

砷化镓上银和金膜的价带光电子谱

莫 党 潘 士 宏

(中山大学物理系) (南开大学物理系)

W. E. SPICER I. LINDAU

(美国 Stanford 大学)

1983 年 1 月 13 日收到

提 要

本文测量了光子能量为 21.2eV, 40.8eV 和 1486.6eV 的光电子谱, 得到了关于 GaAs (110) 解理面上银膜的价带能谱新数据, 并得到金膜价带能谱的补充数据. 蒸发的银膜和金膜的厚度范围为 0.1 Å 到 1000 Å. 实验上发现并讨论了下面的现象: GaAs(110) 面上金膜和银膜的紫外价带光电子谱的强度与膜厚的关系曲线中出现极大峰.

半导体上金属膜的光电子谱研究, 对金属-半导体接触及金属薄膜的原子和电子结构, 均能提供有用信息. 近年来相继有一些工作. 有测量了 GaAs 解理面上金的光电子谱^[1,2], 最近有 GaAs (100) 面(不是解理面)上银的光电子谱报道^[3]. 至于对金属价带演变的研究, 近来还有如下工作: 金在 NaCl 衬底^[4], 金、银和铜在铝衬底^[5].

本工作在较广膜厚范围 (0.1—1000 Å), 三种光波长 ($h\nu = 21.2\text{eV}$, 40.8eV 和 1486.6eV) 下测量紫外光电子谱 (UPS) 和 X 射线光电子谱 (XPS), 得到 GaAs (110) 解理面上银膜价带结构的新结果, 以及金膜价带结构的补充数据. 特别是在分析价带 UPS 谱的强度-膜厚关系中, 我们首次指出存在极大值这一现象, 并给于初步解释. 至于实验上得到的金属-半导体交界区和半导体能带弯曲等结果, 将另文发表.

光电子谱测量是在真空气度 $< 10^{-10}\text{Torr}$ 的不锈钢超高真空室中进行的, 采用 CMA 电子能量分析器, 21.2eV 谱的分辨率为 0.15eV; 40.8eV 和 1486.6eV 谱的分辨率为 0.8 eV. UPS 测量用氦灯, XPS 测量用铝靶 X 射线源. GaAs 样品取自 n 型, 10^{17}cm^{-3} 单晶, 有时也用 p 型样品以作比较. 用解理器获得超高真空下清洁表面. 蒸发金、银用有罩的钨丝蒸发器, 膜厚测量用石英测厚仪.

图 1 是 GaAs 上金的价带谱 ($h\nu = 21.2\text{eV}$). 5 Å 膜时, 标志金属态的 Fermi 边已展露得很明显, 但 d 带结构和自旋-轨道耦合分裂仍随膜厚增加而继续变化. Braicovich 等人^[6]指出在硅 (111) 面上 $\sim 15\text{Å}$ 金的价带结构 ($h\nu = 30\text{eV}$) 仍与纯金的不同, 表明硅溶于金中. Chye 等人^[1,2]也曾比较 GaAs, GaSb 和 InP 上金膜与纯金的价带结构 ($h\nu = 21\text{eV}$), 它们也显示有很大不同, 在结合能 $\sim 3\text{eV}$ 处, 纯金谱有“肩”而金膜的没有. 但他们用的金膜厚为 20—90 Å. 从我们的结果 (见图 1) 可看出, 厚金膜的谱在 $\sim 3\text{eV}$ 处也出现“肩”. 我们曾仔细对比纯金和 1000 Å 金膜的价带谱, 无论形状或强度, 两者符合

