

用同步辐射光电子谱研究氧对 GaAs-Al和GaAs-Au界面形成的影响

吕志明

潘士宏

(中山大学物理学系)

(南开大学物理学系)

摘要

用同步辐射光电子谱研究了吸附于清洁的GaAs(110)解理面上的约0.7个单原子层的氧对Al-GaAs以及Au-GaAs界面形成的影响。初始淀积的铝(1ML)倾向于夺取As-O键中的氧,随后淀积的铝(>1ML)又从Ga-O键中夺取氧,形成Al-O键;Al的进一步增加使Al与次层GaAs的置换反应变得明显,其结果生成AlAs,同时被置换出来的Ga穿界面而出现在表面。微量的Au(<1ML)与O-GaAs之间只有微弱的相互作用。随后淀积的Au破坏As-O键并促使形成较稳定的Ga的氧化物, Ga的氧化物层阻止Ga进入Au,但不能阻止As分聚于Au层的表面。

关键词 软x射线光电子谱, 金属-半导体界面

一、引言

近年来关于IV-V族化合物上肖特基势垒的形成和金属半导体界面的研究得到了广泛的注意,但问题至今仍未得到根本解决。从原子尺度上研究界面化学键的形成,界面原子混杂或互扩散,金属原子团的形成等具有重要意义。Au-GaAs(110)的研究表明,即使在室温下的GaAs基底上淀积金,Au和GaAs基底之间有明显的原子混杂^[1,2],在高覆盖层时,又认为有Au-Ga键合^[3]。Al-GaAs(110)界面的形成比较特殊。Daniels等^[4]和Skeath等^[5]报道,在极低覆盖层时Al及GaAs表面只有微弱相互作用,Al原子间的相互作用占主要地位,趋向于形成Al原子团。在较高覆盖层时发生Al对Ga的置换反应,且Ga移向表面。

在实际应用中氧不可避免地存在于金属半导体界面。本文用同步辐射光电子谱来研

本文于1986年8月收到

究一定量的氧吸附对Al—GaAs(110)和Au—GaAs(110)界面的影响。

实验是在美国Stanford大学同步辐射实验室进行的。使用4°线上的单色同步辐射(40eV < hν < 500eV) [6]。样品在氧化前即时解理, 随即暴露在纯氧中, 且保证氧不被激发和电离 [7]。铝和金的实验是用同一样品 (n—GaAs, 掺Si浓度为 4 × 10¹⁷cm⁻³) 上两次不同的解理面。

二、实验结果与讨论

1. Al—O—GaAs(110)界面

图1(a)和1(b)分别表示As3d和Ga3d芯能级的光电子谱随氧的吸附和Al的淀积的变化, 谱线的相对强度已对光子流作归一化处理。经暴露10⁶L O₂后, 表面费米能级已被完全钉扎住 [6,8], 且其稳定位置不受解理缺陷的影响 [9]。化学吸附于GaAs表面的氧使As3d能级在高结合能 (BE) 一侧2.9eV处出现一个化学位移峰, 又使Ga3d能级在高结合能一侧展宽 [10]。根据As3d的位移峰和非位移峰的面积之比, 估计氧的吸附量为0.7ML左右 [7,11]。氧化后As3d非位移峰的自旋轨道分裂变得相当清晰, 这是因为清洁表面的As3d峰存在表面化学位移的缘故 [12]。

