

GaAs 和 Si 的电子亲合势 和功函数的比较研究

邢 益 荣

W. Ranke

(中国科学院半导体研究所) (西德马普学会弗里茨-哈贝尔研究所)

1984 年 9 月 3 日收到

利用 He 灯光源 (21.2 eV 和 40.8 eV) 和柏林 BESSY 同步辐射光源 (108.6 eV), 分别测量了 GaAs 和 Si 的 (111)、(110)、(11 $\bar{1}$) 和 (001) 表面的包括芯态光电子峰 (GaAs 的 Ga 3d 和 Si 的 2p) 的光电子谱。这些表面是利用离子轰击加高温退火的方法, 分别在以 [110] 晶向为轴的 GaAs 和 Si 单晶圆柱体上制备的。另外, 还利用分子束外延方法在 GaAs 圆柱面上制备其外延表面, 这样得到的 (11 $\bar{1}$) 和 (001) 面是富 As 的。根据光电子谱的低能 (二次电子) 阈值和芯态光电子峰的能量位置, 确定各种表面的功函数 ϕ 和电子亲合势 χ 。结果表明, 由于 GaAs 晶体的极性和表面成分的差异, 它的 χ 值随晶向的变化比 Si 的大。不同晶向 Si 的 χ 值的微弱变化, 可能是由于不同的表面原子再构产生不同的表面偶极子引起的。对于 GaAs 的不同晶面, ϕ 和 χ 的变化基本上是平行的, 表明不同晶向表面能带的弯曲大致相同; 对于 Si, ϕ 的变化比 χ 的变化明显, 表明其表面能带的弯曲与晶向有关。

一、引 言

金属功函数 ϕ 的变化反映表面层原子的电偶极矩。理论和实验都已证明^[1,2], 金属的 ϕ 值与晶向有关, 在密排面上最大, 随着面原子密度的降低而减小。例如, 钨的不同晶面上的 ϕ 值相差可达 20% 左右^[2]。这一现象可以利用表面电荷密度分布的平滑效应来解释^[1]。具体地说, 在表面层的维格纳-赛茨元胞中, 正离子电荷是均匀分布的, 为了使总能量降低, 可动的电子电荷将发生弛豫, 从而产生降低功函数的表面偶极子, 它与晶向有关。

对于半导体晶体来说, 反映表面电偶极矩的是电子亲合势 χ 的改变。GaAs 是具有部分极性的化合物, χ 随晶向的改变主要归因于晶体的极性和表面成分的差别, 表面电荷的平滑效应是不重要的^[3]。对于非极性的共价键半导体 Si, χ 随晶向将如何变化? 表面电荷的平滑效应是否起作用? 本文将回答这些问题, 同时给出 GaAs 和 Si 的几个低指数晶面上费米能级的钉扎位置。

二、测量原理

电子亲合势、功函数和表面费米能级位置等参数是通过光电子能谱的测量来确定的。其原理如图 1 所示。光电子谱的高能 (指电子动能) 阈值 E_H 的变化直接给出表面势垒

