

GaSb(100) 的表面再构*

贺仲卿 侯晓远 丁训民

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

1991年8月2日收到

用低能电子衍射 (LEED), 光电子能谱 (XPS 和 UPS) 研究 GaSb(100) 表面的各种再构: $c(2 \times 6)$, (1×3) 和 (2×3) . 所有这三种再构表面都以有失列的 Sb 原子结尾. 在 Sb 气氛中退火可使分子束外延 (MBE) 制备的、表面 Sb 原子形成二聚物的 $c(2 \times 6)$ 再构和离子轰击加退火 (IBA) 制备的、表面存在 Ga 岛的 (2×3) 再构均变为简单的 (1×3) 再构.

PACC: 6855; 6820

一、引 言

GaSb 是一种具有应用前景的 III-V 族化合物半导体. 以 GaSb 为衬底外延生长出来的 $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ 三元化合物是性能优良的光纤材料^[1]. 在 GaSb(100) 上生长 InAs 构成的 InAs-GaSb 异质结和超晶格, 因界面能带以 InAs 的导带底位于 GaSb 的价带顶以下的方式排列而产生许多令人感兴趣的性质^[2]. 最近, 还有报道用 GaAs 和 GaSb 制成目前转换效率最高的太阳能电池^[3].

与 GaSb 在应用上的重要性相比, 对它的表面性质的研究显得很不够. 已经发表的有关该材料原子结构和电子态的工作都是在实际应用中并不采用的 (110) 解理表面上进行的^[3,4]. 对于器件制作中最重要的 (100) 表面, 仅有的少数报道只限于观察反射式高能电子衍射 (RHEED) 图样和俄歇电子能谱 (AES) 信号强度的变化, 所得结果主要是关于表面原子的组分比的. 而对其化学状态和可能的结构模型很少涉及^[5-7]. 在本文中采用氩离子轰击加退火 (IBA)、Sb 气氛中退火和 MBE 三种不同方法制备 GaSb(100) 清洁表面, 并随即对所得表面进行 LEED、X 射线光电子能谱 (XPS) 和紫外光电子能谱 (UPS) 相结合的综合原位研究, 探讨存在于该表面的各种再构的起因.

二、实 验

实验是在一台经过改装的 ADES400 型角分辨电子能谱仪上进行的. 分析室的基本

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 屠海令, 私人通讯.

压强优于 1×10^{-8} Pa, 与分析室相连的样品处理室的基本压强为 4×10^{-8} Pa. 在样品处理室上接有一个自行设计加工的带有液氮冷套的类分子束外延生长束源室, 其真空度优于 2×10^{-7} Pa. 在样品处理室中制备好的样品可在超高真空条件下直接送入分析室进行多种电子能谱测量. 实验装置的具体结构详见文献[8].

实验样品是掺杂浓度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 n 型 GaSb(100) 单晶片, 经过常规化学清洗和送入真空室, 用能量为 1keV 的氩离子在 $10 \mu\text{A}$ 束流下刻蚀 30min, 然后进行一定温度下的加热退火 30min. 如此反复多次, 直到 XPS 检测不到 C, O 沾污为止.

样品的加热采用电热丝背面通电方式进行. 测温热电偶置于样品底座后方的绝缘陶瓷片上. 这样测得的温度与样品表面的实际温度有一定误差 (估计实际温度比标称温度低 20—50°C).

外延生长所需的 Sb 和 Ga 束流由加热分别装有高纯金属 Sb 和高纯金属 Ga 的氮化硼坩埚获得. 束流的大小通过改变坩埚温度调节, 并用一真空规监测. 生长时将束流控制在 Sb, Ga 比为 3:1, 样品温度为 550°C. 在进行 Sb 气氛中退火时, 关闭 Ga 源, 将 Sb 气压保持在 1×10^{-4} Pa. 所有 MBE 制备的样品在开始生长前均先在 Sb 气氛中适度退火以改善起始表面的质量.

XPS 的光源采用 Mg 靶的 K_{α} 线 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$). 入射光与样品法线的夹角为 55° , 光电子的出射角为 45° . 对 Ga 和 Sb 分别测量 $2P_{3/2}$ 和 $3P_{1/2}$ 芯态峰. 按这两种光电子的不同动能估算, 其逃逸深度分别为 5 和 10 \AA .

