 Spicer^[3] 等观察到 In $4d$ 有 0.3 eV 的化学位移有相似之处。至于 P $2p$ 峰在 $10^9 LO_2$ 前几乎不变, $10^9 LO_2$ 时可见高结合能约 4.4 eV 处氧化磷的特征峰, 此后氧化峰相对强度上升较快, $10^{10} LO_2$ 和 $10^{13} LO_2$ 时氧化峰相对含量分别为 6% 和 20%。

4. 吸附和氧化机理的初步探讨

综上所述, 应用 CLS、AES 和 XPS 均观察到在 IBA 法制备的 InP(111) 表面上 In 的氧化物出现在 P 的氧化物之前, 与 Spicer 等在解理面上得到的结果恰恰相反, 下面对本实验结果作一些尝试性的解释。

首先 IBA 法获得的 InP(111) 表面并非理想的 InP(111) In 面, 而是富 In、存在着铟岛并有不少台阶。CLS 和 XPS 测量均证实表面富 In。与 Welkie^[13] 等在 IBA 法制备的 GaAs(110) 面上观察到 $1 \mu m$ 的 Ga 岛相似, 侯^[9] 的测量表明 IBA 法制备的 InP(111) 表面存在 $1-2.5 \mu m$ 的 In 岛, Welkie 等还用 LEED 测量估计 GaAs(110) 表面存在 9—33% 的台阶密度。因此我们研究的 InP(111) 表面情况相当复杂, 难于提出一个肯定的模型。

由于 In 岛上的 In 原子的化学活泼性高于有序表面上 In-P 成键时的 In 原子, 因此氧首先吸附在 In 岛上的 In 原子上, 此已为 CLS 测量中 I_s 在低暴氧量下即随暴氧量增加而迅速下降的实验所证实。随着暴氧量增加, 逐步观测到有 In 的氧化物出现, 此已为 CLS 测量中 I_c 损失峰能量和半宽增加以及 AES 的 In MNN 峰具有铟的氧化物的特征所证实。 $10^4 LO_2$ 后由 AES 测量 $PLVV$ 峰形的变化, 作者设想此时 In 岛上氧吸附逐步向氧化态过渡的同时, 氧也开始吸附于 In 岛外的表面上, 首先吸附在 In-P 键较弱的表面台阶处, 而后吸附在有序表面的 P 原子上。Mark^[14] 等提出氧吸附在表面 P 原子上会放出足够的能量促使 In-P 键断裂, 从而可能同时形成 P 和 In 的氧化物。这样就解释了较高暴氧量下

AES 和 XPS 均看到有磷的氧化物出现的实验结果,也解释了高暴露量下 AES 中 In MNN 峰氧化钼特征更为明显以及 XPS 测量中 In 3d 半宽增加这种因出现 P 的氧化物而诱发形成 In 的氧化物的实验结果。

至于氧究竟以原子还是以分子形式吸附,目前尚难作出判断。

三、结 论

1. 由于 InP (111) 表面存在 In 岛,氧首先吸附在 In 岛表面的 In 原子上,且 In 的氧化物亦在 P 的氧化物形成以前出现。

2. 初步解释了 InP (111) 表面氧吸附及氧化机理。

感谢希德教授的指导。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spicer, S. Eglash, I. Lindau, C. Y. Su and P. R. Skeath, *Thin Solid Films*, **89**, 447 (1982).
- [2] P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1166 (1976).
- [3] P. W. Chye, C. Y. Su, C. M. Garner, P. Pianetta and W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, **88**, 439 (1979).
- [4] V. Montgomery, A. McKinley and R. H. Williams, *Surf. Sci.*, **89**, 635 (1979).
- [5] A. Nedoluha, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 429 (1982).
- [6] W. Ranke and K. Jacobi, *Progress in surface science*, **10**, 1 (1981).
- [7] C. W. Tu and A. R. Schlier, *Appl. Surf. Sci.*, **11/12**, 355 (1982).
- [8] 侯晓运,俞鸣人,王迅,《半导体学报》, **5**, 171 (1984).
- [9] J. Massies, p. Devoldere and N. T. Linh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1353 (1978).
- [10] R. Ludeke, *Solid state Commu.*, **21**, 815 (1977).
- [11] C. W. Wilmsen and R. W. Kee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 953 (1977), **15**, 1513 (1978).
- [12] J. Oliver, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5406 (1980).
- [13] P. G. Welkie and M. G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 784 (1979).
- [14] P. Mark, E. So and M. Bonn, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 865 (1977).

A Study of Oxygen Adsorption of InP (111) by Using CLS, AES and XPS

Dai Daoxuan and Zhu Furong

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

CLS, AES and XPS measurements have been used to study oxygen adsorption onto the ion bombarded and annealed InP(111) surface and the initial stages of oxidation. At low oxygen exposure, it has been observed that oxygen is adsorbed on sites above the In island, oxide of In can be observed at exposure of 10^5 LO₂, but oxide of P begins to appear at high exposure of 10^8 LO₂. The mechanism of adsorption and oxidation has been discussed briefly.