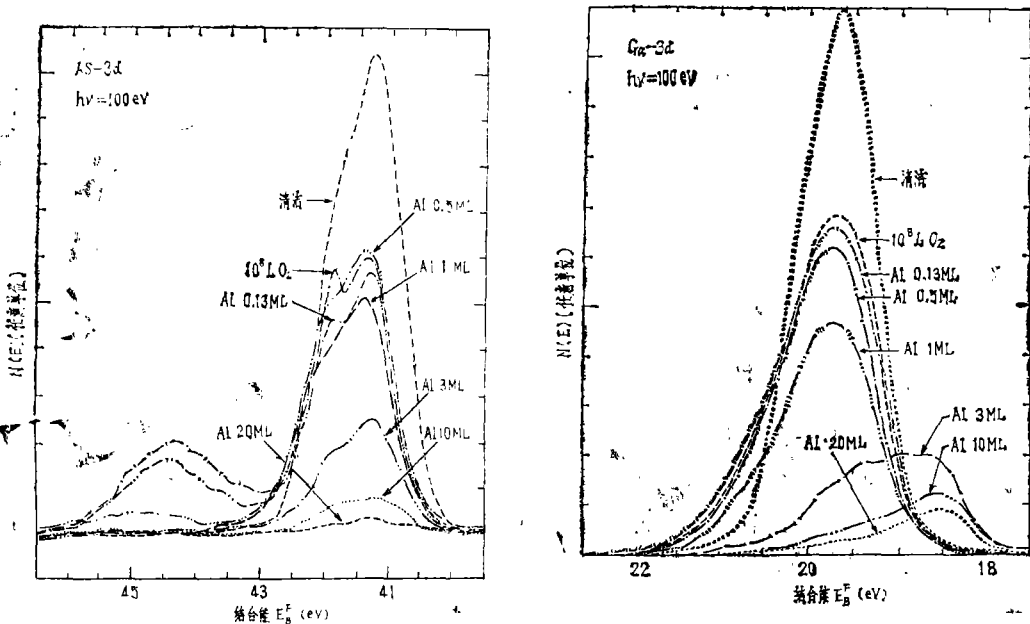


图1 (a) As3d 和 (b)Ga3d 光电子能谱

E_B^F 表示相对于费米能级的结合能

Fig. 1. Photoemission Spectra for (a) As3d, (b) Ga3d

E_B^F —binding energy referred to Fermi energy level

由图1(b)可以看到在0.5—1ML Al时Ga3d峰的形状几乎与暴露氧后的一样; 仅

在1ML时, Ga3d高结合能侧的加宽部分略有减少。这说明在1ML前Al的淀积并不破坏Ga—O之间的键合, 在1ML后Al从Ga—O键中夺取氧。3ML的Al使Ga3d峰的形状急剧改变, 并向低结合能方向移动。大于10ML Al时Ga3d峰已经是处于低结合能侧约1.1eV的化学位移峰为主。该峰表明在界面出现金属Ga或自由Ga^[18]。

与Ga3d峰的变化不同, 由图1(a)可见, 0.5ML Al强烈地减少As3d化学位移峰的强度, 1ML Al使它完全消失。而As3d的非位移峰仍保持相当大的强度, 但自旋轨道分裂变得模糊, 峰形接近于清洁表面的As3d峰。这表明Al从As—O键中夺取氧, 形成Al—O键。

图2表示Al2p芯能级的光电子谱随Al的增加而变化, 谱线的相对强度已对光子流作归一化处理。20ML Al时Al2p峰完全显示了金属Al的特征; 初始淀积0.13ML Al时峰位处于金属态Al2p峰的高结合能一侧(ΔE)约1.7eV处; 随着Al的增加, 峰位继续向高结合能方向移动; 至3ML Al时在 $\Delta E = 2.6\text{eV}$ 处出现很强的峰。在化学吸附了微量氧的铝表面, Flodstrom等^[14]认为 $\Delta E = 1.3\text{eV}$ 的峰是由于氧原子和衬底Al之间电荷的转移, 氧的吸附量的增加使峰逐步向2.6eV处(对应于Al₂O₃的形成)移动, 由此可推断出0.13ML → 0.5ML → 1ML Al时Al2p峰向高结合能移动是由于Al—O键的形成; 3ML Al时, Al2p在 $\Delta E = 2.6\text{eV}$ 的峰表明部份Al₂O₃在表面的形成。虽然Al2p移动的趋势与Skeath等^[6]的结果相同, 但在小于1ML时, Al2p峰位的 ΔE 值比他们的相应结果要大得多。这显然是由于氧的存在而引起不同的界面反应。

把Al2p峰的变化与As3d和Ga3d峰相联系可看到, Al首先从As—O键中夺取氧形成Al_n—O键($n \geq 1$)。在Al低复盖时, 此时Al的低价氧化物起主要作用; 随着Al的逐步增加, 向高价氧化物过渡。需强调指出, 在此期间不能排除存在铝与衬底的直接作用, 但这不可能是主要倾向。3ML Al时, 从Ga3d和As3d峰的形状看出吸附于Ga位和As位的氧已被Al耗尽, Ga3d峰的复杂形状表示多种Ga状态的存在, 除位于低结合能侧约1.1eV为金属Ga的峰外, 峰的其余部份也主要地位于GaAs基底Ga3d峰的低结合能侧, 这可能说明表层和次表层的Ga处于部份游离状态。这时Al2p峰展得很宽, 在对应于Al₂O₃的 $\Delta E = 2.6\text{eV}$ 的位移峰到对应于金属态Al的峰之间, 明显地存在对应于不同状态的Al峰, 作确切的谱分解是困难的, 但可以认为Al—Ga置换反应已明显地发生, 形成AlAs和处于亚稳态的Al、Ga原子团。Al的进一步增加, 促使金属Al和金属Ga的

