

# GaAs(110)面银膜的紫外和X射线光电子能谱

莫 党

(中山大学物理系)

潘士宏

(南开大学物理系)

## 摘 要

在三种光波长(光子能量 = 21.2eV、40.8eV、1486.6eV)下,测量了GaAs(110)解理面上较广的膜厚范围(0.05—1000Å)Ag膜的紫外光电子能谱和X射线光电子能谱。分析了Ga3d峰、As3d峰、Ag3d峰、d带和价带结构随膜厚增加的变化,得到关于费米能级钉扎、半导体—金属界面处的混杂、金属薄膜的费米边和能带结构、d带紫外光电子谱强度随膜厚增加出现的极大点等的结果,显示出银膜与其他金属膜的一些异同。

## 一、引 言

用光电子能谱研究半导体衬底上金属膜层,可以得到几方面的信息。首先,金属的淀积膜层将影响半导体的电子特性,特别是对半导体的表面特性有重大作用。通过光电子能谱测量,研究金属—半导体界面的电子态和界面附近半导体能带的弯曲,有助于对肖特基(Schottky)势垒的形成过程的了解。其次,光电子能谱还能用来探测金属原子与半导体原子间的混杂,帮助对金属与半导体之间的过渡区的结构和特性的认识。再次,还可以用来研究金属薄膜,包括从亚原子层到较厚的膜层,可得到电子逸出深度,淀积金属层的演变和薄层金属的能带结构等的知识。

GaAs(110)解理面是颇理想的清洁表面,可以做到没有明显的本征表面态。但是,很薄的亚原子层的淀积金属(如Al、Ga、In、Cs等)就能引起表面态的出现以及费米能级的钉扎。Spicer等为了说明这些现象,提出了统一的缺陷模型<sup>[1]</sup>,认为金属原子的淀积引起了缺陷,这些缺陷产生确定的界面态,与金属种类无关。后来,发现GaAs上的金是个例外,费米能级的钉扎位置不能与缺陷能级相符,随着金膜进一步增厚,费米能级向价带方向移动<sup>[2]</sup>。由此引起对GaAs上金的更细致的研究<sup>[3]</sup>,我们也对之做了多方面的工作<sup>[4,5]</sup>。在此基础上,把光电子能谱研究扩展到GaAs上其他贵金属(银及铜)是很自然的。

有人测量过Si上Ag<sup>[6]</sup>及InP上Ag<sup>[7]</sup>的某些光电子能谱。至于GaAs衬底,据作者

• 本文于1984年1月收到

所知,在我们之前,只有Ludeke等<sup>[8]</sup>研究过(100)面(非解理面)上Ag膜,还未见有关GaAs(110)上银膜的光电子能谱的报导。本文介绍我们有关GaAs(110)上Ag的一些结果,其中一小部分实验数据曾与金、铜的结果一齐在文献[5]及[9]中叙述过。

本工作利用三种光波长( $h\nu = 21.2\text{eV}$ 、 $40.8\text{eV}$ 和 $1486.6\text{eV}$ ),测量很广的膜厚范围( $0.05\text{--}1000\text{\AA}$ )的GaAs(110)上银膜层的紫外光电子能谱(UPS)和X射线光电子能谱(XPS),分析了内壳层能级和能带的变化。所得结果将按前述的费米能级钉扎、交界面处的混杂和d带的演变等三个方面加以讨论。

## 二、实验方法

GaAs(110)样品放在不锈钢超高真空室中的样品架上,真空室的本底真空度 $<10^{-10}$ 托。对光电子流的能量分析用筒镜型分析器(CMA),对 $21.2\text{eV}$ 的UPS有 $0.15\text{eV}$ 的分辨本领,对 $40.8\text{eV}$ 的UPS及 $1486.6\text{eV}$ 的XPS则分辨本领为 $0.8\text{eV}$ 。紫外光源采用氦气放电灯,通过单色仪选出He I谱线( $21.2\text{eV}$ )或He II谱线( $40.8\text{eV}$ )。X射线源是AlK $\alpha$ 靶。

