

贵金属-GaAs(110)界面价带 紫外光电子谱

潘士宏 莫党
(南开大学) (中山大学)

秦关根 W. E. Spicer
(美国斯坦福大学)
1986年10月17日收到

提 要

本文研究了贵金属-GaAs(110)界面形成过程中 $h\nu = 21.2\text{eV}$ 和 40.8eV 的价带光电子谱的演化。在小于0.5单原子层淀积金属时,观察到所谓原子样 Ag5s 和 Au6s 态。大约从10埃到几十埃的淀积金属范围内,发现贵金属价带发射极大值现象。用金属原子团的形成、岛状生长与界面反应相关的观点讨论了实验结果。

一、引 言

近年来用电子能谱研究贵金属-GaAs 界面已经获得了不少有意义的结果,对于了解 III-V 族化合物上肖特基势垒的形成具有典型意义。Au, Cu 与 GaAs(110) 界面的形成过程中存在明显的界面反应和界面混杂^[1-4],而 Ag-GaAs(110) 几乎是理想的突变界面^[5,6]。首先在 Ag-GaAs 界面形成过程中观察到的金属原子成团的现象^[5,6],很可能也存在于 Au-和 Cu-GaAs 界面的形成过程中^[7,8]。尽管 Ag 在 GaAs 上的行为与 Au 和 Cu 的不同,但三种金属的肖特基势垒高度却几乎相同($0.9 \pm 0.05\text{eV}$)^[9-12]。因此界面反应、界面混杂、金属原子成团和岛状生长等现象与肖特基势垒形成的关系是值得进一步研究的课题。

我们曾简单报道在 Au-和 Ag-GaAs(110) 界面紫外光电子谱(UPS)的研究中观察到发射极大现象^[7]。Ludeke 等人^[5]在 Ag-GaAs(100) 界面的研究中观察到 Ag 原子 5s 态,并把费密能级的钉扎与此相联系。我们对贵金属-GaAs(110) 界面形成过程中 UPS 的演化进一步作了详细的研究,发现这两种现象对于 Cu, Ag, Au 都存在。UPS 的演化也证实了 Cu 和 Au 与 GaAs(110) 之间存在较强的界面反应和界面混杂。

二、实验方法

全部实验是在极限真空度为 $5 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 的超高真空(UHV)室中进行的,工作压力约为 $5 \times 10^{-10}\text{Torr}$ 。用带光栅的 He 气体放电灯作为光源。光子能量 HeI 为 21.2eV 。

HeII 为 40.8eV, 光电子能量用二级圆筒反射式能量分析器 (CMA) 分析, n 型 GaAs 单晶试样是 Si 掺杂的, $n = 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 贵金属从钨丝上的一个小珠蒸发到即时解理的 GaAs (110) 面上. 解理前蒸发了在高于蒸发使用的温度下彻底去气. 蒸发速率预先用石英膜厚监测器分度. 对 10 Å 以下的金属蒸发速率控制在 2—5 Å/min. 对 GaAs (110) 解理面定义单原子层 (ML), $1 \text{ML} = 8.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 等于单位面积上二维元胞的数目. 文中同时使用 ML 和 Å 作金属淀积量的单位. 对于 Cu, $1 \text{Å} = 8.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \approx 1 \text{ML}$. 对于 Ag 和 Au, $1 \text{Å} = 5.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ML} \approx 1.5 \text{Å}$.

