

Ge/ZnSe(100) 异质结能带偏移的 同步辐射光电子能谱研究*

班大雁 方容川¹⁾ 杨风源

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

徐世宏 徐彭寿

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(1995 年 11 月 1 日收到)

利用同步辐射光电子能谱研究了 Ge/ZnSe(100) 极性界面的能带连接问题. 表面灵敏的芯能级谱显示出 Ge 原子与 Se 原子在界面处存在较弱的化学反应. 利用芯能级技术, 测量了该异质结的价带偏移, 为 1.76 ± 0.1 eV. 用界面键极性模型对 ZnSe(100) 极性表面对价带偏移的影响进行了讨论, 理论与实验符合较好.

PACC: 7340L; 7320

1 引 言

半导体异质结的电子结构和能带的连接(如价带偏移), 一直是基础理论研究和实际应用都非常感兴趣的问题^[1]. 对于异质结和超晶格材料, 价带偏移在决定其输运性质中, 起着相当重要的作用^[2], 因而从实验上测量价带偏移以及发现影响价带偏移的因素对于异质结的实际应用有着重要的意义. 在以往的实验中, 关于 IV 族和 III-V 族半导体材料之间形成的异质结的实验研究已有许多报道^[3-5], 但是有关 IV 族和 II-VI 族半导体材料之间异质结连接的实验结果却并不多见. 近年来由于 II-VI 族半导体的禁带宽度有相当大的分布范围, 有可能用于制成蓝光波段的光电器件, 对 II-VI 族半导体材料的研究兴趣又日渐浓厚起来, 且异质结的理论研究也需要关于 II-VI 族半导体异质结的实验数据^[6]. 理论上关于 Ge/ZnSe 异质结已有许多计算^[7-11], 但却没有充分的实验数据来澄清这些理论值之间的矛盾. 同时关于界面极性对异质结能带偏移影响的理论研究^[12,13]也缺乏实验上的直接证据. 虽然界面极性对异质结能带偏移影响的实验结果已有报道^[14], 但基本是定性说明, 定量化的实验研究尚未见报道. Bringans 等^[15]利用芯能级光电子能谱研究了

* 国家自然科学基金资助的课题.

¹⁾ 通讯联系人.

ZnSe/Si(100)和 Se/Si(100)界面,他们发现在这些界面中,会形成 Se—Si 键.关于 S 淀积于 Ge(100)的界面也曾有人用芯能级谱研究过^[16],并发现界面 S 原子与 Ge 原子的反应,而 Ge/ZnSe(100)界面是否也有类似现象还未见报道.

本文利用同步辐射光电子能谱,测量了原位生长的 Ge/ZnSe(100)极性界面异质结的价带偏移.由表面灵敏的光电子能谱,观察到了衬底原子芯能级谱的表面态峰以及覆盖层与衬底原子之间较弱的化学反应.测量结果导出了 Ge 的价带和导带相对于 ZnSe 分别偏移 1.76 ± 0.1 eV 和 -0.28 ± 0.1 eV.详细讨论了 Ge/ZnSe 极性(100)界面与非极性(110)界面异质结的价带偏移的差异及其产生原因.给出了界面偶极子与表面极性相关的证据.实验结果与界面极性键模型的理论结果相符.

2 实 验

实验是在合肥国家同步辐射实验室光电子能谱实验站进行.同步辐射激励光由 800 MeV 电子储存环引出,光电子信号由 VSW 半球能量分析器采集并分析.用低能电子衍射(LEED)谱探测样品表面的晶向和表面有序度.激励光的入射角保持 40° 不变,光电子收集器与样品表面垂直.测量室的背底真空优于 6.5×10^{-8} Pa.未掺杂 n 型 ZnSe(100)样品是利用分子束外延技术生长于 GaAs(100)衬底上的外延单晶层.在超高真空中利用 Ar^+ 刻蚀和退火,得到了清洁有序的 ZnSe(100) $c(2 \times 2)$ 表面,并由明锐的 LEED 花样所确定^[17],XPS 测量显示样品表面无 C 和 O 的玷污.通过改变入射光的强度,实验中检查了样品的表面荷电效应,没有观察到明显的光电子谱峰结构的移动(小于 0.05 eV).测量中所用光子能量约为 85 eV,其单色性优于 $E/\Delta E = 500$,该光子能量足以激发 Ge 3d, Zn 3d, Se 3d 和价带电子,并具有良好的表面灵敏度.在 Ge 生长过程中,利用温度控制装置,使 Ge 蒸发源保持在 $800 \pm 2^\circ\text{C}$,生长室气压约为 1.3×10^{-7} Pa, Ge 的淀积速率约为 0.2 nm/min .

