

硅-二氧化硅界面过渡区的 XPS 研究

林 荣 富 戴 道 宣

(复旦大学现代物理研究所)

江绍猷 张永福 包伟国 吕国樑

(上海石油化工总厂研究院)

1981 年 3 月 23 日收到

提 要

本文报道了用 X 射线光电子能谱的角度效应研究硅-二氧化硅界面过渡区的结果。样品为(111)取向的硅单晶片上低温(700℃)氧化生成的超薄氧化膜,膜的厚度不大于 50 Å。氧化膜与单晶衬底中 Si_{2p} 光电子谱峰之间的化学位移(δ)和强度比($I_{\text{Ox}}/I_{\text{Si}}$)随光电子发射角(θ)的变化明显地偏离理想界面所预期的结果,表明在硅-二氧化硅的界面处存在化学比为 SiO_x ($0 < x < 2$) 的过渡区,过渡区中的硅原子处于各种中间价态,构成 $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 型四面体。比较实验曲线与随机成键模型的计算结果,估计出过渡区的宽度不大于 20 Å,小于 Si_{2p} 光电子在二氧化硅中的平均逃逸深度。对改变氧化时间结合 Ar^+ 刻蚀制得的氧化膜厚度不同的样品所作的测量,得到与角度实验相一致的结果。

引 言

硅-二氧化硅界面区的结构与组态对半导体器件的性能有很大的影响,它们与 MOS 器件中的氧化物电荷和界面态的产生有密切联系。Deal^[1]曾对 MOS 器件中的氧化物电荷和界面态与器件特性的关系作了详细的论述,认为在硅-二氧化硅的界面处存在一个富硅的氧化层 SiO_x ($x < 2$),硅的相对富集程度直接影响到上述界面态的密度。

表面分析技术的发展提供了直接测量 SiO_x 界面过渡区的手段,迄今已用 ISS, RBS, SIMS, AES, XPS, UPS, ELS^[2-7] 等各种方法测量了过渡区的宽度及过渡区中硅原子的化学状态,然而所得的结果差别悬殊。Spicer^[5,8] 等用俄歇电子能谱仪(AES)测得过渡区的宽度约为 30—40 Å,并认为过渡区基本上是硅与二氧化硅的混合物,即所谓混合模型(Mixing model, 简写 MM)。Raider 等^[9]用 ESCA 所作的分析,得出过渡区的宽度约为 7.5—10 Å,与衬底的晶面取向有关。在这个过渡区中存在各种 $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 的四面体结构,即所谓随机成键模型(Random bonding model, 简写 RBM)^[10]。Distefano^[11] 利用内光电效应, Ishizaka^[12] 利用 ESCA 的角度效应都得出过渡区不大于一个原子层,即理想界面的结论。因此,关于过渡区的宽度及其组成尚需作进一步的研究。

本文利用硅单晶衬底和表面氧化膜中 Si_{2p} 光电子谱峰之间的化学位移(δ)和强度比($I_{\text{Ox}}/I_{\text{Si}}$)随光电子发射角 θ 的变化,研究了硅-二氧化硅界面区的结构和化学组态。实验

测得的变化关系明显地偏离理想界面或 MM 模型所预期的结果,表明在硅-二氧化硅界面处存在化学比为 SiO_x ($0 < x < 2$) 的过渡区,过渡区中的硅原子处于各种中间价态,它们构成 $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 型的四面体. 通过将实验曲线与随机成键模型的计算结果进行比较,可以估计出过渡区的宽度为 $20 \text{ \AA}$. 由于在角度实验中避免了 Ar^+ 刻蚀,测量又是在一块样品上几乎是相同的条件下进行的,因而排除了 Ar^+ 刻蚀,表面污染等不确定因素,使结果更为可靠.

实验原理与方法

图 1 为实验装置简图. 一束单色的 X 射线入射到有表面氧化膜的硅单晶片上,当氧化膜足够薄时,样品发射出来的光电子将来自氧化膜与单晶衬底. 如果记录 Si_{2p} 光电子将会录得两个谱峰,分别对应氧化态和中性态的硅原子所发射的 $2p$ 光电子. 这两个峰之间的位移,即氧化态与中性态硅原子中 $2p$ 电子的结合能之差,通常就称为“化学位移” δ . 被能量分析器接收的光电子的运动方向与样品平面之间的夹角称为光电子发射角 θ . 改变 θ 实际上就是改变采样深度;因此,测量 δ 随 θ 的变化可以判明硅-二氧化硅界面处硅原子的化学状态. 如果是理想界面或界面过渡区由硅与二氧化硅混合组成,则 δ 将不随 θ 而改变;反之,当界面处有过渡区,且过渡区中存在多种价态的硅原子时,将会观测到 δ 随 θ 改变而变化.

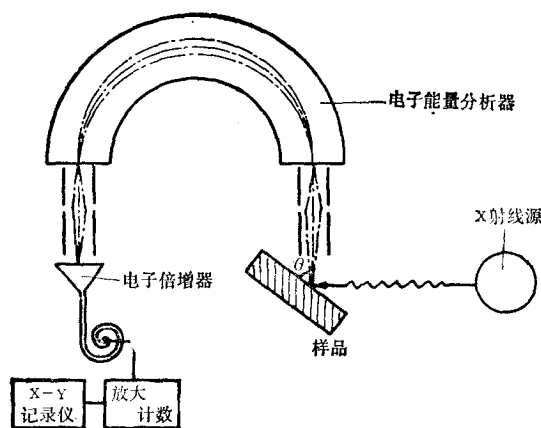


图 1 XPS 的角度实验装置简图

通常,用光电子谱峰的面积代表谱峰的强度. 由于氧化态与中性态的 Si_{2p} 光电子谱峰有部分交叠,为了求出这两种峰的面积,必须对总的 Si_{2p} 峰进行解叠. 为此,用长时间 Ar^+ 刻去除氧化膜后测得的 Si_{2p} 峰作为标准的中性态 Si_{2p} 峰,并求出其面积与峰高之比. 然后,将总的 Si_{2p} 谱峰中在中性态 Si_{2p} 峰位置处的峰高乘以此比值,即得总的谱峰中中性态 Si_{2p} 峰的面积 (即强度 I_{Si}). 在总的 Si_{2p} 谱峰面积中扣除中性态 Si_{2p} 峰的面积,即得氧化态 Si_{2p} 峰的面积 (即强度 I_{Ox}).

