

GaAs(001)面能量扫描的光电子衍射研究*

邓锐, 谢长坤, 李拥华, 潘海斌, 徐法强, 徐彭寿

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要:利用在国家同步辐射实验室建立的光电子衍射技术,采集了 GaAs(001)面能量扫描的光电子衍射谱。通过对光电子衍射谱的傅立叶变换分析给出了各个发射体近邻原子的正确位置。经过多重散射模型计算并对实验曲线的拟合验证了 Biegelsen 提出的 Ga 双层模型的正确性。结果显示,最外层构成二聚体的两个 Ga 原子沿[110]方向移动聚拢,偏离体材料格位 8.3%。同时最外层的 Ga 原子向内收缩 2.1%。

关键词:表面结构; GaAs; 光电子衍射

中图分类号: O766 **文献标识码:** A

0 引言

光电子衍射技术是一种研究表面原子短程有序结构的重要实验手段^[1~3],在国际上已被应用于多种材料表面的研究。由于 GaAs(001)表面丰富的再构吸引了大量研究者的兴趣,从理论和实验上都提出不少的结构模型,如 Frankel 三重 Ga 二聚体模型^[4], Biegelsen 的 Ga 双层模型^[5]以及 Skala 的 As 模型^[6]等,但还没有一种结构模型得到了一致的认同。计算表明,三重 Ga 二聚体模型并不是一个热力学意义上的稳定状态;而 Skala 的模型在富 Ga 的情形下也不是一个能量稳定相。基于以上的考虑,在本文的讨论中,将使用 Biegelsen 提出的 Ga 双层模型。一方面以 GaAs(001)表面为基础验证本实验室新建立的该实验技术,同时为人们更感兴趣的 S 钝化的 GaAs 表面结构研究奠定基础。

本文将使用合肥国家同步辐射实验室新近建立的光电子衍射实验技术的能量扫描模式研究 GaAs 表面。并且应用基于 Rehr-Albers^[7,8]近似下的光电子衍射拟合计算软件对数据进行分析,从而深入理解在光电子衍射表征手段下的得到的 GaAs 表面结构信息。

1 光电子衍射的基本原理

光电子衍射的基本原理可参考文献[1~3]。光电子衍射实验通常分为角度扫描和能量扫描两类。使用同步辐射作为激发源既能够做能量扫描也能做角度扫描,这种工作模式被称为角分辨的光电发射精细结构谱(ARPEFS),以强调与表面广延 X-射线精细结构谱(SEX-

* 收稿日期:2003-02-13

基金项目:中国科学院“九五”特别支持项目

作者简介:邓锐,男,1975年生,博士。通讯联系人;E-mail: psxu@ustc.edu.cn

AFS)的相似之处. 通过傅氏变换可以从 ARPEFS 的衍射谱直接得到实空间表面原子分子的结构. 但仅用傅氏变换反应出来的表面结构并不一定十分准确, 为此人们又发展了基于多重散射理论计算方法来拟合得到的 ARPEFS 实验曲线, 从而更准确地确定表面结构.

根据多重散射理论, 当一束偏振为 ε 的激发光照射到团簇表面时, 表面原子的芯能级将受激发而发射光电子. 若光电子初态波函数为 $\Psi_i(r)$, 终态波函数为 $\Psi(r, k)$, 偶极近似下的光电子强度由下式给出:

$$I(k) \propto |\langle \Psi(r, k) | \hat{\varepsilon} \cdot r | \Psi_i(r) \rangle|^2 \quad (1)$$

其中终态波函数可以进一步地写为直接发射波函数和在各个散射格点 r_j 上的散射波的总和:

$$\Psi(r, k) = \phi_0(r, k) + \sum_j \phi_j(r, k_j \rightarrow k).$$

电子从位于 R_0 的发射体发射, 经 $R_1, R_2 \cdots R_{n-1}$ 的散射体多次散射后被位于 R_n 的探测器采集. 因此, 可以用格林函数法来描述这条多重散射路径. 对所有的散射路径求和, 观测到的散射波可以表示为

$$G_{00, L_f}^{(n-1)}(R_1, R_2, \cdots, R_n) = \sum_{\{\text{paths}\}} \sum_{\{L_i\}} G_{00, L_{n-1}}(\rho_n) t_{L_{n-1}}(R_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\rho_{n-1}) \cdots t_{L_2}(R_2) G_{L_2, L_1}(\rho_2) t_{L_1}(R_1) G_{L_1, L_f}(\rho_1).$$

