

# Pt/InP 界面反应形成磷化铂的证据

戴道宣 唐厚舜 姜国宝

(复旦大学现代物理研究所)

1984年8月28日收到

用 XPS 测量了 Pt/InP 肖特基接触界面的芯态谱和价带谱,结合 AES 测量,提出了在界面形成磷化铂的实验证据。同时也测到 Pt 4f 两自旋分裂峰强度比随光电子发射角的反常变化。

## 一、引 言

近几年来, InP 肖特基接触界面特性的研究相当活跃,取得不少新结果,反向性能好的 Au/InP 肖特基接触研制成功<sup>[1]</sup>更为这方面的研究增添了活力。Lee<sup>[2]</sup>等在 Al/InP 界面观测到 In/P 原子比小于 1, Hökelek<sup>[3]</sup>等在 Au/InP 和 Ag/InP 界面均观察到 In/P 原子比大于 1, 并认为界面形成了磷化物。目前对过渡金属/InP 界面的研究尚少, Spicer<sup>[4]</sup>等在与 Pd/Si (111) 界面作对比后,首次得出过渡金属 Pd/InP (110) 界面反应形成磷化铂的结论。但至今尚未见过渡金属 Pt/InP 肖特基接触界面反应的研究报道。本文用 XPS 和 AES 对 Pt/InP 界面做了实验研究。用 XPS 同时测量了 Pt/InP 界面的芯态谱峰随光电子发射角  $\theta$  的变化及相应的价带谱,结合界面测得的  $PL_{2,3}VV$  俄歇峰形以及 Pt 4f 两自旋分裂峰强度比  $R(Pt)$  随  $\theta$  的反常变化,提出了在 Pt/InP 界面因界面化学反应形成磷化铂的实验证据。

## 二、实验结果及讨论

**样品制备** 载流子浓度为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  的 N 型 InP (100) 抛光片经腐蚀液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$ ) 处理并清洗后,在真空中用直流溅射工艺在 InP 晶片上淀积近  $50 \text{ \AA}$  Pt 膜备测。

**实验方法** 为了获得较多界面化学键及电荷再分布的信息,用 XPS 测量了芯态谱和价带谱,还用 AES 测量了  $PL_{2,3}VV$  俄歇峰。XPS 测量装置参看有关文献[5]。XPS 和 AES 测量均在 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行。XPS 测量时选用 Mg K $\alpha$  激发源,通常取 50eV。为获得 Pt/InP 界面,用能量为 1 keV、束流密度约  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的  $\text{Ar}^+$  对样品进行溅射刻蚀,直到 In 3d 峰和 Pt 4f 峰强度可以比拟时为止,此时的表面即看作为 Pt/InP 肖特基接触的界面,随即进行电子能谱测量。用 XPS 测得 Pt/InP 界面的芯态谱峰 Pt 4f、P2p 和 In 3d 随光电发射角  $\theta$  的变化分别如图 1(a)、(b)、(c) 所示,测得的谱带谱和用 AES 测得的  $PL_{2,3}VV$  俄歇峰形则分别如图 2 和图 3 所示。下面以 XPS 测量为主结合 AES 测量拟从