UPS 测量在 HeII 谱线 ($h\nu = 40.8\text{eV}$) 强度达到极大的条件下进行. 主要测量对象是 Ga3d 芯态峰. 激发源所具有的自身线宽小的优点使这样测得的芯态峰能量分辨率比 XPS 芯态峰高得多.

三、结 果

1. LEED 图样

在用 IBA 方法处理 GaSb(100) 样品时, 所用退火温度在 400—650°C 范围内变化都能观察到 LEED 图样, 而以 590°C 退火后观察到的图样最为清晰, 见图 1(a). 其中较强的束斑构成为 (1×3) 的框架, 其间含有部分模糊的“1”方向上的 $1/2$ 阶斑点. 由于这些 $1/2$ 阶斑点的强度过于微弱, 因而呈孔为平行于“3”方向的扩散了的断续条纹.

经 IBA 处理后样品的 LEED 图样的共同特征是本底较强, 意味着这样得到的样品表面的有序度较差. 如将这样的样品再在 Sb 气氛中退火 30min, 表面的有序程度可明显改善. 图 1(b) 是经过这样处理后的样品表面的 LEED 图样. 除本底强度显著降低外, 由 $1/2$ 阶斑点组成的条纹完全消失, 变为真正的 (1×3) 图样, 与 Da Silva 等人^[7]将化学腐蚀后的 GaSb(100) 样品直接放在 Sb 气氛中退火所得的结果相同.

MBE 制备的 GaSb(100) 表面呈现清晰的 $c(2 \times 6)$ LEED 图样 (图 1(c)). 将这样的样品再在 Sb 气氛中短时间退火, 可得到与图 1(b) 相同的 (1×3) 图样, 见图 1(d). 这意味着, (1×3) 是 GaSb(100) 表面的一种较易获得的 Sb 稳定再构.

