

# 金属在半导体表面上的吸附

谢希德 资剑

(复旦大学物理系, 上海 200433)

对近年来金属在半导体表面上吸附的理论和实验进展进行了评论。着重讨论了亚单层覆盖体系中存在的争议之处及最新进展。贵金属在 Si(111) 表面上的吸附, 情况相当复杂。例如对 Ag/Si(111), 虽然理论和实验上提出了许多模型, 但目前还存在许多争议, 尚没有定论。还讨论了碱金属和稀土金属在 Si 表面上的吸附。对 K 在 Si(100) 表面及 K 和 O 在 Si(100) 表面上的共吸附模型进行了详细讨论。另外, 对碱金属在 GaAs 表面上的吸附的一些最新的结果进行了讨论。

## Abstract

In the present paper, recent theoretical and experimental works on the adsorption of metals on semiconductor surfaces are briefly reviewed. Emphasis is placed on the recent developments and controversies of some of the monolayer adsorbed systems. For example, for noble metals on Si(111) surface, the situation is quite complex. Many models have been proposed based on theoretical and experimental investigations of Ag/Si(111). However, there still exist many controversies and no final conclusions have yet been achieved. The adsorption of alkali metals and rare-earth metals on Si surface is also discussed. More detailed discussions are devoted to the adsorption of K on Si(100) and coadsorption of K and O on Si(100). In addition, some new results published in literature of the adsorption of alkali metals on GaAs surface are briefly reviewed.

众所周知, 金属/半导体界面在微电子技术领域起了非常重要的作用。因为对大多数器件来说, 金属敷层的质量和稳定性不仅影响器件的可靠性, 而且肖特基势垒的高度也很强地依赖于界面的结构。因此, 从实验和理论上研究界面的原子位置、成键特性以及电子结构具有重要的实际意义及理论意义。最近, 扫描隧道显微镜 (STM) 的出现, 使我们对金属/半导体界面的物理特性有了更进一步的了解。本文不可能涉及该领域的方方面面, 仅讨论某些亚单层覆盖系统中的有争议之处及最新进展。我们将着重讨论 III 族金属、贵金属 Ag, Cu, Au 及稀土金属在 Si(111) 表面的吸附; 碱金属在 Si(100), Si(111) 表面上的吸附; 碱金属在 GaAs(110) 表面上的吸附。

## 一、金属在 Si(111) 表面上的吸附

对 Si(111) 表面结构的研究已有 20 多年, 现在比较清楚, Si(111) 表面有退火的  $7 \times 7$  再构及室温解理的  $2 \times 1$  结构。关于  $7 \times 7$  再构, 目前比较好的模型是二聚化-附加原子-位错 (DAS) 模型<sup>[1]</sup>(图 1)。最近 Fan 等<sup>[2]</sup>发现了一个新的结构—— $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-R30^\circ$  (以后简记为  $\text{Si}(111)-\sqrt{3}$ ), 其中  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  原胞中的第一层 Si 原子被去掉。从图 2 可以看出, 这个表面存在  $1/3$  单层的空位, 第一层与第二层原子的间距被大大压缩, 同时第三层原子如图 2 箭头所示沿水平方向位移。