如果硅与二氧化硅间是一个理想界面,不存在化学比为 SiO_x 的过渡区,则由理想的二层结构模型可求得

$$\frac{I_{0x}}{I_{Si}} = \frac{D_{0x}\lambda_{0x}}{D_{Si}\lambda_{Si}} [e^{d/\lambda_{0x}\sin\theta} - 1], \quad (1)$$

式中 D_{0x} 与 D_{Si} 为二氧化硅与硅单晶中的硅原子浓度, λ_{0x} 与 λ_{Si} 为 Si_{2p} 光电子在二氧化硅与硅中的平均逃逸深度, d 为氧化膜的厚度, θ 为光电子发射角 (见图 1). (1) 式可改写为

$$\ln \left[1 + \eta \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right] = \frac{d}{\lambda_{0x} \cdot \sin \theta}. \quad (2)$$

(2) 式中的 $\eta = \frac{D_{Si}\lambda_{Si}}{D_{0x}\lambda_{0x}} = \frac{I_{Si\infty}[6]}{I_{0x\infty}}$. 这里的 $I_{Si\infty}$ 为清洁的硅单晶表面所测得的 Si_{2p} 峰的强度 (即上述标准的中性态 Si_{2p} 峰), $I_{0x\infty}$ 为膜厚 $d \gg \lambda_{0x}$ 时测得的氧化态的 Si_{2p} 峰的强度. 根据对氧化膜厚度大于 1000 Å 的样品的测量结果, 求得 $\eta \approx 1.5$. 固定光电子发射角 θ , 对一系列氧化膜厚度 d 不同的样品测量其 I_{0x}/I_{Si} , 并将 $\ln \left[1 + \eta \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right]$ 对厚度 d 作图. 当 d 较大时由 (2) 式应得一直线, 直线的斜率为 $(\lambda_{0x} \sin \theta)^{-1}$. 由直线的斜率和上述 η 值, 即可求得 Si_{2p} 光电子在氧化膜和衬底硅单晶中的逃逸深度 λ_{0x} 与 λ_{Si} . 如果对氧化膜厚度 d 适中的样品测量在不同 θ 下的 I_{0x} 与 I_{Si} , 并将 $\ln \left[1 + \eta \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right]$ 对 $1/\sin \theta$ 作图, 由 (2) 式也应是一条直线, 直线的斜率为 d/λ_{0x} .

如果在硅-二氧化硅界面处存在化学比为 SiO_x ($x < 2$) 的过渡区, 则根据理想界面的二层模型导出的 (1) 与 (2) 式不再成立, $\ln \left[1 + \eta \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right]$ 对 $(\sin \theta)^{-1}$ 的图形将不是直线. 根据随机成键模型^[14] (RBM), 在过渡区中存在各种 $Si-Si_yO_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 型四面体, 每一种四面体的出现几率与 SiO_x 的化学比有关, 即依赖于 x 的值. 在这种情况下, 可以证明氧化态与中性态的 Si_{2p} 光电子谱峰的强度比满足下列关系 (见附录):

$$\ln \left[1 - F(k) + [\eta + f(k)] \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right] = \frac{d}{\lambda_{0x} \sin \theta}, \quad (3)$$

式中 $F(k)$ 与 $f(k)$ 是两个修正函数, 参量 $k = \frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta}$, Δ 是硅与二氧化硅界面过渡区的宽度. 表 1 给出了在各种 Δ/λ 与 θ 下 $F(k)$ 与 $f(k)$ 的函数值. 对于一定的 Δ/λ 值, $F(k)$ 与 $f(k)$ 是一组 θ 的函数. 将 $\ln \left[1 - F(k) + (\eta + f(k)) \frac{I_{0x}}{I_{Si}} \right]$ 对 $(\sin \theta)^{-1}$ 作图, 可得斜率为 d/λ_{0x} 的直线. 根据使实验测得的 I_{0x}/I_{Si} 符合上述斜率为 d/λ_{0x} 的直线所需的一组 $F(k)$ 与 $f(k)$, 可以定出 Δ/λ_{0x} 的值.

本实验采用 AEIES200-B 型电子能谱仪, X 射线激发源为 MgK_α 线, 光子能量 1253.6 eV. 录谱时, 样品室的真空度为 10^{-8} torr. 样品采用电阻率为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型硅单晶片, 晶片的取向为 (111) 方向, 大小为 $5 \times 15 \text{ mm}$. 样品经 HF 清洗, 去离子水漂净后, 在干氧中 700°C 下氧化以形成超薄氧化膜, 氧化时间从一分钟至两小时. 用国产椭圆仪测得氧化膜的厚度在 12—50 Å 之间. 为了将角度实验与通常的 Ar^+ 刻实验进行比较, 我们用能量为 800 eV 的 Ar^+ 流作深度剖面分析, Ar^+ 流的电流密度为 $12.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Ar^+ 流与样品法线的夹角为 60° , 刻蚀速度约 $15 \text{ Å}/\text{min}$.

