

鋁／砷化銦之介面交換反應與分凝現象

貝 瑞 祥

數理教育學系

摘 要

經由軟X光之光電子能譜分析鋁(Al)之2p與銦(In)之4d能階，我們觀察到在室溫下之鋁吸附在半導體砷化銦(110)之表面，並且與銦原子之間發生交換反應。當我們逐漸增加鋁原子之數量達到約12埃的表面厚度，則發現除了有鋁的化合物之外，尚有鋁之金屬團(metallic cluster)形成。同時由銦4d能階之化學位移(chemical shift)發現當鋁之金屬團形成之時亦有銦之金屬團生成，此即銦原子之表面分凝現象(surface segregation)。

關鍵詞：交換反應，分凝現象，介面，光電子光譜學。



鋁／砷化銮之介面交換反應與分凝現象

壹、引言

金屬鋁與三五族半導體之潔淨表面原子發生化學反應所形成之介面吸引了許多科學家的興趣[1-11]。主要原因是，一、在微電子元件中之金屬與半導體之接面性質，與半導體間之同質或異質接面特性之了解與控制，對電子元件之應用有極大影響。二、這些介面特性所具有之可能物理現象之探討，尤其是蕭特基能障(Schottky Barrier)之形成。對於理論物理學家而言，鋁是一簡單之金屬，在理論計算上也較易處理，然而無論如何，仍需結合實驗與理論結果方能幫助我們解決蕭特基能障之可能形成原因。

雖然蕭特基能障曾在不同的研究主題中被廣泛的探討。然而其形成之基礎反應機制仍不是非常清晰。主要原因在於當實驗的觀察中，將金屬蒸鍍在潔淨之半導體表面時，兩者間並不會形成非常陡峭而明顯的接面，而且在室溫中容易形成非均勻介面(nonorder interface)。然而在理論分析上，多半把半導體與金屬介面之互混(intermixing)現象與化學反應忽略[2]。在早期的實驗研究，由鋁與三五族之介面反應結果中得知，鋁原子會經由交換反應(exchange reaction)取代接近半導體之表面的陽離子，此與經由熱力學分析之結果，鋁與三五族半導體之陰離子形成之化學鍵較單純之半導體之陰陽離子化學鍵為強的事實相吻合[1-11]。許多研究証實半導體中被取代的陽離子會逐漸凝聚在反應介面之上。可靠之証實據顯示，當被蒸鍍的鋁原子逐漸形成原子團時，其所釋放的能量足以將基底(substrate)之半導體化學鍵打斷，而觸發此交換反應。以上之假說已經由觀察微量蒸鍍(submonolayer coverage)鋁2p之能階位移(core level shift)獲得証實[2,6]。

此篇論文我們將提出完整之鋁／砷化銮介面之軟x光一光電子發射能譜(photoemission spectrum)，並分析當鋁原子蒸鍍厚度(nominal coverage)逐漸增加後之鋁2p，銮4d與砷3d之核心能階位移，以了解在蒸鍍過程當中三者之化學反應。除此之外，另一個引起我們研究的動機是希望與鋁／砷化銮之實驗結果做一比較。

貳、實驗方法

此光電子發射光譜之實驗結果係在美國威斯康辛州之阿拉丁儲存環之ERG/SEYA光束線所完成。爲了獲得較佳之表面光電子信號，我們調整來自同步輻射之光子能量使得經由激發而自半導體表面出來之電子動能接近於40電子伏特。全部實驗均在真空度低於 1×10^{-10} 托(torr)

之大氣壓力下進行，而光電子能譜之量測係使用雙穿透(double pass)圓柱鏡電子分析儀(Cylindrical Mirror Analyser)，簡稱CMA)。所使用之樣品為砷化銦之單晶，在實驗之前每一樣品均經過顯微鏡之檢查，並且在做鋁原子蒸鍍前，先測量其表面原子之光電子發射能譜以確定其是否潔淨。金屬鋁則切成一小塊放在鎢材做成之線籃(wire basket)內，逐漸加熱鋁，使得鋁的表面雜質經由釋氣(outgasing)的方式在超高真空中被幫浦抽離真空腔，如此才能保證鋁原子在基底半導體上的蒸鍍是單純的兩者間之反應。另外為了隔絕蒸鍍源與樣品半導體之間互相污染，我們在其間安置一個閘(shutter)。鋁原子之蒸鍍厚度則以石英厚膜量測儀來加以測量。蒸鍍速率約維持在一分鐘1埃的厚度。半導體與蒸鍍源之間的距離約是15公分。在蒸鍍至10埃的厚度之前，我們均控制每一次蒸鍍時間以不超過1分鐘為準，以減少對半導體表面之加熱效應。

