

Si/ZnS 极性界面能带偏移的同步辐射 光电子能谱研究^{*}

班大雁 方容川[†] 薛剑耿

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

陆尔东 徐世宏 徐彭寿

(合肥国家同步辐射实验室, 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1997 年 1 月 28 日收到)

用同步辐射光电子能谱测量了 Si/ZnS(111)及(100)异质结的价带偏移 ΔE_v . 对于 Si/ZnS(111)及(100)两界面, ΔE_v 的实验结果均为 (1.9 ± 0.1) eV, 与已有理论预期值相当符合, 但与 Maierhofer 所报告的 ZnS/Si(111)异质结测量结果之间则存在明显差别. 该实验结果表明对于 Si/ZnS 极性界面, 互逆性规则(commutativity rule)可能不成立, 就此进行了讨论.

PACC: 7340L; 7280E

1 引 言

自从 1990 年实现了 ZnSe 材料的 p 型掺杂^[1], 并成功地将其应用于制造蓝绿光电子器件, 从而引发了对宽禁带 II-VI 族半导体的研究热潮^[2-4]. 异质结的能带连接作为控制界面输运性质最重要的参数之一^[5], 在设计和制造各种光电子器件之前, 是首先需要考虑的关键因素. 这就要求实验和理论对各种半导体异质结的能带连接进行广泛深入的研究. 这一方面的工作在过去的 30 年中已取得了很大的进展, 提出并发展了相当多的理论^[6-19]来预言异质结的能带偏移并探讨其物理机制, 实验上以光电子能谱测量异质结价带偏移技术的发展最为显著. 辅以样品的原位生长, 使得人们能够利用这一技术获得精度相当高的可信的价带偏移数据^[20]. 在以往的实验研究中, 对于 IV/III-V 族半导体异质结已有许多报道^[21], 但对于 IV/II-VI 族半导体异质结的研究还显不足, 尤其是对于宽禁带的 ZnS 相关异质结材料的实验数据还很少. Cardona 等^[22]曾计算了 Si/ZnS 界面的电子结构, 并给出其价带偏移 $\Delta E_v = 1.71$ eV. 但 Maierhofer 等^[23]对 ZnS/Si(111)界面的实验测量值却为 0.7 eV, 比上述的理论结果小了很多. 对此他们认为这是来源于在极性界面中不可忽略的偶极子效应. 显然由于极性界面复杂的行为, 很有必要对这一问题作一深究, 而从实验上对价带偏移进行测量则是澄清这一矛盾的最好途径之一.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

本文用同步辐射光电子能谱测量了原位生长的 Si/ZnS(111)及(100)两种极性表面的价带偏移,得到这两种界面的 $\Delta E_v = (1.9 \pm 0.1) \text{ eV}$. 这与 Harrison^[24]的紧束缚模型(tight binding model)所给出的 1.9 eV 预期值相当符合,与 Cardona 等^[22]用“dielectric midgap energy(缩写为 DME)”模型得到的 1.71 eV 的结果也相当接近,但与 Maierhofer 等^[23]的实验结果之间则有明显的差别. 文中对此进行了讨论,并由此提出对于极性界面,能带偏移将可能不再遵守互逆性规则(commutativity rule).

