

Co 在 Si(100) 表面化学吸附的电子结构和性质*

危书义¹ 马 丽¹ 杨宗献¹ 戴宪起¹ 张开明²

(1 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453002)

(2 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 用紧束缚下的 Muffin-tin 轨道线性组合方法研究了单层 Co 原子在理想的 Si(100) 表面的化学吸附. 计算了 Co 原子在不同位置时吸附体系的能量. 结果表明, Co 原子在 C 位(四度位)时吸附最稳定, 在 Co/Si(100) 界面存在 Co、Si 混合层. 同时对电子转移情况和层投影态密度进行了研究.

关键词: 化学吸附; 钴; 硅; 低指数单晶面; 金属薄膜

PACC: 6820; 7115F; 7320A

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)10-1040-04

1 引言

由于在集成电路技术上的应用, 纯净 Si 表面吸附过渡金属性质的研究受到人们极大的重视. 它优良的电子传导性能是欧姆结、肖特基势垒、双异质结等所必需的, 且它所具有的耐高温性在设备制造工艺中也有相当高的应用价值. NiSi₂ 和 CoSi₂ 是理想的 Si 表面外延生长材料, 因为它们具有与 Si 相似的晶格结构和良好的晶格匹配. 利用 CoSi₂ 做外延层在耐高温方面的研究已经取得成功, 因此人们更倾向于选择 CoSi₂ 做为 Si 表面的外延层材料^[1,2].

CoSi₂ 外延层可以由室温下将 Co 沉积在 Si 表面和随后的退火来获得. 对于金属原子在半导体表面的吸附, 界面形成的最初阶段的研究对了解界面性质相当重要. 实验上对极薄 Co 层在 Si 表面吸附的电子结构和吸附面结构已有详细的研究^[3,4]. 极薄 Co 层的电子结构与块状 Co 很不相同, 并且在 Co/Si 界面存在 Co-Si 混合层. Tsay^[5] 以及 Li 和 Wang^[6] 通过研究 Co/Si 系统的磁性发现铁磁性“死”层的存在^[5,6]. Meyerheim^[7] 等通过研究 Co/Si(100) 界面的形成, 发现将 Co 蒸发到化学腐蚀和退火处理的 Si(100)(2×1) 表面, 当 Co 原子为 0.5ML 时, 吸附在局

域未重构的 Si(100) 表面四度位处, 且其基本位于同一平面内. 当覆盖度增加时, Co 原子将占据 Si 晶格的空隙或取代 Si 的位置. 本文用紧束缚下的 Muffin-tin 轨道线性组合(TB-LMTO)方法^[8-10], 采用超级原胞近似, 研究了单层(1ML) Co 原子在 Si(100) 表面吸附的电子结构和性质.

2 方法和模型

用于计算的超级原胞模型如图 1(a) 所示, 与文献[11, 12] 中所用模型相似. 考虑 1ML 的 Co 原子在 Si(100) 表面的吸附, 用 13 个 Si 原子层模拟基底, 在基底两边各吸附一单层的 Co 原子, 同时包含相当于 5 个原子层厚度的真空层, 模型具有镜面对称性. 我们用增加真空层厚度的方法(相当于 9 个原子层厚度)进行测试计算, 表明所取模型是合理的.

Co 原子在 Si(100) 表面有四种可能的吸附位置(图 1(b)), 即顶位 A, 两个桥位 B₁(位于第四原子层的 Si 在其下方)和 B₂(位于第二原子层的 Si 在其下方)以及四度位 C. 选择 Si 晶格共价键的长度做为 Co 原子与其最近邻吸附面键长的初始值. 计算时, 考虑 Co3d⁷4s² 和 Si3s²3p² 的价电子态, 而将芯态电子冻结.

* 河南省自然科学基金资助项目(批准号: 0111051111)

危书义 男, 1965 年出生, 副教授, 从事固体表面与界面的理论研究.

2002-10-20 收到, 2003-02-11 定稿

附的情况下, Co 原子与表面层 Si 原子十分接近, 其电子发生排斥作用进入到第二层和真空层的数目要比纯净表面多. 第三层和中间层的有效电子数基本不受吸附作用的影响, 说明我们所取模型的厚度是合理的.

