

用光电子能谱研究 Si/GaP(Ⅲ)异质界面的 价带不连续性*

黄春晖

福州大学物理系,福州 350002

陈 平 王 迅

复旦大学表面物理国家重点实验室,上海 200433

1992 年 12 月 23 日收到

介绍在改装的 ADES-400 型光电子能谱仪上,用 Si 电子束蒸发的方法生长 Si/GaP(Ⅲ)界面的过程,并用光电子能谱原位地分析测量不同条件下生长的 Si/GaP(Ⅲ)异质界面的形成状况和价带不连续值 ΔE_v . 讨论了 ΔE_v 与界面状况和原子能级变化的相互关系,确定了生长有序的突变 Si/GaP(Ⅲ)异质界面的条件,得到此时界面的价带不连续值为 0.80eV. 它与理论计算值基本一致.

PACC:7360F;7340;6855;7960

一、引 言

半导体异质界面的能带排列是直接影响异质结及至超晶格特性的关键问题. 理论上提出了许多模型来估算异质界面的价带偏移值,主要有 Tersoff 的隙间能级模型^[1]和 Harrison 的紧束缚模型^[2]. 实验上也有很多方法可用于测量异质界面的能带排列,其中用光电子能谱测量 ΔE_v 是最可靠的方法之一,其测量精确度可达 0.05eV^[3-5]. 这种测量方法的依据是:从光电子能谱所测到的价带态密度能量分布曲线(EDC)中定出价带顶的位置. 在衬底材料 A 的价带顶位置低于淀积材料 B 的价带顶的情况下(GaP 上淀积 Si 属于此),可以先测量清洁衬底表面的 EDC,定出衬底的价带顶位置 E_{vA}^0 ,然后测量有覆盖层以后的 EDC,定出 E_{vB} ,两者之差加上衬底表面能带弯曲变化值 δE_{vA} ,就得到 B/A 界面上的价带不连续值 ΔE_v 为

$$\Delta E_v = E_{vA}^0 - E_{vB} - \delta E_{vA}. \quad (1)$$

图 1 是这种测量方法的能带结构示意图,其中 A 的能带由淀积前的虚线变为淀积后的实线, E_{vA}^0 和 E_{vB} 是上面所说的由光电子能谱 EDC 得到的价带顶位置, δE_{vA} 是能带弯曲的变化值,它不能从价带谱上得到,但在化学位移很小的情况下,可由衬底中某一元素的芯能级变化来确定.

Si 和 Ⅲ-V 族半导体材料是目前应用最广泛的两种半导体. 根据它们的各自特性,前者主要用于制作大规模集成电路,后者则用于制作光电器件. 研究 Si/Ⅲ-V 半导体界面的

* 复旦大学表面物理国家重点实验室和福建省科学基金资助的课题.

目的是:(1)降低Ⅲ-V光电器件的成本;(2)把Si集成电路和Ⅲ-V光电器件制作在一体,推动光电集成技术的发展.因此,对Si/Ⅲ-V异质界面性质的研究有着广阔的应用前景,其中GaP是Ⅲ-V族半导体中唯一与Si实现晶格匹配的半导体,对于它的研究尤其令人注目.但是,过去人们对于它的研究主要集中在Si/GaP(110)非极性界面^[6-8],而对于Si/GaP(Ⅲ)这类实际生产需要的极性界面却很少涉及.本文首先介绍用Si电子束外延方法实现Si/GaP(Ⅲ)极性界面生长的过程,然后用光电子能谱原位分析界面的形成和价带不连续性,讨论界面形成状况与价带不连续值的关系,旨在了解和掌握此界面的最佳生长条件,确定价带不连续值,为生长优质的Si/GaP(Ⅲ)异质结材料创造条件.

