

弹道电子发射显微术的研究进展¹⁾

白春礼 郭仪

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

弹道电子发射显微镜(BEEM)是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的用于界面无损探测的分析仪器。在描述这种仪器的基本工作原理的基础上,介绍了几种理论模型,并以 Au/n-Si(100), Au/n-GaAs(100) 两种界面系统为例,对实验结果进行了解释。介绍了用这种仪器对金属/半导体界面势垒的探测方法和分析方法。

关键词 弹道电子发射电子显微镜, 界面, 势垒

Abstract

Ballistic electron emission microscopy (BEEM), which utilizes scanning tunneling microscopy in a three-electrode configuration, allows the characterization of interface properties with nanometer spatial resolution and enables energy spectroscopy of carrier transport to be performed. We review the principle of BEEM, introduce several theoretical treatments and an analysis of experiments on Au/n-Si(100) and Au/n-GaAs(100) interfaces.

Key words BEEM, interface, barrier

一、弹道电子发射显微术基本原理

界面的特性一直是人们非常关心的问题。在半导体领域,人们对界面特性的认识和理解,直接影响着其理论的发展和实际器件的生产。由于界面的不可接触性,使界面的探测方法很复杂。一些传统的方法只能给出界面某一区域的平均特性,而另一些通过纵切界面来探测的方法,则不能给出完整界面的全面信息。表面研究中的新实验手段——扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)为界面的研究提供了一种新的思想方法。用于界面探测的第一台弹道电子发射显微镜(ballistic electron emission microscope, BEEM)由美国喷气推进实验室的 Kaiser 和 Bell 于 1987 年研制成功^[1,2]。这种新型的显微镜可以无损

地、直接地、实时地探测界面,并达到纳米级的空间分辨率。

图 1 是 BEEM 原理示意图。BEEM 是在 STM 基础上发展起来的三电极系统。一个 STM 针尖位于样品表面,作为发射极。BEEM 的样品由基极和集电极构成,在它们的中间就是所要研究的界面。基极通常很薄,小于低能电子的衰减长度。以金属/半导体界面系统为例,金属膜的厚度在 10nm 左右。当针尖位于基极表面并对准所要研究的界面时,加适当的偏压 V , 针尖就向基极发射隧道电子。这些隧道电子进入基极,有一部分电子将无能量损失地达到界面层,成为弹道电子。根据 STM 的工作原理^[3], 由隧道电流 I_t 与隧道电压 V 的关系,可得到基极表面的形貌信息。当 V 大于界面势垒 V_b 时,弹道电子就会有足够的能量越过

1) 国家自然科学基金和中国科学院基金资助项目。

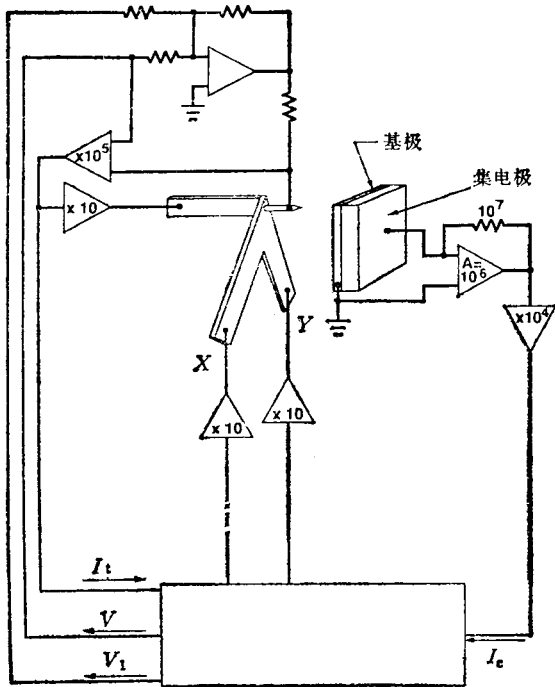


图1 BEEM工作原理示意图

势垒进入集电极, 得到集电极电流 I_c 。若 V 小于 V_b , 弹道电子不能穿过势垒, 而从基极的接地线流出。可见在上述过程中, 界面两端没有外加电压, 集电极电流 I_c 体现了电子穿跃界面势垒的过程, 包含着势垒的各种电学特性。如果控制隧道电流 I_t , 使其恒定, 并使针尖对准界面某一位置, 在扫描 V 的同时收集 I_c , 就可以得到界面的 I_c-V 谱。针尖以恒流模式扫描表面, 同时收集隧道电流和弹道电流 I_c , 就可以同时得到表面和界面图象。

