

稀土金属 Sm/Si(100) 2×1 界面形成电子结构的同步辐射光电子能谱研究^{*}

徐世红¹⁾ 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)

¹⁾(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1995 年 5 月 12 日收到; 1995 年 6 月 22 日收到修改稿)

利用同步辐射芯能级和价带光电子能谱研究了室温下 Sm/Si(100) 2×1 界面的形成与电子结构. 实验结果表明, 膜生长有几个不同阶段, 分别为 Sm 原子聚集 ($\Theta < 0.5 \text{ ML}$)、反应扩散 ($0.5 \text{ ML} \leq \Theta \leq 4-6 \text{ ML}$) 和金属 Sm 膜生长. 与 Si(111) 7×7 相比, Sm 在 Si(100) 2×1 的界面反应和扩散都得到加强. 结合理论模型, 讨论了该界面的形成与界面结构.

PACC: 7330; 7360D; 7320

1 引 言

蒸镀在半导体表面上的金属能与半导体衬底原子发生相互作用而形成强的化学键, 并且这种相互作用常常引起衬底表面原子重新排列和畸变^[1-5]. 通常情况下, 这种界面相互作用伴随着界面附近的原子互扩散和化合物形成. 这种界面反应和扩散不仅与形成这种界面的金属和半导体衬底本身特性有关, 而且还与温度、金属覆盖层厚度和衬底表面结构等因素有关. 本文将着重讨论这些因素的影响.

稀土金属是一种特殊的金属, 具有弱成键但高度局域的 4f 电子. 实验发现^[2], 稀土在半导体表面有很强的催化效应. 室温下不管在元素还是在化合物半导体表面上, 稀土金属都能与衬底发生强的化学反应^[1,2]. 因而这种界面被认为是反应界面的典型类型, 并且稀土与元素半导体(特别是 Si)形成的化合物有一些特殊的物理化学性质^[6]. 因此, 有关稀土金属/半导体界面的研究在基础研究和技术应用上都具有重要的意义.

在稀土金属中, 因为 Sm 的价态对周围的化学环境十分敏感, 故它是一种理想的“4f 指纹”元素. 特别是它同时有二价和三价特性, 并且可在光电子能谱中清楚地分裂开^[3]. 因此, 有关 Sm 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)^[3], Ge(111)^[4] 和 InSb(110)^[5] 等表面的吸附已被广泛研究. 这些实验结果均表明, 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, 但覆盖物在衬底上的生长模式因衬底不同而不同. 对于 Si(111) 面, 实验发现在某个覆盖度以下, Sm 与衬底的相互

^{*} 国家自然科学基金及中国科学技术大学青年科学基金资助的课题.

作用很弱, 超过这个覆盖度后, Sm 与衬底发生强的化学反应. 尽管如此, 有关 Sm 在 Si(100)2×1 表面的吸附和界面电子结构的同步辐射光电子能谱 (SRPES) 研究还较少. 本文利用 SRPES 研究室温下 Sm 在 Si(100)2×1 表面的生长模式、界面反应和扩散以及电子结构, 并对界面形成作详细的讨论.

2 实验方法

整个实验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. 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. 本实验中着重强调衬底芯能级峰形和强度随不同覆盖度的变化. 为此选光子能量为 135 eV, 这时 Si 2p 光电子的平均自由程为 0.37 nm, 能量分辨率为 0.45 eV.

n 型 Si(100) 单晶经能量为 1.0 keV 的 Ar⁺ 溅射后, 再用电子束短时间内将衬底加热到 1000℃ 退火, 以消除 Ar⁺ 溅射引起的缺陷. 经 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测, 清洁表面没有发现 C 和 O 的污染. 低能电子衍射 (LEED) 发现表面有很好的 2×1 再构衍射斑点. 采用电阻加热方式将 Sm 原位蒸发, 蒸发时采用恒定电流, 蒸发速率为 0.2 nm/min. 蒸发前 Sm 源被仔细地除气, 以便能在蒸发时保持在较高的真空度 (9.31×10^{-8} Pa), 减少 C 和 O 污染. 这样在实验完成后, 经 XPS 检测, C 的污染没有发现, 而 O 的污染可以忽略不计.

实验采谱和数据分析均在计算机上自动进行. 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.

