

用 ARUPS 和 HREELS 研究 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的表面态*

卢学坤 董国胜

复旦大学表面物理实验室

1989 年 2 月 1 日收到

本文利用角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 和高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 研究 Ar^+ 刻蚀退火处理的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面表面态。发现与 P 原子悬挂键有关的本征满表面态在 $\bar{\Gamma}$ 点位于价带顶下 0.6eV 处, 而缺陷引入的空表面态位于价带顶上 1.1eV 处 ($\bar{\Gamma}$ 点)。空表面态引起 n 型样品表面能带发生 1.36eV 弯曲。

一、引 言

半导体的表面电子结构是人们一直很感兴趣的课题。研究表面态对理解吸附和界面现象(如肖特基势垒)非常重要。一般说来, 少量表面态即可导致表面费密能级钉扎, 从而影响器件性质。

由于表面原子的弛豫, 大多数 III-V 族化合物半导体解理面(110)面的表面态被移出禁带, 但 GaP(110) 面是一个例外^[1], 它在禁带中导带底附近有一本征空表面态, 这一表面态引起 n 型 GaP(110) 面费密能级钉扎^[2], 但最近 Chiaradia 等人^[3]发现金属与 GaP(110) 面形成的界面中费密能级不钉扎, 可以选择不同的金属来获取不同的势垒高度。

GaP 极性面的表面电子结构是否与非极性的解理面表面电子结构一样也有着独特的性质, 这是一个值得研究的问题。Nishida^[4] 对 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面进行了理论计算, 没有在禁带中发现表面态。这方面的实验工作还不多, Jacobi^[5] 发现分子束外延生长的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面禁带中有两个表面态, 一个是与 Ga 有关的空表面态, 位于价带顶价带顶以上 1.4 eV 处; 一个是与 P 有关的满表面态, 位于价带顶以上 0.8eV 处。Jacobi 和 Ranke^[6] 观察到 Ar^+ 刻蚀加退火处理的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的与 P 有关的表面态, 位于价带顶下 1.2eV 处。总的说来, GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的表面电子结构仍然不是很清楚, 有待于更多的实验研究。

本文通过比较 H 吸附前后角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 的差别, 研究 Ar^+ 刻蚀退火处理的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的满表面态电子结构, 同时通过用高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 测量态间跃迁的办法, 研究空表面态, 对这些表面态在能带中的位置, 对表面能带弯曲的影响以及其来源作了讨论。

* 国家自然科学基金资助的课题。

二、实验装置和实验方法

实验在 VG 公司生产的角分辨电子能谱仪 ADES400 上进行, 系统经过烘烤、除气后, 真空室基本压强不低于 $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 。

通过调整样品的位置, 可以选择紫外光入射角 α 和光电子探测的方位角 φ , 以正入射为 $\alpha = 0^\circ$, 以 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向为 $\varphi = 0^\circ$, 同时通过旋转能量分析器, 可以在入射光平面内改变光电子发射的极角 θ , 以正出射为 $\theta = 0^\circ$ 。能量分析器的角分辨能力为 $\pm 4^\circ$, 能量分辨能力为 100meV 。实验中采用 HeI 共振线 ($h\nu = 21.2 \text{eV}$) 作为测量 ARUPS 的激发光源, 入射光与样品法线夹角 45° (即 $\alpha = 45^\circ$), 沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位探测光电子 (即 $\varphi = 0^\circ$)。由于在光电子发射过程中, 动量平行于表面的分量 $k_{\parallel}$ 守恒, 可得 $k_{\parallel}$ (以 $\text{\AA}^{-1}$ 为单位) 的表达式^[7]

