

Sm 在 GaAs(100) 表面的吸附和 界面反应的 SRPES 研究*

徐世红 陆尔东 余小江 潘海斌 张发培 徐彭寿

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 利用同步辐射光发射研究了 Sm/GaAs(100)界面形成。高分辨的芯能级谱结果表明,在低覆盖度下($<0.1\text{nm}$),Sm 与衬底的作用较弱,形成较突出的金属/半导体界面。当 Sm 的覆盖度增加时,As 和 Ga 的表面发射峰很快消失,表明 Sm 与 Ga 发生置换反应而与 As 形成化学键。同时,Ga 原子会向 Sm 膜体内扩散且偏析到 Sm 膜表面,而 As-Sm 化合物只停留在界面区域。当 Sm 膜厚度达到 0.5nm 时,Sm 膜开始金属化。结合理论模型,文中还详细地讨论了界面形成和界面结构。

PACC: 7330, 7360D

1 引言

金属/半导体界面在技术应用和基础研究两方面都有重要意义,故这种界面一直受到人们的广泛注意。在这些研究中,光电子能谱对表面测量最敏感,在探测表面化学状态和电子结构等方面,取得了巨大的成功,故它是研究这类界面最主要的实验手段之一。研究表明,在金属吸附后,半导体表面会产生畸变、反应和偏析,界面附近伴随原子扩散和化合物形成^[1]。

在金属/半导体界面中,稀土金属/半导体界面是一种典型的反应型金属/半导体界面。在稀土金属中,Sm 的价态对周围化学环境非常敏感,尤其是,它的变价特性可由光电子能谱很好地辨别开。另外,它是一种反应活性很强的金属,因此,有关它与半导体界面的研究一直受到人们的广泛注意。例如,Sm 在 Si(111)^[2],Ge(111)^[3],InSb(110)^[4],Si(100)^[5] 和 GaAs(110)^[6] 等表面的吸附已较详细地研究过。这些实验结果表明,Sm 与衬底的相互作用很强,Schottky 势垒在界面发生反应之前就已形成,界面伴随着化合物形成和原子之间互扩散。不过,对于 GaAs 和其它 III-V 族化合物半导体,过去的研究着重在(110)非极性表面,对(100)极性面上稀土金属吸附行为和过程的研究较少,而对这方面的研究可以和(110)界面的特性相比较,可进一步地了解稀土金属/III-V 族化合物半导体的特性。本文利用同步辐射光电子能谱(SRPES)研究了室温下 Sm 在 GaAs(100) 表面的生长模式、界面反应和电子结构,并对界面形成作仔细讨论,以便更加全面地了解稀土金属在半导体表面的吸附过程。

* 国家自然科学基金和中国科学技术大学青年科学基金资助项目

徐世红 男,1966 年生,博士,副研究员,从事表面物理和同步辐射应用

陆尔东 男,1962 年生,助研,从事表面物理和同步辐射应用

1995 年 8 月 6 日收到初稿,1995 年 11 月 28 日收到修改稿

2 实验方法

实验是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)光电子能谱实验站上完成的。能量分析器是半球形的多道电子能量分析器，基本真空度优于 2.66×10^{-8} Pa。在本实验中，着重强调衬底芯能级峰形和强度随不同 Sm 覆盖度的变化。为此，我们选光子能量为 87 eV，这时，对于 As3d 和 Ga3d 芯能级光电子的平均自由程均较小(~ 0.6 nm)，即对表面都很敏感。在测量过程中，总的能谱分辨率为 0.45 eV。

n 型 GaAs(100)单晶在能量为 1.0 keV 的 Ar⁺溅射和衬底在 500℃退火 30 min 几次循环后，经 X 光电子能谱(XPS)检测，清洁表面没有发现碳和氧的污染。低能电子衍射(LEED)发现表面有较好的 4×2 衍射再构斑点，但也含有一些其它杂散衍射斑点。金属 Sm 源放在 W 盆中，采用电阻加热方式将 Sm 原位蒸发，蒸发时采用恒定电流，蒸发源到样品的距离约为 15 cm，蒸发速率为 0.2 nm/min。在蒸发前，对 Sm 源仔细地除气，以便能在蒸发时保持在较高的真空度(9.33×10^{-8} Pa)，减少氧和碳污染。这样，在实验完成后，经 XPS 检测，碳的污染没有发现，而氧的污染可以忽略不计。