纯净 Si(100) 体系的层投影态密度 (LPDOS) 与吸附体系的 LPDOS 如图 3 所示, 能量取样点数为 324 个, 能量零点定在费米能级处(图中垂线所示). 从图中可以看到, 中间层的投影态密度与块材基本相同, 这也可以说明我们所取模型对模拟 Co/Si

(100) 体系是合理的. 对于纯净的 Si(100) 体系(图 3 (a)), 其表面层和次表面层的投影态密度与块材很不相同. 表面层中, 在费米能级附近出现一尖峰(A)并伴有在能隙中的扩散, 这来自于 Si 的悬挂键, 其主要是 Si3p 态的贡献, 小部分是 Si3s 态. 另一显著的尖峰(B)出现在费米能级下方 7.5eV 处. 与 A 峰相比, B 峰是一共振态, 主要来自 Si3s 态的贡献, 小部分来自 Si3p 态. 而在次表面层中两个峰高明显降低.

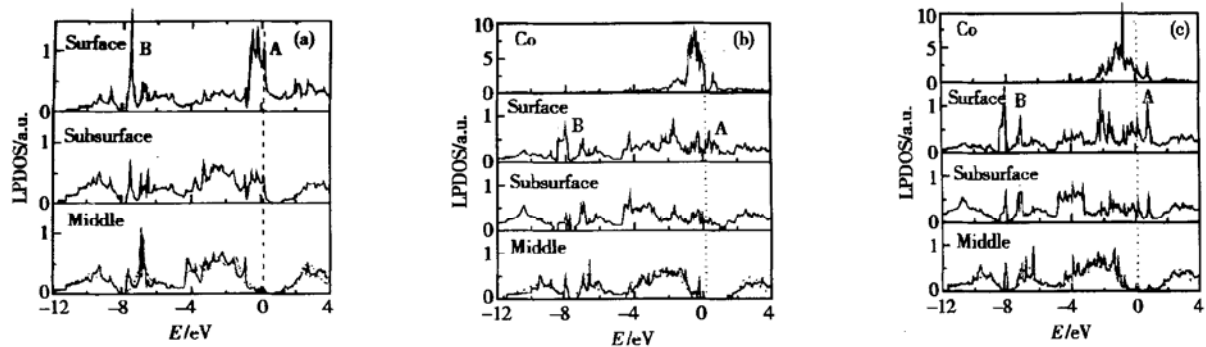


图 3 纯净 Si(100) 体系(a)及 Co 吸附于 C₁ 位(b) .C₂ 位(c) 的 LPDOS 垂线标明的是费米能级, 块材的 LPDOS 用虚线表示.

Fig. 3 Layer projected density of states for the systems of clean Si(100) surface (a), Co adsorbed Si(100) surfaces for Co on C₁ site (b) and C₂ site (c) The vertical line indicates the Fermi level and the dashed line is the LPDOS for the bulk.

与纯净表面的 LPDOS 相对比, 对于吸附体系(图 3 (b) 和 3(c)) 我们可以得到以下结论, 中间层的 LPDOS 只有轻微的改变, 这表明中间层与块材十分相似, 又一次证明了我们所取的超级原胞对于模拟表面问题是合理的. 由于 Co 的吸附, 表面层的 LPDOS 有明显改变. 峰 A 完全消失, 其状态扩散到 -4.8eV 到 2eV 的区域内, 峰 B 降低并向下转移至 -7.5eV 到 -8.2eV 区域. 以上结果是由于吸附层 Co 原子与表面层 Si 原子相互作用, 使 Si 原子的悬挂键部分饱和. 当 Co 吸附在 C₂ 位时(图 3(c)), 与次表面层也产生相互作用. 而且, 主要是 Co3d 态与 Si3p 态成键, Co4s 态与 Si3s3p 态以及 Si3s 态与 Co4s3d 态的键合较弱. 这是过渡金属在半导体基底吸附的普遍行为. 吸附层的 Co 原子在费米能级处有很高的态密度, 这意味着吸附 1ML Co 原子的 Si(100) 表面具有金属特性.