GaAs样品采用n型、 $n = 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的单晶及p型、 $p = 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的掺Zn单晶。在超高真空室内用机械解理器获得良好的解理面。银膜的淀积则用蒸发器,它由一银片放在螺旋形钨丝中外加一屏蔽罩组成。蒸发时衬底不加热,蒸发后也不进行退火处理。银膜厚度用石英测厚仪监测。在讨论亚原子层或几个原子层的问题时,遵照惯例,用单原子层(ML)作为膜厚的单位。1 ML定义为其单位面积的金属原子数等于GaAs的表面原子密度( $8.9 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ )时的膜厚。1 ML的银层等于 $1.52\text{\AA}$ 。对于较厚的膜,用这样的ML表示已不合适,故直接用 $\text{\AA}$ 来表达膜厚。

## 三、结果与讨论

### 1. Ga3d的UPS和费米能级的移动

通过测量光电子能谱,可以得到费米能级位置随金属淀积度的变化,这对了解金属一半导体接触和肖特基势垒的形成过程有很大意义。当然,最直接了当是从光电子能谱中确定价带顶与费米能级的距离,但实际上这样做是很难的,因为淀积了金属层后,价带顶附近的能谱变平,难以判定价带顶的确切位置。因此,许多研究者采用由Ga3d能级位置来测定费米能级在禁带中的移动,本工作也采用此法。但是,这需要如下条件:假定价带顶与Ga3d能级的距离不随金属的淀积而变。这等于说,Ga3d能级没有化学位移。我们分析Ga3d峰的形状,当其半宽或分布发生明显变化时则认为那时定出的费米能级位置不准确或不可信。这里采用的具体计算是价带顶 $= E_{\text{Ga3d}} + 19.0\text{eV}$ 。

n型GaAs样品上蒸镀Ag的UPS( $h\nu = 40.8\text{eV}$ )如图1所示。可见Ga3d峰随着银的淀积向高能(动能)方向移动,其半宽基本上不变(变化 $\leq 10\%$ )。顺便指出,GaAs(110)上蒸发铜,Ga3d峰的半宽可变宽50%。对n型及p型GaAs样品做了多次的蒸Ag实验,数据基本上是重复的,特别是 $\leq 2\text{ML}$ 的情况下数据相当一致,厚膜时数据略有分

散。由这样测量结果算出的费米能级的移动情况见图2。

从图2可见：(1)在<0.1ML的淀积银范围中，n型样品的费米能级 $E_F$ 随着淀积度向下移，p型样品的 $E_F$ 则向上移，与其他金属淀积或氧吸附的情况基本相同。

(2)在~0.1ML至~1ML范围中， $E_F$ 位置基本上不变，而且变n型的 $E_F$ 与p型的 $E_F$ 相同，在距价带顶(VBM)0.8eV处。这点与金属Al、Ga、In、Cs等不同，它们的n型 $E_F$ 与p型 $E_F$ 分别钉扎在两个不同的能量位置上。Ag也与Au、Cu不同，Au与Cu的 $E_F$ 钉扎位置明显地比Ag的低。(3)在1—20ML范围中， $E_F$ 的位置略为降低，向价带顶方向移动，与Au和Cu的趋向相似。

由于GaAs上Ag引起的费米能级的钉扎情况，既与Al、Ga、In、Cs等不同，也与Au、Cu不完全相象，认为不能单单用缺陷模型来解释似更合适。另一方面，对原有的缺陷模型加以适当改进来分析这些新结果，也还是可以尝试的。

至于>1ML的结果，由于Ga、As与Ag的混杂(下面还要讨论)，这样定出

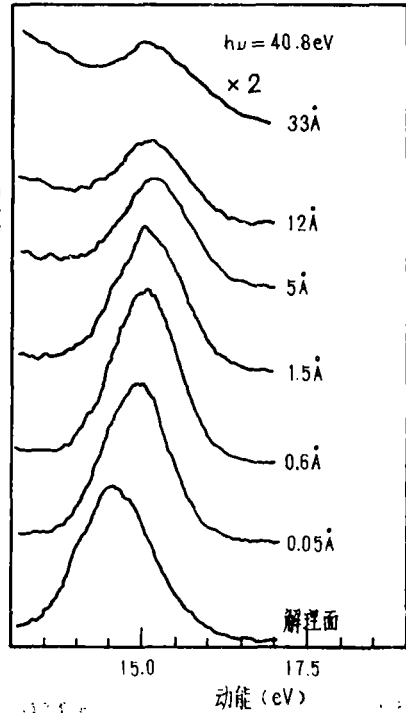


图1 n型GaAs样品(110)面上蒸镀Ag的UPS谱

来的费米能级位置是否还有意义是个疑问，我们倾向于否定的回答。由此看来，对于测定厚金属膜对半导体表面区的费米能级的影响，发展别的有效的办法是很需要的。

值得指出，由光电子能谱定出的GaAs(110)-Ag的费米能级钉扎位置，与由Palau等<sup>[10]</sup>用I-V、C-V法测量GaAs(110)-Ag肖特基二极管的结果不符。电学测量得出的n型的和p型的 $E_F$ 钉扎位置分别为距价带

