

SrO/Si(100) 表面去氧过程的研究*

杜文汉[†]

(中国科学技术大学微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2009 年 7 月 1 日收到; 2009 年 8 月 23 日收到修改稿)

借助高温扫描隧道显微镜和光电子能谱技术, 深入研究了 SrO/Si(100) 表面向 Sr/Si(100) 再构表面的动态转化过程. Sr/Si(100) 再构表面在硅基氧化物外延生长中起重要作用. 在该动态转化过程中, 样品在 500 °C 的退火温度下, 表面出现 SrO 晶化的现象; 在 550—590 °C 的退火温度下, SrO/Si(100) 开始向 Sr/Si(100) 转化, 界面和表面上的氧以气态的 SiO 溢出, 使得表面出现大量凹槽状缺陷. 并且在此动态转化过程中表面的电子态表现出金属特性, 这是由于表层硅原子发生断键重排, 从而在表面出现悬挂键产生的.

关键词: SrO/Si 表面, Sr/Si 表面, 扫描隧道显微镜, 去氧过程

PACC: 6116P, 6800, 7360F

1. 引 言

近年来, 随着半导体工业集成度的快速提高, 场效应晶体管使用的传统栅极氧化物 SiO₂ 的厚度越来越薄. 由于量子隧穿效应, 器件的热效应大幅增加, 使得器件稳定性变差. 为了解决该矛盾, 人们尝试使用介电常数更高的氧化物取代 SiO₂, 以克服隧穿电流过大导致的器件失效问题. 为此就需要寻找介电性能更好的晶型氧化物比如 SrTiO₃ (介电常数在 200—300 左右) 来替代 SiO₂^[1—15].

而 Si 上实现 SrTiO₃ 晶型氧化物生长面临一个最关键的问题, 就是如何避免界面处 SiO₂ 的出现. 目前的解决办法是在氧化物生长前, 先在干净的 Si 衬底上生长出亚单层厚度的缓冲层材料, 比如 Sr/Si(100) - 2 × 1 结构. 该缓冲层的获得主要有两种方法: 一种是利用闪蒸技术获得 Si(100) - 2 × 1 再构表面后, 在高温下沉积金属 Sr 从而获得 Sr/Si(100) - 2 × 1^[10]; 另外一种技术是在含有自然氧化层的 Si 衬底上, 直接沉积金属 Sr 或 SrO, 经过退火处理将表面上的氧去除, 从而获得 Sr/Si(100) - 2 × 1 缓冲层^[2]. 从工业角度考虑, 第二种方法可以节省大量的热能, 因而更有竞争力.

但我们注意到, 该缓冲层的形成过程中, 对于

含氧锶硅表面向锶硅再构转化的具体动态转化过程, 特别是表面变化的物理过程, 人们的理解并不清晰. 针对这一点, 我们通过光电子能谱和原位的高温动态扫描隧道显微镜技术, 详细研究了第二种方法表面转化的动态过程, 给出表面去氧的详细机理^[14].

2. 实验方法

实验中 SrO/Si(100) 样品利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术获得. 激光源为 Nd:YAG 激光器产生的 266 nm 紫外光; 靶材为烧结的 SrO 陶瓷靶; 衬底为 Si(100) - 2 × 1 再构表面. 沉积过程中背景真空好于 1 × 10⁻⁶ Pa; 沉积用时 30—60 s; 为了详细说明 SrO/Si(100) 再构的去氧过程, 我们制备的 SrO 厚度为 0.5 nm.

我们对该样品进行了两种过程分析.

第一种方法是利用 VG - ESCALAB MK II 型 XPS 仪器将样品退火处理, 并分析样品表面组分的价态信息. 退火温度为 500 °C, 真空度为 2 × 10⁻⁷ Pa, 退火时间 1 h, X 射线光源为 1486.6 eV, 能量分辨率为 0.05 eV.

