

# Cu-GaAs(110) 界面的同步辐射光电子谱研究

潘士宏

(南开大学物理系, 天津)

1986年6月19日收到

本文用同步辐射光电子谱研究了在室温n型GaAs(110)解理面上蒸发淀积的Cu-GaAs(110)界面和肖特基势垒的形成。Ga3d和As3d光电子谱随Cu的厚度的变化表明：在小于0.5单原子层(ML)Cu时只观察到能带的刚性弯曲，并无明显的界面反应；在大于1MLCu时出现明显的界面反应，形成处于界面的金属Ga和处于Cu表面的As；Cu有岛状生长的迹象。由谱分解的结果确定了在3—60Å Cu范围内界面费米能级的位置在导带底以下约0.9eV处。肖特基势垒在0.5MLCu时已大部分(～80%)形成，在3MLCu时就完全形成。讨论了Cu-GaAs(110)界面和肖特基势垒形成的机制。

主题词：肖特基势垒，光电子谱，能带，界面反应，费米能级

## 一、引言

金属-半导体接触的研究的重要性，不仅是因为它在半导体器件和集成电路中的广泛应用，而且还在于金-半界面和肖特基势垒的形成是一个尚未完全解决的基本物理化学问题。近年来大量的工作集中在III-V族化合物上肖特基势垒的形成问题上，但至今仍然是众说纷云。其中主要有金属诱导能隙电子态模型<sup>[1]</sup>，化学键模型<sup>[2]</sup>，缺陷模型<sup>[3]</sup>，金属原子团模型<sup>[4,5]</sup>等。因此用更加精确和更加系统的实验来研究金-半界面，检验各种理论模型是十分必要的。

贵金属在GaAs(110)解理面上肖特基势垒的形成问题特别引人注意，因为费米能级的稳定化过程对Cu、Ag、Au三种金属十分相似<sup>[6]</sup>，但又与III族金属的情形略有不同<sup>[7]</sup>。贵金属-GaAs(110)界面的复杂性是与界面原子混杂或互扩散、界面反应、和金属原子团的形成等相联系的。但对于这三种金属互有程度上的差别。如Au引起较严重的界面混杂<sup>[8,9]</sup>；Ag易于形成原子团而形成突变界面<sup>[10]</sup>；Cu既引起界面混杂又有明显的界面反应<sup>[10,11]</sup>。因此，系统地分析比较各种金属，特别是贵金属和铝，与GaAs(110)形成界面的过程中的共性和差异，将为解开肖特基势垒形成之谜提供重要的实验依据。

本文将详细报道用同步辐射光电子谱研究Cu-GaAs(110)界面的形成过程。其中部分结果已在文献[11]中报道。由于使用高强度的同步辐射，获得了较高的分辨率，有可能对Ga3d和As3d光电子谱进行谱分解。由此得到更多的界面形成过程的信息。在Cu-GaAs(110)界面的形成过程中包含了Al-、Ag-、Au-GaAs(110)界面形成过程中观察到的各种现象：界面反应、界面混杂、和岛状生长等。对实验结果的分析表明，Zun-

ger<sup>[4]</sup> 关于金属原子团的凝聚能为界面反应和缺陷形成提供了激活能的论述，对 GaAs(110) 上金-半界面的形成具有重要意义。用蒸发淀积形成的金-半界面往往不是理想界面，存在界面无序层。费米能级的钉扎过程可以用改进的缺陷模型<sup>[12]</sup>来唯象地解释。

## 二、实验方法

实验是在 Stanford 同步辐射实验室进行的。价带和芯能级光电子谱所用光子能量范围为 80 eV 至 185 eV。入射线与试样表面交角为 14°。用二级圆筒反射式能量分析器分析光电子能量，测量角积分能量分布曲线。对 Ga3d 和 As3d 谱分辨率 0.17 eV，对价带为 0.35 eV。光电子发射强度都经过归一化，对应于相同的光子通量。