3 结 果

3.1 表面态与界面反应

图 1 给出不同 Ge 覆盖层厚度时衬底 Zn 3d 谱.为了强调其线形的变化,谱线均扣除背底并归一化为相同强度.图 1 最下面的那条谱线是对应于清洁 ZnSe(100)表面.由于 Zn 3d 芯能级的自旋轨道耦合劈裂很小,在一般实验条件下不能分辨,所以谱图中只有一个单峰结构,但显示出明显的不对称性,表明在其高束缚能端有一个小的肩峰.为了更清楚地表明 Zn 3d 峰形的变化,本文用 Voigt 函数(该函数是将高斯函数与洛伦兹函数卷积而成)对 Zn 3d 谱进行了解谱处理,对清洁 ZnSe(100)表面 Zn 3d 谱的解谱结果示于图 2.图 2 中组分 1 和组分 2 分别对应 Zn 3d 的表面态和体态峰,峰的主要结构即组分 2 对应于衬底 ZnSe 体态 Zn 原子的信号,而处于其高束缚能端约 0.6 eV 处的组分 1 则是极性 ZnSe(100) $c(2 \times 2)$ 表面 Zn 原子的贡献^[17,18].利用芯能级表面态,实验上可分析衬底的

表面原子构型. John 等^[19]利用表面原子态与体态原子芯能级的光电子发射强度比计算表面原子的原子比 f , 其计算式为

$$f = \frac{1}{(1 + I_b/I_s)(1 - e^{-d/\lambda \sin \theta})}, \quad (1)$$

其中 θ 为光电子出射角, 测量时采用光电子垂直出射 $\theta = 90^\circ$. 对于 ZnSe(100) 面, 同种原子层间距 d 为 0.2834 nm. λ 为光电子的逃逸深度, 对于 Zn 3d 能级, 其光电子动能约为 70 eV, 可估计出其 λ 为 0.5 nm^[20]. 解谱得到 Zn 3d 的体态和表面态峰强度比 I_b/I_s 为 2.17. 由以上数据, 利用(1)式可计算出 f 为 0.7, 说明表面基本上 Zn 原子在最外层. 从图 1 还可观察到 Zn 3d 的峰随 Ge 的淀积而朝低束缚能端方向有移动, 这是由于 Ge 淀积过程中半导体界面处电荷的重新分布而引起. 在 Si/ZnSe^[21] 和 Au/ZnSe^[17] 中也曾观察到同样的现象. ZnSe 的平均电负性比 Ge 的大, 而且两种半导体的离子性差别也较大, 在形成界面时两种半导体存在电荷转移, 形成界面偶极子, 从而影响两者间能带的连接^[9].

