

GaN 表面极性的光电子衍射研究^{*}

徐彭寿[†] 邓 锐 潘海斌 徐法强 谢长坤 李拥华

(中国科学院大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

刘凤琴 易布拉欣·奎热西

(中国科学院高能物理研究所同步辐射中心, 北京 100039)

(2003 年 5 月 26 日收到, 2003 年 10 月 8 日收到修改稿)

利用 x 射线光电子衍射的极角扫描模式, 采集了 GaN(0001) 表面由 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面产生的光电子衍射实验曲线, 并运用光电子衍射的前向聚焦效应确定了 GaN(0001) 表面是 Ga 在最外层的极性面. 利用与能量有关的光电子衍射即角分辨光电发射精细结构谱技术并结合多重散射团簇模型计算对 GaN(0001) 表面的极化性质进行了研究, 进一步证实了 GaN 表面是 Ga 在最外层的极性面.

关键词: GaN, 表面极性, 光电子衍射

PACC: 6820, 7960, 7280E

1. 引 言

以 GaN 为代表的氮化物是非常重要的宽带隙半导体光电子材料, 对于它的表面研究一直为人们所重视^[1]. 目前, 最常用的 GaN 单晶薄膜是在 α - Al_2O_3 (0001) 面衬底上使用金属有机物化学汽相沉积和分子束外延方法生长而得到的. 由于 GaN 与 Al_2O_3 的晶格失配达到 16%, 所以, 在晶体生长初期必须严格地控制生长条件以得到较好的外延层. 即便如此, 外延生长的单晶薄膜仍常常含有高浓度的缺陷. 过去的研究表明, 初始外延层的极化性质对进一步的外延生长起关键作用. 如以 N 原子为最外层的(0001) 外延薄膜往往继续生长为粗糙的表面; 而最外层为 Ga 的极化(0001) 表面在理想的生长条件下形成的外延膜可以构成原子级别的平整表面. 因此, 要得到光滑平整缺陷少的 GaN 单晶表面, 必须保证在生长初期 GaN 表面呈现 Ga 在最外层的外延层. 我们将此时 GaN 表面的极性称为正极化性. 相应地, 我们将 N 在最外层的 GaN 表面外延层的极性称为负极化性. 很显然, GaN 表面的极性对于生长质量较好的 GaN 单晶薄膜或异质外延其他半导体薄膜具有重要意义.

目前已有几种方法可用来进行半导体表面极性的研究. 如对横截面进行扫描电子显微镜研究能严格地表征晶体表面极化性质. 但这是一种破坏性的测试方法, 并不能实现原位测试. 后来, 有人使用电子衍射的方法来研究异质外延的 GaN 单晶薄膜的极性, 并取得了一定的成功^[2]. 而光电子衍射是研究半导体表面结构的重要手段, 它也是研究化合物半导体表面极性的有效方法. 这方面的工作国外已有报道^[3]. 在本文中, 我们利用新建立起来的光电子衍射的实验和理论计算方法, 其中包括与角度有关的 x 射线光电子衍射(XPD) 和与能量有关的光电子衍射即角分辨光电发射精细结构谱(ARPEFS) 技术^[4], 在国内首次对 GaN(0001) 表面的极化性质进行了研究.

2. GaN(0001) 表面的 XPD 研究

2.1. 实验方法

实验是在国家同步辐射实验室新建的表面物理实验站进行的. 该站有一台 VG 公司生产的 ARUPS10 角分辨光电子能谱仪. 分析室的本底真空优于 2×10^{-8} Pa. 分析室配备了直径为 75 mm 的角

^{*} 中国科学院知识创新工程资助的课题.