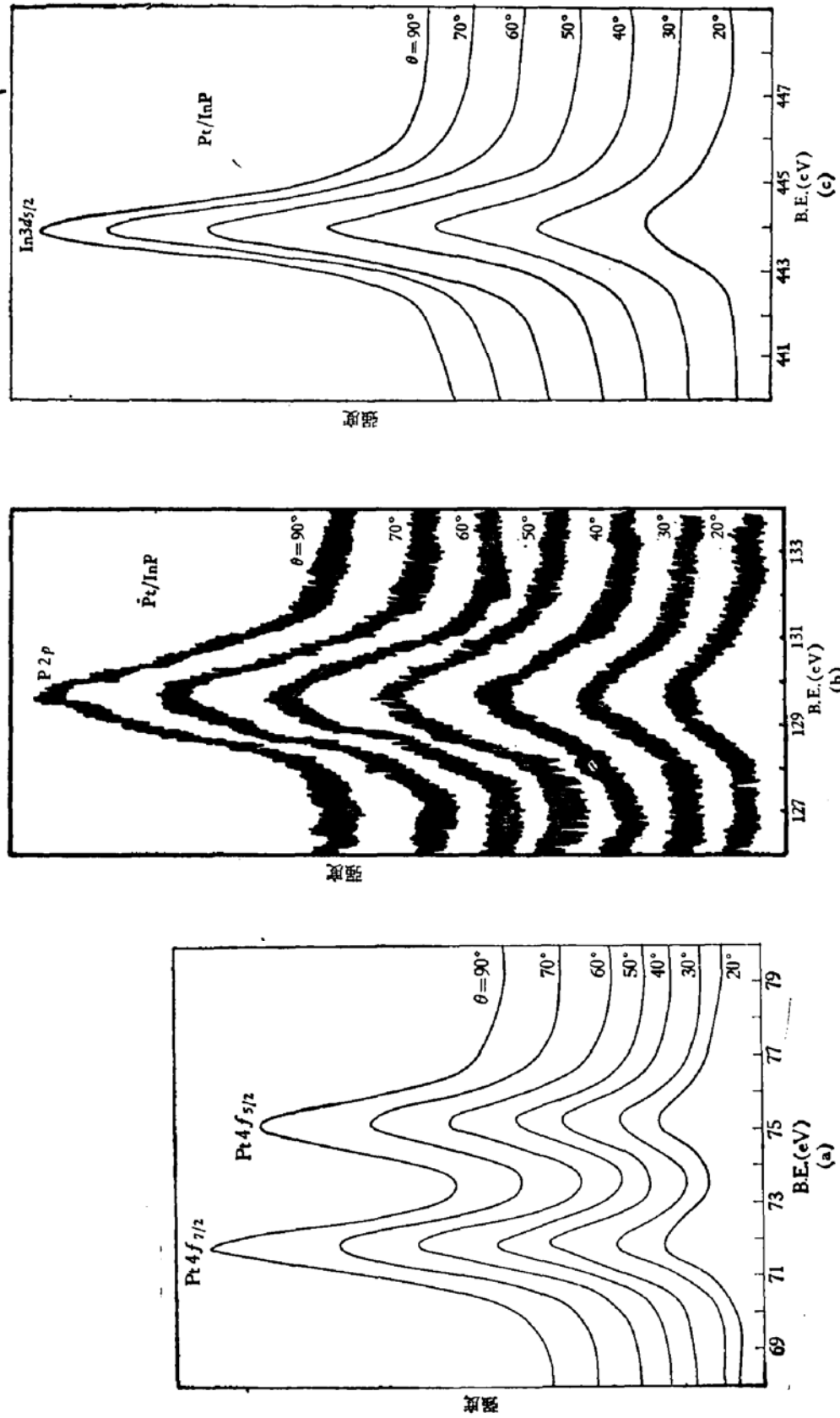


图 1 a b c

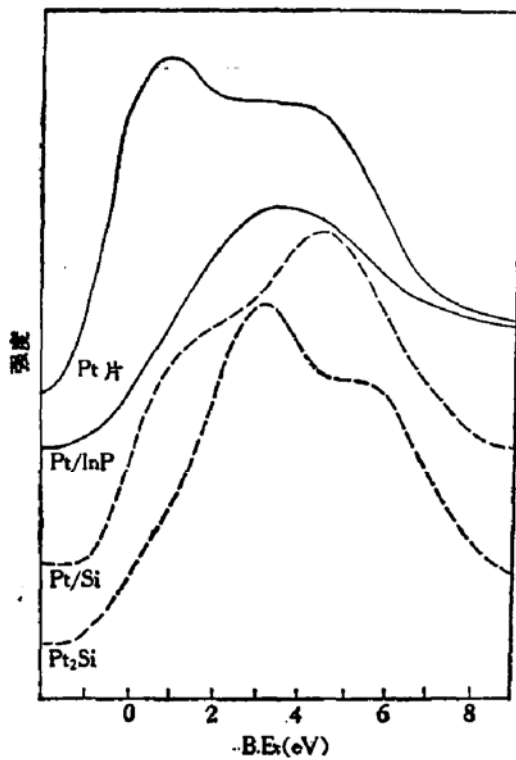


图 2

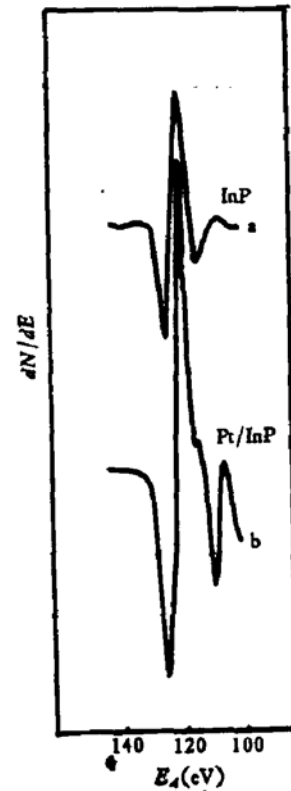


图 3

芯态谱峰的化学位移、价带谱、俄歇峰形以及 Pt 4f 自旋分裂峰强度比随光电子发射角  $\theta$  反常变化这四个方面来考察 Pt/InP 界面反应。

### 1. 芯态谱峰的化学位移

金属 Pt 片 Pt 4f<sub>7/2</sub> 峰的结合能为 71.3 eV, 而在 Pt/InP 界面测得 Pt 4f<sub>7/2</sub> 峰的结合能为 71.9 eV, 即相对于金属 Pt 其化学位移增加 0.6 eV。Ar<sup>+</sup> 刻蚀后 InP 清洁表面 P 2p 峰的结合能为 128.8 eV, 界面测得的 P 2p 峰的结合能为 129.7 eV, 相对于前者其结合能增加 0.9 eV。把上述实验结果与作者在 Pt/Si 界面以及对硅化物 Pt<sub>2</sub>Si 的测量结果<sup>[6]</sup> 作比较, 形成 Pt<sub>2</sub>Si 时 Pt 4f<sub>7/2</sub> 和 Si 2s 峰的结合能分别与金属 Pt 和衬底硅高 1.1 和 1.2 eV, 可见 Pt/InP 界面与 Pt/Si 界面有类似之处, 即均发生界面化学反应。Pt/InP 界面的 Pt 4f<sub>7/2</sub> 和 P 2p 分别存在 0.6 和 0.9 eV 的化学位移, 表明 Pt 和 P 的化学状态(分别相对金属 Pt 和溅射清洁 InP 的 P) 都发生了明显的变化, 原因在于 Pt/InP 界面发生化学反应形成 Pt 和 P 的化合物磷化铂。