表1 $F(k)$ 与 $f(k)$ 函数表

Δ/λ θ	$F(k)$								$f(k)$							
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
0.1	0.170	0.071	0.046	0.035	0.029	0.025	0.023	0.022	0.252	0.122	0.083	0.064	0.053	0.047	0.043	0.041
0.2	0.497	0.174	0.105	0.077	0.062	0.054	0.049	0.047	0.558	0.257	0.170	0.131	0.109	0.096	0.088	0.084
0.3	1.085	0.316	0.180	0.128	0.102	0.088	0.079	0.075	0.930	0.405	0.264	0.201	0.167	0.146	0.134	0.128
0.4	2.105	0.510	0.274	0.189	0.149	0.126	0.114	0.107	1.388	0.568	0.364	0.275	0.227	0.199	0.182	0.173
0.5	3.842	0.772	0.391	0.263	0.203	0.171	0.153	0.143	1.961	0.748	0.471	0.353	0.290	0.253	0.232	0.220
0.6	6.767	1.121	0.534	0.349	0.265	0.221	0.197	0.184	2.683	0.949	0.586	0.435	0.356	0.310	0.283	0.269
0.7	11.664	1.581	0.710	0.451	0.337	0.278	0.246	0.230	3.606	1.172	0.709	0.521	0.424	0.369	0.336	0.319
0.8	19.837	2.188	0.924	0.570	0.420	0.343	0.302	0.280	4.798	1.420	0.840	0.613	0.496	0.430	0.391	0.371
0.9	33.469	2.981	1.184	0.710	0.515	0.416	0.364	0.337	6.358	1.698	0.982	0.709	0.571	0.493	0.448	0.424
1.0	56.216	4.018	1.500	0.873	0.623	0.499	0.434	0.401	8.423	2.011	1.134	0.810	0.650	0.559	0.507	0.480

实验结果与讨论

图2为超薄氧化膜和单晶衬底发射的 Si_{2p} 光电子谱峰随光电子发射角 θ 而变化的典型谱图。图中横坐标是光电子的结合能,左边结合能较大的一个峰来自氧化态的硅原子,右边结合能较小的峰来自中性态的硅原子。可以看到,氧化态与中性态的 Si_{2p} 峰的相对强度随着 θ 减小而增大。两个峰之间的化学位移也从 $\theta = 80^\circ$ 时的3.6 eV减少至 $\theta = 20^\circ$ 时的3.2 eV。

图3表示经过解叠后,氧化膜厚度不同的样品 Si_{2p} 光电子谱峰的化学位移(δ)随光电子发射角(θ)的变化情况。图中氧化膜厚度较大的样品($d = 27.7 \text{ \AA}$) δ 基本上不随 θ 变化。在氧化膜厚度小于20 $\text{\AA}$ 时,可以看到 δ 随着 θ 减小而减小。对于 $d = 12.5 \text{ \AA}$ 的样品当 θ 从 80° 改变到 20° 时, δ 减小0.4 eV,变化比较明显。此外,还可看到在光电子发射角 θ 小于 60° 时化学位移 δ 随氧化膜厚度减少而明显地减小。由于 δ 的变化直接关系到在界面过渡区中是否存在硅的多种价态,我们用改变氧化时间来制备一系列氧化膜厚度不同的样品,结合 Ar^+ 刻蚀减薄以测量 δ 随氧化膜厚度 d 的变化情况。图4为各种氧化膜厚度的样品的 Si_{2p} 光电子谱以及 Ar^+ 刻蚀后谱的变化情况。图中氧化膜厚度为15 $\text{\AA}$ 左右的样品经过 Ar^+ (能量800 eV)刻蚀1分钟后基本上已到达衬底,因此 Ar^+ 的刻蚀速率约为15 $\text{\AA}/\text{min}$ 。根据这个刻蚀速率可以将 Ar^+ 刻蚀时间换算成深度以求得氧化膜的厚度。图5所示即为化学位移 δ 随氧化膜厚度 d 的变化曲线。可以看到当氧化膜的厚度 d 小于20 $\text{\AA}$ 时,化学位移 δ 开始随着氧化膜厚度 d 的减小而明显地减少。

Si_{2p} 光电子谱峰的化学位移随光电子发射角 θ 和氧化膜厚度 d 的变化表明,在硅-二氧化硅的界面处存在由 $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ 型的四面体结构所组成的过渡区。根据随机成键模型,每一种 y 值的四面体在 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$)化学比的氧化硅中出现的几率为^[41]

$$\alpha_y(x) = (4!/(4-y)!y!) \left(\frac{x}{2}\right)^{4-y} \left(1 - \frac{x}{2}\right)^y.$$