4 结论

用 TB-LMTO 方法研究了单层的 Co 原子在 Si(100) 表面吸附的电子结构和性质. Co 原子在四度位(C) 吸附最稳定, 在 Co/Si(100) 界面存在 Co-Si 混合层. 纯净 Si(100) 表面的 LPDOS 在吸附 Co 原子之后有明显地降低, 其原因是表面层 Si 原子的悬挂键被 Co 原子部分饱和, Co 原子的 3d 态主要与 Si 原子的 3p 态成键, 其余态成键较弱. 吸附层的 Co 原子在费米能级附近有很高的态密度, 因此 Si(100) 表面吸附单层的 Co 原子时具有金属特性.

参考文献

- [1] Dolbak A E, Olshanetsky B Z, Teys S A. Co interaction with clean silicon surfaces. Surf Sci, 1997, 373: 43
- [2] Scheuch V, Voigtlander B, Bonzel H P. Nucleation and growth of CoSi₂ on Si(100) studied by scanning tunneling mi-

- croscopy. Surf Sci, 1997, 372: 71
- [3] Dolbak A E, Olshansky B Z, Teys S A. Initial stages of Co silicides growth on Si: surface structures. Phys Low Dim Struct, 1997, 3(4): 113
- [4] Rangelov G, Augustin P, Stober J, et al. Initial stages of epitaxial CoSi₂ formation on Si(100) surfaces. Phys Rev B, 1994, 49(11): 7535
- [5] Tsay J S, Yang C S, Liou Y, et al. Magnetic properties of ultrathin Co films on Si(111) and CoSi₂ surfaces. J Appl Phys, 1999, 85(8): 4967
- [6] Li M, Wang G C. Simpal setup combining ferromagnetic resonance and surface magneto-optic Kerr effect for measurements of magnetic properties of ultrathin films in ultrahigh vacuum. J Vac Sci Technol A, 1996, 14(6): 3288
- [7] Meyerheim H L, Döbler U, Pusechmann A. Preparation-dependent Co/Si(100) (2 × 1) interface growth: Spontaneous silicide formation versus interstitial-site mechanism. Phys Rev B, 1991, 44(11): 5738
- [8] Andersen O K, Jepsen O. Explicit, first-principles tight-binding theory. Phys Rev Lett, 1984, 53(27): 2571
- [9] Andersen O K, Pawłowska Z, Jepsen O. Illustration of the linear muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si. Phys Rev B, 1986, 34(8): 5253
- [10] Nowak H J, Andersen O K, Fujiwara T, et al. Electronic-structure calculations for amorphous solids using the recursion method and linear muffin-tin orbitals: Application to Fe₈₀B₂₀. Phys Rev B, 1991, 44(8): 3577
- [11] Yang Zongxian, Zhang Kaiming, Ke Sanhuang, et al. Electronic structure of Mn on the GaAs(001) surface. Phys Rev B, 1997, 56(11): 6727
- [12] Lu Wenchang, Zhang Kaiming, Xie Xide. Adsorption of a monolayer of iron on β-SiC(100) surfaces. Phys Rev B, 1993, 48(24): 18159

Electronic Structure and Characteristic of Co Chemisorption on Si (100) Surface*

Wei Shuyi¹, Ma Li¹, Yang Zongxian¹, Dai Xianqi¹ and Zhang Kaiming²

(1 College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China)

(2 Applied Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The adsorption of one monolayer Co atoms on an ideal Si(100) surface is studied by using the self-consistent tight-binding linear muffin-tin orbital method. Energies of adsorption systems of a Co atom on different sites are calculated. It is found that the adsorbed Co atoms are more favorable on C site (four-fold site) than on any other sites on Si(100) surface and a mixed layer of Co and might exist at Co/Si(100) interface. The charge transfer and the layer projected density of states are also studied.

Key words: chemisorption; cobalt; silicon; low index single crystal surfaces; metallic films.

PACC: 6820; 7115F; 7320A

Article ID: 0253-4177(2003)10-1040-04

* Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (No. 0111051111)

Wei Shuyi male, was born in 1965, associate professor. Now he is engaged in research on surface and interface of solid material.

Received 20 October 2002, revised manuscript received 11 February 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics