

Si(111) 4×1 -In 表面上铟原子的 粘着系数随温度的突变现象

周均铭 黄 绮 林彰达

(中国科学院物理研究所)

1983年9月26日收到

提 要

用 AES 和 RHEED 研究铟原子在 Si(111) 4×1 -In 结构表面粘着系数与温度的关系。在 110℃ 以下, 几乎为零的铟原子的粘着系数是由于 4×1 -In 结构的原子排列使表面呈现价键饱和状态所致; 在 110—120℃ 温区内发生的粘着系数的阶跃变化可以用表面熔化所导致的有序-无序的相变模型来解释; 高于 120℃, 粘着系数始终接近于 1。

一、引 言

研究汽相物质与衬底表面的反应动力学对了解薄膜生长过程是非常重要的。粘着系数是其中的一个重要研究对象。Chopra^[1] 曾总结了薄膜生长中粘着系数的一般规律, 即粘着系数随着衬底温度的增加而减小, 也随着吸附物与衬底间的结合能的减小而减小, 在其它条件不变的前提下, 粘着系数会随淀积厚度的增加而增大, 在同质淀积的情况下, 则接近 1。但是, 很多报道已指出一些更复杂的过程。[Arthur^[2] 研究了镓、砷原子与砷化镓表面的反应动力学后指出: 在 750K 以下, 镓在砷化镓表面上的粘着系数始终为 1, 而砷在没有自由镓原子存在的表面上, 粘着系数为零, 当有自由镓原子存在时, 则为 1。Allen 等人^[3]曾报道铯在金属及硅表面上的粘着系数与铯覆盖度的关系。当铯的覆盖度低于一个单原子层时, 粘着系数接近 1, 但是, 一旦覆盖度趋于一个单原子层时, 粘着系数急剧趋于零。

我们曾用高能电子衍射仪对铟原子在 Si(111) 表面上形成的各种超结构作了详尽的研究^[4]。实验中发现由约一个单原子层的铟原子在 Si(111) 表面上形成的 Si(111) 4×1 -In 超结构有些奇特的性质。在室温附近, 铟原子在该表面上的粘着系数很低, 但随着衬底温度的增加, 粘着系数迅速增大。以这种方式结合在 Si(111) 4×1 -In 表面上的铟原子, 受到加于硅衬底上的直流电场作用, 会发生沿着电场方向的迁移, 即表面电致迁移^[5]。在 RHEED 实验中, 我们使用了强度恒定的铟分子束入射到 4×1 -In 表面, 通过观察 4×1 结构转变成为 1×1 -In 结构所需的人射量 (分子束强度与入射时间的乘积) 随温度的变化, 推测出粘着系数随温度的变化。但由于 4×1 与 1×1 结构相变界线的位置本身会随温度稍有变化, 所以只做 RHEED 实验是难以得到粘着系数的定量数据的。

本文将报道利用 AES 及 RHEED 综合研究粘着系数的温度特性,并认为这个温度特性可能是起因于 4×1 -In 结构的特殊性及其表面熔化引起的有序-无序的相变。