由于考虑多重散射, 其散射路径有多种可能性, 因此计算无法在可以接受的时间内完成. 直到 Rehr 和 Albers 在 1990 年提出了自由传播因子 G 的强收敛分离表示法, 才使 100 个原子量级的团簇理论计算成为可能

$$G_{LL'}(\rho) = \frac{\exp(i\rho)}{\rho} \sum_{\lambda} \tilde{T}_{\lambda}^l(\rho) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\rho),$$

$$G_{00, L_f}^{(n-1)}(R_1, R_2, \cdots, R_n) = \sum_{\{\text{paths}\}} \sum_{\{\lambda_i\}} \tilde{T}_{\lambda_n}^{00}(\rho_n) F_{\lambda_n \lambda_{n-1}}(\rho_n, \rho_{n-1}) \cdots F_{\lambda_2 \lambda_1}(\rho_2, \rho_1) \Gamma_{\lambda_1}^{L_f}(\rho_1),$$

这里, 这里我们使用了 LBL 的 Chen 和 Van Hove^[9]提供的基于 R - A 近似的多重散射理论的 MSCD 软件包来拟合 GaAs(001)表面的结构.

2 实验

实验在改造后的同步辐射实验室的 U20A 光束线和英国 VSW 公司能谱仪上进行. 电子能量分析器为半球形分析器, 接收角为 8° . 所用样品是 n 型掺 Si 的 GaAs(001)抛光片, 掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} ; 经过常规的丙酮超声波清洗并干燥后直接传入样品分析室. 真空室的背底真空优于 $4 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 利用 1.2 kV 的氩离子轰击和大约 450°C 真空退火循环进行表面清洁处理后, 利用 XPS 测量 C 1s 和 O 1s 并利用同步辐射测量价带的光电子谱均表明无 C 和 O 的玷污存在. 进行能量扫描时, 同步辐射的入射方向与样品表面的法线方向成 60° 角, 调整样品与分析器之间的角度, 使光电子保持沿样品表面垂直发射. 光束线控制和数据采集使用新开发的软件系统, 可以方便的改变激发光子能量. 选择有较大表面灵敏度的 60 ~ 200 eV 的同步辐射光作为激发源. 从 60 eV 开始, 每隔 3 eV 测量一个 Ga 3d 的光电发射峰一直到 200 eV.

通过对 Ga 3d 在各动能取样点的光电子发射峰的积分, 得到光电发射强度. 出射光电子

的波矢 k 与动能的关系满足 $k(\text{\AA}^{-1}) = 0.512331 \sqrt{[E_k(\text{eV})]}$. 经过背底扣除后, 可以求出光电子衍射曲线(ARPEFS 调制函数):

$$\chi(k) \equiv [I(k) - I_0]/I_0.$$

其中 I_0 是光电子衍射曲线的本底, 主要决定于光电发射的光电离截面以及单色器分光后的同步辐射光强度分布. 由于在计算光电发射总强度时已经扣除了单色同步光的强度分布, 所以, 这里的 I_0 主要反应 Ga 3d 能级在激发光子能量下的光电离截面. 实验得到的不同光子能量激发下的 Ga 3d 光电发射强度 $I(k)$ 和扣除背底后得到的 ARPEFS 谱见图 1.

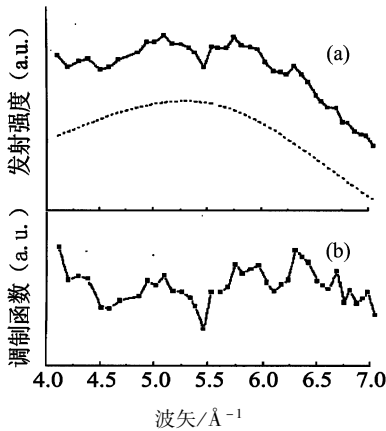


图 1 (a) 不同光子能量激发下的 GaAs(001) Ga 3d 光电发射强度 $I(k)$ 和本底 $I_0(k)$; (b) 扣除背景后得到的 ARPEFS 谱 $\chi(k)$

Fig. 1 (a) The intensity of photoemission $I(k)$ and background $I_0(k)$ of GaAs(001) Ga 3d electrons; (b) The spectroscopy function of ARPEFS $\chi(k)$ after deduct the background

