

## InP(110)解理面的能带弯曲

邓宗武 郭伟民<sup>1</sup> 刘焕明<sup>2</sup> 曹立礼

(清华大学化学系,北京 100084;

<sup>1</sup>香港中文大学化学系; <sup>2</sup>香港中文大学物理系)

**摘要** 用 XPS 测得了真空解理后 InP 样品 (110) 表面能带弯曲的动态过程,并对引起 InP 表面能带弯曲的可能原因进行了讨论.排除了本征表面态、真空中残留气体和 X 射线辐射等原因,认为解理过程在表面产生的缺陷和解理后表面晶格弛豫产生的缺陷可能是导致能带弯曲的原因.

**关键词:** InP, 能带弯曲, 动态过程, XPS

**学科代码:** B030102

InP 半导体在高速数字集成电路、微波模拟电路和光电器件等领域具有很大的应用前景.但是,在 InP 半导体器件和集成电路的生产过程中遇到的一个难题是,由于 InP 半导体具有较高的表面活性,故在其表面或界面总是存在很高的表面态或界面态密度,影响器件的有关工作性能<sup>[1]</sup>.

关于 InP 半导体表面态和界面态的起源,已进行了许多研究,并且提出了几个模型解释有关的现象,如本征表面态模型<sup>[2,3]</sup>、金属诱发的界面态模型<sup>[4]</sup>、缺陷模型<sup>[5]</sup>和无序模型<sup>[6]</sup>等.在这些研究中,一个重要的问题是对半导体原始表面结构的了解,如原始表面是否存在本征表面态等.为了解决 InP 半导体表面是否存在本征表面态的问题,曾经用各种方法进行过研究,如紫外光电子能谱、接触电势测量等,但是实验结果却引发了长时间的争议<sup>[7-10]</sup>.这主要是因为无法对其表面进行原位的研究.本文报导用 XPS 测量真空解理后 InP 样品 (110) 表面能带弯曲的动态过程,结果有助于澄清 InP 半导体表面是否存在本征表面态问题.

### 1 实验方法

实验中使用的 InP(100)半导体样品由美国 Crystacomm Inc. 提供.实际使用的 *n* 型 InP 样品有三种:载流子浓度分别为  $6.4 \times 10^{18}$  和  $5.6 \times 10^{15}$  的未掺杂样品,载流子浓度为  $2.4 \times 10^{17}$ 、掺杂元素 S 的样品;*p* 型 InP 样品有两种:载流子浓度分别为  $3.9 \times 10^{18}$  和  $4.3 \times 10^{16}$ 、掺杂元素 Zn 的样品.

XPS 分析是在 Kratos Analytical Corporation 的 AXIS-HS 型 XPS 谱仪上进行.该谱仪配备有 Al 靶单色器,使 Au 4*f* 的半峰宽可降至 0.60 eV 以下.XPS 采用半球型能量分析器,分析器的

1998-06-16 收到初稿,1998-08-26 收到修改稿.联系人:曹立礼.

入口前配备预减速场和两个可调狭缝,使 XPS 具有进行微区分析的能力,分析斑点面积可调至 30  $\mu\text{m}$ 、60  $\mu\text{m}$ 、120  $\mu\text{m}$ 、1 mm、1 cm.

实验过程:在一块尺寸约 5 mm  $\times$  10 mm 的 InP(100)样品表面待切割的位置刻一道浅痕,然后将样品在 1: 30HF 溶液中浸泡 4—5 min,除去样品表面的 O、C 杂质;样品从 HF 溶液中取出后,用  $\text{N}_2$  吹干表面残留的 HF 溶液,迅速放入 XPS 超高真空中;预先确定样品的分析位置,待真空度优于  $6.5 \times 10^{-7}$  Pa 时,将样品切开,并迅速将其转移到分析位置,对切割得到的 InP 断面即(110)面进行连续的 XPS 分析;XPS 分析选用 InP 中的最强峰即 In 3d 峰进行扫描,每次分析只进行一次扫描,每次分析的时间约 2 min,从样品被切割到第一次分析开始并进行到 In 3d 峰出来时,所需时间在 1.5—2 min 之间;XPS 分析连续进行,直到所测元素芯能级的结合能不再变化,再对测得的结果进行峰拟合,可以得到样品切割后有关元素的结合能随时间的变化.由于 XPS 分析的启动由计算机控制,每两次分析之间的时间间隔完全相同.

