

## 研究快报

**Pb/Si(001) 系统界面反应的 ELS 研究\***

赵汝光 贾金峰 杨威生

(北京大学物理系 北京, 100871)

1992年3月2日收到, 1992年6月8日修改定稿

用可调探测深度电子能量损失谱 (TELS)<sup>[1,2]</sup> 及俄歇电子谱 (AES) 研究 Pb/Si(001) 系统界面反应。结果表明: 在室温下, Pb 与 Si 发生相互作用、强烈互混, 形成界面相, 其厚度约  $(15 \pm 3)\text{\AA}$ , 同时此相有确定的 Pb/Si 原子比, 其根据是这个相有能量确定的、峰宽很窄的体等离激元峰, 此峰能量为 10.7 eV, 峰宽与 Si 的体等离激元峰相似。互混发生在氧污染很小的条件下, 仅 0.6 ML 的氧就足以阻止互混的发生, 形成陡变的无相互作用的 Pb/Si 界面。

PACC: 6848, 8265, 3480

**一、导言**

近年来一些研究工作认为肖特基势垒的高度与金属/半导体界面的原子结构有关<sup>[3,4]</sup>。因此金属/半导体界面原子结构的研究成为重要课题。Pb/Si 系统亦很受重视。已被用来研究 Pb/Si 界面的方法很多<sup>[5-13]</sup>, 如低能电子衍射 (LEED)、反射高能电子衍射 (RHEED)、扫描隧道显微镜 (STM)、光电子谱 (PES)、离子散射 (ISS) 等, 绝大多数工作倾向于 Pb 与 Si 不发生互混, 存在陡变界面<sup>[10-13]</sup>。只有在最近的 STM 研究中<sup>[9]</sup> 才观察到 Pb 原子置换了 Si 原子的现象, 提出在表面 Pb 原子与 Si 原子有互混的观点。

本工作用 TELS 及 AES 对 Pb/Si(001) 在多种状况下的界面进行了详细的研究, 结果表明: 当 Si 表面被少量氧 (如 0.6 ML) 污染后, Pb 与 Si 不发生互混, 形成陡变界面。但当氧的污染控制在极少量 (如 0.2 ML 以下), 则 Pb 与 Si 原子能发生互混, 并形成有确定 Pb/Si 原子比, 有一定厚度的 Pb-Si 互混层。互混层体等离激元的能量为 10.7 eV, 它不同于纯 Si 及纯 Pb 的体等离激元的能量 (17.3 eV 及 13.0 eV)。互混层的最大厚度约为  $(15 \pm 3)\text{\AA}$ 。

**二、实验方法**

测量 ELS 谱用 MAC-2 能量分析器 (RIBER 公司产品), 角积分型, 能量分辨率为

\* 本工作为国家自然科学基金资助项目。

1.0eV, 不随入射电子能量变化, 入射电子能量由 0—3000eV 连续可调, 入射角为 66°(入射方向与表面法线的夹角), 信号测量用锁相放大器的  $d^2N/dE^2$  模式, 测试时主室真程度好于  $9.3 \times 10^{-9}$ Pa, 蒸镀 Pb 在制备室进行, 其真程度好于  $4 \times 10^{-8}$ Pa。Si(001) 表面经氩离子轰击, 1100°C 退火 5 分钟, 850°C 退火 10 分钟, 得到很好的  $2 \times 1$  LEED 图形。用 AES 检验各种杂质的含量, 表明都很低, 其 AES 比如下: O(502eV)/Si(92eV) < 0.02%, N(379eV)/Si(92eV) < 0.02%, C(249eV)/Si(92eV) < 0.05%。Pb 源必需彻底去气。可用逐渐升温加热去气, 直到 Pb 的蒸镀速率为 0.14—0.2 ML/分钟时, 制备室的压强比未加热时的增加量不超过  $2.7—5.3 \times 10^{-9}$ Pa。Pb 的蒸镀速率用加热电流控制, 用蒸汽压监视, 由 Pb 蒸镀到 Ni(001) 表面确定了的速率<sup>[2]</sup>标定, 误差小于 20%。