实验是在超高真空中进行的，极限真空度为  $5 \times 10^{-11}$  托，工作压力小于  $2 \times 10^{-10}$  托。样品为 Si 掺杂的 n 型 GaAs 单晶， $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。Cu 从钨丝上的一个小珠蒸发到处于室温的，即时解理的 GaAs(110) 面上。在解理前 Cu 蒸发子经过彻底去气、蒸发速率用石英膜厚监视器测量。对 3 Å 以下的 Cu 蒸发速率控制在 0.01 Å/秒。对于 Cu 膜 1 Å 相当于  $8.5 \times 10^{14}$  原子/cm<sup>2</sup>。在 GaAs(110) 上定义一个单原子层 (ML)，等于每个表面元胞有一个吸附原子，等于  $8.9 \times 10^{14}$  原子/cm<sup>2</sup>。因此，1ML  $\approx 1 \text{ \AA}(\text{Cu})$ 。

## 三、实验结果

### 1. Ga 3d 和 As3d 光电子谱

Ga 3d 谱随 Cu 的增加的变化示于图 1。光子能量  $h\nu = 80 \text{ eV}$ ，相应的光电子动能约 54 eV，逸出深度近似为 5 Å，是高度表面敏感的。

在小于 0.5 Å Cu 时 Ga3d 峰无可觉察的形状变化，整个峰的刚性位移是由于能带弯曲引起的。从 1 Å Cu 开始在 Ga3d 峰结合能低侧（光电子动能的高侧）出现了一个肩峰，它随 Cu 的增加而增大。为了确定这个肩峰的性质，需要进行谱分解。假定整个 Ga3d 峰是由 GaAs 基片中的 Ga 和少量由 GaAs 中分解出来的 Ga 的发射之和，可以得到图 2 的结果。图 2(a) 和 2(b) 分别是对有 8 Å Cu 和 15 Å Cu 时 Ga3d 的谱分解的结果。其中峰(1)表示基片中 Ga 的发射（采用了清洁表面的 Ga3d 峰形）。峰(2)相对于峰(1)有一个向低结合能方向 0.8 eV 的化学位移，对应于金属 Ga<sup>[13]</sup>。

对于不同数量的 Cu，峰(1)和峰(2)的相对位置相同，但强度比  $I(2)/I(1)$  随 Cu 的增加而增加，在 15 Å Cu 时达到稳定值。图 3 比较具有 8 Å、15 Å 和 30 Å Cu 时三个 Ga3d 峰的形状（归一化到同一高度）。15 Å 和 30 Å Cu 的两条谱线几乎完全重合，说明界面反应在 15 Å Cu 时接近于饱和，生成的金属 Ga 应处于 Cu 和 GaAs 的界面附近。

图 4 表示 As3d 谱随 Cu 的增加而演化。所用的光子能量  $h\nu = 100 \text{ eV}$ ，光电子动能也近似为 54 eV。小于 0.5 Å Cu 时 As3d 峰同样没有明显的形状变化，只有能带弯曲引起的刚性位移。8 Å Cu 时谱线有明显的加宽，15 Å Cu 时峰形发生了很大的变化。As3d 和 Ga3d 演化的主要差别，是在较厚 Cu 层时（如 60 Å）As3d 峰仍保持较高的强度。这说明由 GaAs 基片分解出来的 As 主要分聚于（或偏析于）Cu 的表面。通过 8 Å、15 Å、30 Å

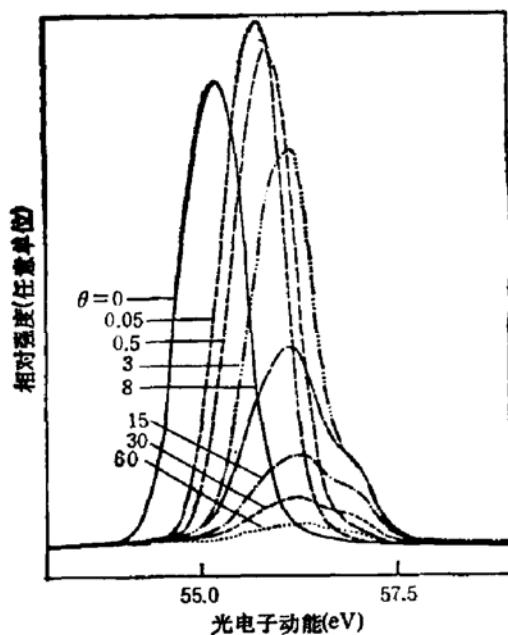


图 1 Cu-GaAs(110) 界面 Ga3d 光电子谱随 Cu 的厚度  $\theta(\text{\AA})$  的变化。 $h\nu = 80\text{eV}$