3 实验结果

图 1 为不同 Sm 覆盖度下的 Si 2p 芯能级谱图. 这些谱在扣除本底后归成等高度, 以便更容易观察到因 Sm 淀积界面反应引起的峰形变化. 与其他金属在 Si(100) 表面淀积一样^[7], 当 Sm 厚度达到 0.02—0.05 nm 时, Si 2p 信号向低动能方向刚性位移 0.2 eV, 且峰形变化很小. 因而可以认为这个位移是 Sm 淀积到 Si(100)2×1 表面引起能带弯曲造成的. 图 1 中的最底图是清洁表面的 Si 2p 谱, 该谱已分解为体原子贡献的发射峰 (记为 b 峰) 和表面原子贡献的发射峰 (记为 s 峰), 表面发射峰 s 相对于体 Si 2p 峰向高动能位移 0.5 eV, 这与他人的结果非常一致^[8]. 对于 Si 2p 峰, 它的自旋轨道分裂峰为 0.61 eV, 两个分裂峰的强度比为 0.51, 峰本征宽度为 0.206 eV. 当 Sm 的厚度增加到 0.05 nm 时, 表面 Si 2p 峰几乎完全消失, 这时 Si 2p 可以由一个体峰来描述. 在厚度为 0.1—0.15 nm 时, Si 2p 谱在高动能段展宽, 出现一个“肩”峰 (记为 R1 峰), 它相对于体峰向高动能位移 0.3 eV, 这表明界面已发生了化学反应, 此时 Sm 的厚度约为 1/2 原子单层 (ML, 1ML = 0.225 nm, 相当于 Si(100) 的表面原子密度 6.78×10^{14} 原子数/cm²). 随着 Sm 的进一步淀积, R1 峰的强度逐渐增强, 并且向高动能方向位移. 当 Sm 的厚度达到 0.3 nm 时, 这时谱峰仅用体和 R1 峰来拟合已不能与原谱很好地符合, 必须在更高的动能方向再加上一个

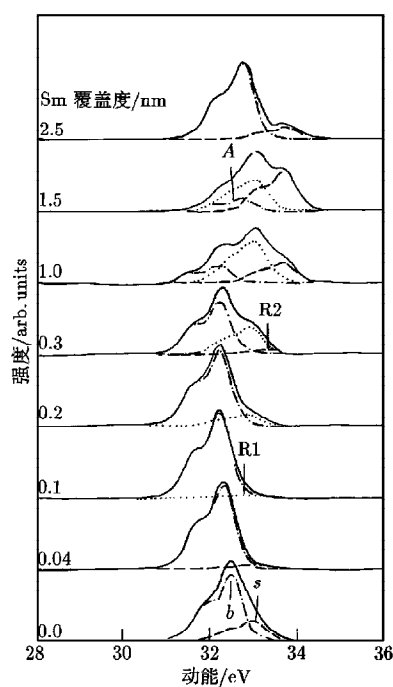


图1 不同 Sm 厚度下 Sm/Si(100) 2×1 的 Si 2p 谱 b 和 s 分别为体和表面 Si 2p 发射峰; R1, R2 和 A 分别为两个反应峰和偏析到表面的 Si 2p 发射峰

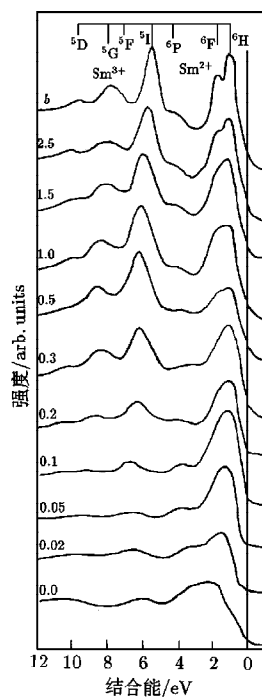


图2 不同 Sm 厚度下 Sm/Si(100) 2×1 界面的价带谱 最上方为标准的 Sm^{2+} 和 Sm^{3+} 的多重分裂峰及相应的强度分布; b 为金属的 Sm 4f 的发射峰

新的反应峰(记为 R2). 与体 Si 2p 谱峰位置比较, 它向高动能方向位移 1.0 eV. 与 R1 峰类似, 它的强度逐渐增强, 也向高动能方向位移. 同时, 体峰的强度逐渐衰减. 在 Sm 厚度达到 1.5 nm 时, 体 Si 2p 谱峰基本消失, 这时谱峰又在原表面发射峰位置附近出现一个新的峰. 这表明有少量的 Si 偏析到 Sm 的表面. 当 Sm 进一步增加时, R1 峰也基本消失, 整个峰的强度也下降很多. 此外, 在整个谱峰拟合过程中, R1 峰的 Gauss 宽度有少量改变, 这表明反应物是各向异性的, 即它的化学键和结构不完全相同. 而 R2 峰与 R1 峰不同, 它的 Gauss 宽度在整个谱峰分解过程中基本保持不变, 说明该相是各向均匀同性的.

