

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(100)$ 表面性质的研究*

黄春晖 卢学坤 丁训民

复旦大学表面物理实验室

1989 年 1 月 27 日收到

用紫外光电子能谱研究了 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 的表面态结构, 观察到 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 在价带中的两个表面态结构. 在 1500L 原子氢吸附后消失. 研究了这两个表面态结构在热退火消除表面损伤过程中的变化. 结合 LEED 和 XPS 的实验结果, 确定在 450°C 左右的热退火可以有效地消除损伤, 获得一个完整的 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面.

一、引 言

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 是目前最重要的三元化合物半导体材料之一. 用分子束外延 (MBE) 生长构成的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 体系, 是一种比较理想的量子阱和超晶格材料, 可以制成各种光通讯元件和半导体激光器, 已广泛应用于电通信等各个领域. 近年来, 由于 MBE 生长技术取得突破性进展, 为获得理想超晶格材料提供了有力手段, 特别是对界面形成的控制, 是决定超晶格材料性质的重要因素. 对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 表面本征性质的研究, 可以帮助了解有关界面形成的物理化学性质, 促进生长技术的发展, 有利于提高材料的质量. 因此, 引起了不少研究者的兴趣. Chiang 等人^[1]曾经用同步辐射研究 MBE 生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(100)$ 表面 Al2p, Ga3d 和 As3d 芯态能级的发射情况. Bachrach 等人^[2,3]用同步辐射研究了 $\text{GaAs}(100)$ ($x=0$) 和 $\text{AlAs}(100)$ ($x=1$) 表面组份与原子再构的关系. Ludeke 等人^[4,5]用 XPS 测量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 价带谱, 并对 $\text{GaAs}(100)$ 表面 Al 的形貌和界面性质进行了研究. Ireland^[6] 和 Arthur^[7] 等人分别用俄歇谱和 XPS 方法对 MBE 生长和 LPE (液相外延) 生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 进行组份定量分析, 确定材料中各种元素所占的比例. Baldereschi 等人^[8]用经验赝势方法和扩展的虚晶近似计算 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的能带结构. 最近, 董国胜等人^[9]用 X 射线电子能谱 (XPS), 高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 和低能电子衍射 (LEED) 研究 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 表面的热退火效应. 但是, 这些结果有许多不一致, 有的甚至是相互矛盾的. 总的来说, 人们对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 表面性质了解得还很少. 尤其是对其表面电子态的研究更少.

本文报道用 XPS, UPS 和 LEED 联合研究 MBE 生长的 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面的性质. 报道 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 的表面态的能量分布, 以及它们在不同的表面损伤和恢复过程中的变化. 实验结果同时说明在 400—450°C 的热退火能够有效地消除表面损伤, 恢复表面结构.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、实验过程

样品是用半绝缘 $\text{GaAs}(100)$ 单晶片作为衬底, 在一台 PHI-400 MBE 仪器上生长获得的非掺杂 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层^[10]. 生长参数是根据反射高能电子衍射 (RHEED) 的动力学强度来调节^[10-12]. 同时, 由 RHEED 振荡周期确定生长速率和生长层里各原子的百分比. 在 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 生长之前, 以 0.8ML/s 的速率生长 $2000\text{ \AA}$ GaAs 缓冲层, 然后以 0.8ML/s 速率生长大约厚度为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 外延层, 其百分比还用光致荧光测量验证.

XPS, UPS 测量和 LEED 观察是在一台 VG ADES-400 型 X 射线光电子能谱仪上进行的. 系统的真空度为 $1 \times 10^{-8}\text{Pa}$, 样品是由其背后的钨电阻丝加热的, 把热电偶紧贴在样品表面, 进行温度测量. XPS 的激发源为 $\text{MgK}\alpha(h\nu = 1253.6\text{eV})$ 特征 X 射线, 入射角与样品法线方向成 55° , 以 42° 出射角测量 $\text{Ga}3d$, $\text{Al}2p$ 和 $\text{As}3d$ 的芯态能级. UPS 是用 $\text{HeI}(h\nu = 21.2\text{eV})$ 作为光源, 沿 (110) 方向与样品表面法线方向成 45° 角入射, 测量正出射 UPS 谱. 原子氢是由氢气经白炽钨丝电离产生的. 每次测量之前, 样品都用 1kV , $8-10\mu\text{A}$ 束流 Ar^+ 刻蚀 30min 进行表面清洁处理, 然后热退火 40min . 这样获得的表面, 用 XPS 检测 C_{1s} , O_{1s} 峰, 通常发现仍有微小 O_{1s} 信号存在, 这可能是由于 Al 和残余气体中的 O_2 反应的产物.