3 数据处理和讨论

3.1 ARPEFS 的傅氏变换

到目前为止, ARPEFS 已经被许多研究小组用于研究局域原子结构和吸附引起的表面再构^[11~14]. 但是, 大多数的 ARPEFS 谱都来源于 s 态的芯能级发射谱, 而对非 s 态的 FT 研究较少. 这是因为当初态不是 s 态时 ($l_i \neq 0$), 终态波函数的轨道角动量有两个取值 $l_i \pm 1$. 这两个分波的衍射将是独立的. 因此, 对 Ga 3d 芯能级的 ARPEFS 谱的 FT 分析是否适用需要

加以讨论. 唐叔贤和唐景昌^[11]对法向光电发射末态效应的研究表明: 第一, 初态量子数 l_i 为奇数时的 ARPEFS 谱与 l_i 为偶数时的谱正好差一个 180° 的相位. 也就是说, 它们的振荡曲线大致相当, 但一条曲线的波峰正好是另一条曲线的波谷. 而 FT 变换的峰位与曲线的相位无关, 因此傅立叶分析对 3d 芯能级同样适用. 第二, 终态波函数中的 $l_i + 1$ 的分波占绝对优势, 以至于在忽略 $l_i - 1$ 分波的情况下, 仅考虑该分波也能获得相当精确的拟合结果. 这种效应也体现在 EXAFS 研究中^[15,16]. 也就是说, 在初级近似下可以不考虑非 s 态谱的终态效应. 基于这两点考虑, 我们可以对 Ga 3d 的 ARPEFS 谱进行傅立叶变换, 将动量谱转换到实空间. ARPEFS 的 FT 谱中的峰位对应于直接发射的光电子和单重散射波之间的光程差. 如果令 ΔR 为路程差, 那么 FT 峰位满足关系:

$$\Delta R_j = r_j(1 - \cos \theta_j) + \Phi_j, \quad (2)$$

其中: r_j 为原子间键长, θ_j 是散射角(对于完全的背散射来说是 180°), Φ_j 是散射相移.

变换后的 FT 谱如图 2 所示(图中箭头所示位置是根据已知的 GaAs 晶格参数计算所得的几何路程差), 与此同时给出了 GaAs 的单晶结构, 图中仅标出了一个原胞, 数字代表距离发射体的第几层 Ga 或者 As 原子(这里暂不考虑表面再构). GaAs 的晶体结构是闪锌矿结构, 我们可以根据实际的晶体结构参数计算出各个散射路径的路程差与 FT 谱图比较, 如表 1 所示. 把这些计算结果标在 FT 谱图上, 可以看出每一个 FT 峰都有其对应的散射路径. 其中 3, 5, 7, 9 各层的最近邻 Ga 原子正好处于严格的背散射位置, 他们形成的峰位构成了 FT 谱的基本形式. 此外, 最近邻的 1As 和 1Ga 格位的散射构成了一个强峰. 这个结果符合一般

的分析^[12],即清洁单晶表面的 ARPEFS-FT 谱除最近邻原子散射之外,一般都是背散射圆锥

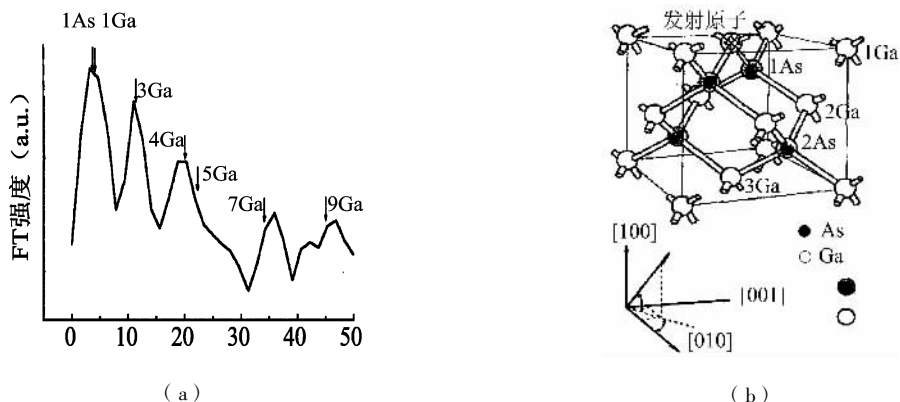


图 2 (a) $\chi(k)$ 的傅立叶变换谱; (b) 选定某 Ga 原子为发射体后其近邻原子配位

Fig. 2 (a) The Fourier transform spectrometry of $\chi(k)$; (b) The nearest coordination atoms of the Ga atom which is selected as the projectile

内的原子散射的结果. 这个背散射圆锥以发射方向为轴线,张角约为 $30^\circ \sim 60^\circ$. 除严格背散射和最近邻散射之外,还有一个 4As 格位的散射路径对应的峰位,这也可以用背散射解释. 因为 4As 虽然不是严格的背散射,但是它仍然处在背散射圆锥内.