2 实 验

X 射线光电子能谱(XPS)的测量是在合肥国家同步辐射实验室中进行的. 同步辐射激励光由 800 MeV 电子储存环引出,光电子信号由 vacuum science workshop(缩写为 VSW)半球能量分析器采集并分析. 测量中所用的光子能量为 140 eV. 激励光入射角保持 40°不变,光电子收集器与样品表面垂直. 测量室的本底真空优于 $6.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 未掺杂 ZnS(111)单晶衬底先经过机械抛光和超声清洗,然后再传入超高真空样品制备室. ZnS(100)样品为金属有机物汽相外延(MOVPE)方法生长于 GaAs(100)衬底上的单晶外延层,经超声清洗后传入样品制备室. 在超高真空中利用适当的 Ar^+ 离子刻蚀和退火处理^[25],得到用于生长异质结的清洁衬底表面, XPS 测量显示样品表面无明显 C 和 O 的玷污. Si 覆盖层的生长是通过原位电子束加热蒸发 Si 单晶来实现的. 生长过程中,电子束蒸发枪使 Si 源保持在 1100 ℃ 以上,生长室的气压控制在 10^{-7} Pa 范围之内,衬底温度为室温. 异质结样品生长完成之后,紧接着在 350 ℃ 下进行退火处理,以期获得较高薄膜质量的覆盖层. 通过芯能级强度衰减曲线,可以得出 Si 覆盖层的生长速率约为 0.04 nm/min.

3 实 验 结 果

芯能级强度衰减曲线是探测界面生长模式的一个有效方法. 因此,从 Si 2p 与 Zn 3d 两芯能级光电子信号强度比的变化行为,可以得到 Si/ZnS 界面的某些特征. 图 1 为 Si/ZnS(100)界面的实验结果,如实心圆点所示. 利用二维层状生长模式的公式^[26],对实验数据进行了拟合,图 1 中以实线给出.

$$\frac{I_1}{I_2} = C \frac{\exp(-d/\lambda)}{1 - \exp(-d/\lambda)}, \quad (1)$$

其中 I_1 和 I_2 分别为衬底 Zn 3d 和覆盖层 Si 2p 的芯能级谱强度, d 为覆盖层厚度, λ 为光电子逃逸深度, C 为常数. 图 1 显示出实验点与拟合曲线符合得相当好,这一方面说明,覆盖层的生长比较符合二维层状模式,另一方面说明界面呈现较好的突变性. 拟合中逃逸深度 λ 根据光电子的动能范围取为 0.6 nm^[27]. 对于 Si/ZnS(111)界面进行了同样的处理和拟合,得到了相似的结果. 因此从芯能级强度衰减行为可以确定该异质结覆盖层较平整,是较理想的突变结. 其原因可能在于 Si 与 ZnS 之间晶格失配很小($\Delta a/a = 0.4\%$),由此引起的界面应变也很小,覆盖层得以较平整生长.

已有的实验研究已经表明,界面反应对异质价带材料体系的性质影响很大. 所以在讨

论能带连接之前,有必要讨论一下 Si/ZnS 的界面反应.由于覆盖层芯能级谱对于界面反应相当敏感,因此下面将着重于 Si 2p 芯能级谱.图 2 给出了 Si/ZnS(100)界面生长过程中不同阶段 Si 2p 芯能级谱,从图 2 中可以看出在主峰的高束缚能端出现了明显的化学位移峰.类比有关 Ge/ZnS^[25]及 ZnS/Si^[23]界面反应的报道,同时考虑到 Si 与 S 原子之间电负性的显著差异($\chi_{\text{Si}}=1.8$, $\chi_{\text{S}}=2.5$),可以认为该化学位移峰与界面 Si-S 反应产物相关.由于 Si 2p 芯能级是作为计算能带偏移的参考能级,所以消除化学位移峰的影响对于能带偏移计算结果的精确度十分重要.好在 Si 2p 芯能级已有许多光电子能谱实验研究结果,该能级不同状态下化学位移值及拟合参数均已有着详细的报道^[28].在本文对 Si 2p 峰的解谱中,各拟合参数将直接依照文献^[28]中所报道的数据.每个 Si 2p 峰都分解成 5 个组分,分别对应 Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} .采用高斯和洛伦兹相卷积的线型,并用最小二乘法进行解谱.

