

氧在 GaP(111) 表面上的吸附特性

邢 益 莱

(中国科学院半导体研究所)

W. Ranke

(西德马普学会 Fritz-Haber 研究所)

1985年5月21日收到

利用单色的 HeII (40.8eV) 光电子谱研究了氧在 GaP(III) 表面上的化学吸附特征。实验表明，在室温下被吸附的氧存在两种形态： α 氧和 β 氧。 α 氧在价带中的两个光电子峰分别低于价带顶 6.0 和 10.0eV； β 氧在价带顶下 5.2eV 处有一个主峰和在 8—9eV 处有一个肩峰，它对应于离解态的氧与表面原子的键合。 β 氧引起 Ga3d 能级的化学位移为 0.8 ± 0.1 eV，而 α 氧不引起位移。在 $\sim 250^\circ\text{C}$ 下退火，大部分的 α 氧脱附，并有小部分转变为 β 氧，后者在 $\sim 550^\circ\text{C}$ 时脱附。所有这些结果都与氧在 GaAs 表面上的吸附特性类似。

一、引言

III-V 族化合物半导体表面的氧吸附以及氧化问题引起人们的浓厚兴趣，并对 GaAs 进行了大量的研究，但对 GaP 的工作还比较少^[1,2]。随着 GaP 器件的出现，关于这种材料的表面氧吸附和氧化课题也应该受到相应的重视。

关于氧在半导体表面上的吸附，过去的工作比较集中地研究两个问题：一是氧以什么状态（原子还是分子）被吸附？二是氧被吸附在什么位置上？对于 GaAs 表面，Ranke 等人认为，室温下被吸附的氧存在原子和分子两种状态^[3,4]；而 Su 等人^[5]根据对解理的 GaAs (110) 表面氧吸附的研究结果指出，被吸附的氧都是离解了的（即原子态），只是由于吸附的位置不同，从而表现出不同的特性。

Jacobi 和 Ranke^[1] 曾利用 AES 和 UPS 研究了 GaP(111) 清洁表面及其氧吸附的特征，认为经过 Ar 离子溅射后的表面是富 Ga 的，进行退火可以得到接近化学配比的表面。暴露氧气之后，在 UPS 中观察到的氧光电子峰低于价带顶 5eV。Iwasaki 等^[2]研究了 GaP(110) 解理面初期氧化时的 X 光电子谱，发现氧引起 Ga3d 和 P2p 的结合能位移分别为 1.3—1.4 和 4.4—4.6eV。

本工作利用单色化的 HeII 光电子谱（UPS）研究氧在 GaP(111) 表面上的室温吸附及其退火效应，重点分析氧覆盖表面的价带谱特征，发现 GaP 与 GaAs 表面的氧吸附特性是相似的。

二、实 验

GaP 样品是掺 Te 的 n 型单晶，其载流子浓度为 10^{18} cm^{-3} 数量级。测量是在(111)面上进行的。经过 Xe 离子轰击和 $\sim 500^\circ\text{C}$ 退火后，利用 LEED 观察到在较高的散射背景上出现对应于 1×1 表面结构的衍射图样。这样处理的 GaP(111) 表面，Ga 和 P 的面原子密度近似相等^[1]。样品加热是利用装在不锈钢样品座中的电炉丝实现的。

测量装置是具有双通道 CMA 的电子能谱仪，真空室的本底真空度为 10^{-10} 托范围。光源是 He 气放电灯，利用光栅单色器获得单色的 HeII 射线 ($h\nu = 40.8\text{ eV}$)。同其它半导体一样，在 GaP 的价带区域中存在表面电子态，并随着氧的吸附而消失。因而，氧覆盖与清洁表面之间的光电子差谱不仅包含氧引起的光电子数目增加，同时也包含由于表面态消失而导致的光电子数目减小。对于 GaAs 表面，上述的影响只有在 HeI (21.2 eV) 光电子谱中是重要的，而对于 HeII 光电子谱，这种影响可以忽略。考虑到 GaP 的情况可能与之类似，我们选择 HeII 射线作为激发光源（尽管它的强度比 HeI 射线弱得多），在光电子差谱的分析中也忽略了表面态的影响。

由于单色的 HeII 光强很弱，光电子信号是经 120 次积累之后记录下来的。通过能量选为 15 eV ，测量点之间的能量间距取 0.1 eV ，谱图中的曲线表示记录点数值的平滑结果。

