

InP(100)与(111)面的特征能量损失谱

侯晓远 俞鸣人 王迅

(复旦大学现代物理研究所)

1983年5月25日收到

提 要

用能量为300eV的人射电子测量了InP(100)与(111)面的电子能量损失谱,识别了能量损失为15.2eV的峰对应于InP的体等离子体损失,11.7eV和8.7eV的两个峰分别由In的体和表面等离子体损失所引起。用费米能级以上1.8eV和4.0eV处存在两个空态。解释了19.3eV、20.2eV、22.7eV,3.8eV和6.0eV几个损失峰分别对应于从In 4d芯能级和价带到上述空态的跃迁。In的体和表面等离子体损失峰的存在说明表面形成了In岛。根据同纯In样品损失谱强度的比较,估计了表面In岛所占的面积。表面In岛是氩离子刻蚀所造成,经过退火,In岛所占面积缩小,但厚度增大。InP(100)表面形成的In岛比(111)表面更不易消除。

一、引言

特征能量损失谱(CLS)亦称低能电子能量损失谱,是表面物理研究的一种重要实验方法。它通过入射的低能电子同固体表面相互作用,激发固体中的体等离子振荡、表面等离子振荡或电子跃迁,使得在反射电子的能谱中出现一系列的能量损失峰,从这些损失峰结构中就可获得有关固体表面电子态和等离子激元等信息。这种方法最早曾被用来研究Si、Ge和GaAs等半导体^[1-3]。

InP是一种在器件制造方面很有希望的半导体材料,但是对它的表面性质的了解还远远不如Si和GaAs。对于InP的特征能量损失谱所做过的工作很少。Williams和McGovern^[4]曾测量过InP(110)面的CLS,但他们所得到的损失峰和对损失峰的解释同后来别人的结果有很大差别。Massies等^[5]测量了InP(100)面的几种不同再构表面的CLS,但他们只对发生在17.6和18.6eV的两个峰作了解释,而对其它的损失峰未做任何说明。最近,Tu和Schlier^[6]报道了对于用解理和氩离子刻蚀的InP(110)面,以及化学处理的InP(100)面的CLS。而他们所注意的主要是由表面In岛所引起的体等离子和表面等离子损失峰的变化,并发现用CLS比用俄歇电子能谱能更灵敏地反映出表面In岛的存在。除了In和InP的等离子体损失峰以外,他们没有报道由电子跃迁所引起的损失峰。

本文的目的是测量经过氩离子刻蚀(表面为无序)和经过退火(表面恢复有序)后,InP(100)和(111)面的CLS,从谱的比较中识别各个损失峰所对应的能量损失机理。并

且根据等离子体损失峰的变化,估计了表面 In 岛的大小和退火前后的变化情况。

二、实验方法

实验在一台英国 VG 公司生产的 ESCALAB-5 型多功能电子能谱仪上进行。直接利用该仪器的 AES 装置,将电子束的能量调低到 300eV, 束流为 $1.3\mu\text{A}$ 左右, 调制电压的幅度取 $1\text{V}(p-p)$ 。电子能量分析器工作在固定减速比 (CRR) 模式, 减速比取 10, 以提高分析器的分辨本领。根据弹性散射电子峰的半高宽度 (FWHM) 估计, 在上述的实验条件下, 可以达到的分辨率约为 0.9eV 。损失谱一般记录为负二次微商谱 (即 $-d^2N/dE^2-E$) 的形式, $-d^2N/dE^2$ 峰的能量位置与原始损失谱 $N(E)$ 峰的位置刚好一致。从多次测量中确定峰位读数的重复性较好, 误差不大于 0.3eV 。

样品是经过抛光的 n 型 InP(100) 和 InP(111) 单晶片, 用常规方法清洗干燥后放入超高真空室, 真空度优于 $3 \times 10^{-8}\text{Pa}$ ($2.3 \times 10^{-10}\text{Torr}$)。测量前先用 1keV 的氩离子对样品表面进行刻蚀, 以去除表面的 C、O 沾污。表面清洁度用 AES 或 XPS 检验。

