第7卷 第1期 半导体学报 Vol. , No. 1
1986年1月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Jan., 1986

用低能电子衍射研究小面结构——在III-V族化合物半导体表面的应用

陈平 侯晓远 丁训民 董国胜 杨曙 王迅
(复旦大学现代物理研究所)
1985年1月28日收到

从形成有序小面的晶体表面观察到的 LEED 图样变化可以确定该表面的结构. 本文介绍了这一基本方法,以及它在 III-V 族化合物半导体表面上的应用. 对于最近在 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 和 InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面上观察到的现象的分析表明,这些面上主要存在的可能是 (110) 晶向的小面. 根据小面结构的特征,我们对 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (3×3) 再构提出了一种可能的原子排列模型.

一、引言

在某些晶体表面上,会出现与该表面晶格取向不同的其它晶面,它们可能是晶体表面上台阶的断面,也可能是在晶格表面上出现的一些小丘、平台、锥体或各种类型凹坑的边界面,这些在表面上出现的取向与表面相异的晶面统称为"小面".

确定这类小面的结构,即它们的晶格取向和周期性,有着特殊的意义. 众所周知,晶体表面特有的电子性质和它的晶格结构往往密切相联系着[1], 小面的存在有可能影响或根本改变原来晶体表面的电子性质. 另外,这类小面的出现有各种不同原因,或者决定于晶体本身的固有特性,或者来源于制备表面的各种处理手段. 了解了这类小面的结构,就为进一步探讨上述问题打下基础.

低能电子衍射 (LEED) 是研究晶体表面结构的主要手段. 当表面上形成的小面是有序时,这些小面所对应的 LEED 图样将呈现特殊的行为,利用这一点就有可能确定小面的晶向和周期性[2,3]. 本文试对这一方法作较详细的介绍,并且讨论了作者最近在砷化镓和磷化铟等 III-V 族化合物 (111) 面上所观测到的结果.

到目前为止,对 III-V 族化合物半导体极性表面的研究远较非极性表面为少,这可能是因为它不像 (110) 非极性面那样可以通过解理获得晶格较完整的清洁表面. 但是,在 III-V 族半导体器件工艺中用到的都是极性表面. 对于(111)表面来说,它是 Ge、Si 等元素半导体在工艺中应用得很多的一个面,因而有可能成为 IV 族元素半导体和 III-V 族化合物半导体异质结的界面. 本文阐述的结果,有助于认识这一界面的基本性质.

二、方法

表面 LEED 图形的形成可以由入射电子束的 Ewald 球和表面晶格倒易棒之间的矢

量关系来解释[4]. 衍射束的方向由 Ewald 球和倒易棒的交点所确定. 一般情况下，入射电子束垂直于晶体表面，在 LEED 屏幕中心出现的衍射斑点对应于入射电子束在表面的正反射束，即(00)束. 随着入射电子能量增加，对应的 Ewald 球半径逐渐增大，于是除了(00) 束斑点停留在屏幕中心位置不动以外，其余斑点都向屏幕中心汇聚过来.

当出现小面时，由于小面晶向与表面不同，当入射电子束与表面垂直时，它与小面形成一定的角度. 于是，小面所对应的 LEED 图样的 (00) 束斑点将偏离屏幕中心. 这一点所在的方向实际上就是入射电子束在小面上的镜面反射方向. 在很多情况下，这一点已经落在现有的 LEED 屏幕以外. 当增加入射电子束的能量时，这一点的位置仍然不动，其余的衍射斑点则向这一点汇拢. 于是在屏幕上将观察到衍射图样掠过屏幕向外部的某一中心点移去的现象，看上去同原来晶体表面的 LEED 图样有很不相同的行为.