[†] E-mail: psxu@ustc.edu.cn

分辨电子能量分析器,它具有极角和方位角扫描两个自由度.分析器的探测器为 256 道的微通道板.在进行 XPD 实验时,其角度分辨率为 0.8° .样品是在 Al_2O_3 衬底上外延生长的纤锌矿结构 GaN 薄膜.样品经过 Ar 枪溅射退火循环清洁处理,利用 x 射线光电子谱(XPS)检测无 C, O 污染.清洁后的 GaN (0001) 表面显示出清晰的 $P(1 \times 1)$ 低能电子衍射(LEED)图像.根据显示的 LEED 斑点,可以确定相应的晶向和晶面.我们选取 $(10\bar{1}0)$ 面和 $(11\bar{2}0)$ 面进行 XPD 的极角扫描.XPD 的基本原理和实验方法见文献 [5, 6].本实验的 XPD 谱用光子能量为 1253.6 eV 的 Mg 靶作为激发源.样品与激发光源的相对位置固定,改变分析器与样品法线方向的夹角,从 0° 开始,以 1° 的步长分别采集 Ga $2p_{3/2}$ 和 N 1s 的 XPS.完成一个晶面的扫描以后,将再次使用 LEED 确定表面取向,同时调整样品到另一个晶面,然后进行下

一次扫描.

2.2. 实验结果及讨论

在解释 XPD 光电子衍射的实验结果之前,先分析一下纤锌矿结构的 GaN 在 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面上的 Ga 原子和 N 原子周边的近邻原子情况.图 1 示出六方 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的原子排布,并标出了近邻原子的连线方向的角度.对于六方 GaN,根据 Ga 和 N 所处的不同位置,又可将晶面分为两种.当最外层为 Ga 原子时,我们定义 $\text{N} \rightarrow \text{Ga}$ 键的方向为 $[0001]$ 方向.反之,最外层为 N 原子时,则为 $[000\bar{1}]$ 方向.由于在 (0001) 和 $(000\bar{1})$ 两个晶面上 N 和 Ga 所处的晶格位置互换,因此如将光电子衍射的角度分布与两个晶面所预期的情形加以对照,就可以确定实际样品的晶面.

从 (0001) 表面法线方向观察,在 $(10\bar{1}0)$ 晶面内,

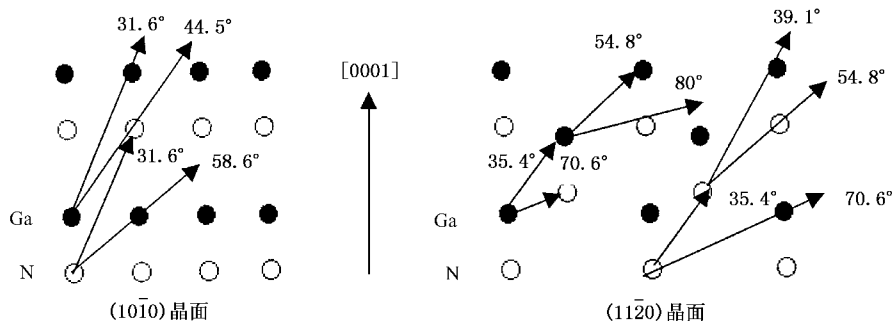


图 1 六方 GaN 在 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的原子排布(图中标出了近邻原子连线方向的角度)

N 原子近邻的两个原子连线方向分别为 0° , 31.6° 和 58.6° , 而 Ga 则为 0° , 31.6° 和 44.5° . 在 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的情况稍微复杂一些,此时的 Ga, N 各有两种不等效格位,所以产生四个近邻晶向.对于 N, 这些角度分别为 0° , 35.4° , 39° , 54.8° 和 70.6° . 对于 Ga, 这些角度则为 0° , 35.4° , 54.8° , 70.6° 和 80° . 由于前向聚焦效应^[5], 在这些晶向上应该出现光电子衍射的加强峰. 而由于晶格对称性, 两种不同原子的衍射峰实际上只有一个角度不同. 对 $(10\bar{1}0)$ 晶面, 是 58.6° 和 44.5° 互换, 而对 $(11\bar{2}0)$ 晶面则是 39° 和 80° 互换. 因此只要判断 N, Ga 的光电子衍射曲线在这几个特殊角度是否出现衍射加强, 就可以确定 GaN 表面的真实晶面并判定其极性.

图 2 和图 3 分别表示 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的 N 1s 和 Ga $2p_{3/2}$ 芯能级的 XPD 极角扫描曲线. 由图 2 可以看出, 在 $(10\bar{1}0)$ 晶面上 N 1s 和 Ga $2p_{3/2}$ 的光电子

衍射峰的位置均与图 1 中分析的从 (0001) 面观察的 $(10\bar{1}0)$ 晶面内 N 和 Ga 近邻原子连线方向的角度一致. 在 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的光电子衍射图中, N 1s 的四个衍射峰均出现在近邻原子连线方向的角度处, 而 Ga $2p$ 则没有观测到 80° 处的衍射峰, 其原因在于极角 80° 处的光电子产额已经很小. 这样, 我们就成功地解释了 GaN 晶体在角度扫描模式下的光电子衍射峰的主要特征. 并且根据 XPD 的前向聚焦效应, 可以确定该 GaN 样品表面确为 Ga 在最外层的 (0001) 极性面.