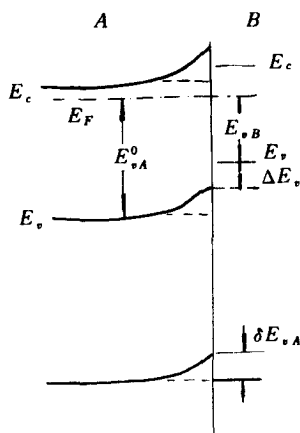


图1 半导体异质界面能带图
虚线是平带情况

二、实验方法

1. Si/GaP(Ⅲ)界面的生长过程

实验是在改装的ADES-400型光电子能谱仪上进行的,此系统包括分析室、预处理室和束源室三大部分.分析室备有低能电子衍射(LEED),X射线光电子能谱(XPS),紫外光电子能谱(UPS)等分析手段.预处理室备有 Ar^+ 刻蚀和退火装置,用作样品处理和制备.束源室可装4个口径为 $2\frac{3}{4}$ "的束源炉,供类分子束外延生长.各室间接有隔离阀,可把分-预,预-束隔开,各自抽气.这样分析室的基本真空度为 $5 \times 10^{-9} \text{Pa}$,预处理室和束源室为 $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 左右.

实验所用的GaP是掺Te的n型(Ⅲ)单晶片,先分别在三氯乙烯,丙酮和乙醇的浓液中超声5min,然后用去离子水反复冲洗干净,再用红外线烘干.采用背面贴In的方法把样品固定在钼衬底上,通过快速进样装入预处理室.经过对GaP表面反复进行 Ar^+ 刻蚀和 550°C 退火,可以得到清洁有序的表面,此时XPS检测发现:O和C的讯号不存在,LEED图样为 (1×1) .Si生长是用我们自行设制的简易Si电子束蒸发器来进行的.生长速率用一台MDC-330石英晶体称监测,一般在 $0.01-1.0 \text{ \AA/s}$ 范围里.

界面生长程序为:先把预处理室和束源室间的隔离阀关闭,在预处理室对样品进行 Ar^+ 刻蚀退火(IBA);同时在束源室对蒸发器除气,把Si棒表面的氧化层去掉并调整蒸发速率,待两室的准备工作均已完成,才打开隔离阀进行界面生长.由于此时用液氮冷却束源室周围及其吸附泵冷阱,因此生长时束源室的真空室仍可维持在 $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 左右.生长完成后,立即关闭预-束隔离阀,并通过磁力杆把样品传送到分析室进行分析.为提高表面灵敏度,在XPS测量时,采用掠角入射(入射角约为 70°),减少了有效探测厚度.实验分别选用 $\text{MgK}\alpha(h\nu=1253.6\text{eV})$ 和He光谱($\text{He I}=21.2\text{eV}$, $\text{He II}=40.8\text{eV}$)作XPS和UPS光源.

2. 用光电子能谱测量 ΔE_v 的方法

在利用(1)式测量计算价带不连续值时,首先涉及到以什么作为能量参考点来确定价带顶位置,我们选择钼底座的费密能级 E_F 作为参考能级,其位置基本不受样品表面状态的影响. 每次测量 GaP(Ⅲ)清洁表面或 Si/GaP(Ⅲ)界面的正出射 UPS 时,也测量底座的 E_F ,这样可更精确地定出价带顶位置. 界面上的 E_{vsi} 和 E_{vGaP}^0 是用以下方法确定的:通过线性外推 Si/GaP(Ⅲ)界面的正出射 UPS,确定 E_{vsi} ;由清洁 GaP(Ⅲ)表面的 UPS 确定 E_{vGaP}^0 . δE_{vGaP} 由 He I 测量 Ga3d 芯能级的移动趋势来确定. 最后运用(1)式计算出不连续值 ΔE_v .