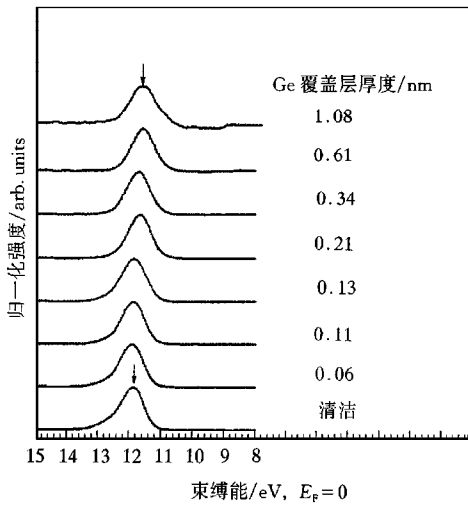


图 1 随 Ge 的淀积衬底 Zn 3d 芯能级谱的峰形和峰位的变化

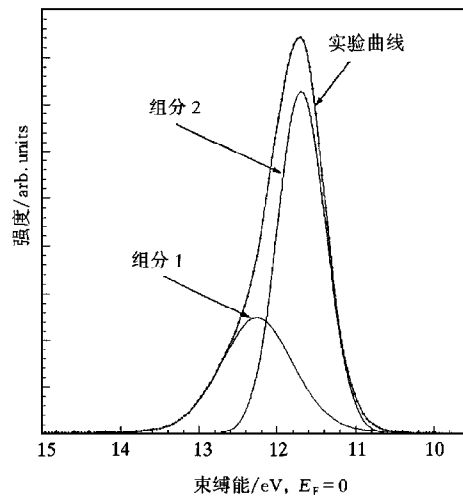
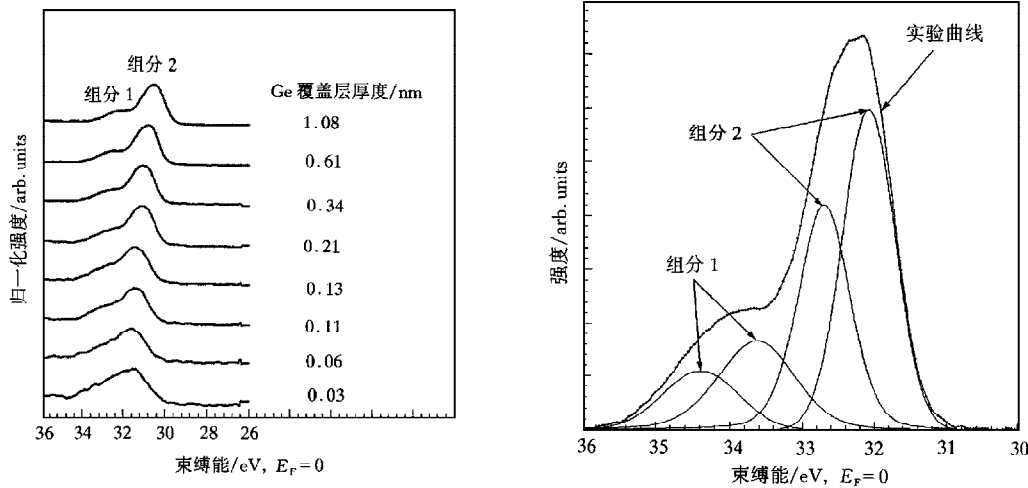


图 2 清洁衬底表面 Zn 3d 芯能级的分解谱

图 3(a) 给出不同 Ge 覆盖层厚度时 Ge/ZnSe(100) 界面 Ge 3d 的芯能级谱. 图中曲线也按照 Zn 3d 芯能级谱的方法进行了处理, 只能看到一个主要的峰结构(图中标为 2), 在其高束缚能端有一个肩峰(图中标为 1). 由于 Ge 3d 芯能级的自旋轨道劈裂较小, 在通常的实验条件下也不能分辨, 因此峰 1 和峰 2 并不是其自旋轨道劈裂峰. 利用 Voigt 函数, 每一个 Ge 3d 谱可分为两种组分, 再考虑其自旋轨道劈裂, 实验谱线分解成 4 个峰, 图 3(b) 给出其中一条谱线的解谱结果, 图中组分 1 来自于在界面与衬底 ZnSe 发生反应的 Ge 原子, 而组分 2 则对应于未反应 Ge 原子的发射, 组分 1 相对组分 2 移向高束缚能端 1.6 ± 0.1 eV 处. 考虑到两种原子的电负性 ($\chi_{\text{Ge}} = 1.8$, $\chi_{\text{Se}} = 2.4$), 可得出这一位移的成分与 GeSe 化合物有关. 由于在化合物 GeSe 和 GeSe₂ 中, Ge 原子 3d 能级的束缚能比纯 Ge 中

的高 1.5—1.6 eV^[22], 这样可认为组分 1 对应了 GeSe_x (x 为 1—2) 中的 Ge 原子 3d 芯能级发射, 它为界面反应的生成物. 覆盖层与衬底界面生成 Se—Ge 键, 使 Ge 3d 能级产生了化学位移. 从图 3(a) 可见, 随 Ge 覆盖层增厚, 组分 1 相对于组分 2 逐渐变小, 组分 2 在整个峰中所占比例增大, 说明在覆盖层中的主要成分是未反应 Ge 原子, 反应 Ge 原子在 Ge 覆盖层中的比例随覆盖层厚度是单调下降的. 其原因一是由于衬底表面富 Zn, 使得 Ge 和 Se 原子间的反应较弱, 二是界面反应生成物阻止了 Ge 和 Se 原子继续进行反应, 使得界面反应存在一定的限度. 通过以上讨论, 可得到在 Ge/ZnSe(100) 界面存在 Ge 和 Se 原子间的较弱化学反应. 图 3(a) 中 Ge 3d 谱在界面形成过程中整体向低束缚能端移动, 这可能包括几个方面的原因, 一是 Ge 3d 峰两种组分相对强度的变化所引起的峰位移动, 二是界面形成过程中电荷转移所带来的影响.