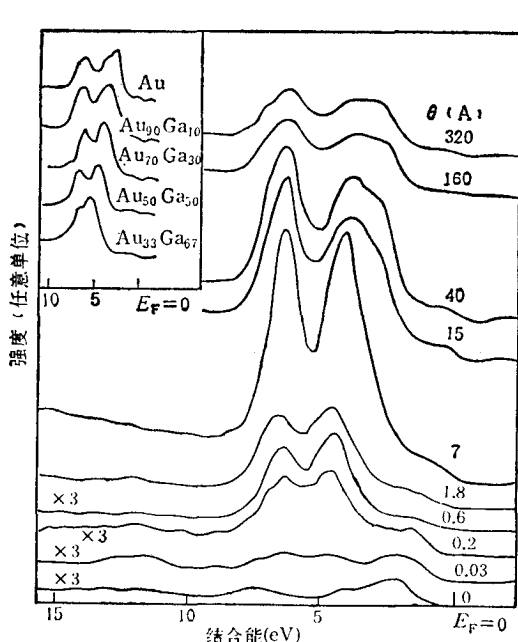


图1 Au-GaAs (110); $h\nu = 40.8 \text{eV}$

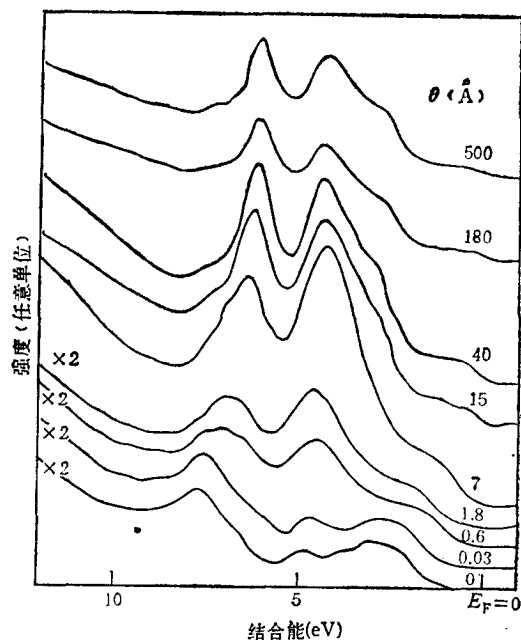


图2 Au-GaAs (110); $h\nu = 21.2 \text{eV}$

三、Au-GaAs(110) 界面价带 UPS 谱

在 UHV 中室温下即时解理的 GaAs(110) 面上依次淀积一定量的 Au. 每次淀积后分别测量 He II 和 He I 价带 UPS 的能量分布曲线 (EDC), 得到的结果示于图1和图2中. 我们曾对 n 型和 p 型 GaAs 试样作过重复测量, 其价带 UPS 演化的主要特征都能很好地重复.

1. 微量 Au 的覆盖 (<1ML)

由图1看到 0.03 Å Au 时在 HeII UPS 中已能分辨 Au5d 的双峰. Au5d_{3/2} 和 Au 5d_{5/2} 的结合能分别为 6.1eV 和 4.6eV, 自旋-轨道分裂近似为 1.5eV, 数值上与原子态 Au 的一致^[13]. 由于 GaAs 价带的 HeI UPS 发射较强, 0.03 Å Au 时在 HeI UPS 中还不能清晰分辨 Au5d 的整个峰形.

图 3(a) 表示费密能级附近 HeII UPS 随 Au 的增加而演化。这组数据来自另一个试样。图中曲线是具有 Au 的 EDC 减去清洁表面的 EDC 后得到的差别曲线。相减时考虑了能带弯曲和由于 Au 的覆盖引起 GaAs 基底光电子发射的衰减等因素。在 $0.1 \text{ \AA}$ Au 时 Au 6s 只是一个扩展的峰, 并未和 Au 5d 交叠, 也未形成费密边。1 $\text{\AA}$ Au 时 Au 5d 和 Au 6s 已经重叠, 费密边已开始显露。图 3(b) 是从另一组实验数据中得到的 HeI UPS 的差别曲线。 $0.6 \text{ \AA}$ Au 时费密边尚未形成, 1.6 $\text{\AA}$ Au 时费密边开始显露。关于在 GaAs 或其它衬底上观察到“原子样的” Au 6s 态, 据作者所知文献上尚无报道。