氧气的纯度为 99.998%。为了避免激发态氧的影响，暴露氧时，置样品于远离真空规的地方。

三、结 果 与 讨 论

1. 价带光电子谱

图 1(a) 给出清洁 (A)、室温下氧覆盖 (B) 和经 250°C 退火 (C) 的 GaP(111) 表面的价带光电子谱。氧覆盖表面是暴露 10^4 LO_2 而得到的。所有谱线的能量坐标都以价带顶为参考点。由于氧的吸附引起表面能带弯曲和电子亲合势的变化，谱线 B 和 C 的能量坐标相对于清洁表面的谱线 A 发生了少许位移。在求差谱时，移动 B 和 C 使它们的 Ga3d 光电子峰的极大值位置以及低结合能一侧与谱线 A 的相重合，因为芯能级的能量位置相对于价带顶来说是不变的。

图 1(b) 给出相应的价带差谱曲线。B-A 表示全部氧的 2p 光电子谱。如上所述，这里忽略了由于氧吸附引起 GaP 表面态变化所可能产生的影响。同 GaAs 表面相似，吸附在 GaP 表面上的氧存在着与表面原子结合强弱不同的两种形态。为了便于讨论，我们也暂且称为 α 氧和 β 氧，分别对应于弱结合和强结合的两类氧。显然，差谱 B-A 表示 $\alpha + \beta$ 的贡献，即两种氧的光电子谱的叠加。

差谱 B-C 给出经 250°C 退火而脱附的 α 氧 2p 光电子谱分布，它的反键态和成键态能量分别低于价带顶 6.0 和 10.0 eV 。另外， 6.0 eV 的峰显得不够对称，在 $\sim 4\text{ eV}$ 处出现一个微弱的极小值，这是由于少量的 α 氧在退火过程中转变为 β 氧而造成的。这部分的真

正谱线应如图中的虚线所示。

经 250°C 退火后, 只剩下 β 氧停留在 GaP 表面上, 差谱 C-A 表示它的 2p 光电子谱。低于价带顶下 5.2 eV 处存在一个很强的主峰, 伴随一个肩峰位于 8—9 eV 的地方, 分别对应于 β 氧的反键态和成键态。

Ranke 和 Jacobi 首先发现^[4], 在利用离子轰击和退火进行处理的 GaAs(111)、(111) 和(100)表面上吸附的氧存在与上述特性类似的两种形态。由于 α 氧具有较低的结合能, 且容易受电子辐照的影响, 他们把这种形态的氧解释为分子态。退火实验的结果也支持这种观点, 因为 α 氧的脱附温度相当低。但是, Su 等^[5]研究了氧在解理的 GaAs(110) 表面上的吸附, 发现其价带谱与 α 氧相类似的一种氧的吸附形态, 与 Ranke 等人的结果不同。这种氧在很低的吸附量时就达到饱和。他们把这种氧解释为离解态氧在表面缺陷位置上的吸附。Ranke 等和 Su 等所观察到的是否属于同一种形态的氧? 只根据价带光电子谱的分析还是不能得出最后结论的。

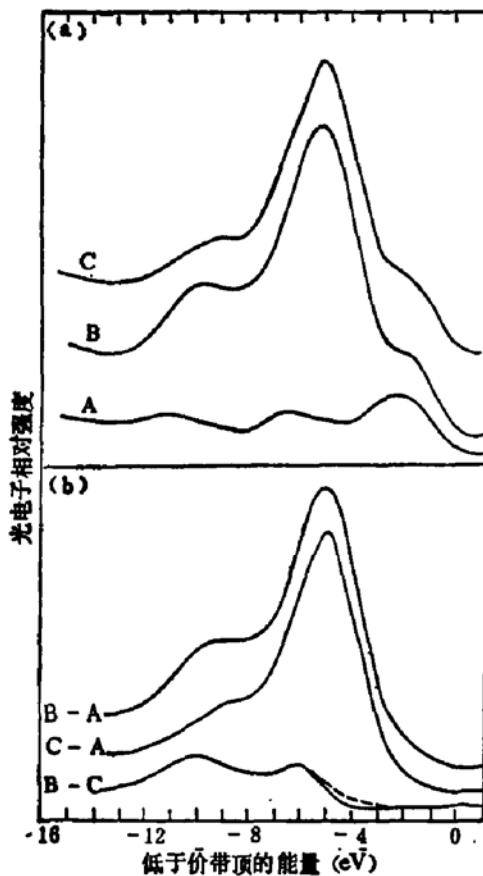


图 1 (a) 清洁的(A)、室温下暴露 10^4 L 氧(B) 和经 250°C 退火(C) 的 GaP(III) 表面的价带光电子谱, $\hbar\nu = 40.8$ eV; (b) 相应的差谱曲线。

