

Si(100)表面电子态的总电流谱研究*

王向东 胡际璜 葛毓青 戴道宣

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

1991年6月18日收到

用自制的总电流谱仪研究了 Si(100) 2×1 清洁表面以及 H 原子饱和吸附后的 Si(100) 1×1 -2H 双氢化相表面的电子态。在清洁表面上测得的空电子态位于价带顶以上 0.7 eV 处, 而占有电子态则在价带顶以下 0.25, 8.4 和近 12 eV 处。在双氢化相表面上还观测到处于价带顶以下两个诱导表面态。

PACC: 7320;7340;7125R

一、引言

总电流谱 (total current spectroscopy, 简称 TCS) 是一种能同时研究表面电子空态和占有态的新方法^[1], 业已提出带间跃迁^[2]和弹性散射^[3,4]两种模型来解释其机理, 但因缺少准确的理论描述, 对谱峰的识别和分析带来一定的困难, 从而限制它的广泛应用。

为开拓 TCS 的应用, 作者曾用自制的 TCS 谱仪研究 Si(111) 7×7 表面^[5], 并用带间跃迁模型作了初步解释。考虑到尚未见到用 TCS 研究 Si(100) 2×1 表面的报道, 本文曾试用 TCS 对 Si(100) 2×1 清洁表面和双氢化相 Si(100) 1×1 -2H 表面的电子态进行研究, 并通过比较吸氢前后 TCS 谱线来区分清洁表面的表面峰和体内峰。在清洁表面上测得的表面空态和占有态的能量位置均与光电子能谱 (UPS) 和反光电谱 (IPES) 等的结果相符, 体峰的峰位也与用带间跃迁模型计算的结果接近。此外, 还对 H 原子饱和吸附后诱导表面态产生的两个新谱峰进行初步识别和分析。上述结果再一次显示出 TCS 在研究表面空态和占有态方面的生命力。

二、实验结果

实验中的原始样品为电阻率约 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型 Si(100) 单面抛光片。背面经浓硼扩散以改善样品与样品托之间的欧姆接触特性。样品经标准化学工艺清洗后放入超高真空室内。真空室的极限真空度为 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。制备清洁表面的方法根据文献^[6,7,8], 在超高真空室中先用电子束背面轰击法把样品加热至 850°C 左右退火 15 min, 再自然冷却到室温, 如此反复处理数次后可得到清晰稳定的 Si(100) 2×1 再构低能电子衍射 (LEED)

* 国家自然科学基金资助的课题。

图样,此时可测得稳定而重复的 TCS.