二、理论分析

尽管 BEEM 可以探测各种界面系统, 但从 Kaiser 和 Bell 首次用 BEEM 测量 Au/Si 和 Au/GaAs 界面特性到现在, 人们只专注于 BEEM 在金属/半导体界面上的研究。这一方面是由于这一类界面系统容易形成, 但主要还是由于这种单极性的 p-n 结有着重要的研究价值。

从 1987 年至今, 人们在探测各种金属/半

导体界面的同时, 不断发展和完善着 BEEM 的理论。人们力图从微观的角度用理论模型和数学方法描述电子从发射极到集电极的过程, 通过对实验结果的预测和解释, 发展和完善对界面传输特性和电特性的认识。

图 2 是通常条件下的金属和半导体接触的能带图^[4]。在金属和半导体表面都存在表面态。当金属的功函数小于 n 型半导体的功函数时, 形成势垒接触。半导体一侧导带底和价带顶能级向上弯曲, 形成耗尽区。界面势垒高度 eV_b 不但由金属功函数和半导体电子亲和势决定, 也由两者的表面态密度决定。

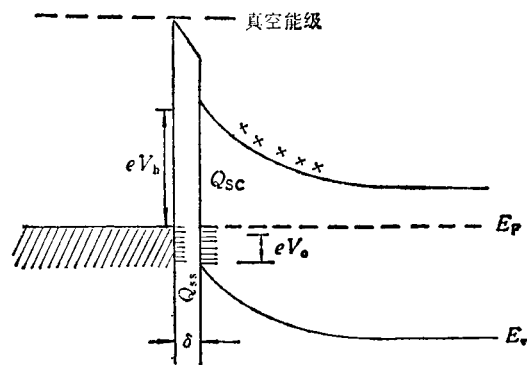


图2 金属/半导体接触的细节能带图。 eV_b 为肖特基势垒高度, eV_s 为表面能级, δ 为界面层厚度, Q_{sc} 为半导体内的空间电荷密度, O_s 为半导体表面态密度, O_m 为金属上的表面电荷密度

最早的 BEEM 理论是由 Bell 和 Kaiser 发展的, 称为 BK 理论^[5]。这是一种很简单的理论模型。从针尖发射出来的隧道电子向空间各个方向运动, 它们进入金属层后由于与金属中粒子的碰撞, 使一部分电子有能量损失, 但有一部分电子没有能量损失。这些弹道电子和损失部分能量的电子到达界面处后, 能否具有足够能量克服势垒取决于它垂直于界面方向的动量所对应的能量的大小。如果设垂直于界面方向为 x , 平行于界面方向为 z , 则当 E_x 大于肖特基势垒高度 V_b 时, 这种电子才能成为弹道电子, 穿过势垒形成 I_c 。如果将达到界面的这部分电子追溯到它们在针尖上形成隧道电流的状态, 那么能穿过势垒的电子运动方向一定只分布在一个空间区域中。如果用 θ 表示这一区域的边界

与 x 方向的夹角, 则

$$\sin \theta = \frac{m_x e(V - V_b)}{mE_F + eV},$$

其中, m_x 是平行方向电子有效质量, m 是自由电子的质量, V 是加于针尖上的偏压, E_F 为费米能级. 大于此 θ 值的发射电子和损失较多能量的电子从基极流出.

由 BK 理论可导出集电极电流 I_c 的表达式为

$$I_c = RI_0 \times \frac{\int_{E_x^{\min}}^{\infty} dE_x D(E_x) \int_0^{E_x^{\max}} dE_i (f(E) - f(E + eV))}{\int_0^{\infty} dE_x D(E_x) \int_0^{\infty} dE_i (f(E) - f(E + eV))},$$

式中 I_0 是 BEEM 工作时的守恒隧道电流, R 为基极散射造成的衰减量度 (BK 理论认为 R 是与能量无关的量, 为一常数), $D(E_x)$ 是电子穿过空间势垒的传导几率.