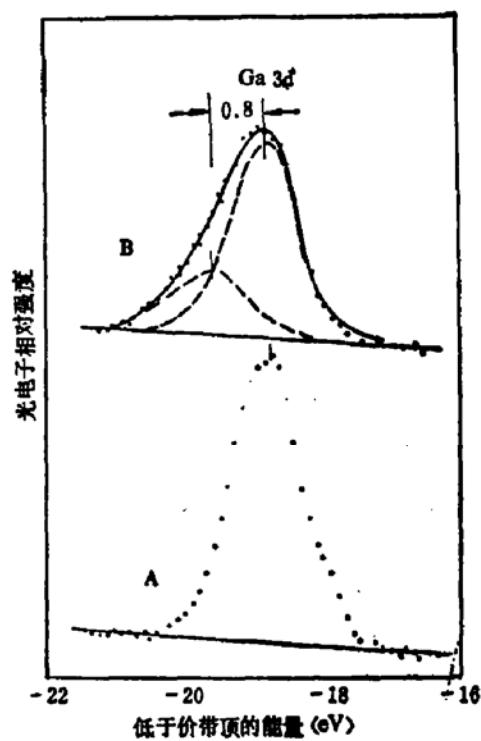


图 2 清洁的(A) 和室温氧覆盖的(B) GaP(III) 表面的 Ga3d 光电子谱, $\hbar\nu = 40.8$ eV

我们在 GaP(III) 表面上所检测到的 α 氧, 总的来说, 其特性与 GaAs 表面上的 α 氧^[4]是相似的, 从而估计是分子态的, 它的吸附可能与缺陷或表面台阶有关。

2. Ga3d 的化学位移

为了弄清氧吸附对 GaP 芯能级的影响, 我们测量了高能量分辨率的 Ga3d 光电子谱

(通过能量 $E_p = 10\text{eV}$), 如图 2 所示。A 和 B 谱线分别对应于清洁表面和室温下暴露 10^4LO_2 表面的测量结果。可以看出, GaP 的 $\text{Ga}3d$ 能级位于价带顶下 $18.8 \pm 0.1\text{eV}$ 处, 与 GaAs 的情况相同。

图 2 表明, 氧吸附使 $\text{Ga}3d$ 峰的形状发生明显的变化, 即产生使结合能增加的化学位移。忽略清洁表面芯能级化学位移的影响, 把氧复盖表面的 $\text{Ga}3d$ 光电子峰分解为位移和非位移两部分, 如图中的虚线所示, 氧吸附引起 $\text{Ga}3d$ 的结合能位移量为 $0.8 \pm 0.1\text{eV}$ 。这个数值比 GaP 氧化表面的 $\text{Ga}3d$ 结合能位移量 ($1.3\text{--}1.4\text{eV}^{[2]}$) 小得多, 可能是由于 Ga 原子的氧配位数不同所决定的。室温吸附时, 氧只停留在 GaP 的表面上。而对于氧化的场合, 氧原子已经贯穿进 GaP 的晶格内部, 因而这时 Ga 原子的氧配位数将比较高, 使 $\text{Ga}3d$ 能级的结合能位移也相应地较大。

$\text{Ga}3d$ 能级产生位移的结果表明, 被吸附在 GaP 表面上的氧至少与 Ga 原子 (可能还有 P) 结合, 形成 $\text{Ga}-\text{O}$ 键。遗憾的是, 我们未能同时测量 $\text{P}2p$ 能级结合能的变化, 因而不能全面地对氧与 GaP 表面原子的键合模型作出明确的结论。

3. 退火效应

将氧覆盖的 GaP(III) 表面逐步加热进行退火, 每步升高 50°C , 当样品达到所需温度时, 便停止加热, 测量 HeII 光电子谱, 其结果示于图 3。