作者设想当 Pt 原子淀积到经化学处理后的 InP 表面时, 即使在室温下, Pt 原子也可穿透表面薄氧化膜进入 InP 衬底, 由于 Pt/InP 界面存在 Pt 的 d 和 P 的 p 轨道之间的相互作用, 即发生 d-p 杂化, 使电荷由 Pt 向 P 转移, 这种较强的互作用致使 InP 衬底原以共价键形式存在的 In-P 共价键断裂而形成具有金属键特性的新的 Pt-P 键, 也就是说 Pt 和 P 经过界面化学反应形成新的化合物磷化铂。上述设想已为下面的讨论证实。

根据图 1 的结果, 估算 Pt/InP 界面的 In/P 原子比大于 1, 且随  $\theta$  下降由 1.6 缓变到 1.8, 而 Pt 的原子百分浓度变化较小, 可见在 Pt/InP 界面富 In 并存在着 In、P 和 Pt 相互“混杂”的实验现象, 显然界面富 In 正是界面 Pt 和 P 反应形成磷化铂的必然结果。

为了说明反应产物磷化铂具有金属特性,再仔细分析一下图 1 中 P 2*p* 峰的峰形。作为对比,图 4 中给出了 Pt/Si 界面及硅化物 Pt<sub>2</sub>Si 的 Si 2*s* 峰的峰形如实线所示,可见在高结合能方向相对于低结合能方向略有展宽的趋势,图中虚线表示假想的对称峰形。这种在高结合能方向略有展宽的峰形在图 1 (b) 的 P 2*p* 峰中也可同样看到,这种特征的 Donicich-Sunjic<sup>[7]</sup> 线型表示 P 2*p* 峰已具有金属芯态峰的特点,这就从另一个侧面说明 P 不再具有共价键的特性而具有反应产物磷化铂的金属特性。