第二种方法是利用变温 STM (德国 Omicron) 将样品初步退火处理, 然后进行后期长时间、不同温度的原位退火. 在这个过程中, 同步进行高温动态

* 国家自然科学基金 (批准号: 50721091, 10825415, 60771006 和 50532040) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: whdu@mail.ustc.edu.cn

STM 扫描, 观察表面完整的变化过程. 初步退火温度为 500 °C, 真空度为 2×10^{-8} Pa, 退火时间 1 h. 后期退火温度为 500—590 °C 的连续退火, 并对其表面形貌进行扫描.

3. 实验结果及讨论

3.1. 初步退火后的 SrO/Si (100) 再构的光电子能谱

完成 SrO 沉积后, 我们在氮气保护下将样品转移至另外的 XPS 仪器上进行测量. 在 XPS 系统里, 以 500 °C 真空退火样品 1 h, 观察表面和界面的变化情况.

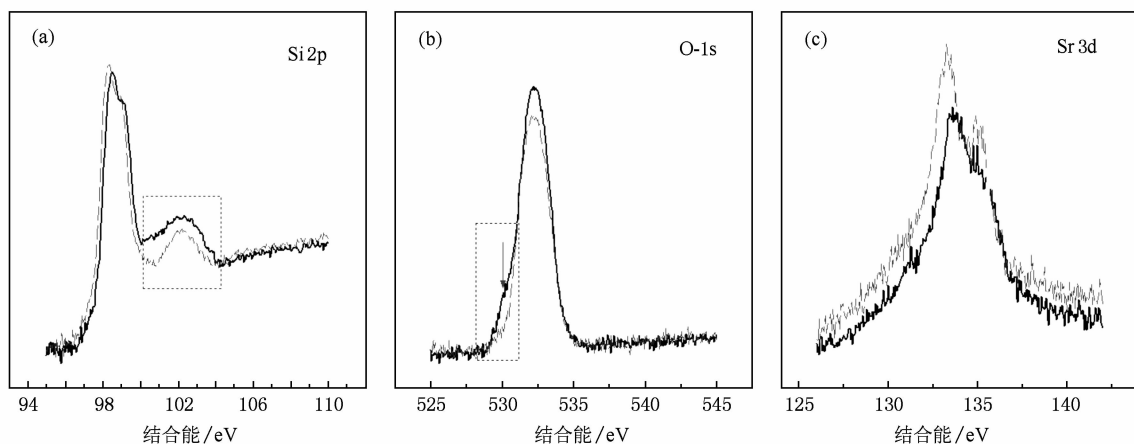


图 1 500 °C 退火 1 h, 表面 Si, O, Sr 三种元素原子结合能前后的变化(深、浅曲线分别表示退火前、后的变化)

对于 Sr 原子如图 1(c) 所示, 其 3d 的结合能有一定的移动, 主要的峰位由 133.2 eV 移动至 133.6 eV. 我们测得材料 SrO 的 Sr 3d 结合能在 133.6 eV, 由此可见退火处理后, Sr 的结合能与其晶态结合能接近. 可以初步推断 SrO 晶体结构的形成. 而在退火处理后的 O-1s 谱上还能看到在 530.2 eV 出现了一个肩膀, 在 Liang 等人^[1]的文献中我们注意到, 他们报道的 SrO 晶体中 O 的结合能正是 530 eV, 这与我们的推测符合.

从上面的三种元素光电子能谱的数据中, 我们可以对这种退火处理后的 SrO/Si(100) 再构样品有以下两点结论:

- 1) 初步的退火再构的过程, 会使界面 Si 的氧化增强;
- 2) 室温下沉积的非晶 SrO 正在向晶态进行转化.

可以注意到, 样品在短时间退火处理之后, 界面上存在了大量 Si 氧化物, 下面我们就将在 STM 扫描中讨

图 1 给出了退火处理前后表面三种典型元素的结合能变化情况.