使 Si 表面吸附氧的方法是将样品放在真程度较差的环境中一定时间, 如在压强为  $5.3 \times 10^{-8}$ Pa 的环境中放 4 小时, 则氧的覆盖度约为 0.6ML。Si 表面吸附氧的量可由其表面等离子激元峰分裂成两个峰的分裂程度来估计<sup>[14,15]</sup>。将此结果与 AES 测量结果对照, 当氧的覆盖度为 0.6ML 时, 对应的 O(502eV)/Si(92eV) 为 0.07%。

### 三、结 果 分 析

在被氧污染的 Si(001) 表面上蒸镀 Pb 后, ELS 曲线与纯 Pb 及纯 Si 的 ELS 曲线的比较如图 1 所示(强度为  $-d^2N/dE^2$ )。在 Pb 蒸镀量为 2ML 的 ELS 曲线上不仅有 Pb 的  $5d_{3/2}$  及  $5d_{5/2}$ (在 21.3eV 及 18.7eV) 芯能级峰, 而且在 13eV 有明显的 Pb 的体等离子激元峰及在 6.3eV 有  $6s$  能带峰(其值略小于纯 Pb 的  $6s$  能带峰(6.8eV), 变小的原因可能是由于 Pb 与 Si 的界面化学环境发生了变化所引起的)。Si 的体等离子激元峰在 17.3eV 而且还相当高。Si 及 Pb 的表面等离子激元峰在 9—12eV 范围内, 重叠在一起不能分开。4eV 附近的小峰是由 Pb 的  $6p$  能带峰及 Si 的带间跃迁峰  $E_1, E_2$  组成, 由于离弹性峰太近位置难以准确测定。当 Pb 的蒸镀量为 6ML 时 ELS 曲线很像纯 Pb 的 ELS 曲线,  $6s$  能带峰移到了 6.5eV。在 Pb 的蒸镀量为 2ML 及 6ML 时的 ELS 曲线上都看不到不同于纯 Pb 及纯 Si 的新峰。也就是说这时的 ELS 曲线仅仅是纯 Pb 和 Si 的 ELS 曲线的简单叠加。由此可知, 在氧的覆盖度大于 0.6ML 的 Si(001) 表面蒸镀 Pb, 则 Pb 与 Si 不发生互混, 存在陡变界面。我们的实验还表明在任何温度退火(直到 Pb 完全脱附), Pb 与 Si 都不发生互混。

在室温下在清洁的 Si(001) 表面上(氧的污染在 0.2ML 以下)蒸镀 2ML 及 6ML 的 Pb, 无需退火即得到与图 1 完全不同的如图 2 所示的 ELS 曲线。最明显的差异是无论蒸镀 2ML 还是 6ML 的 Pb, 其 ELS 曲线上均没有 Pb 的体等离子激元峰(13.0eV)及  $6s$  能带峰(6.8eV), 而在 10.7eV 有一很高的峰, 在 15eV 左右有一很明显的拐肩。而且 Pb 的蒸镀量大于 2ML 后 ELS 曲线的形状基本不变, 直到 Pb 的蒸镀量高达 20ML 左右才出现 Pb 的体等离子激元峰及  $6s$  能带峰。我们由对实验结果的分析确定 10.7eV 及 15eV 峰的性质。

图 3 给出在清洁 Si(001) 表面蒸镀 Pb 的过程中, ELS 曲线上各峰的变化情况。当 Pb 的蒸镀量为 0.9ML 时, Si 的体等离子激元峰及表面等离子激元峰均有明显下降。当