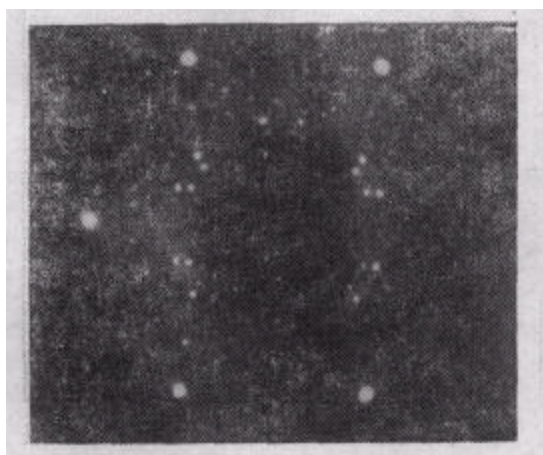
$$k_{\parallel} = 0.5121 E_k^{1/2} \sin \theta, \quad (1)$$

式中 E_k 是光电子动能 (以 eV 为单位), E_k 和 θ 都由实验测定。对于二维系统, 只有 $k_{\parallel}$ 是好量子数, 这个系统的色散关系 $E(k_{\parallel})$ 可由 ARUPS 测定。

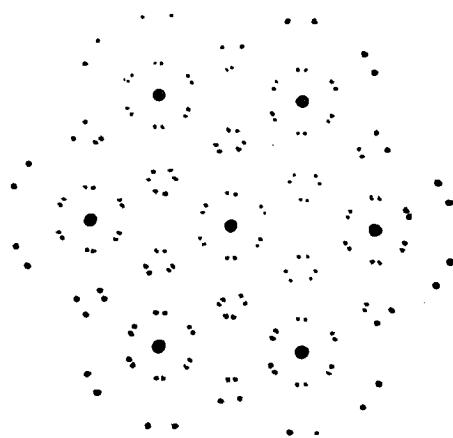
用 HREELS 测量态间跃迁时, 入射电子能量为 40eV , 电子入射方向与样品法线夹角为 60° , 电子接收方向在入射电子的镜面反射方向。电子枪单色器和能量分析器通能分别为 2.0eV 和 1.5eV 。

做 H 吸附时, 将 H_2 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 H_2 热分解为 H, 暴露量均用 H_2 的暴露压强和时间乘积表示 ($1 \text{L} = 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$)。实验前钨丝经过充分除气。

样品为冶金工业部有色金属研究院生产的 n 型 GaP(III) 单晶片, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 首先用无水乙醇和丙酮清洗去油, 然后装入真空室。系统经 150°C 烘烤 24h , 除气后, 用 1KeV Ar^+ 刻蚀样品表面 40min , Ar^+ 束流约 $5 \mu\text{A}$, 随后在 480°C 下退火 40min , 反复处理, 直至 X 射线电子能谱 (XPS) 检测无 C, O 沾污。处理后样品表面的



(a) GaP(III) 面 X 再构的 LEED 照片



(b) 按比例绘制的 X 再构 LEED 图形

图 1

低能电子衍射 (LEED) 图样呈现一个很复杂的再构图形, 其 LEED 照片见图 1(a), 为清楚起见, 按比例画于图 1(b), 仅仅根据这个再构图形, 无法确定表面的晶格周期性, 暂且称之为 X 再构. 表面吸附 H 以后, X 再构变成 (1×1) , 再进行加热退火, X 再构重新出现.

三、实验结果和讨论

图 2 是 GaP(111) 面在 HeI 光激发下的正出射 ($\theta = 0^\circ$) ARUPS. 其中实线是从清洁表面得到的, 虚线是从吸 H 10^3 L 的表面上得到的. 从图 2 中可见, 当表面吸附 H 10^3 L 以后, 原来清洁表面价带顶附近的一部分电子态消失, 如图 2 中虚线所示. 根据表面态能被吸附原子饱和的性质, 消失的这部分电子态可归结为表面态的贡献. 从 H 吸附前后 ARUPS 的差谱中, 可得表面态峰在价带顶以下 0.6 eV 处, 见图 2 中插图. 由于是正出射, 这个峰所对应的 $k_{\parallel}$ 为零.