对于 Si 原子如图 1(a) 所示, 退火前后都存在了两种价态: 结合能在 98.3 eV 的单质 Si 峰位和 102.1 eV 的氧化态 Si 峰位. 从光电子计数结果来看, 退火前单质 Si 与氧化态 Si 的原子数比为 30:1, 退火后单质 Si 与氧化态 Si 原子数比为 8:1. 由于 XPS 一般探测厚度在 2—5 nm 左右, 因此我们可以推断, 退火前被氧化的 Si 基本为单原子层厚度 (Si 的晶胞大小为 0.384 nm), 退火后被氧化的 Si 增大到了 2—3 个原子层. 这表明退火处理使界面上硅的氧化加深了.

论该类 SrO/Si(100) 再构样品具体的去氧过程.

3.2. SrO/Si(100) 样品的初步退火表面变化过程

同样的样品利用变温 STM (德国 Omicron) 将样品初步退火处理. 图 2(a) 为 SrO/Si(100) 样品未退火的 STM 表面形貌像, 图 2(b) 为 500 °C 退火处理 1 h 后室温下的表面形貌像.

从图 2(a) 中, 我们可以看出刚刚沉积完的样品在未进行真空退火处理前表面存在大量 1—2 nm 的小团簇, 没有明显再构, 为典型的无序状态. 这是由于在 10^{-6} Pa 的真空度下沉积过程中, SrO 中会有部分氧缺失, 室温条件下获得的通常为非晶膜.

在退火处理后, 样品表面形貌如图 2(b) 所示, 表面出现大面积的移动现象, 已经可以看到台面出现, 且台阶边缘比较圆润. 这就说明经过退火出现了多晶结构, 这也进一步验证了上一节的两点结论. 说明我们在此时获得了与前文一致的 SrO/Si(100) 再构样品.

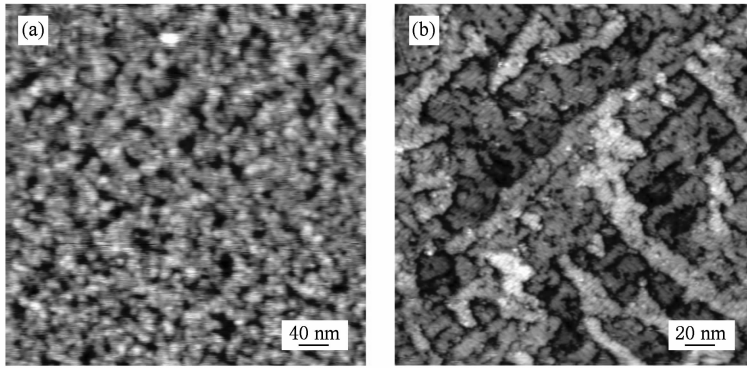


图2 (a)退火前 SrO/Si(100) 的 STM 形貌(样品偏压 3.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 扫描面积 200 nm × 200 nm); (b) 500 °C 退火 1 h 的 STM 形貌(样品偏压 -3.0 V, 隧穿电流 0.2 nA, 扫描面积 100 nm × 100 nm)

3.3. SrO/Si(100) 的连续变温退火表面变化过程

对于该样品,我们进一步进行高温变温退火处理.在这一过程中,我们观察到清晰的表面结构变化.

如图 3 所示,图 3(a) 为 500 °C 时的表面状态,此时的表面主要由较大的纳米小颗粒密集组成;图 3(b) 是退火温度升至 525 °C 时的状态,此时表面上小颗粒开始分散,并且大小接近.在此温度下一小

时后,图 3(c) 显示这些小颗粒开始向有序状态转变,并且可以发现不同台面上的有序状态存在差异.一种台面上的有序排列平行于台阶(定义为 Ta),另一种台面的有序排列垂直于台阶(定义为 Tb).当加热温度升至 540 °C 时,表面的变化更加明显,空态(图 3(d)) 和占据态(图 3(e)) 的图像都清晰的给出了变化情况:表面的原子移动到能量较低位置,开始有序排列,并在台阶面上出现大量长条形暗槽.在图 3(f) 中,温度继续上升至 550 °C,保持