实验采谱和数据分析都是在计算机上自动进行的。芯能级谱峰分解采用非线性最小二乘法解谱。芯能级谱的线性采用 Voigt 函数(Gauss 函数和 Lorentz 函数的卷积)，其主要参数为自旋轨道分裂峰的位置和相对强度、芯能级的本征峰宽等。

3 实验结果及讨论

采用同步辐射光可以适当地选择光子能量，使得对表面探测很敏感，故因金属淀积等因素引起的芯能级位移可以从芯能级谱中清楚地看到。图 1 是清洁的和不同 Sm 覆盖度下的 As3d 谱图。各谱已用多项式法扣本底且峰的高度已归一化，以便更容易地看到因化学作用等因素引起的谱峰形状的变化。在清洁表面上，As3d 谱可以分解为两个峰，分别是体原子贡献峰(记为 B)和表面原子贡献峰(记为 S)。其中，表面发射峰相对于体发射峰向高功能(或低结合能)方向位移 0.42 eV，这与 GaAs(110)^[7]面和(100)^[8]面的体和面的 As3d 发射峰位置相一致。当 Sm 淀积 0.05 nm 时，As3d 的表面发射峰 s 没有立即消失，而且整个谱峰形状变化较小。当 Sm 的厚度达到 0.1 nm 时，As3d 表面发射峰消失，同时在比它动能略高处出现一个新的发射峰(记为 R)，显然它是来自于界面反应的 As3d 发射峰。也就是说，界面反应发生在 0.1 nm 左右。从图 1 可知，随着 Sm 的覆盖度增加，体 As3d 的发射峰强度逐渐减弱，反应峰 R 的强度逐渐增强，但整个谱峰的强度随 Sm 覆盖的增加而下降很快。反应峰 R 开始向高动能位移，但在 Sm 达到 0.4 nm 时它的位置保持不变，这时它相对于体发射峰向高动能位移 1.0 eV。另外，当 Sm 的厚度达到 1.5 nm 以上时，As3d 的发射强度衰减很多，体 As3d 发射可以忽略不计(这也是图中只给出 Sm 厚度达到 1.5 nm 的原因)，表明 As 在 Sm 内的扩散和向表面偏析程度有限，而这一点与 Sm 在 GaAs(110)的吸附有很大的区别^[6]。在后者，As 向 Sm 体内扩散，同时在高覆盖度时，As 原子还可以偏析到 Sm 膜的表面。与(110)面比较，(100)面的最外层原子是 Ga，而 Sm 原子开始易吸附在失去 Ga 原子的位置上(这个可从下面的讨论得到)，它与 Ga 原子更易发生置换反应，导致 Ga 原子向外扩散。

上述界面反应也可以从不同 Sm 覆盖度的 Ga3d 芯能级谱看到，如图 2 所示。结合文献[7]和[8]的结果，我们同样发现，在清洁 GaAs(100)表面上，Ga3d 峰不再是由单个体发射

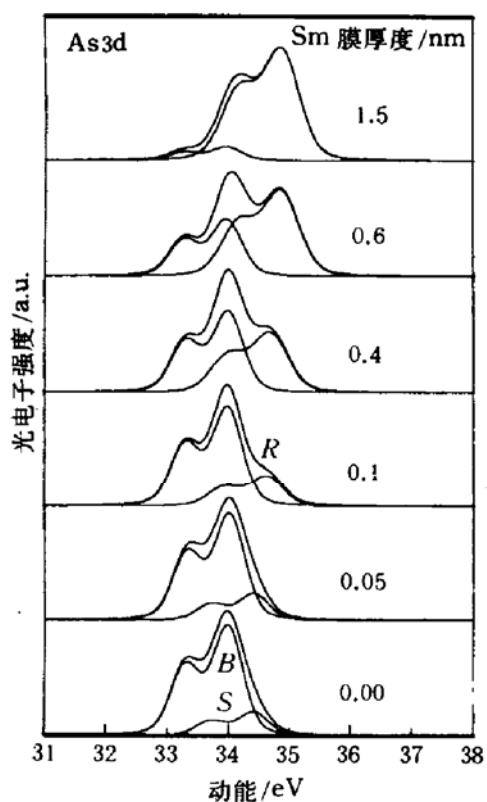


图 1 不同 Sm 覆盖度的 Sm/GaAs(100)界面的 As3d 谱图

图中 S、B 和 R 分别代表表面、体和反应的 As3d 的发射峰.

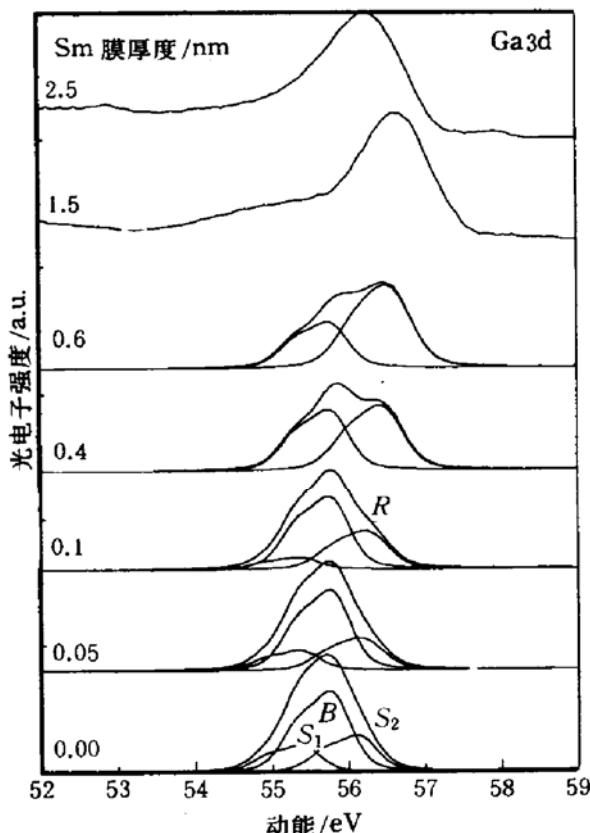


图 2 不同 Sm 覆盖度的 Sm/GaAs(100)界面的 Ga3d 谱图

图中 S1、S2、B 和 R 分别代表表面、体和反应的 Ga3d 的发射峰.

峰和单个面发射峰构成,而是由两个表面发射峰(分别记为 S_1 和 S_2)和一个体发射峰(记为 B)组成,表明在清洁 GaAs(100)表面上存在两种不等价 Ga 原子. 其中, S_1 峰相对于体发射峰向低动能位移 0.40 eV,而 S_2 却向高动能位移 0.35 eV,与文献[7]的结果相类似,但 S_2 的 Gauss 宽度比体发射峰和 S_1 的发射峰的 Gauss 宽度要大一些,意味着 S_2 发射峰的相不太均匀. 事实上,在 Ar 溅射和退火后,在表面易留下少量的富 Ga 的原子,它的发射也会含在 S_2 中,这样 S_2 发射峰的 Gauss 宽度有所增加. 当 Sm 蒸镀 0.05 nm 后, Ga 的 S_1 和 S_2 发射峰与 As3d 的 S 发射峰一样,都没有立即消失,只是强度略有所降低. 当 Sm 蒸镀到 0.1 nm 时,而 S_2 的峰消失,取而代之的是反应发射峰(记为 R). 当 Sm 厚度达到 0.2 nm 时, S_1 峰还能在谱中看到(图中没给出). 从这里也可以看出,这两个表面发射峰对应不同的表面 Ga 原子发射,并且 As3d 的 S 发射峰与 Ga3d 的 S_2 发射峰相关联,因为它们几乎同时因 Sm 淀积而消失. 按照 G. Le Lay 等人的观点^[7],Ga3d 的 S_2 发射峰是来自于表面失去一对 Ga 原子附近的 Ga 原子的发射,而 As3d 的 S 发射也是来自于该处的 As 原子的发射. 由此可见,在吸附初期,Sm 易吸附在该处附近. 从薄膜生长机理来看,在有缺陷附近的吸附成核是最有利的. 因此,我们可以这样认为,当 Sm 淀积时,Sm 的原子会最先吸附在该位置上,从而很快地破坏 Ga 的 S_2 和 As 的 S 发射峰,而同时 Ga 的另一个表面发射峰 S_1 却没有破坏. 由于 Sm 的反应活性较强,它吸附后将与 Ga 原子发生置换反应,导致 As 和 Sm 形成化学键,对应 As3d 和 Ga3d 中的反应峰 R 出现. 当 Sm 进一步地吸附时,Sm 将吸附其它位置,发生化学反应,从而破坏 Ga 的另一个表面发射峰. 当 Sm 继续淀积时,体 Ga3d 的发射峰强度逐渐降低,而

反应峰的强度逐渐增强,而总的峰强度也逐渐降低,不过它的衰减速率没有 As 的衰减速率快。从这一点也可以看出,Ga 与 Sm 之间发生了置换反应。在 Sm 沉积过程中,Ga 的反应峰逐渐向高动能方向位移,并在 1.5 nm 时达到饱和。这时,它相对于体的 Ga3d 发射向高动能位移为 1.1 eV。这时,Sm 的 5p 的发射峰会在 Ga3d 的低动能端附近出现^[6],导致谱峰展宽,且很难进一步作谱峰分解。当 Sm 继续蒸镀时,Ga3d 峰却反过来向低动能位移,这一点与 Sm/Si(100)的界面结果类似^[5]。我们可以这样理解,当 Sm 的覆盖很高时,Ga 原子偏析到 Sm 的表面,而衬底的 Ga3d 发射可以忽略不计,故测量的 Ga3d 谱主要是偏析到 Sm 膜表面和在 Sm 膜体内的 Ga 原子的贡献。对于金属 Ga,它的 3d 峰位置比 GaAs 的峰要高 0.9 eV(动能)^[9],而它的表面发射峰会在它的低动能方向,它的位置会处在 GaAs 和金属 Ga 的发射之间。因此,高覆盖度的 Ga3d 位移主要是偏析到 Sm 的表面 Ga 原子引起的。

上述界面反应也可从价带谱中得到进一步证实(在这没有给出)。在低覆盖度下($\sim 0.05 \text{ nm}$),界面的 VB 谱($0 \sim 4 \text{ eV}$)主要是 Sm4f⁶(Sm²⁺)组态的发射,表明 Sm 与衬底的相互作用较弱^[6]。当 Sm 进一步沉积时,Sm4f⁶ 的发射强度逐渐增强,且略向低结合能方向位移。在 0.1 nm 时,在 Fermi 面下 6.8 eV 附近出现 Sm4f⁵(Sm³⁺)组态的发射峰,说明 Sm 与衬底发生反应。当 Sm 的厚度达到 0.5 nm 以上时,在 Fermi 面附近出现态密度,并且强度逐渐增强。这表明,蒸度的 Sm 膜已开始形成金属膜。

