

# Cr/GaAs(100) 界面形成和界面反应的 SRPES 研究\*

张发培 徐彭寿 徐世红 陆尔东 余小江 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

**摘要** 利用同步辐射光电发射研究了 Cr/GaAs(100) 界面形成和结构。室温下, 当 Cr 覆盖度低于 0.2nm 时, Cr 与 GaAs 衬底的作用很弱, 没有反应产物生成。覆盖度高于 0.2nm 时, 开始发生界面扩散和反应, As 原子与 Cr 生成稳定的 CrAs 化合物, 而 Ga 原子则与 Cr 形成组分变化的 CrGa 合金相, 并居于界面处。提高界面形成温度可显著地加剧界面混合和反应, 引起表面偏析 As 的出现。芯能级谱的结合能与强度分析表明, 反应产物可作为有效的势垒(化学陷阱), 阻止衬底的 Ga 的外扩散。此外还比较了 Cr 与 GaAs(100) 及 GaAs(110) 界面形成及反应的差别。

PACC: 7960, 6855, 7360D, 7320

## 1 引言

过去十多年里, 人们做很多工作来探索简单金属, 过渡和稀土金属/III-V 半导体界面的微观特性, 包括其化学性质和 Schottky 势垒的形成<sup>[1-6]</sup>, 取得很大的进展, 尤其是 GaAs 系统。但至今大多数工作集中在非极性的(110)表面, 而由于大多数 III-V 族器件都制作在(100)表面, 因此对金属/III-V 半导体(100)界面的研究更具实际意义, 并可以和(110)表面的特性进行有价值的比较。从碱金属、贵金属/GaAs(100)的结果, 已经发现极性与非极性面间的一些差别, 例如, 碱金属与 GaAs(100)间的反应速率大于(110)面<sup>[7]</sup>, 并具有更高的催化氧化速率<sup>[8]</sup>。

另外, 比较(100)面和(110)面的能带弯曲(band bending)随覆盖度的变化, 有助于确定 Fermi 能级( $E_F$ )的主要钉扎机制<sup>[9]</sup>。

目前, 有关 Cr/GaAs 界面特性研究仍不多, 只有 Weaver 等<sup>[2]</sup>对 Cr/GaAs(110)以及金高龙等<sup>[6]</sup>用常规 UPS, XPS 对 Cr/GaAs(100)的研究。这些实验表明, 界面反应存在阈值厚度, 未观察到三元相的存在, 只观察到 CrAs 和 CrGa 二元相等。本文利用同步辐射光电

\* 国家自然科学基金资助课题

张发培 男, 1969 年出生, 助研, 从事表面物理和同步辐射应用

徐彭寿 男, 1947 年出生, 研究员, 从事表面物理和同步辐射应用

1997-03-09 收到, 1997-09-12 定稿

子能谱(SRPES)研究室温和 200 K 下 Cr/GaAs(100)界面形成和结构,阐述了衬底几何形貌对界面反应的影响,并根据芯能级结合能和强度的变化,提出了 Cr/GaAs(100)界面化学结构模型

## 2 实验方法

实验是在国家同步辐射实验室(N SRL)光电子能谱站上完成的, V SW 超高真空室的基本真空优于  $2.66 \times 10^{-8}$  Pa 为了获得高的表面灵敏度,光子能量选为 90.7eV 和 121.4eV,分辨率  $E/\Delta E \sim 500$

n 型 GaAs(100)单晶片经过抛光和常规的化学处理后,传入超高真空室 最终的清洁采用 800eV Ar<sup>+</sup> 溅射,并在 500 K 退火 经过几次循环, XPS 检测清洁表面,没有发现 C,O 的污染,同时观察到清晰的(4 × 1)LEED 图样 将高纯(99.95%)金属 Cr 源放在 BN 坩埚里,采用电阻加热,在 830 K 将 Cr 原位蒸发到 GaAs(100)衬底上,用石英晶体振荡测厚仪测出蒸发速率为 0.08nm/m in,衬底保持在室温或 200 K. Cr 源经过充分地除气,使蒸发时系统保持在较高的真空度( $1.33 \times 10^{-7}$  Pa), XPS 和价带谱检测,没有发现 C,O 的污染 下文中, Cr 覆盖度用 nm 表示,对应于 GaAs(100)表面  $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  的表面原子密度,一个 Cr 单层为 0.085nm.