表 1 各层最近邻的 Ga, As 原子的几何路程差与傅立叶变换峰位的对比

Tab. 1 The comparing between the geometry difference distance of the nearest atoms of Ga, As atom and the location of the peak of Fourier transform

原子位置(见图 3(b))	1Ga 2Ga	1As	3Ga	4As	5Ga	7Ga	9Ga
FT 峰位值/ \AA	3.7	3.7	11.3	19.8	19.8	36.2	47.2
根据晶格参数计算的几何路程差/ \AA	4.00	3.80	11.31	20.15	22.62	33.93	45.24
Δ	-0.30	-0.10	-0.01	-0.35	-2.82	2.27	1.96

3.2 ARPEFS 的多重散射拟合

对 ARPEFS 的简单 FT 分析可以帮助我们理解能量扫描的光电子衍射实验曲线. 但是,根据式(1),当散射角 θ_j 等于 0° 时,路程差接近于零(散射相移的贡献较小). 然而,扣除背底之后的 ARPEFS 谱不能变换得到小于 2\AA 的路程差. 因为背底扣除的过程相当于一高通滤波过程,保留了快变信号,而去掉了低频信号. 因此仅用傅立叶变换反应出来的表面结构不一定十分准确,有必要使用使用多重散射模型来拟合 ARPEFS 谱,全面考虑了所有的散射路径以后,得出较为可靠的表面结构.

计算所需的偶极跃迁矩阵元 $R_{i\pm 1}$ 和相移因子 $\delta_{i\pm 1}$ 以及原子散射相因子根据原子势计算得到. 样品热振动修正德拜温度、内势均优化到适当数值,最后确定在 400 K 和 12 eV. 晶体结构使用图 3 所示的 Biegelsen^[5] 提出的 Ga 双层模型建立基本的拟合结构. 拟合的结构参数为最外层的 Ga 二聚体之间的间距以及其与下一层原子的间距;体结构采用熟知的面心立方结构,以建立整个晶体结构模型. 拟合前首先确定团簇的大小,根据以前的拟合经验^[8],选取 86 个原子的团簇拟合得到的最佳匹配. 如图 4 所示,理论计算和实验曲线基本符

合. 这里需要指出的是, 可能由于理论计算中加入了更多的散射体, 可能会使得部分峰位相

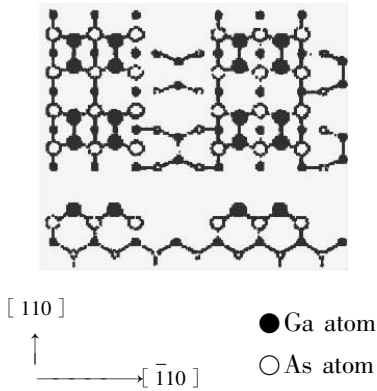
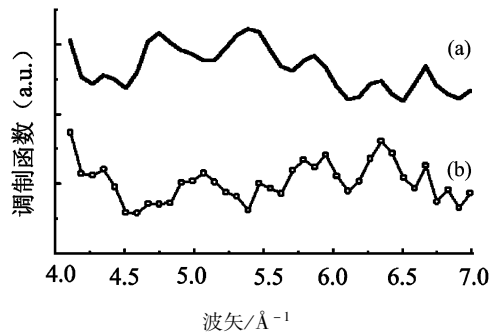


图 3 Biegelsen 的 Ga 双层模型^[5]

Fig. 3 The Biegelsen's double layer model of GaAs surface^[5]



(a) 理论计算曲线; (b) 实验曲线

图 4 拟合 GaAs(001) 表面的 ARPEFS 谱后得到的最佳拟合结果

Fig. 4 The fitting of ARPEFS of GaAs(001) surface

对实验曲线发生偏移甚至反相, 但这不影响我们拟合结果的正确性. 通过分析拟合结果显示, 最外层构成二聚体的两个 Ga 原子沿 $[110]$ 方向移动聚拢, 偏离体材料格位 8.3%. 同时最外层的 Ga 原子向内收缩 2.1%. 这些结构信息是其他分析手段无法得到的.