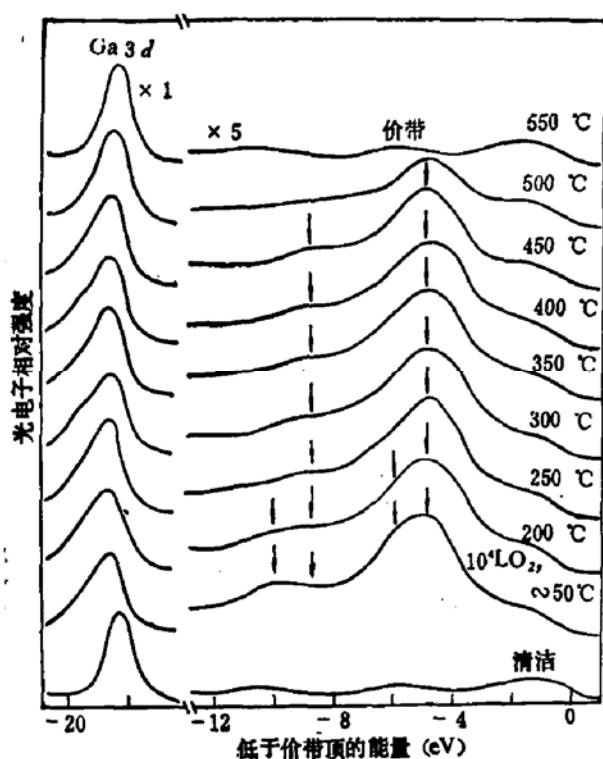


图 3 在 $200\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内, 氧覆盖的 GaP(III) 表面的退火效应, $h\nu = 40.8\text{eV}$

在 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 之间, $\text{Ga}3d$ 光电子峰的高结合能侧还隐约出现一个肩峰。这是由于 β 氧有所增加, 说明经过 250°C 退火后, 一小部分 α 氧转变成了 β 氧, 这同前面讨论的价带谱特征相一致。

β 氧在退火温度为 $\sim 500\text{--}550^\circ\text{C}$ 时脱附 (见价带谱), 这时 $\text{Ga}3d$ 的化学位移峰才

实验表明, 当样品温度约为 200°C 时, α 氧已经开始减少, 而在 250°C 左右几乎完全脱附 (少量转变为 β 氧)。在 $250\text{--}450^\circ\text{C}$ 之间退火, GaP 表面上的 β 氧几乎没有变化, 开始脱附的温度约为 500°C , 当退火温度升高到 550°C 时, β 氧几乎完全脱附, 从而恢复清洁的表面。 α 氧和 β 氧具有完全不同的脱附温度, 很可能是由于它们同 GaP 表面原子互相作用的强弱程度不同所造成的。

上节谈到, 室温下氧的吸附引起 $\text{Ga}3d$ 的结合能增加 $0.8 \pm 0.1\text{eV}$, 从而使测得的 $\text{Ga}3d$ 光电子峰变宽。图 3 的退火实验结果揭示, 当 α 氧在 250°C 脱附之后, $\text{Ga}3d$ 光电子峰的半高宽进一步增加, 虽然其增加量很小, 但却是可重复的。另外, 在

随之消失, 表明只有 β 氧引起 Ga3d 能级的结合能发生变化, 同时也证明它是原子状态的氧。

本工作是在西德马普学会 Fritz-Haber 研究所完成的, 得到 H. Gerischer 教授的支持以及 P. Geng 和 P. Lüttgert 在实验中的帮助; GaP 样品是中国科学院半导体研究所涂相征同志提供的。作者在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Jacobi and W. Ranke, *J. Electron Spectr.*, **8**, 225(1976).
- [2] H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura, *Surf. Sci.*, **86**, 811(1979).
- [3] W. Ranke and K. Jacobi, *Progr. Surf. Sci.*, **10**, 1(1981).
- [4] W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **81**, 504(1979).
- [5] C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. R. Skeath and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B25**, 4045(1982).

Characteristic of Chemisorption of Oxygen on GaP(111)Surface

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

W. Ranke

(Fritz-Haber-Institute der Max-Planck-Gesellschaft, West Germany)

Abstract

Monochromatized HeII (40.8 eV) photoelectron spectroscopy has been used to study the properties of oxygen chemisorption on the GaP (111) surface prepared by ion bombardment and annealing. At room temperature, two forms of adsorbed oxygen are observed: α -oxygen with peaks at 6.0 and 10.0 eV below the valence band edge and β -oxygen with a peak at 5.2 eV and a shoulder at 8—9 eV, which is typical for dissociatively bound oxygen. The Ga 3d photoemission peak shows a chemical shift of 0.8 ± 0.1 eV induced by β -oxygen whereas α -oxygen produces no chemical shift. Most of the α -oxygen desorbs at $\sim 250^\circ\text{C}$, and a small portion is converted to β -oxygen. The latter desorbs at $\sim 550^\circ\text{C}$. All these characteristics are very similar to those found on GaAs.