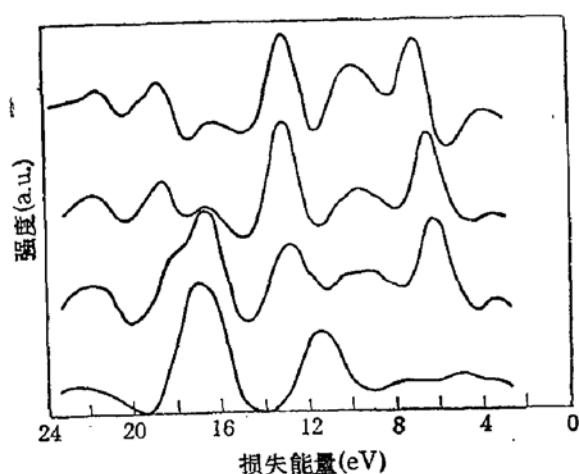


图1 被0.6ML的氧污染的Si(001)表面蒸镀6ML及2ML的Pb后的ELS曲线(从上数第2,3条线)与纯Pb及清洁Si(001)-2×1的ELS曲线(第1,4条线),入射电子能量为1950eV

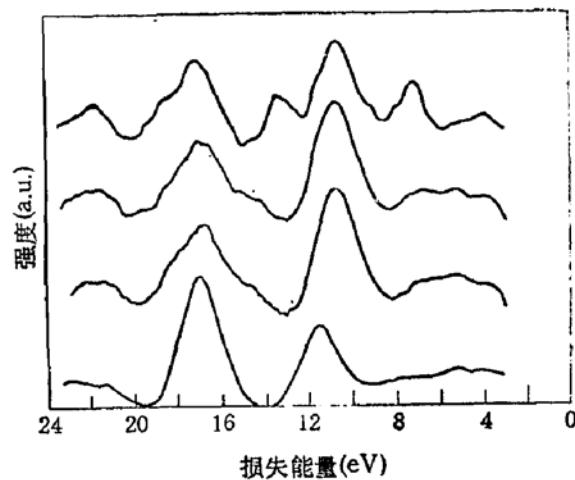


图2 在清洁Si(001)表面蒸镀6ML及2ML Pb后的ELS曲线(从上数第2,3条线),及蒸镀20ML Pb后和清洁Si(001)-2×1的ELS曲线(第1,4条线),入射电子能量为1950eV