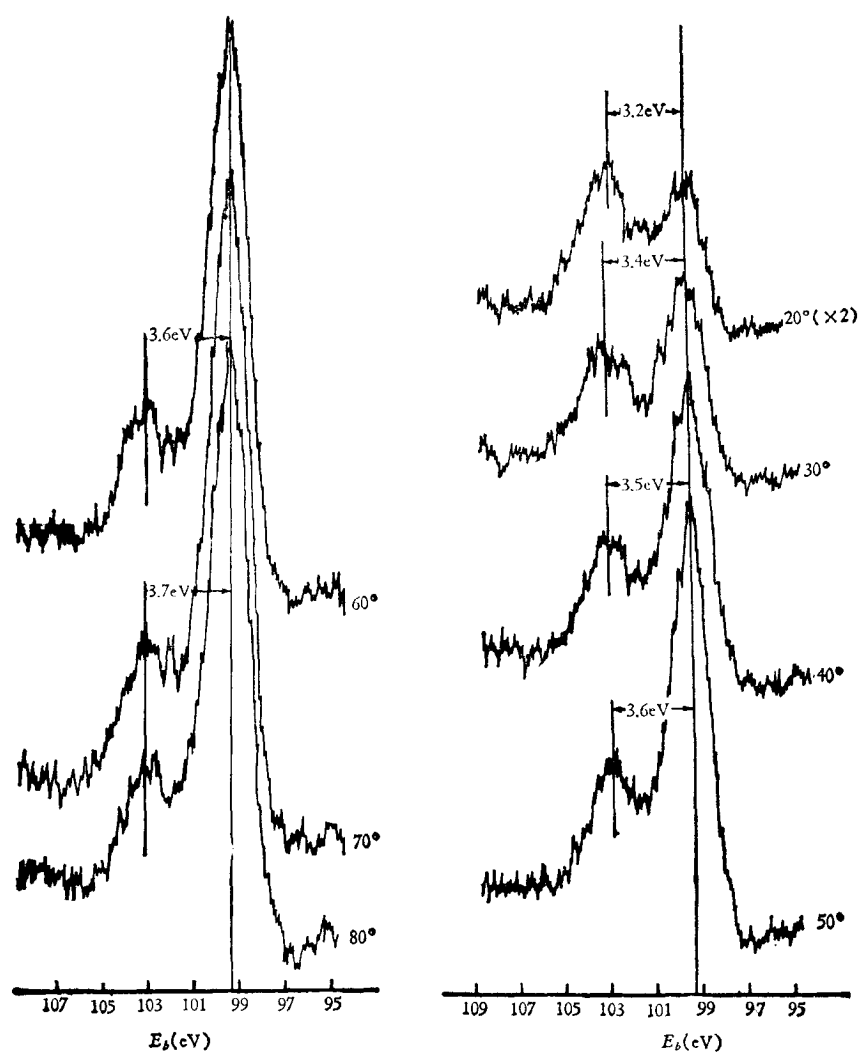
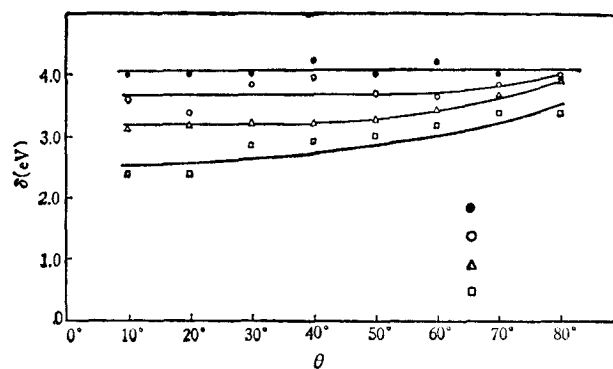
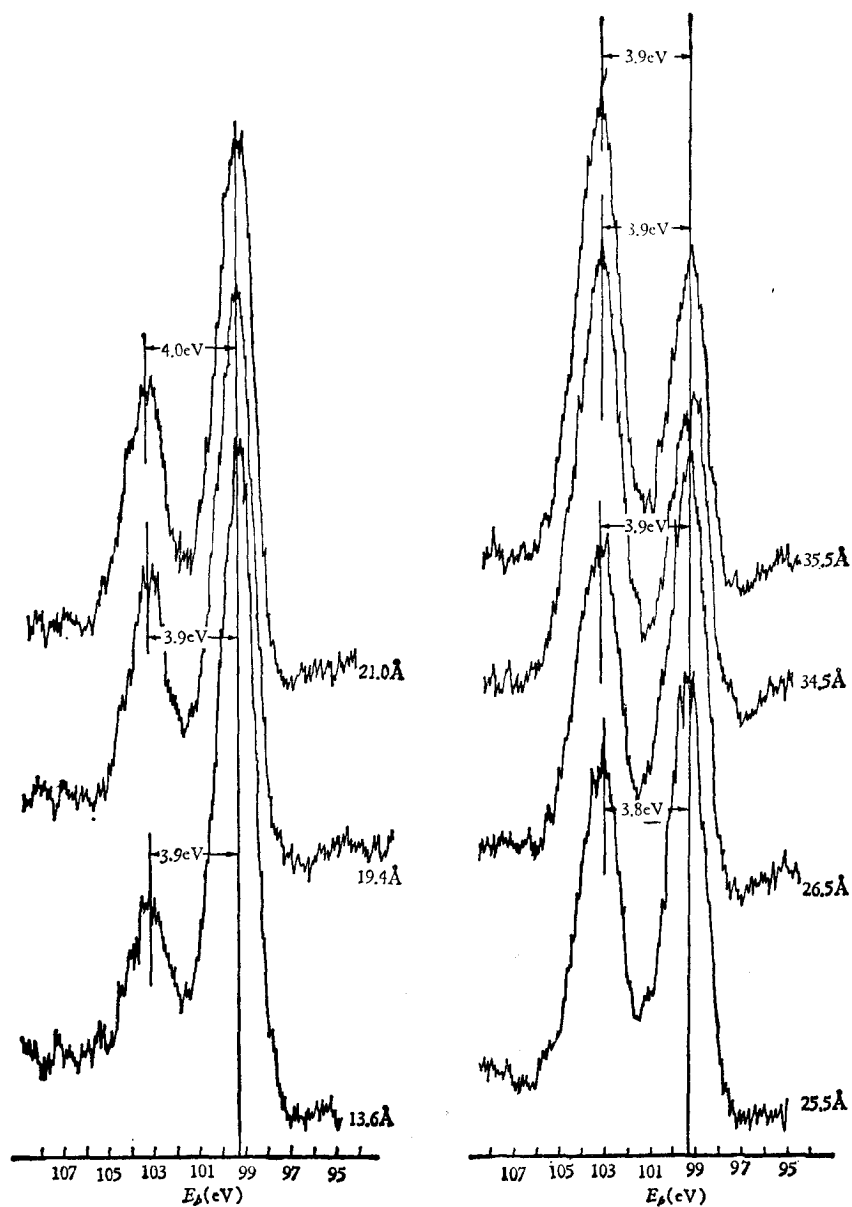
图2 Si_{2p} 光电子谱峰随光电子发射角变化的典型谱图

图3 Si_{2p} 光电子谱峰的化学位移 δ 随光电子发射角 θ 的变化
 氧化膜厚度 d : $\bullet$ 为 $27.7 \text{ \AA}$; $\circ$ 为 $20.9 \text{ \AA}$; $\triangle$ 为 $13.6 \text{ \AA}$; $\square$ 为 $12.5 \text{ \AA}$



(a)