參、結果

圖一所示為光子能量115電子伏特時，不同之蒸鍍鋁金屬厚度下於砷化銦(110)表面之鋁2p能階的光電子能譜。可以明顯的看出直到4埃厚度之前，僅有一以動能36.5電子伏特為最大值的一寬廣區域。當蒸鍍的厚度漸增加後，可以發現在約37.1電子伏特及37.5電子伏特有峰值出現；當我們比較金屬鋁之實驗結果時，了解到此高能量之峰值說明有鋁金屬團成長在砷化銦之表層。當蒸鍍厚度達到64埃時，鋁金屬團逐漸的明顯。

一旦鋁原子被蒸鍍到半導體表面的厚度逐漸增加，我們發現鋁之2p峰值有位移的現象，此是件有趣的事，因為它說明了鋁原子與基底之半導體間有化學反應發生。經由熱力學理論之結果[6]得知，鋁2p之峰值發生位移是由於在半導體表面有砷化鋁(AlAs)以及金屬鋁原子團之形成。當我們繼續蒸鍍之後發現並未再發生峰值有任何的改變，如此便說明了一穩定的化學反應生成物已經存在(亦即 AlAs)。另外由圖一，我們經由定量之分析，在鋁／砷化銦之介面的交換反應一直不斷的隨所蒸鍍之鋁原子而持續的進行著，此可以藉由分析2埃至12埃之實驗數據得知。當然，當蒸鍍的鋁原子數目愈來愈多之後，來自砷化鋁的鋁2p光電子信號便漸漸減弱，而來自鋁金屬團之2p光電子信號相對的增強。究竟鋁原子在砷化銦之表面形成的是二度空間的層狀結構，抑或是三度空間的島狀結構，是無法僅由動能分佈曲線(Energy Distribution Curve，簡稱EDC)來加以判定的，必須經由電子顯微鏡或低能量電子繞射儀(Low Energy Electron Diffraction，簡稱LEED)來做更精確分析。

為了進一步確認鋁與砷化銦之間的交換反應及表面分凝現象，我們亦分析了銦4d及砷3d能階之光電子能譜。圖二所示，即為銦4d在不同之蒸鍍鋁原子厚度下之光電子能譜。隨著蒸鍍之鋁原子數目不斷的增加，我們發現在鋁之蒸鍍厚度約為12埃時，於較高之電子動能範圍

(38~39電子伏特)有一模糊的小凸起。一旦我們增加鋁之蒸鍍厚度到64埃時，則此凸起區域變得更為明顯。經由我們分析銦4d能階的光電子能量，發現有峰值位移的情形，若扣除能帶彎曲效應(band bending)，並且比較金屬銦4d核心能階光譜之實驗結果，則可以斷定在較高電子動能之峰值係導因於砷化銦之銦原子被鋁原子所取代，使得銦原子逐漸在半導體表面凝聚成一金屬團而發射出光電子的信號。

砷3d之光電子能譜，則如圖三所示，可以發現除了因能帶彎曲所導至的峰值位移，光電子能譜並無其他的峰值產生，可以了解到在整個化學反應中，砷均是與鋁或銦形成化合物，一旦表面之鋁原子之數目增加，使得半導體之表面為較多之鋁所覆蓋，則來自於底層之砷的光電子信號會漸漸減弱，此可由12埃之砷3d光譜與乾淨半導體砷3d之光電子信號之強弱比較得知。

肆、結論

本研究之實驗結果與以前筆者探討鋁／碲化銦(110)之結果[12]在定性上有許多相同之處。此可分為三點陳述如下：一、在兩者之實驗結果中均發現在銦4d之較高光電子動能信號之區域有一新增的峰值存在，此說明了有銦之金屬團存在。二、當分析兩者之鋁2p能譜時，我們了解到在較低之光電子動能區域中有砷化鋁(AlAs)或碲化鋁(AlSb)形成。三、對於碲化銦之陰離子碲2p與砷化銦中的砷3d而言，兩者之實驗數據中均未有任何新峰值出現，此表示兩陰離子均以共價化合物之形式存在。

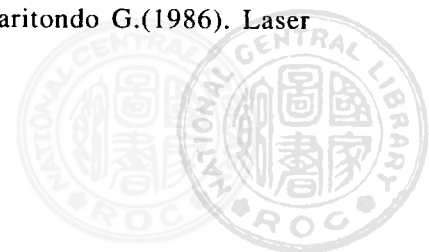
當我們比較銦3d之光電子能譜在兩種半導體介面之定性分析時，可發現在鋁/碲化銦之數據，如圖四，顯示當蒸鍍之鋁原子層達42埃時，表面已有相當的銦金屬團(metallic cluster)存在。而在圖二中的鋁/砷化銦中，蒸鍍之鋁原子層有50埃的厚度時，銦金屬團的特徵仍不是非常明顯，此原因可以藉生成熱(heat of formation)之數據而獲得。經由實驗數據[13]，砷化銦與砷化鋁之生成熱相差60千焦耳／莫耳，而碲化銦與碲化鋁之生成熱相差僅20千焦耳／莫耳。所以鋁與砷化銦之交換反應的生成物較鋁與碲化銦之生成物要來得穩定，亦即一旦鋁原子被蒸鍍到砷化銦之半導體表面，便容易形成穩定之砷化鋁化合物。此可以說明為何直到50埃之蒸鍍鋁原子厚度，卻僅有少量之銦金屬團生成，原因在於半導體之表面被較多之砷化鋁覆蓋所致。同時由鋁2p之光電子能譜比較亦可得知，形成鋁之金屬團，在鋁/砷化銦之介面比鋁/碲化銦之介面需要較長之蒸鍍時間。