三、实验结果与讨论

对经过 Ar^+ 刻蚀后, 在不同温度下退火处理的样品, 进行表面 LEED 图样观察, 结果发现当退火温度小于 400°C 时, 表面呈现无序状态, 此时观察不到任何 LEED 图样. 当退火温度在 $400-530^\circ\text{C}$ 区间, 可以观察到 (1×1) LEED 图样, 而且随退火温度升高, 本底减弱, 衍射点变亮变细.

图 1 给出的是在经过氩离子刻蚀加热退火 (IBA) 处理后的样品上测量得到的典型 XPS 谱, 其退火温度是 450°C . 图上的三个主要强峰分别对应于 $\text{Ga}3d$, $\text{Al}2p$ 和 $\text{As}3d$ 芯态能级发射. 通过测量这三个峰的强度, 结合对应的 XPS 灵敏度因子和电子逃逸深度, 可以估算出表面区域里各原子的百分比. 由于所测量的三个芯态能级 $\text{Ga}3d$, $\text{Al}2p$ 和 $\text{As}3d$ 的结合能相差不大, 可近似地认为这些芯态电子的逃逸深度是一样的, 估计在 $20\text{ \AA}$ 左右^[13]. 假定表面区域各种原子都是均匀分布的, 那么它们所占比例 p_i 可以从 XPS 谱中各峰面积 I_i , 利用以下公式:

$$p_i = \frac{I_i/S_i}{\sum I_i/S_i} \quad (1)$$

计算得到. 其中 S_i 是所测量芯态能级的 XPS 灵敏度因子, 可以由光电离截面积 σ 和勒让德因子 g 的乘积算出^[6,14]. 对 $\text{Ga}3d$, $\text{Al}2p$ 和 $\text{As}3d$, 它们的数值分别为 1.2, 0.64 和 2.1, 其比率 $S_{\text{Ga}}:S_{\text{Al}}:S_{\text{As}}$ 和其他人发表的灵敏度因子值相一致^[6,15,16]. 图 2 画出各种原子在不同退火温度下的百分比 p_i 和 Al 的组份 $x(\text{Al}/\text{Al} + \text{Ga})$. 其中图 2(a) 是 Al 组份 x

的变化情况,图 2(b), (c) 和 (d) 分别为 As, Ga 和 Al 的百分比变化情况。作为比较,对 Ar^+ 刻蚀后未经过热退火的样品也进行类似的百分比计算。由图 2 可以清楚地看到, Ar^+ 刻蚀后的 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面, Al, Ga 和 As 的百分比分别为 48%, 11% 和 41%, Al 的组份为 0.80, 略高于生长时控制的组份比, 同时注意到 As 的百分比小于应有的 50%, 这说明 Ar^+ 刻蚀过程中, 有轻微的择优效应。经过 300°C 退火后, Al, Ga 和 As 的百分比变为 43%, 12% 和 45%, Al 组份为 0.74, 和体内情况基本相似, 这被认为是表面区域内原子在热退火过程中发生相对运动, 重新排列的结果。然而当退火温度大于 450°C 后, Al 的百分比迅速增加, 而 Ga 和 As 的百分比则逐渐减少, 结果使得 Al 组份远超过 0.70, 此过程 Al 增加是以 As 和 Ga 百分比同时减少为代价的。值得一提的是对于 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ 表面, 当退火温度上升到 400—500°C 时, 随退火温度升高 Al 的百分比增加, Ga 的百分比减少, 而 As 的百分比没有改变^[9]。这样看来 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(100)$ 表面, 由 IBA 处理引起的百分比变化情况, 不仅依赖于退火温度, 还与初始的百分比有关。

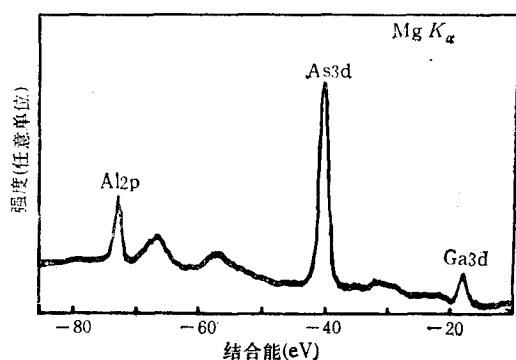


图 1 经 1kV, 8 μ A 束流 Ar^+ 刻蚀 30min, 加上 450°C 热退火后, 测量得到的 Al 2p, Ga 3d 和 As 3d 的 XPS 谱