实验装置及吸氢方法见文献[5,9]. 室温下样品经H原子饱和吸附后, LEED 图样

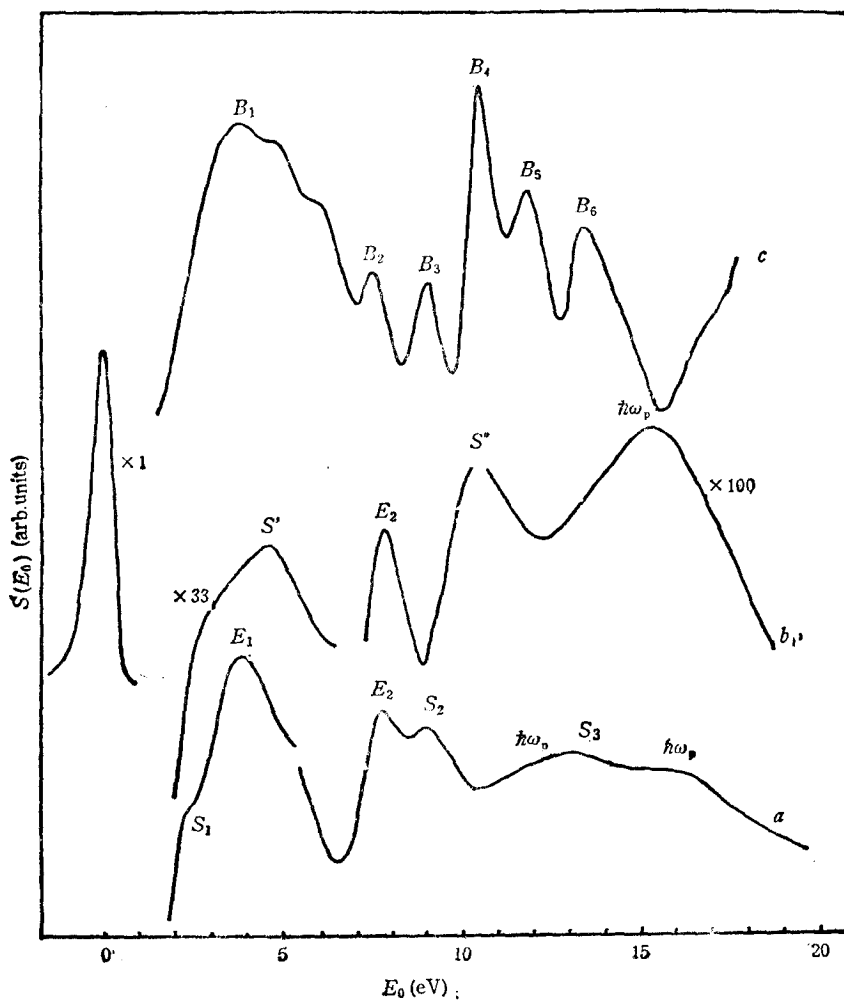


图 1

由清洁表面时的 2×1 转变为 1×1 结构,表明已形成 $\text{Si}(100)1 \times 1\text{-}2\text{H}$ 双氢化相表面^[6,10].

清洁表面和H原子饱和吸附表面的 TCS 分别如图 1 谱线 *a* 和谱线 *b* 所示,它们均显示出丰富的结构,图中横坐标的能量零点是真空能级.

三、讨 论

Komolov^[2,11] 指出,半导体表面的 TCS 主要由带间跃迁产生. 根据能量守恒定律,能量为 E_i 的入射电子在损失能量 ΔE 后落入能量为 E_f 的空态密度极大处,同时使在占有态密度极大值 ε_i 处的电子经激发跃迁到真空能级以下的空态密度极大值 ε_f 处,当

跃迁能量 ΔE 满足以下关系:

$$\Delta E = \varepsilon_f - \varepsilon_i = E_i - E_f \quad (1)$$

时,则在 TCS 中出现相应的峰。下面据此并结合有关报道讨论图 1 的实验结果。

1. 清洁表面的 TCS

如图 1 曲线 *a* 所示,清洁表面的 TCS 中有 S_1 , E_1 , E_2 , S_2 , $\hbar\omega_s$, S_3 和 $\hbar\omega_p$ 七个峰。相对于真空能级,肩峰 S_1 出现在 2.2eV 处, S_2 和 S_3 峰位分别在 9.0 和 13eV 处, E_1 和 E_2 峰则分别在 3.7 和 7.7eV 处,而 $\hbar\omega_s$ 和 $\hbar\omega_p$ 峰则分别出现在近 11.7 和 15.3eV 处。把图 1 中曲线 *a* 和吸氢后的曲线 *b* 比较,可见原清洁表面的 S_1, S_2, S_3 和 $\hbar\omega_s$ 四个峰均消失,而其余三个峰则无明显变化。据此可初步认为前者为表面峰,后者为体内峰。根据电子能量损失谱 (ELS) 的结果^[12], $\hbar\omega_s$ 和 $\hbar\omega_p$ 分别为表面和体内的等离振子的能量损失峰。

为了进一步分析 S_1, S_2 和 S_3 的来源以及与表面态有关的跃迁,先给出 Chelikowsky^[13] 算出的价带态密度分布以及 Ciraci^[6] 算出的表面态密度分布分别如图 2 和图 3 所示。参考 Ranke^[14] 给出的价带顶至真空能级间的能量间隔即表面电离能 $\xi = 5.33\text{eV}$, 可用如下关系即 $E_i = E_0 + \xi$ 把 TCS 中的谱峰位置 E_0 与入射电子的能量 E_i 连系起来。由图 2 可见,入射电子的终态涉及下述两个能级,即 D_1 与 D_2 。 D_1 是处在真空能级 E_{vac} 处的态密度极大处, D_2 则位于价带顶 ($E = 0$) 以上 4.3eV 的导带态密度极大处。