小面不仅晶向，而且其周期性也与表面晶格不同. 一般在表面上可以形成几个不同取向的小面，加上原来表面上的部分原子保持着表面的晶向，造成了 LEED 图样是表面与几个不同小面的衍射图样的迭加. 随着入射束能量的增加，一些斑点向屏幕中心汇拢，而另一些斑点则向屏幕外移去，看上去极为复杂. 图 1 是我们在 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面出现小面结构时所摄得的 LEED 图样照片.

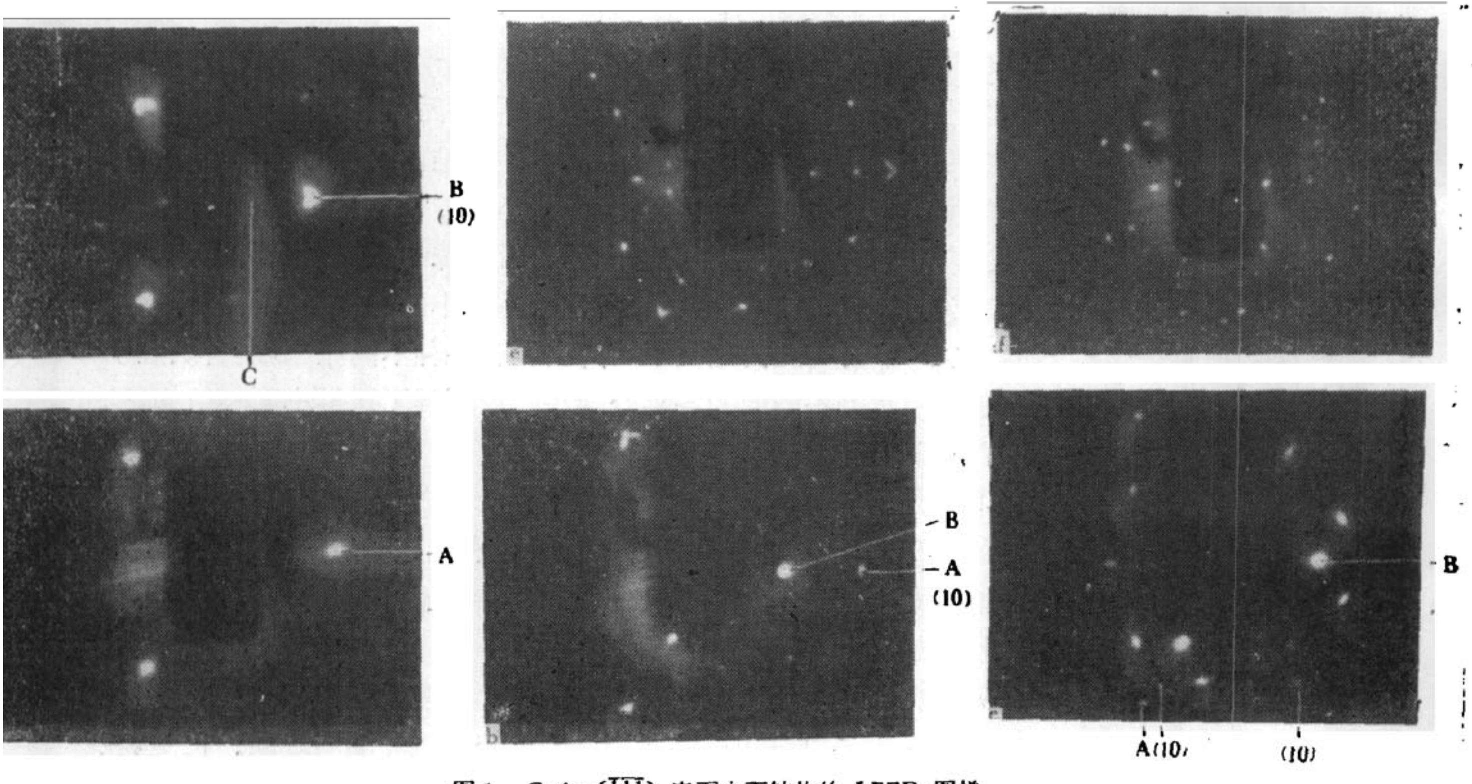

图 1 GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面小面结构的 LEED 图样

(a)$E_i = 14$eV, (b)$E_i = 25.6$eV, (c)$E_i = 31.5$eV, (d)$E_i = 46$eV, (e)$E_i = 106.8$eV, (f)$E_i = 119.5$eV.