(a) 随 Ge 淀积到 ZnSe(100) 表面 Ge 3d 芯能级的峰形和峰位的变化. 处于高束缚能端的肩峰(组分 1)为界面与 Se 原子反应的 Ge 原子的发射峰

(b) Ge/ZnSe(100) 界面 Ge 3d 芯能级的分解谱. 组分 1 和组分 2 分别为与 Se 原子反应及未与 Se 原子反应的 Ge 原子的发射, Ge 3d 的化学位移为 1.54 eV

图 3

3.2 Ge/ZnSe(100) 异质结的价带偏移

基于芯能级的解谱, 本文利用芯能级技术研究 Ge/ZnSe(100) 的价带偏移 ΔE_v ^[22]. 图 4 中的异质结能带连接示意图说明了测量原理. 价带偏移的计算式为

$$\Delta E_v = [E(\text{Ge } 3d) - E(\text{VBM})]_{\text{Ge}} - [E(\text{Zn } 3d) - E(\text{VBM})]_{\text{ZnSe}} - [E(\text{Ge } 3d) - E(\text{Zn } 3d)]_{\text{HJ}}, \quad (2)$$

其中 $[E(\text{Ge } 3d) - E(\text{VBM})]_{\text{Ge}}$ 为体态半导体 Ge 的 Ge 3d 芯能级与价带顶之间的能量间距, 已有实验测量为 29.55 eV^[4], 本文计算价带偏移时直接利用这一结果. $[E(\text{Zn } 3d) - E(\text{VBM})]_{\text{ZnSe}}$ 为 Zn 3d 能级与 ZnSe 半导体价带顶 (VBM) 之间的差值. 本实验对外延

ZnSe(100)单晶层清洁表面测得的价带谱与 Pollak^[23]用 XPS 所测结果相近. 实验中通过改变光电子收集器与样品表面的角度, 从而减小光电子有效逃逸深度, 发现探测角度的变化对价带顶处的谱峰并没有明显的影响, 基本确定在 ZnSe(100)的价带顶处不存在表面态, 从而可直接将价带边线性外推至价带区间的强度零点而得到其价带顶的位置. 本文从清洁 ZnSe(100)样品中测得 $[E(\text{Zn } 3d) - E(\text{VBM})]_{\text{ZnSe}}$ 大小为 8.99 eV. 这一结果与 Xu 等^[17]的报道十分相近, 与 Veseley^[24]所给的 8.9 eV 也相符. 为了方便而准确地测量异质结中 $[E(\text{Ge } 3d) - E(\text{Zn } 3d)]_{\text{HJ}}$, Ge 3d 和 Zn 3d 的峰位, 都定义为各自谱峰中两个能量

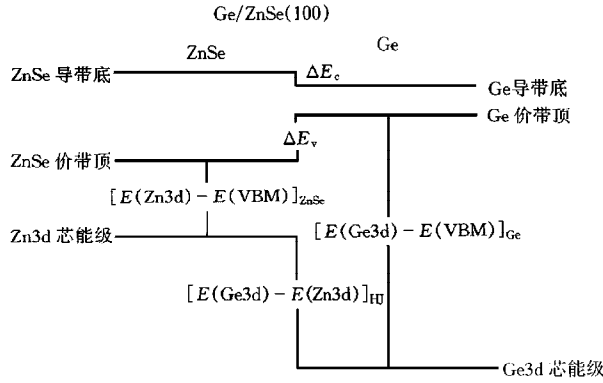


图 4 Ge/ZnSe(100)异质结的能带连接示意图 图中表明该异质结属于能带跨越型

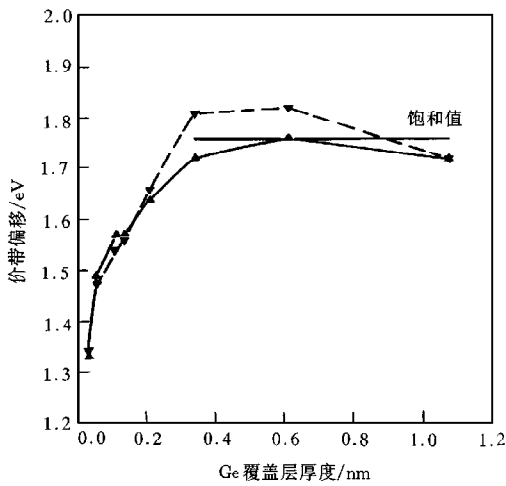


图 5 Ge/ZnSe(100)异质结的价带偏移随 Ge 覆盖层厚度的变化 —▲—为文中第一种方法计算值;—▼—为第二种方法计算值. 两者符合很好. 价带偏移饱和值为 1.76 eV