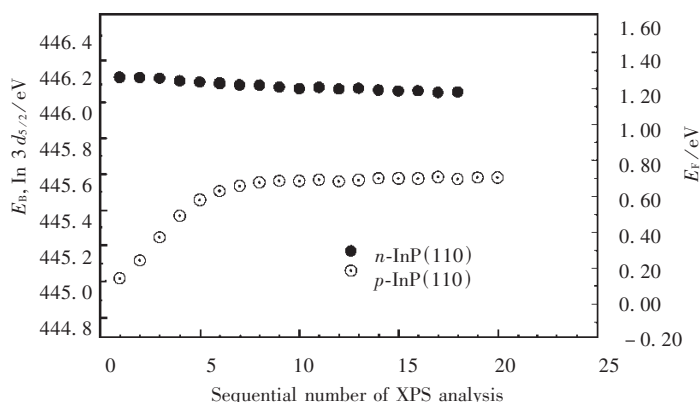


图 1 真空解理后 InP(110)表面 In 3d 能级结合能的变化

Fig. 1 Binding energy changes of In 3d in InP(110) vs time after cleaved in UHV ( $\sim 2$  min/analysis)

XPS 分析中,只进行一次扫描就足以确定其结合能位置.右边纵坐标则列出由 In 3d 能级的结合能值得到的样品表面费米能级在其禁带中的位置.从图中可以看到,在超高真空中切割后,重掺杂 n 型 InP 的 In 3d 结合能的变化很小,在 40 min 后从 446.15 eV 变到 446.05 eV,只有 0.1 eV 的变化;而重掺杂 p 型 InP 的 In 3d 能级的结合能则发生了很大的变化,从 444.95 eV 升高到 445.6 eV,结合能变化达 0.65 eV,且这些变化是在样品被切割后的 20 min 内就将近完成.图 1 的结果在大量的实验过程中都得到了很好的重复.

由于 XPS 分析的信息深度在 0.5—3.5nm 之间,因此在图 1 的结果中,得到的实际上是 InP 表面有关元素的结合能的变化.半导体样品中有关元素任何能级结合能的变化可能有两个来源,一是元素化学环境的变化,即和有关原子结合的元素种类的变化;另一个就是半导体费米能级的变化.在真空中切割的样品,由于并没有改变样品有关元素的化学状态,因此其结合能的变化应该由于表面费米能级的变化引起的.在此前提下,有关元素某一能级的结合能增加,表明该能级离费米能级的距离增加.由于样品体相的能带结构没有发生变化,且表面和体相的费米能级在同一能级位置,因此该结果表明样品表面的能带在向下弯曲,而反映到样品表面的禁带结构中,则是样品表面的费米能级和价带顶的距离增加.反之,结合能降低则表明,样品表

## 2 结果和讨论

图 1 是重掺杂的 n 型和 p 型 InP 被切割后,元素 In 的 3d 能级的结合能随时间的变化.图中每一个点代表一次 XPS 分析得到的 In 3d 能级的结合能值,每一次分析的时间约 2 min.横坐标值是样品切割后连续进行的 XPS 分析的次序号.左边纵坐标是用 XPS 测得的 InP 样品中 In 3d 能级的结合能值.选择元素 In 的特征峰作为参考能级的原因是它的峰强最高,在

面的费米能级和导带底的距离增加。这样,图 1 除了给出有关能级的结合能变化外,还很直观地描述了费米能级在禁带中的位置变化。从图中还可以看到,用 XPS 测得的重掺杂 *n* 型 InP 和重掺杂 *p* 型 InP 的费米能级之差,即两种 InP 样品中 In 3*d* 能级的结合能之差,约 1.2 eV,和 InP 半导体的禁带宽度理论值 1.35 eV 一致<sup>[11]</sup>。