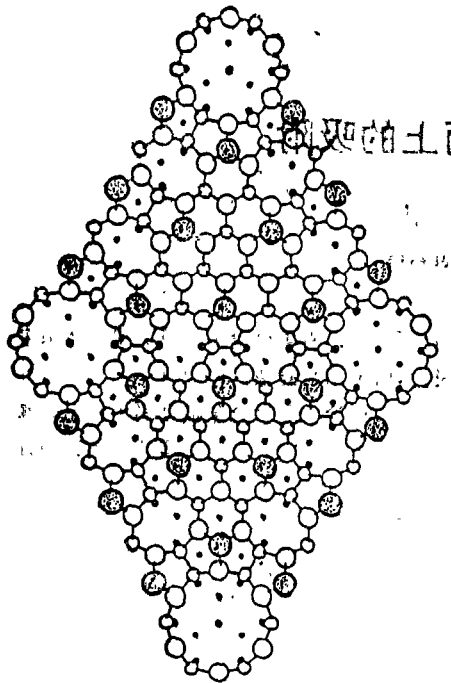


图1 Si(111)-7×7再构的DAC模型

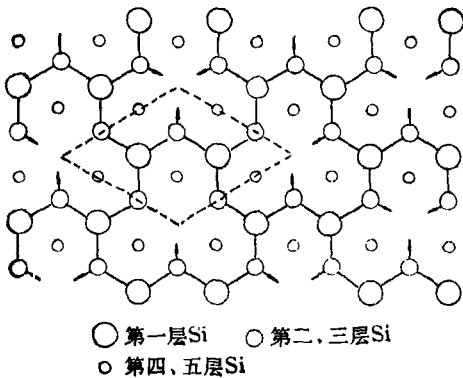


图2 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 空位模型的俯视图(虚线代表  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 原胞)

### 1. III 族元素的吸附

对大多数金属/Si(111)界面,除发现的其他结构外,最常见的结构是 Si(111)- $\sqrt{3}$  结构。对 III 族元素,实验和理论都发现,吸附原子可以吸附在  $H_3$  位(三度空位)或者吸附在  $T_4$  位(三度填充位)。在  $H_3$  位模型中,吸附原子位于第四层 Si 原子上部;而对  $T_4$  位模型,吸附原子位于第二层 Si 原子之上。对 Al 在 Si(111) 表面上的吸附,最初认为 Al 原子吸附在  $H_3$  位, Northrup<sup>[3]</sup> 的理论计算证实  $\geq$

原子位于  $T_4$  位,并同第一层的三个最近邻 Si 原子成键。 $T_4$  位比  $H_3$  位的吸附更稳定,能量大约小 0.3eV/附加原子。隧道显微镜<sup>[4]</sup>及光电发射实验<sup>[5]</sup>支持  $T_4$  位模型。最近对

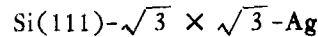


的动力学 LEED 强度的定量分析结果也证实了  $T_4$  位是最稳定的吸附位,同时还给出了 Al 原子及衬底三层原子的几何位置。

对 In/Si(111) 体系,最近的冲击-碰撞离子散射谱 (ICISS) 实验也发现  $T_4$  位更佳<sup>[6]</sup>。硼是 III 族元素中最轻的。对 B 的吸附,综合 STM、第一性原理计算、动力学 LEED 及同步辐射 X 射线衍射的研究表明<sup>[7]</sup>, B 不是吸附在  $T_4$  位,而是位于一个新的吸附位—— $B_5$  位。在这个新的吸附位模型中, B 原子同  $T_4$  位形中的 Si 原子相互交换位置。Ga 原子比 B 和 Al 原子重, Chen 等人<sup>[8]</sup>发现,对  $1/3$  单层吸附其衍射图样是  $\sqrt{3}$ -Ga;当吸附度增至 1ML 并同时退火,出现了新的斑点。这个新斑点同  $6.3 \times 6.3$  非公度超结构相联系。

