

In-Si(111) 界面上的电荷转移及 铟原子的表面电致迁移现象

周 均 铭

(中国科学院物理研究所)

1982 年 4 月 22 日收到

提 要

用反射式高能电子衍射仪首次观察到在 Si(111) 面上的一部分铟吸附原子在直流电场下,沿电场方向发生迁移的现象——表面电致迁移。根据所观察到的表面电致迁移过程,可以把吸附在 Si(111) 面上的铟原子的结合状态分成两类:紧靠着硅表面的一个单原子层铟与硅表面结合牢固,几乎不受电场影响,称为紧固层;在紧固层以上的铟层易受电场影响而发生表面电致迁移,称为迁移层。从铟原子的表面电致迁移率与温度的关系,求得表面质量迁移的激活能为 0.43eV。

用表面电导测量研究了 In-Si(111) 界面形成过程中的电荷转移现象。结果表明,吸附在硅表面的铟原子形成表面深施主能级。导致表面电致迁移的力是离化了的铟原子在电场中所受到的库仑力。

一、引 言

多年来,金属与半导体的界面一直是令人感兴趣的研究课题。这不仅仅是因为发展金-半势垒器件的需要,而且这方面的研究能加深对半导体表面态的认识。

金-半接触所形成的肖特基势垒已在固体器件中用得很广泛。但是对于金-半界面的物理和化学性质的了解仍很有限。许多实验结果表明,在共价半导体中,势垒高度 ΔV 与金属的功函数无关;而在离子半导体中,恰恰相反^[1,2]。许多理论工作者曾试图建立一个统一的模型来解释这个现象。

早在 1947 年,Bardeen 就提出了界面处的费密能级被表面态所钉扎的概念^[3]。后来利用这一模型比较成功地解释了锗、硅半导体与金属形成的势垒高度与金属种类关系不大的现象。在较长时期里,一直认为费密能级的钉扎是与半导体清洁表面的本征表面态相联系的^[4]。近来,超高真空技术以及各种对表面非常灵敏的分析手段,如 LEED, UPS, EELS, AES 等已用于金-半界面形成过程的研究^[5],从而使得人们对界面的形成过程有了更加确切的了解。一些研究者认为在半导体表面上的金属原子的化学吸附键与半导体界面的键合非常强,从而产生了界面态,也称金属诱导的表面态。Brillson 提出:与半导体表面紧挨着的几个单原子层的金属和半导体之间会发生电荷的重新分布,正是这种电荷

的转移决定了势垒高度及功函数的变化。如果金属与半导体是反应性的,则生成新的界面化合物;若吸附的金属与半导体是非反应性时,会产生分立的界面态^[6]。

与各种大型的表面分析仪器相比,表面电导的测量较简单。由于通过金属覆层可以改变表面态的占有率,也即改变了表面势,因此通过测量表面电导可以得到表面势以及表面态分布的信息。

本文报道通过表面电导的测量并结合反射式高能电子衍射的观察,研究了镨与 Si(111) 表面之间的界面形成过程与镨在硅表面上各种超结构的关系。并详细描述第一次观察到的表面质量迁移现象——表面电致迁移以及质量迁移率的测量结果。

二、实 验

实验是在装有反射式高能电子衍射仪(RHEED)的分子束外延装置里进行的。图1为装置的示意图。无油的真空系统经过烘烤后,真空度达 10^{-7} Pa。衍射仪的入射电子束直径为 $100\mu\text{m}$,加速电压为 20kV,束流约为 $0.1\mu\text{A}$ 。用一个由电阻丝绕成的辐射炉加热样品。此外,样品的长方向有两个用钼片做成的夹子,构成四探针测量装置的一对电流电极。利用这对电极还可以加热样品及热处理样品。四探针测量装置的两个电压探针由钼片制成,与样品背面相接触。衬底的温度由贴在样品背面的热电偶测量;在硅材料的本征温度范围内,衬底的温度还可以由硅片的电阻率来计算。镨分子束的强度用石英晶体振荡膜厚测量仪进行测量。监控位置与衬底处的强度比,事先用一个置于样品处的测厚仪加以校准。在硅表面的镨覆盖度是用分子束强度和入射时间的乘积来计算的。由于镨在硅表面上的某些超结构的出现与覆盖度有一一对应的关系,所以 RHEED 常常作为测量覆盖度的一个辅助手段。