三、实验结果与讨论

1. 损失谱的特征和峰的识别

实验测得 InP(100) 的 CLS 如图 1 所示。其中曲线 (a) 是用 5keV 氩离子对表面进行刻蚀后得到的, 反映的是无序表面, 峰比较少。曲线 (b) 是经过 300°C 左右退火 1 小时后测得的, 用 LEED 观察到这时表面显示较弱的 (4×2) 再构图样, 说明退火后表面又变为比较有序。

在有序表面上看到的损失峰共有 10 个, 列在表 1 中, 同时也列出了 Massies 等^[5]对

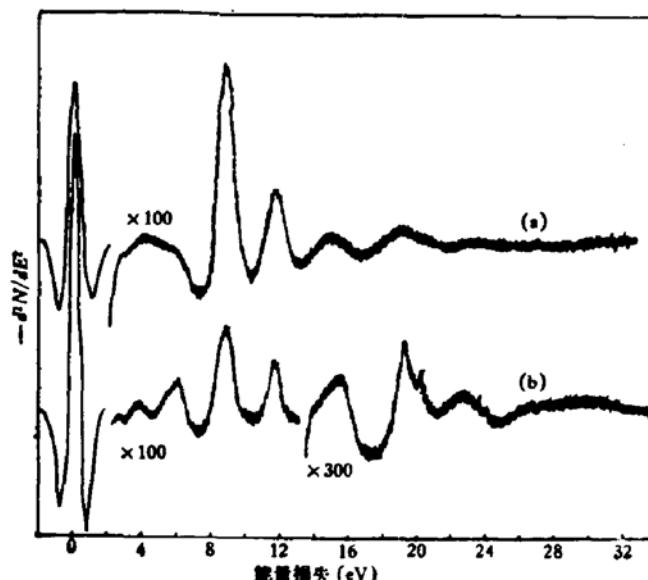


图 1 InP(100) 的特征能量损失谱

InP(100)(4×2)In 表面所得的结果,以进行比较,大多数的损失峰位置基本相同。而 Williams 和 McGovern^[4] 对 InP(110)(1×1) 表面所观察到的损失峰是在 5、7.5、11.2 和 14.5eV 处,与 Massies 等和我们的结果均不一样。

表1 损失峰的能量位置(eV)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 本文 | 2.6 | 3.8 | 6.0 | 8.7 | 11.7 | 15.2 | | | 19.3 | 20.2 | 22.7 | 29.5 |
| 文献[5] | 2.6 | 3.7 | 5.5 | 8.5 | 11.5 | 15.0 | 17.6 | 18.6 | 19.7 | | 22.1 | |

对于上面这些观察到的损失峰,我们根据其特征作如下的识别:

(1) In 和 InP 的等离子体损失

根据我们测量纯 In 样品的 CLS, 以及 Tu 和 Schlier 的报道, 11.7eV 和 8.7eV 这两个峰分别对应于 In 的体等离子体损失 $(BP)_{In}$ 和表面等离子体损失 $(SP)_{In}$ 。15.2eV 峰对应于 InP 的体等离子体损失 $(BP)_{InP}$, 而 InP 的表面等离子体损失峰应当出现在 10.2eV 附近, 由于它位于 $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 峰的中间, 在图 1 中不能明显地看到。但是, 如果将图 1 曲线 (b) 的 8.7 和 11.7eV 两个峰与纯 In 的等离子体损失峰作差谱, 如图 2 所示, 就可以从 $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 的本底中区分出能量损失为 10.2eV 的 $(SP)_{InP}$ 。图 1 (b) 中在 29.5eV 处的弱峰估计是 InP 的二倍体等离子体损失 $2(BP)_{InP}$ 。在 InP 表面上有 $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 出现, 说明了表面存在 In 岛, 这一点将在下面详细讨论。

