

GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面的 Ga 3d 化学位移

邢 益 荣

(中国科学院半导体研究所)

1986年1月27日收到

单色的 HeII($h\nu = 40.8\text{eV}$)光电子发射测量发现:在 IBA 的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面上,最外层 Ga 原子的 3d 能级结合能比体内减小 $0.75 \pm 0.05\text{eV}$. 解释为表面原子的极化程度低于体内.

在固体中,芯能级的结合能 E_B (相对于真空能级)可以表示为^[1]

$$E_B = -E_{\text{HF}}(\text{原子}) - E_C - E_R.$$

其中, $E_{\text{HF}}(\text{原子})$ 为自由原子的 Hartree-Fock 轨道能量; E_C 为固体芯能级位移; E_R 为弛豫能量. E_C 和 E_R 的值与近邻原子的种类和结构有关. 固体表面的化学环境与体内的不同, 故表面原子芯能级的 E_C 和 E_R 相对于体内将发生变化, 称为表面芯能级位移 (SCLS), 即

$$\Delta E_B = E_B(\text{表面}) - E_B(\text{体内}) = \Delta E_C + \Delta E_R.$$

业已表明,这一现象可用于表面原子结构等表面物理的研究.

与化合物中不同元素原子之间的电荷转移量相比,表面上的电荷转移量较小,从而引起 SCLS 的值一般仅为十分之几 eV, 而且只有表面最外一、二层的原子发生这种变化. 无疑,对它的测量要求很高的能量分辨率和表面灵敏度. 近几年,由于具有强度高和能量连续变化范围宽等优点的同步辐射光源的应用,能够满足上述的实验要求,从而大大地促进了对 SCLS 的研究. 尤其对于金属,最近已经发表了包括实验和理论的综述文章^[2]. 而对于半导体, Si(001) 和 (111)^[3]、GaAs(001)^[4] 和 (110)^[5] 以及 GaSb(110) 和 GaP(110)^[6] 等也有了报道.

本文介绍利用单色的 He II α 光电子发射研究 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面的 Ga 3d 结合能表面位移的结果.

GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 样品是掺 Te 的 n 型单晶,载流子浓度约为 10^{18}cm^{-3} . 表面经过 Xe^+ 轰击和 $\sim 550^\circ\text{C}$ 退火 (即 IBA) 处理后,观察到 1×1 LEED 图样,但其衍射斑点不甚清晰. Miyao 等^[6]、李炳胜等^[7]和 Van Bommel 等^[8]都观测到 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 的 1×1 LEED 结构,只是他们所报道的为获得清晰图象所需要的退火温度有所不同. 后者还发现^[8],当样品在 750°C 下退火然后再冷却到 $< 250^\circ\text{C}$ 时,出现 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 17×17 再构. 李炳胜等着重指出^[7],与不稳定的 GaAs(111) 表面不同, GaP(111)- 1×1 结构是很稳定的,可以在超高真空中保持几个小时没有变化. 这对进行较长时间的光电子谱测量是非常有利的.

Ga 3d 光电子发射是在装备有双圆筒镜分析器的电子能谱仪上测量的. 超高真空室的压力为 $\sim 10^{-10}$ 托. 采用氦气放电灯作为光源,为了避免 He II 的 β 和 γ 射线 ($h\nu$ 分别

为 48.4 和 51.0eV)的影响,利用光栅选择单色的 He II α 射线($h\nu = 40.8\text{eV}$)入射样品.在测量中,为了提高能量分辨率,通过能量选为 10eV,测量点的能量间隔取为 0.1eV. 经过 2 个小时的信号积累,得到 IBA 清洁的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面的 Ga 3d 光电子谱如图 1 所示. 能量坐标是以价带顶 E_{VBM} 为参考点的.

GaP 体内 Ga 3d 的能量分布曲线 (EDC),已经有了精确的测量^[9],由于 Ga 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 的自旋-轨道分裂 ($\sim 0.5\text{eV}$), EDC 呈非对称的形状. 把它与图 1 的测量结果进行比较,两者在高结合能侧符合得相当好,但在低结合能一侧,我们测得的光电子谱在 $E - E_{\text{VBM}} \sim -17.8\text{eV}$ 处出现一个肩峰,它随着氧气的吸附而消失. 图中未给出氧覆盖表面的相应谱线.

这些实验结果的解释是,经过 IBA 处理的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面是缺 P 的,即最外表面层不全是 P 原子,也有 Ga 原子. 如图 2 所示, GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面的第一层是 P 原子,但在某些地方,由于 P 原子的欠缺,使第二层中的部分 Ga 原子(如图中的 a、b、c 和 d)成为表面原子. 它们的化学位形与体内的不同,因而包括 3d 的芯能级发生了化学位移,即结合能减小. 当表面吸附氧气时,表面 Ga 原子与氧原子发生化学键合,其结果是 Ga 原子失去一部分电荷,导致 3d 能级的结合能增大^[10]. 当然,低结合能侧的肩峰随之消失.