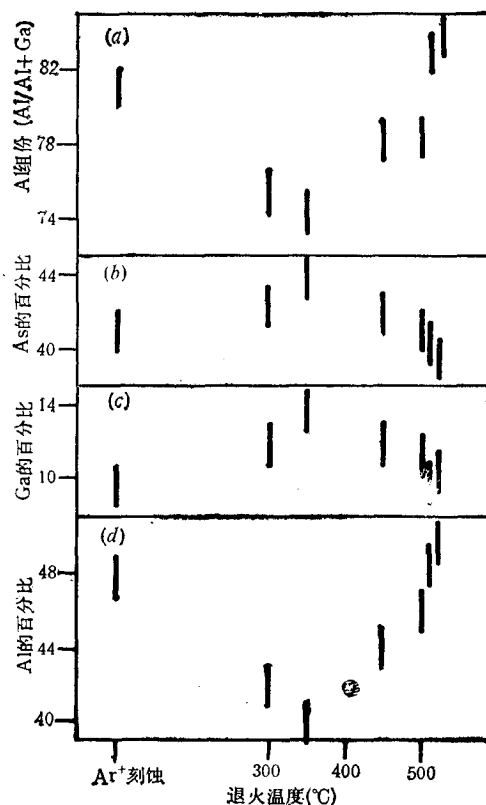


图 2 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面各原子百分比与退火温度的关系 (a) Al 组份 ($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$); (b), (c) 和 (d) 分别为 As, Ga 和 Al 的百分比

在实验中, 同时观察到在不同退火温度处理下 Ga 3d 峰的位置基本保持不变, 而 As 3d 和 Al 2p 的能量位置则发生不同程度的移动。图 3 给出不同退火温度下, As 3d 和 Al 2p 与 Ga 3d 结合能之差值, 用来描述这些能级的移动情况。由图 3 可以清楚地看到, 当退火温度小于 450°C 时, Al 2p 和 As 3d 的芯态能级与 Ga 3d 一样, 几乎没有移动, 此时 $(\text{Ga}3d-\text{As}3d)$ 和 $(\text{Ga}3d-\text{Al}2p)$ 分别为 22.4eV 和 55.0eV。这说明在低温退火消除 Ar^+ 刻蚀损伤, 使表面有序化的过程中, 表面区域原子的化学状态没有显著变化, 这时发生的只是表面区域原子相对运动、重新排列的过程。当退火温度大于 450°C 时, Al 2p 和 As 3d

的结合能均出现减小, 减小值为 $0.2\text{--}0.4\text{eV}$ 。同时注意到此时表面区域各元素的百分比也发生改变。Al2p 和 As3d 结合能随组份变化而发生移动的现象, 与 Bachrach 等人^[2,3]观察到的关于 GaAs(100) 表面 Ga3d 和 As3d 结合能随 Ga/As 比变化的趋势很相似。即当 Ga/As 比增大时, Ga3d 和 As3d 结合能均减小。对于 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$, 则是当 Al/As 比增大时, Al2p 和 As3d 结合能减小。显然 450°C 以上的退火导致了 As 和 Al 的化学状态发生变化, 同时也说明 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 表面区域中起主要作用的是 Al-As 键合, Ga 的影响相对来说是较小的。另外, 根据 Pauling 标度^[4], Al, Ga 和 As 的电负性分别为 1.61, 1.81 和 2.18, 这意味着 Al 转移给 As 的价电子比 Ga 多, 因此, 当 Al 含量增加, 在 As 原子周围出现 Al 原子的几率增大时, As 的结合能有可能减小。