### 2. 贵金属和 Pd 在 Si(111) 上的吸附

在众多的金属/半导体界面结构中,



(简记  $\sqrt{3}$ -Ag) 是研究得最多的界面<sup>[9-12]</sup>。这种  $\sqrt{3}$ -Ag 表面引起如此兴趣的原因可能是这种高质量的表面比较容易制备,同时这个表面呈现出很好的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  长程序。尽管对这个表面的研究数据很多,但对覆盖度与表面原子结构都没有取得一致意见, Wilson 和 Chiang<sup>[9]</sup>首次用 STM 报道了蜂窝状的 H 结构。这种结构是在  $2/3\text{Ag}$  原子覆盖度及室温条件下由 Ag 原子序列嵌入 Si 表面的三度空位而成 [图 3(a)]。每个原胞包含两个 Ag 原子和三个 Si 原子。如果这个表面不带电,我们根据每个原胞中的价电子数目,可以确定这个表面应呈金属性。van Loenen 等人<sup>[10]</sup>用 STM 及电流成像隧道谱 (CITS) 得到了  $\sqrt{3}$ -Ag 表面的局部电子结构和化学计量特性。从局部电子结构的特性以及波函数的空间特点,他们提出了关于 Ag 原子的三聚化结构 [图 3(b)]。其中,每个

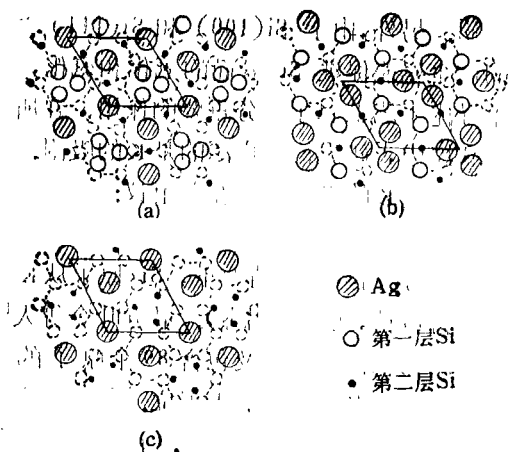


图3  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  表面的结构模型  
(a) 蜂窝状HCT模型;(b) 三聚化模型;(c) MTL模型

原胞包含二个 Si 原子和三个 Ag 原子。此表面呈半导体性,同大多数实验相符。König 等<sup>[11]</sup>提出另一种 Ag 的蜂窝状结构,第一层 Si 原子被去掉,而 Ag 原子嵌入 Si 原子的位置而成,因此这个模型叫“MTL”(missing top layer)模型,分析光电发射实验数据表明,这个表面不仅呈电负性,而且应该是半导性的。ICISS 扫描结果也证实最上面两层原子排列是蜂窝状的 Si 原子位于三聚化的 Ag 原子之上。高能离子沟道实验认为,对  $\sqrt{3}\text{-Ag}$  结构, Si 原子垂直位移比  $7\times 7$  表面中的要来得大,而横向移动却很小。中能离子散射实验结果认为,这个结构应包括 1ML 的 Si 原子和 2ML 的 Si 原子相对于体位分别作横向和垂直方向位移。X 射线驻波实验发现, Ag 原子处于同一平面内,位于表面第一个 Si 双层中心高约  $3.44\pm 0.01\text{Å}$  处。超高真空电子显微镜实验发现, Ag 原子呈蜂窝状链形的三聚化结构 (HCT), 而 Si 原子形成蜂窝状层,位于被去掉的第一层 Si 原子的晶格位置。透射 X 射线衍射和 X 射线衍射形貌实验也证实了 Ag 吸附的 HCT 模型。这个实验还发现,三聚化的 Si 原子层位于 Ag 层下方  $0.8\text{Å}$  处,而且至少两个 Si 双层发生了重构。最近的共轴冲击-碰撞离子散射谱 (CAICISS) 和能量极小计算给出了改进的 HCT 模型。在这个改进的 HCT 模型中,表

面最上层由 Ag 原子构成,呈蜂窝状链形空聚化排列。其中,每个表面原胞中拥有三个 Si 原子的 Si 层位于 Ag 原子层之下。此模型同许多实验结果相一致。但是,这个结构模型远非最终的。关于这个表面的另一个重要性质是其化学性质,即界面的反应活性。日本的一个研究小组发现,氢的吸附能使均匀的 Ag 单层的  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  结构变成微晶的  $\text{Ag}(111)[\bar{1}\bar{1}2]/\text{Si}(111)[\bar{1}\bar{1}2]$  结构。Ag(111) 微晶的厚度小于三个原子层厚,而且当在  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  适度加热使氢热脱附时,微晶会消灭,原先的

$$\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$$

结构会重现。这个结果同先前车静光等人<sup>[12]</sup>的理论结果相一致。关于  $\sqrt{3}\text{-Ag}$  结构,还存在上述的许多争议之处,因此,要想更深入地了解这个“神秘”的表面,还有许多工作有待进行。