二、实 验

实验是在如图 1 所示的分子束淀积装置中进行的。全无油的排气系统由 600l/s 的溅

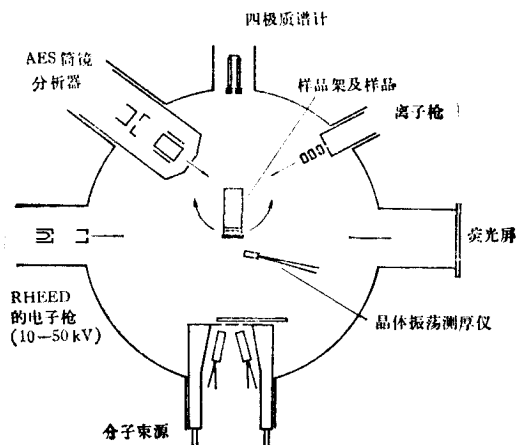


图 1

射离子泵及带液氮冷壁的钛球升华泵组成。烘烤以后,真空系统压力可在 2×10^{-9} Torr 以下。在淀积室里装有四极质谱计 (QMS),高能电子衍射仪 (RHEED)、俄歇谱仪 (AES) 以及附有液氮屏蔽罩的分子束源。QMS 用于监测真空室内的残余气体成分;用于观察表面结构的 RHEED 的加速电压为 10—50kV,入射电子束的束斑直径为 $100\mu\text{m}$;AES 采用筒镜分析器,入射电子束的能量为 3keV。分子束喷射炉由高纯石墨制成,用钼丝加热,由 PID 控制温度。铟分子束的束流强度采用石英晶体振荡测厚仪定标。实验前,石英探头移至样品位置。实验中,探头移至靠近样品的监控位置上。由于衍射图样与铟覆盖度有关,RHEED 也被用做束流强度的辅助测量。我们所用的分子束强度约为 $1 \times 10^3 \text{ atom/cm}^2$ 。

样品是掺硼的 P 型硅,切片时进行了反复定向,使抛光后的片子表面偏离 (111) 方向不大于 0.2° 。清洗以后的硅片,用钝化方法在其表面形成一层氧化膜,以降低加热清洁处理时所需的温度。辐射加热器置于衬底背后。其加热功率与衬底温度的关系,事先用一个贴在衬底表面的热偶加以校准。为了减少热接触不良所引入的误差,热电偶与硅片间用铟增加热传导。

三、实验结果与讨论

在 450°C 的 Si(111)7×7 表面上淀积 0.8ML^1 铟原子后,可得到 Si(111)4×1-In 结

1) ML 为单原子层的缩写。

构。然后把衬底冷却到室温附近,并在 4×1 结构表面上入射 1, 2, 4ML 数量的铟原子。对这些表面进行的俄歇测量结果,连同淀积以前的 4×1 -In 结构的俄歇谱一并示于图 2。由图 2 清楚可见 a, b, c, d 四条曲线中的硅 92eV 的俄歇峰高以及铟的 MNN 峰高都没有发生显著变化。但仅由此来得出这四条曲线所对应的铟覆盖度是相等的结论尚不充分。因为若淀积在 4×1 表面上的铟原子是以岛状而不是层状生长,那末由于俄歇电子的逃逸深度只有若干个单原子,即使有相同的平均覆盖度,前者的俄歇峰高比后者会小得多。在 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上,铟原子是否发生了岛状生长,由 RHEED 的照片很容易加以判断。因为初始电子束是以 $2-3^\circ$ 的掠射角入射,在小岛存在的地方,就会发生透射衍射,对入射了 4 个单原子层后的 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面进行了 RHEED 观察表明,除了清晰的 4×1 衍射斑点外,没有透射衍射斑点的痕迹。由图 2 及 RHEED 的观察结果可以认为虽然有若干个单原子层的铟入射到 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上,但表面上的铟原子数并没有发生可测量的变化。图 3 是在 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上入射了铟原子后铟的 MNN 俄歇峰高与铟入射量的关系。在实验误差范围内,铟的俄歇峰高是不随铟的入射量的增加而变化的。这表明铟原子在室温附近的 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上的粘着系数是相当低的。