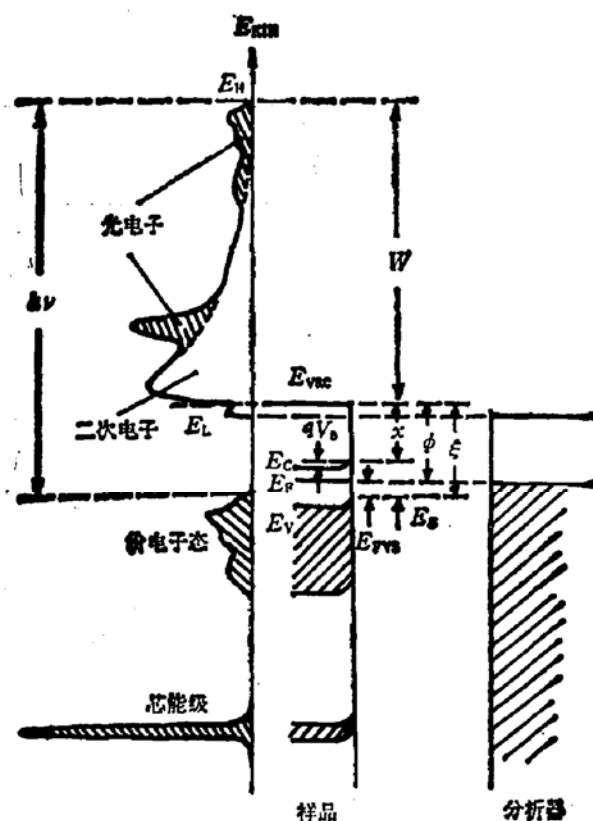


图1 利用光电子谱测量来确定电子亲和势和功函数等参数的原理图

$h\nu$ ——入射光子能量, E_{KIN} ——光电子动能, W ——光电子谱总宽度, E_L ——二次电子阈值, E_H ——高能阈值, E_{vac} ——真空能级, E_c ——导带底能量, E_v ——价带顶能量, E_g ——禁带宽度, E_F ——费米能级, E_{FVS} ——表面费米能级位置, χ ——电子亲和势, ϕ ——功函数, ξ ——电离能, qV_s ——表面势垒。

qV_s 的变化,即

$$\Delta E_H = \Delta(qV_s) \quad (1)$$

光电子谱的低能(二次电子)阈值 E_L 的变化直接反映功函数 ϕ 的改变,即

$$\Delta E_L = \Delta\phi - \Delta\chi + \Delta(qV_s) \quad (2)$$

同时测量 E_L 和 E_H , 便可得到电子亲和势的相对变化 $\Delta\chi$, 即

$$\Delta\chi = \Delta E_L - \Delta E_H = \Delta(E_L - E_H) \quad (3)$$

从图1还可看出, 若入射光子的能量 $h\nu$ 已知, 则 χ (或电离能 ξ) 和 ϕ 的值可以利用光电子谱的总宽度 W 和 qV_s 而计算出来, 即 $\chi = h\nu - W - E_g$ (或 $\xi = h\nu - W$) 和 $\phi = \xi - (E_F - E_v)_b + qV_s$, 其中 $(E_F - E_v)_b$ 表示体内的费米能级 E_F 与价带顶能量 E_v 之差。知道了 ξ 和 ϕ 的值, 便可得到表面费米能级的钉扎位置, 即在表面上 E_F 与 E_v 之差 $E_{FVS} = (E_F - E_v) = \xi - \phi$ 。 qV_s 的值可根据某一已知的 ϕ 值来确定。

在实验中, 要测量价带顶的准确位置是困难的, 原因是价带的光电子发射叠加有来自与晶向有关的本征表面态或缺陷态的光电子。为了克服这个困难, 可以测量某一芯态能级 E_i (E_i 与 E_v 的能量差是已知和不变的) 作为参考能量, 以代替高能阈值 (即 E_v 的位置) 的测量。对于 GaAs, E_i 一般选用 Ga 的 3d 能级^[4]; 对于 Si, 还未见到这样的测

量,我们选用 $2p$ 能级. $Ga\ 3d$ 能级与价带顶的能量差为 $18.81 \pm 0.02\text{eV}$ ^[4], 我们利用 $HeII\ (40.8\text{eV})$ 和 $HeI\ (21.2\text{eV})$ 光源分别测量 $GaAs$ 的 $Ga\ 3d$ 光电子峰和二次电子阈值. Si 的 $2p_{3/2}$ 能级低于价带顶 98.74eV ^[5], 相应的光电子谱是利用柏林 BESSY 的同步辐射作为光源(通过 SX700 型单色仪选择 $h\nu = 108.6\text{eV}$) 进行测量的. 这样测得的 $Ga\ 3d$ 和 $Si\ 2p$ 光电子主要来自表面下几层的原子,其厚度远小于德拜长度. Si 的表面探测深度取得稍大一些,目的是为了减小最表面层原子的贡献,因为实验已经证明^[6,7], 最表面层的 $Si\ 2p$ 能级是有化学位移的.

三、实 验

$GaAs$ 样品是掺 Te 的 n 型单晶 ($n \sim 6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$), Si 样品是掺 B 的 p 型单晶 ($p \sim 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$), 两者都是加工成直径为 23mm 和高度为 10mm 的以 $[\bar{1}10]$ 晶向为轴的圆柱体,以便在同一个样品上获得不同晶向的表面. 关于样品架的结构可参阅文献 [8]. Si 的清洁表面是利用 Ar 离子轰击 (1keV) 加退火 ($1050-1100\text{K}$) 的方法获得的,即 IBA 表面. $GaAs$ 的清洁表面用两种方法制备: 一种是利用 Ar 离子轰击 (2keV) 加退火 ($\sim 800\text{K}$) 的 IBA 表面;另一种是利用单蒸发炉(装 $GaAs$) 的分子束外延方法^[9] 制备在上述 IBA 衬底上的 MBE 表面.

实验装置是包含 LEED 系统、具有双圆筒镜分析器的 AES 和 UPS 系统以及用于溅射处理的离子枪等多功能电子能谱仪. 所有测量是在 $10^{-9}-10^{-10}$ 托的超高真空中进行的. AES 和 LEED 的监测结果表明,经过上述处理后, $GaAs$ 和 Si 都显示出清洁有序的表面. 对于 $GaAs$ 的 IBA 表面, (111) 面为 (2×2) 再构,这与文献 [10] 的结果一致, (110) 面为 (1×1) 结构, $(11\bar{1})$ 和 $(00\bar{1})$ 表面的衍射斑点比较弱,背景亮度比较强,表明其缺陷浓度比较大. 对于 $GaAs$ 的 MBE 表面, (111) 和 (110) 面的原子结构与 IBA 表面的相同,而 $(11\bar{1})$ 和 $(00\bar{1})$ 面分别显出清晰的富 As 的 (2×2) 和 $c(2 \times 8)$ 再构,分别与文献 [11] 和 [12] 的结果相一致. 对于 Si 的 IBA 表面, (111) 和 $(11\bar{1})$ 面(两者是等同的)的 LEED 图象给出典型的 (7×7) 再构, $(00\bar{1})$ 面是双畴的 (2×1) 再构,这些结果与大多数实验结果是一致的. 只是对于 (110) 表面,虽然可清楚地观察到整数束斑点以及许多低强度的分数束斑点,但未能区别其再构是属于 (4×5) 的室温相还是 (2×1) 的高温相^[13]. 也可能存在着 (110) 邻晶面的小平面.

四、结果与讨论

图 2 和图 3 分别给出 $GaAs$ 的 MBE 表面和 Si 的 IBA 表面的光电子谱. 可以看出,所有谱线的低能边都比较陡,因而反映功函数变化的低能阈值是容易确定的. 由于 $Ga\ 3d$ 和 $Si\ 2p$ 光电子峰的非对称性,要测量它们位置的变化,最精确的参考点不是峰的极大值位置,而是峰的高能边的半高点位置. 这样测量的相对误差与确定低能阈值的情况相同,对于 $GaAs$, 估计为 $\pm 0.03\text{eV}$; 对于 Si , 估计为 $\pm 0.015\text{eV}$.

根据上述方法对 $GaAs$ 和 Si 的几个低指数晶面求得的 χ 、 ϕ 和 E_{FVS} 数值综合列在

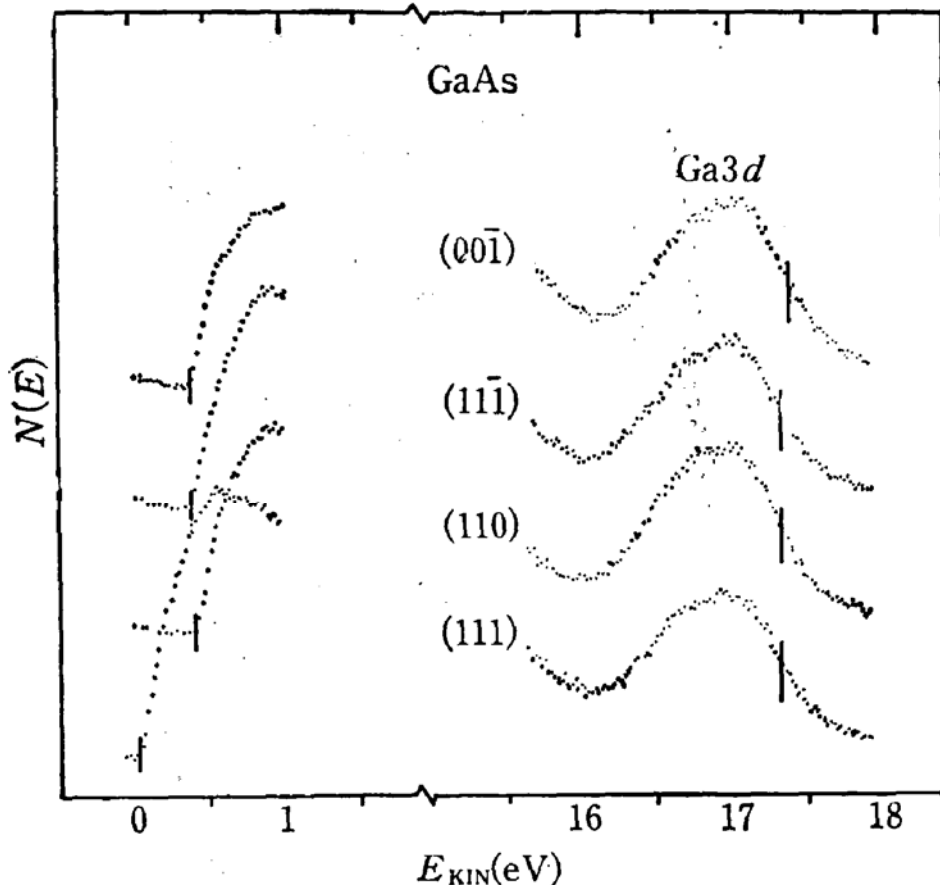


图2 利用 HeI 和 HeII 光源对 GaAs 的 MBE 表面测得的二次电子阈值附近和 Ga 3d 能级的光电子谱

短竖线表示阈值和 Ga 3d 峰高能边半高点的位置。横坐标和纵坐标分别表示光电子的动能 E_{KIN} 和相对强度 $N(E)$ 。
 E_{KIN} 的零点选为(111)面的低能阈值位置。

表1中。 ξ 的数值未列出,可容易地利用 χ 与 E_g 之和来确定, E_g 可以取室温值 $E_g(\text{GaAs}) = 1.42\text{eV}$ 和 $E_g(\text{Si}) = 1.12\text{eV}^{[14]}$ 。文献中关于芯能级相对于价带顶的能量位置的报道并非完全一致,例如 Si 2p, 最大偏差达十分之几 eV。另外,在实验中也难于知道通过 SX700 型单色仪获得的人射光能量的精确值。当确定表1中各种参数的绝对值时,我们参考文献对部分数值进行了如下校正: 对于 Si(001)-(2×1)表面, $\phi = 4.87\text{eV}$ 和 $E_{\text{FVS}} = 0.46\text{eV}^{[15]}$, 因此 $\xi = 5.33\text{eV}$; 对于 GaAs(110)的 IBA 表面, $E_{\text{FVS}} = 0.75\text{eV}^{[16]}$ 。后面的这一校正相当于假设,在采用 IBA 方法制备的 GaAs(110)表面上存在大量的导致费米能级钉扎的表面缺陷态。这个假设可能不完全合理,从而使 E_{FVS} 的绝对值产生少许误差,但是 E_{FVS} 与晶向的相对关系仍是正确的。

与金属的实验结果^[2]不同, GaAs 的电子亲合势和功函数在[111]和[11 $\bar{1}$]方向存在明显的差别。例如,对于 MBE 表面, $\chi_{(111)}$ 比 $\chi_{(11\bar{1})}$ 大 0.42eV,并与密排的(110)晶面上的值相同,即 $\chi_{(111)} = \chi_{(110)} = 4.18\text{eV}$ 。这些结果说明,在 GaAs 表面上,对 χ 的变化特征起决定作用的不是表面电荷的平滑效应,而是晶体的极性^[3]。(11 $\bar{1}$)面和(111)面分别以 As 原子(带负电性)和 Ga 原子(带正电性)结尾,是造成 $\chi_{(111)}$ 大于 $\chi_{(11\bar{1})}$ 的原因。由于 GaAs 表面的成分与制备方法有关,与 IBA 表面不同,MBE 的(11 $\bar{1}$)、(00 $\bar{1}$)和(001)表