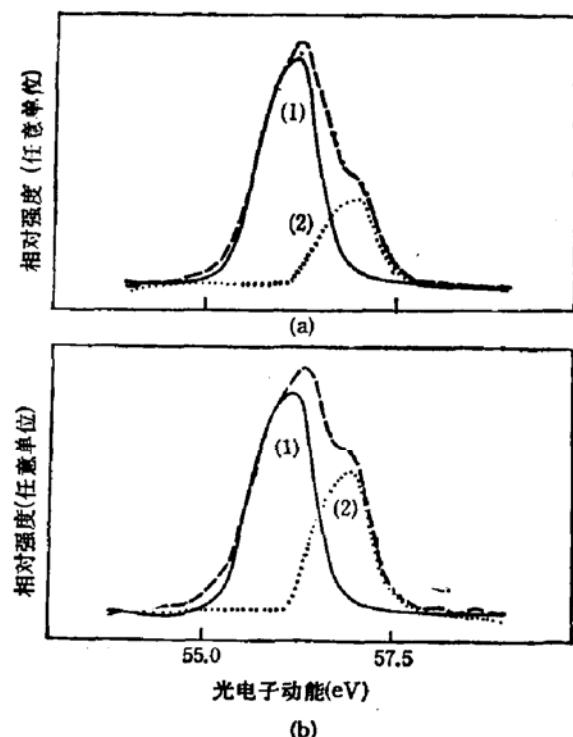


图 2 Ga3d 的谱分解 (a) 8 Å Cu (b) 15 Å Cu

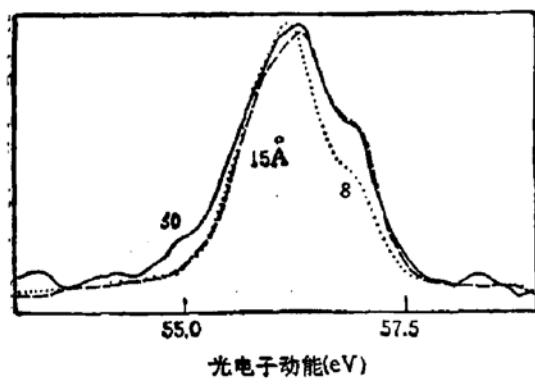


图 3 8 Å、15 Å 和 30 Å Cu 的 Ga3d 峰形比较

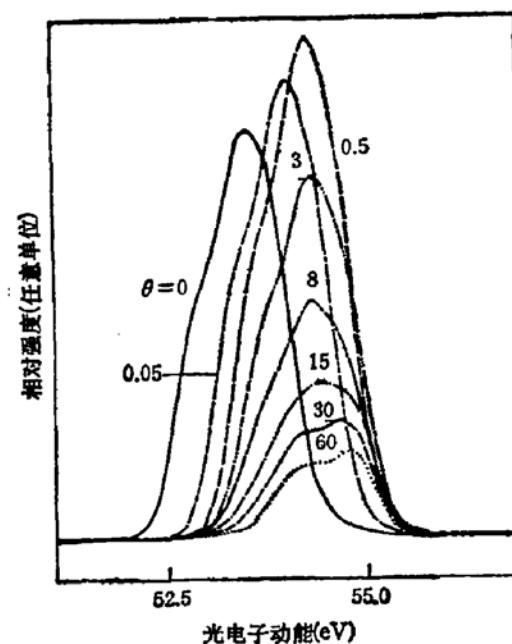


图 4 Cu-GaAs(110) 界面 As3d 光电子谱随 Cu 的厚度  $\theta(\text{\AA})$  的演化。 $h\nu = 100\text{eV}$

