

# 氧在硅表面上吸附的晶向关系

邢 益 荣

(中国科学院半导体研究所)

W. RANKE

(*Fritz-Haber-Institute der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33, West Germany*)

1985 年 1 月 14 日收到

## 提 要

利用 AES 和同步辐射光电子谱,在圆柱状的 Si 单晶样品上研究了氧表面吸附的晶向关系。结果表明:在 350K 曝氧 $\sim 2\text{L}$ 时,总吸附量的晶向关系比较弱,并可利用台阶的增强吸附来解释;随着曝氧量的增加( $\sim 10\text{L}$ ),氧原子首先从(111)面进入体内,从而支持 Si(111)-(7 $\times$ 7)再构是属于“缺陷”类模型的结论。

## 一、引 言

Si 表面上的氧吸附和氧化,在技术和理论上都有重要的意义,人们已经研究了二、三十年。然而,绝大多数只限于 Si 的(111)和(001)两个晶面,近几年的工作见文献[1—8]对(110)<sup>[9]</sup>等其它晶面的研究很少,至今还未看到氧吸附与晶向关系的研究。

两年前,我们首次在一个圆柱状 GaAs 单晶样品上,应用 AES, XPS 和 UPS 成功地研究了氧吸附的晶向关系<sup>[10,11]</sup>,证明这种方法是可取的。本文报道,在同样形状的 Si 单晶样品上,联合应用 AES 和高能量分辨率及高表面灵敏度的同步辐射光电子谱研究氧吸附随晶向变化的结果。

## 二、实 验

测量设备是配有双通道筒镜分析器(CMA)和计算机控制的包括 AES, PES, LEED 以及离子溅射装置的多功能电子能谱仪,真空室的本底真空度为  $10^{-10}$  Torr 量级。

样品是掺 B 的 P 型 ( $\rho \sim 0.1\Omega \cdot \text{cm}$ ) Si 单晶,加工成如图 1 所示的以  $[\bar{1}10]$  晶向为轴的圆柱体,从而在圆柱面上同时得到所有的低指数晶面及其中间的晶面。样品先在车床上抛光直至表面平滑光亮,然后在超高真空室中应用 Xe 或 Ar 离子进行轰击和在  $\sim 1100\text{K}$  下退火。这种处理反复进行多次以减少表面上主要的玷污元素——碳。最后用 AES 监测到 C-KLL 与 Si-L<sub>2,3</sub>VV 俄歇电子强度之比为 1:200。同时,利用 LEED 观察到(111)和(001)表面分别出现清晰的(7 $\times$ 7)和双畴的(2 $\times$ 1)再构图象;对(110),(112)

和(113)等晶面也观察到整数和分数束的衍射斑点。

在 AES 测量中,采用能量为 3keV 和束流为  $10\mu\text{A}$  的电子束垂直入射样品,束斑直径为  $\sim 0.5\text{mm}$ ,对应于圆柱表面上的角度分辨率为  $\sim 2.5^\circ$ 。

光电子谱是利用西柏林 BESSY 的同步辐射源配合 SX700 单色仪进行测量的。对于 Si 2p 和 O2s, 光子能量  $h\nu$  分别选为 146 和 73 eV (相应的分辨率分别为 0.6 和 0.25 eV), 从而获得高的表面灵敏度 (光电子逃逸深度均为  $\sim 5\text{\AA}$ )。在测量中,单色仪的出射光狭缝选为 0.1mm, 对应于样品表面的角度分辨率  $< 1^\circ$ 。辐射光以  $60^\circ$  的入射角照射样品, CMA 轴线与样品表面法线的夹角为  $30^\circ$ 。

氧气(纯度为 99.998%)是通过泄漏阀导入真空室中的。在曝氧过程中,样品置于远离离子规(工作状态)的地方,以减小激发态氧的影响。曝氧量是采用 Langmuir (简称为 L,  $1\text{L} = 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{s}$ )为单位计量的。