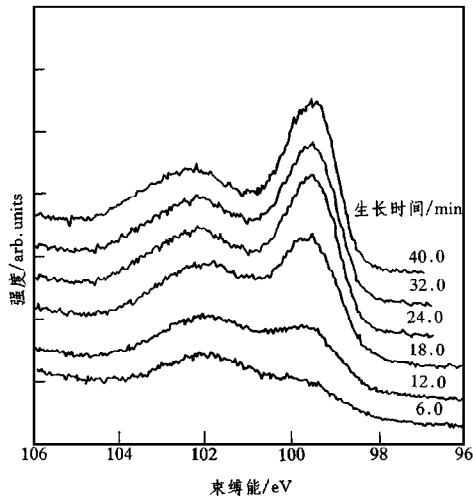


图 2 不同覆盖层厚度时 Si/ZnS(100)界面的 Si 2p 芯能级谱 处于低束缚能端的明显的尖峰为未发生化学位移的 Si 原子发射强度; $h\nu=140\text{ eV}$

作为例子,图 3 给出了 Si/ZnS(100)界面的一个 Si 2p 芯能级谱(覆盖层厚度约为 1.5 nm)的解谱结果.图 3 中的 5 个分谱分别相应于不同价态的 Si^{n+} 原子的发射峰($n=0,1,2,3,4$),每个分谱中均包括了自旋轨道劈裂 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰.对于 Si/ZnS(111)及(100)界

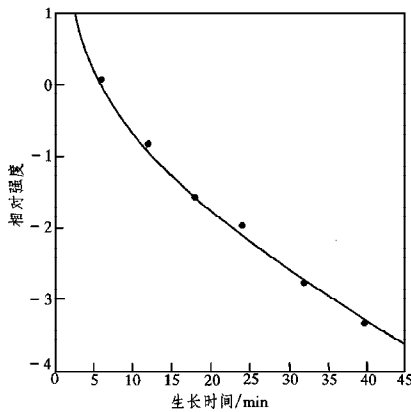


图 1 Si/ZnS(100)界面的芯能级强度比值衰减曲线 实心圆点为实验结果;实线为(1)式拟合结果

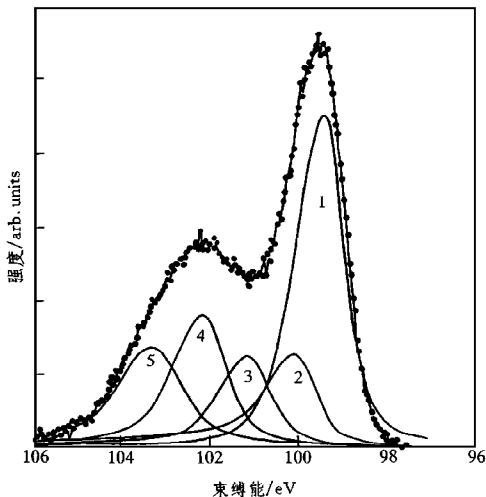


图 3 Si/ZnS(100)界面一个 Si 2p 芯能级谱的解谱结果 实心圆点线为实验曲线;下面的各分解谱图中标记 1,2,3,4,5 分别对应于 Si^{0+} , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} 原子的发射峰; $h\nu=140\text{ eV}$

面中所有的 Si 2p 峰都通过这种方法进行了解谱处理。

在区分了 Si 2p 峰的化学位移和非位移成分之后,便可以通过芯能级谱方法测量界面的价带偏移 ΔE_v , 原理如下式所示^[29]:

$$\Delta E_v(\text{Si/ZnS}) = [E_v(\text{Si}) - E_c(\text{Si})] - [E_v(\text{ZnS}) - E_c(\text{ZnS})] + [E_c(\text{Si}) - E_c(\text{ZnS})], \quad (2)$$