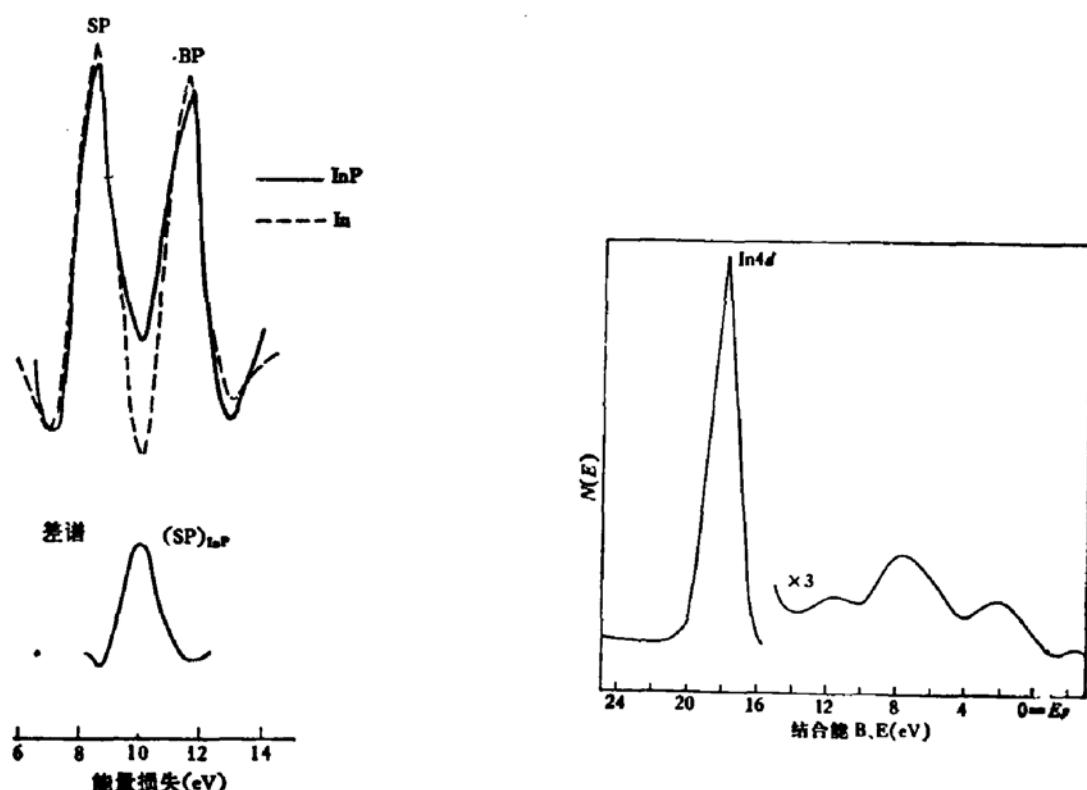


图2 从 $(BP)_{In}$ 和 $(SP)_{In}$ 的本底中分辨出 InP 的表面等离子体损失峰

图3 InP(100) 的价带及 In 4d 的 XPS

(2) 芯能级和带间跃迁对应的损失峰

表 1 中其余的峰,除了 2.6eV 很可能是二次微商所造成的假峰外,3.8、6.0、19.3、20.2 和 22.7eV 峰都应归结为由电子在芯能级或带间跃迁所引起的.

用 XPS 测量了 InP(100) 的价带和 In $4d$ 芯能级,如图 3 所示. In $4d$ 的结合能约为 17.8eV, 它实际上是一个双重能级,由自旋-轨道分裂所引起的 $4d_{5/2}$ 和 $4d_{3/2}$ 能级间距约为 0.84eV, 这在一般的 XPS 中是分辨不出来的. 价带谱有二个峰 V_1 、 V_2 , 分别位于费米能级以下约 2.0eV 和 7.6eV 处,表示这里有两个态密度的峰值. 这同 Ley 等^[2]测定的价带状态密度基本上是一致的.

根据 In $4d$ 和价带态密度分布,可以推测表 1 中各电子跃迁的能量损失机理. 图 4 画出了各有关的电子能级. 假定在费米能级以上 1.8eV 和 4.0eV 左右,分别有两个空的态密度分布峰 E_1 和 E_2 , 而 In $4d$ 双重能级的结合能取为 17.4 和 18.3eV, 则 19.3 和 20.2 eV 的损失峰对应于 In $4d$ 双重能级到 E_1 的跃迁, In $4d$ 到 E_2 的跃迁对应于 22.7eV 峰(由于信噪比较小,未能分辨出双峰). 3.8eV 损失峰对应于 V_1 到 E_1 的跃迁, 6.0eV 损失峰对应于 V_1 到 E_2 的跃迁. 由 V_1 到 E_1 和 E_2 的跃迁所对应的能量损失分别为 9.4eV 和 11.6eV, 正好同 (SP)_{In} 和 (BP)_{In} 相重合而无法辨认.

