

Al/GaAs 界面反应的 XPS 研究

戴道宣 唐厚舜 倪宇红 余夕同

(复旦大学现代物理研究所)

1982年10月11日

提 要

用 XPS 研究了清洁无序 GaAs 表面沉积超薄 Al 膜后的界面反应。结果表明,原沉积于 GaAs 表面的 Al 能进入 GaAs 衬底取代 Ga 形成 AlAs,而通过 Al-Ga 替位反应释放出来的 Ga 则残留在衬底表面。提出了 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构模型。

引 言

为了揭示肖特基势垒的形成机理,对 Al/GaAs(110) 界面已做了不少实验和理论研究^[1-9]。Bachrach^[4]曾观测到 Ga3d 和 As3d 的结合能随 Al 膜增厚而下降,Brillson 等人^[2]报道 Ga3d 的结合能向低端有 0.7—0.95eV 的化学位移,Kahn 等人^[6]最近测得 Ga3d 和 As3d 都有近 0.5eV 的化学位移,而 Huijser 等人^[7]则未观测到 Ga3d 有化学位移,Spicer 等人^[8]认为肖特基势垒的形成在 Al 膜厚约 1 Å 时已趋于完成,并提出费密能级钉扎的缺陷模型,Brillson^[9]则提出化学吸附键模型。最近 Zunger^[10]提出的集团模型已能解释并预期某些实验现象。上述实验都是用 UPS 在(110)有序表面上做的,未见清洁无序 GaAs 表面上的实验研究。本文尝试用 XPS 随光电子发射角 θ 变化关系的测量研究清洁无序 GaAs 表面沉积超薄 Al 膜后的界面反应,未观测到 Ga3d 和 As3d 有化学位移,Al2P 的结合能近 74 eV,表明 Al 原子已渗入 GaAs 衬底取代 Ga 形成 AlAs,根据谱峰随 θ 变化的关系可定性推测衬底表面下形成了 AlAs,而释放出的 Ga 则残留于衬底表面,在表面形成 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构。

实验结果及讨论

实验中采用英国 VG 公司 ESCALAB-5 型电子能谱仪,XPS 测量装置如图 1 所示,图 1 中 A 为电子能量分析器,样品 S 绕 y 轴转动可方便地改变进入 A 的光电子发射角 θ 。测量用的原始样品为载流子浓度约 10^{17}cm^{-3} 晶向(110)的 n 型 GaAs 外延片,超声清洗后装入预处理室,用 1keV, 6 μ A 束流的 Ar^+ 刻蚀清洗,直到表面氧化层及碳沾污等被清除为止,以获得清洁无序的 GaAs 表面。接着在近 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 的预处理室中沉积超薄 Al 膜,随后做 Ga3d, As3d, Al2p 及价带谱的谱峰随 θ 变化的测量。测量时用 AlK α 激发源,光子能量为 1486.6eV,通过能量取 50eV, X 光功率 150W,谱仪室真空度近 $2 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。