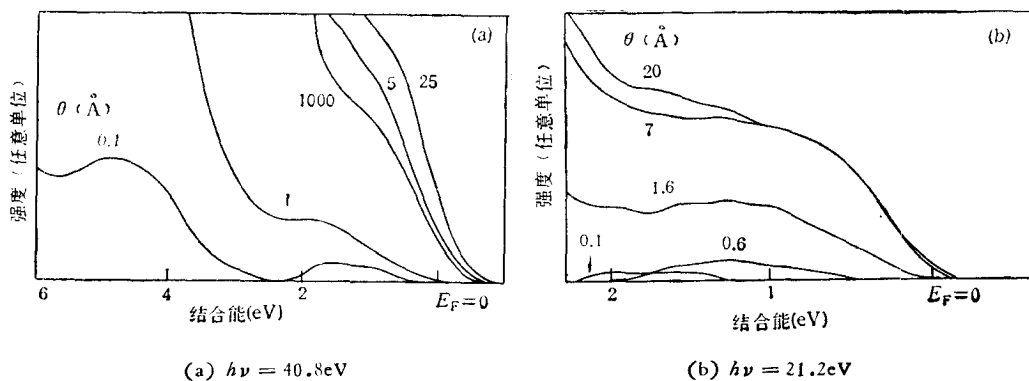


图 3 Au-GaAs(110)

根据以上实验结果, 我们认为, 微量的淀积 Au 是以原子状态或小的 Au 原子团吸附于 GaAs (110) 表面的。Au 和 GaAs(110) 之间没有形成强化学键。

2. 界面反应和界面混杂

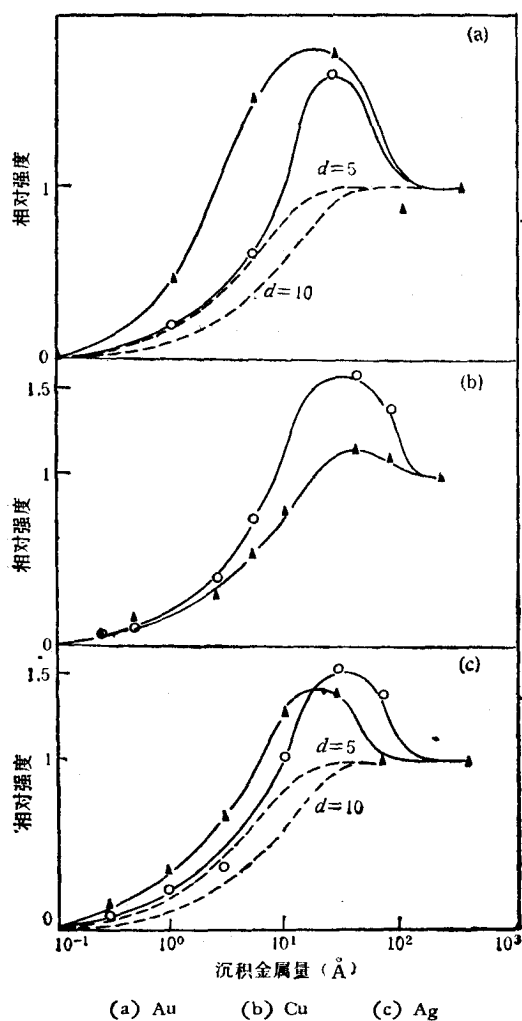
由图 1 HeII 的 UPS 看出, 小于 $7 \text{ \AA}$ Au 时 Au 5d 的峰形是简单的双峰, 随 Au 的增加, 自旋-轨道分裂增加。大于 $15 \text{ \AA}$ Au 时, 在 Au 5d_{5/2} 峰的结合能约 2.6 eV 处出现一个肩突, 随 Au 的增加而升高。类似的变化可以在图 2 He I UPS 中看到。

界面反应和界面混杂是引起 Au 5d 峰变化的主要因素之一。Nicholson 等人^[14]曾系统地研究 Au-Ga 等合金系的 HeII UPS。在图 1 的插图中摘引了他们关于 Au-Ga 合金的结果。与我们的结果比较, $7 \text{ \AA}$ Au 的 Au 5d 峰与 Au₇₀Ga₃₀ 的相当接近; $1.8 \text{ \AA}$ Au 的 Au 5d 峰则处于 Au₇₀Ga₃₀ 的和 Au₅₀Ga₅₀ 的之间, 具体数据列于表 1。虽然 Au 原子团的形成同样会引起 Au 5d 结合能和峰形的变化, 组注意到在 HeII UPS 中 $1.8 \text{ \AA}$ Au 的 Au 5d_{3/2} 的结合能比其它厚度的约高 0.2 eV, 和 HeI UPS 谱中 $7 \text{ \AA}$ Au 的 Au 5d_{3/2} 的结合能也比其它厚度的约高 0.3 eV, 结合能的反常增加看来只与合金化有关。