此外还可看到 Pt/InP 界面处 Pt 4*f*<sub>7/2</sub> 峰的半宽展宽到 1.6 eV,比金属 Pt 峰相应的半宽 1.3 eV 宽 0.3 eV,表明在 Pt/InP 界面确有磷化铂形成,并且由于室温下界面反应不够充分尚存在部分金属 Pt。

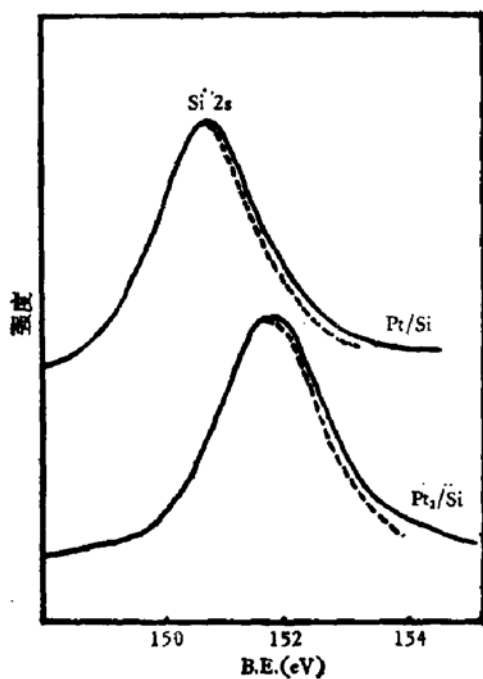


图 4

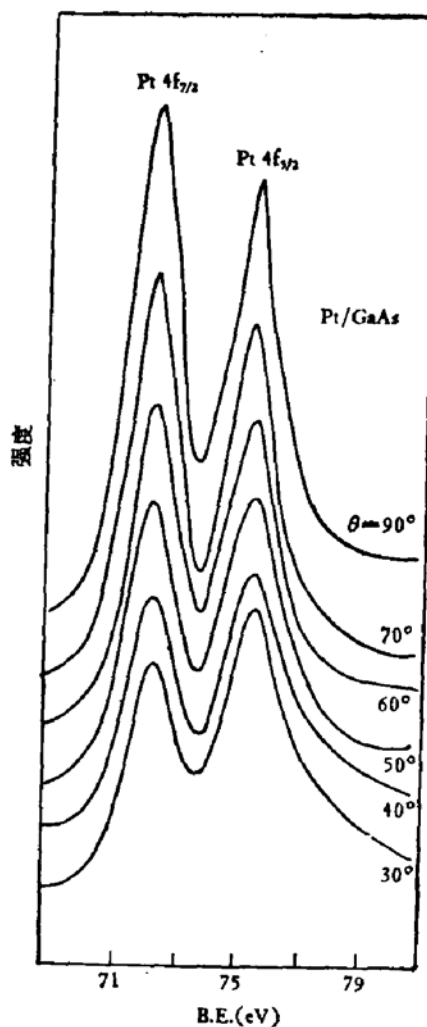


图 5

## 2. 价带谱

参看图 2, Pt/InP 和 Pt/Si 界面价带谱有相似之处。Pt/InP 界面价带谱的能量分布曲线相对于金属 Pt 发生了明显的变化,首先近费米能级(结合能为零)处金属 Pt 原较陡直的上升沿变得平缓,约在结合能为 0.3 eV 处出现一个肩峰,说明 Pt 的 *d* 带由于 *d-p* 杂化其金属性有所减弱,其次是结合能近 3.7 eV 处的主峰十分引人注目,它相对于金属 Pt 的主峰向高结合能方向移动达 2 eV,表明由于 *d-p* 杂化使电荷由金属流向衬底造成价带态密度发生明显的再分布。由于 Pt 5*d* 带具有较大的光电离截面,价带谱中的上述明显变化,正如芯态谱一样,均说明 Pt/InP 界面确已形成磷化铂。