式中 $[E_v(\text{Si}) - E_c(\text{Si})]$ 和 $[E_v(\text{ZnS}) - E_c(\text{ZnS})]$ 分别是 Si 和 ZnS 体材料中芯能级到价带顶的能隙, 而 $[E_c(\text{Si}) - E_c(\text{ZnS})]$ 则是 Si/ZnS 异质结中覆盖层芯能级 Si 2p(非化学位移成分)到衬底芯能级 Zn 3d 之间的能隙。从 Xu 等^[30]的研究结果可以得到 $[E_v(\text{Si}) - E_c(\text{Si 2p})]$ 约为 $(99.3 \pm 0.1) \text{ eV}$ 。ZnS 中 $[E_v(\text{ZnS}) - E_c(\text{Zn 3d})] = (8.91 \pm 0.1) \text{ eV}$ ^[25]。将实验测得的异质结两芯能级能隙值代入(2)式, 不难求出 Si/ZnS(100)及(111)两界面价带偏移, 均为 $\Delta E_v = (1.9 \pm 0.1) \text{ eV}$ 。计算中 Si 2p 芯能级的峰位以 Si^0 组分的为准, 这样消除了化学位移在能带偏移计算中可能会产生的误差。实验上还进一步测量了退火处理后, Si/ZnS 界面的能带偏移。在异质结样品经过 350°C 约 30 min 的退火处理后, Si/ZnS(111)界面的价带偏移基本不变, 而对于 Si/ZnS(100)界面, 其价带偏移则减小约 0.2 eV。

图 4 给出了 Si/ZnS(111)界面形成过程中不同阶段的价带光电谱。从图 4 中可以看到随 Si 覆盖层的生长, 衬底 ZnS 的价带信号逐渐减弱, 最后被 Si 的价带信号完全掩

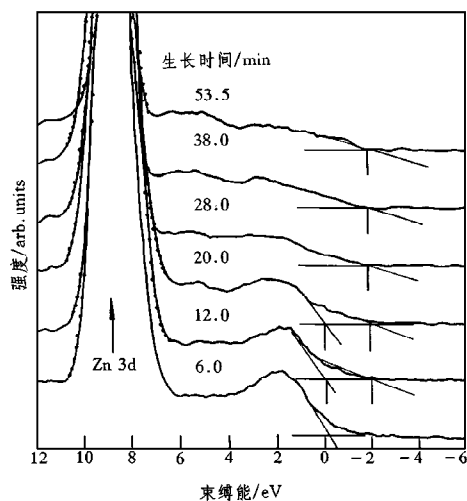


图 4 用价带谱方法测定 Si/ZnS(111)异质结的价带偏移。从图中可以看到, 价带谱能直接分辨出衬底和覆盖层的价带边, 并利用线性外推确定相应价带顶的位置, 如短竖线所示。由此给出该界面价带偏移为 $(1.8 \pm 0.2) \text{ eV}$ 。

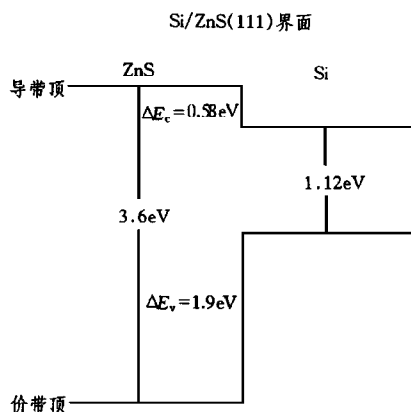


图 5 Si/ZnS(111)界面能带连接示意图。图中表示该界面能带连接属类型 I, 价带偏移比导带偏移大。

盖。在图 4 中通过价带边的线性外推给出了衬底和覆盖层的价带顶位置, 如图 4 中短竖线所示。当覆盖层厚度适中时, 价带谱中可以同时区分出衬底和覆盖层的价带边, 从而利用

线性外推同时得到界面两侧半导体的价带顶位置,直接获得界面的价带偏移数值.这种方法一般称为价带谱方法^[25].从图 4 中可以看出,对于该界面,其价带偏移约为 (1.8 ± 0.2) eV.与用芯能级谱技术得到的结果一致.

