Ge在Ru(0001)表面上生长及其性质研究*

胡 1) 张寒洁1) 吕 斌1) 陶永升1) 李海洋1) 鲍世宁1) 何丕模1, 王学森2)

¹(浙江大学物理系,杭州 310027) ²(新加坡国立大学物理系,新加坡 119260) (2004年4月21日收到 2004年6月25日收到修改稿)

报道 Ge 在 Ru(0001)表面上生长以及相互作用行为的扫描隧道显微镜(STM)和 x 射线光电子能谱(XPS)研究. STM 的实验结果表明 Ge 在 Ru(0001)表面的生长呈典型的 Stranski-Krastanov 生长模式 ,Ge 的覆盖度小于单原子层时 呈层状生长 ,而从第二层开始呈岛状生长. XPS 测量显示衬底 Ru(0001)与 Ge 的相互作用很弱. Ru(0001)表面的 Ru 3d_{5/2}和 Ru 3d_{3/2}芯态结合能分别处于 279.8 和 284.0 eV. 随着 Ge 的生长 到 Ge 层的厚度为 20 个单原子层,衬底 Ru 3d 芯态结合能减小了约 0.2 eV ,而 Ge 3d 芯态结合能从 Ge 低覆盖度时的 28.9 eV 增加到了 29.0 eV ,其相对位移 约为 0.1 eV.

关键词:Ge,Ru表面,生长,相互作用 PACC:6855,6820,7920

1.引 言

金属半导体接触一直是研究热点.研究金属在 半导体表面生长,及其界面形成和相互作用,如 Co 在 Si 表面以及 GaAs 表面生长,及其界面形成过程 等^[12],已有很多工作.但反过来,研究半导体,如 Ge 在金属表面生长,以及界面形成过程,则工作甚 少^[3-6].而半导体在金属表面生长,以及界面形成 的研究,同样涉及基本的物理和化学问题,如二维有 序化、相互作用,以及外延生长机理等.基于这一 点,选择 Ge 在金属密集面 Ru(0001)上的生长,以及 界面形成过程等作为模型系统进行研究,无疑会给 出其生长形态、相互作用等基本行为.

本文报道 Ge 在金属密集面 Ru(0001)上的生长 形态,以及界面形成过程中 x 射线光电子能谱 (XPS)测量结果.实验表明,其生长过程符合 Stranski-Krastanov 生长模式,而 Ge 与 Ru 衬底之间呈 弱相互作用性质.

2. 实 验

实验在浙江大学变温扫描隧道显微镜 VT-SPM

多功能真空系统(德国 Omicron 公司)上进行. 有关 系统的描述详见文献[7,8],系统包括进样室、生长 室、分析室,以及扫描隧道显微镜(STM)室,生长室、 分析室和 STM 的真空度好于 2.66×10⁻⁸Pa. 生长室 配备热蒸发源 WEZ-40 和电子束蒸发源 EFM 等. 分 析室配备光电子能谱(UPS 和 XPS),俄歇电子能谱 (AES)以及低能电子衍射(LEED)等设备. Ru(0001) 样品(直径约为 8mm,厚度为 2mm)通过 Ar离子轰击 和高温退火多次循环处理进行清洁,样品的清洁和 有序化经低能电子衍射观察到清晰的(1×1)图像以 及 XPS 等检测.

Ge 在 Ru(0001)表面上的沉积生长在生长室中 用自制的热蒸发源(Ta boat)进行.Ge 源经预热除 气,Ge 的蒸发温度约为 820℃ 蒸发速率控制在约每 分钟 0.4 个单原子层,并经 STM 和 XPS 标定.STM 与 XPS 的测量均在室温下进行,XPS 测量用光源为 镁靶(hv = 1253.6eV).

3. 结果与讨论

图 1 给出典型的 Ge 生长层为 0.4 和 1.6 个单 原子层时的 STM 图像.图 1(a)给出在不到一个 Ge 单原子层时 Ge 生长层形成单原子层的二维岛(图

^{*}国家自然科学基金(批准号:10274072)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20030335017)资助的课题。

[†] 通讯联系人.E-mail:Phypmhe@dial.zju.edu.cn

1331



图 1 Ge在 Ru(0001)表面生长的 STM 图像 (a)为 0.4 个单原 子层 Ge 隧穿设置条件为 I=0.1 nA, V_s = -0.4 V, (b)为 1.6 个 单原子层 Ge 隧穿设置条件为 I=0.1 nA, V_s = 0.1 V