图 4 Si_{2p} 光电子谱

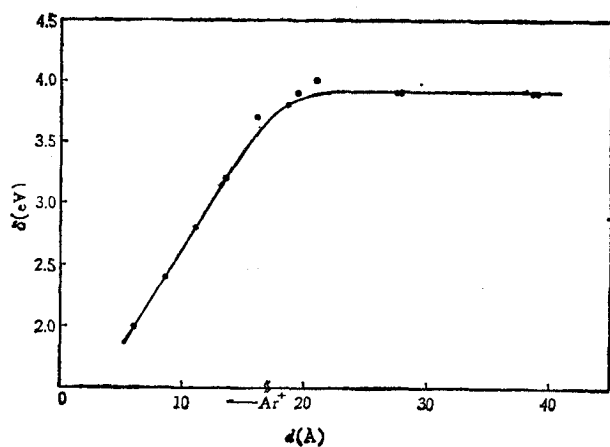
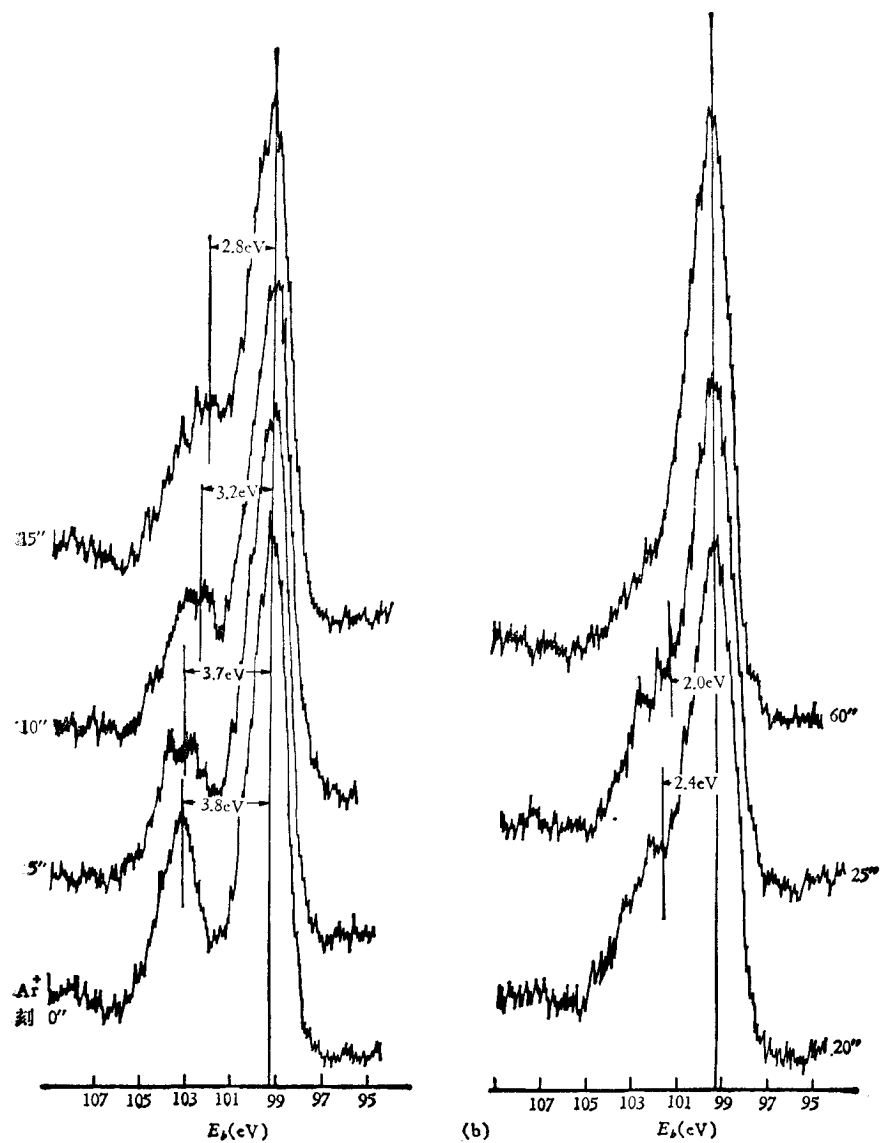


图 5 Si_{2p} 光电子谱峰的化学位移 δ 随氧化膜厚度 d 的变化
(横坐标上 15 以下的厚度是由 Ar⁺ 刻蚀时间换算的)



随氧化膜厚度的变化

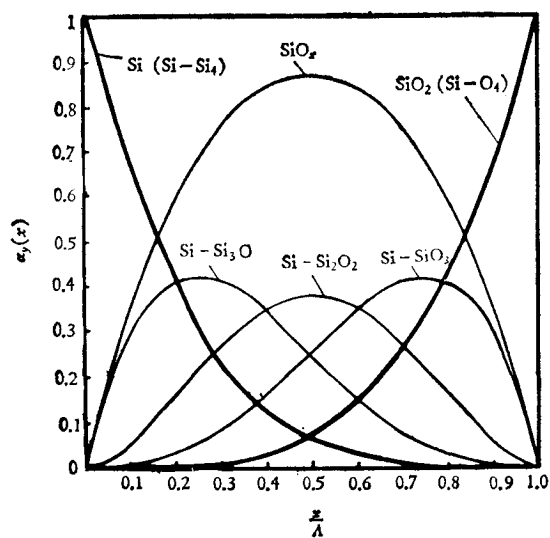


图6 硅-二氧化硅界面过渡区中四种不同的四面体结构的分布曲线

过渡区的组份从衬底表面处的 x 值为零, 变到二氧化硅膜这一边的 x 值为 2. 因此四种四面体结构在过渡区中有不同的分布情况. 图 6 为四种四面体在过渡区中的分布图, 这里假定 x 的值由二氧化硅中的 2 线性地变到衬底表面处的零. 正是由于过渡区中有多种价态的硅原子以不同的浓度梯度分布着, 使得在不同的 θ 或 d 值下能够测到不同的化学位移值 δ .