在上述讨论中, 我们主要考虑了光电子衍射峰的位置. 如果我们对照图 2 中同一晶面内 Ga 原子和 N 原子位置相同的衍射峰强度, 例如在 $(10\bar{1}0)$ 晶面内的 0° 和 31.6° 衍射峰以及在 $(11\bar{2}0)$ 晶面内的 0° 和 54.8° 的衍射峰的强度, 我们发现 N 的衍射峰比 Ga 的衍射峰要强得多. 这可以归因于 Ga 在最外层时

对 N 发射的光电子的前向散射效应,且根据理论计算的结果, Ga 的前向散射因子是 N 的 2 倍^[7].当最外层是 Ga 原子时,它对光电子的散射能力相当强,

所以 N 的衍射峰也就较强.这样,我们通过比较 Ga 和 N 的同一极角衍射峰的强度进一步证实了 GaN (0001)表面具有 Ga 在最外层的极性.

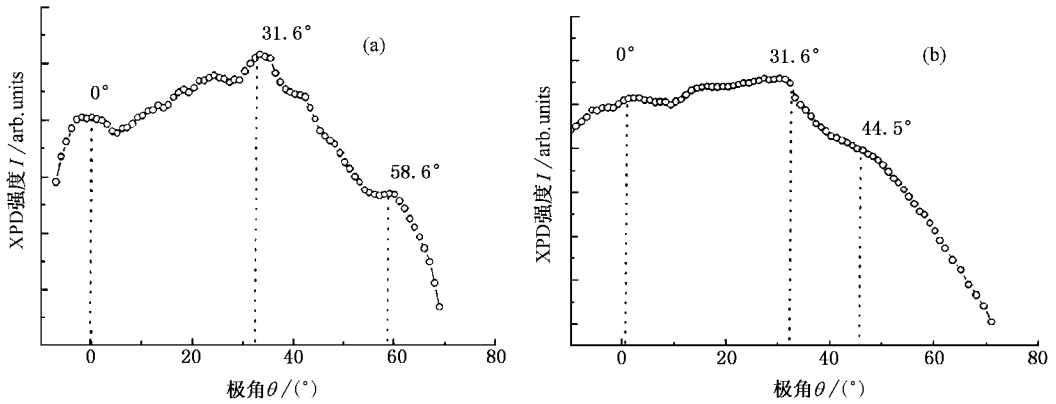


图 2 GaN(0001)表面(10-10)晶面方向 N 1s(a)和 Ga 2p_{3/2}(b)芯能级的 XPD 极角扫描曲线

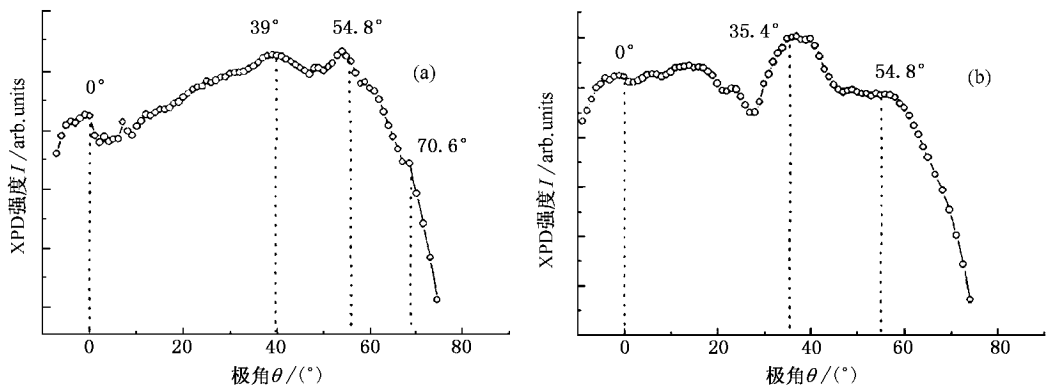


图 3 GaN(0001)表面(11-20)晶面方向 N 1s(a)和 Ga 2p_{3/2}(b)芯能级的 XPD 极角扫描曲线

3. GaN(0001)表面的 ARPEFS 研究

3.1. 实验方法

以上我们利用与角度有关的光电子衍射的方法研究了 GaN(0001)表面的极性.本节中,我们将介绍如何利用与能量有关的光电子衍射的方法研究 GaN(0001)表面的极性.