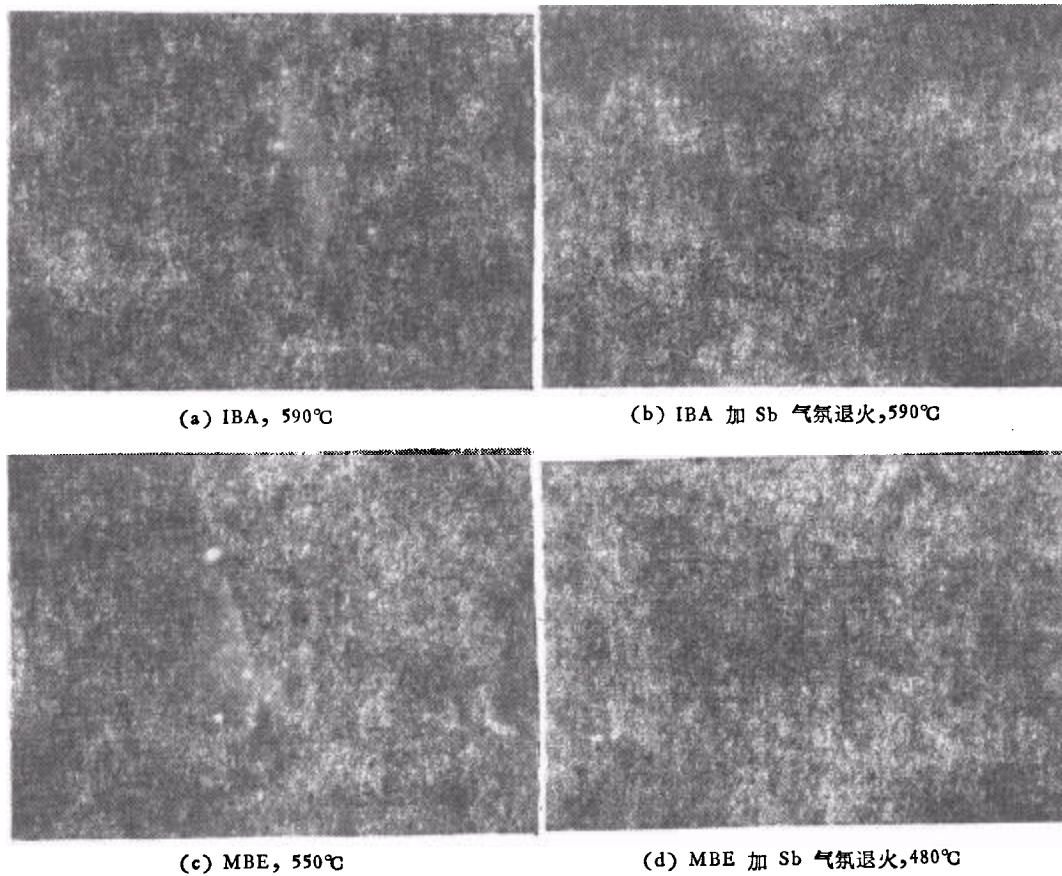


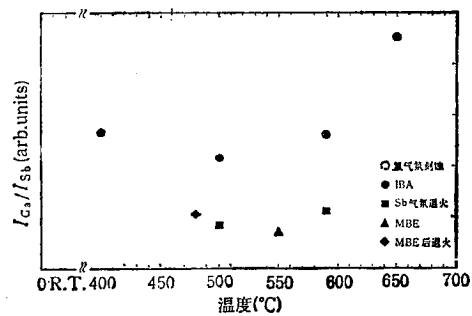
图1 用不同方法制备的 GaSb(100) 表面的 LEED 图样

2. XPS 芯态峰强度比

图2是在不同样品处理条件下测得的 XPS 芯态峰相对强度 ($\text{Ga}2\text{P}_{3/2}$ 与 $\text{Sb}3\text{P}_{1/2}$ 的面积比). 显而易见, 氩离子刻蚀后的表面 Ga 的相对含量相当高. 600°C 以下的真空退火可使 Ga, Sb 比适度下降, 但高于 600°C 的退火处理会造成比不退火更严重的富 Ga. 与之形成对照的是, 在 Sb 气氛中退火和 MBE 制备的表面均具有较低的 Ga, Sb 比.

3. HeII 激发的 Ga3d 谱

图3是在与图2对应的各种样品处理条件下测得的用 HeII 谱线激发的 UPS 谱中的 Ga3d 部分 (均以费密能级为结合能零点). 与之紧连在一起的高结合能端的上升边 (从 20eV 左右开始出现) 是由 HeI 谱线 ($h\nu = 21.2\text{eV}$) 激发的 GaSb 的价带谱的起始部分. 对这些 Ga3d 谱作一粗略检视即可发现在每一谱中至少含有两个分量. 而 IBA

图2 XPS 谱中 $\text{Ga}2\text{P}_{3/2}$ 与 $\text{Sb}3\text{P}_{1/2}$ 的峰强比随制备条件的变化

样品的谱中甚至有 3 个以上的结构。 $3d_{5/2}-3d_{3/2}$ 自旋-轨道分裂是使谱的结构复杂化的主要原因。因此必须对实验测得的原始谱作适当的分峰解叠以消除其影响,使化学位移分量显露出来。

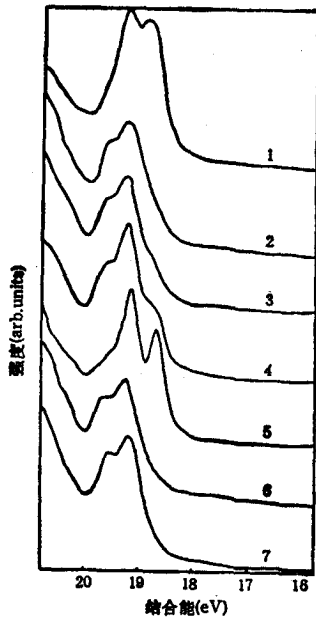


图3 HeII 激发的 Ga3d 谱 1 为氦离子刻蚀; 2 为 IBA, 400°C; 3 为 IBA, 500°C; 4 为 IBA, 590°C; 5 为 IBA, 650°C; 6 为 Sb 气氛退火; 7 为 MBE