对 Au/Si(111) 及 Cu/Si(111) 表面,情况更复杂。这是由于 Au 和 Cu 比 Ag 更易与 Si 发生反应<sup>[13]</sup>,在室温下与 Si 发生互扩散。最近,用 STM 对 Cu/Si(111) 的研究发现了一个  $5\times 5$  非公度的结构。超高真空电子显微镜实验发现, Cu 的晶格相对于 Si- $1\times 1$  晶格,以垂直表面方向为轴,沿顺时针和逆时针方向旋转了  $30\pm 3.5^\circ$ ;六角晶格相对于 Cu 的体晶格收缩了 4.2%,而形成了相对于 Si- $1\times 1$  结构的非公度周期的  $5.3\times 5.3$  结构。Cu 原子的密度为 2.45ML。Rhodin 等<sup>[14]</sup>用角分辨紫外光电发射谱 (UPS) 实验和第一性原理计算对 Cu/Si(111) 的准  $5\times 5$  结构的电子态及几何结构进行了研究。其目的是为了证实在准  $5\times 5$  覆盖层中主要的  $1\times 1$  区域中,究竟是 CuSi 替位式结构稳定还是 CuSi<sub>2</sub> 填隙式结构稳定。结果发现 CuSi 模型同角分辨 UPS 结果相符更好。

对 Au/Si(111) 界面, Chester 等<sup>[15]</sup>发现在 0.85 到 1ML 覆盖度范围内,表面显示出清晰的  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  LEED 图样。这个结构可由扭曲的二聚化模型来解释。然而, Bauer<sup>[16]</sup>最近的结果指出,当温度在  $550\text{--}1100\text{K}$  之间且是亚单层吸附度的情况下,随吸附度的增加,表

面依次出现有序的 $5 \times 1$ ,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-R30^\circ$  和  $6 \times 6$  结构。同其他许多金属一样,在单层吸附度情况下,LEED 图像显示 Pd 的吸附表面呈  $\sqrt{3}-\text{Pd}$  结构。超高真空透射电子显微镜及透射电子衍射 (TED) 实验得出一个可能的  $\sqrt{3}-\text{Pd}$  结构,其中的扭曲的二聚化类似于  $\text{Pd}_2\text{Si}$  的富 Si 晶格平面,但三聚化的 Pd 原子旋转了大约  $6^\circ$ 。

### 3. 稀土金属在 Si(111) 上的吸附

近年来,稀土金属在 Si 表面的电子结构及几何结构引起人们极大的兴趣。这主要是由于此系统的界面具有很强的反应活性和很低的肖特基势垒(稀土金属在 n 型 Si 上约 0.3—0.4 eV)。另外,非常薄的一层稀土金属可以促进 Si 的氧化。谢希德和叶令<sup>[6]</sup>使用集团模型研究了 Ce, Sm 和 Yb 在 Si(111) 表面上的吸附。他们发现三度位是最稳定的吸附位。同其他稀土金属元素相比,Ce 的 4f 电子的局域程度较小。费米能级处具有 d-f 特性的高峰使此系统呈金属性。Ce 和衬底的相互作用是最强的,而结合能却是三个中最低的。对 Yb 的吸附,其 4f 轨道同 Si 衬底之间没有杂化,Yb 的 4f 电子比其他稀土金属的 4f 电子更局域一些,束缚能也是最小的。最近 Hoffman 等<sup>[7]</sup>用反光电子谱研究了 Gd/Si(111) 和 Eu/Si(111) 界面的空电子态。他们发现,在导带结构上,两者的界面反应产物具有某些相似之处。Gd 的硅化物呈金属性,而 Eu 的硅化物在  $E_F$  附近的态密度较低,呈半金属性。对 Eu/Si(111) 界面的研究表明,同周期表中邻近的元素相比,Eu 具有更强的反应活性,更易同衬底发生互混。这种特性可能同 Eu 的二价特性有关。也正是由于这种特性,使 Eu 更像碱土金属而不像三价稀土金属。