从图 1 中得到的有关样品的表面费米能级在样品切割后的变化,反映出样品切割后,在样品的表面产生了表面态。这些表面态在禁带中的能级位置和密度分布,决定了有关样品表面费米能级移动的方向、大小和最终固定的位置。

分析实验的过程,这些表面态产生的原因可能是:(1) 样品切割后,由于垂直表面方向晶体周期性的消失,在表面产生了很多悬空键,包括被电子占据的原子轨道和未被占据的空轨道,由这些悬空键产生的状态的能级正好落在样品的禁带中,因此这些表面态的存在是半导体表面的固有特征,称为本征表面态;(2) 样品切割后,表面吸附真空中的残留气体;(3) XPS 分析使用的 X 射线辐射诱发;(4) 切割过程在表面产生的缺陷等。

实验得到的重掺杂 *n* 型 InP 和 *p* 型 InP 样品的 In 3*d* 能级的结合能之差(或两种样品的费米能级之差),和 InP 半导体的禁带宽度理论值一致,表明在真空中切割得到的 InP 半导体表面不存在本征表面态。因为在真空中切割后,如果在 InP 样品表面由于晶体结构周期性的消失而产生本征表面态,那么在那些表面态能级和半导体的价带或导带能级之间会发生电子的跃迁,改变半导体的价带和导带中的载流子浓度分布,从而使半导体表面的费米能级发生变化。由于电子跃迁所需要的时间很短,约 1—10<sup>2</sup> fs 数量级,因此由本征表面态导致的费米能级变化应该是瞬间完成的,此时用 XPS 测得的有关元素的结合能,应该是相对于切割后样品表面费米能级固定位置的结合能,而看不到表面费米能级变化的动态过程。

研究结果表明,即使在 InP 半导体的表面吸附或沉积不到 0.1 单原子层的外来原子,也会在表面产生大量缺陷,使表面的费米能级发生变化<sup>[12-14]</sup>,因此有理由怀疑超高真空中残留气体

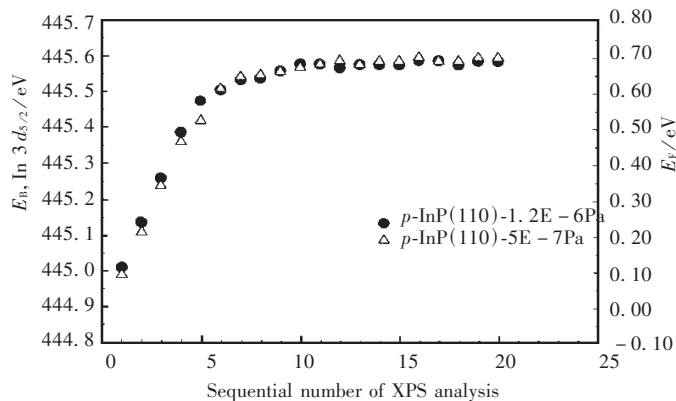


图 2 真空解理后 InP(110)表面 In 3*d* 结合能变化和真空度的关系

Fig. 2 Binding energy changes of In 3*d* in InP after cleaved in UHV under different pressure (~2 min/analysis)

对半导体表面费米能级的影响。为了验证图 1 的结果是否受真空中残留气体的影响,进一步测量了在不同真空条件下样品费米能级的变化,如图 2 所示。图 2 是真空度分别为 1.2 × 10<sup>-6</sup>Pa 和 5.0 × 10<sup>-7</sup>Pa 时,在真空中切割 *p* 型 InP 样品后,用 XPS 测得的样品 In 3*d* 能级结合能的动态变化过程。如果真空中切割的样品表面费米能级的变化是由于吸附残留气体的结果,那么当真空度相差一倍时,样品表面费米能级变化达到稳定时所需要的时间也应该有所变化。从图 2 的结果,我们可以得出结论,真空中残留气体对表面费米能级的影响可以忽略。

对于 XPS 分析中使用的 X 射线可能对半导体样品表面费米能级造成的影响,Hecht 曾报导

过<sup>[15, 16]</sup>: 只有在使用强度很大的同步辐射 X 射线源并且样品的温度很低时, 才会出现这个问题. Kwok 也曾研究使用 Al 靶软 X 射线源可能带来的影响<sup>[11]</sup>: 将照射到样品表面的 X 射线的强度降低 500—1000 倍时, 在 Si、InP 和 GaAs 样品上未观察到样品费米能级的变化. 因此, 可以认为在使用软 X 射线源的 XPS 谱仪上, X 射线辐射对表面费米能级的影响也可以忽略.