我们先说明一下图 1 中 LEED 斑点的变化规律. 当入射电子能量比较低 ($E_i = 14$ eV) 时，除了中心束斑因被样品架挡住而看不到外，屏幕上有三个三度对称的斑点，我们称之为 A 点，如图 1 (a). 但 A 点并不是 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的 (10) 束衍射斑点，因为随着 E_i 的增大，这三个点子不仅不向屏幕中心汇拢，反而向屏幕外移去，所以它们是由三个取向不同的小面所产生的，真正的 (10) 束尚在屏幕以外. 当 E_i 增大到 25.6 eV 时，A 点移到屏

幕最外，而（10）束斑点则由屏幕外移人，与 A 点重合．在靠屏幕里面一些出现另外三个衍射斑点 B，如图 1(b) 所示．B 是由小面产生的衍射级数比 A 高的斑点．随着 E_i 的增大，A 点会分裂成几个斑点，沿着不同方向移动，从图 1(b) 左上角斑点的形状可以看出，这说明不仅（10）束与小面的衍射斑点在这里重合，而且三个不同取向的小面的衍射斑点也在这里重合后再分开．当 $E_i = 31.5$ eV时，LEED 图样如图 1(c) 所示．这时 A、B 点均向外移，(10)束向中心汇拢，与 A 点不再重合．(10) 束在 $E_i = 46$eV 时移到与 B 点重合，而在靠屏幕中心处，又出现小面的衍射斑点 C，如图 1(d) 所示．依次增加入射电子束能量，则可发现在 $E_i = 73.4$eV 时，(10)束与 C 点重合．继续增大 E_i，(10) 束继续向中心移动，并同小面的更高衍射级数的 D 点重合，如图 1(e)．图 1(f) 是 $E_i = 119.5$ eV 时的照片，可以看到，这时的 LEED 图样是相当复杂的．为了更清楚地描述出图 1 照片中所示的衍射斑点移动情况，我们在图 2 中画出了 $E_i = 14$、25.6、31.5 和 46eV 时 Ewald 球和倒易棒的相交情况，及对应的衍射斑点模样．