$15 \text{ \AA}$ 以上 Au 时在 Au 5d_{5/2} 的低结合能侧出现的肩突, 一方面表示在光电子逸出深度的范围内 ($\sim 10 \text{ \AA}$) Au 的成分的增加, 也表示体态 Au 的形成。至 $160 \text{ \AA}$ Au 时 Au 5d 峰形已与纯 Au 的峰形大体上一致。 $160 \text{ \AA}$ Au 以上 HeII Au 5d 峰形与 Nicholson 的纯 Au 的峰形的差别, 可能是由于 GaAs(110) 上多晶 Au 膜的择优取向, 微量的吸附于 Au 膜表面的 As^[2] 也可能影响 Au 5d 的形状。

表 1 Au 5d 的结合能 (eV)

	Au5d _{3/2}	Au5d _{5/2}	ΔE
Au ₅₀ Ga ₅₀	6.77	4.86	1.91
Au ₇₀ Ga ₃₀	6.58	4.32	2.26
1.8 Å Au	6.6	4.5	2.1
7 Å Au	6.42	4.17	2.25

图 4 ▲为 $h\nu = 40.8\text{eV}$; ●为 $h\nu = 21.2\text{eV}$

由此从价带 UPS 谱分析我们认为, Au-GaAs (110) 界面存在一个厚数十埃的界面层, 界面层是由成分不同的 Au-Ga 合金构成(从 Ga₅₀Au₅₀ 至纯 Au). 此论点, 待进一步用其他表面分析技术来验证.

3. 增强发射和岛状生长

在实验中我们发现一个有趣的增强发射现象, 曾在文献 [7] 中作过报道. Au 5d 谱的相对强度(以 300 Å Au 的强度为 1) 示于图 4(a). 在数埃至几十埃 Au 的范围内 Au 价带 UPS 的强度超过厚 Au 膜的强度, 形成“发射极大”. 此现象在 Ag-GaAs (110) (图 4(c)) 和 Cu-GaAs (110) (图 4(b)) 的 UPS 中也观察到, 但在 X 射线光电谱中不出现.

理论上金属膜的光电子发射的相对强度与膜厚 x 的关系为

$$I(x)/I(\infty) = 1 - \exp(-x/d),$$

其中 d 为光电子的逸出深度. 对 HeI Au 5d 谱, $d \approx 10\text{Å}$, 对 HeII Au 5d 谱, $d \approx 5\text{Å}$. 图 4(a) 中两条虚线分别表示 $d = 5\text{Å}$ 和 $d = 10\text{Å}$ 的两条理论曲线. 从零至几十埃 Au 的范围内, 实验曲线都在相应的理论曲线之上. 同一厚度时强

度的实验值和理论值之比, 在 1 Å 以下时在 2—3 之间, 大于 1 Å 时在 1—2 之间, 在 100 Å 左右趋近于 1. 因此增强发射存在于 0—100 Å 的范围内.

从现象上看, 增强发射延伸至远大于电子逸出深度的几十埃金属膜, 因而是一个与金属膜表面状态有关的现象. 我们假定由金属原子成团和岛状生长形成的起伏表面是增强

发射的原因。首先如果假定光电子发射和金属膜的表面积成正比,按密排半球形岛状生长计算,发射增强约 1.8 倍,与实验结果接近。在我们的实验中入射光与试样表面成 14° 角,起伏表面可能对入射光的吸收有利。关于增强发射的物理机制还须进一步研究。

四、Ag-GaAs (110)界面价带 UPS 谱

Ag-GaAs (110) 界面光电子谱的研究的一些详细情形已在另文发表^[15]。这里只着重讨论 Ag-GaAs (110) 界面与 Au-和 Cu-GaAs (110) 界面的异同。

He II 和 He I 价带 UPS 谱随 GaAs (110) 面上 Ag 的增加而演化参见文献[15]中的图 4 和图 3。可以看到从 $0.05 \text{ \AA}$ 至 $10 \text{ \AA}$ Ag 之间 Ag 4d 峰的形状和位置都有显著的变化, $10 \text{ \AA}$ Ag 时已相当接近厚 Ag 膜的峰形和峰位。Ag 与 Cu, Au 不同,与 GaAs(110) 几乎形成突变界面^[5,6]。因此, Ag 4d 和 Ag 5s 的演化反映了 Ag 的吸附或聚集状态的变化。