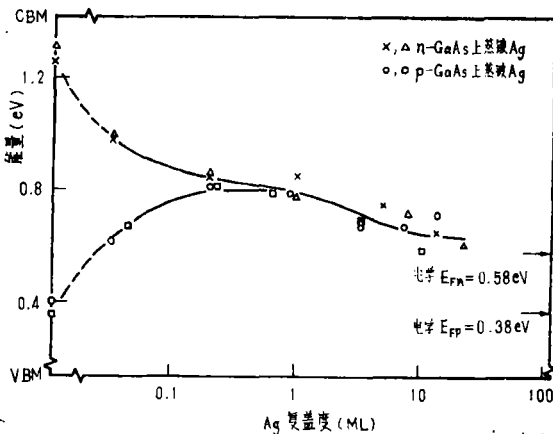


图2 GaAs禁带中表面费米能级随银复盖度的移动

顶0.58eV和0.38eV，亦示于图2中。为什么光电子能谱与肖特基势垒高度测量的结果不一致？目前还未有恰当解释，有待进一步研究。

### 2. Ga3d、As3d、Ag3d的XPS和Ag与GaAs的混杂

图3是GaAs(110)解理面上银膜厚度不同时 Ga3d 和 As3d 的 XPS。图4则是相应的 Ag3d的XPS。从图4可见，在1 Å Ag层时 Ag3d 谱线已出现可察的自旋轨道分裂，从10 Å到500 Å时自旋轨道分裂量不随Ag层厚度而变，均为6.0eV，亦等于原子Ag相应的分裂值。Ag3d的结合能随着银层厚度增加而减小，从1 Å到500 Å相应的移动量约为1.3eV，这使人想到银与衬底的互作用。