若半导体的导带底为肖特基势垒形状^[4], 而且电子在穿过势垒时平行的动量守恒, 那么由上式可以得出当外加电压 V 刚刚大于 V_b 时, $I_c \propto (V - V_b)^2$.

BK 理论可以很好地解释 Au/n-Si(100) 界面的 BEEM 谱, 如图 3 所示. 但是对稍微复杂的界面如 Au/GaAs 界面, BK 理论就显得过于简单. 首先, 它假设电子在基极的各种碰撞和散射所引起的能量衰减为一常数 R ; 其次它设定了界面势垒的形状为肖特基模型所描述的抛物线型; 第三, 它假设平行能量始终是守恒的. 最后, 对于半导体基底, 它认为导带底只存在于布里渊区的中央, 而没有考虑半导体表面为不同晶面时以及半导体本身晶体结构复杂时的情况.

Ludeke 和 Prietsch 在研究金属/GaP(110) 界面时, 形成了他们的理论模型^[6]. 他们引入量子力学中的传输因子 $T(E)$ 来描述电子从基极到集电极的传输几率. $T(E)$ 可以表示为

$$T(E) = \frac{4K_x^m K_x^i}{m_x m_{x,x} (K_x^m/m_x + K_x^i/m_{x,x})^2} \approx 4 \left(\frac{m}{m_x} \frac{E_x - E_F + eV - eV_b - E_i/\gamma_m}{eV + E_x} \right)^{1/2},$$

其中 $m_{x,x}$ 为半导体内电子垂直方向有效质量.

K_x^m, K_x^i 和 γ_m 可分别表示为

$$K_x^m = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (eV + E_x) \right]^{1/2},$$

$$K_x^i = \left[\left(\frac{2m_x}{\hbar^2} \right) \left(E_x - E_F + eV - eV_b \frac{E_i}{\gamma_m} \right) \right]^{1/2},$$

$$\gamma_m = m_x / (m - m_x).$$

设在金属中 $m_x = m_x = m$, 在半导体中 $m_{x,x} = m_{x,x} = m_x$, 而且各向同性, 可以得出 $E_i \leq \gamma_m \times (E_x - E_F + eV - eV_b)$, 即在电子穿越势垒时同样存在着对动量的限制, 引入与 BK 理论中相同的 θ 角, 则 $\sin^2 \theta = \frac{m_x (eV - eV_b)}{m(E_F + eV_b)}$. 此表达式与 BK 理论中的相应公式相同. 由此可得

$$I_c = K \int_{E_{\min}}^{E_F} D(E_x) dE_x \times \int_0^{E_{\max}} R(E_x, E_i) T(E_x, E_i) dE_i,$$

这里

$$E_{\min} = E_F - e(V - V_b),$$

$$E_{\max} = \gamma_m (E_x - E_{\min}), \quad K = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3}.$$

当外加电压在势垒高度以上 1V 范围内时, $R(E)$ 变化不大, I_c 表达式中对 dE_i 的积分可以求出, 同时,

$$D(E_x) = \exp \left\{ -A [\Phi^{1/2} + (E_F - E_x) / (2\Phi^{1/2})] \right\},$$

式中 $A = (2Ba/\hbar)(2m_x)^{1/2}$, Φ 为针尖与金属之间空间矩形势垒. 那么 I_c 对应电流密度 j_c 为

$$j_c \approx KR\gamma_m \left(\frac{m}{m_x} \right)^{1/2} e^{-A\Phi^{1/2}} \frac{(eV - eV_b)^{5/2}}{(E_F + eV_b)^{1/2}} \times \left[1 - \frac{2}{7} \rho e(V - V_b) + \dots \right].$$

当外加电压在 V_b 附近时, $j_c \propto (V - V_b)^{5/2}$.

当样品中半导体能级比较复杂, 布里渊区有多个导带极值位点时, 用这个理论可以将这种复杂的能带结构合理地化简为只在布里渊区中央有一个极值位点. 从而使理论曲线与实验曲线更加接近.

Lee 和 Schowalter 在实验的基础上, 考虑

了更多的弹道电子传输过程的影响因素^[7]。他们从量子力学的角度出发,研究电子穿越势垒的能量损失,同时又引入光频声子的散射对集电极电流的影响。

当隧道电流电子进入金属层后,由于碰撞作用,使这些电子的速度在空间各个方向均匀分布。当它们达到界面处时,可以从电子波函数的角度,求出穿过界面造成的损失。

当电子达到半导体一侧时,它们能否穿过耗尽层,取决于它们在每一点处 x 方向动量对应的能量是否足以使它达到耗尽层边缘。当电子处于 $x = 0^+$ 处时,可以得出 $\cos^2\theta_c = \frac{qV_b}{E}$ 。

由这个 θ_c 角可以限制出一个空间区域。穿过势垒的电子在半导体中运动会受到光频声子的散射作用,由于电子在空间各个方向速度均匀分布,如果这种散射作用改变了电子的运动方向,那么上述空间区域的电子将跑出这一区域,相应地也有同样的几率使空间区域以外的电子进入这一区域。所以在穿越耗尽层的过程中,空间区域内的电子在 x 方向能量守恒,而且不受散射作用影响。 x 方向的动量对应的能量,只用于克服势垒,只有 θ_c 角限定的这一区域的电子会形成集电极电流。

当电子达到耗尽层边缘时,光频声子的散射作用会使电子弹回耗尽区或相反。所以在 $x = W$ (W 为耗尽层宽度)处,必须考虑声子的散射。在他们导出的理论模型中,集电极电流 I_c 的大小会受到量子力学衰减几率 $R(E)$ 和电子传输几率的影响^[7]。

三、实验结果的分析方法

BEEM 可以给出界面的 I_c-V 谱线,并同时可以采集表面形貌图和界面形貌图。 I_c-V 曲线表示出当弹道电子的能量连续变化时,它们越过势垒的传输过程。图 3(a) 为典型的 Au/n-Si(100) 谱线。集电极电流的突变处对应的电压值即为界面的肖特基势垒高度。但当弹道电子的能量大于势垒高度时, I_c 的增长要

受传输中各种因素的影响。

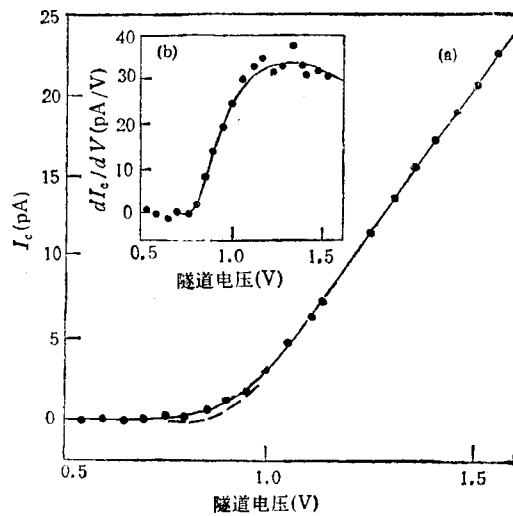


图 3 Au/Si 界面 BEEM 谱
(a) I_c-V 谱(圆点),实线是理论谱;
(b) 是(a)中实验数据和理论谱的 $(dI_c/dV)-V$ 图

对图 3(a) 曲线求 $(dI_c/dV)-V$ 谱,示于图 3(b)中。对应地,图 4(a) 为 Au/GaAs(100) 的 I_c-V 谱,其 $(dI_c/dV)-V$ 谱示于图 4(b) 中。两个微分曲线在突变电压周围变化趋势不同。Au/n-Si(100) 的 $(dI_c/dV)-V$ 为一段近似线性的曲线,而 Au/n-GaAs(100) 的 $(dI_c/dV)-V$ 在增加中有两个拐点。这是因为 Si 的布里渊区中心有一个导带极值位点,而 GaAs 的布里渊区有多个极值位点,电子能量增加后,就有机会进入新的导带,使 I_c 的增长率变化。由 $(dI_c/dV)-V$ 还可以看到电子能量大于 1eV 时, I_c 的增长率不再增加,并有下降的趋势。当电子具有较高的能量时,它将有更多的机会受光频声子的散射作用,也将会有足够的能量激发其它电子成为激发子而损失自身能量。这些因素最终影响了 I_c 的增长率。