实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射中心(BSRF)的 4B9B 光束线和光电子能谱站的 VSW 能谱仪上进行的.电子能量分析器是一个直径为 150 mm 的半球形电子能量分析器,接收角为 8°.能量分析器的探测器为 16 通道的微通道板. GaN 样品经过常规的丙酮超声波清洗,干燥后直接传入样品

分析室.真空室的本底真空度优于 3×10^{-8} Pa.利用 Ar 离子轰击和真空退火循环进行表面清洁处理,直至 XPS 测量 C 1s, O 1s 和同步辐射测量 O 2s, Ga 3d 的光电子谱均表明表面无 C 和 O 的玷污.清洁后的 GaN(0001)表面显示出清晰的 $P(1 \times 1)$ LEED 图像.进行能量扫描时,同步辐射光的入射方向与样品表面的法线方向成 60°角,调整样品与分析器之间的角度,保持光电子沿着与样品表面垂直的方向出射.光子能量选择有较大表面灵敏度的 45—213 eV 的同步辐射光作为激发源.从 45 eV 开始,每隔 4 eV 测量一个 Ga 3d 的光电发射峰一直到 213 eV.通过对 Ga 3d 在各动能取样点的光电子发射峰的积分,得到光电发射强度.出射光电子的波矢 k 与动能 E_k 的关系满足

$$k = 5.12331 \sqrt{E_k}.$$

这里 k 的单位为 nm^{-1} , E_k 的单位为 eV. 实验中, 对应的波矢取值范围为 $34\text{--}74 \text{ nm}^{-1}$. 与能量有关的光电子衍射, 即 ARPEFS 的基本原理和实验方法见文献 [5, 6].

3.2. 实验结果及讨论

图 4 表示由实验得到的 GaN(0001) 表面的 ARPEFS. 这里的 k 是出射光电子的波矢. 图 4 曲线 a 是测得的光电子衍射强度 I 曲线, 图 4 曲线 b 是将光电子衍射强度曲线经过平滑拟合后得到的光电子衍射的本底强度 I_0 . 它主要取决于光电发射的光电离截面以及光栅响应曲线. 由于在计算光电发射总强度时已经扣除了激发光强度的因素, 所以, 这里的 I_0 主要反映了 Ga 3d 能级在 $45\text{--}213 \text{ eV}$ 光子能量下的光电离截面. 为了描述光电子衍射强度 I 相对于光电子衍射曲线的本底强度 I_0 强弱的变化或振荡, 我们引入光电子衍射强度调制函数 $\chi(k)$. 它的大小可根据 I 和 I_0 的值, 由公式

$$\chi(k) = (I(k) - I_0) / I_0$$

得到. 可以看到该公式与 x 射线吸收精细结构谱中的吸收强度调制函数 $\chi(k)$ 类似. 为了说明这种相似性, 人们就把它称为角分辨光电发射精细结构谱即 ARPEFS. 图 4 曲线 c 是根据 I 和 I_0 的值由以上公式计算的光电子衍射强度调制函数 $\chi(k)$. 为了确定 GaN(0001) 表面的极性, 我们将使用多重散射模型来拟合 ARPEFS.