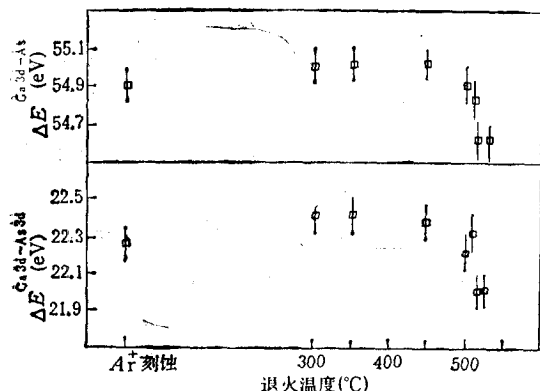


图3 Al2p 和 As3d 与 Ga3d 芯态能级的差值 ΔE , 随退火温度的变化情况

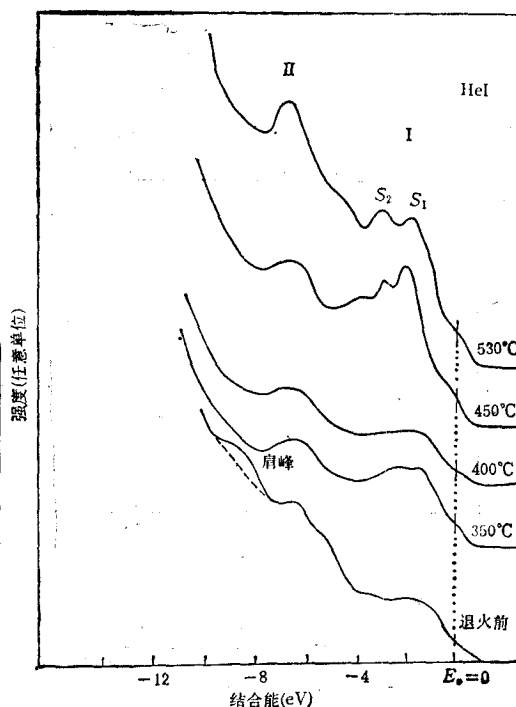


图4 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面经 Ar^+ 刻蚀及不同退火温度下的 UPS 谱

图4给出不同退火温度下, UPS 测量得到的价带谱, 可以看到 Ar^+ 离子刻蚀后, 未经退火的样品, 其价带结构不十分明显。随着退火温度的逐渐升高, 价带结构变得清晰, 除了两个主要的结构 I 和 II 外, 400°C 以上退火后, 还可以在结构 I 中看到两个峰 S_1 和 S_2 (见图4, 450°C 退火的谱线)。这两峰在样品吸氢 1500L 以后消失, 暗示这两个峰与表面电子态相关。图5(a)给出 530°C 退火处理后的样品吸氢前后的 UPS 结果, 它们的差谱见图5(b), 由此可以较为准确地确定表面态 S_1 和 S_2 的能量分布。差谱中在较低能量处出现负值, 被认为是由于吸氢后, 二次电子的贡献增大所致。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 表面的表面态研究迄今未见报道。Larsen 等人^[19]曾经研究过 GaAs(100) 的表面态, 观察到类似的两个表面态, 随着表面成份的变化, 表面态也发生变化。借助于他们的分析, 可以推测, S_1 峰是由表面的 III 族原子 Ga, Al 贡献的; S_2 峰是由表面 As 原子贡献的。

观察 S_1 , S_2 峰随着不同退火温度所发生的变化, 发现这两个结构在退火温度达 450°C

时,最为明显. 温度超过 450°C 以上,两个结构的相对强度发生变化, S_2 峰位置向高结合能方向移动. 显然,这与表面区域的组成元素的百分比发生变化有关,也与 XPS 观察到的组成元素的化学状态变化相对应.

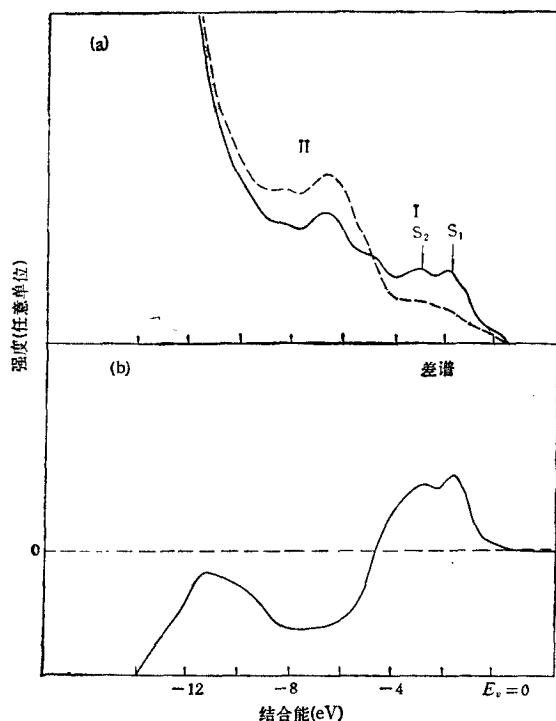


图5 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面经 530°C 热退火后,存在两表面态 S_1, S_2 (a) 暴露量为 1500L 原子氢前后的 UPS 谱 ——为清洁表面; ---为吸 1500L 原子氢后 (b) (a) 中两条谱线的差谱

从图 4 中还可以看到,价带在禁带中有一个延伸结构,这可能是 Ar 刻蚀处理后所致. 注意到 XPS 结果显示表面区域内 As 组份小于 50%, 这一延伸结构也许与过剩的正离子组成元素 Ga 或 Al 的贡献有关. 同时注意到随退火温度的升高,这一延伸结构相对于价带主要结构的贡献逐渐减少. 这说明退火处理,影响表面层原子间的相互结合.