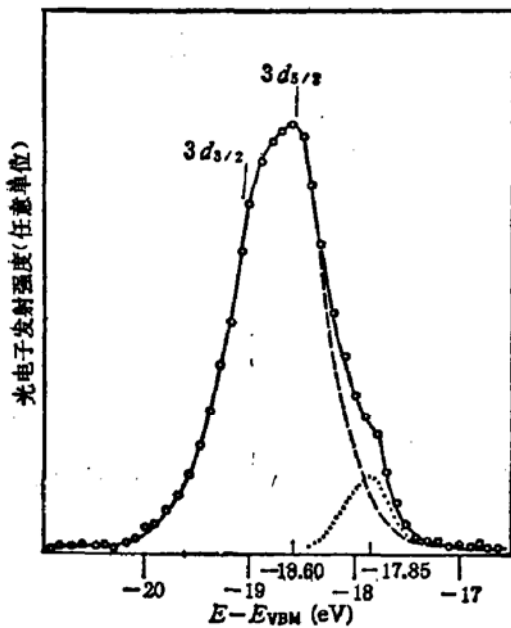


图 1 IBA 清洁的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面的 Ga 3d 光电子谱. 横坐标表示低于价带顶的能量 ($E - E_{\text{VBM}}$). 圆点表示扣除了非弹性二次电子散射背景的测量结果. 虚线是体内 Ga3d 的 EDC 曲线^[9]. 点线给出表面位移峰 $h\nu = 40.8\text{eV}$

为了确定清洁表面的 Ga 3d 结合能表面位移的大小及其相对强度,在图 1 的低结合能一侧画出文献 [9] 的体内 Ga 3d 的 EDC 曲线,如虚线所示. 比较测得的光电子谱和 EDC 曲线,得到 Ga 3d 的表面位移峰如点线所示,其形状与体内的 EDC 基

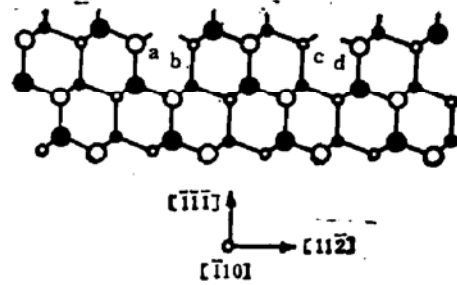


图 2 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 晶面原子结构的示意图. 圆圈和圆点分别表示 Ga 和 P 原子,大者代表第一层原子,小者代表第二层原子(指 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方向)

本一致. 据此求出,在 IBA 清洁的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)- 1×1 表面上的 Ga 3d 结合能相对于体内减小 $0.75 \pm 0.05\text{eV}$.

利用晶体极性的变化可以定性地解释上述的结果. 与 GaAs 相似, GaP 是具有部分极性的化合物, Ga 原子和 P 原子分别带正和负电荷,即 $\text{Ga}^+ \text{P}^-$, q 的大小为十分之几的电子电荷量. 在表面上, Ga 原子(如图 2 中的 a、b、c 和 d) 具有较少的近邻 P 原子,

因而极化程度比体内原子的低。我们认为,这是 GaP(III) 表面的 Ga3d 结合能减小的主要原因。

Eastman 等曾报道^[5], GaP(110) 解理面与 GaAs 和 GaSb 的(110)解理面一样,表面 Ga 原子的 3d 能级结合能相对于体内增加 ~0.3eV, 即位移方向与我们在(III)晶面上测得的相反。他们认为, (110)表面 Ga 3d 结合能的增加是由于表面原子弛豫提高了表面原子极化程度的结果。但是, Davenport 等^[11]不同意这种解释,并指出,在这些 III-V 族半导体的(110)表面上马德隆势的改变,是表面芯能级产生位移的主要原因。

参 考 文 献

- [1] F. Bechstedt, R. Enderlein and R. Wischniewski, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107**, 637(1981).
- [2] D. Spanjaard, C. Guillot, M.-C. Desjonqueres, G. Treglia and J. Lecante, *Surface Science Reports*, **5**, 1(1985).
- [3] F. J. Himpsel, P. Heimann, T.-C. Chiang and D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1112(1980).
- [4] R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 797(1981).
- [5] D. E. Eastman, T.-C. Chiang, P. Heimann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 656(1980).
- [6] M. Miyao, R. Goto, T. Sukegawa and M. Hagino, *Surf. Sci.*, **71**, 148(1978).
- [7] B. W. Lee, R. K. Ni, N. Masud, X. R. Wang, D. C. Wang and M. Rowe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 294(1981).
- [8] A. J. Van Bommel and J. E. Crombeen, *Surf. Sci.*, **93**, 383(1980).
- [9] F. Sette, P. Perfetti, F. Patella, C. Quaresima, C. Capasso, M. Capozzi and A. Savoia, *Phys. Rev.*, **B28**, 4882(1983).
- [10] Y. R. Xing and W. Ranke, *Surf. Sci. Lett.*, **167**, L171(1986).
- [11] J. W. Davenport, R. E. Watson, M. L. Perlman and T. K. Sham, *Solid State Commun.*, **40**, 999(1981).

Ga 3d Chemical Shift on GaP(III)-1×1 Surface

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

With the use of monochromatized HeII α ray ($h\nu=40.8$ eV) photoemission spectroscopy the Ga 3d-core level binding energy shift of -0.75 ± 0.05 eV is found for the outer-most Ga atoms on the sputter-annealed GaP(III)-1×1 surface. The shift can be interpreted mainly due to a reduced polarity on the surface atoms compared to the bulk.