有關於金屬與半導體間，因為交換反應而發生之化學鍵破壞之機制，Zunger[6]曾以熱力學之理論計算，經由分析表面最小能量(surface total energy minimization)，得知此機制可分為下列四個步驟。一、當被蒸鍍之鋁原子數目很少時，鋁原子與基底之半導體形成微弱之鍵

結；二、當厚度為0.1ML時，因表面的鋁原子在室溫時有很高之移動速率(mobility)，鋁原子開始形成金屬團(metallic cluster)；三、當鋁之金屬團形成金屬鍵結時會釋放出能量，此能量便用來破壞基底半導體之陰陽離子之化學鍵結；四、一旦半導體之共價鍵被打斷，鋁原子便又傾向於與半導體中之陰離子形成穩定之化合物，亦即交換反應便由此開始，而陽離子之分離現象也同時展開(surface segregation)，直到蒸鍍之鋁原子數目足以構成塊狀之金屬鋁為止。以上之反應機制已經被鋁／砷化鎵(Al/GaAs(110))介面所證實[2]，而在本實驗中，亦有同樣類似的結果。

參考文獻：

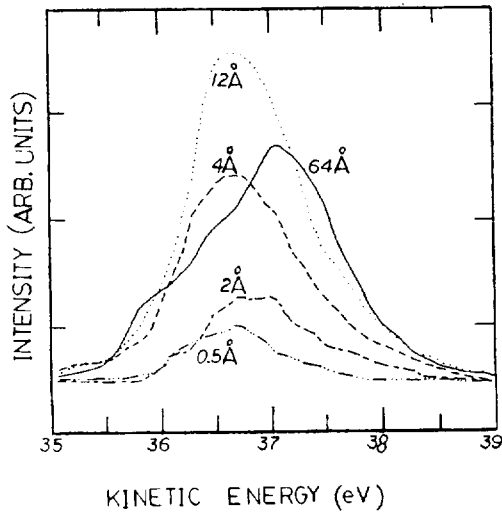
- 1.Brillson L.J., Bachrach R.Z., Bauer R. S., and Mcmenamin J.(1979).Chemically induced charge redistribution at Al-GaAs interface.Phy. Rev. Lett. 42, 397.
- 2.Daniels R.R., Katnani A.D., Zhao Te-Xou, Margaritondo G.(1982).Initial adsorption state for Al on GaAs(110) and its role in the Schottky barrier formation. Phys. Rev. Lett. 49, 895.
- 3.Kendelewicz T., Petro W.G., Babalola I.A., Silberman J.A., Lindau I., Spicer W.E.(1983). Room temperature exchange reaction at the Al-InP interface. J. Vac. Sci. Technol. B(1), 623.
- 4.Kendelewicz T., Petro W.G., Lindau I. and Spicer W.E.(1984).Interaction of Al overlayer with the InP(110) surface. Phys. Rev.B(30), 5800.
- 5.Zhao Te-Xiu, Daniels R.R., Katnani A.D., and Margaritondo G.(1983).Schottky barrier formation and the initial metal-atom bonding state:InP(110)-Al vs GaAs(110)-Al. J. Vac. Sci. Technol. B(1), 610.
- 6.Zunger A.(1981). Al on GaAs(110)interface:possibility of adatom cluster formation. Phys. Rev. B(24), 4372.
- 7.Duke C.B., Paton A., Meyer R.J., Brillson L.J., Kahn A., Carelli J.,Yeh J.L. Margaritondo G., and Katnani A.D.(1981). Atomic geometry of GaAs(110)-P(1×1)-Al. Phys. Rev. Lett. 46, 440.
- 8.Brillson L.J.(1978). Chemical reaction and charge redistribution at metal-semiconductor interface. J. Vac. Sci. Technol. 15, 1378.
- 9.Mailhot C. and Duke C.B.(1986). Many-electron model of equilibrium metal-semiconductor contacts and semiconductor heterojunctions.Phy. Rev. B(33), 1118.
- 10.Kelly M.K., Tache N., Margaritondo G., and Kahn A.(1986).Al deposition on low temperature GaAs.J. Vac. Sci. Technol. A(4),882.
- 11.Richter H.W., Brillson L.T., Kelly M. K., Daniels R.R. and Margaritondo G.(1986). Laser