得相当好。因此,我们认为更合理的结论应是 GaAs 上厚金膜的价带与纯金的相同,修正了过去的结论。

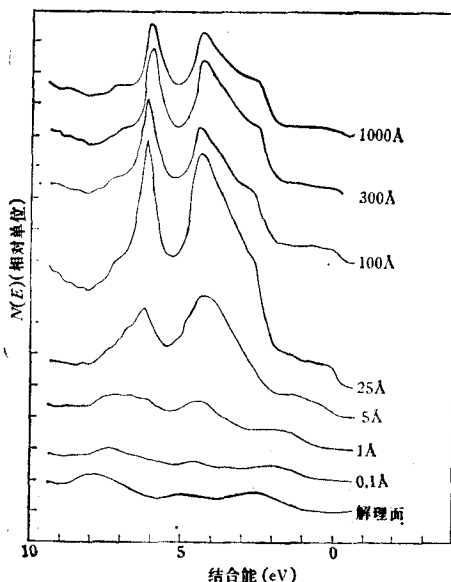


图1 GaAs(110)面上金膜的 $h\nu=21.2\text{eV}$ 价带紫外光电子谱

也测量了与图1相应的 GaAs 上金膜的 40.8eV 谱,显示出当金厚由 $1\text{\AA}$ 增至 $1000\text{\AA}$ 时, d 带宽由 3.5eV 增至 5.5eV , 自旋轨道分裂由 1.7eV 增至 2.9eV , 与 Eastman 等人^[7]测得的纯金的 UPS (40eV) 值: 带宽 $\sim 5.7\text{eV}$ 、分裂 $\sim 3.0\text{eV}$ 接近。从 GaAs 上金膜的 XPS 谱,看出当金由 $5\text{\AA}$ 增至 $300\text{\AA}$ 时,自旋轨道分裂由 2.3eV 增至 2.6eV , 与 Kowalezyk 等人^[8]对金单晶的测得值 2.6eV 一致。此外, XPS 中 d 带结合能也随膜厚增加而单调减小。

图2是 GaAs(110) 面上银的 $h\nu = 40.8\text{eV}$ 价带谱。它显示自旋轨道分裂比 21.2eV 或 1486.6eV 谱更清楚。可以看出,随银厚度增加, d 带宽与自旋轨道分裂的增加不如金情形那么明显,这可能与银自旋轨道分裂

值比金的值小有关。GaAs 上银膜的 21.2eV 谱表明,银的 Fermi 边在 $\sim 1.5\text{\AA}$ 时已开始显现, $7.5\text{\AA}$ 时已发展很充分,与金情况相似。比较 GaAs 上银的 XPS 谱与纯银的谱^[9],两者的带宽差不多。d 带结合能在厚度从 $10\text{\AA}$ 增至 $30\text{\AA}$ 时减少 0.9eV 。

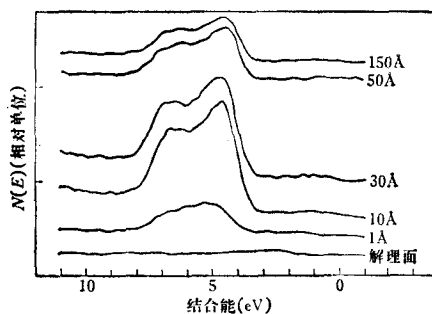


图2 GaAs (110) 面上银膜的 $h\nu = 40.8\text{eV}$ 价带紫外光电子谱

对比本文结果与文献[4,5]中金(或银)价带演变情况,定性上是相似的,表明它与不同衬底关系不大。价带结构在几 $\text{\AA}$ 至几十 $\text{\AA}$ 间仍发生变化,与这时可能形成金属膜的粒状群构有关。Roulet 等人^[4]用电子显微镜观察,发现价带结构演变时正是 NaCl 衬底上金粒状群构直径变化时(从 $15\text{\AA}$ 变至 $60\text{\AA}$)。

我们从实验结果中注意到这样有趣的现象: $10\text{--}30\text{\AA}$ 金和银的价带 UPS 谱强度大于厚膜 ($100\text{--}1000\text{\AA}$) 的,但 XPS 谱不显示类似的特性。图3表示金和银的价带 UPS 强度与膜厚的关系。不论 $h\nu = 21.2\text{eV}$ 或 40.8eV , 不论金或银,均在 $10\text{--}30\text{\AA}$ 范围内出现极大。据作者所知,过去未见有工作报告和讨论这个现象。

曾考虑过两种可能的解释。一是金、银膜在 $\sim 10\text{\AA}$ 时不是均匀膜,可能形成岛状结构,这样一来, UPS 电子逸出深度比岛状结构直径小,光电子发射量与岛状结构表面积有关;二来,岛状结构的倾斜表面更有利于紫外光的射入(入射角 $\sim 70^\circ$)。对 XPS 谱,其电子逸出深度要增大很多,可比岛直径大,岛状结构这时不比平膜更有利。另一可能解释