三、实验结果分析

1. 室温生长界面的价带不连续性

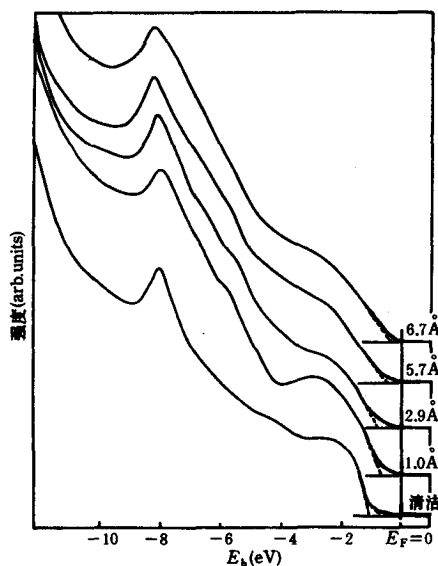


图2 室温下淀积 Si 后, Si/GaP(Ⅲ)界面的价带谱

图2是在室温下淀积不同厚度 Si 到 GaP(Ⅲ)表面后,测到的 UPS,图中清洁 GaP(Ⅲ)表面的价带顶 E_{vGaP}^0 位于 E_F 以下 1.1eV 处, Si 的价带顶位置 E_{vsi} 随 Si 的厚度的增加而不断外推,由 1.0 Å 时的 0.70eV 变为 6.7 Å 时的 0.45eV. 当 Si 厚度继续增加至 10 Å 时, E_{vsi} 的位置不再往外移动,表明 Si 的价带已形成. 图3是实验条件与图2基本对应的 XPS. 由图3可知,随 Si 覆盖度的增加 Si2p 峰迅速增加, Ga3p 峰不断减弱,同时 Ga3p 主峰往下移动了 0.20eV. 对 P2p 的 XPS 测量得到与 Ga3p 类似的变化情况. 由于衬底的原子芯能级移动相同,因此,这一移动应归属于 GaP(Ⅲ)表面能带的弯曲变化,即 $\delta E_{vGaP} = -0.20\text{eV}$. 这样,根据(1)式计算得到 Si/GaP(Ⅲ)界面的 ΔE_v 值与 Si 厚度的关系曲线如图4所示. 由图4可见,随 Si 厚度的增加, ΔE_v 逐渐增大,到 6 Å 时趋于饱和值 0.85eV. 这种价带不连续值随 Si 的覆盖度增加而增大的现象,在 Si/GaP(110)界面上也曾观察到^[7], 但它与通常认为的关于异质结的价带不连续值主要由最初覆盖上去的 0.1—1.0 Å 淀积

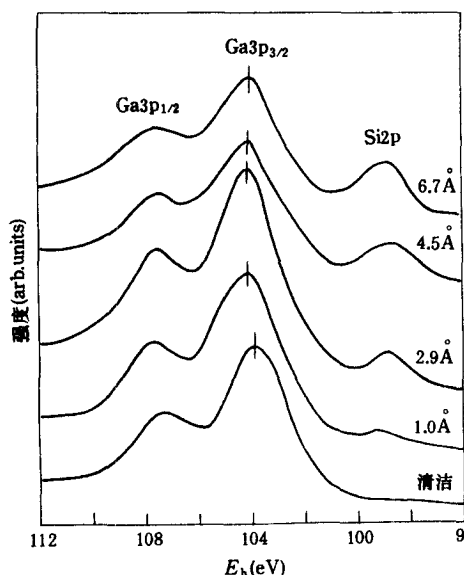


图3 室温下淀积 Si 后, Si/GaP(111) 界面的 Si2p 和 Ga3p 的芯能级谱

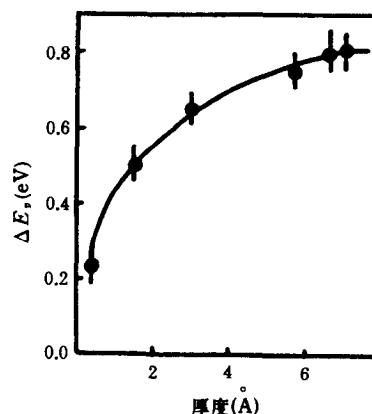


图4 室温下淀积 Si 时, Si/GaP(111) 界面的 ΔE_v 与 Si 厚度的关系曲线

物所决定有很大的不同^[6]. 除 XPS 和 UPS 测量外, 还进行 LEED 图样观察, 结果表明: (1×1) 的衍射图样随 Si 厚度的增加衍射点逐渐模糊, 背景不断增强, 当 Si 厚度大于 1 原子单层后, 已看不到任何衍射图样. 这表明室温生长的 Si/GaP(111) 界面基本上是无序的突变界面.

2. 热处理温度对界面价带不连续性的影响

为了获得有序的突变界面, 有必要考察热处理温度对界面的影响. 我们选择两种情况加以研究: 一是对室温生长 5 Å 的 Si/GaP(111) 界面进行退火; 另一是在不同的衬底温度下生长 5 Å 的 Si 到 GaP(111) 表面上.