中 A 区域),其中 B 区域为 Ru(0001)衬底表面,Ge 单层的厚度约为 0.15nm. 由 A 区域的面积估计,Ge 覆盖层为 0.4 个单原子层(有关 Ge 在 Ru(0001)表面 生长的讨论见文献 9]讨论). 而当 Ge 生长层大于 一个单原子层时(图 1(b)),除第一层呈层状生长覆 盖 Ru(0001)表面外,从第二层开始,Ge 呈三维岛状 生长(图 1(b)中 A 区域). 由图 1(b)显示,三维岛由 具有纳米尺度的三维 Ge 团簇组成,Ge 团簇的横向 尺度约为 1.8 nm 纵向高度约为 0.9 nm(约 6 个 Ge 单原子层的厚度). 应该指出,Ge 的覆盖度仅为 1.6 个单原子层,而从第二层开始的岛状生长的厚度约 有 6 个 Ge 单原子层,亦即大部分的表面仅由单原子 层的 Ge 覆盖.事实上,很难用 STM 找到如图 1(b) 显示的三维 Ge 岛区域,而一旦发现该区域,则其三 维岛的面积很大,甚至跨越几个 Ru 衬底的台阶.这 意味着 Ge 在第一层 Ge 表面上很容易扩散,且在缺陷,如台阶处成核.Ge 在第一层 Ge 表面上可以进 行大范围的迁移,一旦遇到三维岛,在岛处生长,使 三维岛扩展.

该实验结果清楚地表明 Ge 在 Ru(0001)表面的 生长呈典型的 Stranski-Krastanov 生长模式^[10],亦即 Ge 在 Ru(0001)表面生长在覆盖度小于单原子层时, 呈层状生长行为,而从第二层开始呈岛状生长.表 面能在异质表面生长过程中起重要作用^[10],当生长 层的表面能小于衬底的表面能时,生长物趋向于覆 盖衬底表面以降低表面能.而当生长物的覆盖度大 于一个单原子层时,从第二层开始已经转变为同质 生长问题,由于生长物仍呈层状生长时,界面能的引 入将导致体系能量升高,因此,从第二层开始转变为 岛状生长模式. Ru 衬底的表面能为 3.4 Jm⁻²,而 Ge 的表面能为 1.1 Jm^{-1[10]}.由此,可以理解 Ge 在 Ru (0001)表面的生长呈 Stranski-Krastanov 生长模式.

图 2 和图 3 分别给出衬底 Ru 和 Ge 的芯态位移 随着 Ge 生长层厚度的变化. 随着 Ge 的不断沉积, 结合能位于 279.8 和 284.0 eV 处的衬底 Ru 3d 谱峰 强度不断减小,而结合能位于 28.9 eV 处的 Ge 3d 谱 峰强度不断增强. 衬底 Ru 3d 谱峰强度的减小归因



图 2 Ru(0001) 表面上不同 Ge 生长层厚度下的 Ru 3d 芯态谱 Ge 层厚度用单原子层标出 于 Ge 层的不断生长对源于衬底光电子的屏蔽效 应 ,而 Ge 3d 谱峰的不断增强则反映了 Ge 的不断沉 积、生长过程. 当 Ge 的厚度约为 20 个单原子层时, 源于衬底的 Ru 3d 谱峰(见图 2)已几乎观察不到,该 厚度约与光电子(动能为 973.8 eV)的逸出深度 相当.



图 3 Ru(0001) 表面上不同 Ge 生长层厚度下的 Ge 3d 芯态谱 Ge 层厚度单位同图 2

生长过程中 Ge 与衬底 Ru 芯态位移的变化反 映 Ge 与衬底 Ru 的相互作用行为. 从图 2 可以看 出 随着 Ge 层厚度的增加 ,衬底 Ru 3d₅₀和 Ru 3d₃₀ 谱峰位置向低结合能端移动,且该两芯态分别从结 合能为 279.8 和 284.0 eV 移动到 279.6 和 283.8 eV, 其相对位移约为 0.2 eV. 而从图 3 可以得出 "Ge 3d 峰的位置随着 Ge 生长层厚度的增加向高结合能端 移动 从 Ge 低覆盖度时的约 28.9 eV 移动到了 29.0 eV,其相对位移约为0.1 eV.首先,这一实验结果, 亦即随着 Ge 层厚度的增加,衬底 Ru 3d 芯态以及 Ge 3d 芯态位移很小 表明 Ge 与衬底 Ru(0001)表面 的相互作用很弱. 其次, 衬底 Ru 3d 和 Ge 3d 芯态位 移是自洽的,亦即考虑衬底金属 Ru 与 Ge 的相互作 用 衬底 Ru 转移电子给 Ge 层 将导致衬底 Ru 芯态 的结合能减小,以及生长层 Ge 芯态的结合能增加. 图 2 与图 3 中实验结果随着 Ge 层厚度的增加 ,Ru 3d 芯态结合能减小了约 0.2 eV ,而 Ge 3d 芯态结合 能增加了约 0.1 eV.

如上所述,Ge在Ru(0001)表面上的生长形态从 第二层开始存在转变,亦即Ge的生长呈Stranski-Krastanov模式,Ge的覆盖度小于单原子层时呈层状 生长,从第二层开始呈岛状生长.利用XPS测量衬 底以及生长层的芯态位移,应该反映这一生长形态 的转变.从Ru3d和Ge3d(特别是Ru3d,见图2)芯 态位移中可以看出,尽管其芯态位移较小,Ru3d_{5/2} 和Ru3d_{3/2}芯态结合能在Ge的覆盖度小于单原子层 的范围内基本处在清洁Ru(0001)表面时的279.8和 284.0 eV,没有移动,而Ru3d结合能的减小主要发 生在生长Ge层的厚度大于一个单原子层的范围. 同时,在Ge覆盖度小于一个单原子层时,Ge覆盖层 可能表现为金属性质,衬底Ru与Ge层之间基本没 有电荷转移,因此,Ru的芯态结合能处在清洁时的 值,基本保持不变.

