

一种可能的 $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 表面原子结构模型

侯晓远 董国胜 丁训民 王 迅

(复旦大学表面物理实验室)

1986 年 9 月 29 日收到

提 要

对于用氩离子刻蚀并在磷气氛中退火得到的 $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 再构表面, 用 HREELS 测得表面的 In-H 和 P-H 键几乎是同时形成的, 而用偏振光 UPS 观察时, P 的悬挂键电子态并不具有沿原胞两个周期方向的对称性质。根据这些结果, 可以推测 $\text{InP}(100)$ 的富 In 表面存在 In 的空位, 与 In 空位相邻的 P 原子悬挂键发生了转向。我们提出了一种失列-二聚物原子结构模型。它可以定性地解释所观察到的实验事实。

一、引 言

III-V 族化合物半导体的极性表面存在各种复杂的再构。例如, $\text{GaAs}(100)$ 面上已报道过有 11 种再构^[1]。用氩离子刻蚀加退火所得到的常常是 $c(8 \times 2)$ 或 (4×2) 富 Ga 的再构表面, 用分子束外延可以制备出 As 稳定的 $c(2 \times 8)$ 或 (2×4) 再构表面。对于这些复杂的表面再构, 至今还没有建立很好的原子结构模型。Larsen 等人^[2]认为, As 稳定的 $\text{GaAs}(100)(2 \times 4)$ 表面是 As 原子的二聚化引起的。Däweritz^[3]提出 $\text{GaAs}(100)$ 面的再构实际上是一种包含小面的结构。Joyce 等人^[4]和 van Hove 等人^[5]认为 $\text{GaAs}(100)$ 面上的 (2×4) 与 $c(8 \times 2)$ 是共存的, 它们的无规组合造成二度周期性的消失而四度周期性仍保持, 使 LEED 图样中二度周期性的分数阶斑点变成条纹。由于 (100) 表面的这些再构都具有相当大的原胞, 理论处理需要巨大的计算量, 而 LEED 的强度分析也比较困难, 所以至今尚未提出过关于其原子结构的精确模型。

对于 $\text{InP}(100)$ 表面的研究工作远不如 GaAs 来得多, 已发现的再构种类也比较少^[6-8]。最容易获得的表面结构是用氩离子刻蚀加退火得到的富 In 的 (4×2) 再构。迄今没有见到过关于 $\text{InP}(100)$ 表面的原子结构模型。本文从对 $\text{InP}(100)$ 富 In 表面的 LEED 观察和 UPS, HREELS 测量结果, 推测其 (4×2) 再构表面可能是一种失列及表面原子二聚化的结合, 这种失列-二聚物模型可以作为进一步寻找精确原子结构模型的基础。

二、实 验

样品是掺 S 的 n 型 $\text{InP}(100)$ 单晶片, 载流子浓度约为 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。样品在基本

压强为 10^{-8} Pa 的电子能谱仪超高其室中用能量为 0.7 keV 的氩离子刻蚀 20 min, 然后在压强为 10^{-5} Pa 的磷气氛中用 350°C 退火 15 min, 这样便得到清洁有序的表面, 用 XPS 观察不到表面有 C, O 或其它杂质的沾污, 用 LEED 可以观察到清晰的衍射图样。

对表面做了 UPS 和 HREELS 测量。UPS 用 HeI 光源激发。为了从价带谱中区分出表面态的贡献, 对样品表面进行了暴露氢的实验, 原子氢是由放置在距样品表面约 20 cm 处的灼热钨丝使氢分子分解而获得的。钨丝的温度用光学高温计测量约为 1600°C , 氢气的暴露压强约为 10^{-4} Pa。根据清洁表面和吸附氢表面的 UPS 差谱中得出表面态的贡献。对于测得的表面态还用偏振光的 UPS 观察了它的对称性质。HREELS 测量中一次电子束能量为 3 eV, 电子入射和接收方向与样品的法线方向的夹角都是 45° 。观察暴露氢以后的能量损失峰来判断氢与表面原子的成键情况。