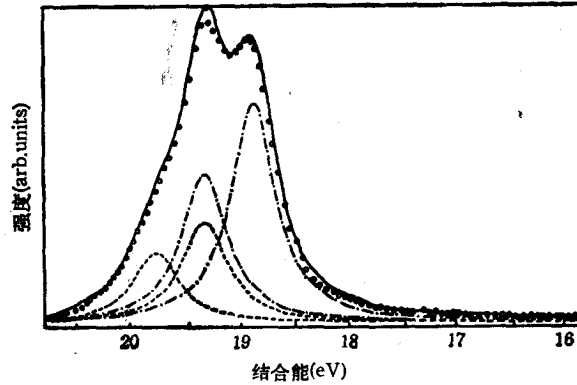


图4 对氩气氛刻蚀表面的 Ga3d 谱的计算机拟合

计算机拟合的结果表明,在扣除 HeI 谱所造成的本底影响后,从外延表面和 Sb 气

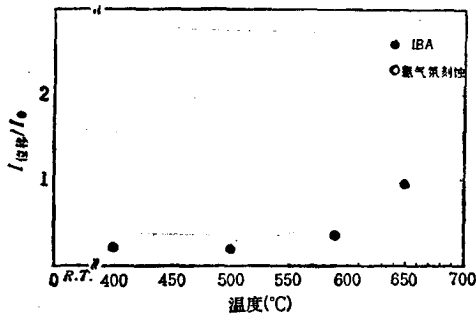


图5 Ga3d 谱中的低结合能位移分量与无位移分量的强度比

氛退火表面所测得的 Ga3d 谱都可用一个满足洛仑兹分布的双峰结构来取代。每个峰的半宽均为 0.5eV, 两个峰的高度比为 1.48, 能量间隔为 0.45eV, 其中低结合能端的主峰位于 19.25eV。这一结构正是由自旋-轨道分裂所产生的 GaSb 中的 $Ga3d_{5/2}-3d_{3/2}$ 双峰: 根据两个能级简并程度的不同, 理论预期的峰强化 ($I_{5/2}/I_{3/2}$) 应为 3/2。Eastman 等人^[9]曾测得 GaSb 中的 $Ga3d_{5/2}$ 位于价带顶

以下 18.7eV, $3d_{5/2}-3d_{3/2}$ 的能量间隔为 0.43eV。所有这些数据都与本文拟合结果完全一致(从价带谱可以定出 GaSb(100)表面的费密能级钉扎于价带顶以上 0.5—0.6eV 处)。因此,在对氩气氛刻蚀和氩气氛刻蚀退火表面的 Ga3d 谱进行拟合时,均以 $3d_{5/2}$ 位于 19.25eV, $3d_{5/2}-3d_{3/2}$ 的能量间隔为 0.45eV, $I_{5/2}/I_{3/2}=1.48$ 以及每个峰的半宽为 0.5eV 作为 GaSb 化合物中的 Ga 原子的表征,并以相同的 $3d_{5/2}-3d_{3/2}$ 的能量间隔、 $I_{5/2}/I_{3/2}$ 比和峰宽作为位移分量双峰结构的基本参数,定出后者的位置和它相对于前者的强度变化。图 4 是对氩气氛刻蚀表面作这样的拟合的结果。GaSb 中的 Ga3d 峰和位移的 Ga3d 峰在

图中分别用虚线和点划线表示。结合能比 GaSb 中的 Ga 低 0.45eV 的位移双峰无疑来自未与 Sb 成键的游离 Ga。在从氩气氛刻蚀退火表面测得的谱中,这一分量显著减小,但始终存在。过剩的游离 Ga 相对于 GaSb 中的 Ga 分量的强度比示于图 5。

四、讨 论

III-V 族化合物(100)表面的再构变化相当复杂。以 GaAs(100) 为例,典型的再构有 As 稳定的 $c(4 \times 4)$, $c(2 \times 8)$ 和 Ga 稳定的 (4×6) , $c(8 \times 2)$ 等^[10]。其中以对 As 稳定的 $c(2 \times 8)$ 再构的研究最为深入。理论和实验研究,包括用扫描隧道电子显微镜 (STM) 得到的实视觉^[11],都表明这一表面再构可用失列一二聚化模型来表征。即“2”方向的周期改变由表面 As 原子形成二聚物引起,“8”方向的周期改变由二聚物列的有规则缺失引起。有趣的是,这种 $c(2 \times 8)$ 再构在 MBE 生长的 $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x(100)$ 表面继续存在。张立纲等人^[6,7]发现,当 $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ 中的 As 含量超过 Sb 含量时 ($x \geq 0.5$),表面呈现 $c(2 \times 8)$ 再构;当 $x \leq 0.2$ 时,表面再构为 $c(2 \times 6)$, 与 GaSb(100) 的一致。两者之间为过渡区。这意味着, GaAs(100) $c(2 \times 8)$ 再构和 GaSb(100) $c(2 \times 6)$ 再构的形成原因很可能是相同的。参照 GaAs(100) $c(2 \times 8)$ 的失列一二聚化模型,可以推测 Sb 稳定的 GaSb(100) $c(2 \times 6)$ 再构表面的 Sb 原子按图 6(a) 所示的方式排列。所有的表面 Sb 原子都两两形成二聚物,每三列 Sb 二聚物中有一列缺失,而每一失列两侧的 Sb 二聚物互相错开一个原子位置。一般而言,表面原子形成二聚物能减少表面悬挂键的数目,因而有利于体系总能量的降低。从这一角度来看,上述原子排列方式有其合理性,但作为一种模型还有待其它实验和理论研究结果的检验。

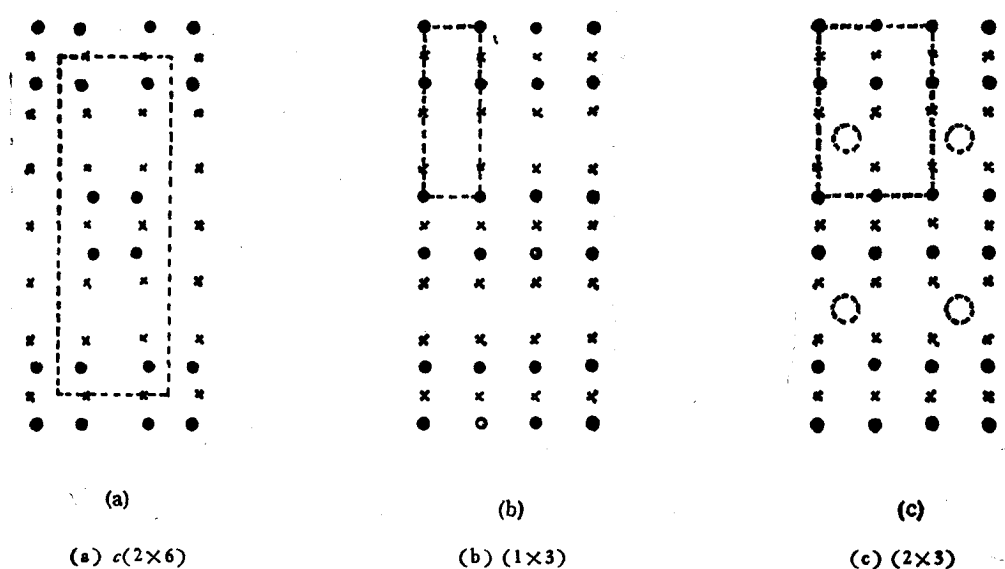


图 6 各种再构的原子排列方式 ●为第一层 Sb 原子; ×为第二层 Ga 原子

图 2 的 XPS 结果表明,在 Sb 气氛中退火得到的 (1×3) 再构具有与 MBE 制备的

$c(2 \times 6)$ 再构十分接近的表面 Sb, Ga 比。据此, 可以认为 (1×3) 再构也是由每三列表面 Sb 原子中缺失一列引起的, 与 $c(2 \times 6)$ 再构的表面 Sb 覆盖度相同。不同之处是在 (1×3) 再构中表面 Sb 原子无横向位移, 未形成二聚物, 如图 6(b) 所示。我们用高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 研究 $c(2 \times 6)$ 和 (1×3) 表面分别吸附 H 后的变化, 发现两者的谱中均出现强度较弱的对应于 Ga-H 振动模的损失峰, 证实在这两种 Sb 稳定的表面确实存在因第一层 Sb 原子缺失而暴露出来的第二层 Ga 原子 (另文详细讨论)。由于本实验结果和其他人以前的工作均证实 $c(2 \times 6)$ 再构只出现于在 Sb 气氛中用 MBE 制备的表面, 单纯的 Sb 气氛退火仅能得到 (1×3) 再构, 很有可能在 MBE 生长过程中不间断地到达 GaSb(100) 表面的 Ga 原子流为表面 Sb 原子形成二聚物提供某种驱动力。

氩气氛刻蚀表面的高 Ga, Sb 比是择优溅射的结果。III-V 族化合物经过离子轰击后一般都会出现程度不同的 V 族原子耗尽现象^[10]。由于 Ga-Sb 键在轰击过程中被打断, 导致表面区域出现大量游离态 Ga。退火可使表面的 Ga, Sb 原子重新成键, 并使一部分体内的 Sb 原子移向表面, 降低表面的富 Ga 程度。但过高的退火温度会加剧 Sb 原子从表面脱附。造成表面区域进一步富 Ga。从图 5 的结果来看, 事实上 IBA 始终不能使表面的游离 Ga 完全消除。这就解释了为什么从 IBA 处理的 GaSb(100) 表面观察到的 LEED 图样质量不佳。在这一点上 GaSb(100) 表面与 GaAs(100) 表面表现出较大的不同。对于 IBA 处理的 GaAs(100) 表面, LEED 图样的本底一般都很微弱, 束斑十分尖锐。