E_1 和 E_2 这两个空态究竟来自表面还是体内呢? 我们测量 InP(111) 面经氩离子刻蚀并退火后的 CLS, 如图 5 所示. 与图 1(b) 相比较, 损失峰的数目和峰位完全一样. 这说明空态 E_1 和 E_2 是同体内相联系的. 对于用氩离子刻蚀并退火所得到的 InP(100) 和 InP(111) 有序表面, 用 CLS 均未看到与表面态相联系的能量损失. 即使这两种表面结构具有不同的表面态, 它所引起的损失峰也被体能带间的跃迁所淹没, 在 CLS 中得不到反映.

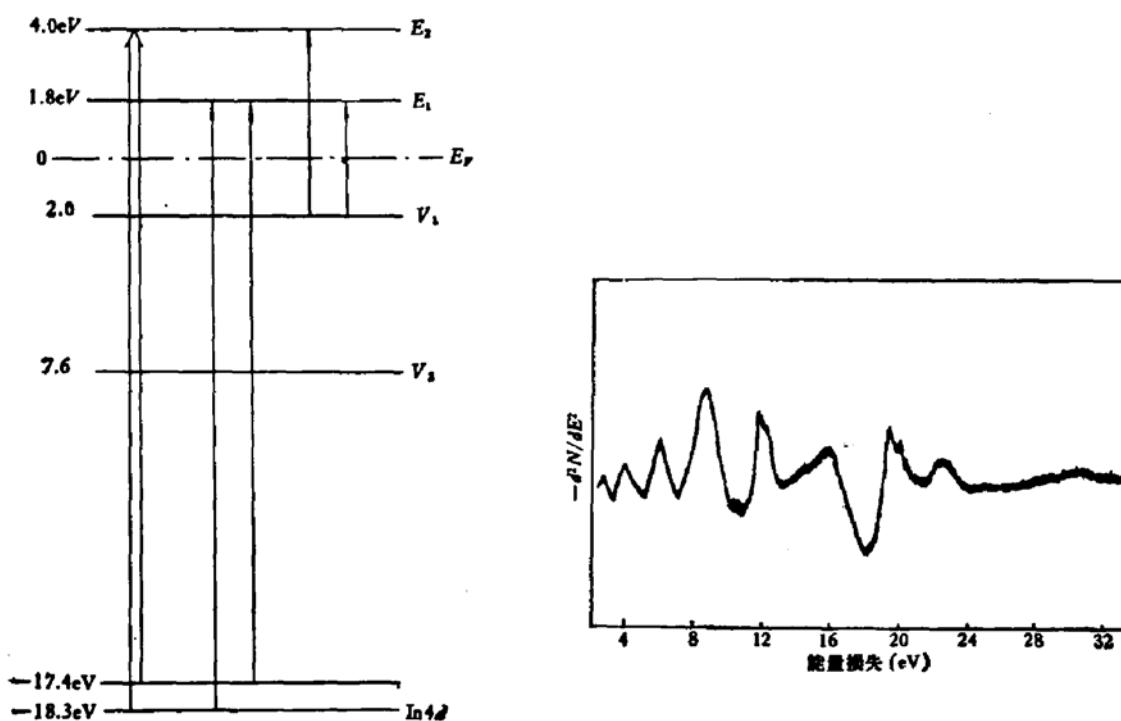


图 4 与电子激发引起的损失峰相对应的跃迁

图 5 InP(111) 有序表面的 CLS

2. 表面 In 岛的变化特征

Tu 和 Schlier 根据 InP(110) 面经氩离子刻蚀后出现 $(BP)_{In}$ 和 $(SP)_{In}$ 损失峰, 认为氩离子刻蚀造成表面 In 和 P 的浓度偏离化学配比, 多余的 In 形成 In 岛。本文的测量则进一步表明, 对于 InP(100) 和 InP(111) 表面, 氩离子刻蚀后, 即使经过 300°C 左右退火, 仍不能消除 In 岛。