1. 微量 Ag 的覆盖

图 5 表示 Ag-GaAs(110) $0.05 \text{ \AA}$ 至 $3 \text{ \AA}$ Ag 的差别曲线 ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$)。在 $0.05 \text{ \AA}$ Ag 时 Ag 4d 是位于 E_F 以下 5.9 eV 的一个单峰; $0.3 \text{ \AA}$ Ag 时 Ag 4d 的双峰特征开始呈现,但不能清晰分辨; $3 \text{ \AA}$ Ag 时 Ag 4d 的自旋-轨道分裂约 1.5 eV , 比厚 Ag 膜的约低

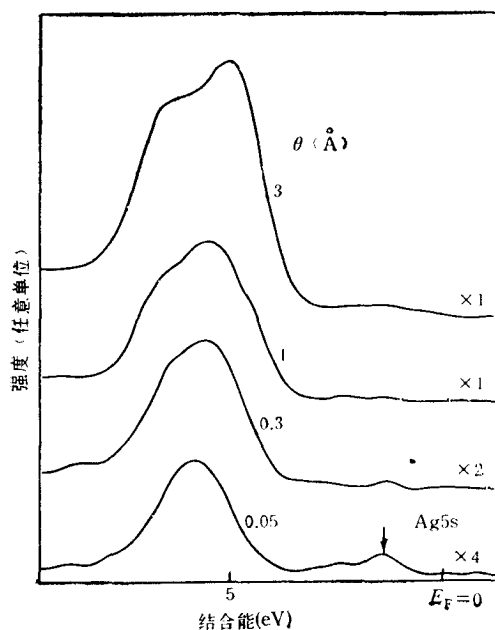
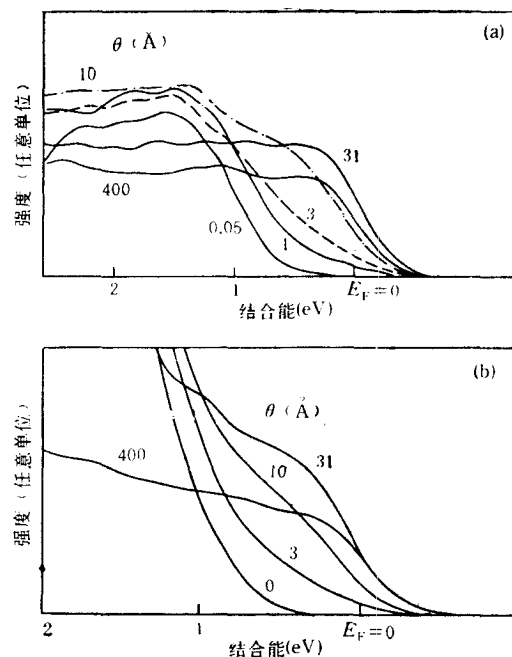


图 5



(a) $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ (b) $h\nu = 21.2 \text{ eV}$

图 6 Ag-GaAs (110)

0.5eV.

值得注意的是,在 $0.05 \text{ \AA}$ Ag 时 E_F 以下约 1.4eV (Ag4d 峰以上约 4.5eV) 处有一个小峰. 该峰在 $1 \text{ \AA}$ Ag 时就扩展得与 Ag4d 峰交叠. 因而可以认定这是 Ag5s 的发射. 图 6(a) 和 (b) 分别表示 HeII 谱和 HeI 谱在 E_F 附近的细节. 在 $1-3 \text{ \AA}$ Ag 时费密边开始显现, 正好与 Ag5s 同 Ag4d 开始交叠相对应. 这种情形和 Au-GaAs(110) 的情形完全相似(见图 3).

Ludeke 等人在研究 Ag-GaAs(100) 时首先观察到原子态 Ag5s 的发射^[5]. 在 $0.26 \text{ \AA}$ Ag 时测得 Ag5s 和 Ag4d 的能量差为 5.21eV, 与原子光谱的数据 5.19eV 一致. 但是, 从他们给出的图 12 中看不出 Ag5s 从原子态到金属能带的演变. 后来他们在 Ag-GaAs(110) 的研究中也未提及是否观察到原子样的 Ag5s 态^[10].