图 3 是在同样条件下测得的非正出射 ($\theta = 20^\circ$) 的 ARUPS. 同处理正出射的谱一样, 做差谱得到此时表面态峰在价带顶以下 1.3 eV 处, 见图 3 中插图. 根据(1)式计算, 得此时 $k_{\parallel} = 0.68 \text{ \AA}^{-1}$. 由于 X 再构的表面晶格周期性未知, 权将正出射和非正出射 ARUPS 测得的表面态的 $k_{\parallel}$ 分别在 (1×1) 的简约表面布里渊区中标明, 如图 4 所示.

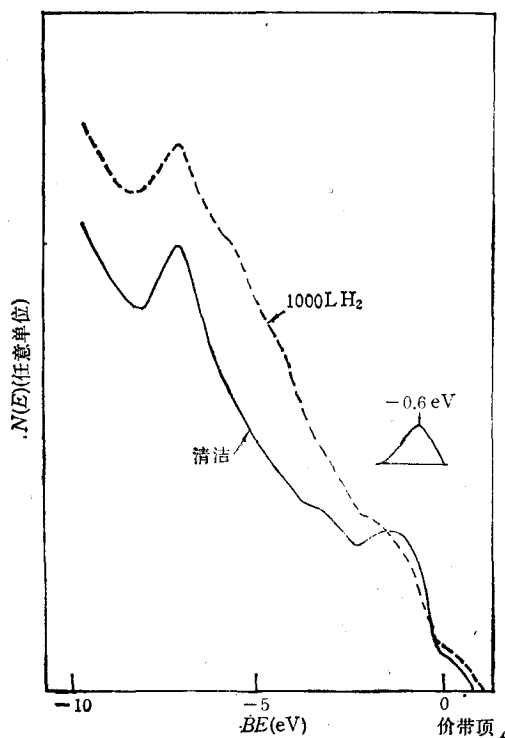


图 2 GaP(111) 面在 HeI 光激发下的正出射 ($\theta = 0^\circ$) ARUPS

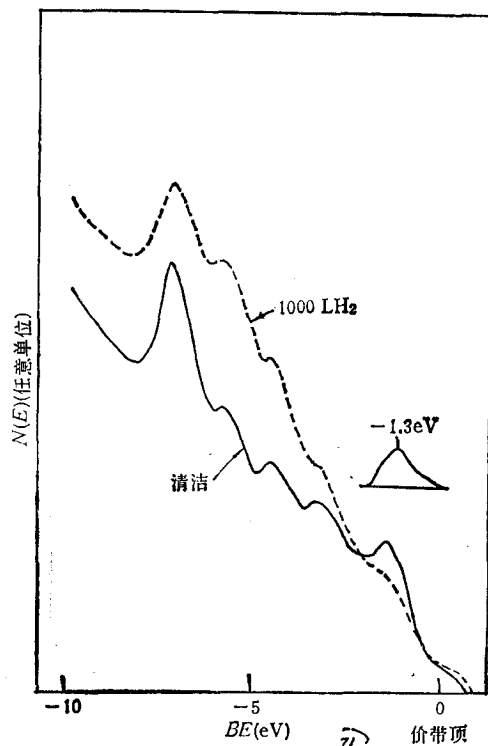


图 3 GaP(111) 面在 HeI 光激发下的非正出射 ($\theta = 20^\circ$) ARUPS

另外,值得注意的是,实验发现在H暴露量较小时 ($<100\text{L}$), ARUPS 没有显示表面态消失的迹象,只有在较大的暴露量下(如 10^3L), 表面态才被饱和。

由于 GaP 材料的禁带宽度是 2.26eV , 所以激发从价带顶到导带底的单电子带间跃迁所对应的电子能量损失为 2.26eV 。在图5的谱中,损失结构的阈值在 1.3eV 附近,远小于 2.26eV , 同时在 1.7eV 处出现一损失峰结构,其形状与表面的处理情况有很大关系。图5中曲线 *a*, *b* 和 *c* 分别为在不同的处理条件下得到的,但损失结构的阈值都在 1.3eV 左右。在表面上淀积约 $0.1\text{\AA}$ 的 Al 层就会使这一结构消失,并将损失阈值推到 2.2eV 附近(在这里谱图没有给出),即对应于 GaP 带间跃迁,因此这一损失结构被判断是与表面态相联系的。