三、结果与讨论

清洁 $\text{InP}(100)$ 表面的 LEED 图样如图 1 所示。这是用氩离子刻蚀加退火后得到的。在周期为 4 的方向上, 分数阶衍射斑点十分清晰。但在周期为 2 的方向上, 分数阶斑点往往被拉长甚至成为条状, 这种情况在其他人的实验中也常发生^[6]。根据 Joyce 等人的分析^[4], 这是由于表面上共存的 (4×2) 和 $c(8 \times 2)$ 再构无规则分布所造成的。在我们的实验中看到, 如果表面进行很小心地处理, 即离子刻蚀的能量较低, 磷气氛退火条件适当, 则条纹中分数阶斑点可以相当明显, 而且具有 (4×2) 而不是 $c(8 \times 2)$ 的周期性, 图 1 就是这样的情形。在大多数的情况下, 条纹中不能分辨出斑点来。在前一种情况下, 我们认为至少在表面的某一些小区域中, (4×2) 的原子排列是占优势的。

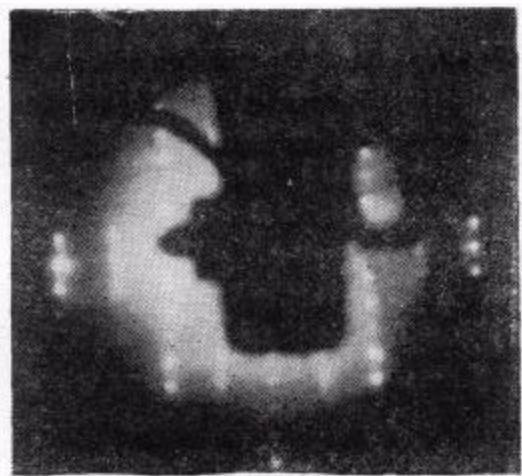


图 1 $\text{InP}(100)$ 表面的 LEED 图样

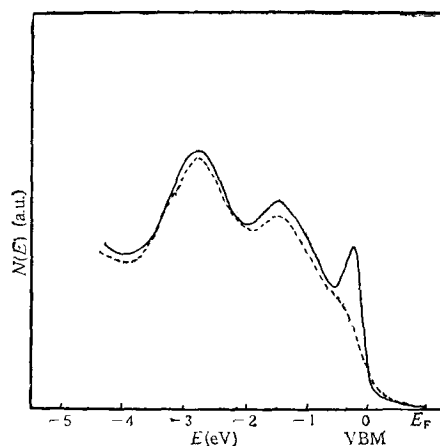


图 2 $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 的 UPS

实线——清洁表面; 虚线——吸附氢以后

用 HeI 光测量的正发射 UPS 如图 2 所示。从清洁表面与吸附氢表面的 UPS 差谱中看到, 在价带顶 VBM 以下约 0.15 eV 处的表面态峰。这个峰在 $\text{InP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上非常明显, 而在 $\text{InP}(111)$ 面上几乎看不到^[9]。前者表面是以 P 原子结尾的, 后者表面是以 In 原子

子结尾的,这一表面态峰被归因于表面 P 原子的悬挂键。图 2 表明, $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 虽然是一个富 In 的表面,但它的原子排列并非完整的,除了表面 In 原子外,还有一部分 P

