

用 HREELS 研究氢在 GaAs 和 InP 的 (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面上的吸附

侯晓远 杨 曙 董国胜 丁训民 王 迅

(复旦大学表面物理实验室)

1986 年 8 月 9 日收到

提 要

氢在 GaAs 和 InP 表面上的吸附可以用高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 来探测。Ga—H, As—H, In—H 和 P—H 键的伸缩振动各自对应于不同的能量损失。但是 As—H 振动极容易和 Ga—H 振动追加声子损失相混淆, 只有从损失峰的相对强度比较上来区别。实验得到吸附的氢与表面原子的成键情况取决于表面的原子结构及电子分布。对于 GaAs(111) 面, 低暴露量时只形成 Ga—H 键, 而高暴露量时还可以形成 As—H 键。而 InP(111) 表面由于是经过磷气氛退火处理的, 在低暴露量下 In—H 与 P—H 键均可形成。InP(111) 面上只看到 P—H 损失峰, 说明这个表面是完全以 P 原子结尾的。在 (111) 面上出现小面的情形, 则表面 III 族和 V 族原子均可同氢成键。

一、引 言

氢在表面上的化学吸附对于了解半导体的表面化学是一个重要的问题, 但 GaAs 和 InP 表面吸附氢的研究直到近几年来才得到比较多的注意^[1-7]。在这一研究中所关注的一个问题是 H 与表面 Ga, As (或 In, P) 原子的成键情况。Bartels 等人^[2]根据 GaAs (110) 面的 ELS 中, 对应于 Ga3d 到空表面态的跃迁损失峰在暴露氢的最初阶段强度不变, 得出氢并不优先同表面 Ga 原子成键。Bringans 和 Bachrach^[3,4]根据 GaAs(100) 暴露氢时 As3d 有化学位移而 Ga3d 没有, 认为成键是在表面 As 与氢之间发生的。Du-bois 和 Schwartz^[5,6]测量过 GaAs, InP 极性和非极性表面的高分辨率电子能量损失谱, 在 (100) 面上同时可观察到 Ga—H, As—H 或 In—H, P—H 的伸缩振动模, 表明氢与表面阴离子和阳离子均能成键。最近, Frenkel 等人^[7]认为 GaAs(111) 面上表面 Ga 的悬挂键可以同氢结合, 而表面 As 的悬挂键是充满的, 因而在 HREELS 看不到 As—H 振动, 而对 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面则可以形成少量的 As—H 键。本文对 GaAs 和 InP 的 (111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面作了 HREELS 测量, 发现氢与表面原子的成键情况很大程度上取决于表面的原子结构。

二、实 验

实验是在角分辨电子能谱仪 ADES400 上进行的。样品为 n 型 GaAs(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 和 InP(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 单晶片。样品的表面清洁处理是在超高真空中用氩离子刻蚀后加热退火的办法。对 GaAs(111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面, 先依次用能量为 4, 2 和 1keV 的氩离子刻蚀数分钟, 然后在接近 500°C 的温度下退火 1h, GaAs(111) 面得到非常清晰的 (2×2) 再构 LEED 图样, 而 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的 LEED 同样比较复杂, 表面上分布着一些 (110) 取向的小面^[8]。虽然 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面处理得不理想, 为了比较, 我们还是对它进行了 HREELS 测量。对 InP(111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面, 先用 0.7keV 能量的氩离子刻蚀 30min, 然后在 5×10^{-5} Pa 的磷气氛下分别以 300°C 和 350°C 的温度退火 1h, 可以得到无 In 岛的 InP(111)(2×2) 和 InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)(1×1) 有序表面。所有的表面清洁后都用 XPS 检查没有发现 C, O 和其它杂质信号, 在 HREELS 中也没有发现在能量为 370meV 附近的对表面碳氢化物沾污非常灵敏的损失峰存在。

暴露氢时, 将氢气引入真空室, 在样品前面距离约为 20cm 处放置通电流的炽热钨丝, 使氢分子热分解为氢原子, 钨丝温度用光学高温计测量, 约为 1600°C。暴露时氢气的压强为 10^{-5} — 10^{-3} Pa, 时间约 100s, 暴露量均用氢气的暴露压强和时间乘积来表示 (LH_2)。