但是在退火前后, In 岛的尺寸则发生一定的变化。这表现在 $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 损失峰相对于弹性峰的强度变化上面。表 2 是实验测得的在相同实验条件下(相同的人射角、发射角和电子束能量等), InP(100) 和 InP(111) 表面经氩离子刻蚀和退火后, $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 损失峰相对强度的典型值。需要说明的是, $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 强度随氩离子刻蚀或退火的条件不同而可以在一定的范围内变化。在表 2 中, 对氩离子刻蚀表面是选取了多次测量中的中间值; 对退火表面, 则选取处理条件比较好, 即退火时间较长、退火时真空度较好, 及退火后 LEED 图样较清晰的情形下所测得的数据, 它基本上代表了用 300°C 退火所能达到的最佳表面情况。为了比较, 表 2 中也给出了对纯 In 清洁表面所测得的 (SP) 和 (BP) 的相对强度。

表 2 $(SP)_{In}$ 和 $(BP)_{In}$ 相对于弹性峰的强度

| | InP(111) | | InP(100) | | 纯 In |
|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| | 3kV Ar ⁺ 刻蚀 | 退 火 | 2kV Ar ⁺ 刻蚀 | 退 火 | |
| $(SP)_{In}$ | 4.4×10^{-3} | 9.0×10^{-4} | 5.6×10^{-3} | 2.8×10^{-3} | 2.3×10^{-2} |
| $(BP)_{In}$ | 2.0×10^{-3} | 5.5×10^{-4} | 3.6×10^{-3} | 2.4×10^{-3} | 2.0×10^{-2} |
| $(BP)_{In}/(SP)_{In}$ | 0.45 | 0.61 | 0.64 | 0.86 | 0.87 |

$(SP)_{In}$ 的相对强度反映了 In 岛的大小。如果 In 岛在表面上均匀地弥散分布, 每个 In 岛的线度远小于电子束斑, 后者的直径约为几十微米以上, 则根据 InP 表面 $(SP)_{In}$ 强度与纯 In (相当于表面为 100% In 岛) 的 $(SP)_{In}$ 强度的比较, 可以估计出 In 岛面积所占整个表面积的百分比。对于 InP(111) 面氩离子刻蚀后 In 岛面积为 19%, 经过退火以后, In 岛面积缩小到只占表面的 4% 左右。

高倍显微镜观察证实上面的推测和估算都是正确的。图 6 是 InP(111) 表面退火后的显微照片, In 岛呈弥散状, 其线度约为 1.0—2.5 微米, In 岛面积占整个表面的大约 4—8%。(In 岛分布并不完全均匀)

$(BP)_{In}/(SP)_{In}$ 比值反映了 In 岛的厚度。因为可以认为 $(SP)_{In}$ 强度与 In 岛面积成正比, 而 $(BP)_{In}$ 则既取决于 In 岛面积, 又同 In 岛厚度有关。 $(BP)_{In}/(SP)_{In}$ 愈大, 说明 In 岛愈厚。从表 2 所列数据可知, 经过退火以后, $(BP)_{In}/(SP)_{In}$ 总是增大的, 即在 In 岛面积缩小的同时, In 岛的厚度变大。但比起纯 In 来, $(BP)_{In}/(SP)_{In}$ 的值总要小些。对于纯 In 来说, 其体等离子体损失的信号基本上来自于表面以下深度为 $\delta = 3\lambda \left(\frac{1}{\cos \theta_i} + \frac{1}{\cos \theta_e} \right)^{-1}$ 的一层内, 其中 λ 为电子的逃逸深度, θ_i 为电子束的人射角, θ_e 为接收角。在能为 300eV 时电子的逃逸深度 $\lambda \approx 8 \text{ \AA}^{[8]}$, 在我们的实验中, $\theta_i = 35^\circ$, $\theta_e = 15^\circ$, 由