图 5 为 Si/ZnS 界面能带连接的示意图,它与 Maierhofer^[23]所得到的结果明显不同. Maierhofer 的测量数据表明, ZnS/Si(111) 异质结中导带不连续性比价带不连续性大很多,而本文关于 Si/ZnS(111) 界面的结果正好相反.为此,在下一部分中将讨论相关的理论结果.

4 理论预期结果

在过去的 30 多年里,人们发展了很多有关半导体异质结能带偏移的理论和经验模型^[6-19],多种 IV, III-V, II-VI 族半导体材料之间所形成的异质结从理论上广泛地被研究过.但对于 Si/ZnS 异质结,除了 Cardona 的“DME”模型外,其它理论研究却很少. Katnani 和 Margaritondo^[31]的半经验数据表,作为一个较全面的关于 Si, Ge 与 III-V, II-VI 族半导体之间异质结能带偏移的结果,也没有包括 ZnS 半导体材料.

本文将首先利用电子亲和势规则(EAR)^[6,7],来估算 Si/ZnS 异质结的能带连接情况.按照该规则,异质结的导带偏移取决于两组分半导体电子亲和势(χ)的差值^[6]

$$\Delta E_c(A/B) = \chi(A) - \chi(B). \quad (3)$$

相应地,其价带偏移可由下式计算出:

$$\Delta E_v(A/B) = \Delta E_g(A/B) - \Delta E_c(A/B), \quad (4)$$

其中 $\Delta E_g(A/B)$ 为两种材料之间禁带宽度的差值.对于 Si/ZnS 异质结,从文献中可以查到: $\Delta E_g(\text{Si/ZnS}) = 2.48$ eV, $\chi(\text{Si}) = 4.23$ eV, $\chi(\text{ZnS}) = 3.9$ eV^[32,33].利用(3), (4)式,得出 $\Delta E_c(A/B) = 0.33$ eV 及 $\Delta E_v(A/B) = 2.15$ eV.虽然这一经验模型给出的价带偏移比实验值偏大,但所得到的能带连接类型与实验结果一致,都为跨接型(类型 I),即窄带材料的禁带完全处于宽带材料的禁带范围之内.同时该理论结果也表明能带的不连续性的价带部分要比导带部分大得多.

相比起电子亲和势规则, Harrison 的紧束缚模型^[10-12],则是一种较精确描述异质结能带偏移的理论.该理论利用单个原子轨道将半导体的电子态作为一个超能级构造出来.对于常见闪锌矿结构,其初基元胞含有一个阳离子和一个阴离子,利用一个 s 原子态和三个 p 原子态,便可以对结构半导体的相关电子态作出充分的描述,并计算出其价带顶能级.这样异质结价带偏移的计算只须将两组分半导体的价带顶能级 ϵ_v 相减便可得到

$$\Delta E_v(A/B) = \epsilon_v(A) - \epsilon_v(B). \quad (5)$$

按照早期文献[10]所给出的理论数据, $\epsilon_v(\text{Si}) = 9.5$ eV, $\epsilon_v(\text{ZnS}) = 11.4$ eV, 求出 $\Delta E_v(\text{ZnS/Si}) = (11.4 - 9.5)$ eV = 1.9 eV, 与本文实验结果符合相当好.

在后来所提出的一个修正模型中, Harrison 定义了一个“定扎”(pinned)价带偏移^[12].

$$\Delta E_v(\text{“pinned”}) = [\bar{\epsilon}_h(A) - \epsilon_v(A)] - [\bar{\epsilon}_h(B) - \epsilon_v(B)], \quad (6)$$

式中 $\bar{\epsilon}_h$ 为平均杂化能, ϵ_v 为价带顶能级.对于通常的 IV, III-V, II-VI 族正四面体类型半

导体, $\bar{\epsilon}_h$ 主要是由 sp^3 杂化态能级所决定^[12], 由下式给出:

$$\bar{\epsilon}_h = (\epsilon_h^a + \epsilon_h^c)/2, \quad (7)$$

$$\epsilon_h = (\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4. \quad (8)$$