GaAs(100) 是极性表面. Ag 原子与 GaAs(110) 的作用应比与 GaAs(100) 的作用更微弱, 从而更易于迁移而形成 Ag 原子团. 根据 Baetzold 的计算^[16], Ag 原子对的 Ag4d 和 Ag5s 的能量差只有 3eV. 因此在我们的实验中的原子样 Ag5s 很可能是小的 Ag 原子团或 Ag 原子对的发射.

如果假定 $1 \text{ \AA}$ Ag 时 s 带和费密边开始形成是由于较大的 Ag 原子团的出现, 根据 Baetzold^[16], 原子团的大小应包含 40—80 个 Ag 原子. 在极缓慢的蒸发速率下 ($0.05 \text{ \AA/s}$), 在蒸发子的热辐射的作用下, 有可能形成较大 Ag 原子团, 但无论如何形成的几率较小. 按照这幅图像, 在 1 ML Ag 时 GaAs 表面的覆盖程度是相当小的. 这幅图像很可能也适用于 GaAs(110) 上微量的 Au 或 Cu.

2. 中等厚度的覆盖 ($3 \text{ \AA} < \text{Ag} < 100 \text{ \AA}$)

对 $10 \text{ \AA}$ 以上 Ag 的 Ag4d 峰的形状和位置已与厚 Ag 膜的相当接近. 这一点与 Au-和 Cu-GaAs(110) 的情形有显著差别. 从 $10 \text{ \AA}$ Ag 至 $400 \text{ \AA}$ Ag 之间价带 UPS 谱的主要特点是有发射极大存在. Ag4d 谱的相对强度 ($400 \text{ \AA}$ Ag 的强度为 1) 示于图 4(c). 在发射极大区域 Au5d 和 Cu3d 的峰形都与纯金属的有很大差别, 但 Ag4d 峰则已经和纯 Ag 的相似. 这说明 Ag-GaAs(110) 界面几乎没有界面混杂, 接近于突变界面. 根据发射极大存在的范围, 可以认为 $70 \text{ \AA}$ 以下的 Ag 岛状生长起主要作用.

五、Cu-GaAs(110) 界面价带 UPS 谱

Cu-GaAs(110) 价带 UPS 随 Cu 增加的演化示于图 7 和图 8. 其演化规律与 Au-GaAs(110) 的相似. 下面只作简要说明.

1. 微量 Cu 的覆盖

从 $0.04 \text{ \AA}$ 至 $0.5 \text{ \AA}$ Cu 时 Cu3d 的结合能以厚 Cu 膜的 Cu3d 峰的最大值位置约高 1.2eV. 这个数值与微量 Cu 在无定形碳上的数值接近, 而比 Cu 在晶体石墨上的数值大得多^[17]. Egelhoff 等人认为在无定形碳上微量 Cu 分散成原子状态, 在石墨上则形成 Cu 原子团. 因此微量 Cu 也很可能是以原子状分散在 GaAs(110) 表面.