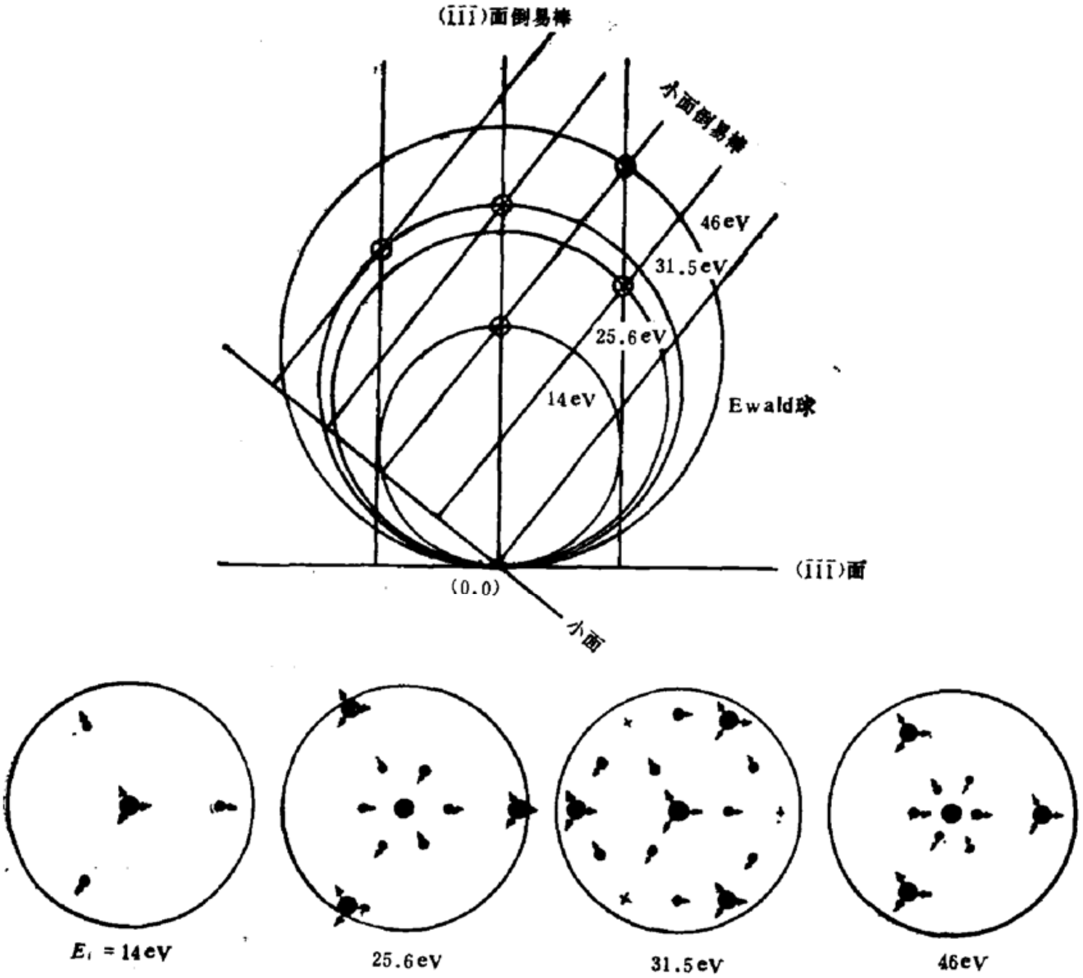

图 2　Ewald 球和倒易棒相交情况及对应的衍射斑点模样

如何根据上述 LEED 图样来确定小面的晶向呢？主要是根据 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的衍射斑点与小面衍射斑点相重合时的入射电子能量．图 3 是斑点重合时的 Ewald 球和倒易棒．如衬底衍射斑点的指数是 $(n, 0)$，它的衍射方向与表面法线的夹角 ϕ 满足以下关系：

$$\sin \phi = n a_r^* / k. \tag{1}$$

式中 a_s^* 为衬底的倒格基矢，k为电子波矢，与入射电子束能量之间有以下关系：

$$E_i = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = 150k^2. \tag{2}$$

上式中 k 的单位是 Å^{-1}，E_i 的单位是 eV. 在比较简单的情形，也就是实验中最常见的情形，小面法线在衬底表面的投影与 a_s^* 的方向重合，则从图 3 中可以看出，小面的衍射斑点 $(l,0)$ 的方向也由角度 ψ 决定，而

$$\psi = \pi - \beta - \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \frac{\pi}{2} + \alpha - \beta. \tag{3}$$

β 由下式给出：

$$\cos\beta = (k\sin\alpha - la_f^*)/k, \tag{4}$$

式中 a_f^* 为小面的倒格基矢. 由 (1)—(4) 式可导出斑点重合时的入射电子能量为

$$E_i = 150\left[\frac{n^2a_s^{*2} + l^2a_f^{*2} + 2na_s^*la_f^*\cos\alpha}{2\sin\alpha(na_s^*\cos\alpha + la_f^*)}\right]^2 \tag{5}$$

将(5)式计算得到的能量值与实验相比较，就可以定出小面的取向.