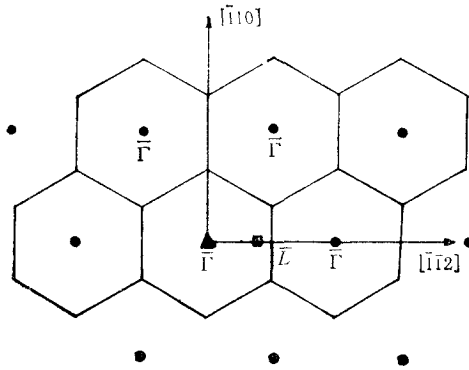


图4 ARUPS 测得的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面表面态在 (1×1) 的简约表面布里渊区中的对应位置 ▲ 为对应于正出射测得的能级; ■ 为对应于非正出射 ($\theta = 20^\circ$) 测得的能级

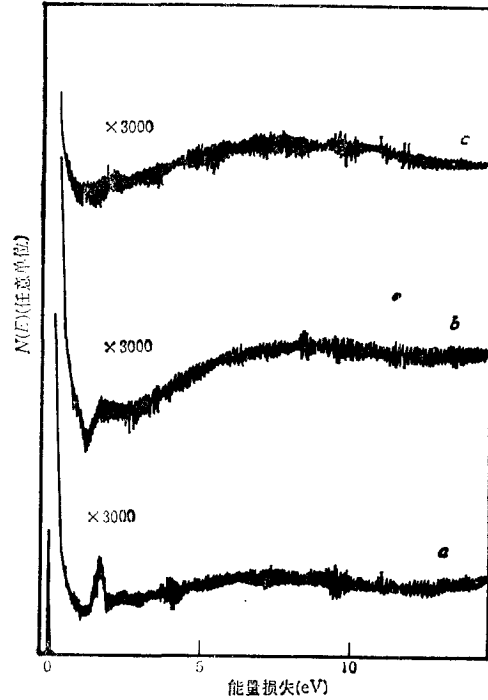


图5 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的 HREELS. 图中曲线 *a*, *b* 和 *c* 是分别在不同的样品处理条件下得到的

由于入射电子和出射电子平行于表面的动量分量 $k_{\parallel}^0$ 和 $k_{\parallel}'$ 分别为

$$k_{\parallel}^0 = (2mE_0)^{1/2} \sin \theta_0 / \hbar = 2.80 \text{\AA}^{-1},$$

$$k_{\parallel}' = (2mE')^{1/2} \sin \theta' / \hbar = 2.74 \text{\AA}^{-1},$$

式中 $E' = E_0 - 1.7\text{eV} = 38.3\text{eV}$, $\theta_0 = \theta' = 60^\circ \pm 4^\circ$, 所以这一损失结构所对应的动量转移为

$$q_{\parallel} = k_{\parallel}^0 - k_{\parallel}' = 0.06 \pm 0.16 \text{\AA}^{-1}.$$

可以看到,在这一跃迁中 $q_{\parallel}$ 很小,在误差范围内可看成是对应于表面能带间的直接跃迁。在测量 HREELS 时, $k_{\parallel}$ 是沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ 的,在 $\bar{\Gamma}$ 点发生直接跃迁的几率应该较大,所以将 1.7eV 的跃迁归结为 $\bar{\Gamma}$ 点的跃迁。

表面态的存在有可能使能带在表面层区域发生弯曲。这将表现在费密能级 E_F 和价带顶之间相对位置 ($E_F - E_{\text{价带顶}}$) 的变化上。价带顶的位置在实验上可从 ARUPS 中由价带结构外推而确定。确定 E_F 位置的最直接办法是同时测量和样品相连的金属样品