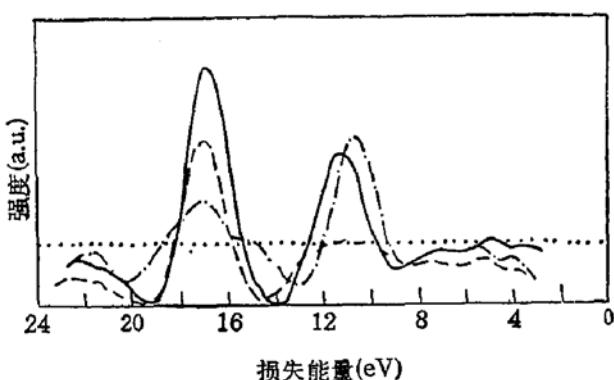


图3 在清洁Si(001)表面未蒸镀Pb(实线),及蒸镀0.9ML(虚线)和2-6ML(点画线)的ELS曲线,入射电子能量为1950eV. 强度归一到弹性峰

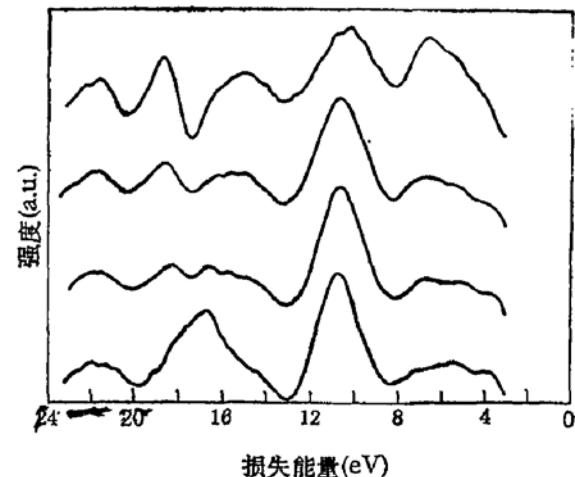


图4 在清洁Si(001)表面蒸镀2ML的Pb,入射电子能量分别为200eV, 500eV, 1000eV, 1950eV(从上到下)的ELS曲线

Pb的蒸镀量增至2ML时Si的体等离激元峰继续下降,同时在15eV左右出现一拐肩,在原来Si的表面等离激元峰低能侧出现一个相当高的峰,其能量为10.7eV。此峰是在Si的表面等离激元峰下降以后出现的而且其能量小于Si的表面等离激元峰,表明它是一个新峰。Pb的蒸镀量增至6ML时,曲线形状基本不变。

图4给出清洁Si(001)表面蒸镀2ML的Pb后,入射电子能量不同的ELS曲线。可以看到在我们所用的探测范围内(约2.1—12.2 Å<sup>2</sup>),10.7eV峰的相对峰高(例如与Pb的5d<sub>5/2</sub>或5d<sub>3/2</sub>相比)随着探测深度的增加而增大,表明10.7eV的峰不是一个表面峰。结合图3,说明它是一个新的体等离激元峰或新的带间跃迁峰。但无论是那一种都表明有一不同于纯Pb也不同于纯Si的新的体相存在。这种体相必定既含有Pb又含有Si,即是由Pb和Si互混而成的。

若10.7eV的峰是Pb-Si互混层的体等离激元峰,这互混层与纯Si之间界面等离激元的能量可用介电理论简化模型<sup>[16-18]</sup>计算。Si的介电常数可表示为<sup>[18]</sup>:

$$\epsilon_{Si}(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 - \Delta^2)$$

Si 的体等离激元峰  $\hbar\omega_p = 17.3\text{eV}$ ,  $\hbar^2\Delta^2 = 26.3(\text{eV})^2$ . 由于互混层的介电常数尚未确定, 我们可有两种假设: 一是用与 Si 相同的表达形式表达, 可写成:

$$\epsilon_{Pb-Si}(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 - \Delta^2)$$

式中  $\hbar\omega_p = 10.7\text{eV}$ ,  $\hbar^2\Delta^2 = 26.3\text{eV}^2$ . 由边界条件  $\epsilon_{Pb-Si}(\omega) = -\epsilon_{Si}(\omega)$  可得到界面等离激元的能量  $\hbar\omega \approx 15.3\text{eV}$ . 另一是将互混层的介电常数用与 Pb 的介电常数相同的形式表示, 即

$$\epsilon_{Pb-Si}(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$$

式中  $\omega_p = 10.7\text{eV}/\hbar$ . 解边界条件的方程则可得界面等离激元的能量为  $15.1\text{eV}$ .

两种结果基本相同. 因此认为实验曲线上  $15\text{eV}$  左右的峰是 Pb-Si 互混层与纯 Si 界面的等离激元峰是合理的.

由图 4 曲线可看到在  $7\text{eV}$  左右的峰在入射电子能量低时强度变大, 说明它是一表面峰. 另外, 其能量与  $10.7\text{eV}$  之比接近  $1/\sqrt{2}$ , 所以我们认为 Pb-Si 互混层与真空界面的等离激元峰在这里.

理论计算互混层与纯 Si 及真空的界面等离激元峰的能量值与实验值的一致支持  $10.7\text{eV}$  的峰是互混层的体等离激元峰的判断.

至此, 我们已经判明在清洁的 Si(001) 表面上在室温下蒸镀适量 Pb 测得的 ELS 曲线上在  $10.7\text{eV}$  处有一个新的体等离激元峰. 这个峰是 Pb 与 Si 混合形成的新相的体等离激元峰. 由于这个峰有固定不变的峰位, 并有很窄的峰宽(与 Si 的体等离激元峰相仿), 所以可以断定这个 Pb-Si 混合相有确定的结构和确定的 Pb/Si 原子比.