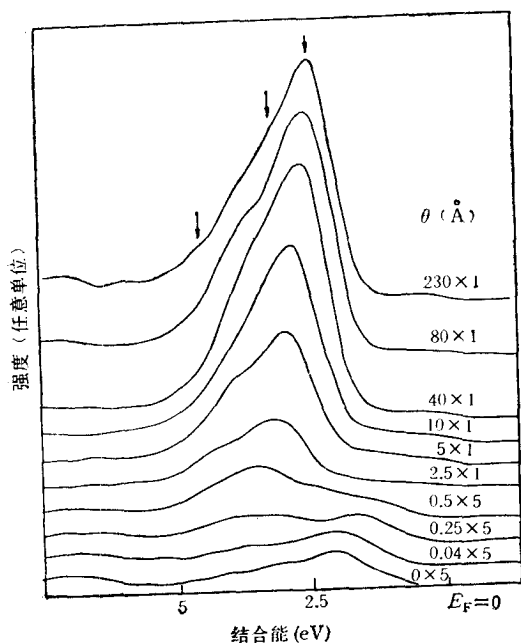
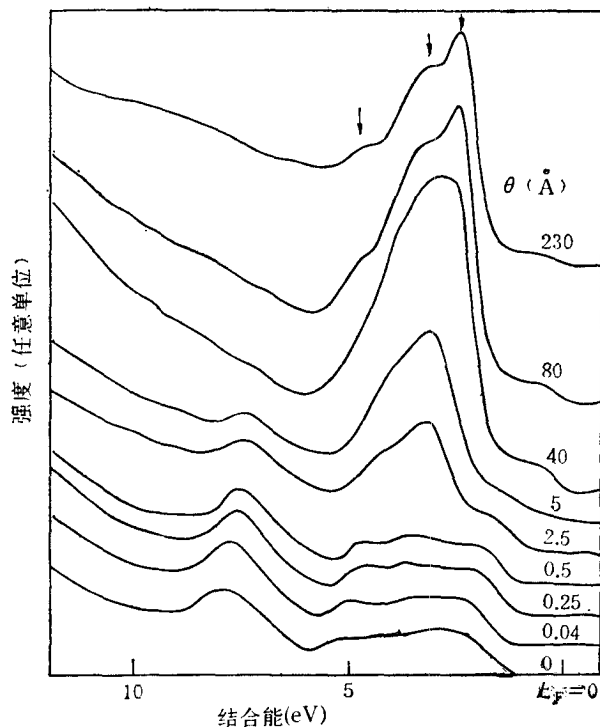
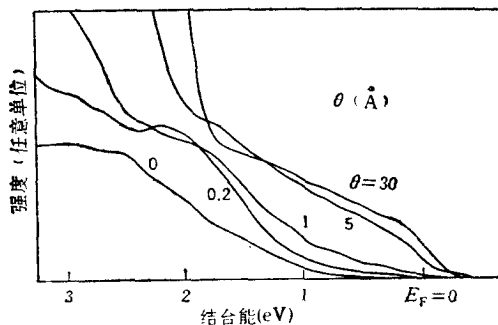
图 7 $h\nu = 40.8\text{eV}$ 图 8 $h\nu = 21.2\text{eV}$ 图 9 $h\nu = 21.2\text{eV}$

图 9 表示费密能级附近 Cu-GaAs(110) UPS 的细节。0.2 Å 时费密边尚未形成, 1 Å 时费密边开始显现。但对于微量 Cu 时 Cu4s 是否是原子样的, 没有作详细分析, 须进一步研究。

Bolmont 等人^[4]认为在单原子覆盖时 Cu 进入 GaAs 表面元胞, 形成二维化合物。在 Cu-GaAs(110) 界面的研究中, 对于 1 Å 以下的 Cu 我们用 UPS 测量难于发现界面反应的迹象^[3], 不能肯定二维化合物的存在。

2. 中等厚度的覆盖

80 Å Cu 以上 HeI Cu3d 谱显示了纯 Cu 的主要特征。80 Å CuHeII Cu3d 谱与

230 Å Cu 的差别可能是由于 Cu 膜表面吸附着少量的 As 引起的^[3], HeII 激发的光电子的逸出深度小,对表面状态非常敏感。40 Å Cu 的 HeI Cu3d 谱的形状反常,并且在 40—80 Å 之间出现发射极大。40 Å Cu 的 Cu3d 谱可以近似地看作纯 Cu3d 谱和处于较高结合能的 Cu3d 谱(如 2.5 Å Cu3d 谱)按某种比例的叠加。按岛状生长模型,40 Å 时 Cu 岛的平均尺寸已足够大以显示出体态 Cu 的特征,但尚有小的 Cu 岛存在。Cu 岛之间的区域仍然有可能发生界面反应、因此 Cu3d 的复杂演化过程反映了岛状生长和界面反应的共同作用。考虑到 Ga3d 和 As3d 光电子谱的实验结果^[3], Cu-GaAs(110) 界面存在着一个数十埃的界面层,是以富 Ga 为特征的。