这里 ϵ_s 和 ϵ_p 分别为原子 s 态和 p 态的能量本征值, 上标 a 和 c 分别对应于阴离子和阳离子. 按照这些公式, 可以很方便地计算出 Si/ZnS 异质结的价带偏移. 能带偏移计算所需的参数引自文献[11, 12, 34], 分别为 $\bar{\epsilon}_h(\text{ZnS}) = 9.84 \text{ eV}$, $\epsilon_v(\text{ZnS}) = 11.997 \text{ eV}$, $\bar{\epsilon}_h(\text{Si}) = 9.39 \text{ eV}$, $\epsilon_v(\text{Si}) = 9.36 \text{ eV}$. 利用(6)–(8)式可以计算出 ΔE_v (“pinned”) = 2.19 eV . 虽然比早期的理论预期结果大, 但仍然与实验测量的 Si/ZnS(111)和(100)界面的结果接近.

Cardona 和 Christensen^[22]基于带间能级理论计算过多种正四面体型的半导体异质结. 从“DME”模型出发, 他们得到的 Si/ZnS 异质结能带偏移为 1.71 eV . 本文的实验结果与之相符. 尽管 Si/ZnS 异质结有相当好的界面晶格匹配, 但对该界面电子结构的自洽计算却并不多见. 王恩哥等^[35]曾计算了 Si/ZnS 极性界面的电子和光学性质, 最近王仁智等^[36]利用平均键能模型(average hybridization energy model)计算了 Si/ZnS(110)的非极性界面的价带偏移, 理论结果为 1.5 eV .

5 讨论与结论

从已有的理论结果来看, 对于 Si/ZnS 体系, 其能带不连续性主要分布于价带, 导带偏移较小, 与本文实验结果是相一致的, 而与 Maierhofer 等^[23]的实验结果相左. 对 Si/ZnS(111)和 ZnS/Si(111)两界面价带偏移之间出现的如此大的差异(大于 1 eV), 其原因可能在于不同的生长顺序将引起界面原子构型及偶极子效应的显著改变. 在该体系中, 由于晶格失配很小, 界面的应变效应所带来的影响可以忽略.

半导体能带偏移究竟是体态性质还是界面态性质一直存在着争论, 也吸引了很多的理论和实验研究^[37–40]. 能带连接如果仅依赖于体态性质, 那么可以自然推论出所谓的“传递性和互逆性规则”. 作为判据, 这一规则已应用于 HgTe/CdTe, HgTe/InSb 和 CdTe/InSb 体系的理论研究^[37, 38]以及 GaAs/AlAs(100)体系的实验研究^[39]之中. 这些研究的结果表明对于理想的突变界面, 传递性或互逆性规则是成立的. 然而对于异质价带异质结, 两组分半导体不属于同一类型, 比如 IV/II-VI 异质结, 其真实界面由于 IV 族元素原子与 VI 族元素原子之间的反应而变得复杂. Bratina 及其同事^[40]曾仔细研究过 ZnSe-Ge(001), Ge-GaAs(001)和 ZnSe-GaAs(001)体系, 发现对于这类极性界面, 传递性规则不成立, 并将其归结于单个结之间原子构型的不同. 此外, 界面键极性模型^[41]也已指出极性界面处不同的原子构型, 特别是界面两侧直接相连的原子类型, 将会造成不同的界面偶极子, 从而显著地影响异质结的能带偏移. 已有的研究证明, 对于极性界面, 如果原子按照理想的位置排列, 界面处会出现一个较大的静电场, 并将引起较大的界面偶极子, 但一般由于界面的原子排列对理想情况的偏离, 在电场作用下两侧的原子会发生迁移, 从而会部分消除界面偶极子势^[42].