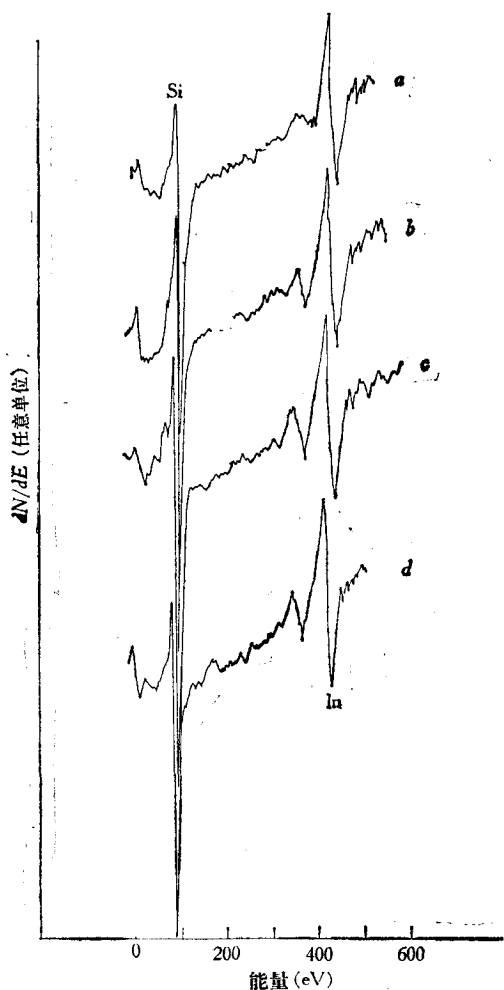


图 2 俄歇谱图 a 为 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上测量的结果; b, c, d 分别为 4×1 -In 表面上(室温)入射了 1ML, 2ML, 4ML 的铟原子后测量的结果。

铟俄歇峰高维持在较高的值上,由于当铟原子在硅衬底上的总覆盖度超过一个单原子层后,铟的俄歇峰高与覆盖度间就不成线性关系,所以当高于 120°C 时,铟在 4×1 -In 表面上的粘着系数实际上已接近 1。在其它的铟超结构表面上的对比实验也证实了这一结果。在 110°C 至 120°C 之间,粘着系数从几乎为零急剧上升到接近 1。

为了得到粘着系数随温度变化的信息,我们将铟的入射量固定为一个单原子层,只改变衬底的温度。测得铟的 MNN 峰-峰高与衬底温度的关系如图 4 所示。在 110°C 以下,虽然已有一个单原子层的铟入射到 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上,但测得的铟俄歇峰高与没有入射过任何铟原子的 $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In 表面上测得的铟俄歇峰高相同。这说明在 110°C 以下,铟原子在 4×1 -In 表面上的粘着系数是接近零的,在 120°C 以上,

