

氧在 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 上的初级吸附阶段*

肖撼宇 卢学坤 董国胜 丁训民 陈平

复旦大学表面物理实验室, 上海 200433

1989年11月29日收到

采用多种表面分析手段, 系统地研究了氧在 GaP(III) 上的吸附. 发现氧的初级吸附在 $1 \times 10^4 \text{L}$ 时就已饱和. 获得了有关这一阶段表面电子结构的变化、表面能带弯曲、化学吸附反应等方面的信息. 发现这一吸附阶段与表面缺陷有关, 适当地加热处理则可能将缺陷和氧一同去除. 因此这有可能成为一种有效的、去除缺陷的表面工程手段.

PACC: 7340, 7320, 7125T

一、引 言

III-V 族半导体表面的吸附研究一直是一个普遍感兴趣的课题. 最早的研究工作集中在 GaAs 表面, 现在已经扩展到 InP, InAs, GaP 等其它 III-V 族半导体. 由于 MOS 器件的发展, 氧在这些半导体表面上的吸附引起了较大的关注. 人们感兴趣的是: 氧以什么状态吸附在半导体表面; 氧的吸附位置是在 III 族原子上还是在 V 族原子上, 或者是两种情况都有; 氧的吸附对表面电子结构有什么影响. 虽然已进行了大量的研究工作, 这些问题仍未能得到完满的、普遍接受的解答. 原因之一是, 由于样品的制备和清洁处理的手段、条件不一, 样品表面存在着各种不完整性, 使得氧在半导体表面特别是极性表面上的吸附的机理非常复杂. 而以往的研究工作大多是在氧的大暴露量下进行^[1-3]. 在这样的吸附阶段中, 吸附原子与衬底原子之间有很强的相互作用, 使得各种因素相互影响, 不利于对吸附机理的认识. 在本文报道的研究工作中, 我们尝试较小暴露量的吸附, 以期发现氧在 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 极性表面上的初级吸附的过程及其与表面缺陷的关系, 既有助于对氧吸附的理解, 又能摸索出可能的消除表面缺陷的手段.

二、实 验

实验是在一台英国 VG 公司生产的 ADES-400 型角分辨电子能谱仪上进行的. 真空室的基本压强为 $4 \times 10^{-10} \text{Torr}$. 样品是掺杂浓度为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 n 型 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 单晶. 测量前, 先将真空室内的样品用 1keV 的氩离子在 $5 \mu\text{A}$ 的束流下刻蚀 30min, 以获得无碳、氧沾污的清洁表面. 然后在 500°C 高温下退火 30min, 得到了具有清晰 (1×1)

* 国家自然科学基金资助的课题.

LEED 图样的有序表面。

暴露氧气时,高纯度(99.999%)的氧气通过泄漏阀进入真空室。真空室内的压强控制在不超过 1×10^{-5} Torr,并且一旦读出压强数,立即关掉电离规,避免一切可能激活氧的因素。

XPS 的光源采用 Mg 靶的 K_{α} 线 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$),入射角相对于样品法线方向为 55° ,出射角为 45° 。在此情形下测量到的 P2p, Ga3d 和 Ga2p 线的光电子,根据估算,其逃逸深度分别为 14 \AA , 14 \AA 和 3.5 \AA 左右。

UPS 测量中,用 HeI 线 ($h\nu = 21.2\text{eV}$) 测量样品的价带结构,用 HeII 线 ($h\nu = 40.8\text{eV}$) 测量 Ga3d 峰。入射角为 45° ,测量正出射的光电子。此时测量到的 Ga3d 的逃逸深度约为 7 \AA ,为 XPS 测量中的一半。

HREELS 测量中,能量为 40eV 的单色电子以 45° 角入射,测量镜向散射的电子。

三、结果与讨论

图 1 为 XPS 测量的 O1s 能级图,其中 $1\text{L} = 1 \times 10^6 \text{ Torr} \cdot \text{s}$ 。可以看到, O1s 峰由一个主峰及其高束缚能一侧的肩状结构组成。前者的强度在暴露量为 $5 \times 10^3 - 1 \times 10^4 \text{ L}$ 时饱和,而后者早在暴露量为 $5 \times 10^2 \text{ L}$ 时即已饱和。图 2 为不同暴露量下的 UPS 谱。氧的贡献可以从暴露氧前后的差谱(图 3)中看到。除了在图 2 中就很明显的价带顶以下 5.7eV 处的峰以外,还有一个 10eV 处的隆起。前者直到 $5 \times 10^3 - 1 \times 10^4 \text{ L}$ 时才饱和,而后者早在 $5 \times 10^2 \text{ L}$ 时就已饱和,与 O1s 芯能级的行为很相似。

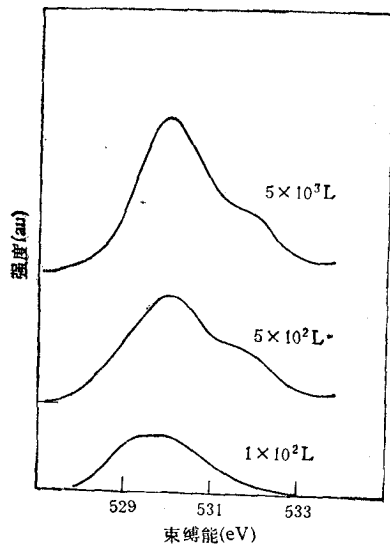


图 1 室温下 O1s 峰随氧暴露量的变化
GaP(III) + O₂; O1s 能级

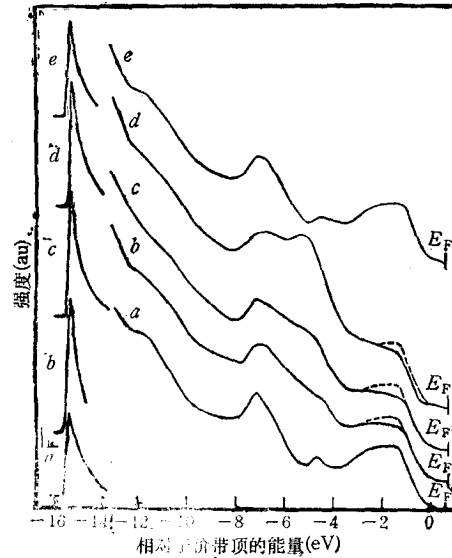


图 2 不同氧暴露量下的价带谱
GaP(III) + O₂; UPS 谱 (HeI, 正出射); a 为清洁表面; b 为 $1 \times 10^2 \text{ L}$; c 为 $5 \times 10^2 \text{ L}$; d 为 $5 \times 10^3 \text{ L}$; e 为 500°C 退火后

对 GaP(III) 表面的氧吸附研究发现, 氧的吸附形式有两种^[6-8]。通过与铝表面的氧吸附比较^[9], 其中一种被认为是原子态的氧, 在 UPS 谱上表现为价带顶以下 5.7 和 7.5eV 的两个结构; 另一种是分子态的氧, 在 UPS 谱上表现为价带顶以下 5.7eV 峰的高能量端的肩状结构和价带顶以下 10eV 处的峰。在我们的实验中, 5.7eV 峰的分辨率不够, 无法区分是否有两种状态。但是图 3 中 10eV 处的隆起证明确实存在结合态氧的吸附。这种状态的氧吸附在 5×10^2 L 时已饱和, 而 5.7eV 峰随更大暴露量而继续增强, 表明进一步的氧吸附的状态是离解的氧, 在暴露量达 5×10^3 L 以后才饱和。

本实验中, GaP(III) 表面的氧吸附在 $5 \times 10^2 - 1 \times 10^4$ L 时即已饱和, 远小于对 III-V 族半导体表面的氧吸附研究所报道的暴露量。一般认为饱和时覆盖度即为一个单层, 但本实验中似乎难以下这样的结论。我们知道, 经氩刻加退火处理的样品表面远非理想的完整表面, 而是存在着一些缺陷。氧吸附时, 结合态的氧更易于吸附在这些缺陷上, 并进一步分解为离解态的氧。这种在缺陷上的吸附是初始阶段的吸附, 比一般覆盖度为一个单层时饱和得早, 也往往容易被忽视。但因为它与表面缺陷直接有关, 因而具有特殊的意义。

我们在实验中发现, 芯能级 Ga3d, P2p 的强度在不同氧暴露量下基本不变, 但 Ga2p 峰的强度有独特的变化, 如图 4 所示。第一种情况显示的是一条完整的变化曲线。在吸