## 二、碱金属在半导体表面的吸附

众所周知,亚单层碱金属沉积在半导体表面上能使功函数显著下降。近年来碱金属/半导体系统越来越引起人们的关注,因为碱金属/

半导体系统具有某些完全不同于其他系统的独特性质。另外,由于 Si(100) 和 Si(111) 表面上的碱金属能促进 Si 表面的氧化和氮化,这在半导体工艺上起了十分重要的作用。在所有的碱金属中,研究得最广泛的是 K 的吸附。尽管如此,对 K 的吸附仍存在着争议:吸附原子在二聚化的 Si(100)- $2 \times 1$  上形成导电链,还是形成非导电链(在此情况下, Si 原子从 K 原子处获得电荷,变成金属态)。最近叶令等人<sup>[8]</sup>用总能的局域密度理论及包含 89 个原子的集团模型研究了各种可能的吸附位。图 4 给出了 Si(100) 表面上可能的吸附位。计算所采用的集团模型由图 5 给出。早先的理论工作都采用鞍位吸附(图 4)。这种吸附位是研究 Cs/Si(100)- $2 \times 1$  时所提出的。而叶令等发现,图 4 所示的洞位是最稳定的吸附位。最新的理论工作表明,在低覆盖度且无晶格弛豫的情况下,鞍位和洞位在能量上是等同有利的。但考虑晶格发生弛豫,两个吸附位的差异就十分明显了,鞍位要稳定的多。在  $1/2\text{ML}$  覆盖度情况下,表面是金属性的;而在单层覆盖度时,表面呈半导体性。叶令等人<sup>[9]</sup>考虑氧分子和 K 的共吸附,采用自洽的局域密度近似及分子集团模型,首次做了详细的研究。他们所采用的集团模型如图 6 所示,包含 98 个原子 ( $\text{O}_2\text{K}_6\text{Si}_{44}\text{H}_{46}$ ),其中 Si 原子有 4 层,底部和侧部用氢原子饱和,六个 K 原子位于洞位,而氧分子吸附于当中的桥位。他们对单一吸附及其吸附均进行了研