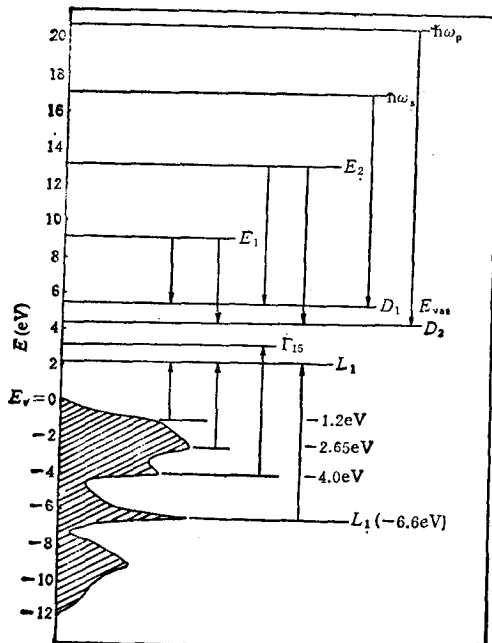


图 2

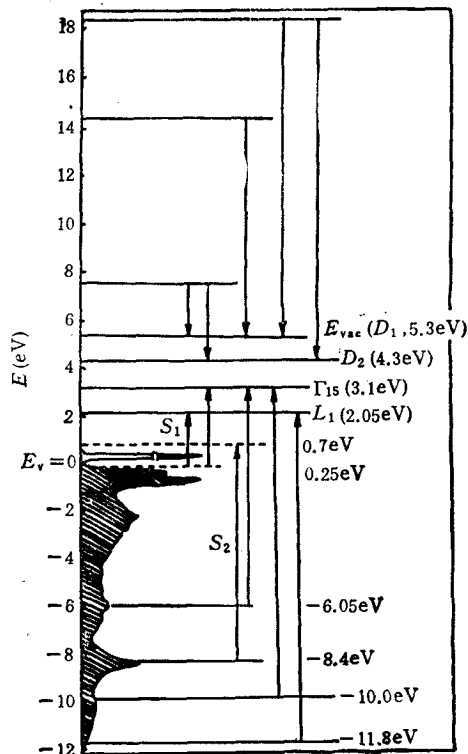


图 3

由图 3 来讨论 S_1 , S_2 和 S_3 峰的来源, 也就是被激发电子与表面态有关的跃迁。其中 S_1 是由价带顶附近表面 Si 原子的悬挂键所产生的表面态至导带的跃迁所示, 根据 Lassailly^[15] 的最新结果, 终态 L_1 能级位于价带顶以上 2.05 eV 处, 由(1)式可知, 这一悬挂键产生的表面占有态约在价带顶以下 0.25 eV 处, 与 Himpsel^[16] 报道的结果 0.35 eV 基本相符。至于 S_2 峰, 一种可能是来自价带顶以下 8.4 eV^[6] 的表面占有态至禁带中的空表面态的跃迁, 同样由(1)式可得到作为终态的空表面态应位于价带顶以上约 0.7 eV 处, 这不仅与 Himpsel^[17], Batra^[18] 和文献[19]用 IPES 测得这一表面空态的位置 0.5—0.7 eV 相符, 也与 Chadi^[20] 理论计算的结果 0.68 eV 相符较好。另一种可能的跃迁, 则相应于来自价带顶以下约 6 eV 处的表面占有态至 Γ_1 导带的跃迁。作者倾向于第一种可能性较大。同样可分析 S_3 峰, 它由位于价带底附近的表面占有态至导带的跃迁所致。由于此表面态主要由次表面层原子产生^[6], 故在图 3 的局域表面态密度分布中没有出现明显的极大值。为便于分析和比较, 表 1 中列出上述跃迁能级之间的关系及 ELS 的结果。

2. Si(100)1 × 1-2H 吸氢表面的 TCS

比较图 1 曲线 b 和曲线 a 可见, 饱和吸氢后, 清洁表面上的表面峰均消失, 同时 3.7 eV 处的 E_1 峰变宽变强, 更引人注目的是在 4.6 和 10.3 eV 处出现 S' 和 S'' 两个新峰。

表 1 Si(100)2 × 1 表面 TCS 峰、跃迁能级与 ELS 结果的比较

TCS 峰	峰值能量 E_0	入射电子		被激发电子		跃迁能量 $E_i - E_f$ $E_f - E_i$	ELS 结果 ^[12]
		初态 E_i	终态 E_f	初态 E_i	终态 E_f		
S_1	2.2	7.5	5.3	-0.25	2.05 ^[15]	2.2 2.4	1.7 ± 0.4
			4.3 ^[11]	-0.25	3.10 ^[15]	3.2 3.45	
S_2	9.0	14.3	5.3	-6.05 ^[6]	3.10 ^[15]	9.0 9.15	8.4 ± 0.8
				-8.4 ^[6]	0.7 ^[19]	9.0 9.1	
S_3	13.0	18.3	4.3 ^[13]	-11.8 ^[6]	2.05 ^[15]	14.0 13.85	14.7 ± 0.8
			5.3	-10.0 ^[6]	3.10 ^[15]	13.0 13.1	
E_1	3.7	9.0	5.3	1.2 ^[13]		3.25	3.5
			4.3 ^[13]	-2.65 ^[13]	2.05 ^[15]	3.7 4.70	
E_2	7.7	13.0	5.3	-4.0 ^[13]	3.10 ^[15]	7.7 7.1	
			4.3 ^[13]	-6.6 ^[13]	2.05 ^[15]	8.7 8.65	
$\hbar\omega_s$	11.7	17.0	5.3			11.7	11
$\hbar\omega_p$	15.3	20.6	4.3 ^[13]			16.3	17