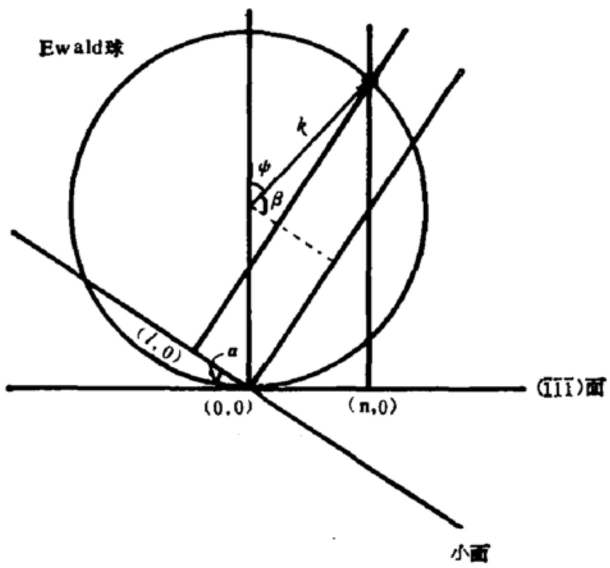

图 3 小面与衬底衍射斑点重合时的 Ewald 球和倒易棒

三、实 验 结 果

实验用的 GaAs 和 InP 单晶片经化学机械抛光和清洗后，放在超高真空室中，用氩离子刻蚀后分别在 550℃ (GaAs) 和 300℃ (InP) 下退火 1 小时. 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 或俄歇电子能谱 (AES) 检测，在它们的灵敏度范围内，未见到 C、O 的沾污.

经过上述处理的样品，表面均可观察到小面的衍射图样. 我们测定了小面的斑点与衬底的 (00)、(10)、和 ($\bar{1}$0) 束重合时的入射电子能量. 同时根据前面的公式 (5) 计算了斑点重合时电子能量的理论值. 因为最有可能出现的小面是 (110)、(100) 或 (111)，它们与 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的夹角分别为 35.3°、54.7° 及 70.5°，倒格基矢 a_f^* 分别为 $1/a_0$、$\sqrt{2}/a_0$ 和 $2\sqrt{2}/\sqrt{3}a_0$，此处 a_0 为晶格常数，对 GaAs 和 InP，a_0 的值取 5.653 Å 和 5.869 Å.

表 1　GaAs($\overline{111}$) 面衬底与小面衍射斑点重合时的电子能量

n	l	理论计算值 (eV)			实验值 (eV)
		(100)	(111)	(110)	
0	+2	14.1	14.1	14.1	14.2
	+3	31.7	31.7	31.7	31.5
	+4	56.3	56.3	56.3	55.9
+1	+1	17.1	14.1	26.0	25.6
	+2	31.7	26.0	45.8	46
	+3	54.0	45.8	72.8	73.4
	+4	83.0	72.8	106.5	106.8
−1	+4	45.8	54.0	31.7	31.5
	+5	72.8	83.0	54.0	54.2
	+6	106.5		83.0	83.0
	+7			119.4	119.5

表 2　InP ($\overline{111}$) 面衬底与小面衍射斑点重合时的电子能量

n	l	理论计算值 (eV)			实验值 (eV)
		(100)	(111)	(110)	
0	+2	13.1	13.1	13.1	12.9
	+3	29.4	29.4	29.4	30.3
	+4	52.8	52.8	52.8	52.9
	+5	81.7	81.7	81.7	80.4
+1	+1	15.8	13.1	24.1	
	+2	29.4	24.1	42.3	42.4
	+3	49.9	42.3	67.3	67.3
	+4	77.1	67.3	98.8	98.1
−1	+3	24.1	29.4	15.8	
	+4	42.3	49.9	29.4	30.6
	+5	67.3	77.1	49.9	49.8
	+6	98.8	110.8	77.1	77.0
	+7	136.9	151.0	110.8	112

$a_s^* = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}\,a_0$. 计算得到的结果和实验值都列于表1和表2中. 衬底的(00)束在正入射的情况下是观察不到的，表1和2中的实验值是将样品表面偏离正入射方向约3°角时测得的. 理论计算值则是正入射时的情形. 由于偏离正入射方向的角度很小，从计算中知道，斑点重合时的电子束能量值在两种情形下相差很小，约为零点几 eV，不影响所得到的结果. 从表1和表2中实验值与计算值的比较，可以确定在 GaAs$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 InP $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上出现的小面都是(110)晶向的.