As3d 和 Ga3d 芯能级谱采用最小二乘法拟合,主要参数如表 1. 线形采用 Voigt 函数(Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的卷积),固定参数为自旋-轨道耦合分裂值及 Lorentz 线宽 当覆盖层金属化时,考虑到金属 Fermi 能级附近电子-空穴对的产生及其屏蔽作用,线形采用 D-S 不对称峰形<sup>[10]</sup>.

表 1 GaAs(100)清洁表面的 As3d, Ga3d 芯能级谱的拟合参数(能量: eV)

	Ga3d	As3d
自旋-轨道分裂值	0.44	0.69
旋轨分裂峰的强度比	1.5	1.5
Gaussian 线宽	0.40	0.45
Lorentzian 线宽	0.2	0.2
s1 峰的结合能位移	0.35	- 0.34
s2 峰的结合能位移	- 0.32	

## 3 结果与讨论

### 3.1 室温形成的 Cr/GaAs(100)界面

图 1 是室温形成的 Cr/GaAs(100)界面在不同 Cr 覆盖度  $\theta$  下的 Ga3d(a), As3d(b) 芯能级谱,及其用最小二乘法拟合的分解谱 所有谱已用多项式扣本底且高度归一化 由图可见,清洁表面的芯能级谱可分解为体原子贡献峰(记为 b)和表面原子贡献峰(记为 s). 详细的拟合参数和结果如表 1. 对于 As3d, 表面发射峰 s 相对于体发射峰 b 向高能端(低结合

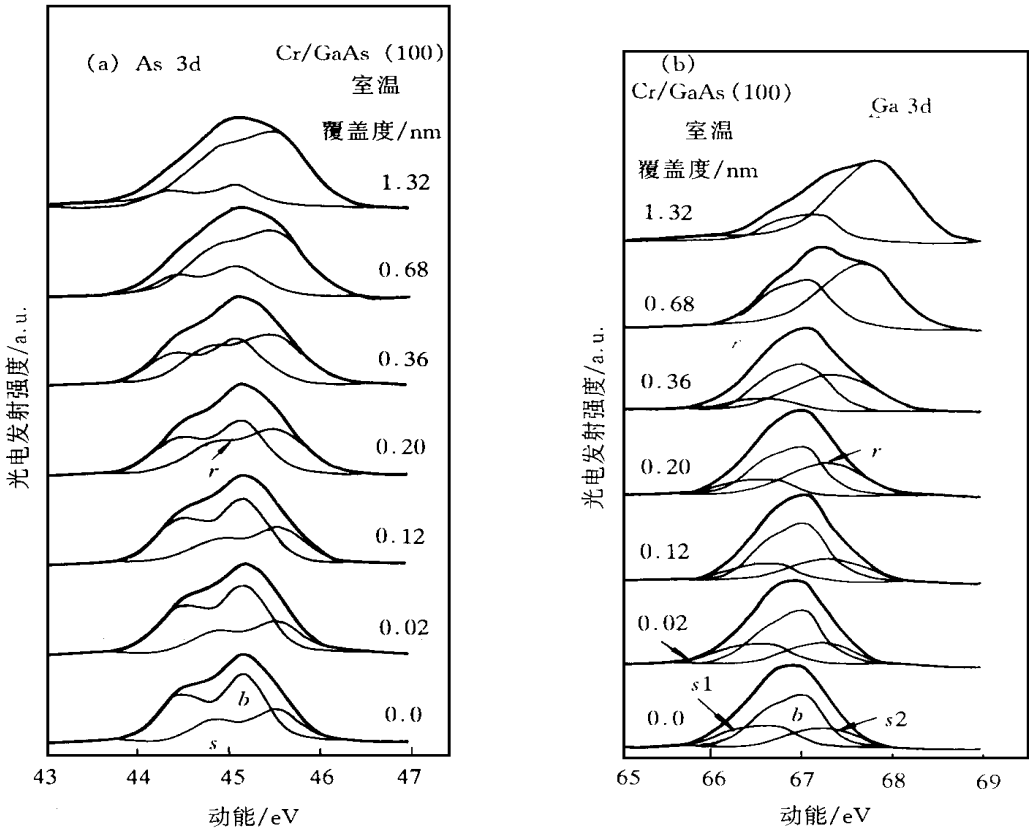


图1 不同Cr覆盖度 $\theta$ 时,室温形成的Cr/GaAs(100)界面的As3d(a)和Ga3d(b)的芯能级谱  
表面、体的和反应发射峰分别用 $s$ 、 $b$ 、 $r$ 表示,光子能量 $h\nu$ 为90.7eV.