(该能量处强度为谱峰最大值的一半)的中点位置, 从而不必对谱线的自旋轨道劈裂解谱即可获得较精确的峰位. Ge 3d 取其未反应 Ge 原子的发射峰(组分 2)为测量的参考能级. 至于 Zn 3d 峰, 也是去掉了表面态取其体态峰作为参考能级. 从异质结测量到的 $[E(\text{Ge } 3d) - E(\text{Zn } 3d)]_{\text{HJ}}$ 实验结果, 利用(2)式可计算出 Ge/ZnSe(100)的价带偏移值. 随着 Ge 覆盖层的增厚, 价带偏移从 1.33 变至 1.72 eV, 并在厚度为 0.4 nm 时达到饱和值.

为了进一步确定上述的测量结果, 还利用衬底的另一芯能级作为参考能级, 对 Ge/ZnSe 的能带不连续性进行了测量. 该方法的原理同上, 但是衬底的参考能级由阳离子的 Zn 3d 能级变为阴离子的 Se 3d 能级. Se 3d 的自旋轨

道劈裂很明显,从谱图上可直接分辨 Se 3d 能级为两个峰,它们分别相应于 Se $3d_{3/2}$ 和 Se $3d_{5/2}$ 能级,这样可用 Se $3d_{5/2}$ 的强度最大值处作为参考能级.从清洁有序 ZnSe 表面测量 Se 3d 的峰值位置与 ZnSe 价带顶的能量间距为 52.73 ± 0.1 eV.再利用 $[E(\text{Ge } 3d) - E(\text{Se } 3d_{5/2})]_{\text{HJ}}$ 的值,可计算出随 Ge 淀积,Ge/ZnSe 价带偏移从 1.34 变至 1.72 eV.上面两组计算结果示于图 5.两组数值是相符合的.从图 5 可看到其价带偏移随覆盖层厚度增加逐渐达到饱和值(1.76 ± 0.1 eV).

4 讨 论

对于异质结能带(一般指价带)偏移,多数认为是由两部分因素造成^[12,25,26]:一部分由半导体的体性质决定;另一部分决定于异质结的界面性质(对于晶格匹配的体系主要是电荷转移).对于离子性较强的 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体,其表面的极性对异质结的能带连接有明显的影响^[14,27].这一点在 Ge/ZnSe 体系中也相当明显.对于非极性的 Ge/ZnSe(110)异质结的价带偏移已有较多的实验结果.如 Margaritondo 等^[28]首先报道了 Ge/ZnSe(110)的价带偏移为 1.35 ± 0.1 eV.在此之后,还有不少文献用不同的实验方法和条件得到的 Ge/ZnSe(110)价带偏移分别为 1.40 ± 0.1 eV^[5], 1.52 ± 0.1 eV^[29] 和 1.44 ± 0.1 eV^[30].从上面这些实验数据可以看出,尽管各实验数据之间有一定的偏离,对 Ge/ZnSe(110)异质结,其价带偏移基本上是在 1.43 eV 左右,这与本文所测量的 Ge/ZnSe(100)异质结的结果(1.76 ± 0.1 eV)有明显差别.

关于异质结能带偏移的许多理论模型中, Tersoff^[6]提出的“带间能级”(midgap energy point)模型与 Cardona 和 Christensen^[31]提出的 DME(dielectric midgap energy)模型被证明对晶格匹配体系有效. Tersoff^[6]在其模型中所提出的电中性能级 E_B 在每一种半导体中的作用相当于金属中的费密能级 E_F ,按照该理论计算出 Ge/ZnSe 异质结 $\Delta E_v = 1.52$ eV,与 Ge/ZnSe(110)异质结的实验结果符合很好. Christensen^[9]利用自洽相对论 LMTO 方法计算了 Ge/ZnSe(110)的 7×7 超原胞,所得结果 $\Delta E_v = 1.58$ eV,与利用 DME 模型给出的 $\Delta E_v = 1.57$ eV 极为接近.他们认为两种方法结果相符的原因在于,在形成界面时,两种半导体之间因离子性的差异在界面处形成了较大的偶极子,从而使得两者体态的 DME 能级相互接近并基本对齐.他们的模型表明体态能级和界面因素对异质结的能带连接都有直接的影响,特别是对于离子性较强的 II-VI 族半导体,界面偶极子的作用是明显的.