图 3 为不同 Sm 覆盖度的 Ga3d 和 As3d 峰的强度衰减曲线图,可以看出,在低覆盖度

下($< 0.1 \text{ nm}$),Ga3d 和 As3d 的信号衰减较快,对应光电子的平均自由程约为 0.6 nm,表明界面扩散较弱。随后,Ga3d 下降速率变慢,表明界面发生了反应和扩散。到了 2.5 nm 以后,Ga 信号衰减趋向稳定而不再衰减,表明有 Ga 原子偏析到表面。而 As3d 却不同,在 Sm 继续沉积时,As3d 峰信号虽然降低但衰减还是较快,表明它向 Sm 膜内的扩散较弱,即 As-Sm 成键的化合物保持在界面附近。

为了定量地估计反应层厚度和偏析到表面的 Ga 原子的浓度,我们将从理论上拟合 As3d 和 Ga3d 芯能级强度衰减。在 Sm 膜层较厚时,可以由图 4 来近似地描述 Sm/GaAs(100)界面的 As 和 Ga 原子的浓度分布。对于 Ga 原子,它的浓度分布可以写为

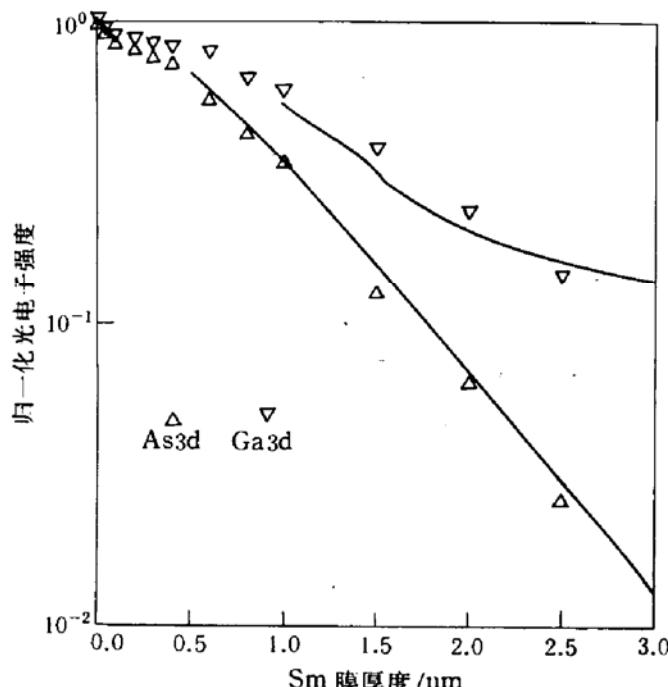


图 3 Sm/GaAs(100)界面的 Ga3d 和 As3d 芯能级的强度衰减图谱图
图中实线分别是按文中公式(2)(Ga3d)和(4)(As3d)计算得到的结果。

$$\rho_{\text{Ga}}(z) = \begin{cases} \rho_{\text{Ga}}^{\text{seg}} e^{-a/c_{\text{Ga}}} + \rho_{\text{Ga}}^0 e^{(z-a)/b_{\text{Ga}}} + \rho_{\text{Ga}}^{\text{sol}} & (z < a) \\ \rho_{\text{Ga}}^0 & (z \geq a) \end{cases} \quad (1)$$

其中 ρ_{Ga}^0 是 GaAs 的 Ga 原子浓度; $\rho_{\text{Ga}}^{\text{seg}}$ 和 $\rho_{\text{Ga}}^{\text{sol}}$ 分别是偏析和溶解到 Sm 层中的 Ga 原子浓度; c_{Ga} 和 b_{Ga} 分别为拟合参数,分别代表表面和体内 Ga 原子向 Sm 层内扩散(衰减 $1/e$)长度。经