能端)移动0.34eV,这与文献报道的GaAs(110)的结果<sup>[4]</sup>符合得很好;而Ga3d则需用体发射峰 $b$ 和两个表面发射峰(记为 $s_1$ 和 $s_2$ )拟合才能得到合理的结果,其中 $s_1$ 峰相对于 $b$ 峰向低动能端位移0.35eV,而 $s_2$ 却向高动能端移动0.32eV,这也与Lay等在再构的 $(4 \times 2)$  GaAs(100)表面的结果类似<sup>[11]</sup>,他们将 $s_1$ 、 $s_2$ 归于Ga原子面上两种不等价的Ga位置的贡献.然而在我们的样品中,表面再构为 $(4 \times 1)$ ,且As3d和Ga3d芯能级强度比为1.05,与解理的(110)表面类似,排除了存在表面偏析Ga或Ga岛的可能性,因此 $(4 \times 1)$ 再构表面也存在两种不等价的Ga位置, $s_2$ 发射峰来源于周围失去一对Ga原子的Ga贡献.

低Cr覆盖度下( $\theta < 0.12\text{nm}$ ),Ga3d,As3d谱峰没有展宽和位移,只是As3d的表面发射峰和Ga3d的 $s_1$ 发射峰强度减弱,表明Cr与GaAs(100)衬底的作用很弱.界面价带谱显示(这里没有给出),来自GaAs衬底的发射峰线形不变但强度逐渐减弱,而 $E_F$ 以下 $\sim 1\text{eV}$ 附近的Cr3d发射峰逐渐增强,与芯能级结果一致.衬底的 $(4 \times 1)$ 图样逐步减弱并在覆盖度为0.2~0.3nm时消失,没有来自Cr覆盖层的超结构出现,表明Cr在GaAs(100)表面上不是逐层生长(layer-by-layer)的,覆盖层大于1ML时衬底LEED图样仍然存在,表明GaAs表面相当一部分仍未被覆盖,Cr吸附原子非均匀分布.因此我们认为在Cr沉积初

期, Cr 覆盖层进行 cluster 生长, 这与 Zunger 提出的低覆盖度时 Al/GaAs(100) 界面生长模型类似<sup>[12]</sup>.

Cr 覆盖度  $\theta$  大于 0.12nm 时, Ga3d, As3d 表面发射峰迅速减弱, 表明 Cr 吸附原子与 GaAs 衬底反应导致界面混合. 谱分解显示, Ga3d, As3d 峰的高动能端出现新的发射峰(记为  $r$ ), 其强度随覆盖度的增大而增强. 这些发射峰来源于与 Cr 反应的 As 原子以及与 Cr 合金化的 Ga 原子的贡献. 其 Gaussian 线宽大于衬底发射的线宽, 反映了界面处化学成分和结构的不均一性. 图 2 反映了不同 Cr 覆盖度时芯能级峰结合能( $B_E$ )的变化, 由图可知, Ga 发射峰向低结合能方向移动, 覆盖度为 1.3nm 时, 相对于  $b$  峰位移为 0.8eV, 它起源于从 GaAs 衬底扩散出来与 Cr 合金化的 Ga, 结合能强烈的变化暗示了, 随 Cr 覆盖度的增加, CrGa 合金的组分不断地变化. 另一方面, As3d 反应峰的位置随覆盖度增加变化很小( $\theta$  从 0.2nm 到 1.3nm 时仅向低  $B_E$  端移动 0.13eV), 这表明 Cr-As 键相对稳定, 即有 CrAs 化合物生成. 然而不存在高结合能端的发射峰(对应于表面偏析 As), 这与 Weaver 等的 Cr/GaAs(110) 的结果不同<sup>[2]</sup>, 他们观察到, 当覆盖度大于 2ML ( $\sim 0.17$ nm) 时, 就有偏析 As 的发射峰(结合能比 As3d 体峰高 0.25eV) 出现, 我们认为这是由于(100)和(110)表面面貌不同, 使 Cr 与 GaAs 表面的反应的速率不同, CrAs 相生成时, 由于(100)表面反应速率较强, 导致从衬底扩散出的 As 原子更倾向于在界面处与 Cr 反应, 从而限制了自由的 As 扩散到 Cr 覆盖层表面.