比较图 5 的两条曲线也表明在清洁 Si(001) 表面上蒸镀 Pb 后有 Pb-Si 互混层存在, 当 Pb 的蒸镀量均为  $2\text{ML}$  时, 在有氧污染样品的 ELS 曲线上仍有相当明显的 Si 的体等离激元峰 ( $17.3\text{eV}$ ). 而在清洁样品的 ELS 曲线上就看不到 Si 的体等离激元峰了. 这说明 Pb 的蒸镀量虽然一样, 但清洁 Si 表面蒸镀 Pb 后在纯 Si 上的覆盖层比有氧污染 Si 表面上蒸镀等量 Pb 后的覆盖层要厚. 其原因只能是 Pb 原子与 Si 原子发生了互混, 形成了比纯 Pb 层厚的 Pb-Si 互混层.

实验表明当 Pb 的蒸镀由  $2\text{ML}$  增到  $6\text{ML}$  或更高些, ELS 曲线的形状基本不变, 如

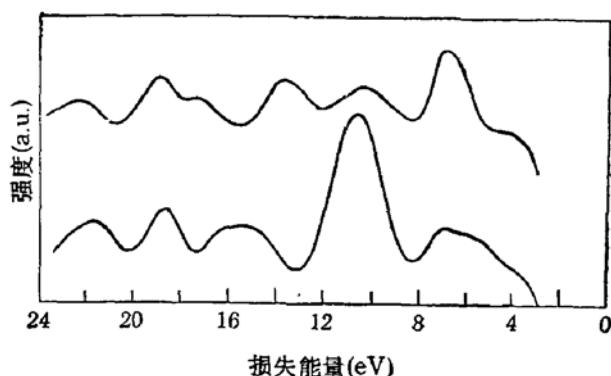


图 5 在清洁 Si(001) 表面蒸镀  $2\text{ML}$  的 Pb(下线), 及在被  $0.6\text{ML}$  氧污染的 Si(001) 表面蒸镀  $2\text{ML}$  的 Pb(上线)的 ELS 曲线。入射电子能量为  $500\text{eV}$ . 强度归一到弹性峰

图 3 中点画线所示。特别是 Si 的体等离激元峰 (17.3 eV) 的强度(归一到弹性峰)保持不变,这表明 Pb 蒸镀量虽然在增加,但纯 Si 上覆盖层的厚度基本不变,即 Pb-Si 互混层是有一极限厚度的。多余的 Pb 形成二维尺度很小(如几十 Å)的 Pb 岛,由于尺度太小至使 Pb 的体等离激元难以存在<sup>[19]</sup>,6s 能带也未能形成。在 Pb 的蒸镀量至 6ML 时 Pb/Si 的 AES 峰高比也基本不变,这也表明 Pb-Si 互混层的含 Pb 量不变,Pb 量的增加主要使 Pb 岛的高度增加,而面积增大甚缓。由图 2 曲线可看到直到 Pb 的蒸镀量高达 20ML 时 Pb 的体等离激元峰及 6s 能带峰才开始出现,而且 Si 的体等离激元峰还相当高,这也说明在 Pb 的蒸镀量小于 20ML 时,Pb 岛的二维尺度是很小的。

我们不妨用图 3 中 Si 的体等离激元峰强度的衰减来粗略估计一下覆盖层的极限厚度。由于 ELS 曲线是二次微商曲线,零线位置受到二次电子等因素的影响难以准确确定,但从所得到的曲线看,零线应在信号为零时的线(图 3 中点线)与 ELS 曲线最小值之间,按此大致位置,由图 3 上 Pb 的蒸镀量为零及 2ML 两条曲线的 Si 的体等离激元峰的强度(归一到弹性峰)来估算,所用公式为<sup>[18]</sup>:

$$I_D = I_0 \exp(-D/d)$$

入射电子能量为 1950eV 故  $d = \lambda \cos \theta = 12.2 \text{ \AA}$ ;  $\lambda$  为人射电子平均自由程,  $\theta$  为人射角,  $D$  为覆盖层厚度,  $I_0$  为覆盖层厚度为零时的强度,  $I_D$  为覆盖层为  $D$  时强度。用此公式计算清洁 Si 表面上 Pb 蒸镀量为 2—6ML 时 Pb-Si 互混覆盖层的极限厚度  $D_{\max}$  约为  $(15 \pm 3 \text{ \AA})$ 。