过适当计算, Ga3d 信号按下式衰减

$$\begin{aligned} I_{\text{Ga}}(a)/I_{\text{Ga}}(0) = & (\rho_{\text{Ga}}^{\text{seg}}/\rho_{\text{Ga}}^0)[c_{\text{Ga}}/\lambda \sin \theta + c_{\text{Ga}}] [1 - e^{-a(1/c_{\text{As}}+1/\lambda \sin \theta)}] \\ & + \rho_{\text{Ga}}^{\text{sol}}/\rho_{\text{Ga}}^0 (1 - e^{-a/\lambda \sin \theta}) + e^{-a/\lambda \sin \theta} \\ & + [b_{\text{Ga}}/(\lambda \sin \theta - b_{\text{Ga}})] [e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_{\text{Ga}}}] \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $I_{\text{Ga}}(a)$ 和 $I_{\text{Ga}}(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的 Ga3d 信号强度; θ 为极角。在本实验中, θ 取为 80° 。

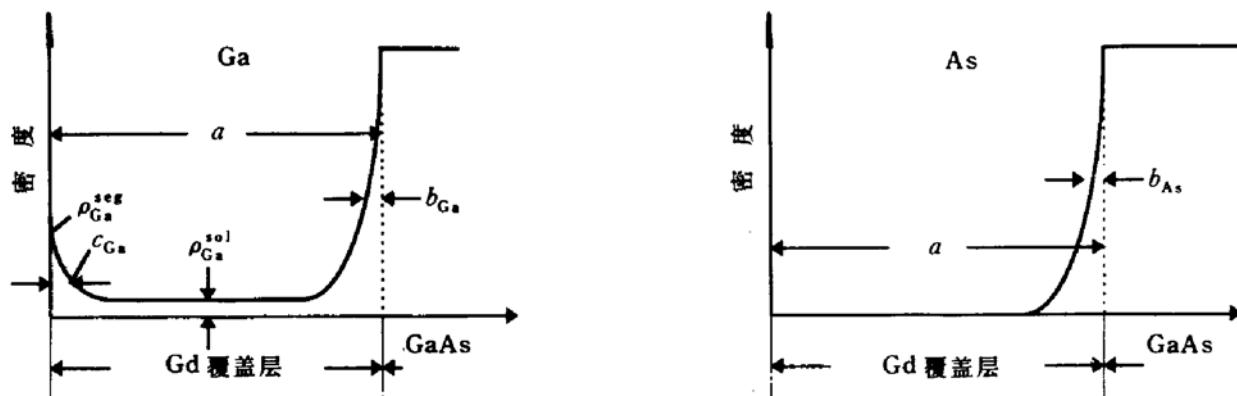


图 4 Sm/GaAs(100)界面的 Ga、As 和 Sm 原子浓度分布及扩散示意图

图中参数意义在文中已说明。

对于 As 原子, 它的浓度分布可类似写为

$$\rho_{\text{As}}(z) = \begin{cases} \rho_{\text{As}}^0 e^{(z-a)/b_{\text{As}}} & (z < a) \\ \rho_{\text{As}}^0 & (z \geq a) \end{cases} \quad (3)$$

其中 ρ 是体 Ga 的原子浓度; b_{As} 分别为拟合参数, 代表体内 As 原子向 Sm 层内扩散(衰减 $1/e$)长度。经过类似计算, As3d 芯能级按下式衰减

$$I_{\text{As}}(a)/I_{\text{As}}(0) = e^{-a/\lambda \sin \theta} + [b_{\text{As}}/(\lambda \sin \theta - b_{\text{As}})] [e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_{\text{As}}}] \quad (4)$$

式中 $I_{\text{As}}(a)$ 和 $I_{\text{As}}(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的 As3d 信号强度; θ 为极角。