BEEM 的表面和界面图象通常是在偏压 V 大于势垒高度时,用恒流模式 I_c 和 V 恒定扫描获得的。因此界面图象反映了具有一定能量的电子穿越界面不同点处势垒的情况。它可以反映势垒高度在各点是否均匀,传输特性是否一致,等等。一般认为表面形貌图和界面形貌图是完全不同,互不影响的。但这只是一种理想

的状态。实际中不少实验结果都表明,表面几何梯度的变化会轻微地影响界面图象^[8,9]。

BEEM 不仅可以同时对表面和界面成像,而且还可以在界面进行纳米级微加工。图 5 是

用 BEEM 在 Au/Si 界面进行纳米级加工的结果。图中字母“CU NNF”是写在 Au/Si 界面上的,从表面图象中并不能看出这些字符,只有用 BEEM 获得界面图象才能读出这些字符。

四、结 论

BEEM 是一种很新型的界面分析仪器。它对界面的探测是直接、实时和无损的。同时可以达到纳米级分辨率。对金属/半导体的探测,可以根据 I_c-V 曲线给出定点的界面肖特基势垒高度和传输特性。对表面和界面同时扫描成像,可以使我们在一个很小的区域中同时观察到表面形貌和界面势垒的变化。对 BEEM 数据的分析,可以得到大量的界面信息。从具体的理论模型出发,可以更细致地分析和预测更多的界面特性。

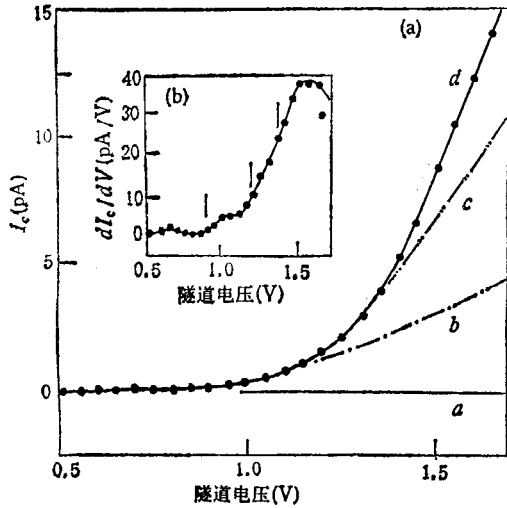


图 4 Au/GaAs 界面的 BEEM 谱
(a) I_c-V 谱(圆点), 曲线 a 是零电流参照曲线, 曲线 b、c 和 d 分别是处理成一个、二个和三个阈值的计算谱图; (b) 是 (a) 部分中实验数据(圆点)和计算曲线 d 的 $(dI_c/dV)-V$ 图



图 5 在 Au/Si 界面上用 BEEM 刻写的字符
(字符高度为 80nm)

- [1] W. J. Kaiser and L. D. Bell, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1460.
- [2] 白春礼, 真空科学与技术, **11**(1991), 211.
- [3] 白春礼、戴长春、黄桂珍等, 物理化学学报, **5**(1989), 3.
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (2nd ed.), John Willey and Sons, Inc., (1981).
- [5] L. D. Bell and W. J. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2368.
- [6] R. Ludeke, M. Prietsch and A. Samsavar, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 2342.
- [7] E. Y. Lee and L. J. Schowalter, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2156.
- [8] P. Niedermann, L. Quattropgni et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**(1992), 580.
- [9] M. Prietsch and R. Ludeke, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2511.

多孔硅的电致发光

俞鸣人 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

90 年代初发展起来的发光多孔硅材料在发光的全色性、电致发光的效率以及稳定性等方面取得不少重要进展, 介绍了几种多孔硅发光二极管结构及有关的电致发光机理, 从其进展的速度以及目前已达到的量子效率 $>10^{-4}$ 的水平来看, 其进入实际应用的前景是乐观的。

关键词 多孔硅, 电致发光, 发光机理