另外,未经退火的样品的 UPS 谱上,除了比较朦胧的两个结构 I, II 外,在 -9eV 处还有一个肩峰,经过 300°C 退火处理后,肩峰消失,类似的现象在 $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})^{[17,18]}$ 和 $\text{GaAs}(111)$ 或 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 上^[19]也观察到. 把 1/4ML 的 Ga 覆盖在 $\text{AlAs}(100)$ 上也观察到类似的结构^[2,3]. 因此,这一肩峰结构可能是由于离子刻蚀造成的“断键”引起的

的^[17],根据以上的观察,这类“断键”主要与 Ga 原子有关.

以上的结果表明,价带结构对样品表面的完整性十分敏感. 当 LEED 和 XPS 给出大致相同结果时,价带结构仍然有较大的差别. 因此,联合三种方法所进行的研究,有助于对 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 的表面性质形成一个更完整的认识. 这里可以看到,在 450°C 左右退火,可以有效地消除损伤,获得一个成份与体内一致的较为完整的表面.

四、结 论

经过 Ar^+ 刻蚀处理的 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ 表面遭到损伤,经过热退火可以恢复. 当热退火温度控制在 $300-450^{\circ}\text{C}$ 时,得到一个有序的百分比与体内一致的表面,但是为了获得一个表面价带结构完整的表面,退火温度必须控制在所允许上限即 450°C 附近,这时获得的表面在价带内有两个明显的表面态结构,分别与 Ga, Al 正离子组成元素和 As 负离子组成元素有关. 更高的退火温度将会改变表面区域的百分比,以致于影响价带结构.

本工作进行中,王迅教授和陈平教授给予热情指导,并审阅了全文;董国胜老师在实验上给予热心指导和帮助。作者表示衷心感谢。

- [1] T. C. Chiang, R. Ludeke and P. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 6518.
- [2] R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 335.
- [3] R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 797.
- [4] R. Ludeke, L. Ley and K. Ploog, *Solid State Commun.*, **28**(1978), 57.
- [5] R. Ludeke, G. Landgren, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 667.
- [6] P. J. Ireland, L. L. Kazmerski and R. F. Fisher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 1129.
- [7] J. R. Arthur and J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 979.
- [8] A. Baldereschi, E. Hess, K. Maschke, H. Neumann, K. -R. Schulze and K. Onger, *J. Phys. C*, **10**(1977), 4709.
- [9] Guosheng Dong, Xunmin Ding, Chunhui Huang and P. Chen, *Solid State Commun.*, **68**(1981), 441.
- [10] A. Madhukar, J. Y. Kim, S. V. Ghaisas and P. G. Newman, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 1148.
- [11] P. Chen, A. Madhukar, J. Y. Kim and T. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 650.
- [12] P. Chen, J. Y. Kim, A. Madhukar and N. M. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 890.
- [13] D. E. Eastman, T. -C. Chiang, P. Heimann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1981), 656.
- [14] J. H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**(1976), 129.
- [15] 俞鸣人、庞嫄婉、程士宇、王迅,应用科学学报, **2**(1984), 140.
- [16] M. Cardona and L. Ley, Photoemission in Solids, Springer Verlag, Berlin, (1978), p. 82.
- [17] K. Jacobi and W. Ranke, *Phys. of Semiconductors*, ed. by M. Pilkuhn, Stuttgart: Teubner, (1974), p. 1300.
- [18] 卢学坤,复旦大学硕士研究生毕业论文, (1988), 10 页.
- [19] P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce, *J. Phys. C*, **12**(1979), L870.

STUDY ON THE SURFACE PROPERTIES OF $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(100)$

HUANG CHUN-HUI LU XUE-KUN DING XUN-MIN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai

(Received 27 January 1989)

ABSTRACT

The surface states of $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ were studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. It was found that there exist two surface states on $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ surface, which could be removed by the adsorption of 1500 L hydrogen. The evolution of these two surface states with thermal annealing was investigated. Combining with the experimental results of LEED and XPS, it was recognized that the damage of surface could be removed effectively by a thermal annealing at a temperature near 450°C , and a nearly perfect surface of $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}(100)$ could be obtained.