### 3. $PL_{2,3}VV$ 俄歇峰形

如果说 XPS 的价带谱主要反映 Pt 5d 带态密度分布的变化,那么  $PL_{2,3}VV$  俄歇峰形则较多地反映 P 的价带态密度分布的变化.参看图 3,图 3(a) 和 3(b) 分别相应于 InP 衬底及 Pt/InP 界面的  $PL_{2,3}VV$  峰形,图 3(b) 中的峰形简单并具有 InP (100) 有序表面峰形的主要特征,即带有 In-P 共价键的特点,而图 3(a) 中 Pt/InP 界面的峰形相对图 3(b) 已发生明显变化,除了在近 120 eV 处出现主峰外,在低能端约 113 eV 处出现了新的谱峰.由于  $L_{2,3}VV$  俄歇跃迁既对芯态更对价带态密度分布的变化很灵敏,图 3(b) 中俄歇峰形的变化亦说明界面处的 P 已不是处在 In-P 共价键的状态,结合上述 XPS 价带谱的变化,这种 P 的化学状态的变化可作为界面形成磷化铂的又一个佐证.

### 4. Pt 4f 自旋分裂峰强度比随 $\theta$ 的反常变化

由图 1(a) 可见 Pt/InP 界面  $Pt4f_{7/2}$  和  $Pt4f_{5/2}$  两自旋分裂峰强度比  $R(Pt)$  随光电子发射角  $\theta$  反常变化的现象,即  $R(Pt)$  随  $\theta$  下降由 1.1 (b) 单调下降到 0.90, 下降率近 30%, 与 Pt/Si 界面  $R(Pt)$  值由 1.1 下降至 0.6 的反常现象相类似.

值得注意的是,上述反常现象亦在用同样工艺制备的 50 Å Pt/GaAs 界面被观察到如图 5 所示.这种存在于 Pt/Si、Pt/InP 和 Pt/GaAs 三种界面类似的  $R(Pt)$  随  $\theta$  反常变化的现象反映着界面反应存在某些共性,比如因界面反应形成金属与衬底的化合物等,其内在物理原因值得进一步探讨.

至此,我们已从 XPS 测得芯态谱的化学位移、界面组分、Pt 4f 的  $R(Pt)$  随  $\theta$  反常变化、价带谱以及 AES 测量等几个方面提出了过渡金属 Pt/InP 肖特基接触因界面反应形成磷化铂的实验证据,并对其形成机理作了初步分析,主要实验结果与 Spicer<sup>[4]</sup> 等在 Pd/InP (110) 界面观察到的结果相似,显示出过渡金属 Pt 与 Pd 和 InP 界面反应存在着不少共性,联系到 Pt/Si、Pt/InP 和 Pt/GaAs 三种界面反应之间的共性,表明过渡金属与半导体界面反应似乎存在着某些共同的规律,有待继续探索.

## 三、结 论

1. Pt/InP 界面因界面化学反应形成磷化铂.
2. 由于上述反应界面富 In 且 In、P 和 Pt 相互“混杂”.
3. Pt/Si、Pt/InP 和 Pt/GaAs 三种不同界面观察到类似的结果.

感谢希德教授阅稿及指导.

## 参 考 文 献

- [1] O. Wade, A. Majerfeld and P. N. Robson, *Solid State Electronics*, 25, 381 (1982).
- [2] W. S. Lee, D. K. Skinner and J. G. Swanson, *Thin Solid Film*, 70 L17(1980).
- [3] E. Hökelek and J. Y. Robinson, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 426(1982).

- [ 4 ] T. Kendelewicz, W. G. Petro, I. Lindau and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*-28, 3618 (1983).  
[ 5 ] 戴道宣、唐厚舜、倪宇江、余夕同, *物理学报*, **32**, 1328(1983).  
[ 6 ] 戴道宣、鲍敏杭、田曾举、姜国宝, *半导体学报*, **5**, 316(1984).  
[ 7 ] S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys.*, **C3**, 285(1970).

## Evidence of Platinum Phosphide Formation at Pt/InP Interface by Interface Reaction

Dai Daoxuan, Tang Houshun and Jiang Guobao

(*Institute of Modern Physics, Fudan University*)

### Abstract

The spectra of the core level and valence band at Pt/InP Schottky contact interface have been measured by XPS, experimental evidence of platinum phosphide formation at the interface has been suggested combining AES measurement. And the anomalous change of the intensity ratio of two Pt4f spin-splitting peaks with photoelectron emission angle has been obtained.