三、结果与讨论

GaAs(111) 表面吸附氢的 HREELS 如图 1 所示。在 100meV 能量以下的损失峰来自于 GaAs 的表面光学声子 (Fuchs-Kliwer 声子), 其能量为 36meV。吸附氢以后, 在距弹性峰约为 234 和 268meV 处观察到两个损失峰。234meV 损失峰无疑对应的是 Ga—H 伸缩振动。而 268meV 峰可能来自于 As—H 伸缩振动, 也可能来自于 Ga—H

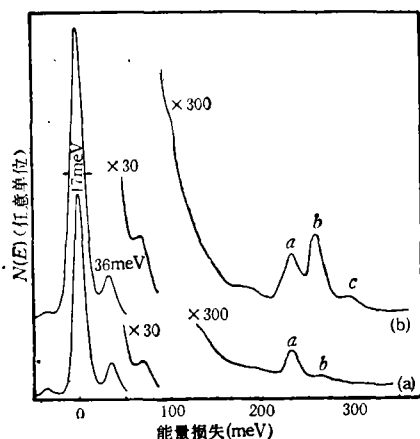


图 1 GaAs 表面吸附氢的 HREELS
曲线 (a) GaAs(111), $10^1 LH_2$;
曲线 (b) GaAs(111), $10^3 LH_2$

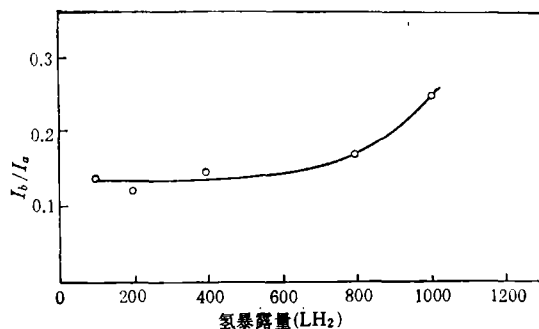


图 2 GaAs(111) 吸附氢后损失峰强度比
 I_b/I_a 随氢暴露量的变化

振动再加上表面光学声子的损失 ($234 + 36\text{meV}$, 以下称为追加声子损失峰), 或者是上面两种损失的迭加。

为了辨别 268meV 损失峰的上述几种不同机理, 测量了 234meV (称为 a 峰) 和 268meV (称为 b 峰) 的强度(峰面积)比随暴露量的变化, 其结果如图 2 所示。在低暴露量时, 其比值 I_b/I_a 基本不变, 约为 0.14。这时表面光学声子的损失峰 (36meV) 与弹性峰的强度比约为 0.13, 与上述比值基本相同。这说明 b 峰来自于 Ga—H 追加声子损失, 而不是 As—H。但在大暴露量下; 图 2 中的 I_b/I_a 明显增大。这时, 除了 Ga—H 追加声子损失外, 还有来自于 As—H 振动的贡献。在 Frenkel 等的实验中, 氢的暴露量达到 240L 时, Ga—H 损失峰的强度已达到饱和, 但仍没有出现明显的 As—H 振动模^[7]。而我们之所以观察到 As—H 键的形成, 可以解释为氢的暴露量远远比 Frenkel 等来得大(虽然由于不同实验装置中氢分子电离为原子氢的效率不同, 因而不同实验中氢暴露量的数值不能直接比较)。

GaAs(111) 面经氩离子刻蚀并退火后, LEED 图样为 (2×2) 再构。在吸附氢的过程中, 当暴露量比较小时, LEED 图样仍为 (2×2) , 只是分数阶斑点的强度有所减弱。在比较大的暴露量下, LEED 图样的本底增强, (2×2) 再构中的分数阶斑点逐渐淹没在本底中, 最后只能看到 (1×1) 图样。吸附氢以后在 260°C 退火, HREELS 中看不到与氢有关的损失峰, 这时 LEED 图样中分数阶斑点重新出现, 但比较弱。如果在 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 退火, 则可恢复到清晰的 (2×2) 图样。