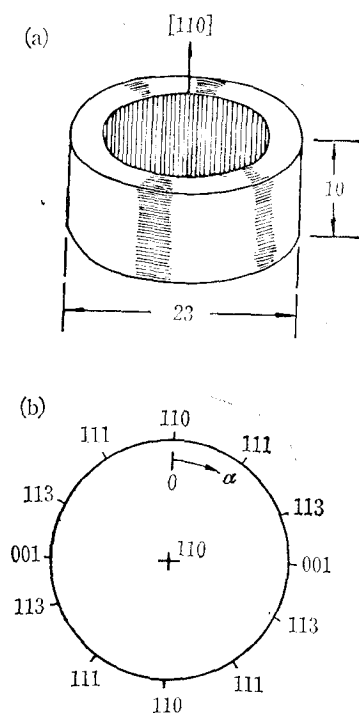


图 1

(a) Si 样品的形状和尺寸(以 mm 为单位)  
(b) 以  $[\bar{1}10]$  为轴的 Si 圆柱面上的晶向示意图

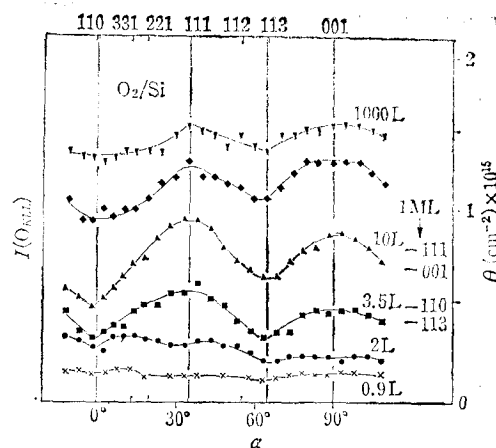


图 2 在 350K 和对不同的曝氧量,  $\text{O}_{KLL}$  俄歇峰强度  $I$  和覆盖度  $\theta$  随圆柱面上角度  $\alpha$  (即晶向) 的变化 图中还给出几个晶向的 1ML 覆盖度(每个表面单胞吸附 1 个氧原子)的位置

### 三、结果与讨论

在图 1 所示的圆柱面上, Si 单晶的表面性质是四度对称的, 因而我们只在  $\alpha = 0$  至  $90^\circ$  的范围内进行测量和分析。图 2 表示对不同的曝氧量测得的氧覆盖度  $\theta$  随晶向的变化, 左边纵坐标表示氧的俄歇峰强度; 右边纵坐标是根据氧俄歇信号算出的  $\theta$  值。在  $\theta$

的绝对值校正中,参照了  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$  面上的饱和覆盖度为  $\frac{1}{2}\text{ML}^{[12]}$ ,并取  $\text{O}_{\text{KLL}}$  俄歇电子的逃逸深度为  $12.5 \text{ \AA}$ .

总的来说, Si 表面上氧吸附量的晶向关系不象 GaAs 那样明显<sup>[10,11]</sup>,这可能与氧在 Si 表面上的粘附系数比 GaAs 的大几个数量级有关. 对于低的曝氧量(2L),仍可清楚地看出,在(110),(111)和(113)面上分别出现极小值. 随着曝氧量的增加,其晶向关系也稍为增强,在 $\sim 10\text{L}$ 时最为突出,在(111)和(110)面上分别出现绝对的极大值和极小值. 从图 2 中还可看出,100L 和 1000L 时氧的吸附量已经超过 1 原子单层(ML),两条测量曲线是近似平行的,表明在单层覆盖之后的吸附机构几乎与晶向无关.

对于曝氧量低的场合,若缺陷的影响可以忽略,则氧主要被吸附在最外层原子上,吸附量决定于吸附位置(即表面原子密度  $\sigma$ )及其粘附系数. 不同晶面的  $\sigma$  值不同,一般地说,粘附系数也不一样,对于平面样品,这就是造成覆盖度随晶向变化的主要原因. 但是,对于我们实验中应用的圆柱状表面,情况稍为复杂,由于形成台阶而使表面原子分为两类:一类是位于台阶平面内部的原子,简称台面原子;另一类是位于台阶边缘上的原子,简称台边原子. 后者具有较高的悬键态密度,因而预期有增强的吸附作用. 我们已经在 GaAs 圆柱面上的氧吸附研究中证实了这一点<sup>[10,11]</sup>.

与 GaAs 的情况不同, Si 圆柱体上的(113)面具有清晰的 LEED 衍射图象,在反映表面偶极子变化的电离能等测量中,也发现特征的极小值<sup>[13]</sup>. 因此,尽管这个晶面的原子结构比较皱折,但从化学角度,应该把它作为低指数晶面来处理. 参照文献[11],假设所有台阶高度为 1 原子层,则在 Si 圆柱面上台面和台边原子的密度  $\sigma$  与晶向的关系如图 3(a)所示,其中的台边原子密度用双线表示是由于每一个台边原子都属于两个台面所有,应该计算两次.