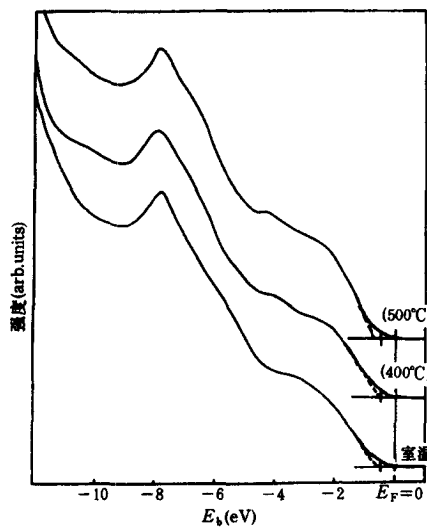


图5 室温下淀积 5 Å 的 Si 到 GaP(111) 表面, 经不同温度退火后的价带谱

对于室温生长 5 Å Si 的 Si/GaP(111) 界面的 UPS 如图 5 所示, 在退火从室温上升到 400°C 的过程中, E_{vSi} 位置受温度的影响不大. 当温度继续升高时, E_{vSi} 明显地随温度升高而下移, 500°C 时其位于 E_F 以下 0.80 eV 处, $\Delta E_v = 0.50$ eV. 进一步提高温度后, 界面状况基本保持不变. 对不同的衬底温度下淀积 5 Å 的 Si 到 GaP(111) 表面后, 测量计算得到 Si/GaP(111) 界面的价带不连续值 ΔE_v 随衬底温度的变化情况如图 6 所示. 图 7 是用 XPS 测量到的关于 Si/GaP(111) 界面上 Si2p, P2p 和 Ga3d 结合能随衬底温度的变化曲线. 由这两幅图可见, 当衬底温度 $\leq 400^\circ\text{C}$ 时, ΔE_v 保持在 0.70—0.80 eV, 三个芯能级的结合能也仅移动

0.05 eV, 说明此时温度对界面性质的影响不大. 但当衬底温度高于 400°C 时, 随温度的上升, ΔE_v 急剧减小, 减幅为 0.40 eV 左右; 同时, Si2p, P2p 的结合能不断升高, 幅度约为 0.20 eV, Ga3d 基