注: 表 1 中全部能量单位均为 eV。

Ciraci^[6] 和作者^[10] 的实验结果均证实, H 在 Si(100)2 × 1 表面的吸附有两种状态。在室温低暴露量或较高温度(大于 250℃)下观察到 2 × 1 再构, 即形成单氢化相。而在室温大暴露量下观察到 1 × 1 再构, 表明 H 以双氢化相存在, 此时表面 Si 原子的二

聚物 (dimer) 键被打开, 每个表面 Si 原子与两个 H 原子成键. Ciraci^[6] 曾计算过这

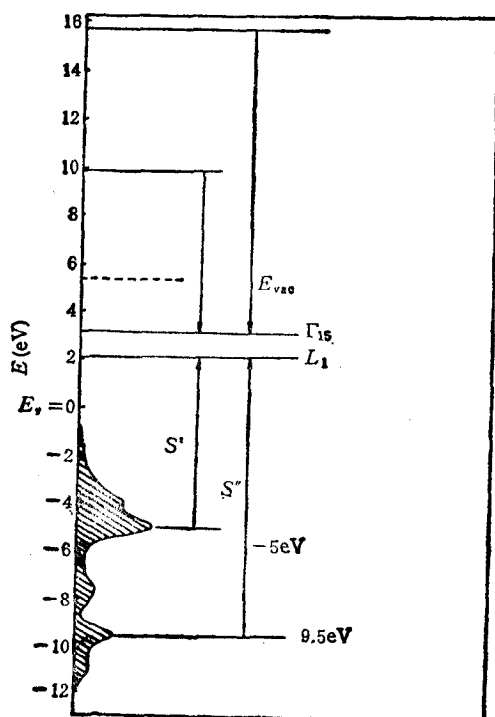


图 4

一表面状态下的态密度分布并得到 UPS 的证实, 如图 4 所示, 可看到两个明显的态密度极大值, 其一在价带顶以下 3.5—5.5 eV 之间, 由 (1) 式不难得到 S' 峰系来自此诱导表面态至导带的跃迁. 图 4 中另一个态密度极大在价带顶以下近 9.5 eV 处. 同理, 可以推算出 S'' 峰是由此能级至导带的跃迁所致. 与 S', S'' 两峰有关的跃迁均示于图 4 中.

3. 理论计算结果

根据带间跃迁模型^[2,21], 作者在文献 [5] 中已给出 TCS 信号及阈值函数的表达式. 设带间跃迁矩阵元为常数, 跃迁过程中只要满足能量守恒而无需满足动量守恒, 非弹性自由程 L_2 可通过空态密度 N_c 和占有态密度 N_v 由下式算出:

$$\frac{1}{L_2} = \frac{W(E_0)}{v} = \frac{W_0}{v}$$

$$\cdot \int_{\Delta}^{E_0+\chi} N_c(E_0 - \varepsilon) \left[\int_{-\varepsilon-\chi}^{-\Delta-\chi} N_v(E'_i) N_c(E'_i + \varepsilon) dE'_i \right] d\varepsilon. \quad (2)$$

(2) 式与文献 [21] 中的 (6) 式相同, 只是能量参考点不同. 这里 $W(E_0)$ 为非弹性散射概率, W_0 为常数, v 为电子在固体中的速度, χ 为电子亲和势, ε 和 Δ 分别为跃迁能量和禁带宽度, E'_i 则为价带中被激发电子相对于价带顶的初态能量.