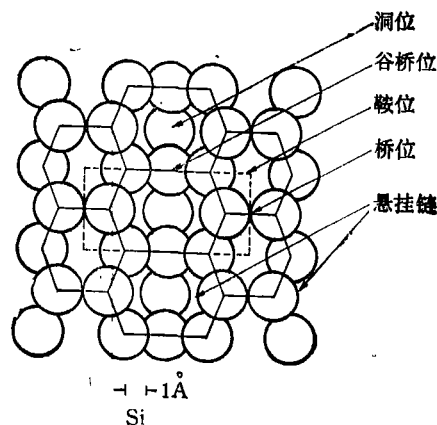


图 4 Si(100)- $2 \times 1$  表面可能的吸附位

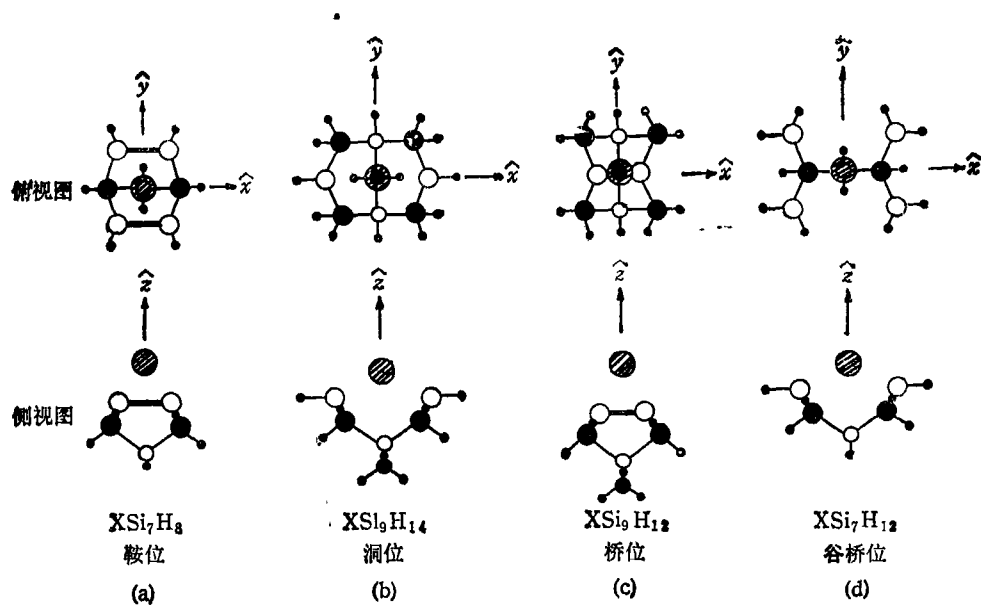


图5 计算所采用的集团模型

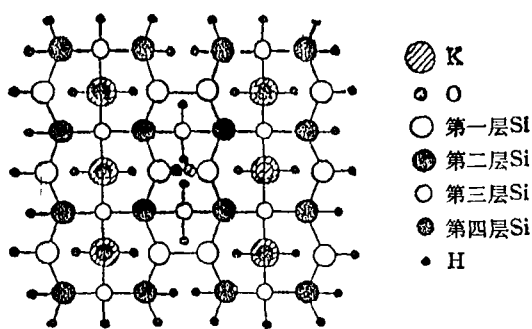


图6 氧分子和钾原子共吸附的集团模型

究。对共吸附系统,氧分子更接近表面,同表面结合更强,其结合能比单一吸附高约 0.23eV/分子, K 原子远离表面,同表面结合变弱。这些结果意味碱金属可能促进 Si(100) 表面的氧化,同时也促进钾原子的脱附。最近傅华祥和叶令还研究了K在 Si(111) 面上的吸附,发现 H<sub>3</sub> 和 T<sub>1</sub> 位都是可能的吸附位,吸附促进了表面重构。

### 三、碱金属在GaAs(110)面上的吸附

过去 20 多年来,人们对金属/GaAs(110)界面的研究已进行得相当广泛。最近低覆盖度物理

金属的吸附重新引起人们的极大兴趣。这是为了更进一步了解费米能级钉扎及肖特基势垒形成的物理机制。最近人们采用 STM 观察到覆盖度低到 0.1ML 时 Cs 和 Au 在 GaAs(110) 表面上的构形。乔皓和张开明<sup>[40]</sup>用扩展的休克尔方法及集团模型研究了碱金属在 GaAs(110) 表面上的吸附,发现吸附促使 GaAs(110) 表面退弛豫,电荷从碱金属原子转移给 Ga 原子。他们所得的吸附位置同低覆盖度时的实验及理论结果相一致。

[1] K. Takayanagi et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985), 1502.  
 [2] W. C. Fan et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1516.  
 [3] J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 683.  
 [4] R. J. Hamers, *Phys. Rev. B*, **40**(1989), 1657.  
 [5] J. M. Nicholls et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 4137.  
 [6] D. M. Cornelson et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33** (1990), 459.  
 [7] R. L. Headrick et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1253.  
 [8] D. M. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1989), 2867.  
 [9] R. J. Wilson and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 2329.  
 [10] E. J. van Loenen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 373.  
 [11] S. Kono et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1555.  
 [12] 静光等, *半导体学报*, **5**(1984), 653.  
 [13] T. N. Rhodin and D. D. Chambliss, in *Structure of*