不可避免地, 切割过程会在样品表面产生很多缺陷 (可以用 TLK 模型描述). 即使切割得到的断面光滑如镜, 这些缺陷也可能大量存在, 而由其产生的表面态, 可能导致了表面能带的弯曲. 切割后另一个重要的变化是, 表面的原子将要发生弛豫. 弛豫的动力可能来源于晶体结构的应力. 因为切割后表面原子失去了垂直表面方向的成键原子, 而继续受到体相方向的三个原子的键合力, 所以表面的原子要调整自己的位置以保持受力的平衡. 弛豫的动力也可以来自表面原子的电子结构的重排. 在体相时, III-V 族化合物半导体的原子都是以  $sp^3$  杂化的方式和周围四个原子形成共价键. 切割后, 每个表面原子都要断开一个共价键以形成表面, 这样表面的原子只能和另外三个原子成键. 因此, 表面的原子可能需要调整自己的电子结构, 以使表面处于更稳定的低能状态. 例如, Harrison 的研究结果<sup>[17, 18]</sup>表明, 在 GaAs 表面, 表面的 Ga 原子将从  $sp^3$  杂化变成  $sp^2$  杂化, 以保证 Ga 的三个价电子都用来和周围的 As 原子成键; 而表面的 As 原子将由  $sp^3$  杂化变回  $s^2p^3$  的原子结构, 使用三个  $p$  轨道的电子和邻近的 Ga 原子成键. 这个结论已被 LEED 的结果证实. LEED 的实验结果<sup>[19, 20]</sup>表明, 在 GaAs 表面, 表面的 As 往表面外弛豫了  $5 \times 10^{-2}$  nm, 而表面的 Ga 原子往表面内弛豫了  $3 \times 10^{-2}$  nm. 切割后, 表面缺陷的产生和表面原子的弛豫都需要一个过程以达到稳定状态. 这个过程通过用 XPS 测得的表面费米能级的动态变化得到了反映.

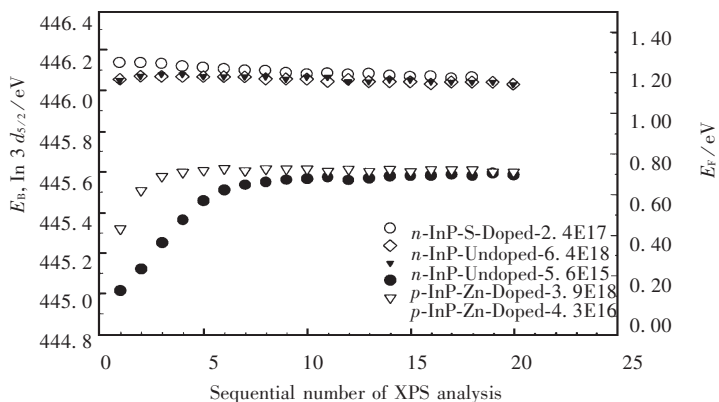


图3 真空解理不同掺杂浓度的 InP(110)表面 In 3d 结合能的变化  
Fig.3 Binding energy changes of In 3d in InP(110) after cleaved in UHV with different carrier density ( $\sim 2$  min/analysis)