4 结论

我们运用光电子衍射能量扫描实验方法研究 GaAs(001) 表面, 在国内建立并使用该表面分析手段, 提取了 GaAs 材料在这种表征手段下的结构信息. 通过对 GaAs(001) 表面的 ARPEFS 的傅立叶分析给出了各个散射体近邻原子的正确位置, 通过实验曲线的拟合则验证了 Biegelsen 提出的 Ga 双层模型的正确性, 得到了一些其它表面分析方法难以获得的表面结构数据如 GaAs(001) 表面原子结构和 Ga 二聚体的键合等参数, 为今后更进一步的分析 S 钝化 GaAs 表面打下了基础. 这同时也显示了光电子衍射实验方法在半导体表面结构研究中的独特作用.

参 考 文 献

- [1] Woodruff D P. Fine structure in ionisation cross sections and applications to surface science [J]. Rep. Prog. Phys., 1986, 49: 683-723.
- [2] Haase J and Bradshaw A M, ed Bachrach R Z. Synchrotron radiation research: advance in Surface and Interface Science, vol 2 [M]. New York: Plenum Press, 1992. 55.
- [3] 邓锐, 潘海斌, 徐彭寿等. 光电子衍射与表面结构分析 [J]. 物理学进展, 2000, (4): 377-394.
- [4] Frankel D J, Yu C, Harbison J P, *et al.* High-resolution electron-energy-loss spectroscopy studies of GaAs(100) surfaces. J Vac. Sci. Technol. B, 1987, 5: 1 113-1 116.
- [5] Biegelsen D K, Bringans R D, Northrup J E, *et al.* Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy [J]. Phys. Rev. B, 1990, 41 (9): 5 701-5 706.
- [6] Skala S L, Hubacek J, Tucker J R, *et al.* Structure of GaAs(100) - C(8 × 2) deter-

- mined by scanning-tuning-microscopy [J]. Phys. Rev. B, 1993,48: 9 138 -9 141.
- [7] Rehr J J and Albers R C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to X-ray-absorption fine structure [J]. Phys. Rev. B, 1990,41 (12): 8 139.
- [8] 潘海滨, 邓锐, 徐彭寿. 光电子衍射的多重散射理论研究 [J]. 中国科技大学学报, 2000, 30(增刊): 75.
- [9] Chen Y, García de Abajo F J, Chassé A, *et al.* Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction [J]. Phys. Rev. B, 1998,58: 13 121.
- [10] Yeh J J and Lindau I. Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters [M]. Carolina Academic Press, 1985. 51.
- [11] Tong S Y and Tang J C. Direct data reduction of normal photoelectron diffraction curves by Fourier transformation [J]. Phys. Rev. B, 1982,25 (10): 6 526-6 529.
- [12] Barton J J, Bahr C C, Robey S W, *et al.* Adsorbate-geometry determination by measurement and analysis of angle-resolved-photoemission extended-fine-structure data: Application to c(2 × 2)S/Ni(001) [J]. Phys. Rev. B, 1986,34 (6):3 807-3 819.
- [13] Wang L Q, Schach A E, Wang L S, *et al.* c(2 × 2)Cl/Cu(001) adsorbate geometry and substrate-surface relaxation using low-temperature angle-resolved photoemission extended fine structure [J]. Phys. Rev. B, 1991,44 (3): 1 292-1 305.
- [14] Huang Z Q, Wang L Q, Schach A E, *et al.* Angle-resolved photoemission extended fine-structure study of the structure of p(2 × 2)K/Ni(111) [J]. Phys. Rev. B, 1993, 47 (20): 13 626-13 635.
- [15] Heald S M and Stern E A. Anisotropic X-ray absorption in layered compounds [J]. Phys. Rev. B, 1977,16 (12): 5 549-5 559.
- [16] Teo B K and Lee P A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. J Am. Chem. Soc. 1979, 101 (11): 2 815-2 832.

Photoelectron Diffraction Studies on GaAs (001) Surface by Energy Scan Mode

DENG Rui, XIE Chang-kun, LI Yong-hua
PAN Haibin, XU Fa-qiang, XU Peng-shou

(National Synchrotron Radiation Laboratory, USTC, Hefei 230029, China)

Abstract: The photoelectron diffraction (PD) curves of GaAs(001) surface are obtained by energy scan mode based on the PD technique set up in National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL). The correct atom positions near each emitter are given by analyzing the Fourier transform of PD curves. The fitting of experimental curves by using the calculation of multiple scattering models confirms the ‘ Ga bi-layer ’ model proposed by Biegelsen. The results show that two adjacent outmost Ga atoms (dimmer) move close together to form an 8.3% deviation from the bulk site. And the outmost Ga dimmers relax inward 2.1% .

Key words: structure; GaAs; photoelectron diffraction