考虑到这些理论和实验结果, Si/ZnS 和 ZnS/Si 体系中所观察到的矛盾可以归结为不同界面偶极子的宏观表现. 对于 ZnS/Si(111)界面(相应于 ZnS 生长于 Si 衬底上), 由于

S 原子在 Si 表面的黏附系数比 Zn 原子的要大, 这样在覆盖层生长初期, 清洁 Si 表面最先淀积一层 S 原子, 然后再依次生长 Zn 层和 S 层. 由于 Si 与 S 原子电负性之间存在较大差异, 界面处 Si 与 S 原子相互反应, 在文献[23]中也曾指出界面的反应, 但没有深入进行探讨. 这种反应一般会导致界面两侧电荷转移, 并引起附加的能带偏移量^[16]. 由于 ZnS/Si(111)界面的后退火处理温度为 500 ℃^[23], 比起本文中 Si/ZnS(111)界面的 350 ℃要高很多, 其界面反应将更加强烈, 最终引起两界面能带排列的较大差异. 在本文 Si/ZnS(100)界面测量中, 其价带偏移经过退火处理后减小 0.2 eV, 也间接显示出界面反应对能带偏移的影响.

按照界面键极性模型 (IBP)^[41,43], 不同的界面原子构型, 在 IV/II-VI 类型的半导体异质结中, 其对能带偏移的影响相当大, 不同的原子构型, 会产生完全不同甚至相反的偶极子势. 极性界面的原子构型存在两个极端情况, 一是 IV 族原子完全与 VI 族原子直接相连, 另一种是 IV 族原子完全与 II 族原子直接相连. 按照文献[43]对于若干典型 II-VI 族相关极性界面的计算结果, IV-VI 连接方式一般会产生负的偶极子势, 而 IV-II 连接方式一般会产生正的偶极子势, 前者使价带偏移减小, 后者则增大价带偏移. 这样如果界面为 IV-VI 连接方式, 界面偶极子势为负. 比起 Si-ZnS(111)界面, ZnS/Si(111)界面由于衬底对 II 族和 VI 族元素原子不同黏附系数因素, 更容易接近这种情况. 在负偶极子的影响下, 其界面的价带偏移会变小, 从而可能使得后者价带偏移要比前者小许多.

当然, 还有一些其它的原因, 如生长的覆盖层质量不同, 以及 II-VI 族半导体材料生长过程中可能会出现孪晶及 S 空位, 都会影响界面能带偏移大小. 对此还须从实验和理论上作更深入仔细的研究和探讨.

总之, 本文的实验测量得到 Si/ZnS(111)和(100)界面的价带偏移为 (1.9 ± 0.1) eV, 相应的导带偏移为 0.58 eV. 利用 Cardona 的“DME”模型以及 Harrison 的紧束缚模型对该体系的能带偏移作了理论计算, 实验与理论结果符合很好. 对于 Si/ZnS(111)和 ZnS/Si(111)两界面所表现出的不同能带偏移, 文中作了一定的讨论并将其归结为不同界面偶极子效应的外在表现. 该结果表明对于存在较强界面反应的极性界面, 能带偏移的传递性可能不成立.

- [1] R. M. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 2127.
- [2] M. Kundu, S. Mahamuni, S. Gokhale and S. K. Kulkarni, *Appl. Surf. Sci.*, **68**(1993), 95.
- [3] Oleg Zakharov, Angel Rubio, X. Blase, Marvin, L. Cohen and Steven G. Louie, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 10780.
- [4] Z. Yang, I. K. Sou, Y. H. Yeung, G. K. L. Wong, Jie Wang, Cai-xia Jin and Xiao-yuan Hou, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996), 2973.
- [5] F. Capasso and G. Margaritondo, *Heterojunction Band Discontinuities, Physics and Device Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [6] R. L. Anderson, *Solid-State Electron.*, **5**(1962), 341.
- [7] A. G. Milnes and D. L. Feucht, *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, New York, 1972).
- [8] J. O. McCaldin, T. C. McGill and C. A. Mead, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 56.
- [9] J. Menendez, A. Pinczuk, D. J. Werder, J. P. Valladares, T. H. Chiu and W. T. Tsang, *Solid State Commun.*, **61**(1987), 703.