文献[5]中曾提到在 GaSb(100) 表面存在 Ga 稳定的 (2×3) 再构。我们用 IBA 得到的正是这种再构。但 Ga 稳定这一提法似乎值得商榷。Ga 稳定意指该表面以 Ga 原子结尾, 其 LEED 图样的“2”和“3”方向应相对于 Sb 稳定的 $c(2 \times 6)$ 表面有 90° 旋转。例如, 在 GaAs(100) 的情况下, 典型的 As 稳定表面和 Ga 稳定表面的 LEED 图样分别为 $c(2 \times 8)$ 和 $c(8 \times 2)$ 。“2”和“8”的方向正好互换。文献[5]仅提到他们所观察到的 Sb 稳定的 $c(2 \times 6)$ 再构和 Ga 稳定的 (2×3) 再构的 $1/3$ 阶图样沿同一方向, 但没有解释原因。现在对照我们用 HeII 谱线测得的 Ga3d 谱, 这一问题就比较清楚: 用 IBA 得到的 GaSb(100) 表面的富 Ga 并不是富在与 Sb 成键的 Ga 原子数上, 而是富在游离态的 Ga 原子数上。这些 Ga 原子以大小不等的 Ga 岛形式散布在以 Sb 原子结尾的 GaSb(100) 表面的适当位置, 产生扩散的 (2×3) LEED 图样。图 6(c) 是据此构想的表面原子排列方式。图中的虚线空心圈表示散布在第一层 Sb 原子列缺失位置的 Ga 岛。Ga 岛中的 Ga 具有金属 Ga 的低结合能, 与“Ga 稳定”的提法相比, 这样的表面称为“存在 Ga 岛的 Sb 结尾表面”似乎更为合适。如对这样的表面进行 Sb 气氛退火, Ga 岛无疑会逐步消除, 随之而产生的是真正的 Sb 结尾表面。

五、结 论

LEED, XPS, UPS 的结果表明: IBA, Sb 气氛退火和 MBE 制备的 GaSb(100) 表面都是以 Sb 原子结尾的。IBA 制备的 (2×3) 表面部分为 Ga 岛所覆盖, 正是由于

Ga 岛的存在影响表面的有序度,这种表面在 Sb 气氛下退火得到 (1×3) 再构表面。这样的处理能够彻底消除 Ga 岛,有效地提高表面的有序度。MBE 制备得到 $c(2 \times 6)$ 再构表面,经过 Sb 气氛退火处理后, $c(2 \times 6)$ 再构变为简单的 (1×3) 再构。

- [1] J. P. Noblanc, *Appl. Phys.*, **13**(1977), 211.
- [2] G. A. Sai-Halasz, R. Tsu and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 651.
- [3] C. B. Duke, A. Paton and A. Kahn, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3436.
- [4] C. P. Williams, F. Cerrina, G. J. Lapeyre, J. R. Anderson, R. J. Smith and J. Hermanson, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 5548.
- [5] C. A. Chang, R. Ludeke, L. L. Chang and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 759.
- [6] L. L. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1478.
- [7] F. W. Q. Da Silva, M. Silga, C. Raisin and L. Lassabatere, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B8**(1990), 75.
- [8] 董国胜、侯晓远、丁训民、陈平、张恩善、谢琪, *真空科学与技术*, **10**(1990), 95.
- [9] D. E. Eastman, T. C. Chiang, P. Heimann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 656.
- [10] W. Ranke and K. Jacobi, *Prog. Surf. Sci.*, **10**(1981), 1.
- [11] M. D. Pashley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall and P. D. Kirchner, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2176.

SURFACE RECONSTRUCTION OF GaSb(100)

HE ZHONG-QING HOU XIAO-YUAN DING XUN-MIN

State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 2 August 1991)

ABSTRACT

Various reconstructions ($c(2 \times 6)$, (1×3) and (2×3)) of the GaSb (100) surface have been studied by LEED, XPS and UPS. All the three reconstructed surfaces are terminated by Sb atoms with some rows missing. Annealing in an Sb environment of both MBE-prepared, Sb-dimerized $c(2 \times 6)$ reconstruction and IBA-prepared, Ga islands-existing (2×3) reconstruction leads to the same (1×3) reconstruction.

PACC: 6855; 6820