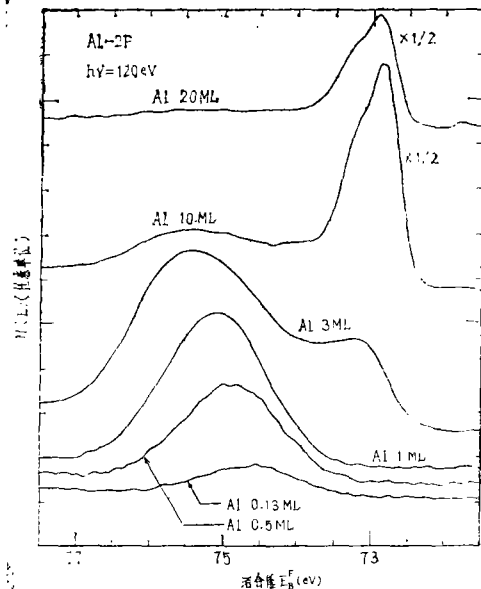


图2 Al2p光电子能谱
Fig. 2. Photoemission spectra of Al 2p

形成。大于10ML Au时对应于金属Ga的Ga3d峰明显可见，而As3d峰已急剧减弱，说明游离的金属Ga处于Al层的表面，很可能处于三维成核生长的Al之间^[15]。

2. Au—O—GaAs(110)界面

图3(a)与图3(b)分别表示As3d和Ga3d光电子谱随氧的吸附和Au的淀积变化，谱线的相对强度未对光子流作归一化处理。经暴露 10^6 L O₂后的情形与前述情形完全相同。Ga3d随金淀积量的增加峰形不断变化，大于1ML时峰的高结合能侧出现明显扩展，且峰宽有所增加，主峰位置位移不大，但峰的相对强度很快地衰减。这些特点似乎表明Au的淀积促使吸附于Ga位的氧转变呈更稳定的Ga—O键合，或Ga的氧化物，这层Ga氧化物成为阻止Ga进入Au的阻挡层。

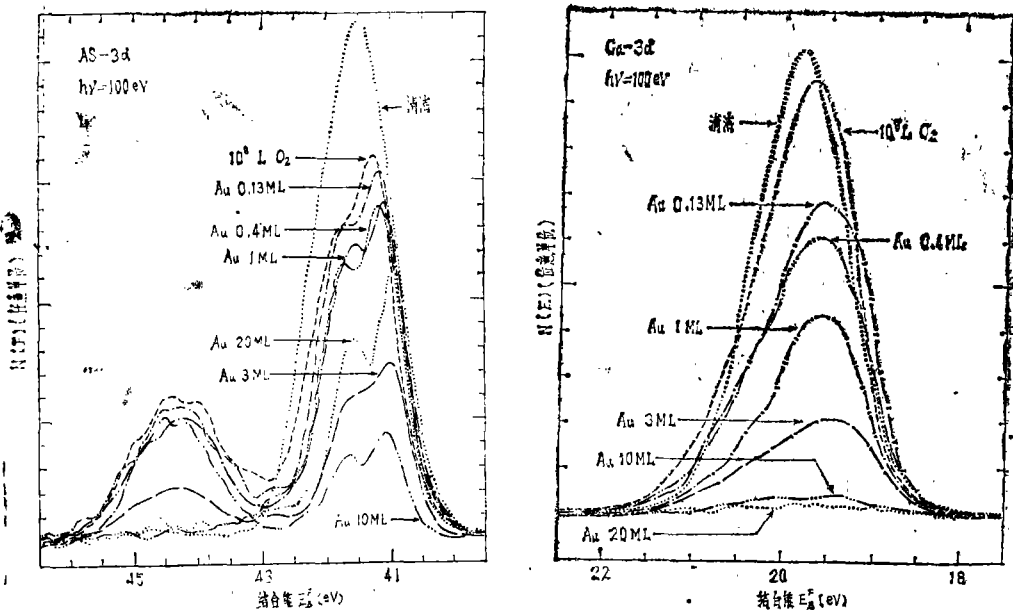


图3 (a) As3d 和 (b) Ga3d 光电子能谱
Fig. 3. Photoemission spectra for (a)As 3d, (b)Ga 3d

As3d峰变化与Ga3d峰有极大的差别。在小于1ML Au时，As3d的化学位移峰与非化学位移峰的强度比(~ 0.37)保持不变，在3ML Au时这个比值减少为0.28。至10 ML Au以上时As3d非位移峰在高结合能方向0.6eV处出现一个明显的分量以及As3d的化学位移峰消失，而As3d的非化学位移峰在20ML Au时反常增大。As3d的变化说明小于1ML Au时，Au的淀积并不破坏As—O键，在3ML Au时，As—O键部份被破坏，大于10ML Au时As—O键全部被破坏，分解的As有分聚于Au的表面的趋向，而分解出来的氧可能部份被解附，部份转移形成Ga—O键。20ML Au时As3d的强度反常增大表明次表面的GaAs已被分解。