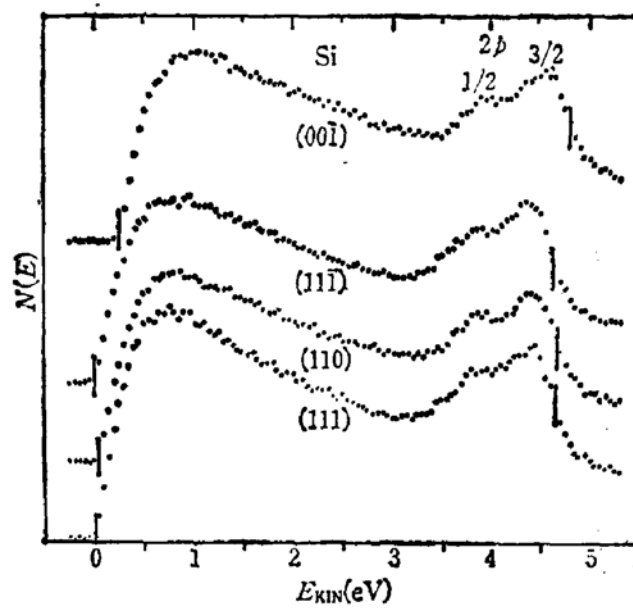


图3 利用单色的同步辐射光源 (108.6eV) 测量 Si 表面的包括二次电子阈值和 Si 2p 峰的光电子谱

短竖线表示阈值和 Si 2p 峰高能边半高点的位置。横坐标和纵坐标分别表示光电子的动能 E_{KIN} 和相对强度 $N(E)$ 。
 E_{KIN} 的零点选为(111)面的低能阈值位置。

表1 根据图2和图3结果测定 GaAs 和 Si 的电子亲合势 χ 、功函数 ϕ 和表面费米能级位置 E_{FVS} 的数值(单位为 eV)

晶向	χ			ϕ			E_{FVS}		
	GaAs		Si	GaAs		Si	GaAs		Si
	IBA	MBE	IBA	IBA	MBE	IBA	IBA	MBE	IBA
111	3.69	3.76	4.14	4.35	4.45	4.59	0.76	0.73	0.67
110	4.18	4.18	4.14	4.85	4.86	4.65	0.75	0.74	0.61
111	3.91	4.18	4.14	4.58	4.91	4.59	0.75	0.69	0.67
001	3.72	4.12	4.21 4.23*	4.45	4.82	4.87	0.69	0.72	0.46

* 对(001)面的测量结果。

面是富 As 的。MBE 表面的 $\chi_{(111)}$ 和 $\chi_{(001)}$ 值明显地大于 IBA 表面对应的值(见表),也是一种明证。对于 GaAs 的不同晶面, ϕ 和 χ 的改变基本上是平行的,说明其表面的能带弯曲大致相同。

对于非极性晶体 Si, $\chi_{(111)}$ 、 $\chi_{(110)}$ 和 $\chi_{(111)}$ 的值都是 4.14eV, $\chi_{(001)}$ 的值稍大,为 4.21 eV。我们还对 (001) 面测得 $\chi_{(001)}$ 等于 4.23eV。这就是说,在 Si[001] 晶向上的 χ 比 [111] 和 [110] 晶向上的 χ 约高 0.08eV。这个差别虽然很小,但多次测量结果是重复的,说明不是测量的误差。同 χ 不一样, ϕ 的值在几个晶面上改变较明显(见表),这应归因于表面势垒的变化。

不同晶面的 χ 值近乎相等这一实验结果指出,表面电荷的平滑效应在 Si 表面上是不重要的。在金属中,价电子电荷在维格纳-赛茨元胞中是均匀分布的,而在共价键晶体中,

价电子电荷主要分布在键的方向上,这可能是使 Si 表面的电荷平滑效应显著减弱的原因。

χ 值在 Si(001) 面上偏高,可能同表面原子再构所产生的表面偶极子有关。近二十年来,人们提出了许多模型来解释 Si(001) 面的 (2×1) 原子再构。总能量的计算表明,非对称的配对模型 (asymmetric dimer model) 是最稳定的^[17]。一般地说,原子的再构将引起价电子的重新杂化,从而改变电荷的分布。在 Si(001)- (2×1) 再构的非对称配对模型中,表面层内相互配对的两个原子分别向体内移动 $0.08\text{\AA}$ 和 $0.53\text{\AA}$, 下面的原子有 0.35 至 $0.45e$ 的电荷转移到上面的原子上^[17],从而在表面上形成一个使电子亲合势增加的电偶极矩。对于 Si(111)- (7×7) 表面,也进行了很多研究。但是,由于原子再构单元比较大,增加了复杂性,计算结果不如 (100) - (2×1) 表面那样成熟。不过都认为,在这种再构中也存在着伴随原子上升和下降的电荷转移,Chadi 等曾假设迁移的电荷量为 $0.3e$ 左右^[18],略小于 (001) - (2×1) 再构的电荷迁移量。不同的再构表面具有不同的表面偶极子,这可能就是导致 χ 值微小变化的原因。另外,表面台阶也将产生附加的偶极子,从而改变电子亲合势或电离能的值^[19,20]。特别是在邻晶面或高指数晶面上,表面台阶的影响将是重要的。