Cr 覆盖度  $\theta$  大于 0.12nm 时, Ga3d, As3d 表面发射峰迅速减弱, 表明 Cr 吸附原子与 GaAs 衬底反应导致界面混合. 谱分解显示, Ga3d, As3d 峰的高动能端出现新的发射峰(记为  $r$ ), 其强度随覆盖度的增大而增强. 这些发射峰来源于与 Cr 反应的 As 原子以及与 Cr 合金化的 Ga 原子的贡献. 其 Gaussian 线宽大于衬底发射的线宽, 反映了界面处化学成分和结构的不均一性. 图 2 反映了不同 Cr 覆盖度时芯能级峰结合能( $B_E$ )的变化, 由图可知, Ga 发射峰向低结合能方向移动, 覆盖度为 1.3nm 时, 相对于  $b$  峰位移为 0.8eV, 它起源于从 GaAs 衬底扩散出来与 Cr 合金化的 Ga, 结合能强烈的变化暗示了, 随 Cr 覆盖度的增加, CrGa 合金的组分不断地变化. 另一方面, As3d 反应峰的位置随覆盖度增加变化很小( $\theta$  从 0.2nm 到 1.3nm 时仅向低  $B_E$  端移动 0.13eV), 这表明 Cr-As 键相对稳定, 即有 CrAs 化合物生成. 然而不存在高结合能端的发射峰(对应于表面偏析 As), 这与 Weaver 等的 Cr/GaAs(110) 的结果不同<sup>[2]</sup>, 他们观察到, 当覆盖度大于 2ML ( $\sim 0.17$ nm) 时, 就有偏析 As 的发射峰(结合能比 As3d 体峰高 0.25eV) 出现, 我们认为这是由于(100)和(110)表面面貌不同, 使 Cr 与 GaAs 表面的反应的速率不同, CrAs 相生成时, 由于(100)表面反应速率较强, 导致从衬底扩散出的 As 原子更倾向于在界面处与 Cr 反应, 从而限制了自由的 As 扩散到 Cr 覆盖层表面.