Cu 的 As3d 谱与 60 Å Cu 的 As3d 谱之差, 可以说明 As3d 谱的演化。图 5 比较这三个差谱的形状和位置, 三个曲线都归一化到同一高度。三个曲线的形状都与清洁表面的 As3d 峰形十分相似。如假定 8 Å Cu 时都有一层数量上近似相等的 As 分聚于 Cu 的表面, 那么

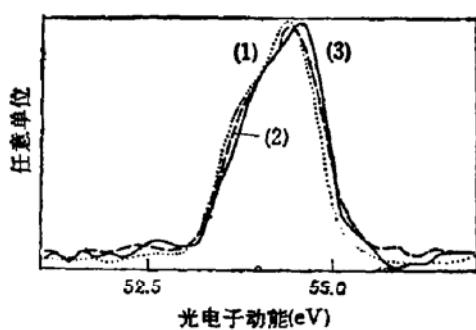


图 5 As<sub>3d</sub> 差谱  
(1) 8 Å Cu 与 60 Å Cu 的差谱, (2) 15 Å 与  
60 Å Cu 的差谱, (3) 30 Å 与 60 Å Cu 的差谱.

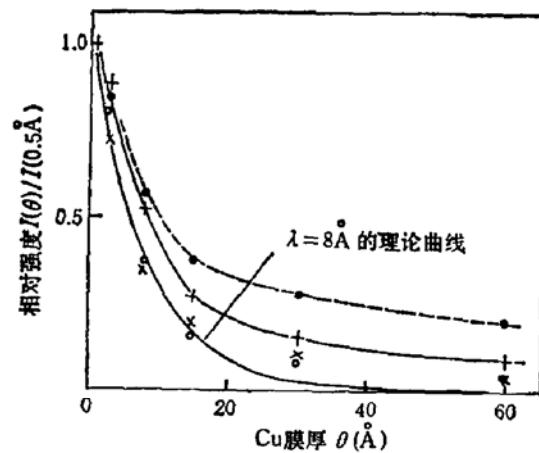


图 6 相对强度  $I(\theta)/I(0.5)$  随 Cu 的增  
加的变化  
+Ga<sub>3d</sub>, ●As<sub>3d</sub>,  
○由基片发射的 Ga<sub>3d</sub>,  
×由基片发射的 As<sub>3d</sub>.

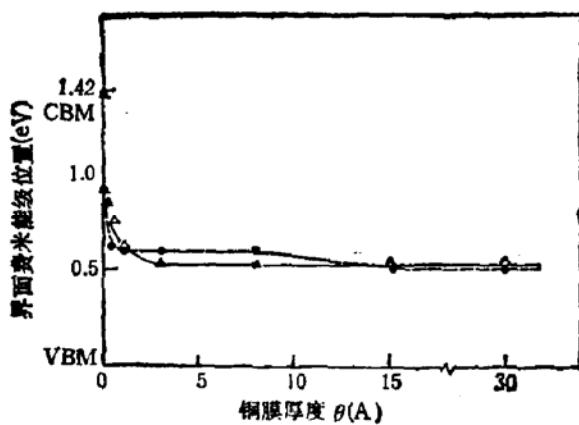


图 7

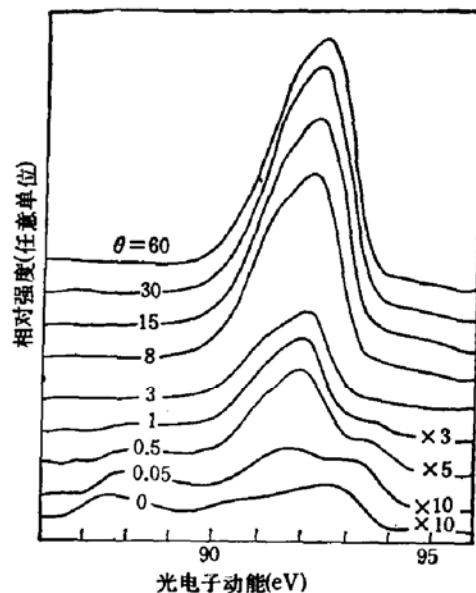


图 8 Cu-GaAs (110) 价带光电子谱.  
 $h\nu = 100\text{ eV}$ , Cu 膜厚  $\theta (\text{\AA})$ .