#### 四、结 论

TELS 的实验结果表明 Pb 在清洁的 Si(001) 表面,在室温下能够形成几个原子单层厚(约  $15 \pm 3 \text{ \AA}$ )的 Pb-Si 互混层,它有确定的结构和确定的 Pb/Si 原子比,互混层的体等离激元峰的能量为 10.7eV。少量氧的污染,如 0.6ML,就能阻止互混的发生。

#### 参 考 文 献

- [1] T. Ito, M. Iwamin and A. Hiraki, *Solid State Commun.*, **36**, 695(1980).
- [2] 赵汝光, 杨威生, *物理学报*, **41**, 1125(1992).
- [3] R. T. Tung, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 461(1984).
- R. T. Rung, J. M. Gibson and J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 429(1983).
- [4] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1589(1990).
- [5] P. I. Estrup and J. J. Morrison, *Surface Sci.*, **2**, 465(1964).
- [6] G. Le Lay, J. Peretti, M. Hanbucken and W. S. Yang, *Surf. Sci.*, **204**, 57(1988).
- [7] W. S. Yang R. G. Zhao and J. F. Jia, *Surface Sci.*, 待发表
- [8] H. Yaguchi, S. Baba and A. Kinbara, *Surf. Sci.*, **33/34**, 75(1988).
- [9] E. Ganz, F. Xiong, I. S. Hwang and J. Golovchenko, *Phys. Rev.*, **B43**, 7316(1991).
- [10] G. Le Lay, K. Hricovini and J. E. Bonnet, *Phys. Rev.*, **B39**, 3927(1989).
- [11] G. Le Lay, K. Hricovini and J. E. Bonnet, *Applied Surface Science*, **41/42**, 25(1989).
- [12] K. Hricovini, G. Le Lay, A. Kahn, A. Taleb-Ibrahimi and J. E. Bonnet, *Springer series in surface science Vol 24(1991)*, 589.
- [13] M. Saitoh, K. Oura, K. Asano, F. Shoji and T. Hanawa, *Surf. Sci.*, **154**, 394(1985).
- [14] H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev.*, **B9**, 1951(1974).

- [15] H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev.*, **B10**, 710(1974).
- [16] R. G. Barrera and C. B. Duke, *Phys. Rev.*, **B13**, 4477(1976).
- [17] L. J. Brillson, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 245(1977).
- [18] P. Perfetti, S. Nonnarone, F. Patella, C. Quaresima, M. Capozi and A. Savoia, *Phys. Rev.*, **B26**, 1125 (1982).
- [19] Excitation of plasmons and interband transitions by electrons. H. Raether. Springer Tracts in Modern Physics Vol. 88(1980), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

## ELS Investigation of Interfacial Reaction of Pb/Si(001) System

Zhao Ruguang, Jia Jinfeng and Yang Weisheng

(Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871)

### Abstract

Tunable-sampling-depth electron energy loss spectroscopy and Auger electron spectroscopy have been used to investigate the room temperature interfacial reaction of the Pb/Si(001) system. Our results show that strong intermixing between Pb and Si happens at room temperature, resulting in formation of an interfacial phase which has a maximum thickness of about  $15 \pm 3$  Å together with a specific Pb/Si atomic ratio as indicated by the fact that the bulk plasmon of this phase has a specific energy of 10.7 eV and a peak width as narrow as that of the silicon. The intermixing can be substantially reduced by small amount of oxygen contamination. 0.6 monolayers of oxygen is enough to halt the intermixing completely. This might be responsible for the fact that the Pb/Si(001) interface was reported as unreactive and abrupt.

PACC: 6848, 8265, 3480