- [10] W.A.Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 1016.
- [11] W.A.Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(1985), 1231.
- [12] W.A.Harrison and J.Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1068.
- [13] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8154.
- [14] M. Cardona and N.E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.
- [15] M. Cardona and N.E. Christensen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(1988), 1285.
- [16] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4874.
- [17] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2755.
- [18] W.R.L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2832.
- [19] Wang Ren-zhi and Huang Mei-chun, *Science in China*, **10**(1992), 1073.
- [20] H. Kroemer, in Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on MBE and Heterostructures, Erice (1983), edited by L.L. Chang and K. Ploog(Nijhoff, The Hague, 1985).
- [21] Edward T. Yu, James O. McCaldin, Thomas C. McGill, *Solid State Physics*, Volume **46**, Band Offsets in Semiconductor Heterojunctions (1992).
- [22] M. Cardona and N.E. Christensen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(1988), 1285.
- [23] Ch. Maierhofer, S. Kulkarni, M. Alonso, T. Reich and K. Horn, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1991), 2238.
- [24] W.A.Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 1016.
- [25] Dayan Ban, Fengyuan Yang, Rongchuan Fang *et al.*, *Science in China*, **39**(1996), 637.
- [26] Ban Da-yan, Yang Feng-yuan, Fang Rong-chuan *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **5**(1996), 590.
- [27] H. Gant and W. Monch, *Surf. Sci.*, **105**(1981), 217.
- [28] Z.H. Lu *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1995), 1626.
- [29] R. W. Grant, J. R. Waldrop, E. A. Kraut, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 565.
- [30] F. Xu, M. Vos, J. P. Sullivan, Lj. Atanasoska, Steven G. Anderson and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7832.
- [31] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 1944.
- [32] E. H. Nicollian, J. R. Brews, MOS(Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology (Wiley, New York, 1982).
- [33] W. E. Swank, P. G. Lelomber, *Phys. Rev.*, **153**(1967), 844.
- [34] J. B. Mann, Atomic Structure Calculations, I; Hartree-Fock Energy Results for Elements Hydrogen to Lawrencium, Distributed by Clearinghouse for Technical Information (Spring-Field, VA 22125, 1967).
- [35] E. G. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 4107.
- [36] Ren-zhi Wang, San-huang Ke, Mei-chun Huang, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 1935.
- [37] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 12687.
- [38] A. Qteish and R. J. Needs, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 3714.
- [39] E. T. Yu, D. H. Chow and T. C. McGill, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 12764.
- [40] G. Bratina, L. Vanzetti, L. Sorba, G. Biasiol, A. Franciosi, M. Peressi and S. Baroni, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 11723.
- [41] W.R.L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2832.
- [42] W.A.Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1492.
- [43] 谢剑均、陆 栋、张 涛, 物理学报, **42**(1993), 656.

VALENCE BAND OFFSETS OF Si/ZnS POLAR INTERFACES: A SYNCHROTRON RADIATION PHOTOEMISSION STUDY

BAN DA-YAN FANG RONG-CHUAN XUE JIAN-GENG

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

LU ER-DONG XU SHI-HONG XU PENG-SHOU

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

(Received 28 January 1997)

ABSTRACT

Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy is used to measure the valence-band offsets for Si/ZnS(111) and (100) heterojunctions. The valence band discontinuities obtained from the measurements are both $(1.9 \pm 0.1)\text{eV}$ for Si/ZnS(111) and Si/ZnS(100) interfaces, which is in excellent agreement with the theoretical predictions but considerably different from the experimental result of ZnS/Si(111) reported by Maierhofer *et al.* This suggests that the commutativity rule of band offset may not be valid for Si/ZnS polar interface and the reason is discussed.

PACC: 7340L; 7280E