- Surfaces III, Ed. by S. Y. Tong et al., Springer Verlag, (1991), 606.
- [14] M. Chester and C. Gustafsson, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35**(1990), 5019.
- [15] E. Bauer, *Surf. Sci.*, **250**(1991), L379.
- [16] Xie Xide and Ye Lin, in Proc. of the 20th International Conferences on the Physics of Semiconductors, Ed. by E. M. Anastassaki and J. D. J. Joannopoulos, World Scientific Publisher, (1991), 235.
- [17] R. Hoffman and J. P. Netzer, *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 9720.
- [18] L. Ye et al., *Phys. Rev. B*, **39**(1989), 10144.
- [19] L. Ye and A. J. Freeman, *Surf. Sci.*, **239**(1990), L526.
- [20] 乔皓、张开明, 物理学报, **40**(1991), 1840.

## 半导体纳米结构中的库仑阻塞现象

郑厚植

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

库仑阻塞效应是近年来固体物理中的研究热点之一。扼要介绍了金属隧道结及半导体量子点中的库仑阻塞现象的基本特性, 库仑阻塞与电子态尺寸量子化之间的相互影响, 量子点旋转门器件(QDTS)的原理和其他潜在的应用前景。

### Abstract

Recently, Coulomb blockade has been forming a hot topic in condensed matter physics. In the present article we aim to give a brief introduction to the basic features of Coulomb blockade in metal tunneling junctions and semiconductor quantum dots, the interaction between Coulomb blockade and size quantization of electronic states, the operating mechanism of quantum dot turnstiles (QDTS), and other potential applications.

为了形象地解释什么是库仑阻塞现象(Coulomb blockade), 不妨首先考虑一种假想情况。如果有一金属微粒与其周围外界在电学上是绝缘的, 只有在特定的条件下电子才可能从外面隧穿进入该金属微粒, 当金属微粒的尺寸足够小时它与周围外界之间的电容  $C$  可小到  $10^{-16}$  F 的量级。在这种条件下每当单个电子从外面隧穿进入金属微粒时(有时也称它为孤立的库仑岛), 它给库仑岛附加的充电能  $e^2/C$  ( $e$  为电子电荷) 可以远远大于低温下的热运动能量  $k_B T$  ( $k_B$  为玻耳兹曼常数,  $T$  是绝对温度)。这样就会出现一种十分有趣的现象: 一旦某个电子隧穿进入了金属微粒, 它将阻止随后的第二个电子再进入同一金属微粒。因为这样的过程将导致系统总能的增加, 所以是不允许发生的过程。这就是库仑阻塞现象。很显然, 只有等待某个电子离开库仑岛以后, 岛外的另一个

电子才有可能再进入。这样利用库仑阻塞效应就有可能使电子逐个隧穿进出库仑岛, 实现单电子隧穿过程。本文将扼要介绍库仑阻塞效应引起的有趣现象和它的潜在应用前景。

库仑阻塞概念的提出最早可以追溯到1951年。Gorter 等人<sup>[1]</sup>为了解释颗粒状金属电阻随温度下降所表现出来的反常增加行为, 假想材料中每个金属微粒与其周围的微粒在电学上是绝缘的, 相互之间存在着隧穿势垒。他们认为直接利用前面提到的库仑阻塞的简单概念, 可以解释电阻反常增加的行为。在提出库仑阻塞概念的36年以后, 也即直到1987年, 才在由两个微型金属隧穿结串联组成的系统上直接观察到电导的库仑阻塞振荡<sup>[2-4]</sup>。1989年美国MIT的Scott-Thomos<sup>[5]</sup>等人发现由硅反型层构成的窄一维沟道结构的电导随栅极电压变化(也即载流子浓度的变化)呈现出周期性振