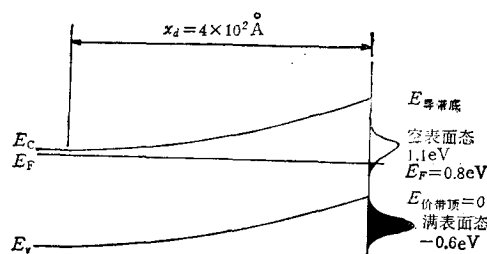


图6 GaP(111) 面表面区域附近的能级关系 图中能级均以 $E_{\text{价带顶}} = 0$ 为参照 E_F 为费密能级, E_{CBM} 是导带底能量, E_v 和 E_c 分别为体内价带顶和导带底能量

的 ARUPS 阈值. 在所测的 UPS 中, 谱线在禁带中总是呈现一个带尾, 以前用金属测定证实, 其截止的地方和 E_F 对应. 这一结构产生的原因, 至今没有确定的解释, 一种可能是由于 Ar^+ 刻蚀退火处理的影响. 无论如何, 可以用这一结构的阈值确定 E_F . 将 E_F 的位置与价带顶的位置相减, 就可得到 E_F 相对价带顶的间距 ($E_F - E_{\text{价带顶}}$). 实验中这样确定的清洁表面 $E_F - E_{\text{价带顶}} = 0.8\text{eV}$, 见图 2 和图 3 中的实线谱, 由于掺杂浓度 $N = 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 n 型 GaP 材料的体内 E_F 到价带顶 E_v 的间距为 $E_F - E_v = 2.16\text{eV}$, 所以可知表面能带弯曲量为 $V_s = 1.36\text{eV}$, 表面已进入弱反型状态, 若采用耗尽层近似, 空间电荷区的宽度约 $4 \times 10^2 \text{Å}$, 和实验观察到的满表面态位置与带间跃迁结果综合在一起, 可以画出表面区域附近的能级关系(如图 6), 即由于空表面态的存在, 表面费密能级被拉到价带顶上 0.8eV 处, 所见到的带间跃迁被认为是与满表面态到空表面态之间的跃迁相联系的, 所以空表面态的中心在价带顶上 1.1eV 处. 样品表面吸附 10^3L H 以后, $E_F - E_{\text{价带顶}}$ 变为 1.0eV 见图 2 和图 3 中的虚线谱, 表明表面能带弯曲有所减小. 这可能是由于 H 吸附引起了空表面态密度的改变.

早期对 III-V 族化合物半导体表面态的研究表明, 满表面态来源于表面 V 族原子, 而空表面态则来源于表面 III 族原子^[5,8]. 理想的 GaP(111) 面是以 P 原子结尾的, 但我们发现 Ar^+ 刻蚀后, 在约 20Å 的表面层区域内是富 Ga 的^[9], 说明有 Ga 原子暴露在表面, 在这些暴露在表面的原子悬挂键之间将发生电荷转移, 使暴露在表面的 P 原子悬挂键趋向饱和, 即占满态, 而暴露在表面的 Ga 原子悬挂键则趋于空态. 从这个意义上可以认为目前观察到的满表面态是本征表面态, 而空表面态则是样品处理所带来的缺陷引起的. 在 Ar^+ 刻蚀后未经退火处理的 GaP(111) 表面上测得的 ARUPS (这里没有给出) 表明, 样品一经 Ar^+ 刻蚀表面能带就已发生了 1.36eV 的弯曲, 说明此时缺陷引起的空表面态已经存在, 空表面态与表面长程序无关, 只与单个原子有关^[9]. 由于表面缺陷状态与 Ar^+ 刻蚀退火的过程密切相关, 所以在 HREELS 中观察到的带间跃迁也与样品处理条件有关.

Nishida^[4] 用 EHT 方法计算了弛豫的 GaP(111) 面表面态, 结果表明禁带中无表面态, 而在 $\bar{\Gamma}$ 点有一来自 P 原子 P_z 轨道的满表面态, 能级位于价带顶下 0.5eV 处, 这些与本文的结果相符合, 但他计算的表面态色散关系与本文的实验结果相差甚远.