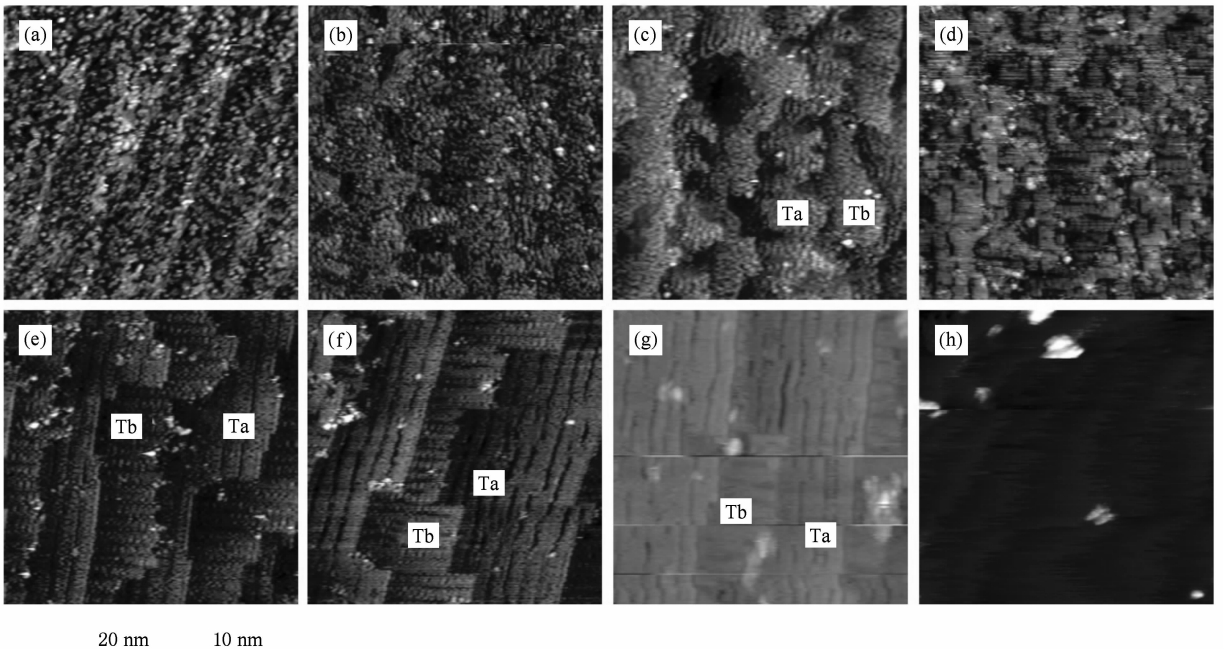


图3 SrO 沉积 500—590 °C 退火过程中的典型变化情况 (a) 的退火温度 500 °C, 扫描条件为样品偏压 2.0 V, 隧穿电流 0.2 nA, 100 nm; (b), (c) 的退火温度 525 °C, 扫描条件为样品偏压 -2.0 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm; (d) 的退火温度 540 °C, 扫描条件为样品偏压 2.0 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm; (e) 的退火温度 540 °C, 扫描条件为样品偏压 -1.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm; (f) 的退火温度 550 °C, 扫描条件为样品偏压 -1.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm; (g) 的退火温度 575 °C, 扫描条件为样品偏压 -1.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm; (h) 的退火温度 590 °C, 扫描条件为样品偏压 -1.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 66.67 nm

在该温度一个小时后,我们看到原来在 540 °C 还能分辨清晰的台面阶梯,此时变的模糊起来. 这表明此时的表面原子移动加剧. 在图 3(g) 中温度继续上升至 575 °C, 可以看到暗槽消失, 台面变得平滑, Tb 台阶的原子移动很频繁, 部分台面消失. 在图 3(h) 中温度继续上升至 590 °C, 暗槽消失, 台面变得很平整, 而台阶处的原子移动非常频繁. 前后比较我们还能注意到图 3(e), (f), (g) 中的台阶比图 3(b), (c), (d) 的台阶平直许多. 这说明再构结构的有序性在明显提高.