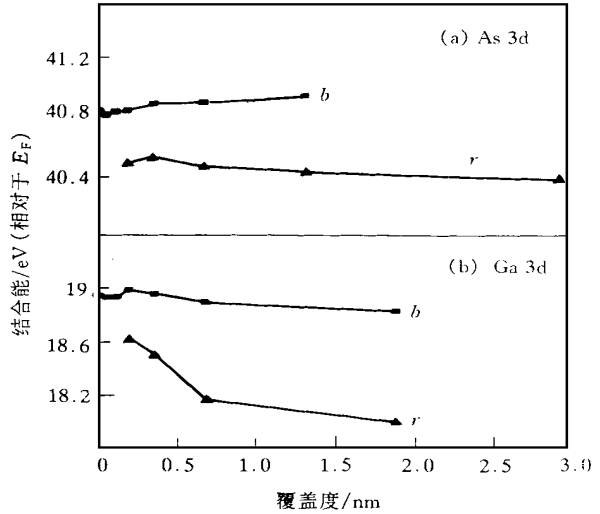


图 2 从图 1 拟合结果得出的不同 Cr 覆盖度  $\theta$  时的 As3d (a) 和 Ga3d (b) 的结合能( $B_E$ )的变化

Cr 覆盖度  $\theta$  大于 0.12nm 时, Ga3d, As3d 表面发射峰迅速减弱, 表明 Cr 吸附原子与 GaAs 衬底反应导致界面混合. 谱分解显示, Ga3d, As3d 峰的高动能端出现新的发射峰(记为  $r$ ), 其强度随覆盖度的增大而增强. 这些发射峰来源于与 Cr 反应的 As 原子以及与 Cr 合金化的 Ga 原子的贡献. 其 Gaussian 线宽大于衬底发射的线宽, 反映了界面处化学成分和结构的不均一性. 图 2 反映了不同 Cr 覆盖度时芯能级峰结合能( $B_E$ )的变化, 由图可知, Ga 发射峰向低结合能方向移动, 覆盖度为 1.3nm 时, 相对于  $b$  峰位移为 0.8eV, 它起源于从 GaAs 衬底扩散出来与 Cr 合金化的 Ga, 结合能强烈的变化暗示了, 随 Cr 覆盖度的增加, CrGa 合金的组分不断地变化. 另一方面, As3d 反应峰的位置随覆盖度增加变化很小( $\theta$  从 0.2nm 到 1.3nm 时仅向低  $B_E$  端移动 0.13eV), 这表明 Cr-As 键相对稳定, 即有 CrAs 化合物生成. 然而不存在高结合能端的发射峰(对应于表面偏析 As), 这与 Weaver 等的 Cr/GaAs(110) 的结果不同<sup>[2]</sup>, 他们观察到, 当覆盖度大于 2ML ( $\sim 0.17$ nm) 时, 就有偏析 As 的发射峰(结合能比 As3d 体峰高 0.25eV) 出现, 我们认为这是由于(100)和(110)表面面貌不同, 使 Cr 与 GaAs 表面的反应的速率不同, CrAs 相生成时, 由于(100)表面反应速率较强, 导致从衬底扩散出的 As 原子更倾向于在界面处与 Cr 反应, 从而限制了自由的 As 扩散到 Cr 覆盖层表面.

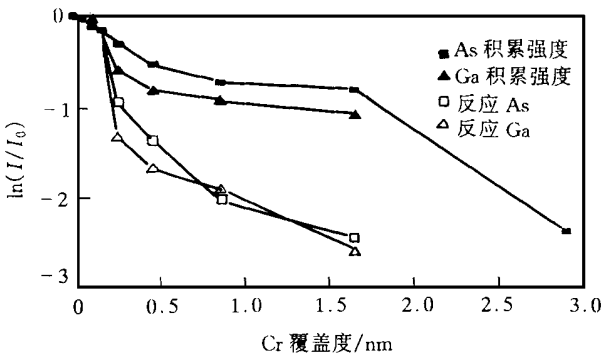


图 3 不同 Cr 覆盖度  $\theta$  时的 As3d 和 Ga3d 积累强度及 GaAs 衬底上未反应的 Ga, As 发射峰强度衰减曲线

从不同 Cr 覆盖度  $\theta$  的 Ga3d, As3d 强度衰减曲线可推知 Cr 覆盖层的形态(如图 3). 覆盖度低于 0.2nm 时, 积累强度衰减较慢, 这与 Cr 覆盖层的 cluster 生长模型一致.  $\theta > 0.2$ nm 时, 界面混合和界面反应使积累强度, 以及来自衬底上未反应 Ga, As 贡献的峰强迅速减弱.  $\theta > 0.36$ nm 时, 积累强度缓慢减弱, 这归因于界面反应和 Cr 覆盖层 cluster 生长的共同影响. 当覆盖度达到 2.9nm 时, Ga3d 信号几乎检测不到, 而 As3d 仍保持原有强度的

10%，这表明从衬底上扩散出来的 Ga 原子停留在界面附近，而少量的 As 却能扩散进 Cr 覆盖层附近的基体中与 Cr 反应 此外由芯能级谱和强度衰减的分析可知，和 Cr/GaAs (110) 一样，Cr/GaAs (100) 界面反应也存在一临界反应厚度((0.2nm)。