这些差谱表示从 GaAs 基片的发射。60 Å Cu 时对 As<sub>3d</sub> 峰的主要贡献来自于 Cu 表面的 As, 峰形和峰位都与 GaAs 基片的 As<sub>3d</sub> 峰不同。根据清洁表面和 60 Å Cu 时 As<sub>3d</sub> 峰的强度比 ( $\approx 5$ ), 以及电子逸出深度的数据 ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ), 估计吸附于 Cu 表面的 As 近似于 1 Å。

Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 谱的强度变化比较复杂。在图 1 和图 4 中可以注意到少量的沉积原子引起 Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 谱的反常增长。这种情形在这类实验中常常遇到, 与沉积原子的性质没有关系。目前我们对这种现象尚无确切的解释, 这里不作详细的研究。

图 6 表示 Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 谱的强度随 Cu 的增加而衰减。图中分别画出了 Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 谱的相对积分强度, 以及根据谱分解的结果得出的由 GaAs 基片发射的 Ga<sub>3d</sub> 和 As<sub>3d</sub> 的

相对积分强度(以 0.5 Å Cu 时的强度为 1)。衰减明显偏离指数规律。As3d 比 Ga3d 衰减缓慢表示分解的 Ga 处于 Cu 层之下,而分解的 As 则分聚于 Cu 层之上。由谱分解的结果得到的从基片发射的 Ga3d 和 As3d 的相对强度的变化规律近似相同。以 8 Å 和 15 Å Cu 的数值计算电子逸出深度近似为 8 Å, 大于文献上的数值( $\approx 5 \text{ Å}$ )<sup>[13]</sup>。30 Å 和 60 Å Cu 时相对强度显著地大于用 8 Å 电子逸出深度计算的数值。这个结果表明,即使在 30 Å 和 60 Å Cu 时, Cu 层上仍然有针孔存在,使从基片发射的 Ga3d 峰仍明显可见。由此可以得到一个重要的结论,在 GaAs(110) 面上 Cu 趋向于形成原子团和岛状生长。Cu 原子团的形成可能开始得较早,例如 3 Å Cu 时 Ga3d 和 As3d 的强度偏高就是 Cu 原子团形成的迹象。

根据谱分解的结果,可以用由 GaAs 基片发射的 Ga3d 和 As3d 峰的位置来确定界面费米能级,结果示于图 7 中。由图看出界面费米能级稳定过程的一个显著特点是,80% 以上的能带弯曲或势垒高度是在小于 0.5MLCu 时形成的。在 3 Å Cu 时界面费米能级达到最终的稳定位置——导带底以下 0.9 eV。这个结果和 Cu-GaAs(110) 解理面上的二极管的势垒高度的数据一致<sup>[14]</sup>。

## 2. 价带光电子谱

图 8 为价带光电子谱随 Cu 的增加而演化,所用光子能量  $h\nu = 100 \text{ eV}$ 。其主要特点归结如下: (1) 0.05 Å 和 0.5 Å Cu 时 Cu3d 的结合能为 3.8 及 3.6 eV, 与无定形碳上微量 Cu 的数据一致<sup>[15]</sup>。这时 GaAs 价带谱无明显变化。所以微量 Cu 大约以原子状态或小原子团分布于 GaAs(110) 上。(2) Cu3d 的结合能(重心位置)由 1 Å 时的 3.45 eV, 变到 30 Å 时的 3.0 eV, 和 60 Å 时的 2.9 eV。不能肯定 60 Å Cu 时结合能已达到稳定值。这种情形在 Cu-InP 和 Cu-Si 界面的研究中也曾观察到<sup>[16]</sup>。Cu3d 谱的演化反映了界面反应、界面混杂、和岛状生长同时进行。(3) 根据 Cu3d 谱的积分强度计算得到光电子的逸出深度近似为 6 Å。