最后, 样品降至室温, 我们可以观察到表面形成的是完整 Sr/Si(100) - 2 × 3 结构, 如图 4 所示^[13]. 这也佐证了前面高温下有序的表面结构正是 Sr/Si 再构.

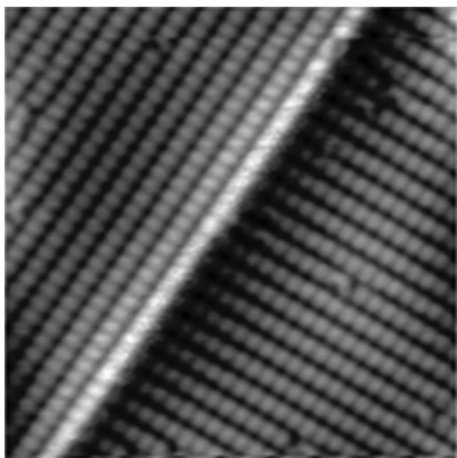


图 4 室温下的 Sr/Si(100) - 2 × 3 再构表面, 扫描条件为样品偏压 -2.5 V, 隧穿电流 0.2 nA, 25 nm

特别值得注意的现象是, 在图 3(b) 展现的中间状态, 从图 5 的扫描隧道谱中可以观察到此时的表面为典型的金属特性. 这就意味着表面的硅原子出现了明显的断键重排, 表面存在部分硅的悬挂键, 类似于 Si(111) - 7 × 7 表面的金属特性, 这些悬挂键贡献了费米面的电子态密度. 这正说明了此时的表面氧化物已经大大减少, 表面主要是 Sr/Si 再构.

从上面这些现象, 我们可以对 SrO/Si(100) 向 Sr/Si(100) 转变的变温去氧过程给出一个详细的分析.

在 500 °C 以下的退火条件下, 氧化物中的氧不会从薄膜中溢出, 此时界面上的硅出现明显的氧化

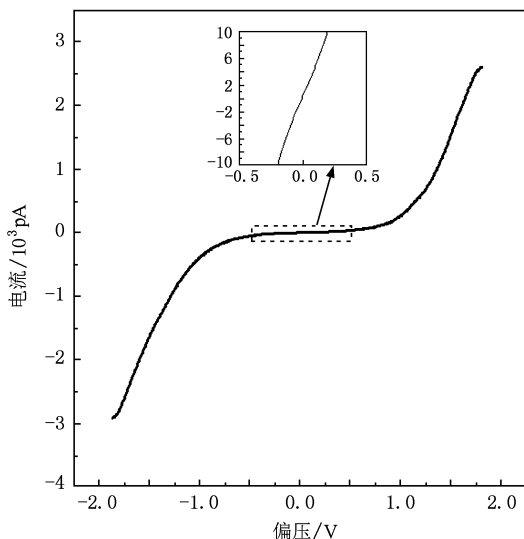


图 5 525 °C 高温下表面的扫描隧道谱(插图给出费米面附近的隧穿电流情况, 证明没有明显的能隙存在)

现象, 表面上的非晶态氧化锶向晶态转化.

在 500—525 °C 的退火条件下, 表面及界面上的氧开始从表面溢出. 表面的原子和分子出现明显的移动.

在 525—540 °C 的退火条件下, 由于大量的 SiO 从表面溢出, 表面出现明显的暗槽型条状缺陷. 随着退火温度的进一步升高, 表面的原子移动更加频繁, 在温度升至 575 °C 时, 原先存在的暗槽开始变窄, 退火温度到达 590 °C 时, 暗槽完全消失, 此时的表面大部分是 Sr/Si 再构, 氧基本消失.