图2 为不同 Sm 覆盖度下的 Sm/Si(100) 2×1 界面的价带谱, 光子能量为 135 eV. 对于清洁表面, 尽管从 LEED 图像看, Si(100) 表面是很好的 2×1 再构, 但由于光子能量较大, 故价带谱中没有明显看到表面态发射峰, 而只在 Fermi 面下 0—4 eV 内看到一个“胖峰”. 从图1 可知, 在低覆盖度下(0.025—0.05 nm), 界面的价带谱在 0—4 eV 内的形状发生一些变化, 这主要是金属淀积引起的. 并且它们主要来自于 Sm 4f⁶(Sm^{2+}) 组态的发射^[3-5], 且随 Sm 的覆盖度增加而向低结合能(高动能)方向位移 0.16 eV, 不过它的结构没有完全分裂开. 当 Sm 进一步淀积时, 它的强度逐渐增强, 且在 Fermi 面下 6.8 eV 附近出现新的发射峰, 它们是 Sm 的 4f⁵ 组态的发射(Sm^{3+})^[3-5]. 这时 4f⁵ 态的发射峰增强, 而

4f⁶ 的发射峰相对地减弱. 当 Sm 达到 0.5 nm 以后, 这两个发射峰强度均增强, 其价带结构逐渐与体 Sm 的价带类似, 而且在这个过程中, Sm²⁺ 和 Sm³⁺ 的发射峰均向低结合能方向位移. 当 Sm 的厚度达到 0.5 nm 时, 在 Fermi 面附近出现态密度, 并且强度随 Sm 的厚度增加而增强, 这表明这时的 Sm 已变成金属.

图 3 为不同 Sm 覆盖度下的 Si 2p 峰的强度衰减曲线. 可以看出, 在低覆盖度下, Si 2p 信号衰减很快, 表明界面扩散较弱, 没有与衬底发生化学反应. 随后在 0.1—0.5 nm 范围内 Si 2p 信号衰减变慢, 表明界面发生了反应和扩散. 但到了 0.5 nm 以后, Si 信号衰减速率又加快. 不过到 2 nm 时, 它便越变越慢, 逐渐趋向稳定, 达到饱和, 表明有少量的 Si 原子偏析到表面.

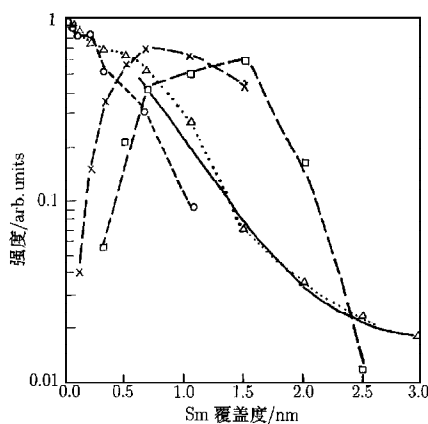


图 3 Sm/Si(100)2×1 界面的 Si 2p 谱及各个分解峰的强度衰减图 实线为(2)式计算的结果; △为总信号; ○为体信号; ×为反应峰 R1 信号; □为反应峰 R2 信号

4 讨 论

从图 2 的 Sm/Si(100)价带谱可知, Sm³⁺ 出现在 0.1 nm 左右. 同样地, 由 Si 2p 芯能级图也知道, 只有当 Sm 覆盖度大于 0.1 nm 时, Si 2p 谱中才有反应峰(R1)出现. 这些实验结果表明, 0.1 nm 的 Sm 的覆盖度是 Sm/Si(100)的界面从弱相互作用转变到反应界面的临界厚度. 与 Si(111)7×7 比较^[3], 该界面也有一个临界点存在, 但是它的值为 0.3 nm, 可以看到, Sm/Si(100)2×1 界面比 Sm/Si(111)7×7 界面的反应活性要强. 因此可以认为, 在低覆盖度下, 界面没有立即发生化学反应和相互扩散, Sm 只是物理吸附在 Si(100)表面, 形成二维或三维的聚集物. 在光电谱中, 三维原子团和弱相互作用的二维聚集物的 4f 特性很难区别, 这是因为在三维原子团中, 空间尺寸的减小增加了原子团的表面和体原子数的比, 其结果是导致价带变窄, 从而稳定了 Sm²⁺ 组态^[9]. 不过金属 Sm 的特征只有在它的厚度达到 0.5 nm 时才出现, 而这时界面已发生了化学反应和扩散. 结合文献[10]和[11]的分析, 即使 Sm 以三维形式生长, 它的原子团数目也低于 100. 但是由于在这个覆盖度下 Si 2p 信号衰减很快, 而且 Si 2p 的表面原子的发射峰很快消失, 故我们更趋向 Sm 以二维形式生长.