再考虑不同载流子浓度对表面费米能级变化的影响. 图 3 是不同载流子浓度的  $n$  型 InP 和  $p$  型 InP 在真空中切割后, 用 XPS 测得的 (110) 表面费米能级变化的结果. 从图中可以看到, 无论是  $n$  型 InP 还是  $p$  型 InP, 不同的载流子浓度对切割后表面费米能级最后固定的位置没有影响, 这个结果的重复性很好. 对  $n$  型 InP, 掺杂和未掺杂的 InP 样品切割后 (110) 面费米能级最后固定的位置都一样. 进一步分

析发现, 切割后  $n$  型 InP 和  $p$  型 InP 表面费米能级最后固定的位置, 分别和文献报导的 InP 表面产生的缺陷能级在禁带中的位置接近. Spicer 等综合大量的实验结果后认为<sup>[5]</sup>, 在 InP 半导体表面存在两个缺陷能级, 一是位于价带顶 1.2 eV 的施主缺陷能级, 一是位于价带顶 0.85 eV 的受主缺陷能级. 因此, 可能是这两个缺陷能级在禁带中的位置及其状态分布决定了表面费米能级最后固定的位置, 从而决定了  $n$  型 InP 和  $p$  型 InP 两组样品表面费米能级变化的特点:  $n$  型 InP 只有 0.1 eV 的变化, 而  $p$  型 InP 的变化达 0.65 eV.

### 3 结 论

用 XPS 测得了真空解理后 InP 样品 (110) 表面能带弯曲的动态过程, 认为解理过程在表面产生的缺陷和解理后表面晶格弛豫产生的缺陷可能是导致表面能带弯曲的原因。

#### 参 考 文 献

- 1 Kwok Raymond W M. Ph. D. Dissertation: Fabrication of InP MISFET. Canada: Western University of Ontario, 1993
- 2 Chadi D J. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, **41**: 1062
- 3 Spicer W E, Lindau I, Miller J N, *et al.* *Phys. Scr.*, **1977**, **16**: 388
- 4 Heine V. *Phys. Rev.*, **1965**, **138**: A1689
- 5 Newman N, Spicer W E, Dendelewicz T, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.*, **1986**, **B4**(4): 931
- 6 Hasegawa H, Ohno H. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1986**, **B4**(4): 1130
- 7 Williams R H, Varma R R, McKinley A. *J. Phys. C: Solid State Physics*, **1977**, **10**: 4545
- 8 Gudat W, Eastman D E. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1976**, **13**(4): 831
- 9 van Laar J, Huijser A. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1976**, **13**(4): 769
- 10 van Laar J, Huijser A, van Rooy T L. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1977**, **14**(4): 894
- 11 Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1981
- 12 Bertness K A, Dendelewicz T, List R S, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.*, **1985**, **A4**(3): 1424
- 13 Ismail A, Brahim A Ben, Lassabatere L, *et al.* *J. Appl. Phys.*, **1986**, **59**(2): 485
- 14 List R S, Kendelewicz T, Williams M D, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.*, **1984**, **A3**(3): 1002
- 15 Hecht M H. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1990**, **B8**: 1018
- 16 Hecht M H. *Phys. Rev.*, **1990**, **B41**: 7918
- 17 Harrison W A. *Surf. Sci.*, **1976**, **55**: 1
- 18 Harrison W A. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1977**, **14**: 883
- 19 Duke C B. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1977**, **14**: 870
- 20 Mark P, Pianetta P, Lindau I, *et al.* *Surf. Sci.*, **1977**, **69**: 735

### Band Bending of Cleaved InP(110) Surface

Deng Zongwu Kwok Raymond W M<sup>1</sup> Lau Leo W M<sup>2</sup> Cao Lili

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084; <sup>1</sup>Department of Chemistry, The Chinese University of Hongkong; <sup>2</sup>Department of Physics, The Chinese University of Hongkong*)

**Abstract** The dynamic surface band bending of cleaved InP(110) sample was investigated using *in situ* XPS analysis and the causes of band bending was discussed according to the experimental results. It was concluded that there is no intrinsic surface states in InP and neither the residual gas in UHV nor the X-Ray radiation causes the band bending, the band bending should be caused by the surface defects induced during the cleavage and lattice relaxation.

**Keywords:** InP, Band bending, Dynamic process, XPS