实验发现：(1)用氩离子刻蚀加退火处理，在 InP$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上比 GaAs$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面更容易生成小面. 这可能是由于氩离子刻蚀对 InP 表面有较强的择优溅射作用[5]，表面的破坏比 GaAs 来得严重，退火后遗留的缺陷也多.

(2) 在 InP $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上的小面结构和清洁处理的条件有关. 让氩离子束沿着一个[110]方向入射，当离子束与表面法线方向夹角大于60°时，沿着垂直于这个[110]晶向的[112]方向移动的小面 LEED 图样强度将比其它两个[112]方向上的斑点显著加强. 这意味着以这个[110]方向为界线的(110)小面发展得特别完善. 另外，降低氩离子束能量可以抑制小面的形成和发展. 当用 0.7 keV、3 μA 的氩离子束刻蚀一小时并进行300℃热处理，可以在 InP 表面得到一个没有小面结构的(1×1) LEED 图样.

(3) 在具有小面结构的表面上淀积外来原子时，有可能改变它的原来结构. 我们发现在已出现小面的 GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上淀积一定数量的 In 原子后，经过300℃左右退火一小时，则原有的小面 LEED 图样消失，变成清晰的(1×1)图形. 升高退火温度到520℃左右，小面的 LEED 图样开始重新出现，而在 XPS 中 In 的信号开始消失. 经过550℃退火后，则又获得完整的(110)小面的 LEED 图样. 这一结果意味着，In 原子可能有序地吸附在小面的悬键原子上，从而改变了表面的结构.

四、讨 论

GaAs 和 InP 等闪锌矿结构晶体的(111)和$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$面是极性表面，表面以下晶面间距不是等距的. 表面最外一层原子在理想的$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$面应为 As(或 P)，在它下面的一层原子是 Ga(或 In)，它们之间的面间距比较小. 而从这一层 Ga(或 In)到下面一层 As(或 P)原子的面间距是前者的三倍. 所以每一层 As(或 P)和它下面一层 Ga(或 In)组成一个双层. 当表面受到氩离子刻蚀而造成损伤时，只剥去一层 As(或 P)原子的可能性比较小，因为这将造成集中有三根悬键的吸附能很高的空位，显然是不稳定的. 更多的可能是一个双层内的 As和 Ga(或 P和 In)原子同时被剥离. 于是，这类表面受到损伤时所形成的缺陷的深度应该是两个(111)面间距之和(即 $a_0/3$)的整数倍. 而缺陷造成的断面将暴露为低指数面，在这里就是它的解理面——(110)晶面. 缺陷的深度应当和处理表面的工艺过程有关，它可以局限在第一个双层中，也可以发展到第二个双层甚至更深. 这就是说不同的表面处理对所形成的小面的具体形态有不同的影响.

在 GaAs$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上有时可以获得不出现小面的结构. MacRae 观察到一种(3×3)再构[3]，而更多的作者观察到的是(2×2)再构[6]，后者是用分子束外延的方法获得的. 对于 GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 以及(111)面的再构，目前还没有一个很清楚的原子结构模型，虽然这