由于在低于 0.5 ML 覆盖度时, Si 衬底的 2×1 LEED 斑点还没有消失, 故探讨 Sm 在 Si(100)表面的最有利的吸附位置对理解界面形成、电荷转移是有意义的. 从微观上看, Si(100)2×1表面有 4 种可能的吸附位置, 即穴位、基位、桥位和谷位^[12]. 一般情况下, 金属不会吸附在谷位或桥位上, 而会吸附在穴位或基位上. 不过我们认为 Sm 的最有利吸附位是穴位. 这是因为一方面穴位上方的口径较大, 且表面 Si 原子的悬挂键指向它的上方, 具有吸引的特性; 另一方面, 由于 Na 离子半径(0.097 nm)与 Sm 离子半径(0.0964 nm)差别不大(尽管它们的性质差别很大), 依据理论计算, 我们发现 Na 在 Si(100)2×1 表面的

最有利吸附位是穴位. 因此 Sm 首先吸附在穴位, 向 Si 原子转移的电荷也较大. 当覆盖度增加时, 它向 Si 原子转移的电荷会变小^[12]. 从而 Sm 的 4f 位置在吸附过程中向低结合能方向位移. 不过这个位移也可能是终态弛豫、电荷屏蔽或吸附物尺寸效应等因素引起的. 当 Sm 的覆盖度超过 0.5 ML 时, Si 表面的 Sm 聚集物逐渐生长而释放一些能量, 这个能量可以提供给衬底的表面 Si 原子, 促使打开 Si—Si 键, 从而 Si 向 Sm 覆盖层中扩散, 并与 Sm 发生化学反应. 增加 Sm 覆盖度会使这种扩散和反应继续加强. 但同时界面的反应物又会阻止 Sm 与 Si 之间的进一步扩散和反应, 从而最后达到平衡. 另外, R1 相比 R2 相形成得早, 表明前者更接近 Si 衬底, R2 相生长在 R1 相的上面.

而在 Si(111)7×7 表面, 由于它的结构和模型很复杂^[13], 有关理论计算也不多, 故判断 Sm 的最有利吸附位是很难的. 不过, (111)7×7 面的悬挂键数目比 (100)2×1 面的少, 且 (111) 面上的最表面 Si 原子与最近邻的 Si 原子之间有三个化学键, 而在 (100) 面, 它们之间的化学键只有两个, 因此, Si(100) 面的反应活性比 Si(111) 面的反应活性强.

为了定量地估计反应层厚度和偏析到表面的 Si 的浓度, 我们将从理论上拟合 Si 2p 芯能级强度衰减. 在 Sm 膜层较厚时, 可以近似地认为 R1 相和 R2 相均是界面的扩散区域, 故可按下式模拟 Si 原子的浓度分布 (见图 4):

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho^{\text{seg}} e^{-z/c} + \rho^{\circ} e^{-(z-a)/b} + \rho^{\text{sol}} & (z < a), \\ \rho^{\circ} & (z \geq a), \end{cases} \quad (1)$$

式中 ρ° 为体 Si 的原子浓度, ρ^{seg} 和 ρ^{sol} 分别为偏析和溶解到 Sm 层中的 Si 原子浓度, c 和 b 分别为拟合参数, 代表表面和体内 Si 原子向 Sm 层内扩散 (衰减) 长度 ($1/e$). 若认为 Si 在 Sm 层溶解浓度 $\rho^{\text{sol}} = 0$, 即该模型忽略了 Si 溶解在 Sm 膜中的浓度. 经过适当计算, Si 2p 芯能级按下式衰减:

$$\begin{aligned} I(a)/I(0) = & (\rho^{\text{seg}}/\rho^{\circ}) [c/(\lambda \sin \theta + c)] [1 - e^{-a(\frac{1}{c} + \frac{1}{\lambda \sin \theta})}] \\ & + \left[\frac{b}{\lambda \sin \theta - b} \right] [e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b}] \\ & + e^{-a/\lambda \sin \theta}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $I(a)$ 和 $I(0)$ 分别为厚度为 a 和清洁表面的 Si 2p 发射强度, θ 为极角. 本实验中 $\theta = 85^{\circ}$.