样品是 n 型的硅,电阻率为 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$,尺寸为 $30(\text{长})\times 10(\text{宽})\times 0.42(\text{厚})\text{mm}^3$ 。样品经过化学抛光和清洗后,装入超高真空室。系统经过烘烤以后,采用加热方法来获得清洁硅表面。当衬底温度降到 1100K 以下时, Si(111) 面上呈现出 7×7 超结构[参见图 4(a)(见图版 I)]。这个结构是用热处理获得的清洁 Si(111) 表面的特征结构。本文所涉及的各种镨的超结构都是在 Si(111) 7×7 表面上淀积镨原子而形成的。

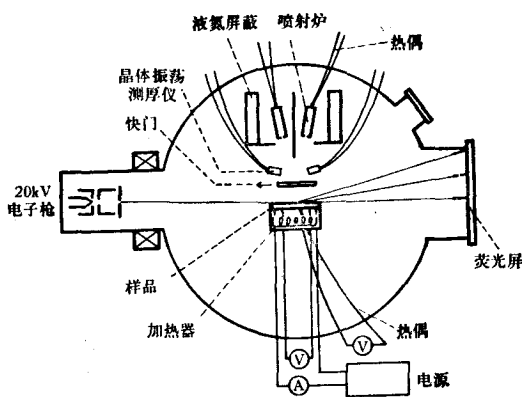


图 1

三、实验结果和讨论

1. In 与 Si(111) 表面形成界面时的电荷转移

当金属镨原子淀积在 Si(111) 7×7 表面上时,镨原子以硅晶格常数的若干倍为周期

在硅表面排列,根据不同的温度和覆盖度构成各种表面超结构(膜结构)。已经报道了铟超结构与衬底温度和覆盖度的关系——二维相图^[7](图2)。向 Si(111)7×7 表面淀积铟原子时,在引起表面结构变化的同时,还会产生表面电导。表面电导与覆盖度的关系示于图3。覆盖度的单位是单原子层,有时简略为 ML。它表示衬底的每个表面原子上有一

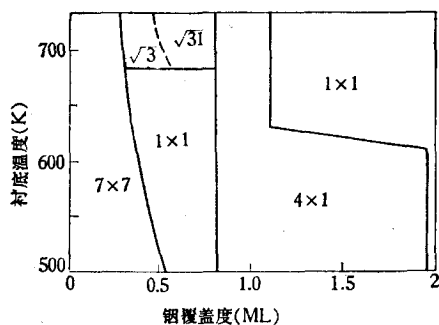


图2 在 Si(111)7×7 表面上的铟吸附原子的二维表面结构相图

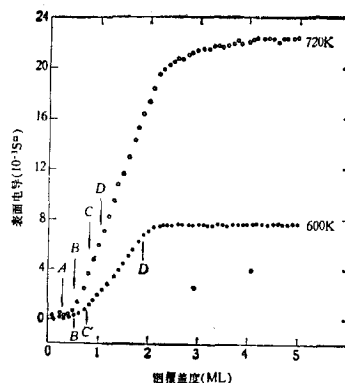


图3 在 720K 及 600K 的硅衬底上淀积铟时,引起的表面电导与铟覆盖度的关系

个吸附原子时的单位面积原子数。在 Si(111) 面上, $1\text{ML} = 7.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 。曲线上的箭头 A, B, C, D 和 C' 分别表示铟的各种超结构出现及消失临界点的覆盖度:

- A: 7×7 结构消失,呈现 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 结构;
- B: Si(111) 4×1 -In 结构开始出现;
- C: Si(111) $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In 消失,呈现 Si(111) 4×1 -In 结构;
- D: Si(111) 4×1 -In 消失,只留下 Si(111) 1×1 -In 结构;
- C' 由 Si(111) 1×1 -In 结构转变为 Si(111) 4×1 -In 结构。

图3中的两条曲线分别表示衬底温度为 720K 及 600K 时的实验数据。实际上,上述的这些临界点是二维相图(图2)中的两条等温线(600K 和 720K)与相线的交点。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 消失,而呈现 $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ 的临界点在 A 点与 B 点之间,它随温度变化较大,比较难测准,所以在相图中用虚线表示。如图2所示,衬底温度低于 680K 时, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 与 $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ 结构不再出现, 7×7 结构消失后,成了 Si(111) 1×1 -In 结构, C' 表示从 1×1 结构转变为 4×1 结构的临界点。图4(见图版 I)为 Si(111) 7×7 , Si(111) 4×1 -In, Si(111) 1×1 -In 的 RHEED 照片。