五、结 论

与金属相比, GaAs 和 Si 的电子亲合势的变化是比较小的。对于 GaAs, 不同晶向之间 χ 的相对变化量仍为 10% 左右。考虑到表面成分 (Ga 和 As) 变化所引起的表面偶极子,可以解释 χ 的变化行为,在金属表面上起决定作用的表面电荷平滑效应对 GaAs 至少是不重要的。与 GaAs 不同, Si 的几个低指数晶面具有近似相同的电子亲合势,仅在 (001) 面上 χ 略有增加,这说明表面电荷的平滑效应在 Si 表面上是小得可以忽略的, χ 值的微弱变化,可能同表面原子再构或表面台阶所产生的表面偶极子有关。至于表面能带的弯曲,在 GaAs 的几个晶面上大致相同;而对 Si 来说,则有较明显的变化。

感谢柏林同步辐射源 BESSY 工作人员,特别是 A. Puschmann, J. Haase 和 H. Petersen 在实验中所给予的支持和帮助。感谢中国科学院半导体研究所荣文歧和西德弗里茨-哈贝尔研究所 H. Haak 分别加工 GaAs 和 Si 圆柱状样品。

参 考 文 献

- [1] H. Wagner, "Solid Surface Physics, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85 (Springer, Berlin, 1979)" 中的评述文章。
R. Smoluchowski, *Phys. Rev.*, **60**, 661 (1941).
- [2] T. M. Gardiner, H. M. Kramer and E. Bauer, *Surf. Sci.*, **112**, 181(1981).
- [3] W. Ranke, *Phys. Rev.*, **B27**, 7807(1983).
- [4] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop and S. P. Kowalczyk, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1620 (1980).
- [5] F. J. Himpsel, G. Hollinger and R. A. Pollak, *Phys. Rev.*, **B28**, 7014 (1983).
- [6] F. J. Himpsel, P. Heimann, T. C. Chiang and D.E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1112(1980).
- [7] W. Ranke and Y. R. Xing (邢益荣), BESSY Annual Report 1983.

- [8] W. Ranke, Y. R. Xing (邢益荣) and G. D. Shen (沈光地), *Surf. Sci.*, **120**, 67(1982).
- [9] P. Geng, W. Ranke and K. Jacobi, *J. Phys.*, E9, 924(1976).
- [10] A. U. Mac Rae, *Surf. Sci.*, **4**, 247(1966).
- [11] W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **63**, 33(1977).
- [12] P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **77**, L162 (1978).
- [13] B. Z. Olshanetzky and A. A. Shklyar, *Surf. Sci.*, **67**, 581 (1977).
- [14] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1981.
- [15] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 640(1983).
- [16] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C. Y. Su and Patrick Chye, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 420(1980).
- [17] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1290 (1979).
- [18] D. J. Chadi, R. S. Bauer, R. H. Williams, G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, J. C. Mikkelsen, Jr., F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux, and Y. Pétroff, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 799 (1980).
- [19] H. Ibach, *Surf. Sci.*, **53**, 444(1975).
- [20] S. Krueger and W. Mönch, *Surf. Sci.*, **99**, 157 (1980).

Comparative Studies of Electron Affinities and Work Functions for GaAs and Si

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

W. Ranke

(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft)

Abstract

UPS involving core level photoemission peaks (Ga 3d for GaAs and Si 2p for Si) is measured for the (111), (110), (11 $\bar{1}$), and (00 $\bar{1}$) surfaces of GaAs and Si using the light from a helium lamp (21.2 eV and 40.8 eV) and from the Berlin synchrotron radiation source BESSY (108.6 eV), respectively. These surfaces are prepared by ion bombardment and annealing on cylindrically shaped GaAs and Si crystals with [110] as their axis. The GaAs cylinder is in addition prepared by molecular beam epitaxy yielding As-rich phases on (11 $\bar{1}$) and (00 $\bar{1}$). The work function ϕ and the electron affinity χ are evaluated from the low energy (secondary electron) threshold and the energy position of the core level photoemission peak. It is shown that due to the crystal polarity and differences in surface composition, the electron affinity depends strongly on the orientation for GaAs. For Si, the missing bulk polarity is responsible for the small variations of χ , which may be caused by the different surface reconstructions. On GaAs, the variation of ϕ and χ are essentially parallel indicating no strong band bending variations. On Si, however, the relatively strong variations of ϕ indicate strong variations of the band bending.