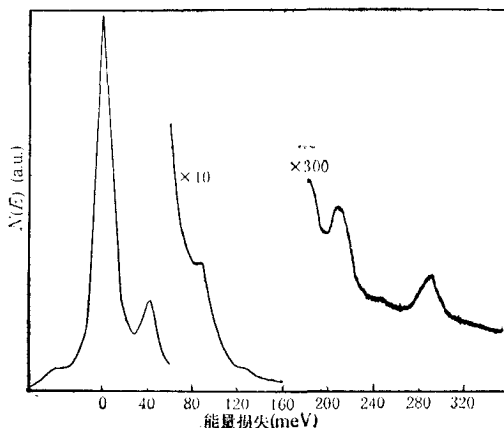


图 3 $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 表面吸附氢以后的 HREELS

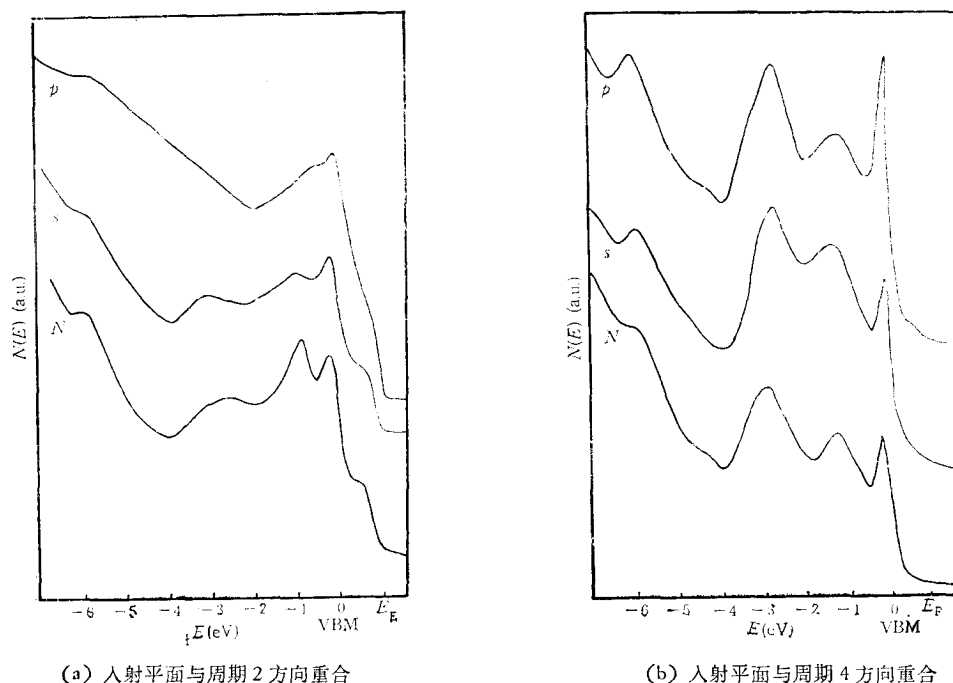
原子暴露出来,以悬挂键方式造成了表面态。这就是说, $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 表面会存在一些 In 空位,与这些 In 空位相邻的 P 原子(处于表面第二层)就具有未饱和的悬挂键。

上述结果为 HREELS 测量所进一步证实。从图 3 中可以看到,当氢暴露量并不很大时,对应于损失能量为 209 meV 和 280 meV 的 In—H 和 P—H 振动模都已出现。而在我们过去的工作中,以 P 原子结尾的 $\text{InP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上只看到 P—H 振动,以 In 原子结尾的 $\text{InP}(111)$ 面在低暴露量下只有 In—H 振动^[10]。

按照文献[11]的分析, $\text{GaAs}(100)$ 面的 LEED (4×2) 或 $c(8 \times 2)$ 图样中,沿周期 2 的方向与表面 III 族原子的悬挂键所在平面是重合的,而另一个周期方向则对应于表面 III 族原子的背向键所在平面,也即暴露于表面的 V 族原子的悬挂键平面。用偏振光的 UPS 可以判断这些键的对称特性。对于 s 偏振光,如果初态相对于入射平面对称的,则相应的跃迁是禁戒的,而 p 偏振光则探测不到相对于入射平面是反对称的那些初态。如果 $\text{InP}(100)$ 表面 In 空位周围的 P 原子排列于其正常位置,那么当入射平面与 LEED (4×2) 的 2 方向重合时, P 原子的单个悬挂键并不具有对称或反对称特性,无论是 s 光还是 p 光作用,都可以有峰出现。如果入射平面与周期 4 的方向重合,则悬挂键应该具有对称的性质,在 s 光时是禁戒的。但实验得到的结果并非如此,无论入射平面与周期 2 还是周期 4 的方向重合,在 s 光和 p 光下 UPS 中与 P 原子悬挂键相联系的表面态峰始终存在,如图 4 所示。这说明 P 原子的悬挂键并不具备沿这两个周期方向的对称性。