在衬底温度恒定的条件下,由于铟原子淀积在硅表面而使硅衬底的电导发生变化的可能解释有两个:一个是由于铟薄膜有电导,这电导与硅衬底并联而使衬底电导发生变化;另一个可能是吸附在硅表面上的铟原子与硅衬底之间发生了电荷转移,注入到硅表面空间电荷区的电荷增加了表面层的电导。简单的估算否定了第一种可能性。因为即使假设铟膜具有大块材料的电导率(实际上应该远低于该值),那末一个单原子层的铟应该有 $2.9 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}^2$ 的面电导率,而实验得到在覆盖度 1ML 与 2ML 之间的一个单原子层铟的面电导率为 $1.25 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}^2$ (720K 的数据)。此外,如图3所示,表面电导随温度升

高有很大的增加,这种正的电导率温度系数,更是金属膜所不可能有的。

可以认为,如此大的表面电导以及表面电导对温度的依赖关系,是由于铟原子作为表面施主吸附在硅表面所致。从图 3 中的两条曲线可以清楚看出:在铟覆盖度低于 0.5ML 时,表面电导在检测灵敏度以下;当覆盖度超过 4×1 结构开始出现的 B 点后,表面电导显著增加;从临界点 C 到 2ML 之间的区域里,表面电导随覆盖度增加而线性增加;当覆盖度大于 2ML 时,表面电导很快趋于饱和。表面电导与覆盖度之间呈这样的关系,可以从铟类施主表面态中的电子与表面受主态及硅空间电荷区之间的电荷转移来解释。在 0 到 0.5ML 的覆盖度区间,表面施主能级上的电子都转移到表面受主态能级中去了。这些表面受主态可能是硅的清洁表面态,也可能是铟吸附层所诱导的受主态。这种转移与半导体中的 n 型与 p 型杂质间的补偿过程相仿。在本实验温度区间里 (720—530K), 表面电导都在覆盖度达 0.5ML 以后才显著,由此可以估计类受主表面态的密度约为 $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 。随着铟吸附原子的增加,表面施主能级所提供的电子,除一部分继续填充局域态能级外,其中有一部分则转移到硅表面空间电荷层的导带里,这就产生了表面电导。在所观察的表面已全部形成完整的 $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 结构时(覆盖度为 0.8ML), 受主型的局域态已完全填满,转移的电子全部进入硅表面空间电荷区,于是在空间电荷区中的电子数随表面铟原子数的增加而线性增加。直线的斜率可以看作吸附在表面的一个铟原子把一个电子转移给空间电荷区的几率。当覆盖度达 2ML 后,费密能级被高密度的表面施主态所钉扎,能带的进一步弯曲就不可能,由于空间电荷区中的过剩载流数是表面势的函数,于是电导就不再变化。

在 0.8—2.0ML 的覆盖度区间里,表面电导与覆盖度关系的斜率-表面电导变化率仅是温度的函数。表面电导变化率的对数与温度倒数的关系示于图 5。在 530K 至 690K 的温度区域里,呈现了良好的直线关系。在 690K 以上显示饱和的趋势。

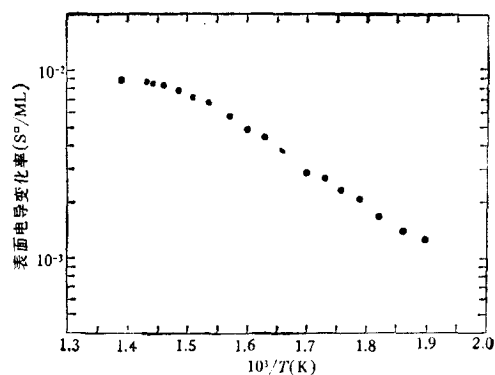


图 5 单位覆盖度的铟所产生的表面电导 (表面电导变化率)与衬底温度倒数的关系

2. $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 表面上铟吸附原子的电致迁移现象

在 490K 以上的 $\text{Si}(111)7 \times 7$ 表面上,淀积 0.8ML 的铟原子后,就会呈现 $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 的超结构。在该表面上再淀积一定量的铟原子后, 4×1 结构消失,而变成 $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-In}$ [见图 4(a)—(c) 见图版 I]。使 $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 结构消失的覆盖度与衬底温度有关,在 630K 以上时为 1.2ML,而低于 610K 时为 1.9ML 左右^[8]。

在用辐射加热的场合里,也即衬底上没有电场存在时, $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-In}$ 结构是稳定的,被“埋没”的 $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 不再出现。但若在硅衬底上加一个很小的直流电场(例如 1V/cm),那末首先会在阳极处出现 $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ 结构,随后该结构的区域会沿着电场的方向扩展,直至样品表面全部变成了 4×1 结构。在因电致迁移而露现的 4×1

表面上,若再次淀积铟原子,那末只要有直流电场存在,铟原子又会沿电场方向迁移而使表面再次呈现 4×1 结构. 实验时,一次淀积过十个单原子层,在电致迁移发生后,表面仍呈现清晰的 4×1 结构.