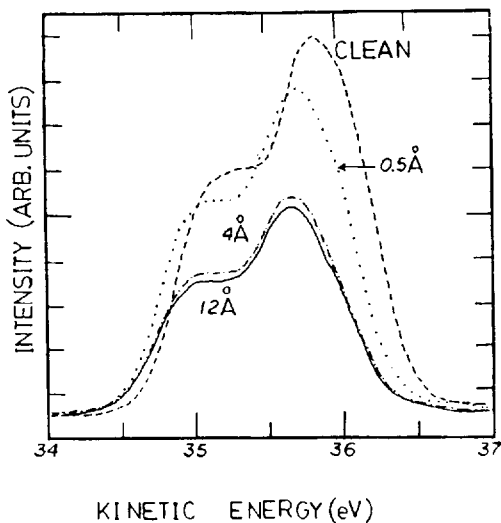
induced chemical reactions at the Al/III-V compound semiconductor interface. J. Appl. Phys. 60,1994.

12. Pei J.-H., Manzke R. and Olson C.G. (1988). Exchange reaction at the Al-InSb(110) interface. Chinese J. Physics. 26(2), 111.

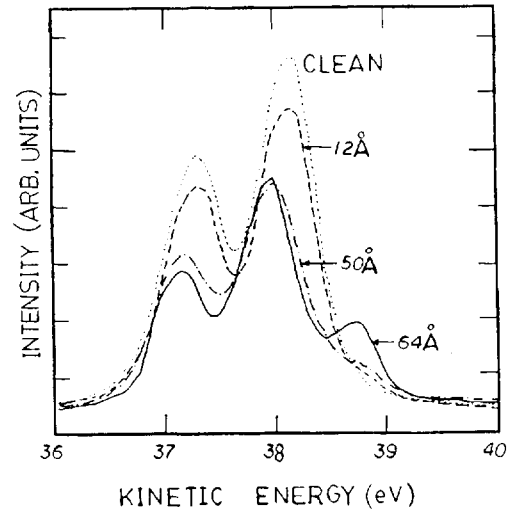
13. Pasturel A., Tmar M. and Colinet C. (1984). An electronic approach for the calculation of the heats of formation of $A_{II}B_{IV}$ compound. J. Phys. Chem. Solids, 45(11), 1151.



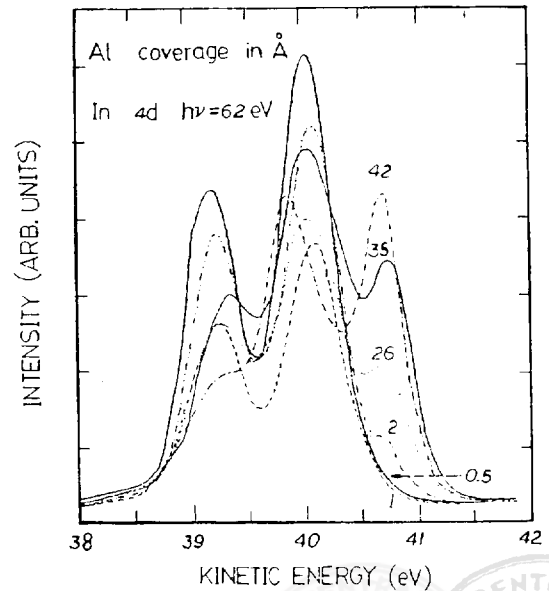
圖一、鋁原子2p能階之光電子發射能譜，並對入射強度做歸一化處理（在砷化銦表面）。



圖三、砷原子3d能階之光電子發射能譜，並對入射強度做歸一化處理（在砷化銦表面）。



圖二、銦原子4d能階之光電子發射能譜，並對入射強度做歸一化處理（在砷化銦表面）。



圖四、銦原子4d能階之光電子發射能譜，並對入射強度做歸一化處理（在砷化銦表面）[12]。

The Exchange Reaction and Surface Segregation of Al/InAs Interface

Jui-Hsiang Pei

Department of Mathematics & Science Education

Abstract

From the soft x-ray photoemission spectra of Al 2p and In 4d core levels, at the room temperature, we observe that Al is adsorbed on the semiconductor InAs(110) surface and has exchange reaction with the In atom. As we increase the thickness of nominal coverage of Al, we find that an aluminum compound exists, and also an aluminum cluster. When we analyze the In 4d spectrum, the indium metallic cluster also exists at the formation of aluminum cluster. This is the so called In surface segregation.

Keywords: exchange reaction, segregation, interface, photoemission spectroscopy.