是一个很吸引人注意的问题．我们根据 GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上形成 (110) 小面的结果，提出了一种可能的模型，来解释 MacRae 得到的 (3×3) 再构．这是在表面损伤不太严重的情况下，缺陷只局限在第一个双层中，(110)小面呈三度对称分布而具有最小的小面面积，并尽可能地减少表面原子的悬键数．图 4(a) 就是这种小面结构形态的示意图． MacRae 发现这个结构很不稳定，这意味着小面的原胞很容易发展成更大的小面结构，而失去了 (3×3)的周期性．InP $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面比 GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面更不稳定，氩离子择优溅射所造成的损伤更为严重，预期在它上面出现这种(3×3)再构的可能性要小得多．至于 GaAs$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的 (2×2) 再构，那是由分子束外延的方法获得的．前已说过，外来淀积原子可以有序地补足小面原子的悬挂键，使表面缺陷减到很少．类似于 GaAs (111)(2×2) 的空位模型[7]，在 (2×2) 周期内的一个空位可看成是形成了三个微型的 (110) 小面．

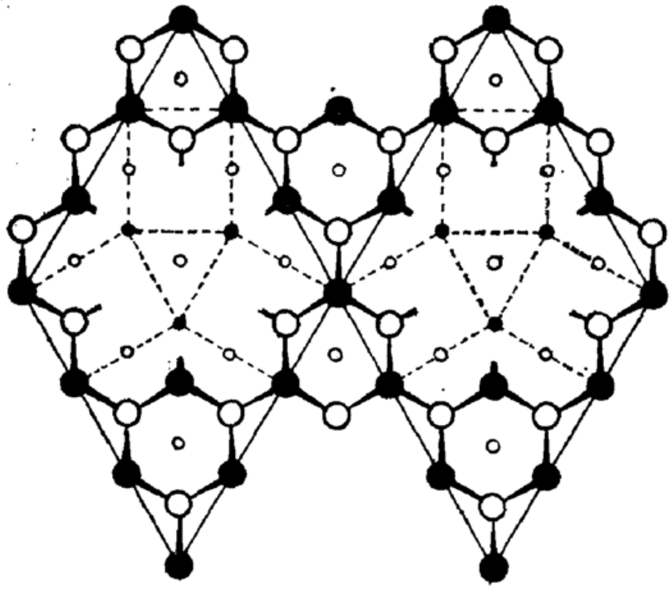

图 4 由小面构成的 GaAs$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})(3\times3)$ 再构

●第一层 As 原子 ○第一层 Ga 原子 •第二层 As 原子 o第二层 Ga 原子

与 III-V 族化合物半导体不同，在 IV族元素半导体如 Si、Ge 的 (111) 面上形成的台阶，其断面是(100) 族晶面[8]．这一差别只能从两类晶体的不同特征来解释．它也许会对 III-V 族和 IV 族半导体以 (111) 面为界面形成异质结带来一定的困难，因为两种晶体在界面上的缺陷的自然断面不一致，在界面上就可能形成各种类型的缺陷，影响异质结的特性．

参 考 文 献

[1] A. Kahn, Surface Sci. Reports, **3**, 193(1983).

[2] D. Bolmont, P. Chen, F. Proix and C. Sebenne, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **15**, 3639(1982).

[3] A. U. MacRae, Surface Sci., **4**, 247(1966).

[4] M. B. Webb and M. G. Lagally, *Solid State Physics*, **28**, 301(1973).

[5] 俞鸣人，杨光，王迅，物理学报，**32**，799(1983).

[6] R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1954(1984).

[7] S. Y. Tong, G. Xu, and W. N. Mei, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1693(1984).

[8] M. Henzler, *Appl. Phys. L.*, **9**, 11(1976); *Surface Sci.*, **36**, 109(1973). M. Schluter, K. M. Ho and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B14**, 550(1976).

Facetted Structures Studied by Low Energy Electron Diffraction ——Its Application to III-V Compound Semiconductors

Chen Ping, Hou Xiaoyuan, Ding Xunmin
Dong Guosheng, Yang Shu and Wang Xun
(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

The change of LEED patterns observed from an orderly facetted crystal surface can be utilized to determine the structure of the surface. This paper introduces such an elemental method, as well as its application to polar surfaces of III-V compounds. An analysis based on recently observed behaviours of GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) and InP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) indicates that (110) oriented facets may dominate on these surfaces. A possible model is proposed for the GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (3×3) reconstruction.