如果在一次实验过程中途,把电场反向,那末正在沿电场方向扩展的 4×1 结构区域,又会缩小直至消失,接着在反向后的电场正极处,出现 4×1 结构区. 这说明铟原子在 4×1 表面上的迁移是可逆的.

采用图 6 那样的实验方法,可以用 RHEED 来估测铟原子的迁移率^[8]. 如图 6(a) 中所示,在 Si(111) 4×1 -In 超结构表面的左半部淀积一定量的铟原子,使该区成为 Si(111) 1×1 -In 结构. 通过偏转高能电子衍射仪的入射电子束,很易检测 4×1 与 1×1 两种结构的边界 A 的位置. 当加上一个自左向右的电场时,边界 A 就会沿着电场方向移动(见图 6(b)). 若在距 A 点一定距离如 5mm 的 B 点观察衍射图样,则一旦边界移到 B 点时,该点的 4×1 衍射图样就消失,测量从开始加电场到 B 点的 4×1 结构消失所需的时间,就可以得到铟原子的迁移速度. 实验结果表明,铟原子的迁移速度与温度有关,在 650K 时,迁移率为 $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

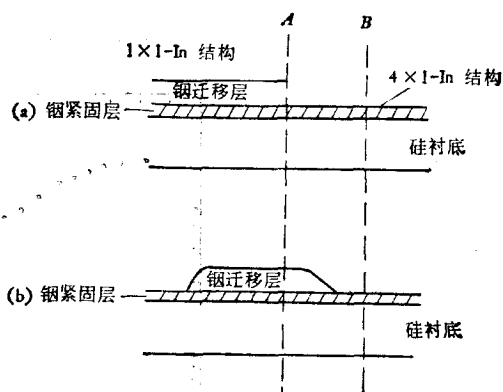


图 6 用反射式高能电子衍射仪观察表面电致迁移示意图
(a) 在加直流电场之前, Si 表面的铟覆盖状况;
(b) 在施加直流电场若干时间后,铟原子的迁移情况

在电场作用下,固体内的原子发生位移的现象称为电致迁移 (electromigration), 在绝大多数的材料中 (包括大块样品及薄膜), 质量迁移主要是由于载流子与晶格原子的碰撞所致, 有时把这种起因称为电子风^[9]. 1965 年及 1968 年, Lodding^[10] 和 Kennedy^[11] 分别对铟大块材料及铟薄膜中的电致迁移现象进行了研究. Lodding 用的是表面刻痕法, Kennedy 用了同位素示踪法. 结果表明, 在大块材料及薄膜中, 原子的电致迁移方向是沿电场的反方向, 这说明是电子风导致了迁移过程. 我们所观察到的表面电致迁移方向是与他们结果相反的. 因此, 使铟原子在 Si(111) 4×1 -In 表面上迁移的力不是出于电子风, 而是电离了的铟原子在电场中所受到的库仑力. 这与在第三段第 1 节中所描述的实验结果是一致的.

若我们现在只限于讨论硅表面上两个单原子层铟的行为. 根据第三段第 1 节中的结

果,两层中的铟原子都带正电,在电场作用下都受到库仑力的作用,但紧靠硅表面的第一层铟即使在高场下也没有观察到迁移现象,由所加的场强及观察的时间来推算,二层中原子迁移率的差至少在 10^5 倍以上.把与衬底牢固键合的第一层铟原子称为紧固层;把吸附在紧固层上,容易发生电致迁移的原子层称为迁移层.铟原子的电致迁移特性可能与铟原子在 Si(111) 面上的反常吸附特性^[7]有关.铟原子在 Si(111) 面上的第一个单原子层的粘着系数为 1.但是在形成了 Si(111) 4×1 -In 的表面上,铟原子的粘着系数与温度有一反常的关系:室温附近,粘着系数几乎为零,随着衬底温度的升高粘着系数增加,在 500K 左右趋于 1.粘着系数的这种温度特性可以作如下的解释. Si(111) 表面的一个最外层硅原子有一个悬键,紧固层中的铟原子的一个价键与一个硅悬键相键合,而余下的两个键与同一层内的两个邻接铟原子的价键相键合.这样,当铺满一层时(呈 Si(111) 4×1 -In 结构),表面就没有悬键存在.在室温附近,为数不多的悬键只能提供较少的吸附位置,于是粘着系数很小.当衬底温度增加时,由于热运动而形成了不少断键,从而增加了吸附位置的数目,也即增加了粘着系数.迁移层中的原(离)子易受电场影响而发生迁移的性质,可能与迁移层与紧固层的键合方式有关.