根据多重散射理论^[4, 6], 当一束偏振为 ϵ 的激发光照射到团簇表面时, 表面原子的芯能级将受激发

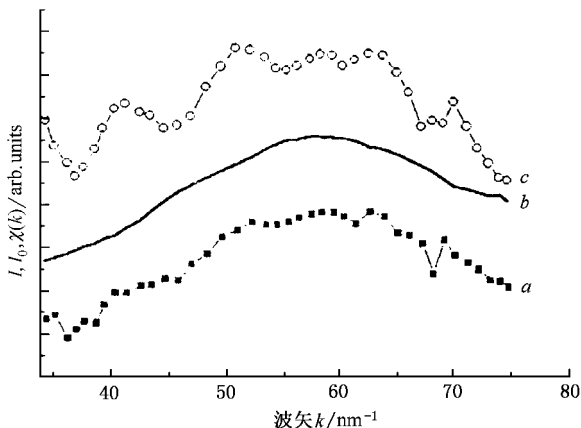


图 4 GaN(0001) 表面 Ga 3d 的 ARPEFS. 图中曲线 a 为光电子衍射强度 I , 曲线 b 为将光电子衍射曲线经过平滑拟合后得到的光电子衍射的本底强度 I_0 , 曲线 c 为光电子衍射强度调制函数 $\chi(k)$

而发射光电子. 若光电子初态波函数为 $\Psi_i(\mathbf{r})$, 终态波函数为 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, 偶极近似下的光电子强度由下式给出:

$$I(\mathbf{k}) \propto \left| \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i(\mathbf{r}) \right|^2,$$

其中终态波函数可以进一步写为直接发射波函数和在各个散射格点 \mathbf{r}_j 上的散射波的总和,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \sum_j \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}_j \rightarrow \mathbf{k}).$$

在平面波近似下, 一般用散射矩阵 t 和格林函数法表示的自由传播矩阵元

$$G_{LL'}(\boldsymbol{\rho}) = L, \mathbf{R} | G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) | L', \mathbf{R}'$$

来描述电子的散射和传播, 其中

$$\boldsymbol{\rho} = k(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

这里 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon)$ 是能量为 ϵ 的自由粒子格林函数. L 为角动量量子数. k 为发射电子的波矢.

电子从位于 R_0 的发射体发射, 经 R_1, R_2, \dots, R_{n-1} 的散射体多次散射后被位于 R_n 的探测器采集. 因此, 可以用格林函数法来描述这条多重散射路径. 对所有的散射路径求和, 观测到的散射波可以表示为

$$\begin{aligned} & G_{00, L_j}^{(n-1)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n) \\ &= \sum_{\{\text{paths}\}} \sum_{\{L_i\}} G_{00, L_{n-1}}(\rho_n) t_{L_{n-1}}(\mathbf{R}_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\rho_{n-1}) \dots \\ & \times t_{L_2}(\mathbf{R}_2) G_{L_2, L_1}(\rho_2) t_{L_1}(\mathbf{R}_1) G_{L_1, L_j}(\rho_1). \end{aligned}$$

由于考虑多重散射, 其散射路径有多种可能性, 因此计算无法在可以接受的时间内完成. Rehr 和 Albers 在 1990 年提出了自由传播因子 G 的强收敛分离表示法(R-A 分离法),

$$G_{LL'}(\boldsymbol{\rho}) = \frac{\exp(i\rho)}{\rho} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\boldsymbol{\rho}) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\boldsymbol{\rho}),$$

其中用新的求和指数 λ 将 L, L' 分离. n 重散射路径的传播因子用 R-A 分离法表示后,

$$\begin{aligned} & G_{00, L_j}^{(n-1)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n) \\ &= \sum_{\{\text{paths}\}} \sum_{\{L_i\}} \tilde{\Gamma}_{\lambda_n}^{00}(\rho_n) F_{\lambda_n, \lambda_{n-1}}(\rho_n, \rho_{n-1}) \dots \\ & \times F_{\lambda_2, \lambda_1}(\rho_2, \rho_1) \Gamma_{\lambda_1}^{L_j}(\rho_1), \end{aligned}$$

式中定义了在每个散射原子上的分波散射矩阵

$$F_{\lambda\lambda'}(\rho, \rho') = \frac{\exp(i\rho')}{\rho'} \sum_L t_L \Gamma_{\lambda}^L(\rho) \tilde{\Gamma}_{\lambda'}^{L'}(\rho').$$

在此基础上, Rehr 和 Albers 又引入被称为 R-A 近似的多重散射理论计算方法, 才使 100 个原子量级的团簇理论计算成为可能^[8]. 我们使用了 Chen 等^[9]提供的基于 R-A 近似的多重散射理论的 MSCD 软件包

来拟合 GaN(0001) 表面的 ARPEFS.