最近提出的界面键极性模型(IBM)^[12]仔细考虑了半导体异质结界面电荷转移所产生的偶极子及其对价带偏移的影响.结果表明,对于极性界面的异质结,若界面由阳离子组成,形成的界面偶极子大于零;若界面由阴离子组成,形成的界面偶极子小于零;二者的平均值等于非极性界面的偶极子^[12].在这种情况下,界面的极性和组分对于界面偶极子有很大的影响,异质结的能带偏移会因其界面的极性和组分的不同而不同^[32]. Lambrecht 和 Segall^[12]利用界面键极性模型仔细研究了多种 IV 族, II-VI 族和 III-V 族半导体极性(001)和非极性(110)界面的偶极子的情况.对于 Ge/ZnSe(001)界面,他们分为两种理想情况:一种情况是界面处衬底 ZnSe 阴离子与 Ge 原子各占 50%,此时界面形成的偶极子为 -1.10 eV,这种偶极子减小异质结的价带偏移;另一种情况是界面处衬底 ZnSe 阳离子与

Ge 原子各占 50%, 这时所产生的偶极子为 0.76 eV, 其作用是增大异质结的价带偏移. 他们的结果还表明两个值的平均: 即 $(-1.10 + 0.76)/2 = -0.17$ eV 就是 ZnSe/Ge 的非极性(110)界面的偶极子的值. 按照该理论, Ge/ZnSe(001) 和 (110) 界面的价带偏移应该有两种差值, 当 Ge/ZnSe(001) 界面是 Zn 与 Ge 原子相接时, 其价带偏移将比 Ge/ZnSe(110) 的大 0.93 eV, 而当 Ge/ZnSe(001) 界面是 Se 与 Ge 原子相接时, 其价带偏移将比 Ge/ZnSe(110) 的小 0.93 eV. 但实际生长异质结的衬底表面一般不是完整的理想表面. 对本文所处理的 ZnSe(100) 衬底, 其表层原子不全是 Zn, 已知 Zn 原子比例 f 为 0.7, 另外约 30% 的表层原子是 Se 原子. 在异质结界面处, 这两种原子将形成作用相反的偶极子, 其总效果可以将两种偶极子的大小按两种原子所占比例加权得到, 为 $-1.10 \times 0.3 + 0.76 \times 0.7 = 0.20$ eV, 因而对这种 Ge/ZnSe(100) 异质结, 界面偶极子的作用是增大其价带偏移. 这和 Ge/ZnSe(110) 异质结界面偶极子减小价带偏移的作用正好相反, 两者一正一反, 将使 Ge/ZnSe 的 (100) 界面价带偏移比其 (110) 界面的大 0.37 eV 左右. 这与本文所测量的 Ge/ZnSe(100) 价带偏移比已有的 Ge/ZnSe(110) 价带偏移值大 $1.76 - 1.43 = 0.33$ eV 左右是相一致的. 两者的符合说明界面偶极子的确存在晶面的依赖性^[27], 对于极性和非极性界面, 其偶极子有明显的差异, 从而造成了极性和非极性界面能带偏移的差异. 这样本文的测量结果给出了界面极性对偶极子影响的直接实验证据. 当然界面的其他因素也可能影响异质结的能带偏移, 如覆盖层的结晶度, 界面原子的扩散, 界面的化学反应等. 对于本文所研究的晶格匹配的 Ge/ZnSe 体系, 覆盖层的结晶度对异质结的能带偏移影响很小^[21], 实验中观察到界面原子的扩散和化学反应均较弱^[33], 其影响均可忽略.