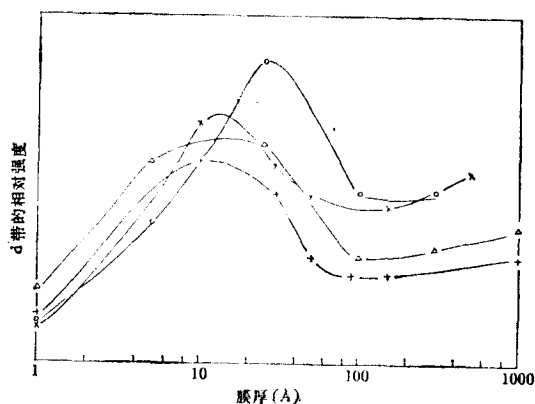


图3 金和银膜 (GaAs 上) 的价带紫外光电子谱强度与膜厚的关系

○ 为金膜, × 为银膜, $h\nu$ 均为 21.2 eV; △ 为金膜 + 为银膜, $h\nu$ 均为 40.8 eV

是与紫外光在薄膜中的反射和吸收有关的光效应。分析表明,原则上,只要满足 $L_e < L_m < L_a$ 及一定光参数条件,膜中光电子发射量比半无穷体的要大。这里 L_e 为电子逸出深度、 L_m 为出现“极大”时的膜厚, L_a 为光吸收深度。根据我们及别人一些结果,粗略估计 21.2 eV 谱的 $L_e \sim 10 \text{ \AA}$, $L_m \sim 20 \text{ \AA}$, $L_a \sim 50 \text{ \AA}$, 正好满足上述条件。原理上这两种可能解释是并存的,我们曾作一些分析计算,但缺乏某些参数确切值来作定量计算,还不能肯定它们在实际起多大作用,还需进一步研究。“极大”现象的研究有一定意义,它关系到光电子谱分析(特别是半定量及定量分析)、电子逸出深度测定、极薄金属膜电子结构研究等一系列问题。

本实验是在美国 Stanford 大学 Stanford Solid State Electronics 实验室中做的,作者中的莫、潘二人感谢 Spicer 教授和 Lindau 教授的帮助和支持,还感谢 W. G. Petro, 吕志明, P. Mahowald, S. Eglash 和 J. Silberman 在实验上的协助。

参 考 文 献

- [1] P. W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, **17**(1978), 2682.
- [2] P. W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, **18**(1978), 5545.
- [3] R. Ludeke, T. C. Chiang, D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 599.
- [4] H. Roulet, J. M. Mariot, G. Dufour, C. F. Hauge, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**(1980), 1025.
- [5] W. E. Egelhoff, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982), 668.
- [6] L. Braicovich, C. M. Garner, P. R. Skeath, C. Y. Su, P. W. Chye, I. Lindau, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, **20**(1979), 5131.
- [7] D. E. Eastman, W. D. Grobman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 1327.
- [8] S. Kowalezyk, L. Ley, R. Pollar, P. A. Shirley, *Phys. Lett. A*, **41**(1972), 455.
- [9] S. Hufner, G. K. Wertheim, N. V. Smith, M. M. Traum, *Solid State Commun.*, **10**(1972), 323.

PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY FOR VALENCE BAND OF SILVER AND GOLD FILMS ON GALLIUM ARSENIDE

MO DANG

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

PAN SHI-HONG

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

W. E. SPICER I. LINDAU

(Stanford Electronics Laboratories, Stanford University, Stanford, USA)

ABSTRACT

New data about photoemission spectra of silver on GaAs (110) cleavage surface have been found by measurement at $h\nu = 21.2\text{eV}$, 40.8eV , and 1486.6eV . Some additional data of gold on GaAs are also obtained. The thickness of evaporated Ag and Au films used for measurement ranged from $0.1\text{ \AA}$ to $1000\text{ \AA}$. A maximum in the functional relation between the intensity of UPS valence spectra and the thickness of film has been noted and discussed.