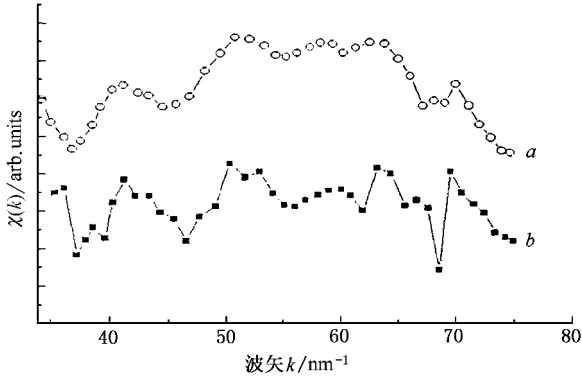


图5 GaN(0001) Ga 3d 的 ARPEFS 的拟合结果 曲线 a 为实验值, 曲线 b 为拟合值

计算所需的偶极跃迁矩阵元 $R_{l\pm 1}$ 和相移因子 $\delta_{l\pm 1}$ 以及原子散射相因子根据原子势计算得到. 样品热振动修正德拜温度、内势均优化到适当数值, 最后确定在 445K 和 11.5eV. 由于 GaN(0001) 表面无

再构, 所以只需按照体材料的结构建立表面结构. 我们选择 Ga 原子在最外层的正极化表面结构模型进行计算. 选取 96 个原子的团簇拟合得到的最佳拟合曲线如图 5 所示. 拟合曲线与实验曲线较为相符. 根据与能量有关的光电子衍射的实验结果并结合多重散射理论模型的拟合计算, 我们再一次证实了 GaN(0001) 表面是 Ga 在最外层的正极化表面. 理论拟合计算的结果表明, 外层的 Ga 和 N 原子的间距与体材料相差不多, 大约向外扩展了 0.5%.

4. 结 论

利用我们新建立起来的与角度和能量有关的光电子衍射的实验方法, 即 XPD 和 ARPEFS 技术, 并结合多重散射团簇模型的理论计算方法研究了纤锌矿结构的 GaN(0001) 表面的极性, 确定了 GaN(0001) 表面是 Ga 在最外层的极性面. 由此显示出光电子衍射实验方法在半导体表面极性研究中的独特作用.

[1] Xie C K, Xu F Q, Deng R *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2602 (in Chinese) [谢长坤、徐法强、邓 锐等 2002 物理学报 **51** 2602]
 [2] Daudin B, Rouviere J L, Arlery M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2480
 [3] Seelmann-Eggebert M, Weyher J L, Obloh H *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2635
 [4] Deng R 2002 *Ph. D. Thesis* (Hefei: University of Science and Technology of China) [邓 锐 2002 博士学位论文(合肥: 中国科学技术大学)]

[5] Bachrach R Z 1992 *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science* Vol. 1 (New York: Plenum Press) p44
 [6] Deng R, Pan H B, Xu P S *et al* 2000 *Adv. Phys.* **20** 377 (in Chinese) [邓 锐、潘海斌、徐彭寿等 2000 物理学进展 **20** 377]
 [7] Neugebauer J, Van de Walle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
 [8] Rehr J J, Albert R C 1990 *Phys. Rev. B* **41** 8139
 [9] Chen Y, García de Abajo F J, Chassé A *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13121

Photoelectron diffraction study on the polarity of GaN surface^{*}

Xu Peng-Shou Deng Rui Pan Hai-Bin Xu Fa-Qiang Xie Chang-Kun Li Yong-Hua
(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)

Liu Feng-Qin K. Yibulaxin

(Beijing Synchrotron Radiation Laboratory , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 26 May 2003 ; revised manuscript received 8 October 2003)

Abstract

We have obtained the photoelectron diffraction curves from $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ crystal planes on GaN(0001) surface by using a polar scan mode of x-ray photoelectron diffraction (XPD). On the basis of principle of "forward focusing" of XPD, we have determined that its polarity is Ga termination. The polarity of GaN(0001) surface is also studied by using energy dependence photoelectron diffraction called angle-resolved photoemission extended fine structure, as well as the calculation of multiple scattering cluster models, which confirmed that its polarity is Ga termination.

Keywords : GaN, surface polarity, photoelectron diffraction

PACC : 6820, 7960, 7280E

^{*} Project supported by the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.