六、讨 论

根据以上实验结果,贵金属-GaAs(110) 界面的形成可以分为三个阶段:(1) 小于 0.5ML 金属时,淀积金属主要以单原子和小原子团的形式吸附于 GaAs(110) 表面。实验上可以观察到分离的 d 带和 s 带,费密边尚未形成;(2) 从 1 埃至数十埃金属这一阶段的特点,是金属原子团的长大和岛状生长,并伴随着界面反应和界面混杂(Au 和 Cu 的情形)。实验上观察到费密边的显现和发展,d 带从原子样态到纯金属态的转变过程中出现复杂的演变和增强发射;(3) 超过 100 Å 随后淀积的金属主要使金属层加厚,对界面层的结构和性质的影响减少。

Zunger^[28] 从理论上提出,Al-GaAs(110) 之间只有微弱的相互作用,趋向于形成 Al 原子团;Al 原子团的凝聚能为界面反应和缺陷的形成提供必要的激活能。这个理论也适用于贵金属-GaAs(110) 界面。

Ludeke 等人^[5,10]在实验上观察到原子样 Ag5s 态,把它归结为费密能级钉扎的原因,并提出了 Ag 原子团的介电屏蔽模型。我们在实验中观察到了原子样 Ag5s 和 Au6s 态。但是否能把它们作为费密能级钉扎的原因,还待进一步研究。

实验是在美国 Stanford 大学固体电子学实验室完成的,潘、莫二位作者感谢 Spicer 教授的好客和支持,以及 W. G. Petro 和 P. Mahowald 在实验上的协助。

参 考 文 献

- [1] P. W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B18** (1978), 5545.
- [2] W. G. Petro, I. A. Babolola, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, (1983), 762.
- [3] S. H. Pan, T. Kendelewicz, W. G. Petro, M. D. Williams, I. Lindau, W. E. Spicer, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Elsevier, New York, (1984), Vol. 25, p. 335.
- [4] D. Bolmont, V. Mercier, P. Chen, H. Luth and C. A. Sebenne, *Surf. Sci.*, **126** (1983), 509.
- [5] R. Ludeke, T. -C. Chiang and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982), 599.
- [6] D. Bolmont, P. Chen, F. Proix and C. A. Sebenne, *J. Phys. C*, **15**(1982), 3639.
- [7] 莫 党、潘士宏, W. E. Spicer, I. Lindau, *物理学报*, **32**(1983), 1467.
- [8] 潘士宏, *半导体学报*, 待发表。
- [9] J. Palau, E. Testeman and L. Lassabataere, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1982), 192; *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1982), 6.

- [10] R. Ludeke, T. -C. Chiang and T. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1** (1983), 581.
- [11] 潘士宏, N. Newman, T. Kendelewicz, W. G. Petro, 半导体学报, **6**(1985), 307.
- [12] W. E. Spicer, N. Newman, T. Kendelewicz, W. G. Petro, M. D. Williams, C. E. McCants and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(1985), 1178.
- [13] C. E. Moore, Natl. Bur. Stand. U. S. Circ., (1958), p. 467.
- [14] J. A. Nicholson, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, J. G. Jenkin, J. Liesegang and J. Azoulay, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 2561.
- [15] K. K. Chin, S. H. Pan, D. Mo, P. Mahowald, N. Newman, I. Lindau and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 918.
- [16] R. C. Baetzold, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 555.
- [17] W. F. Egelhoff, Jr. and Gary G. Tibbetts, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 5028.
- [18] A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 4372.

A STUDY ON VALENCE-BAND PHOTOEMISSION SPECTRA OF NOBLE METAL-GaAs(110) INTERFACES

PAN SHI-HONG

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

MO DANG

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

K. K. CHIN W. E. SPICER

(Stanford Electronics Laboratories, Stanford University, Stanford, U. S. A.)

ABSTRACT

The evolution of valence band photoemission spectra in the formation of noble metal-GaAs(110) interfaces has been studied with 21.2 eV and 40.8 eV photons. For less than 0.5 monolayer of deposited metals, the so-called atomic-like Ag 5s and Au 6s states have been observed. A maximum in the emission of the valence band of noble metals has been observed in the range from about 10 Å to a few tens Å of deposited metals. The experiment results are discussed with the point of view of metal clustering associated with interfacial reaction.