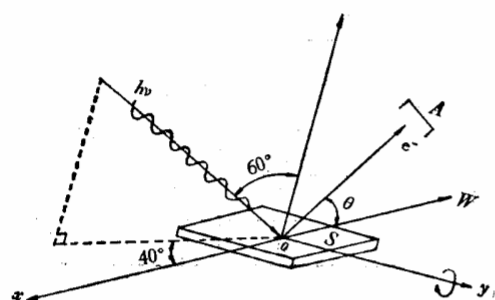


图 1

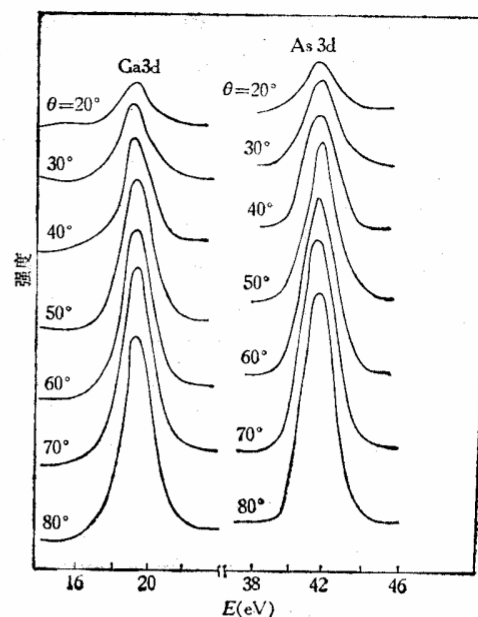
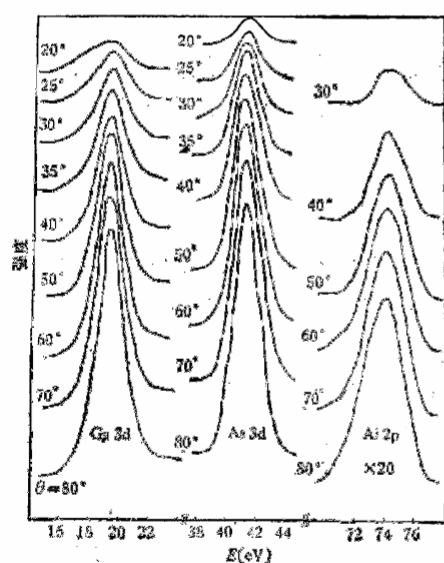
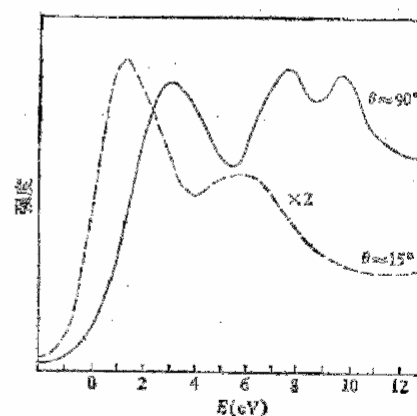


图 2



(a)



(b)

图 3

沉积 Al 膜时, 用液氮冷却蒸发器外壳, 取小的蒸发孔径, 以减少辐射热对样品的影响, 亦便于控制膜厚。膜厚由沉积 Al 膜前后衬底峰强度比来估计, #1 和 #2 样品沉积 Al 膜厚度分别约为 7 Å 和 2 Å。Al 膜沉积前清洁有序 GaAs 表面 Ga 3d 和 As 3d 峰随 θ 的变化如图 2 所示。图 3(a) 表示 #1 样品沉积 Al 膜后 Ga 3d, As 3d 和 Al 2p 峰随 θ 的变化。 θ 近 90° 和 15° 时的价带谱则如图 3(b) 所示。为便于比较, 表 1 中列出了 #1, #2 样品及前人在有序表面

上的实验结果,括号中的值为 Al 沉积前的结果,加“*”号的表示理论计算值, Δ_1 为 As3d 和 Ga3d 结合能 E 之差, Δ_2 为 Al2p 和 Ga3d 结合能 E 之差.

表 1

作 者	衬 底	Al 膜厚 (Å)	$E(\text{Al2p})$ (eV)	$\Delta E(\text{Ga3d})$ (eV)	$E(\text{As3d})$ (eV)	Δ_1 (eV)	Δ_2 (eV)
本 文	无序 GaAs ^[1]	~7	74	0	0	$\begin{smallmatrix} 22 \\ (22) \end{smallmatrix}$	54.5
本 文	无序 GaAs ^[2]	~2	74	0	0	$\begin{smallmatrix} 22 \\ (22) \end{smallmatrix}$	54.5
Brillson 等人 ^[3]	GaAs(110)	~1	/	-0.7	/	/	54.1
Huijser 等人 ^[7]	GaAs(110)	~0.7	/	0	/	/	/
Kahn 等人 ^[6]	GaAs(110)	1-2	/	-0.5	-0.5	$\begin{smallmatrix} 22 \\ (22) \end{smallmatrix}$	53.3
Zunger ^[10]	GaAs(110)	/	$74.5 \pm 0.5^*$	/	/	/	/
Swarts 等人 ^[11]	GaAs(110)	0	/	/	/	$\begin{smallmatrix} 22.0-21.7 \\ 22.2^* \end{smallmatrix}$	/
Waldrop 等人 ^[12]	GaAs(110)	20 Å AlAs	~74	/	/	/	54.25

1. 近于正发射的结果

1) 清洁无序 GaAs 表面沉积超薄 Al 膜前后, As3d 和 Ga3d 结合能之差均为 22eV, 未观测到 As3d 和 Ga3d 有化学位移.