此外,在半导体与金属界面通常存在能带弯曲. 对于 Ge 在 Ru(0001)表面生长这一体系,如果考虑 在半导体一侧的电子富集空间电荷层,将给出能带 的向上弯曲,亦即 Ge 3d 的芯态结合能随着 Ge 层厚 度增加而减小.但事实上我们观察到的是 Ge 3d 的 芯态结合能随着 Ge 层厚度增加而增加.由此,可以 认为,Ge 在 Ru(0001)表面生长这一体系中衬底 Ru 3d 和 Ge 3d 的芯态位移主要反映的衬底 Ru 与 Ge 生 长层的相互作用.

4.结 论

本文对 Ge 在 Ru(0001)表面生长以及相互作用 行为用 STM 和 XPS 进行了研究.STM 的实验结果表 明 Ge 在 Ru(0001)表面的生长呈典型的 Stranski-Krastanov 生长模式 Ge 的覆盖度小于单原子层时呈 层状生长 ,而从第二层开始呈岛状生长.

XPS 测量给出 Ru(0001)表面的 Ru 3d_{5/2}和 Ru 3d_{3/2}芯态结合能分别处于 279.8和 284.0 eV. 随着 Ge 的生长,到 Ge 层的厚度为 20 个单原子层,衬底 Ru 3d 芯态结合能减小了约 0.2 eV,而 Ge 3d 芯态结 合能从 Ge 低覆盖度时的 28.9 eV 增加到了 30.0 eV, 其相对位移约为 0.1 eV. 随着 Ge 层厚度的增加,衬 底 Ru 3d 芯态以及 Ge 3d 芯态小的位移表明 Ge 与 衬底 Ru(0001)表面的相互作用很弱.同时,XPS 测 量给出的衬底 Ru 3d 和 Ge 3d 芯态,随着生长 Ge 层 厚度变化,也反映了 Ge 在 Ru(0001)表面上生长形 态的转变.

- [1] von Kaenel H 1992 Mater. Sci. Rep. 8 193
- [2] Wu Y Z, Ding H F, Jing C, Wu D, Liu G L, Dong G S and Jin X F 1998 Acta Phys. Sin. 47 461 (in Chinese)[吴义政、丁海峰、敬超、吴镝、刘国磊、董国胜、金晓峰 1998 物理学报 47 461]
- [3] Oughaddou H et al 2000 Phys. Rev. B 62 16653
- [4] Martin-Gago J A et al 1997 Phys. Rev. B 55 12896
- $\left[\ 5 \ \right]$ Dudde R , Bernhoff H and Reil B 1990 Phys . Rev . B $51 \ 12029$
- [6] Polop C , Sacedon J L and Martin-Gago J A 1998 Surf. Sci. 402

245

- [7] Lu B, Zhang H J, Li H Y, Bao S N, He P and Hao T L 2003 Phys. Rev. B 68 125410
- [8] Zhang H J , Lu B , Li H Y , Bao S N and He P 2004 Surf. Sci. 556 63
- [9] Zhang H J , Lu B , Wang X S , Hu F , Li H Y , Bao S N and He P 2004 Phys. Rev. B 70 235415
- [10] Himpsel F J, Ortega J E, Mankey G J and Willis R F 1998 Adv. Phys. 47 511

Growth and characteristics of Ge on Ru(0001)*

Hu Fang¹) Zhang Han-Jie¹) Lü Bin¹) Tao Yong-Sheng¹) Li Hai-Yang¹) Bao Shi-Ning¹) He Pi-Mo¹[†] X.S. Wang²) ¹(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

² (Department of Physics , National University of Singapore , 10 Kent Ridge Crescent , Singapore 119260)

(Received 21 April 2004; revised manuscript received 25 June 2004)

Abstract

Scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) studies of germanium growth on Ru (0001) were carried out. STM measurements showed a typical Stranski-Krastanov growth mode of Ge on Ru (0001), i.e. first atomic wetting layer is formed in the submololayer range, and the formation of islands on top of a flat first layer occurs for subsequent layers. XPS measurements showed a weak interaction between Ge and the substrate of Ru (0001). The Ru $3d_{5/2}$ and Ru $3d_{3/2}$ corelevels of Ru (0001) are located at 279.8 and 284.0 eV in binding energy respectively. Upon Ge growth, up to a thickniss of about 20 atomic layers, the Ru 3d corelevels shift downward in binding energy by an amount of about 0.2 eV while the Ge 3d corelevel shift upward in binding energy from the Ge low coverage limit of 28.9 eV to 29.0 eV with a relative change of 0.1 eV.

Keywords : germanium , ruthenium surface , growth , interaction PACC : 6855 , 6820 , 7920

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274072), and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20030335017).

[†]Corresponding author. E-mail Phypmhe@dial.zju.edu.cn