当清洁表面暴露于氧气中时,在不同台面和台边位置上,氧的占据几率是不同的. 如果对图 3(a)中不同类型的吸附位置密度曲线乘上不同的占据几率  $P$ ,即  $P \times \sigma = \theta$ ,则可以拟合所测得的实验曲线. 图 3(b)给出对于  $2\text{LO}_2$  场合的拟合结果,拟合曲线与测量数据重合得很好. 比较图 3(a)和 (b),可见,在 Si 表面上的台阶也具有增强的吸附作用.

在 350K 曝氧 10L 时,对 (001), (113), (112), (111) 和 (110) 五个主要晶面所测得的 Si2p 和 O2s 光电子谱如图 4 所示. 在 Si2p 峰高结合能一侧也同时给出清洁表面的相应谱线,以便识别化学位移部分的贡献,它的面积和 O2s 峰的面积一样,都反映氧的相对吸附量,其结果同 AES 的测量相一致,在 (111) 和 (110) 表面上分别出现极大值和极小值.

在 Si2p 位移峰上的标号 1—4 分别代表氧配位数  $x = 1-4$  的 Si2p 光电子峰位置,相应的结合能化学位移分别为  $-1.0$ ;  $-1.8$ ;  $-2.6$  和  $-3.5\text{eV}$ ,这是文献[4,5,8]中数据的平均值. 在(113),(112)和(110)面上, $x$  的值主要为 1 和 2, $x = 3$  的成分很小. 这种情况表明,氧只限于被吸附在最表面层的 Si 原子上,可能是以桥键方式结合<sup>[3]</sup>. 在(001)面上, $x = 1-3$ ; 在(111)面上, $x = 1-4$ . 氧的配位数等于 3 和 4 的结果表明:氧原子已经贯穿进晶格内部,形成氧化物. 氧原子容易从(111)面进入体内,就是造成在中等

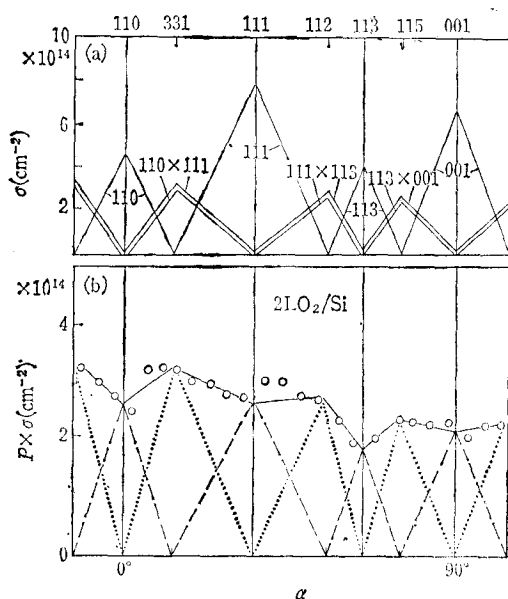


图3 (a) 假设所有台阶为1原子层高时,台面和台边原子密度 $\sigma$ 随晶向的变化;(b) 假设氧在不同类型的吸附位置上具有不同的占据几率 $P$ 而拟合实验数据( $2\text{LO}_2$ )的结果 点线和虚线分别表示氧在台边和台面位置上的占据数 $P \times \sigma$ ;实线为两者之和;圆圈是俄歇测量结果

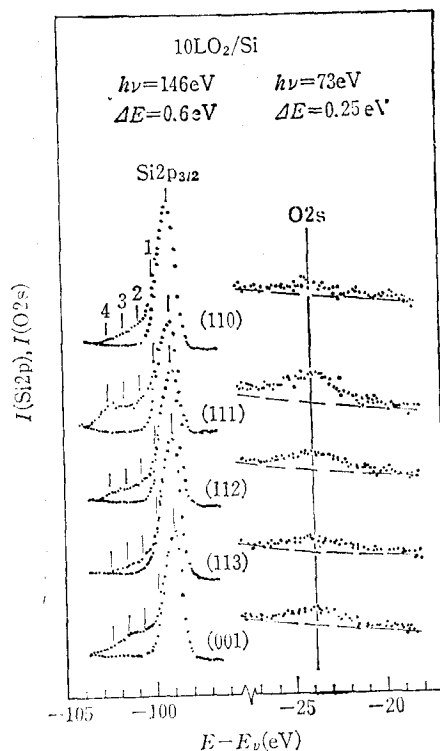


图4 在350K曝氧10L时,对5个主要晶面测得的Si2p和O2s光电子谱 纵坐标表示归一化的Si2p和O2s光电子强度 $I$ ;横坐标 $E - E_v$ 表示以价带顶 $E_v$ 为参考点的能量位置;Si2p峰上的标号1—4分别表示氧配位数为1—4的Si2p峰极大值的位置