要得到完整的理论谱线, 必须同时计及体能带和表面态密度分布两者的贡献, 但处理过程太复杂. 为此, 只考虑体能带的贡献作简化处理, 并设入射电子的终态为单一能级, 在目前无法给出跃迁矩阵元的情况下, 此假设是合理的, 它曾被用来解释 ELS 的跃迁^[12], 也被 Dittmer-Wituski^[22] 成功地用来解释 TCS. 计算中运用了 Ranke 的 $\xi = 5.33$ eV 以及电子亲和势 $\chi = 4.21$ eV 的数据^[14], 计算结果如图 1 曲线 c 所示. 可见, 清洁表面 TCS 的图 1 曲线 a 中的体能带峰 E_1 和 E_2 分别与 B_1 和 B_4 相对应, 图 1 曲线 a 和曲线 c 的变化趋势也基本一致. B_3 和 B_6 与 $\hbar\omega_1$ 和 S_3 表观上相对应可作如下解释: 由于吸氢后这些位置上的谱线仍有一定的强度, 故可认为 B_3 和 B_6 对 TCS 仍有一定贡献. 图 1 曲线 a 中的 S_1 和 $\hbar\omega_1$ 未在图 1 曲线 c 中出现是合理的. 至于图 1 曲线 c 中如 B_3 和 B_6 这些体能带峰未能在图 1 曲线 a 中找到, 可能由于未计及表面态的贡献较大, 抑或因为跃迁矩阵元为常数的近似过于简单所致. 简化的计算结果表明带间跃迁模型是可取的.

需要提出的是,起初曾尝试用弹性散射模型^[3,4]来计算 TCS 的峰位,遗憾的是与实验结果差异甚大,迫使作者放弃弹性散射模型而转向带间跃迁模型。

四、结 论

用 TCS 对 Si(100) 2×1 清洁表面和 H 原子饱和吸附后的 Si(100) $1 \times 1-2\text{H}$ 双氢化相表面进行了研究,根据已知的体能带和表面态的分布确定 TCS 峰所对应的带间跃迁,并由能量守恒定律得到在清洁表面上空表面态处在价带顶以上 0.7eV 处,而占有表面态则在价带顶以下 0.25, 8.4 和近 12eV 处。在双氢化相表面上观察到在价带顶以下 3.5—5.5eV 以及 9.5eV 附近存在诱导表面态。简化的理论计算表明带间跃迁模型基本上是正确的。

- [1] P. J. Moller and M. H. Mohamad, *Vacuum*, **35**(1985), 29.
- [2] S. A. Komolov and L. T. Chadderton, *Surf. Sci.*, **90**(1979), 359.
- [3] G. A. Haas, A. Shih and R. E. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 5400.
- [4] R. E. Dietz, E. G. Mcrae and R. L. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1988), 1280.
- [5] 王向东、胡际璜、戴道宣, *物理学报*, **37**(1988), 1888.
- [6] S. Ciraci, R. Butz, E. M. Oellig and H. Wagner, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 711.
- [7] H. H. Farrell, F. Stucki, J. Anderson, D. J. Frankel, G. J. Lapeyre and M. Levinson, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 721.
- [8] H. Wang, R. Lin and X. Wang, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7712.
- [9] 王向东、周红、胡际璜、戴道宣, *真空科学与技术*, **9**(1989), 31.
- [10] 陈炳来、庄承群、王迅, *半导体学报*, **4**(1983), 403.
- [11] S. A. Komolov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **26**(1981), 1108.
- [12] J. E. Rowe and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 102.
- [13] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 556.
- [14] W. Ranke and Y. R. Xing, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 2246.
- [15] Y. Lassailly, P. Chiaradia, C. Hermann and G. Lampel, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 1266.
- [16] F. J. Himpsel and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1297.
- [17] F. J. Himpsel and Th. Fauster, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 815.
- [18] I. P. Batra, J. H. Nicholls and B. Reihl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 898.
- [19] D. X. Dai, J. H. Hu and Z. J. Yang, *Vacuum*, **41**(1990), 525.
- [20] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1290.
- [21] P. J. Moller and M. H. Mohamed, *Vacuum*, **35**(1985), 29.
- [22] A. Dittmar-Wituski, M. Naparty and J. Skonieczny, *Surf. Sci.*, **213**(1989), 254.

TOTAL CURRENT SPECTRA STUDIES ON ELECTRONIC STATES OF Si(100) SURFACE

WANG XIANG-DONG HU JI-HUANG GE YU-QING DAI DAO-XUAN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 18 June 1991)

ABSTRACT

Electronic states of Si(100)2×1 clean surface and Si(100)1×1-2H surface are studied with total current spectrometer. The occupied surface states are at 0.25, 8.4 and near 12 eV below the valence band maximum, while the unoccupied surface states are at 0.7 eV above the valence band maximum. Two induced surface states of Si(100)1×1-2H are observed below the valence band maximum.

PACC: 7320; 7340; 7125R