2) Al2p 的结合能近 74eV, 与 Zunger^[10] 对 AlAs 理论估算的 Al2p 结合能相近. 测得的 Al2p 和 Ga3d 结合能之差为 54.5eV, 亦与 Waldrop 等人^[12]的结果相近. 上述实验结果表明, 由于 Al-Ga 替位反应在衬底表层内已形成 AlAs.

2. 谱峰随发射角 θ 的变化

为了定性地观测界面组分和化学结构, 做了谱峰随光电子发射角 θ 变化关系的测量. 在角度关系测量中, 可以通过减小 θ 来提高 XPS 测量的表面灵敏度, 亦可消除 Ar^+ 刻蚀引起的择优溅射等难以估计的因素的影响, 使实验结果更为可靠.

1) 清洁无序 GaAs 表面富 Ga 由图 2 可见, Ga 与 As 的谱峰的强度比、Ga3d 和 As3d 的谱峰形状基本上均不随 θ 变化. 根据本实验室定出的 Ga3d 和 As3d 的相对灵敏度因子估算出 Ga 与 As 的原子比大于 1 (近于 1.3), 表明 Ar^+ 溅射刻蚀后, 由于择优溅射效应的影响, GaAs 衬底表面层内 (约 20 Å) 富 Ga. 关于 GaAs 表面择优溅射效应将另文讨论.

2) 蒸发 Al 膜后总 Ga 与 As 的原子比随 θ 下降单调增加, 低 θ 时明显可见 Ga3d 的元素峰.

图 2 中 Ga3d 峰形和半宽基本上不随 θ 变化, 而图 3(a) 中的 Ga3d 峰, 情况就大不相同, 不仅半宽随 θ 下降单调上升, 而且峰形也有明显变化, 低 θ 时有双峰结构. 对照 Brillson^[3] 和 Kowalczyk 等人^[12]的结果, 比衬底峰低约 1eV 处的 Ga3d 峰是元素 Ga 的贡献. 也就是说界面反应后 Ga3d 峰由元素峰和衬底峰叠加而成, θ 小时元素峰贡献增加, 表明元素 Ga 在衬底表面. 考虑到 Al2p 和 Ga3d 衬底峰随 θ 下降单调减小速率相近的事实, 可认定元素 Ga 在 AlAs 层的上方.

3) 表面反应后形成 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构

参看图 3(a) 可见 As3d 峰和 Al2p 峰强度随 θ 变小单调下降速率近乎相同, 似可认为界面反应后有 Ga/AlAs/GaAs 结构, 但由于 As3d 峰与衬底 Ga3d 峰强度随 θ 下降速率相近且其强度比略高于清洁无序表面, 表明 AlAs 层中有衬底 Ga, 因此可推论界面反应后形成 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构, 其中间层为 AlAs 和溅射后形成的未与 Al 起反应的富 Ga 的 GaAs 的混合层, 而 AlAs 的成分略低于 GaAs。深入的分析尚待做计算机模拟。

4) 价带谱 参看图 3(b), 考虑到 GaAs 上吸附的 Ga 无特征峰^[1], 对照 Ludeke 等人^[2,3] 用 XPS 测得的 GaAs 和 AlAs 的价带谱, 可见图中的谱峰似可看作是 GaAs 和 AlAs 价带谱峰的叠加, 而 θ 近 90° 和 15° 时的价带谱则分别与 GaAs 和 AlAs 价带谱相近。