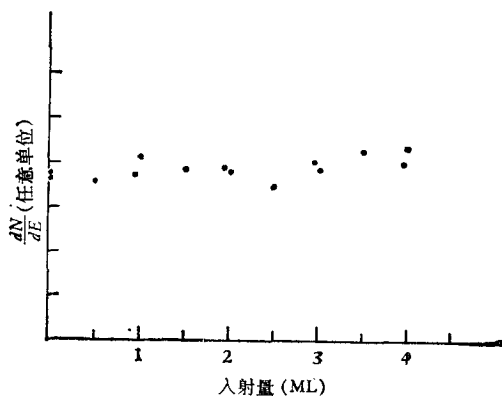


图 3

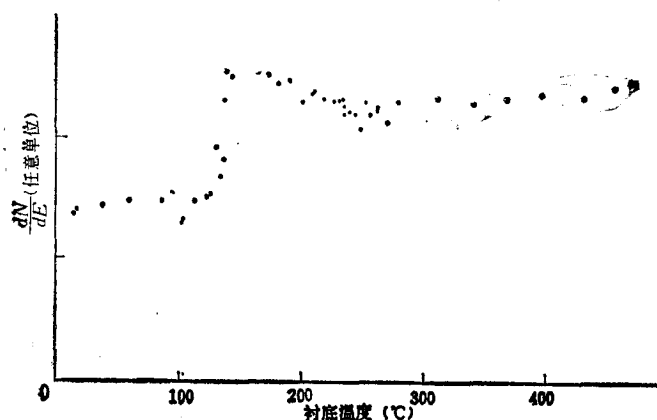


图 4

我们曾提出一个简单的模型来解释铟原子在常温的 Si(111)4 × 1-In 表面上的粘着系数几乎为零的现象^[5]。Si(111) 表面每一个最外层原子都有一个悬键, 当它被单原子层的铟覆盖时, 最大可能的 Si-In 结合形式是铟原子的一个价电子与硅表面的悬键相结合, 而铟原子的另两个价电子与同一铟层的两个铟原子键合, 如果是这种情况, 在室温附近, Si(111)4 × 1-In 就成了一个价键饱和的表面。在室温至 110°C 的温区里, 由于表面上的吸附位很少, 入射到 4 × 1-In 表面上的铟原子的粘着系数几乎为零。在 110°C 至 120°C 的温度范围, 粘着系数有一个阶跃变化, 这应该与铟吸附层内的某种相变有关。铟的体熔点是 156°C, 在 115°C 左右有可能发生了表面熔化。表面熔化所引起的有序-无序相变, 使得同一层内的铟原子间的价键断裂而有利于吸附, 于是大大增加了粘着系数。衬底温度超过 120°C 后, 铟原子在 4 × 1-In 表面上的粘着系数始终接近于 1。在这里需要说明一点的是, 当温度超过 450°C 时, 用 RHEED 观察及 AES 测量都发现在 4 × 1-In 表面上的铟吸附原子已有明显的热脱附现象。用本实验方法很难确定铟吸附原子的逗留时间, 所以本文不讨论 450°C 以上的反应过程。

从薄膜生长的角度出发, Komnik^[6] 曾用岛状生长的模型讨论了表面熔点与体熔点间的关系。一、两个单原子层的超薄膜的表面熔化过程更复杂。表面熔点不仅与薄膜-衬

底的组合有关,而且与衬底的取向、吸附原子的排列(即呈现的超结构)及表面缺陷有关。一般说来,由于表面上的原子少了一维的束缚,其表面熔点应该低于大块材料的熔点。

表面熔化反映了二维固体从固相到液相的相变,这种相变应该使表面超结构完全消失。但是现所研究的并不是严格的二维系统,而是准二维系统。如果衬底原子与吸附原子之间的相互作用比吸附原子之间的相互作用强,那末当表面原子发生熔化时,并不象大块固体熔化为液体时完全失去了有序度那样,而保留了一部分有序度。Henrion 等人^[7]曾报道了用 LEED 研究 Cu(100)-Pb 系统的表面熔化过程。他们指出在表面熔点温度,衍射斑点的强度发生了阶跃的减小,但在表面熔化后,衍射强度并不降为零,而是有个“尾巴”。这就是说,即使表面覆盖了一层熔化的金属,但仍可能得到衍射图样。我们虽然没有进行 RHEED 的强度测量,但是, 4×1 -In 的衍射图样一直持续到 450°C 左右的实验结果说明,在 Si(111) 4×1 -In 系统里,铟原子与衬底表面硅原子结合键的强度远比同一层铟原子间的键合强度大。

正如引言中所提到的,一些报道指出粘着系数受到覆盖度及其它原子存在的影响而出现突变。粘着系数随温度变化而发生的突变是一个很有趣的表面现象。该现象的微观机理还有待从实验上和理论上加以进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, (McGraw-Hill), p. 149.
- [2] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 4032
- [3] F. G. Allen and G. W. Goble, *Phys. Rev.*, **144** (1966), 558.
- [4] S. Baba, J. M. Zhou and A. Kinbara, *Proc. 4th Int. conf. on Solid Surface, Cannes. Vol. 1* (1980), p. 61.
- [5] 周均铭, *物理学报*, **32**(1983), 640.
- [6] Yu. F. Komnik, *Soviet Phys.-Solid State English Transl.*, **6** (1965), 2309.
- [7] J. Henrion and G. E. Rhead, *Surface Sci.*, **29** (1972), 20.

A STEEP CHANGE IN THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STICKING COEFFICIENT OF In ATOMS ON THE Si(111) 4×1 -In SURFACE

ZHOU JUN-MING HUANG YI LIN ZHANG-DA

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

AES and RHEED techniques have been applied to a study of temperature dependence of the sticking coefficient of In atoms on the Si(111) 4×1 -In surface. At temperatures below 110°C, the sticking coefficient for In atoms is close to zero due to saturation of valence bonds resulting from the arrangement of In atoms in the 4×1 -In overlayer. The steep change of the sticking coefficient in the temperature range 110—120°C may be explained by a model of the order-disorder transition arisen from the surface melting. At temperatures above 120°C, the sticking coefficient of In atoms is always close to unity.