实验中发现的满表面态不被小暴露量的 H 饱和, 暗示有可能在小暴露量下, H 不与 P 成键, 只有在大的暴露量下, 才有 P—H 键形成, 从而使与 P 原子悬挂键有关的满表面态被饱和, 这在用 HREELS 研究 H 在 GaP(111) 面的吸附过程的实验^[9]中得到证实.

Kumazaki 等人^[10]也在经过 Ar^+ 刻蚀退火处理的 GaP(111) 表面观察到一个复杂的 LEED 图形, 被称为 17×17 再构. 从他们文中所附的照片来看, 与我们观察到的 X 再构图形相似, 但照片中的衍射斑点还远不足以完成一个完整的 17×17 再构. 实验发现小暴露量的 H 即可使 X 再构转变为 1×1 结构, 从前面的讨论中知, 此时 H 主要吸附在表面 Ga 原子上, 因此, 这一 X 再构的出现很可能与 Ar^+ 刻蚀退火处理的样品表面富 Ga 有关.

四、结 论

通过 ARUPS 和 HREELS 对 GaP(111) 面表面态的研究, 得出如下结论: Ar^+ 刻蚀退火处理的 GaP(111) 面在价带顶下 0.6eV 处 ($\bar{\Gamma}$ 点) 有一与 P 原子有关的本征满表面态, 该表面态有较大的色散; 在价带顶以上 1.1eV 处 ($\bar{\Gamma}$ 点) 有一与 Ga 原子悬挂键有关的空表面态, 该空表面态是样品处理带来的缺陷引入的, 与表面长程序无关, 这一空表面态引起 n 型样品表面能带发生 1.36eV 弯曲, 表面呈现弱反型状态. 大暴露量的 H 可以使 P 悬挂键饱和, 从而使 ARUPS 中满表面态峰消失.

实验工作得到陈平和丁训民老师的指导, 陈平老师还修改了论文手稿. 王迅教授审阅了文稿. 冶金工业部有色金属研究院屠海令、邓志杰和俞斌才提供了实验样品, 在此一并致谢.

- [1] F. Manghi, C. M. Bertoni, C. Calandra and E. Molinari, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 6029.
- [2] A. Huijser, J. Van laar and T. L. Van Rooy, *Surf. sci.*, **62**(1977), 472.
- [3] P. Chiaradia, L. J. Brillson, M. Slade, R. E. Viturro, D. Kilday, N. Tache, M. Kelly and G. Margaritondo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(1987), 1075.
- [4] Masahiko Nishida, *J. Phys., C*, **14**(1981), 535.
- [5] K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **51**(1975), 29.
- [6] K. Jacobi and W. Ranke, *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by M. H. Pilkuhn, B. G. Teubner, Stuttgart, (1974), p. 1300.
- [7] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono and D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3513.
- [8] P. E. Gregory, W. E. Spicer, S. Ciraci and W. A. Harrison, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 511.
- [9] 卢学坤, 复旦大学硕士论文(1988).
- [10] Yoshihiro Kumazaki, Yasuo Nakai and Noriaki Itoh, *Surf. Sci.* **184**(1987), L445.

SURFACE STATES OF GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) SURFACE STUDIED BY ARUPS AND HREELS

LU XUE-KUN DONG GUO-SHENG

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai

(Received 1 February 1989)

ABSTRACT

Angle resolved ultra-violet photoelectron spectroscopy (ARUPS) and high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) are used to investigate the surface states of GaP ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) surfaces prepared by ion bombardment and annealing. It is found that the intrinsic occupied surface states related to P atom dangling bonds are located at 0.6 eV below the valence band maximum, while the defect induced empty surface states are located at 1.1 eV above the valence band maximum ($\bar{\Gamma}$ point). A 1.36 eV band bending in surface region is induced by these empty surface states.