唐叔贤等人^[9]和 Chadi^[10]对 GaAs(111) (2×2) 再构提出了一个空位及起伏模型。在以 Ga 原子结尾的表面上等间距地移去 $1/4$ 的 Ga 原子, 留下了一些 Ga 空位, 在这些地方暴露出三个 As 的悬挂键。表面最外层的 Ga 原子向内移动, 而空位邻近的三个 As 原子向外移动, 轨道的再杂化使表面 As 原子的悬挂键形成稳定的占有态, 一般认为这种状态不易再和其它原子成键。在 HREELS 中直观地反映了低暴露量下氢原子只吸附在 Ga 的悬挂键上。由于外来的氢原子倾向于从 Ga 原子得到电子, 所以经过大的暴露量后, 表面 As, Ga 原子间的电荷可能发生重新分配, 电子从原来饱和的 As 悬挂键上转移到 Ga—H 键上去, 这样 As 的悬挂键就可以同氢结合, 出现 As—H 的损失峰。

用 UPS 的二次电子阈值测量了功函数的变化^[11]。在暴露了 100LH_2 以后, 功函数由清洁表面时的 4.21eV 增加到 4.58eV , 这表明 Ga—H 在表面形成了负的偶极层。暴露量增加到 1000LH_2 时, 功函数的值又减小到 4.47eV 。这一下降可以解释为 As—H 键在表面造成了正的偶极层。

GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面吸附氢以后的 HREELS 如图 1 中的曲线 (b) 所示。理想的 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面是以 As 原子结尾的, 但是因为产生了 (110) 取向的小面结构, 所以在这个面上, 不仅有 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 平台上的 As 悬挂键, 而且还有 (110) 小面上的 Ga 和 As 悬挂键。在吸附氢以后的 HREELS 中, 不仅可以看到对应于 Ga—H 伸缩振动的 a 峰, 而且还有损失能量约为 262meV 和 298meV 的 b 峰和 c 峰。 b 峰的强度比起 GaAs(111) 面的情形要大很多, 所以它不会仅仅是 Ga—H 追加声子所造成, 其中必定包含相当大成分的 As—H 振动损失。 I_b/I_a 可因每次样品刻蚀和退火的不同而变化, 这正好反映了小面的形成情况是同样品表面处理条件很灵敏相关的。 298meV 处的 c 峰则必定是 As—H 的追加声子损失

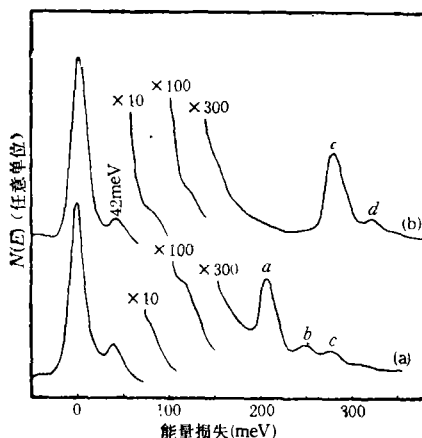


图3 InP 表面吸附氢的 HREELS
曲线 (a) InP(111), 20LH₂; 曲线 (b) InP(111), 100LH₂

峰。

GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面吸氢过程中功函数是单调下降的,由清洁表面时的 4.75eV 下降到 1000 LH₂ 暴露量以后的 4.43eV, 这可以归因于 As—H 键所形成的表面偶极层在整个暴露氢的过程中都对功函数的变化起主要作用。

InP 表面吸附氢的行为与 GaAs 极为相似。但 InP 表面光学声子的能量为 42meV, 而 In—H 和 P—H 的伸缩振动能量分别为 209 和 280meV, 所以 In—H 的追加声子损失 (251meV) 不会和 P—H 伸缩振动相混淆。图 3 是对 InP(111)(2 × 2) 和 InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)(1 × 1) 表面吸附氢以后所得到的 HREELS。图 3 中 a, b, c, d 四个峰分别对应于 In—H, In—H 追加声子, P—H 和 P—H 追加声子损失。与 GaAs(111) 面所不同的是, InP(111)(2 × 2) 表面上即使在氢暴露量比较低的情况下 In—H 和 P—H 键都已形成, 随着暴露量的增大, 它们的强度都增加, 而二者的比值基本不变。由于 InP(111)(2 × 2) 表面是在磷气氛中退火而得到的, 我们猜想在这种原来应该是 In 原子结尾的表面上可能会有一些未脱附掉的 P 原子, 它们对 HREELS 中的 P—H 峰起了贡献。实验中曾发现, 改变磷气氛退火的温度、压强和时间等, HREELS 中的 c 峰甚至可以超过 a 峰, 这说明上述退火条件的变化可以影响 InP(111) 表面上残留的吸附 P 原子的数量。