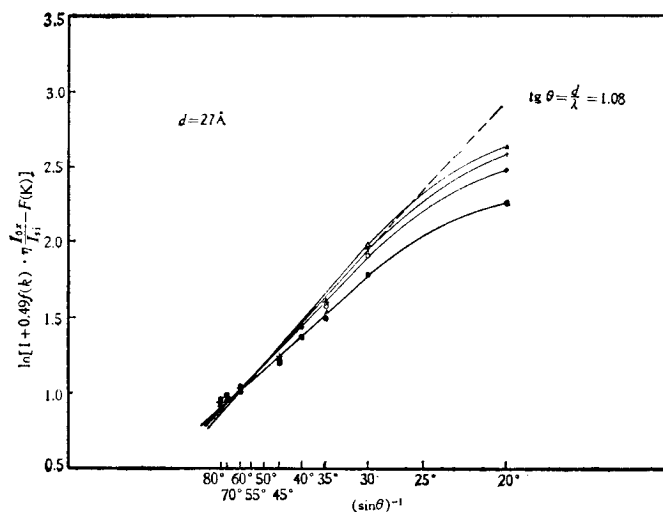


图 7 Si_{2p} 光电子谱峰的 $I_{\text{ox}}/I_{\text{Si}}$ 随光电子发射角的变化曲线

Δ/λ 的值表示假设的界面过渡区的宽度:
 Δ 为 1.0; + 为 0.8; $\circ$ 为 0.5; $\bullet$ 为 0

图 7 是将中性态和氧化态的 Si_{2p} 峰解叠后按 (2) 式和 (3) 式所作的强度比 $I_{\text{ox}}/I_{\text{Si}}$ 随光电子发射角 θ 的变化曲线. 图中 $\Delta/\lambda = 0$ 这条曲线是按 (2) 式画的, 它对应不存在过渡区的理想界面的情况. 可以看到它明显地偏离斜率为 d/λ 的直线. 图 7 中其他几条曲线是假定存在各种不同宽度的过渡区后, 按 (3) 式所画的曲线. 这些曲线中 $\Delta/\lambda = 0.8$ 这一根最接近斜率为 d/λ 的直线, 因此硅-二氧化硅界面过渡区的宽度约为 0.8 个 Si_{2p} 光电子的逃逸深度. 为了确定 Si_{2p} 光电子在二氧化硅中的平均逃逸深度, 我们在 $\theta = 70^\circ$ 时, 测量氧化膜厚度不同的样品的 $I_{\text{ox}}/I_{\text{Si}}$. 图 8 为按 (2) 式所作的 $\ln \left[1 + \eta \frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{Si}}} \right]$ 随膜厚 d 的变化曲线. 在 d 较大时 (大于 $20 \text{ \AA}$) $\ln \left[1 + \eta \frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{Si}}} \right] - d$ 基本上是一条直线, 在 d 小于 $20 \text{ \AA}$ 时由于界面过渡区的影响, 实验值开始偏离直线. 根据膜厚较大时的直线部份的斜率 $\left(\frac{1}{\lambda_{\text{ox}} \sin \theta} \right)$ 算出 Si_{2p} 光电子在二氧化硅层中的平均逃逸深度约为 $24.5 \text{ \AA}$. 因此界面过渡区的宽度 Δ 约为 $20 \text{ \AA}$.

Hill 等^[13] 曾提到光电子在表面的折射和表面粗糙效应会使小角度时的 $I_{\text{ox}}/I_{\text{Si}}$ 值减小, 而 X 射线在 θ 较大时的表面折射和贯穿深度的减小也会引起表面增强效应. 在估计过渡区的宽度时没有扣除这些效应的影响, 因此 $\Delta = 20 \text{ \AA}$ 应该看成是硅-二氧化硅界面过渡区宽度的一个上限. 为了尽量减少这些效应, 在我们的实验中取 θ 最小值为 10° , 最

大值为 80° ; 氧化膜的厚度也大于 $10 \text{ \AA}$, 以避免膜太薄时, 衬底单晶所引起的精细结构的影响。

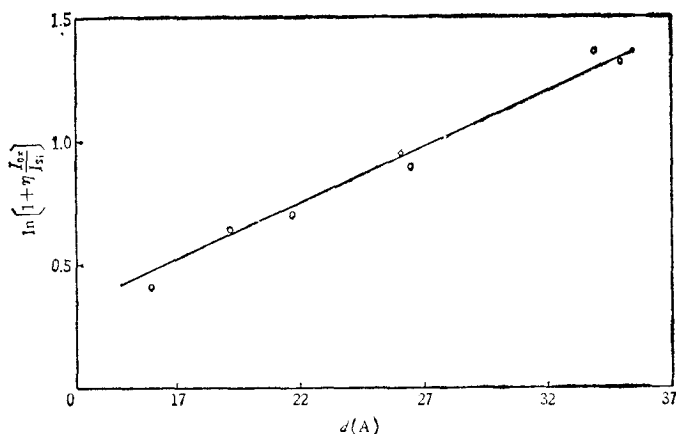


图8 Si2p 光电子谱峰的强度比($I_{\text{ox}}/I_{\text{si}}$)随膜厚的变化
 $\theta = 70^\circ, \eta = 1.5, k = 1/\lambda \sin \theta = 0.0434, \lambda = 24.5 \text{ \AA}$

RBM 模型也可用于计算氧 1s 峰与氧化态的 Si2p 峰的强度比 $I_{\text{o}}/I_{\text{ox}}$ 以及化学位移 δ 随角度 θ 的变化, 并与实验结果进行比较, 以确定硅-二氧化硅界面过渡区的宽度。然而, 由于在真空度为 10^{-8} torr 情况下, 系统中残存的氧与水汽在样品表面的吸附以及样品的带电效应使实验数据的误差较大。要作定量分析必须提高系统的真空度 (小于 10^{-9}), 进一步消除电荷效应以提高 $I_{\text{o}}/I_{\text{ox}}$ 和 δ 的测量精度。

角度实验的数据是在同样的样品上, 一次测量中获得的, 它避免了 Ar^+ 剥层分析实验中表面污染状况、光电子发射角、X 射线的强度等条件的改变所产生的误差; 同时也消除了 Ar^+ 溅射坑的坑底效应, Ar^+ 射程, Ar^+ 的选择性溅射和刻蚀速度不均匀等一系列难以估计的因素, 因而使实验结果更为可靠。