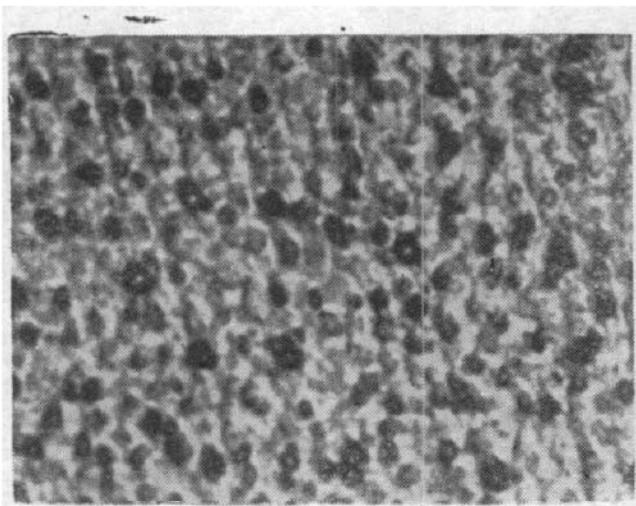


图 6 InP(111) 表面 In 岛的显微照片(深黑色斑点为 In 岛)放大 1600 倍

此得到 $\delta \approx 11 \text{ \AA}$ 。所以 InP 表面的 In 岛厚度估计不会超过此值。

对于 InP(100) 面, 经氩离子刻蚀后 In 岛占据整个表面积的约 24%, 经过退火以后, 仍占整个表面的 12% 左右, 而且 $(\text{BP})_{\text{In}}/(\text{SP})_{\text{In}}$ 的值同纯 In 相当接近。这表示 InP(100) 面比 InP(111) 面更不容易消除表面 In 岛。

四、结 论

InP(100) 和(111)有序表面的特征能量损失谱具有基本相同的特征,除了 InP 的体等离子体损失 $(\text{BP})_{\text{InP}}$ 、表面等离子体损失 $(\text{SP})_{\text{InP}}$ 和 In 的体等离子体损失 $(\text{BP})_{\text{In}}$ 、表面等离子体损失 $(\text{SP})_{\text{In}}$ 以外,还可以观察到由电子跃迁所引起能量损失,它们对应于从 In $4d$ 芯能级和价带到费米能级以上 1.8eV 和 4.0eV 两个空态的跃迁。没有观察到与表面态相联系的损失结构。

损失峰 $(\text{BP})_{\text{In}}$ 和 $(\text{SP})_{\text{In}}$ 的存在说明表面存在 In 岛。经过退火以后表面 In 岛的面积缩小,但厚度增大。对于 InP(100) 和(111) 表面,用氩离子刻蚀加退火来获得的有序表面上, In 岛不能完全消除。而(100) 面比(111) 面形成的 In 岛更为明显。

参 考 文 献

- [1] H. Froitzheim, H. Ibach and D. L. Mills, *Phys. Rev.*, **B11**, 4980 (1975).
- [2] R. Ludeke and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 653 (1974).
- [3] J. E. Bowe and G. Margaritondo, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1471 (1975).
- [4] R. H. Williams and I. T. McGovern, *Surface Sci.*, **51**, 14 (1975).
- [5] J. Massies, P. Devoldere and N. T. Linh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1353 (1978).
- [6] C. W. Tu and A. R. Schlier, *Appl. Surface Sci.*, **11/12**, 335 (1982).
- [7] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalezyk and D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, **B9**, 600 (1974).
- [8] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1979) p5.

Characteristic Electron Energy Loss Spectra of InP (100) and (111) Surfaces

Hou Xiaoyuan, Yu Mingren and Wang Xun
(*Modern Physics Institute, Fudan University*)

Abstract

The electron energy loss spectra of InP(100) and (111) surfaces has been measured by using a primary electron beam of 300 eV energy. The loss peaks in the spectra could be identified as follows: The peak at energy loss of 15.2 eV corresponds to the bulk plasmon loss of InP, and the two peaks at 11.7 eV and 8.7 eV are attributed to the bulk and surface plasmon loss of In respectively. The loss peaks at 19.3 eV, 20.2 eV, 3.8 eV and 6.0 eV could be explained as the electronic transitions from In 4d core levels and valence band to the empty states, if two empty states are supposed to be located at 1.8 eV and 4.0 eV above Fermi level. The appearance of In bulk and surface plasmon loss peaks in the spectra indicates that the In islands have been formed on the surface. Comparing the relative plasmon loss intensity of the sample with those obtained on pure In foil, the surface area occupied by the In islands could be estimated. After annealing the sample at 300°C, the In islands shrink but their thickness increases. It looks more difficult to eliminate the In islands on InP(100) surface than on (111) surface.