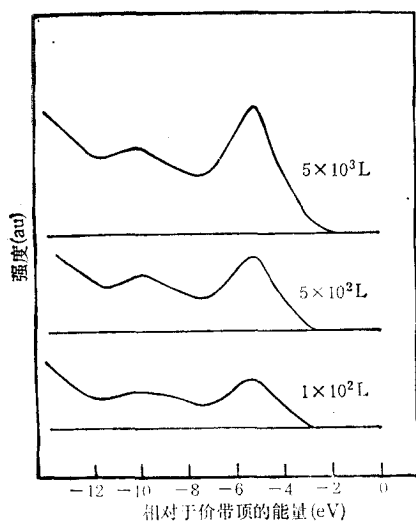


图 3 价带谱中氧的贡献
GaP(III) + O₂; 吸氧后与清洁表面的 UPS 差谱

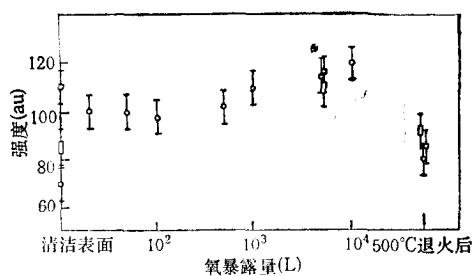


图 4 Ga2p 强度随氧暴露量的变化
GaP(III) + O₂; ○, □, ◇ 表示三种不同的情况

附了很少量的氧后, Ga2p 强度有一个较大的跳跃, 然后直到暴露量为 5×10^2 L 为止保持着这一强度。在 5×10^2 L 后, Ga2p 的强度又开始逐渐增强。最后, 经过 500°C 退火 10min, 强度又有明显的减弱。第二、第三种情况显示的是另两次实验。可以看到, GaP(III) 表面经氩刻退火处理后, Ga2p 强度有较大的涨落。第一种情况所示的在最初的氧吸附时发生的强度跳变并不是经常发生的。但是, 我们注意到, 在氧吸附达到饱和时以及退火以后, Ga2p 强度会趋于一个共同值。

Ga2p 峰与 Ga3d, P2p 的不同行为, 可以从它们的光电子逃逸深度上得到解释. 在本实验条件下, Ga3d 和 P2p 的光电子逃逸深度为 14 \AA 左右. 在暴露量不超过 10^4 L 数量级的情况下, 表面受氧吸附影响的区域并不大. 因此 Ga3d 和 P2p 的变化不大. 相反地, Ga2p 的光电子逃逸深度只有 3.5 \AA 左右, 对表面情况的变化就很灵敏. 清洁表面 Ga2p 的强度的不同, 反映了不同的氩刻退火处理后表面镓浓度的差异, 在一定程度上也反映了不同的表面缺陷的情况. 这样的差异在实验中是难以很好地控制. 当氧吸附超过 $5 \times 10^2 \text{ L}$ 后, 吸附在缺陷上并离解为原子的氧能够把一些镓原子拉到表面. 经退火后, 氧带着多余的镓原子离开表面, 使 Ga2p 强度趋于一个固定值. 由此看来, 较小暴露量的氧吸附加退火处理的方法, 很可能是一种消除表面缺陷的表面工程手段.

下面探讨这个初级氧吸附对表面电子结构的影响. 在图 2 的价带谱上, 同时标出了费密能级位置和二次电子截止的位置. 费密能级的位置是通过测量与样品连接的镍片的价带边, 并用已知费密能级位置的费密-狄喇克分布函数拟合而得到的. 我们发现, 清洁 GaP(III) 表面的费密能级位于价带顶以上 0.6 eV . 因为样品是 n 型的, 这表明由于禁带中存在的表面空态, 引起了 1.6 eV 的向上的能带弯曲 (GaP 禁带宽度为 2.2 eV). 当吸附了 $1 \times 10^2 \text{ L}$ 氧以后, 费密能级相对于价带顶移开了 0.15 eV 并钉扎在那里, 能带弯曲相应地变为 1.45 eV . 这说明费密能级附近的一些表面空态被消除了.

为了证实引起能带弯曲变化的是以何种形式吸附的氧, 我们给出芯能级束缚能随氧暴露量的变化图, 如图 5 所示. 当暴露量为 $1 \times 10^2 \text{ L}$ 时, 所有的芯能级都向高束缚能方向移动 $0.1 \pm 0.1 \text{ eV}$, 与价带谱中得到的费密能级移动的结果相符. 在进一步的氧暴露下, 虽然离解态的氧的吸附量在增加, 芯能级 P2p 和 Ga3d (用 MgK_α 线激发) 的峰位并未继续移动. 因此, 能带弯曲的变化是由结合态的氧引起的.

从图 5 还可以看到, Ga2p 峰和 HeII 线激发的 Ga3d 峰 (逃逸深度约为 7 \AA) 随氧

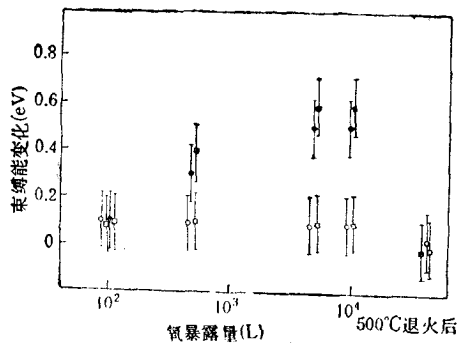


图 5 芯能级束缚能随氧暴露量的变化
GaP(III) + O₂; ● 为 Ga2p; ● 为 Ga3d(HeII);
□ 为 Ga3d(MgK_α); ○ 为 P2p