金属铯在硅表面上的粘着系数与室温下的铟原子在硅表面上的粘着系数比较相象^[12].但是没有看到铯在单原子铟吸附层上的粘着系数是否随温度而变化的报道.

3. Si(111) 4×1 -In 表面上铟原子的电致迁移率

在图 3 中可以看到,当 $\theta > 0.8\text{ML}$ 时,铟原子数的增加使得表面电导成线性增加.很显然,当从表面移走一个吸附铟原子时,只要覆盖度在 $0.8-2\text{ML}$ 之间,那末表面电导应该有相应的减少.若我们只限于考虑 2ML 的铟吸附层,迁移层正好在表面电导的线性区,这样就能利用测表面电导随时间的减少,求出电致迁移率.

在 Si(111) 7×7 表面上淀积 2ML 的铟原子.设迁移层在电场下如图 7 所示在紧固层上移动,其端线垂直于迁移方向 x , x 轴的坐标原点设在电压探针 A 上,另一个电压探针为 B. 由探针 AB 测量到的电阻值 R_{AB} 由下式表示:

$$R_{AB} = R_{AX} + R_{XB} = l\rho_T + (\rho_S - \rho_T)\nu t. \quad (1)$$

表面覆盖了 2ML 铟原子的衬底,其单位长度的电阻用 ρ_T 表示;表面覆盖了紧固层的衬底,其单位长度的电阻用 ρ_S 表示; l 为探针 AB 间的长度; ν 为迁移层在紧固层上的电

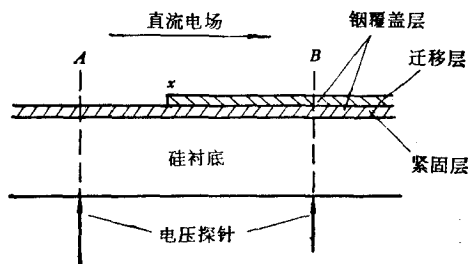


图 7 用四探针法测量铟原子表面电致迁移的示意图
紧固层厚为一个单原子层,表面呈现 4×1 -In 结构

致迁移速度. 按照(1)式, 在恒定电场作用下, 发生电致迁移时, 系统的电阻应该与时间成线性关系. 图 8 为一个实验循环的结果. 纵坐标表示探针 AB 间的电阻, 横坐标是时间, 但 $p0$ 这一段表示 $0-2\text{ML}$ 的覆盖度, 也就是表示淀积 2ML 的铟时, 探针 AB 间的电阻变化. 在 $t=0$ 处, 终止铟原子的淀积, 在衬底上加上一个直流电场 (0.35V/cm). 在图 8 中, 从 1min 到 5.5min 的区间里, 电阻与时间呈现了很好的线性关系, 这与(1)式所预料的相一致. 在 $0-1\text{min}$ 的区间里, 电阻没有显著变化是因为迁移层的端线还没有移到 A 点所致. 在 5.5min 以后, 迁移层的端线 x 已移到 B 点以右, 电阻的变化偏离线性, 并趋于饱和.

图 8 中实验曲线 MN 的直线部分斜率 K , 表示在 $4 \times 1\text{-In}$ 表面上单位覆盖度的铟所引起的电阻变化. 于是,

$$l(\rho_s - \rho_T) = -K \cdot \Delta n. \quad (2)$$

这里的 Δn 表示可迁移层的覆盖度. 由(1), (2)式可以得到

$$R = l\rho_T - [K(\Delta n \cdot \nu)/l]t. \quad (3)$$

从图 8 中实验曲线 NQ 的直线部分斜率 J 可以求出 $\Delta n \cdot \nu$ 的积. 若把这个量除以所加的电场强度, 就得到单位电场强度作用下的电致迁移流 $\Delta n \cdot \mu$, μ 为原子迁移率; 用表