在图 3 的曲线 (b) 中, 与 In—H 键有关的 a 峰和 b 峰没有出现, 这意味着 InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)(1 × 1) 表面是完全以 P 原子结尾的, 没有 In 的悬挂键。这一结果与我们用角分辨光电子能谱 (ARUPS) 对 InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)(1 × 1) 表面电子态所做的测量结果是一致的^[12]。

四、结 论

从 GaAs 和 InP 的 (111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面吸附氢的 HREELS 对比测量中发现, 氢同表面 III 族原子还是 V 族原子的成键情况取决于表面原子的结构和电子态。对于 (111)(2 × 2) 结构, 空位和起伏模型决定了只有表面 III 族原子的悬挂键可以同氢原子相结合, 但是 III 族原子同氢原子间发生电荷转移, 使得大暴露量下表面 V 族原子的悬挂键不再全部

填满,因而也可以同氢结合。(111)表面存在多余的吸附V族原子时(InP在磷气氛中退火就属这种情形),则V族原子与氢的成键在低暴露量时也可以发生.对于(111)面,如果是V族原子结尾的(1×1)结构,则吸附的氢只同V族原子成键.当(111)面上呈现小面结构时,则(110)小面上的III族和V族原子悬挂键都可以同氢成键.

参 考 文 献

- [1] H. Lüth and R. Matz, *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 1652.
- [2] F. Bartels, L. Surkamp, H. J. Clemens and W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**(1983), 756.
- [3] R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *Solid State Commun.*, **45**(1983), 83.
- [4] R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(1983), 676.
- [5] L. H. Dubois and G. P. Schwartz, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 794.
- [6] L. H. Dubois and G. P. Schwartz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B2**(1984), 101.
- [7] D. J. Frenkel, J. Anderson and G. J. Lapeyre, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(1985), 1093.
- [8] 陈平、侯晓远、丁训民、杨曙、董国胜、王迅, *半导体学报*, **7**(1986), 65.
- [9] S. Y. Tong, G. Xu and W. N. Mei, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1693.
- [10] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1911.
- [11] 董国胜、丁训民、杨曙、王迅, *应用科学学报*, **4**(1986), 341.
- [12] HOU Xiao-yuan, DONG Guo-sheng, DING Xun-min and WANG Xun, *Chinese Phys. Lett.*, to be published.

HYDROGEN ADSORPTION ON GaAs AND InP (111), (111) SURFACES STUDIED BY HREELS

HOU XIAO-YUAN YANG SHU DONG GUO-SHENG DING XUN-MIN WANG XUN
(Surface Physics Laboratory, Fudan University)

ABSTRACT

The hydrogen adsorption on GaAs and InP surfaces was studied by high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). The stretching vibration modes of Ga—H, As—H, In—H and P—H bonds corresponding to different energy loss peaks in the spectra were all observed. However, the As—H vibration mode was usually confused with Ga—H “phonon echo” peak which is the Ga—H vibration mode plus an optical surface phonon loss. The identifying of As—H from the “phonon echo” peak could be done only by comparing the relative intensities of the loss peaks. The experimental HREELS show that the bonding between the adsorbed hydrogen and the surface atoms was determined largely by the surface atomic structure and electron distribution. For the GaAs (111) surface, only surface Ga atoms form bonds with the hydrogen under low exposure, while at high exposure both As—H and Ga—H bonds could be formed. On InP(111) surface which was treated by annealing under phosphorus pressure, in addition to the In—H bond the P—H bond was formed even at low exposure. Only P—H loss peak could be seen on InP(111), which suggested that such surface was fully terminated with P atoms. In the case of forming facets on (111) surface, both surface group III and group V atoms could form bonds with hydrogen.