5 结 论

利用原位蒸发的方法将厚度达 1.1 nm 的 Ge 淀积于 ZnSe(100) 衬底上. 表面灵敏的芯能级谱显示出 Ge 原子和 Se 原子在界面有较弱的化学反应. 测量得到了 Ge/ZnSe(100) 的价带偏移为 1.76 ± 0.1 eV, 考虑到闪锌矿结构 ZnSe 半导体的禁带宽度为 2.8 eV^[34], 金刚石结构 Ge 半导体的为 0.76 eV^[35], 可以推得 Ge/ZnSe(100) 异质结的导带偏移为 -0.28 ± 0.1 eV. 文中讨论了 Ge/ZnSe(100) 异质结的价带偏移值与其 (110) 界面不同的原因, 得到对离子性较强的 II-VI 族半导体, 其界面偶极子与表面极性有关的实验证据. 实验结果与有关理论的结果相符.

- [1] G. Margaritondo, *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunction* (Editoriale Jaca Book Spa, Kluwer Academic Publishers, Milano, 1988).
- [2] F. Capasso and G. Margaritondo, *Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Device Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [3] Xu Shi-hong, Xu Peng-shou, Zhu Jing-sheng, Liu Xian-ming, Zhang Yu-heng, Xu Zhen-jia, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **3**(1994), 208.
- [4] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop and S. P. Kowalczyk, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1620.
- [5] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 1944.
- [6] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2755.

- [7] R. Eppenga, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 10402.
- [8] A. Qteish, R. J. Needs, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4229.
- [9] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 4528.
- [10] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 1016.
- [11] W. A. Harrison, J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1068.
- [12] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2832.
- [13] 谢剑钧、陆 栋、张 涛, *物理学报*, **42**(1993), 656.
- [14] R. W. Grant, J. R. Waldrop, E. A. Kraut, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 656.
- [15] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 12985.
- [16] T. Weser, A. Bogen, B. Konrad, R. D. Schnell, C. A. Schug and W. Steinmann, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8184.
- [17] F. Xu, M. Vos, J. H. Weaver, H. Cheng, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 13418.
- [18] H. H. Farrell, M. C. Tamargo, S. M. Shibli and Y. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B8**(1990), 884.
- [19] P. John, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro, A. L. Wachs and T. C. Chiang, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 6704.
- [20] K. M. Colbow, Y. Gao and T. Tiedje, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(1991), 2614.
- [21] F. Xu, M. Vos, J. P. Sullivan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7832.
- [22] Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and References Therein, Ed. by J. Chastain (Published by Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, USA, 1992).
- [23] R. A. Pollak, L. Ley, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, J. D. Joannopoulos, D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **29**(1972), 1103.
- [24] C. J. Vesely, R. L. Hengehold and D. W. Langer, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2296.
- [25] W. Pollard, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 3154.
- [26] M. Peressi, S. Baroni and R. Resta, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 7347.
- [27] J. R. Waldrop, R. W. Grant and E. A. Kraut, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(1987), 1209.
- [28] G. Margaritondo, C. Capasso, F. Patella, P. Perfetti, C. Quaresima, A. Savoia and F. Sette, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 508.
- [29] S. P. Kowalczyk, E. A. Kraut, J. R. Waldrop and R. W. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 482.
- [30] D. W. Niles, M. Tang, J. McKinley, R. Zanoni and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 10949.
- [31] M. Cardona, N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.
- [32] K. Kunc and R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 3445.
- [33] Ban Da-yan, Yang Feng-yuan, Fang Rong-chuan, Xu Shi-hong, Xu Peng-shou, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **5**(1996), 590.
- [34] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk and D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 600.
- [35] R. W. Jansen and O. F. Sankey, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 6520.

VALENCE BAND OFFSETS OF Ge/ZnSe(100) STUDIED BY SYNCHROTRON RADIATION PHOTOEMISSION

BAN DA-YAN FANG RONG-CHUAN YANG FENG-YUAN

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

XU SHI-HONG XU PENG-SHOU

(*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

YUAN SHI-XIN

(*Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083*)

(Received 1 November 1995)

ABSTRACT

The band lineup of a Ge/ZnSe(100) polar interface has been studied by synchrotron radiation photoemission spectroscopy. Surface sensitive core level spectra indicate that Ge atoms in the overlayer can react with Se atoms at the interface. The valence band offset of this heterojunction has been obtained using core level techniques, and found to be 1.76 ± 0.1 eV. The effect of polar surface ZnSe(100) on the valence band offset has been discussed in light of the interface bond polarity model. The experimental results agree well with the theory.

PACC: 7340L; 7320