3. Al/GaAs 界面结构模型

综上所述, 我们提出 Al/GaAs 界面在室温下经 Al-Ga 替位反应后有 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构模型; 如图 4(a) 所示, 图 4(b) 为 Kahn 等人^[6] 对 Al/GaAs(110) 经 450°C , 30min 热处理后实验结果的图示, 是作者根据他们的实验结果画出的。考虑到本实验用的是清洁无序表面和 Kahn 对有序表面的结果有些差异, 可尝试作如下解释。经 Ar^+ 刻蚀后获得的清洁无序表面, 其晶格完整性已受到严重破坏, Ga 和 As 原子排列已呈不规则状态, Ga-As 键明显减弱, 还由于 Ar^+ 择优溅射效应的影响, 有些 Ga-As 键已断开甚至 Ga 和 As 原子被不等量地溅射离开衬底, 这样就有利于 Al 原子透入衬底, 取代断键或弱键的 Ga 原子后在表面下几个原子层内形成 AlAs。从热力学上来讲, Al-Ga 替位反应只能在 Ga-As 断键或弱键处发生, 远不如热处理时在高温下反应进行得那么充分, 因此表面残留 Ga 原子层下方的若干原子层中虽都有 AlAs, 但仍有相当数量未与 Al 原子起反应的富 Ga 的 GaAs, 终究不能形成有序表面在 450°C , 30min 热处理后形成简单的 Ga/AlAs/GaAs 三层结构, 而代之以较复杂的 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构。比较无序和有序表面的实验结果, 无疑对进一步探讨肖特基势垒的形成机理是有益的。

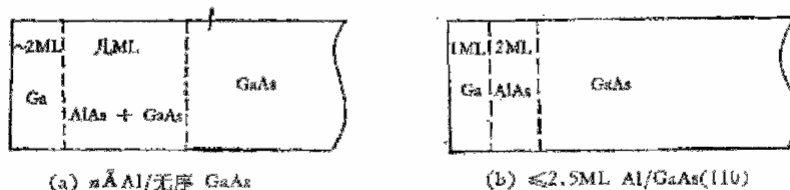


图 4

结 论

1. 近正发射时, 清洁无序 GaAs 表面在室温下沉积超薄 Al 膜后未观测到 Ga3d 和 As3d 峰有化学位移。
2. Al/GaAs 界面 Al-Ga 替位反应后形成 AlAs 和元素 Ga。
3. 界面反应后可能形成 Ga/AlAs + GaAs/GaAs 三层结构。

感谢希德教授和陆栋副教授审阅原稿, 并提出宝贵意见。感谢杨敏同志绘图。

参 考 文 献

- [1] D. J. Chadi and R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1159.
- [2] E. L. Mele and J. D. Joannopoulos, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1156. *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1094.
- [3] R. Ludeke, *Solid State Commun.*, to be published.
- [4] R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1340.
- [5] L. J. Brillson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer and J. McMenamin, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 397.
- [6] A. Kahn, J. Carelli, D. Kanani, C. B. Duke, A. Paton and L. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 331.
- [7] A. Huijser, J. Van Laar and T. L. Van Rooy, *Surf. Sci.*, **102**(1981), 264.
- [8] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeatu, C. Y. Su and P. W. Chye, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 420.
- [9] L. J. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1137.
- [10] A. Zunger, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 690. *Phys. Rev. B*, **24**(1981), 4372.
- [11] C. A. Swarts, W. A. Goddard and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 300.
- [12] J. R. Waldrop, S. P. Kowalczyk, R. W. Grant, E. A. Kraut and D. L. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 573.

AN INVESTIGATION OF Al/GaAs INTERFACE REACTION BY XPS

DAI DAO-XUAN TANG HOU-SHUN NI YU-HONG YU XI-TONG

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

ABSTRACT

After deposition of a layer of super-thin Al film on a clean disordered GaAs surface, the Al/GaAs interface reaction is studied by XPS. The results show that the Al atom can penetrate into GaAs substrate to form AlAs with freed Ga left on GaAs substrate surface by Al-Ga replacement reaction. A Ga/AlAs + GaAs/GaAs three layer model is proposed.