## 四、讨 论

综上所述, Cu-GaAs(110) 界面形成过程的特点可以归纳如下: (1) 小于 0.5ML Cu 时 Ga3d 和 As3d 谱没有可以觉察的化学位移分量, GaAs 价带谱无明显变化, 表明 Cu 与 GaAs 之间没有强化学键形成; (2) 大于 1ML Cu 时出现明显的界面反应, 部分 GaAs 分解, 形成处于界面的金属 Ga(或富 Ga 合金), 和处于 Cu 上的 As; (3) 反应随 Cu 的增加而继续, 在大约 15ML Cu 时界面层趋于稳定; (4) Cu 有形成原子团和岛状生长的趋势。

Bolmont 等<sup>[10]</sup>根据 Cu-GaAs(110) 俄歇电子谱的分析, 提出 Cu 原子进入 GaAs 表面元胞 Ga 原子之下形成二维化合物的假定。在我们的实验中没有足够的证据证明这个二维化合物的存在。

按照 Petro 等<sup>[17]</sup>, Au 的沉积同样引起 GaAs 的分解, 分解的 As 也处于 Au 的表面, 但与 Cu-GaAs(110) 界面不同, 分解的 Ga 包含在 Au 中, 只有在 500°C 退火后才形成金属 Ga。此外, Au 比 Cu 引起更严重的界面混杂。80 Å Au 的 As3d 峰比 23 Å Au 的更强, Ga3d 峰也尚有可观强度。

根据 Daniels 等<sup>[18]</sup>和 Skeath 等<sup>[19]</sup>, Al-GaAs(110) 界面形成过程中, 小于 0.1 ML

Al 时 Al 与 GaAs 之间无强化学键, 趋于形成 Al 原子团; 大于 0.1ML 时发生 Al 置换 Ga, 形成金属 Ga 和 AlAs。这个过程与 Cu-GaAs(110) 界面的形成过程相似。所不同的是 Al-As 之间强化学键导致 AlAs 界面层的形成, 阻碍了 Al-Ga 置换反应的继续, 减少了界面混杂。

Zunger<sup>[4]</sup> 从理论上指出金属原子团在 Al-GaAs(110) 界面形成过程中的重要作用。他估计 GaAs(110) 面上孤立的 Al 原子与 Ga 或 As 原子的相互作用很弱(约  $-0.4 \pm 0.3\text{eV}$  或  $-0.3 \pm 0.3\text{eV}$ ), 不足于破坏 Ga-As 键, 认为 Al 原子团的凝聚能是界面反应和缺陷形成所需激活能的来源。我们认为这个论断对于贵金属-GaAs(110) 界面的形成也同样适用。因为贵金属与 Al 不同, Cu 和 Au 并不能置换 GaAs(110) 表面的 Ga 而形成稳定的界面层。但金属原子团的凝聚能促使少量的 GaAs 分解, 分解的 As 处于金属的表面, 分解的 Ga 可以形成金属 Ga(如 Cu 的情形), 也可以形成合金(如 Au 的情形)。由此可见, 在室温下的 GaAs(110) 上即使用极其缓慢的速度蒸发淀积贵金属, 形成的界面也不是理想界面, 而存在一个无序的界面层。这个无序层是以缺少 As 或富集 Ga 为特征的。

Cu-n-GaAs(110) 界面费米能级的稳定位置与缺陷模型中施主能级的位置<sup>[3]</sup>十分接近, 因此不能简单地用缺陷模型来解释。只有考虑了金属上的屏蔽电荷才能用改进的缺陷模型<sup>[12]</sup>来唯象地解释实验结果。