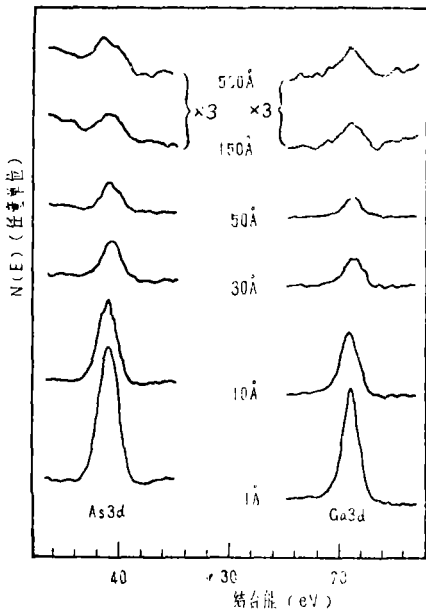


图3 GaAs(110)面上银膜厚度不同时Ga3d和As3d的XPS谱

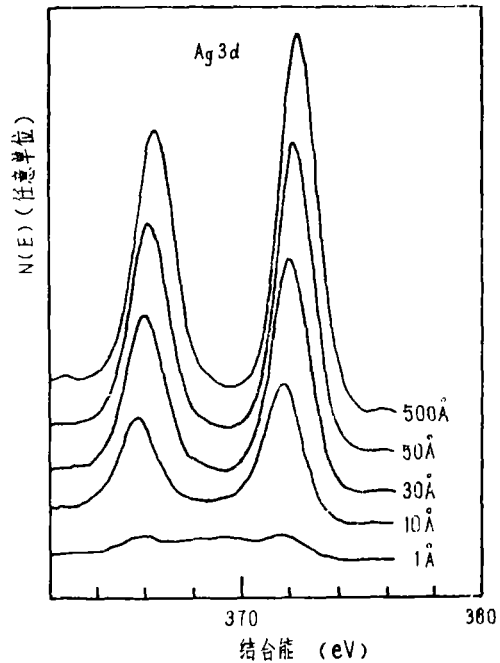


图4 GaAs(110)面上银膜厚度不同时Ag3d的XPS谱

金属与半导体的交界区是个引人注目的问题。对 Au—Si 的光电子能谱研究<sup>[11]</sup>指出，在低复盖度时产生混杂 (intermixing)，在高复盖度时在金表面出现富金的 Au—Si 相。在图5，对比了 Au—Si 及 Ag—GaAs 中 Si2p 强度或 Ga3d 强度随金属复盖度而变化的关系，其中 Au—Si 曲线取自文献<sup>[11]</sup>。可以看出，在 GaAs(110)面上蒸镀 Ag，金属与半导体的相互作用和混杂不如 Si 上蒸镀 Au 那样强，但在 30—40ML 间相对强度  $I/I_0$  仍  $> 0.05$ 。从图3更进一步看到，即使蒸上 500 Å 银，仍然观察到可察的 Ga3d

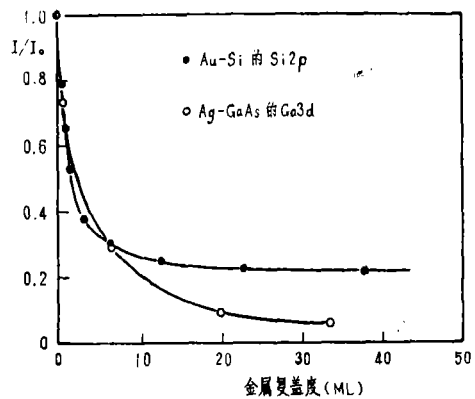


图5 Au—Si中Si2p峰和Ag—GaAs中Ga3d峰的相对强度随金属复盖度的变化

和As3d峰。这些说明了，对于GaAs上蒸镀Ag，原子的移动、以及混杂仍是一个需要考虑的因素。

### 3. Ag价带和d带的UPS和XPS, d带的形成及演变

图6—8分别是GaAs(110)上蒸镀不同厚度Ag膜的电子能带(包括价带和d带)的UPS(21.2eV)、UPS(40.8eV)和XPS。

对~1 Å的Ag, 费米边(Fermi edge)已经形成, d带也开始显现。为了更清楚地观察费米边的形成过程, 图9给出这范围内更多样品的实验结果, 显示出变化的细部。由图9可见, 价带谱与横坐标的交点, 在~1.5 Å时已右移至接近稳定值, 换言之, 可认为费米边已基本形成了。

从图6—8可清楚看出, 在标志金属态的费米边形成后, Ag的价带和d带电子谱仍然随Ag膜厚增加而变化。对比图6、7和8, Ag—GaAs的40.8eV谱显示最清楚的自旋轨道分裂。这分裂在1 Å时还看不清, 在10—150 Å时近似等于