### 3.2 200 形成的 Cr/GaAs(100) 界面

通过在 200 的 GaAs 衬底上沉积 Cr 形成的 Cr/GaAs (100) 界面(如图 4)，界面混合

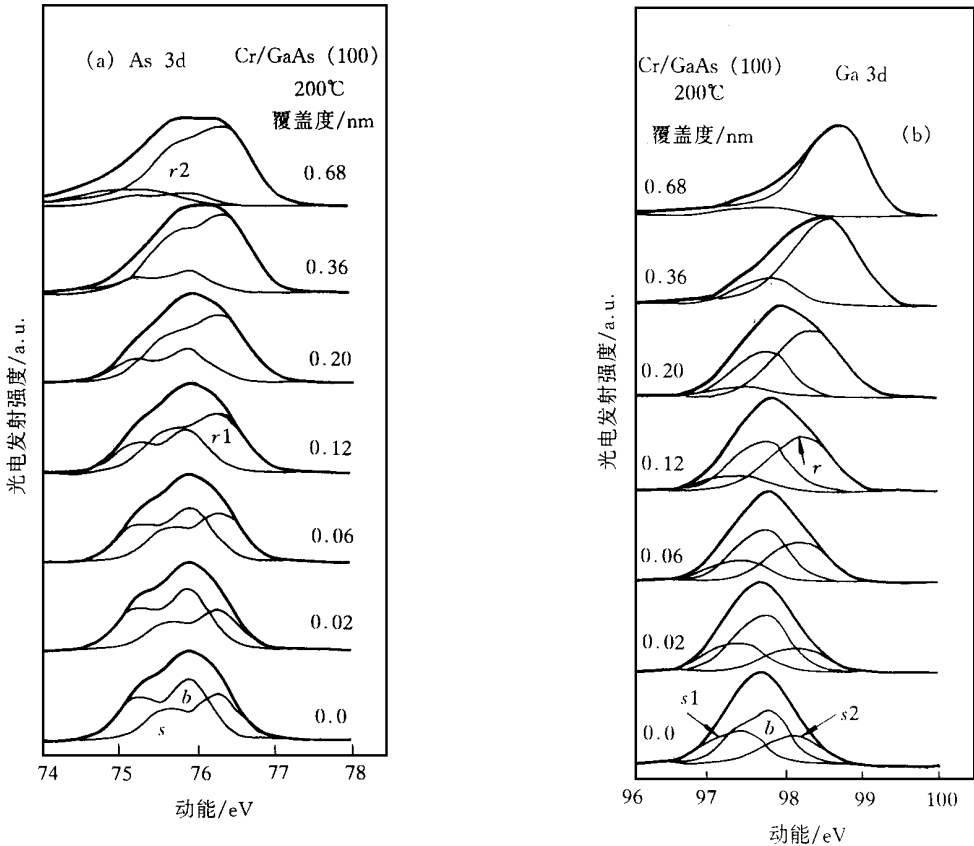


图 4 不同 Cr 覆盖度  $\theta$  时，200 形成的 Cr/GaAs (100) 界面的 As 3d (a) 和 Ga 3d (b) 的芯能级谱  
光子能量  $h\nu$  为 121.4 eV.

和界面反应迅速增强 当覆盖度为 0.1nm 时，界面混合就已开始，此时 LEED 图象消失 覆盖度达到 0.68nm 时，测量到的 Ga3d, As3d 信号主要来自于反应的 Ga, As 的贡献，同时 As3d 的高结合能端(高于 b 峰 0.5eV) 出现一新的发射峰(记为 r2)，根据电负性分析，该峰是元素 As 的发射峰，即表面偏析 As 或 Cr 层表面附近离子性较弱的 As 和室温情况相似，低结合能端的发射峰(r1) 位移很小(如图 5)。可以认为，高温加速衬底 As 的外扩散，一部分 As 与 Cr 反应，陷在界面上；而一定量的 As 则进一步扩散，偏析在 Cr 覆盖层表面 对于 Ga3d，反应发射峰相对于体峰向低结合能端位移 1.0eV，超过自由 Ga 发射峰的位置，表明产物为 CrGa 合金相 覆盖度达 1.8nm 时，Ga3d 发射可忽略不计，表明 CrGa 相居于界面附近很窄的范围内，可以认为，在室温和高温下，界面反应产物都可作为有效的

势垒(化学陷阱), 阻挡 Ga 原子向覆盖层的扩散

## 4 结论

根据上述结果, 可得出以下结论:

对于室温下形成的 Cr/GaAs(100)界面, 在 0.2nm 的覆盖度时存在着从弱的 Cr-GaAs 相互作用到界面反应的转变。界面反应导致键合稳定的 CrAs 化合物以及组分变化的 CrGa 合金相的形成。比较高温和室温下界面形成的结果可以证明, 反应产物居于界面附近, 起着 GaAs(100)表面的扩散势垒的作用。