Ludeke 等<sup>[5]</sup>曾提出介电屏蔽模型来解释 Ag-GaAs(110) 肖特基势垒的形成, 认为 Ag 原子团既可以作为施主也可以作为受主来钉扎费米能级, 金属形成后则由金属诱导能隙电子态(MIGS) 决定肖特基势垒。最近 Tersoff<sup>[13]</sup>也重申 MIGS 理论, 把亚单原子层时费米能级的钉扎归因于缺陷态。这两个模型都具有两阶段的性质, 把金属膜形成前后钉扎费米能级的电子态相区别。但实际上还未发现过金属膜形成前后费米能级钉扎位置发生突变的现象。

毫无疑问, 钉扎界面费米能级电子态的性质仍然需要进一步研究。

作者对美国 Stanford 大学 W. E. Spicer 教授和 I. Lindau 教授提供在 Stanford 同步辐射实验室工作的方便表示感谢, 并对 W. G. Petro 和 T. Kendelewicz 给予实验上的协助致谢。

### 参 考 文 献

- [1] S. R. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B13**, 2461(1976).
- [2] J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Solid State Commun.*, **20**, 641(1976).
- [3] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1019(1980).
- [4] A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B24**, 4372(1981).
- [5] R. Ludeke, T.-C. Chiang and T. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 581(1983).
- [6] S. H. Pan, D. Mo, W. G. Petro, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 593(1983).
- [7] P. Skeath, I. Lindau, P. W. Chye, C. Y. Su and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1143(1979).
- [8] W. G. Petro, I. A. Babalola, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 762(1983).
- [9] P. W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B18**, 5545(1978).
- [10] D. Bolmont, V. Mercier, P. Chen, H. Luth and C. A. Sebenne, *Surf. Sci.*, **126**, 509(1983).
- [11] S. H. Pan, T. Kendelewicz, W. G. Petro, M. D. Williams, I. Lindau, W. E. Spicer, Materials Research Society Symposium Proceedings (Elsevier, New York, 1984), Vol. 25, p. 335.
- [12] W. E. Spicer, S. Pan, D. Mo, N. Newman, P. Mahowald, T. Kendelewicz and S. Egash, *J. Vac. Sci.*

- Technol.*, **B2**, 476(1984); S. H. Pan, D. Mo and W. E. Spicer, *Chinese Phys. Lett.*, **3**, 1(1986).
- [13] Z. Bachrach and Biasconi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 525(1978).
- [14] 潘士宏, N. Newman, T. Kendelewicz, W. G. Petro, *半导体学报*, **6**, 307(1985).
- [15] W. F. Egelhoff, Jr. and Gary G. Tibbetts, *Phys. Rev.*, **B19**, 5028(1979).
- [16] T. Kendelewicz, G. Rossi, W. G. Petro, I. A. Babalola, I. Lindau, and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 564(1983).
- [17] R. R. Daniels, A. D. Katnani, Te-Xiu Zhao, G. Margaritondo and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 893 (1982).
- [18] P. Skeath, I. Lindau, C. Y. Su and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B28**, 7051(1983).
- [19] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 465(1984); *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**, 1157(1985).

## Photoemission Spectroscopy Studies of Cu-GaAs (110) Interface Using Synchrotron Radiation

Pan Shihong

*(Department of Physics Nankai University, Tianjin)*

### Abstract

The Cu-GaAs (110) interface and Schottky barrier formation have been studied with synchrotron radiation photoemission spectroscopy for Cu overlayers deposited at room temperature. The evolution of the Ga3d and As3d spectra shows that strong interactions occur between Cu and GaAs substrate during the interface formation. For less than 0.5 monolayer (ML) Cu only rigid band bending was observed, but no interfacial reaction could be appreciated; for Cu more than 1 ML apparent interfacial reaction appeared, by which metallic Ga formed at the interface, and some As segregated on the metal; there were evidences of clustering or island growth of the Cu overlayers observed. Using deconvolution technique it has been found that the interfacial Fermi level lies at about 0.9 eV below the conduction band maximum. The mechanism of the Cu-GaAs (110) interface and Schottky barrier formation is discussed.

**KEYWORDS:** Schottky barrier, Photomission spectroscopy, Energy band, Interface reaction, Fermi level