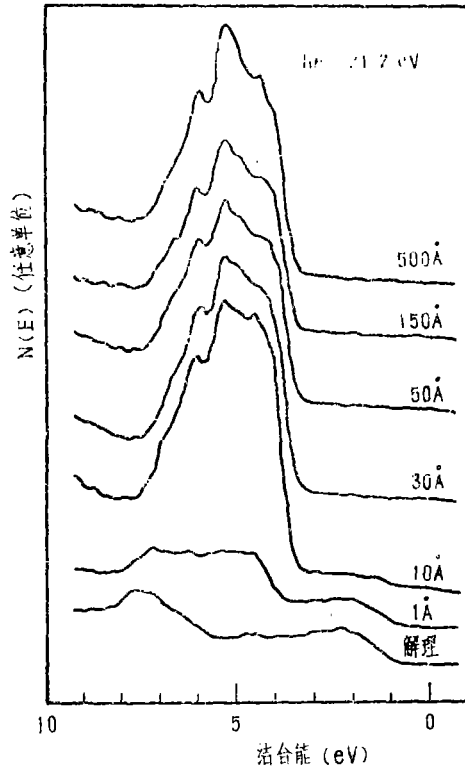


图6 GaAs(110)上不同厚度Ag的电子能带的UPS(21.2eV)谱

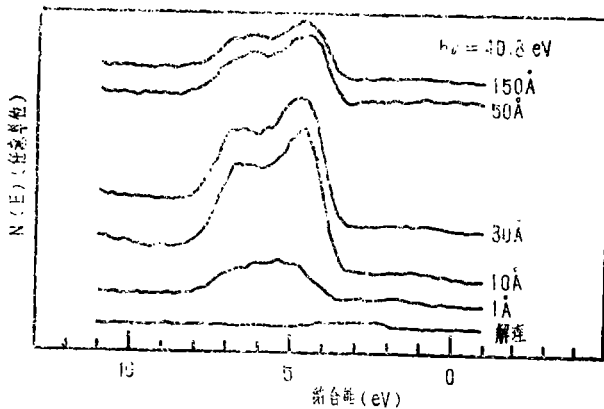


图7 GaAs(110)上不同厚度Ag的电子能带的UPS(40.8eV)谱

2.0eV, d带宽在10—150 Å时也均为3.3eV。这变化趋势, 与以前我们关于Au—GaAs的相应工作对照, 看到Au膜d带谱的变化要比Ag—GaAs大得多。对比图8与文献[12]关于纯Ag的测量结果, d带宽是一样的。

分析图 8，从10 Å 增至500 Å Ag时 XPS 的 d 带结合能减少~0.9eV。Egolhoff<sup>[16]</sup> 测量过Au、Ag和Cu(在0.4—44ML范围)在Al上的XPS,对Ag—Al,也得到d带结合能随Ag膜厚增加而减小的结论,与本工作对Ag—GaAs所测得的结果相似。看来,虽然衬底不同,总的说来,Ag膜d带的形成和演变有相似的特征。Egolhoff根据Roulet等<sup>[17]</sup>关于Au—NaCl的XPS和电子显微镜研究的结果,认为贵金属在厚度<20ML时仍未达到体电子结构,金属层生长不是一层层叠上去的,而是形成了原子团(cluster),其线度与膜厚可比。我们也认为,对Ag—GaAs,除了交界面的原子混杂外,原子团生长也是需要考虑的一个重要过程。

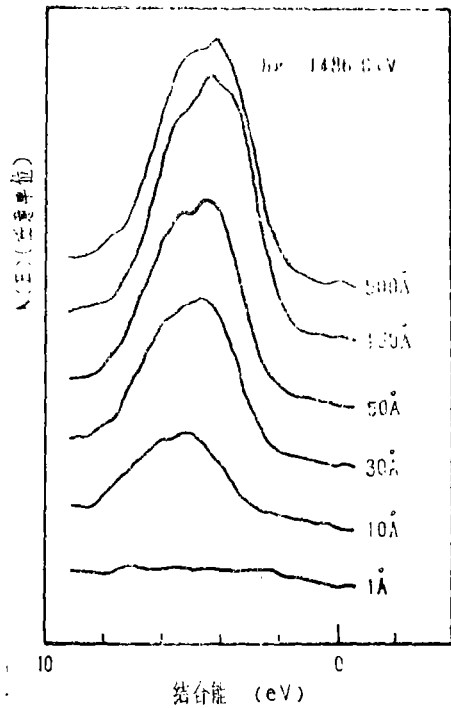


图 8 GaAs(110)上不同厚度Ag的电子能带的XPS谱

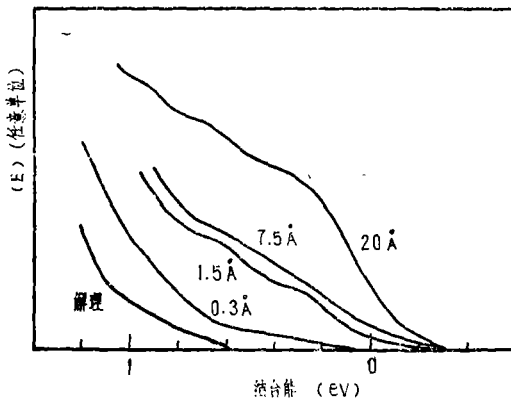


图 9 费米边的形成过程

分析图 6 和 7，我们注意10—30 Å 的d带谱强度大于100—1000 Å 的强度。这极大现象只出现在UPS ( $h\nu = 21.2\text{eV}$ 或 $40.8\text{eV}$ )，在图 8 的 XPS 中却不发生。为清楚起见，用图10表示GaAs(110)上蒸镀Ag的UPS d带强度与Ag膜厚的关系。我们在Au—GaAs也发现类似的极大现象。据作者所知，过去在文献中对此没有研究和讨论过。

我们考虑过对此现象的几种可能解释，其中以形成岛状原子团的影响为最有可能的一种。形成岛状原子团后，一来可以产生定域场增强效应，导致光电子产额的增加；二来，UPS 电子逸出深度比原子团直径小时，可能有更大比例的电子能逸出表面；三来，因为实验的入射角约为 $70^\circ$ ，岛状原子团可能有利于紫外光的射入。由于缺乏可靠的参数数据，定量分析有困难，此外也缺乏有足够判断力的实验，故目前还难以对这极大现象的原因下结论，有待进一步研究。