结 论

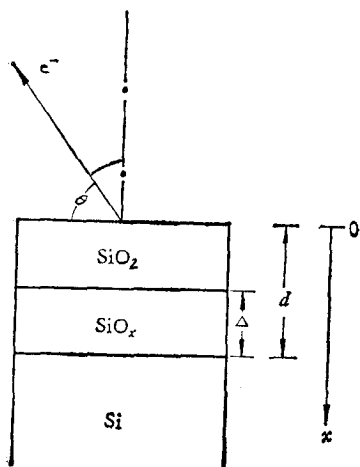
1. 在硅-二氧化硅界面处存在化学组份为 SiO_x 的过渡区, x 的值从衬底表面处的零逐渐增加到接近二氧化硅中的 2。整个过渡区是由随机成键的 $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 型四面体结构组成。

2. 硅-二氧化硅界面过渡区的宽度小于 Si2p 光电子在二氧化硅中的平均逃逸深度, 其值约为 $20 \text{ \AA}$ 。

本工作是在谢希德教授指导下进行的。复旦大学物理系姜国宝等同志协助进行样品制备, 氧化膜厚度测量和校正函数值的计算, 作者向他们表示衷心感谢。

附录 Si2p 光电子谱峰强度比 (I_{0x}/I_{Si}) 的计算

设硅单晶表面上氧化膜的厚度为 d , 界面过渡区的宽度为 Δ (见附录图 1). 过渡区中的化学组份为 SiO_x , 在衬底表面处 $x = 0$, 而在氧化膜体内则 $x = 2$, 即二氧化硅. 硅单晶中硅原子的浓度为 $D_{Si} = \frac{2.33}{28} \cdot N_A$, 二氧化硅中的硅原子浓度为 $D_{0x} = \frac{2.27}{60} \cdot N_A$; 这里 N_A 是阿伏伽德罗常数. 作为一级近似可以假定过渡区的组份 x 及硅原子的浓度都作线性变化, 即由二氧化硅中的 $x = 2$, $D(x) = D_{0x}$ 线性地变到硅单晶表面的 $x = 0$, $D(x) = D_{Si}$:



附录图 1

$$D(x) = D_{0x} \quad (x < (d - \Delta)),$$

$$D(x) = D_{0x} \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x - (d - \Delta)}{\Delta} \right) \right] \quad (x \geq (d - \Delta)), \quad (A.1)$$

$$\text{式中 } \eta_0 = \frac{D_{Si} - D_{0x}}{D_{0x}} \approx 1.2.$$

根据随机成键模型 (RBM) SiO_x 是由各种 $Si-Si_yO_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$) 型四面体结构组成的. 每一种 y 值所对应的四面体的存在几率为

$$\alpha_y(x) = (4! / (4-y)! y!) \left(\frac{x}{2} \right)^{4-y} \left(1 - \frac{x}{2} \right)^y. \quad (A.2)$$

在过渡区组份 x 为线性变化的近似下, 在 x 处中性态硅 (即 $y = 4$) 存在的几率为 $\left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4$, 各种价态的氧化硅原子的出现几率为

$$\left[1 - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 \right],$$

这里 $x_1 = x - (d - \Delta)$. 因此, 过渡区中氧化态与中性态的硅原子的浓度为

$$D_{0x}(x) = D_{0x} \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 \right],$$

$$D_{Si}(x) = D_{0x} \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) \right] \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4. \quad (A.3)$$

在光电子发射角为 θ 的方向上氧化态的 Si2p 光电子谱峰的强度为

$$I_{0x} = \int_0^d K \alpha_1 D_{0x}(x) e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx = \int_0^{d-\Delta} K \alpha_1 D_{0x}(x) e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx$$

$$+ \int_{d-\Delta}^d K \alpha_1 D_{0x}(x) e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx = I_1 + I_2,$$

式中 K 是谱仪常数, α_1 是氧化态 Si2p 能级的光电离截面, λ_{0x} 是 Si2p 光电子在二氧化硅中的逃逸深度. 由 (A.3) 式

$$I_1 = \int_0^{d-\Delta} K \alpha_1 D_{0x} e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx,$$

$$I_2 = \int_{d-\Delta}^d K \alpha_1 D_{0x} \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 \right] e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx$$

$$= \int_{d-\Delta}^d K \alpha_1 D_{0x} e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx + \int_{d-\Delta}^d K \alpha_1 D_{0x} \left[\eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 - \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^5 \right] e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx$$

$$= I_{21} + I_{22}.$$

令

$$I_a = I_1 + I_{21} = \int_0^d K \alpha_1 D_{0x} e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx = K \alpha_1 D_{0x} \lambda_{0x} \sin \theta (1 - e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta}),$$

$$I_b = I_{22} = \int_{d-\Delta}^d K \alpha_1 D_{0x} \left[\eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 - \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^5 \right] e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx$$

$$= \int_0^{\Delta} K \alpha_1 D_{0x} \left[\eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 - \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^5 \right] e^{-\frac{x_1}{\Delta} \left(\frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \right)} e^{-\left(\frac{d-\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \right)} dx_1$$

$$= K\alpha_1 D_{0x}(\lambda_{0x} \sin \theta) e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} \left(\frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \right) e^{\Delta/\lambda_{0x} \sin \theta} \int_0^1 \left[\eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) - \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 - \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^5 \right] e^{-\frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \frac{x_1}{\Delta}} d \left(\frac{x_1}{\Delta} \right),$$

并设 $k = \left(\frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \right)$,

$$F(k) = k e^k \int_0^1 [\eta_0 \xi - \xi^4 - \eta_0 \xi^5] e^{-k \xi} d\xi, \quad (\text{A.4})$$

则

$$I_b = K\alpha_1 D_{0x}(\lambda_{0x} \sin \theta) e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} \cdot F(k),$$

$$I_{0x} = I_a + I_b = K\alpha_1 D_{0x}(\lambda_{0x} \sin \theta) [1 - e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} + e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} \cdot F(k)]. \quad (\text{A.5})$$

在 θ 方向上, 中性态的 Si_{2p} 光电子谱峰的强度为

$$I_{\text{Si}} = \int_0^\Delta K\alpha_2 D_{0x} \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) \right] \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 e^{-x/\lambda_{0x} \sin \theta} dx + \int_0^\infty K\alpha_2 D_{\text{Si}} e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} e^{-x/\lambda_{\text{Si}} \sin \theta} dx,$$