Petro等^[2]对Au—GaAs(110)界面的研究表明，在大于几个ML Au时Ga3d峰的衰减相当缓慢，且峰位不断向低结合能方向移动。即使在80ML Au时Ga3d峰的相对强度仍

大于10%，这与吸附氧的情形形成鲜明的对照。As3d峰的变化则与有氧时As3d非位移峰的变化相似，从23MLAu到80MLAu时As3d反常增大(几乎增强一倍)。由此可见，~0.7ML吸附氧的存在，在Au—GaAs(110)界面形成一层稳定的Ga氧化物，它十分有效地阻止Ga进入Au，但不能阻止As分聚于Au层表面。

对Al—O—GaAs界面形成过程的解释如下：Al从As—O键中夺取氧形成Al—O键或从GaAs基底中置换Ga形成AlAs都是受激活能支配的过程，可能的假设是Al—C键合释放出的凝聚能足以破坏As—O键，特别是Al有成团的倾向，Al—Al键合释放出的能量是相当大的^[15]，成团的铝更使As—O键断开并俘获氧为己有。Al的进一步增加形成更多及更大的原子团，Al—Al的凝聚能又提供了产生Ga空位的能量。对于Au—O—GaAs界面的形成，Au与氧不形成化学键，单个Au原子更不足以和GaAs表面发生化学反应。但Au—Au的凝聚能可以提供GaAs分解并使Au—GaAs界面原子混杂所需的能量^[2]。Au的淀积对O—GaAs(110)系统的作用与热处理对O—GaAs(110)系统的作用十分相似，使氧由As转移至Ga，形成Ga的氧化物和自由态As^[16]。这说明在Au—O—GaAs(110)界面形成过程中金的凝聚能提供了使As—O键分解的能量，也提供了形成Ga的氧化物所需的激活能。

作者对W.E.Spicer教授和I.Lindau教授提供在Stanford大学同步辐射实验室做实验的机会和对实验的讨论表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su and W.E. Spicer, *Phys. Rev.*, B 21 (1978), 5545.
- [2] W.G. Petro, I. A. Babalola, T. Kendelewicz, I. Lindau and W.E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 1 (1983), 762.
- [3] W.E. Spicer, N. Newman, T. Kendelewicz, W. G. Petro, M. D. Xilliams, C.E. McCants and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 3 (4) (1985), 1178.
- [4] R.R. Daniels, A. D. Katnani, Te-Xiu Zhao, G. Margaritondo and Alex Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982), 895.
- [5] P. Skeath, I. Lindau, C. Y. Su and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, B 28 (1983), 7051.
- [6] S. Doniach, I. Lindau, W. E. Spicer and H. Winick, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975), 1123.
- [7] P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, B 18 (1978), 2792.
- [8] G. Landgren, R. Ludeke, Y. Jugnet, K. F. Morar and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 2 (1984), 351.
- [9] P. Pianetta, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner and W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, 72 (1978), 298.

- [10] C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. R. Skeath and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, B 25 (1981), 4045.
- [11] F. Bartels, L. Surkamp, H. J. Clements and W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 1 (1983), 756.
- [12] D. E. Eastman, T-C Chiang, P. Heimann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980), 656.
- [13] L. J. Brillson, R. Z² Bachrach, R. S. Bauer and J. Mc Menamin, *Phys. Rev. Lett.*, 42 (1979), 397.
- [14] S. A. Flodstrom, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer and S. B. M. Hagstrom, *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976), 1282.
- [15] Alex Zunger, *Phys. Rev.*, B 24 (1981), 4372.
- [16] C. Y. Su, I. Lindau, P. R. Skeath, P. W. Chye and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980), 936.

Photoemission Studies of Effect of the Surface Oxygen on the GaAs-Al and GaAs-Au Interface Using Synchrotron Radiation

Lu Zhiming Pan Shihong

Abstract

Using a soft x-ray photoemission spectroscopy (SXPS), a chemical reaction is observed on the GaAs(110) surface with about 0.7 monolayer (ML) coverage of oxygen when Al is deposited at room temperature. The Al(<1ML) tendentially reacts with surface oxygen bonded with As, then Al (>1ML) reacts with the others bonded with Ga, until all of the oxygen is consumed and additional Al replaces Ga in subsurface layers of the GaAs to form AlAs and drive Ga out across the interface. SXPS results show that on a similar oxygen covered surface only weak reaction is observed when Au deposition is below 1ML. It is quite evident that additional Au (>1ML) disturbs the As-O bond and produces stable Ga oxide which inhibits the Ga below the oxide layer into Au, but As is segregated onto Au

Keywords SXPS, metal-semiconductor interface