4. 结 论

在本文中, 我们通过光电子能谱 XPS 和高温 STM 技术, 成功地观察到 SrO/Si 向 Sr/Si 转变的动态过程. 在 500 °C 的退火温度下, 获得界面硅明显氧化的 SrO/Si(100) 样品. 然后在 500—590 °C 范围内的变温退火温度下, 由 STM 图像证实界面处的 Si 与 O 形成气态的 SiO 逸出, 最终形成重要的 Sr/Si 再构表面. 在这一过程中的中间阶段, 我们发现硅原子出现了明显的断键重排, 从而使得表面出现了典型的金属特性. 这也为我们的结论提供了有力证据.

- [1] Herrera-Gómez A, Aguirre-Tostado F S, Sun Y, Pianetta P, Yu Z, Maeshall D, Droopad R, Spicer W E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6070
- [2] Wei Y, Hu X M, Liang Y, Jordan D C, Craig B, Droopad R, Yu Z, Demkov A, Edwards J L, Ooms W J 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1402
- [1] Liang Y, Gan S, Engelhard M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3591
- [4] Hu X M, Li H, Liang Y, Wei Y, Yu Z, Marshall D, Edwards J, Droopad R, Zhang X, Demkov A A, Moore K, Kulik J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 203
- [5] Forst C J, Ashman C R, Schwarz K, Blochl P E 2004 *Nature* **427** 53
- [6] Delhaye G, El Kazzi M, Gendry M, Hollinger G, Robach Y 2007 *Thin Solid Films* **515** 6332
- [7] Reiner J W, Garrity K F, Walker F J, Ismail-Beigi S, Ahn C H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 105503
- [8] Kingon A I, Maria J P, Streiffer S K 2000 *Nature* **406** 1032
- [9] Fitting Kourkoutis L, Stephen C H, Vaithyanathan V, Li H, Parker M K, Andersen K E, Schlom D G, Muller D A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036101
- [10] McKee R A, Walker F J, Chisholm M F 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3014
- [11] McKee R A, Walker F J, Nardelli M B, Shelton W A, Stocks G M 2003 *Science* **300** 1726
- [12] Niu F, Wessels B W 2007 *Journal of Crystal Growth* **300** 509
- [13] Du W H, Wang B, Xu L, Hu Z P, Cui X F, Pan B C, Yang J L, Hou J G 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 146707
- [14] Liu Z W, Gu J F, Sun C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1965 (in Chinese) [刘志文、谷建峰、孙成伟等 2006 物理学报 **55** 1965]
- [15] Ma J H, Sun J L, Meng X J, Lin T, Shi F W, Chu J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1390 (in Chinese) [马建华、孙璟兰、孟祥建、林铁、石富文、褚君浩 2005 物理学报 **54** 1390]

Investigation on the deoxidation process of SrO/Si(100) surface*

Du Wen-Han[†]

(National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 1 July 2009; revised manuscript received 23 August 2009)

Abstract

Using high temperature scanning tunneling microscopy (STM) and XPS, we investigated the dynamic process of SrO/Si(100) changing to Sr/Si(100) reconstructed surface, which plays a critical role in the growth of crystalline oxide on silicon substrate. During this process we find some interesting phenomenon: there appears crystalline SrO on Si(100) substrate at low annealing temperature of 500 °C; at higher annealing temperature of 550—590 °C, the oxygen in the SrO/Si(100) interface will react with silicon and form volatile SiO, leading the surface with a large quantity of line vacancies. In the later case, there appears abnormal metallic property of this surface, which results from dangling bonds of silicon atoms in the surface.

Keywords: SrO/Si surface, Sr/Si surface, scanning tunneling microscopy, deoxidation process

PACC: 6116P, 6800, 7360F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50721091, 10825415, 60771006 and 50532040).

[†] Corresponding author. E-mail: whdu@mail.ustc.edu.cn