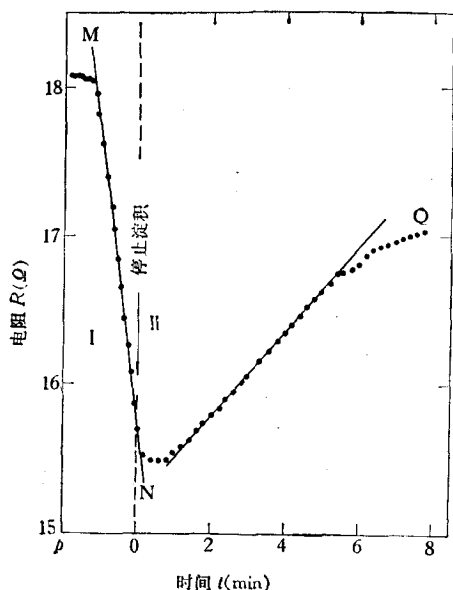


图 8 在实验的各阶段, 电压探针间的样品电阻变化

I 区为淀积过程; II 区为电致迁移过程
 $E = 0.35\text{V/cm}$; $T = 680\text{K}$

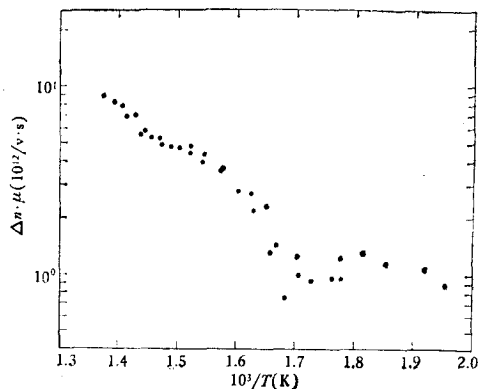


图 9

面电导测量得到的迁移层中的原子迁移流 ($\Delta n \cdot \mu$) 的对数与温度倒数的关系如图 9 所示. 由图 9 可见, 温度高于 600K 的实验点近似在一直线上. 用最小二乘法可以从图 9 的数据得到 0.43eV 的激活能. 铟材料中的电致迁移激活能为 $0.83\text{eV}^{[11]}$, 表面电致迁移的激活能只有它的一半, 这是合理的, 因为与体内原子相比, 表面原子少了一维的约束.

迄今对表面电致迁移现象以及 In-Si 界面的电荷转移过程的理解还很肤浅,进一步的研究还在继续中。

本工作得到日本东京大学工学部金原繁教授的指导,同时与马场茂博士进行了很多有益的讨论,作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] M. J. Turner and E. H. Rhoderick *Solid State Electron.*, **11**(1968), 291.
- [2] S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, *Phys. Rev. Lett.*, **22**(1969), 1433.
- [3] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **71**(1947), 717.
- [4] S. G. Davisson and J. D. Levine, *Solid State Phys.*, **25**(1970), 2.
- [5] D. E. Eastman and J. L. Freeouf, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 1624.
- [6] L. J. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1378.
- [7] S. Baba, J. M. Zhou and A. Kinbara, *Japanese J. Appl. Phys.*, **19**(1980), L571.
- [8] 周均铭、马场茂、金原繁, *真空(日)*, **24**(1981), 210.
- [9] F. M. D'heurle, *Proceeding of the IEEE*, **59**(1971), 1409.
- [10] A. Lodding, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**(1965), 143.
- [11] D. L. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 6102.
- [12] F. G. Allen and G. W. Gobeli, *Phys. Rev.*, **144**(1956), 558.

CHARGE TRANSFER AT In-Si (111) INTERFACE AND SURFACE ELECTROMIGRATION OF INDIUM ADATOMS

ZHOU JUN-MING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

For the first time, we found by RHEED that a part of indium adatoms on the Si(111) surface transports easily under the influence of an applied dc electric field. According to the observation of the surface electromigration process, it is shown that the states of adsorption of indium atoms on a clean Si(111) surface can be characterized as two phases — the first interface layer bound to silicon surface tightly is hardly affected by a electric field, it is called the tightly bound layer; overlayers on the first layer bound to the first interface layer loosely, can transport along the direction of an applied electric field, they are called transport layers. From the temperature dependence of the transport mobility, we find that the activation energy of surface electromigration is $\Delta H = 0.43$ eV.

The charge transfer in the process of In—Si(111) interface formation has been investigated by measurements of the surface conductance. The results show that indium atom is adsorbed as surface deep donor. Surface electromigration is attributed to Coulomb force applied on the ionized indium atom.