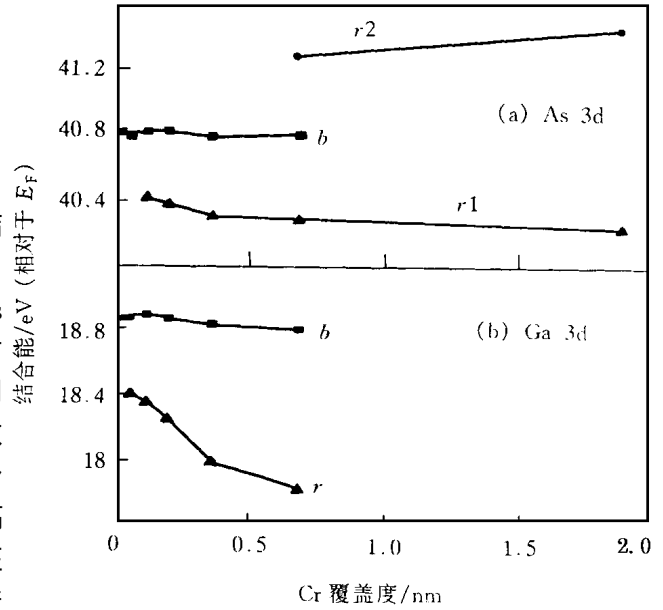


图 5 从图 4 拟合结果得出的不同 Cr 覆盖度  $\theta$  时的 As 3d (a) 和 Ga 3d (b) 的结合能 ( $E_B$ ) 的变化

## 参 考 文 献

- [1] T. Kendelewicz, P. Soukiassian, M. H. Bakshi *et al*, Phys Rev., 1988, **B38**: 7568
- [2] J. H. Weaver, M. Grioni and J. Joyce, Phys Rev., 1985, **B31**: 5348
- [3] C. M. Aldao, I. M. Vitomirov, F. Xu *et al*, Phys Rev., 1988-I, **B37**: 6019
- [4] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke *et al*, Phys Rev., 1988-II, **B38**: 10655
- [5] B. M. Trafas, C. M. Aldao, C. Capasso *et al*, Phys Rev., 1989-I, **B40**: 9811
- [6] 金高龙, 陈维德, 许振嘉, 半导体学报, 1991, **12**: 265
- [7] P. S. Xu, E. D. Lu, S. H. Xu *et al*, Nuclear Ins. & Meth. in Phys. Res., 1995, **B97**: 368
- [8] P. S. Xu, S. H. Xu, E. D. Lu *et al*, Nuclear Ins. & Meth. in Phys. Res., 1995, **B97**: 423
- [9] D. Mao, M. Santos, M. Shayegan *et al*, Phys Rev., 1992-I, **B45**: 1273
- [10] S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys., 1970, **C3**: 285
- [11] G. LeLay, D. Mao, A. Kahn *et al*, Phys Rev., 1991, **B43**: 14301
- [12] A. Zunger, Phys Rev., 1981, **B24**: 4372

## Study on Development of Cr/GaAs(100) Interface with SRPES

Zhang Fapei, Xu Pengshou, Xu Shihong, Lu Erdong, Yu Xiaojiang, Zhang Xinyi

(National Synchrotron Radiation Laboratory University of Science Technology of China, Hefei 230029)

Received 9 March 1997, revised manuscript received 12 September 1997

**Abstract** The interface growth and structure of Cr/GaAs(100) interface prepared at room temperature (RT) and 200 °C are studied by synchrotron radiation photoemission. In RT case, below the coverage of 0.2nm, the interaction of Cr with GaAs substrate is weak, no reaction product forms. Above 0.2nm, the morphology of interface changes corresponding to interface disruption and reaction. As, Ga atoms react with Cr atoms forming stable Cr-As compound and CrGa alloy phase with different proportions which remain near the interface, respectively. Higher temperature enhances drastically the interface disruption and reaction causing appearance of surface segregated As at high Cr coverage. From the analysis of binding energy and intensity of core level, it's demonstrated that reaction products provide an ideal diffusion barrier (chemical traps) for Ga, As atoms from substrate. In addition, some differences about interface growth and reaction are observed between GaAs(100) and (110) surface.

**PACC:** 7960, 6855, 7360D, 7320