曝氧量( $\sim 10\text{L}$ )时氧的覆盖度在该晶面上出现极大值的原因(见图2)。

我们的价带光电子谱测量结果(本文未给出)还表明,在(110)等晶面上, $\text{O}2\text{p}$ 峰是低于价带顶 $E_v$ 之下11.2eV处的一个宽峰,而在(111)表面上, $\text{O}2\text{p}$ 分裂为低于 $E_v$ 分别为 $\sim 9.8$ 和 $\sim 13\text{eV}$ 的两个峰,这也是形成多种氧化态的一个特征<sup>[4]</sup>。

不同晶面的原子结构不同,是造成氧配位数 $x$ 值产生差异的原因,对于同一晶面的不同原子再构, $x$ 值也可能不同。Su等人<sup>[1]</sup>曾比较了Si(111)的 $(7 \times 7)$ 和 $(2 \times 1)$ 两种再构表面氧吸附的芯态光电子谱,发现 $(7 \times 7)$ 表面的氧配位数比 $(2 \times 1)$ 表面的高,从而得出 $(7 \times 7)$ 再构是属于“缺陷”类模型的结论。这是因为,缺陷的存在使氧原子容易进入体内,形成氧配位数高的氧化物。我们利用包括(111)- $(7 \times 7)$ 晶面的Si圆柱状样品,比较了不同晶面的氧吸附情况,上述的实验结果也支持Si(111)- $(7 \times 7)$ 再构是属于“缺陷”类模型的结论。

感谢联邦德国马克斯-普朗克学会 Fritz-Haber 研究所 H. Gerischer 教授对本工作的支持;并感谢该所 F. Geng 和 A. Puschman 以及西柏林 BESSY Dr. H. Petersen 在实验中的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] C. Y. Su, P. R. Skeath, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 843.
- [2] G. Hollinger, *Appl. Surface Sci.*, **8**(1981), 318.
- [3] H. Ibach, H. D. Bruchman and H. Wagner, *Appl. Phys.*, **A29**(1982), 113.
- [4] G. Hollinger, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3651.
- [5] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(1983), 640.
- [6] S. E. Goodnick, W. Porod, R. O. Grondin, S. M. Goodnick, C. M. Wilmsen and D. K. Ferry, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**(1983), 767.
- [7] D. Schmeisser, *Surface Sci.*, **137**(1984), 197.
- [8] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 93.
- [9] S. Tougaard, P. Morgen and J. Onsgaard, *Surface Sci.*, **111**(1981), 545.
- [10] W. Ranke, Y. R. Xing (邢益荣) and G. D. Shen (沈光地), *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 426.
- [11] W. Ranke, Y. R. Xing (邢益荣) and G. D. Shen (沈光地), *Surface Sci.*, **120**(1982), 67; *Surface Sci.*, **122**(1982), 256.
- [12] 邢益荣, W. Ranke, 半导体学报, **6**(1985), 511.
- [13] W. Ranke and Y. R. Xing (邢益荣), *Phys. Rev.* **B31**(1985), 2246.

## ORIENTATION DEPENDENCE OF OXYGEN ADSORPTION ON SILICON SURFACES

XING YI-RONG

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

W. RANKE

(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33, West Germany)

### ABSTRACT

AES and photoelectron spectra obtained with synchrotron radiation have been used to study the orientation dependence of oxygen adsorption on a cylindrically shaped Si single crystal. At 350 K for  $\sim 2\text{L}$  exposures, the results revealed that the orientation dependence of the adsorption oxygen amount is comparatively weak, and it can be understood in terms of step-enhanced adsorption. At intermediate exposures of  $\sim 10\text{L}$ , the penetration of oxygen atoms into the crystal lattice was found mainly on (111) orientation. This fact supports a "defect"-type model for the Si(111)-(7 $\times$ 7) reconstruction.