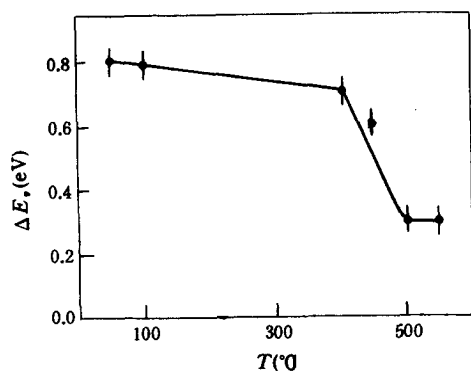


图 6 淀积 5 Å Si 后, Si/GaP(111) 界面的 ΔE_v 值随衬底温度变化曲线

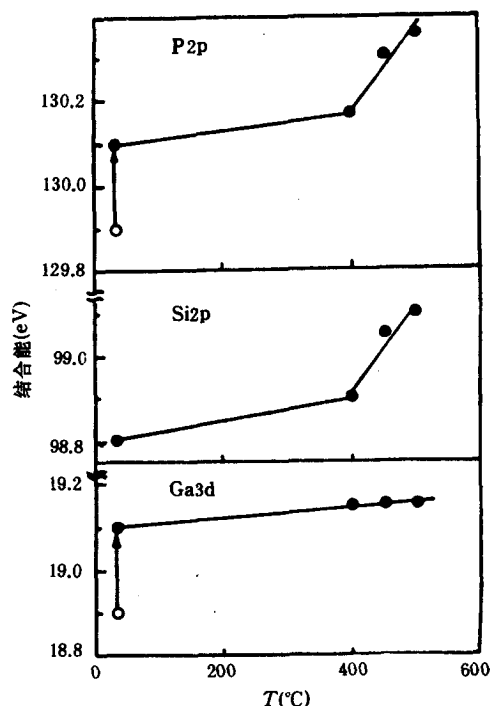


图 7 淀积 5 Å Si 后, Si/GaP(111) 界面上 Si 2p, P 2p 和 Ga 3d 结合能随衬底温度的变化曲线

本不变; 高于 500 °C 后, ΔE_v 维持在一确定值 0.35 eV 左右. 这些结果说明生长温度对 ΔE_v 也有影响, 且 400—500 °C 对其影响最为明显. 由于三种原子能级的不同移动, 说明界面发生了化学反应, 且这种反应主要是在 Si 和 P 之间进行的. 以键分解能作为标准^[9], 界面上几种化学键的键强依次为: Si—P 键 > Si—Si 键 > Ga—P 键 > Si—Ga 键, 考虑到 Si 的电负性比 Ga 大, Si 转移给 P 的电子将比 Ga 少, 这意味着 Si—P 键上 Si 和 P 原子所拥有的电荷均比它们在各自的体内 (Si 和 GaP) 少, 这可能使它们的结合能增加. 因此, Si—P 成键有利于界面的化学稳定性. 但据报道在 500 °C 下 GaP 表面外延 Si 会出现 P 原子偏析^[10], 所以, 这种化学反应将使界面突变性受破坏, 导致 ΔE_v 值减小.

另外, 对热处理界面进行 LEED 观察发现仅当热处理温度高于 400 °C 时, 才能看到 (1 × 1) 的衍射图样. 综上所述在 400 °C 附近进行热处理, 可得到突变有序的 Si/GaP(111) 界面, 此时的价带不连续值约为 0.80 eV.

四、讨 论

由图 2 发现经 Ar^+ 刻蚀退火的清洁 GaP(111) 表面费密能级位于价带顶上 1.1 eV 处, 说明表面呈现弱反型层, 这是因为经 IBA 处理后表面仍存在着各种表面缺陷态, 使表面耗尽. Si 覆盖到 GaP(111) 表面后, 部分空表面态饱和, 使缺陷密度发生改变, 这可减少表面能带弯曲^[11], 结果出现了如图 7 所示的 Ga 3d 和 P 2p 随表面能带弯曲变化而同步移动的情况. 此现象与金属/GaP(110) 界面费密能级不钉扎的结果一致. 由图 2 和图 4 发现

Si/GaP(111)界面的 ΔE_v 值在淀积的起始阶段随 Si 厚度增加而增大. 这是因为从能带的观点来看: 当 Si 小于一原子单层时, Si 以分立形式吸附在 GaP(111)表面上, 此时价带顶的上移来源于 Si 吸附能态的贡献, 这种吸附能态将随吸附原子密度而变化^[12]. 当 Si 的厚度大于 1 原子单层时, Si 以薄膜形式存在, 其能带已基本形成, $E_{v, Si}$ 将不再随 Si 的厚度增加而移动. 这与图 4 中当 Si 厚度大于 6 Å (约 1 单层) 后, ΔE_v 基本不变的结果相符.

图 5 和图 6 中 ΔE_v 随衬底温度的变化趋势是: 低于 400°C 的热处理几乎不影响 ΔE_v 值, 但高于 400°C 的热处理会使 ΔE_v 减小. 类似的现象在 Si/GaAs(110)界面上也观察到, 即 Si/GaAs(110)界面的 ΔE_v 值由室温生长时的 0.70 eV 变为退火后的 0.05 eV^[13]. List 等人认为如此大的变化是由于悬挂键态延伸到带隙里, 改变了表观价带顶位置所引起的, 因此经退火后悬挂键态消失, 导致 ΔE_v 减小. 对 Si/GaP(111)界面, 经 400°C 退火后, (1×1)衍射图样的存在, 意味着界面变成有序, 悬挂键已经消失^[13], 但 ΔE_v 并没有明显减小, 所以, 400°C 以上的热处理, Si/GaP(111)界面 ΔE_v 值的减小与悬挂键消失无关. 注意到图 7 中高于 400°C 热处理出现的 Si 2p, P 2p 和 Ga 3d 结合能的不同变化情况, 可以认为此时 ΔE_v 的减小是由界面反应及其突变性受破坏引起的.