利用公式(2)和(4), 我们拟合了 Ga3d 和 As3d 芯能级强度衰减曲线, 如图 3 中的实线所示。由于在低于扩散深度时, 界面复杂, 不会以上述指数模型扩散, 因而拟合困难且不会符合实际, 故低厚度 Sm 膜的界面没有拟合。对于 As3d, 拟合较简单, 因为只要适当选一个参数 b_{As} , 其最佳拟合结果如图 3 中所示, 此时的 $b_{\text{As}}=0.3\text{nm}$ 。小的 b_{As} 表明 As 原子保持在界面附近。对于 Ga3d, 参数选择很复杂, 但强度衰减与 c_{Ga} 的大小选择最有关。最佳的拟合发现, 整个拟合过程中的 c_{Ga} 值几乎是不变的, 它等于 0.45nm 。Ga 在 Sm 膜的溶解浓度也一样, 保持在 $0.3\text{at.}/\text{nm}^3$ 左右, 相当于体 GaAs 的浓度的 1.3% 。而 $\rho_{\text{Ga}}^{\text{seg}}$ 的值随 Sm 膜厚增加而减小, 但速率逐渐变小直至饱和。在 Ga 信号衰减达到饱和时, 偏析到 Sm 膜表面的 Ga 原子浓度为体 GaAs 的浓度的 15% , 相应的扩散深度 b_{Ga} 为 0.3nm 。

上述的参数选择虽然带有任意性, 但都是与实验作最佳的拟合, 故在一定的程度上会正确地反映了界面的结构。这说明, 在 Sm/GaAs(100)界面中, As 原子向 Sm 膜体内的扩散较弱, 除了 Ga 原子扩散和偏析到 Sm 膜外, 可以认为 Sm 较好地外延生长在 GaAs(100)表面。

4 结论

通过以上结果和讨论, 我们可以得到以下一些结论:

(1) 在低覆盖度下($<0.1\text{nm}$), Sm 与衬底的作用较弱, 形成较突变的金属/半导体界面.

(2) 当 Sm 的覆盖度增加时, Sm 与 Ga 发生置换反应而与 As 形成化学键. 同时, Ga 原子会向 Sm 膜体内扩散且偏析到 Sm 膜表面, 而 As 只停留在界面附近, 这一点和 GaAs (110)面有很大的不同.

(3) 通过适当理论计算, 并与实验结果比较发现, As 向 Sm 膜体内扩散深度小, 而少量 Ga 原子溶解在 Sm 膜中, 并且 Ga 会偏析到 Sm 膜表面, 其浓度约为体 GaAs 的浓度 15%.

参 考 文 献

- [1] G. Rossi, Surf. Sci. Rep., 1987, 7: 1.
- [2] A. Franciosi *et al.*, Solid State Commun., 1983, 47: 427.
- [3] A. Franciosi *et al.*, Phys. Rev., 1984, B29: 5611.
- [4] B. M. Trafas *et al.*, Phys. Rev., 1989, B40: 9811.
- [5] Xu Shihong *et al.*, J. Elect. Spectr. & Relat. Phen., (1996 待发表).
- [6] M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver, Phys. Rev., 1985, B32: 962.
- [7] G. Le Lay *et al.*, Phys. Rev., 1991, B43: 14301.
- [8] C. J. Spindt *et al.*, Phys. Rev., 1992, B45: 11108.
- [9] F. Xu *et al.*, Phys. Rev., 1987, B35: 7417.

SRPES Study of Adsorption of Sm on GaAs(100) and Interface Formation

Xu Shihong, Lu Erdong, Yu Xiaojiang, Pan Haibin, Zhang Fapei and Xu Pengshou

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

Received 6 August 1995, revised manuscript received 28 November 1995

Abstract Synchrotron radiation photoemission has been used to study the room temperature formation of the Sm/GaAs(100) interface. High resolution core level spectra results show that at low Sm coverage($<0.1\text{nm}$), the interaction between Sm and the substrate is weak, and the interface is nearly abrupt. With increasing the Sm coverage, the surface components of As3d and Ga3d core levels disappear quickly, which indicates Sm can exchange the Ga in bulk GaAs and bond with As. Ga atoms exchanged by the Sm atoms may diffuse into Sm overlayer and segregate on the Sm overlayer, and the As-Sm compounds may remain near the interface. At Sm coverage of 0.5nm , the Sm becomes the metallic film. According to a theoretical model, the interface formation and the profile are discussed in detail in the text.

PACC: 7330, 7360D