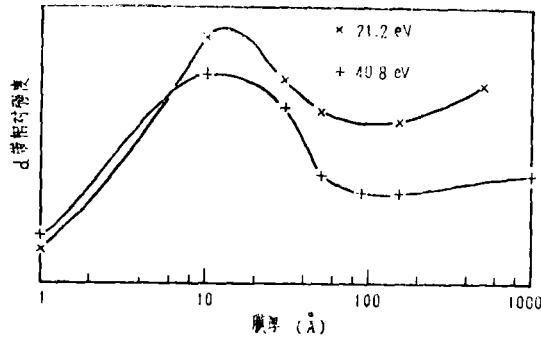


图10 GaAs(110)上蒸镀Ag的d带UPS相对强度与膜厚的关系

#### 四、GaAs上Ag膜的几个特征点

从本工作关于GaAs(110)上蒸镀Ag膜的结果, 看出随着蒸镀膜厚的增加, 金属—半导体界面及金属膜的电子结构和特性依次出现几个特征点或特征区域, 现归纳如表1。

表1 GaAs蒸上Ag膜的几个特征区

膜 厚	特 性
0.1—0.2ML	n型与p型样品的费米能级靠拢, 达到某稳定值
~1 ML	费米边出现
1.5—5Å	d带出现
10—20Å	UPS d带谱强度出现极大
50—100Å	d带结构开始与体结构相近

本工作的实验是在美国Stanford大学做的, 作者感谢W.E.Spicer教授和I.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] W.E. Spicer, I. Lindau, P.R. Skeath, C.Y. Su, P. Chye, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980), 420.
- [2] P. Skeath, C.Y. Su, I. Hino, I. Lindau, W.E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 349.
- [3] W. G. Petro, I. A. Babalola, P. Skeath, C. Y. Su, I. Hino, I. Lindau, W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 585.

- [4] D. Mo(莫党), S.H.Pan(潘士宏), W.G.Petro, P.Mahowald, K.K.Chin, I.Lindau, W.E.Spicer, *Thin Solid Films*, 待发表.
- [5] S.H.Pan(潘士宏), D.Mo(莫党), W.G.Petro, I.Lindau, W.E.Spicer. *J.Vac. Sci. Technol.*, **B1**(1983), 593.
- [6] A. McKinley, R.H.Williams, A.W.Parke, *J.Phys. C: Solid State Phys.*, **12** (1979), 2447.
- [7] R. H.Williams, A. McKinley, G. I. Hughes, V. Montgomery, I. T. McGovern, *J.Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 594.
- [8] R.Ludeke, T.-C. Chiang, D.E.Eastman, *J. Vac.Sci. Technol.*, **21** (1982), 599.
- [9] 莫党, 潘士宏, W.E.Spicer, I.Lindau, 物理学报, **32**(1983), 1467.
- [10] J.M.Palau, E.Testemale, L.Lassabatiere, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1982), 192.
- [11] L.Braicovich, C.M.Garner, P.R.Skeath, C.Y.Su, P.W.Chye, I.Lindau. W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 5131.
- [12] S.Hufner, G.K.Wertheim, N.V.Smith, M.M.Traum, *Solid State Commun.*, **11** (1972), 323.
- [13] W.E.Egolhoff, Jr., *J.Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982), 668.
- [14] H.Roulet, J-M. Mariot, G.Dufour, C.F.Hauge, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10** (1980), 1025.

## UPS and XPS of Silver Film on GaAs(110)

Mo Dang

Pan Shihong

### Abstract

UPS and XPS spectra of silver film (from 0.05Å to 1000Å) on GaAs(110) cleaved surface have been measured at  $h\nu = 21.2\text{eV}$ , 40.8eV, and 1486.6eV. The variations of Ga3d, As3d, Ag3d, d-band, and valence band of Ag on GaAs with increasing the thickness of silver film have been analyzed. Information about the Fermi level pinning, the intermixing at the interface of metal-semiconductor, the Fermi edge and the band structure of thin Ag film, and a maximum of the relation between the intensity of d-band UPS and the thickness of Ag film has been obtained, showing some similarities and some differences to the results of other metal films on GaAs.