式中 λ_{Si} 为 Si_{2p} 光电子在硅单晶中的平均逃逸深度, α_2 是中性态的硅原子中 $2p$ 能级的光电离截面。将上式积分可得

$$I_{\text{Si}} = K\alpha_2 D_{0x}(\lambda_{0x} \sin \theta) \left(\frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta} \right) e^{-(d-\Delta)/\lambda_{0x} \sin \theta} \int_0^1 \left[1 + \eta_0 \left(\frac{x_1}{\Delta} \right) \right] \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)^4 e^{-\frac{x_1}{\Delta} \cdot \frac{\Delta}{\lambda_{0x} \sin \theta}} d \left(\frac{x_1}{\Delta} \right)$$

$$+ K\alpha_2 D_{\text{Si}}(\lambda_{\text{Si}} \sin \theta) e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta}.$$

设

$$f(k) = k e^k \int_0^1 (1 + \eta_0 \xi) (\xi)^4 e^{-k \xi} d\xi, \quad (\text{A.6})$$

则

$$I_{\text{Si}} = K\alpha_2 D_{\text{Si}}(\lambda_{\text{Si}} \sin \theta) e^{-d/\lambda_{0x} \sin \theta} \left[1 + \frac{D_{0x} \lambda_{\text{Si}}}{D_{\text{Si}} \lambda_{0x}} f(k) \right]. \quad (\text{A.7})$$

由 (A.5) 与 (A.7) 式即得

$$\frac{I_{0x}}{I_{\text{Si}}} = \frac{\alpha_1 D_{0x} \lambda_{0x}}{\alpha_2 D_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}} \frac{[e^{d/\lambda_{0x} \sin \theta} - 1 + F(k)]}{\left[1 + \frac{D_{0x} \lambda_{0x}}{D_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}} f(k) \right]}, \quad (\text{A.8})$$

$$\ln \left[1 + \left(1 + \frac{D_{0x} \lambda_{0x}}{D_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}} f(k) \right) \left(\frac{\alpha_2 D_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}}{\alpha_1 D_{0x} \lambda_{0x}} \right) \left(\frac{I_{0x}}{I_{\text{Si}}} \right) - F(k) \right] = \frac{d}{\lambda_{0x} \sin \theta}. \quad (\text{A.9})$$

如设 $\alpha_1 = \alpha_2$, 即得正文中的(3)式。

通过直接积分可得 $F(k)$ 与 $f(k)$ 的解析形式为

$$F(k) = \left(\frac{\eta_0}{k} - \frac{24}{k^4} - \frac{120\eta_0}{k^5} \right) e^k + \left(1 + \frac{4(\eta_0 + 1)}{k} + \frac{20\eta_0 + 12}{k^2} + \frac{60\eta_0 + 24}{k^3} \right.$$

$$\left. + \frac{120\eta_0 + 24}{k^4} + \frac{120\eta_0}{k^5} \right),$$

$$f(k) = \left(\frac{24}{k^4} + \frac{120\eta_0}{k^5} \right) e^k - \left(1 + \eta_0 + \frac{5\eta_0 + 4}{k} + \frac{20\eta_0 + 12}{k^2} \right.$$

$$\left. + \frac{60\eta_0 + 24}{k^3} + \frac{120\eta_0 + 24}{k^4} + \frac{120\eta_0}{k^5} \right).$$

将 $\eta_0 = 1.2$ 代入, 即可求得表 1 所列的在各种 Δ/λ 与 θ 值时的 $F(k)$ 及 $f(k)$ 值。

参 考 文 献

- [1] B. E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 198C.
- [2] W. L. Harrington, R. E. Honig, A. M. Goodman and R. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **27**(1975), 614.
- [3] A. Benninghoven and S. Storp, *Appl. Phys. Lett.*, **22**(1973), 170.
- [4] T. M. Sigmon, W. K. Chu, E. Lugujo and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **24**(1974), 105.
- [5] J. S. Johannessen, W. E. Spicer and Y. E. Strusser, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 3028.

- [6] R. Flitsch and S. I. Raider, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**(1975), 305.
- [7] H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev. B*, **10**(1974), 710.
- [8] C. R. Helm, Y. E. Strusser and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 767.
- [9] S. I. Raider and R. Flitsch, *IBM Res. Develop.*, **22**(1978), 294.
- [10] H. R. Philipp, *J. Phys. Chem. Solid*, **32**(1971), 1935.
- [11] T. H. Distefano, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 856.
- [12] A. Ishizaka and S. Iwata, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1)(1980), 1; 71.
- [13] J. M. Hill, D. G. Royce, M. Mehta, C. S. Fadley, L. F. Wagner and F. J. Grunthaner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1976), 376.
- [14] K. Hubner, *J. Non-Crystall. Solids*, **35 & 36**(1980), 1011.

THE STUDY OF THE TRANSITION REGION AT THE INTERFACE OF Si-SiO₂ BY XPS

LIN RONG-FU DAI DAO-XUAN

(Modern Physics Research Institute, Fudan University)

JIANG SHAO-YOU ZHANG YONG-FU BAO WEI-GUO LU GUO-LIANG

(The Research Institute of The General Petrochemical Work, Shanghai)

ABSTRACT

The study of the transition region at the interface of Si-SiO₂ by changing the angle of emission in XPS is reported in this paper. The sample are ultra-thin oxide film on the silicon(111) surface formed at low temperature (700 °C), the thickness of which was less than 50 Å. The variation of the chemical displacement (δ) and the intensity ratio ($I_{\text{O}2s}/I_{\text{Si}2s}$) of the silicon 2p photoelectron peaks come from the oxide film and the single-crystal substrate with the angle of emission is contradictory with the prediction for an ideal interface model. The comparison of the experiment results with the prediction of the random-bonding model shows that there exists a transition region at the interface of Si-SiO₂ and the width of which is about 20 Å, less than the mean escape length of the Si2p photoelectron in SiO₂. The same results are given by the experiment of Ar⁺ ion sputtering profiles.