根据以上讨论可认为只有当界面是突变有序时, 才能得到真实反映异质界面价带不连续性的 ΔE_v 值. 对于 Si/GaP(111)异质结, 要得到有序突变界面, 需把热处理温度控制在 400°C, 此时的 ΔE_v 约为 0.80 eV, 这与 Perfetti 小组关于 Si/GaP(110)界面价带不连续值 0.80 eV 相同^[7]; 但 Perfetti 等人认为在该界面上 GaP(110)表面能带没有弯曲, 这否认了他们以前曾经报道过的 0.95 eV, 其中包括 0.15 eV 的能带弯曲修正^[6]. 最近, 邓容平等人^[14]用 C-V 方法测量得到 Si/GaP(111)的 $\Delta E_v = 0.10$ eV, 导出相应的 $\Delta E_v = 1.0$ eV, 与我们的实验结果差别较大. 这种由不同实验方法引起不连续值不一致的因素很多, 所以, 很难深入讨论^[15]. 理论计算表明: Si/GaP(111)和 (110)界面的 ΔE_v 值分别为 0.97 eV 和 0.88 eV, 且认为这种数值差别是由界面偶极矩的不同引起的^[16, 17]. 但实验上却未能体现出这种差别, 这是因为理论上采用的是理想的突变模型, 而实验上要得到完整的界面十分困难, 界面上往往存在一些缺陷, 它的影响可能使偶极矩作用减弱, 导致 ΔE_v 的差别无法体现出来.

五、总 结

通过实验结果的分析和讨论, 可初步得到以下结论: 即在室温下淀积 Si 会使 GaP(111)价带顶向下移动 0.20 eV, 形成的 Si/GaP(111)界面的价带不连续值 ΔE_v 随 Si 厚度的增加而增大, 当 Si 厚度大于 1 原子单层后, 才趋于饱和值 0.85 eV. 热处理会使 ΔE_v 发生变化. 尤其是当温度高于 400°C 时, 出现化学反应和突变性受破坏, 使 ΔE_v 值减小. 若把热处理温度控制在 400°C 附近, 则可得到有序突变的 Si/GaP(111)界面, 其价带不连续值为 0.80 eV, 与理论值及他人的实验值基本一致. 但无论是室温生长加退火处理还是不同衬底温度下的生长, Si/GaP(111)的界面性质都比 Si/GaP(110)界面复杂得多, 这在实际应用中须加以考虑.

本工作得到丁训民和侯晓远等老师的热情支持, 在此一并致谢.

- [1] W. J. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 1016.
- [2] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4874.
- [3] R. W. Grnt, J. R. Waldrop and E. A. Kraut, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1979), 656.
- [4] P. Perfetti, D. Denley, K. A. Mills and D. A. Shirley, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 66.
- [5] R. S. Bauer and J. C. McMenamin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1444.
- [6] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 1944.
- [7] P. Perfetti, F. Pattella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4533.
- [8] P. Perfetti, F. Pattella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5941.
- [9] 参考: CRC Handbook of Chemistry and Physics, F176, 64th edition(9183—84), edited by Robert C. Wast.
- [10] 蒋维栋、陈可明、周国良、盛毓、张翔九, 第五届全国表面和界面物理会议文集(B-25), 1988年10月, 中国兰州.
- [11] 卢学坤、董国胜, 物理学报, **38**(1989), 1974.
- [12] 唐少平, 复旦大学博士学位论文, (1988), 上海.
- [13] R. S. List, T. Kendelewicz, M. D. Williams, C. E. McCants, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(3)(1988), 1543.
- [14] 邓容平、蒋维栋、孙恒慧, 物理学报, **38**(1989), 1265.
- [15] A. G. Milnes, *Solid State Electron.*, **29**(2)(1986), 99.
- [16] Chunhui Huang, Ling Ye and Xun Wang, *J. Phys. C: Condens. Matter.*, **1**(1989), 907.
- [17] R. W. Grant and W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(4)(1988), 1295.

PHOTOEMISSION STUDY OF VALENCE BAND DISCONTINUITY OF Si/GaP($\bar{111}$) HETEROINTERFACE

HUANG CHUN-HUI

Department of Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002

CHEN PING WANG XUN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 23 December 1992)

ABSTRACT

The growth procedure of the Si/GaP($\bar{111}$) heterointerface with Si electron beam evaporation in an improved ADES-400 photo-electron spectrometer is introduced in this paper. Then the status of formation and valence band discontinuities of Si/GaP($\bar{111}$) heterointerfaces that grown under different conditions are analysed or measured in situ by photoemission. The relation of the ΔE_v values with the status of the interface and the shift of atomic core levels is discussed. The growth condition of the abrupt and ordered Si/GaP($\bar{111}$) heterointerfaces is determined. The value of valence band discontinuity in this case is 0.80 eV. It agrees with theoretical results.

PACC: 7360F; 7340; 6855; 7960