以上事实至少说明两点: (1) $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 表面上必定存在暴露的 P 悬挂键; (2) P 悬挂键的电子波函数沿表面再构的两个周期方向均不对称。后面这一点对于考虑表面的原子结构是很重要的,因为它可以排除一些最简单的表面原子结构模型。例如单纯的空位模型或外加 P 原子模型不可能造成 P 悬挂键的上述不对称性质。必须使 P 原子的悬挂键有一定的转向,而表面 In 原子的二聚化可以成为造成这种转向的一个决定因素。根据这样的思想,我们提出了 $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ 再构的一种模型,称为-失列-二聚物原子结构模型,如图 5 (a) 所示。在这一模型中,表面上所有的 In 原子都沿它们的悬挂键方向二聚化,相邻二列原子的二聚化排列是完全一样的,而每隔三个 In 二聚化原子列后,有一列 In 原子失去。

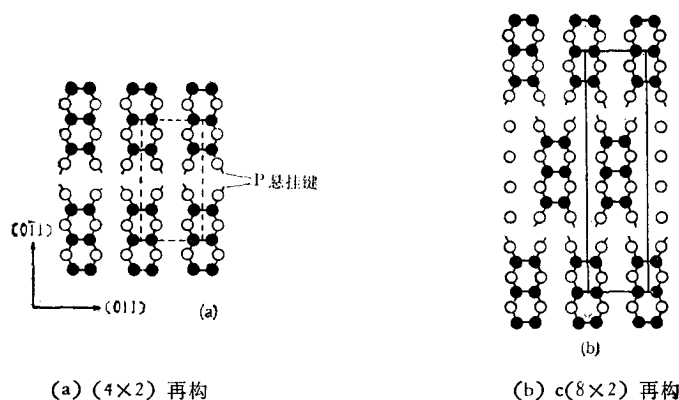
失列-二聚物原子结构模型至少在定性上与许多理论考虑和实验事实是相一致的。首先,表面原子的二聚化几乎是所有金刚石和闪锌矿型半导体 (100) 表面的共同特征。如 $\text{Si}(100)$ 表面的 (2×1) 再构已被公认为表面原子二聚化的结果^[12], Larsen 等人在

图 4 s, p 偏振光和自然光 (N) 作用下的 UPS

$\text{GaAs}(100)$ 富 As 表面上提出过 (2×4) 或 $c(2 \times 8)$ 再构的二聚化模型, 并同角分辨光电子能谱和紧束缚计算相符合^[2]. 由于 (100) 表面每个原子本来都有两个悬挂键, 二聚化以后可以减少一根悬挂键, 因而是比较稳定的结构. 所以在我们的模型中假设所有的表面 In 原子都已二聚化看来是合理的.

其次, 失列是造成表面有 P 原子悬挂键的必要条件. 而且在失列两侧的每一个 P 原子的两个向上的键中只有一个是未饱和的, 这个键相对于 $(0\bar{1}1)$ 面 (亦即周期 2 的方向) 来说当然是不对称的. 进一步, 由于 In 原子的二聚化, In 的背向键就偏离了 (011) 面, 这就造成了与失列相邻的 P 原子的悬挂键也偏离了 (011) 平面, 因而其电子态并不具有周期 4 方向上的对称性. 这些特征都与 HREELS 及偏振光 UPS 的实验结果相符. 附带地还有一点很有意思的是, 失列在其两侧暴露了两个平行的原子平面, 即由 P 原子的两个向内的键所组成的平面, 平面的宽度只有单个原子层间距, 因而是一种微小面, 但它的晶面指数却是 $(0\bar{1}1)$, 即 III-V 族半导体的解理面. 在 III-V 族半导体的极性表面 (100) 和 (111) 上, 用氩离子刻蚀是很容易生成 (110) 小面结构的^[13]. 因而由失列而暴露出部分 $(0\bar{1}1)$ 微小面似乎是合理的.