通过适当参数的选择, 我们得到与实验结果符合最好的参数, 即 Si 表面原子浓度是体 Si 的 3%, 渗透深度为 0.2 nm, 界面反应层的厚度为 0.5 nm. 另外, 从图 2 中可知, Sm 膜愈厚拟合得愈好, 膜愈薄拟合得愈差, 这正是上面只将 R1 和 R2 相当一个整体看待的缘故.

综上所述, Sm/Si(100)2×1 界面的扩散和反应均很强, 是一种典型的

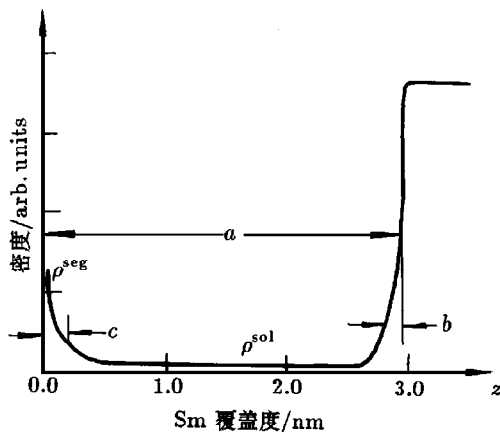


图 4 Sm/Si(100)2×1 界面各原子浓度和扩散深度示意图

反应界面.膜厚时,这个反应层的厚度约为 0.5 nm.另外,有少量的 Si 原子偏析到表面.

5 结 论

通过以上的讨论,可以得到以下结论:

1. 在低覆盖度时,Sm 与 Si 的作用很弱,界面无扩散与反应,能带弯曲值为 0.2 eV.
2. 当 Sm 膜厚达到 0.1 nm 以上时,界面发生扩散和化学反应,有少量 Si 原子偏析到 Sm 膜的表面.Sm 在 Si(100) 2×1 的界面反应和扩散都比它在 Si(111) 7×7 要强.达到稳定时,界面反应层的厚度为 0.5 nm,表面 Si 原子浓度为体 Si 原子浓度的 3%.

- [1] G. Rossi, *Surf. Sci. Rep.*, **7**(1987),1.
- [2] S. Chang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987),3013.
- [3] A. Franciosi *et al.*, *Solid State Commun.*, **47**(1983),427.
- [4] A. Franciosi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984),5611.
- [5] B. M. Trefas *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989),9811.
- [6] V. M. Koleshleo *et al.*, *Thin Solid Film*, **141**(1986),277.
- [7] V. A. Henle *et al.*, *Surf. Sci.*, **243**(1991),141.
- [8] F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980),1112.
- [9] M. G. Maso *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981),730.
- [10] R. Ludeke *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**(1983),581.
- [11] S. T. Lee *et al.*, *Phys. Rev.*, **B23**(1981),505.
- [12] Xu Shi-hong *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993),745.
- [13] 李名復著,半导体物理学(科学出版社,北京,1991),第 279 页.

SRPES STUDY OF THE Sm/Si(100) INTERFACE FORMATION AND ELECTRONIC STRUCTURES

XU SHI-HONG¹⁾ LU ER-DONG YU XIAO-JIANG PAN HAI-BIN

ZHANG FA-PEI XU PENG-SHOU

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and

Technology of China, Hefei 230029)

¹⁾(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 12 May 1995; revised manuscript received 22 June 1995)

ABSTRACT

The behavior of interface formed by growing thin Sm film on the Si(100) 2×1 substrate at room temperature has been investigated by core level and valence band photoemission using synchrotron radiation. The experimental results show the existence of distinct stages corresponding to chemisorption and agglomeration of Sm atoms (coverage $\Theta < 0.5$ ML), reactive interdiffusion ($0.5 \text{ ML} \leq \Theta \leq 4-6 \text{ ML}$), and growth of metallic Sm. Compared to Si(111) 7×7 the reactivity of Sm on the Si(100) 2×1 substrate is enhanced and a greater tendency for interdiffusion of Sm and Si is observed. Also we have discussed the interface formation and the interface profile carefully.

PACC: 7330; 7360D; 7320