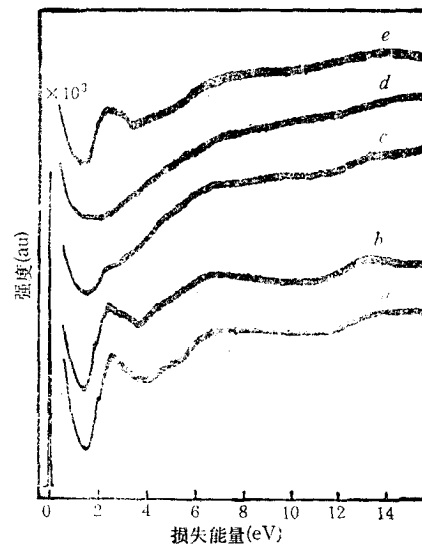


图 6 不同氧暴露量下的 HREELS 谱 ($E_0 = 40 \text{ eV}$)
a 为清洁表面; b 为 $1 \times 10^2 \text{ L}$; c 为 $5 \times 10^2 \text{ L}$;
d 为 $5 \times 10^3 \text{ L}$; e 为 500°C 退火后

暴露量的增加而继续向高束缚能方向移动, 到 $5 \times 10^3 \text{L}$ 时分别移动了 $0.6 \pm 0.1 \text{eV}$ 和 $0.5 \pm 0.1 \text{eV}$, 可见由于离解的氧与最表面的镓原子的相互作用, 引起了 $0.4-0.5 \text{eV}$ 的化学位移。这个化学位移量小于报道的镓被氧化而发生的化学位移量 $1.3 \text{eV}^{[8-10]}$, 说明在本实验所研究的初级氧吸附阶段, 原子氧还未与衬底镓原子形成氧化物, 只是以一种中间态形式存在。由于本实验中无法测到光电子逃逸深度浅的 P 的芯能级, 对于最外层 P 原子在氧吸附下的行为还没有足够的认识。

价带谱上二次电子截止边与费密能级之间的能量差加上表面功函数, 即为 HeI 线的光子能量 21.2eV 。因此我们可以从价带谱上求得表面功函数。清洁 GaP(III) 表面的功函数为 4.14eV 。当暴露量超过 $5 \times 10^2 \text{L}$ 时, 功函数逐渐增大, 至 $1 \times 10^4 \text{L}$ 时达 4.34eV 。这可以理解为由于吸附原子与衬底原子之间的电荷转移, 引起了 0.2eV 的表面势垒。

氧吸附还逐步消除了价带顶附近的表面占有态, 见图 2。图 6 示出 HREELS 谱。 $1.5-3.0 \text{eV}$ 的损失结构对应于到与镓有关的表面空态的跃迁, 将在另文中详细讨论。这个损失结构也被氧吸附逐步消除, 到 $5 \times 10^3 \text{L}$ 时全部消失, 电子损失能量的阈值也相应地从清洁表面的 1.3eV 移到 2.2eV , 后者正是 GaP 的禁带宽度。

以上的电子结构的变化经 500°C 退火 10min 后都能被消除。

- [1] C. R. Brundle and D. Seybold, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1186.
- [2] G. Hollinger, G. Hughes, F. J. Himpsel, J. L. Jordan, J. F. Morar and F. Houzay, *Surf. Sci.*, **168** (1986), 617.
- [3] H.-U. Baier, L. Koenders and W. Monch, *Surf. Sci.*, **184** (1987), 345.
- [4] W. E. Spicer, P. W. Chye, C. M. Garner, I. Lindau and P. Pianetta, *Surf. Sci.*, **86** (1979), 763.
- [5] Y. Mizokawa, O. Komoda and S. Miyase, *Thin Solid Films*, **156** (1988), 127.
- [6] W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **81**(1979), 504.
- [7] K. Jacobi and W. Ranke, *J. Electron Spectroscopy*, **8**(1976), 225.
- [8] Y. R. Xing and W. Ranke, *Surf. Sci.*, **16**(1986), L171.
- [9] B. Hofmann, K. Horn, A. M. Bradshaw and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **82** (1979), L610.
- [10] H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura, *Surf. Sci.*, **86** (1979), 811.

INITIAL STAGE OF OXYGEN ADSORPTION ON GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) SURFACES

XIAO HAN-YU LU XUE-KUN DONG GUO-SHENG DING XUN-MIN CHEN PING

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 29 November 1989)

ABSTRACT

A number of surface analysis techniques, including XPS, UPS and HREELS, are used to study oxygen adsorption on GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) surfaces. Initial oxygen adsorption is found to be saturated at an exposure around 10^4L . Information concerning surface electron structure variation in this stage, such as surface band bending, chemical shifts, *etc.* has been obtained. It is found that this stage of oxygen adsorption is related to surface defects. Proper annealing treatment can remove the surface defects along with the adsorbed oxygen. Such oxygen adsorption followed by annealing might be a way for defect removal in surface engineering.

PACC: 7340; 7320; 7125T