在图 5 (a) 中, 将每隔三列的二聚化原子对沿周期 2 的方向移动一个原子间距, 就成为 $c(8 \times 2)$ 再构, 如图 5 (b) 所示. 在 $\text{GaAs}(100)$ 表面, $c(8 \times 2)$ 是最常见的富 In 表面. 而在 $\text{InP}(100)$ 表面, 除了前述的 (4×2) 再构外, 由 (4×2) 和 $c(8 \times 2)$ 的无规组合而造成的 (4×2) 显示条纹的 LEED 图样, 在实验中也是常见的. 在我们的失列-二聚物模型中, 无论是 (4×2) 还是 $c(8 \times 2)$, 表面 P 原子的覆盖度可算作为 $1/4$ 单层. 对于 $\text{GaAs}(100)c(8 \times 2)$ 表面, 一些作者测量过表面 As 的覆盖度数值, 但相差比较大,

图5 InP(100) (4×2) 再构的失配-二聚物原子结构模型

●——第一层 In 原子; ○——第二层 P 原子

没有取得一致的数据^[14,15]。但其中 Drathen 等人^[14]用定量 AES 测得 IBA (830—890K 退火)制备的 GaAs(100) $c(8 \times 2)$ 表面的 As 原子覆盖度是 0.22 ± 0.1 , 与我们的模型相当符合。

参 考 文 献

- [1] W. Ranke and K. Jacobi, *Prog. Surf. Sci.*, **10**(1981), 1.
- [2] P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce, *J. Phys. C*, **14**(1981), 167.
- [3] L. Daweritz, *Surface Science*, **118**(1982), 585.
- [4] B. A. Joyce, J. H. Neave, P. J. Dobson and P. K. Larsen, *Phys. Rev.* **B29**(1984), 814.
- [5] J. M. VanHove, P. I. Cohen and C. S. Lent, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983), 546.
- [6] C. R. Bayliss and D. L. Kirk, *J. Phys.* **D9**(1976), 233.
- [7] J. Massies, P. Devoldere and N. T. Linh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 1353.
- [8] R. F. C. Farrow, A. G. Cullis, A. J. Grant and J. E. Pattison, *J. Cryst. Growth*, **45**(1978), 292.
- [9] Xiao-yuan Hou, Guo-sheng Dong, Xun-min Ding and Xun Wang, *Surface Science*, **183**(1987), 123.
- [10] 侯晓远、杨曙、董国胜、丁训民、王迅, *物理学报*, **36**(1987).
- [11] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 2841.
- [12] W. S. Yang, F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 2049.
- [13] 陈平、侯晓远、丁训民、董国胜、杨曙、王迅, *半导体学报* **7** (1986), 65.
- [14] P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi, *Surface Science*, **77**(1978), L162.
- [15] R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 797.

A POSSIBLE SURFACE ATOMIC STRUCTURE MODEL OF $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ RECONSTRUCTION

HOU XIAO-YUAN DONG GUO-SHENG DING XUN-MIN WANG XUN

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ reconstructed surface prepared by argon ion bombardment and post annealing under phosphorus pressure has been investigated by LEED, HREELS and UPS. It was found by HREELS that the forming of surface In-H and P-H bonds during hydrogen exposure happened almost simultaneously. By measuring the UP spectra using polarized light sources, it can be verified that the dangling bond states of surface P atoms do not possess the symmetrical characteristic with respect to the two basis vector directions of surface unit mesh. It could be deduced from the above evidences that there must exist some In vacancies on the In-rich $\text{InP}(100)$ surface, and the dangling bonds of those P atoms which are located next to the In vacancies orientate off their normal directions. We propose here a missing row-dimer model for the atomic arrangement of $\text{InP}(100)(4 \times 2)$ structure, which could explain the observed experimental qualitatively and might be used as a working model for seeking a precise surface structural model.

•