

Si(111) 表面吸附氢会形成双氢化相吗?

胡际璜 刘国辉 王 迅

(复旦大学表面物理实验室)

1985年12月11日收到

提 要

用热脱附谱研究了原子氢在 Si(111) 表面的吸附,得到了两个吸附状态. 从脱附谱特性同 Si(100)/H 系统的相似性,可以推测氢在 Si(111) 表面也存在单氢化相和双氢化相两种状态. 单氢化相主要是顶位吸附所形成的,而双氢化相的形成则可以用 McRae 所提出的 Si(111) (7×7) 表面原子结构的三角形二聚物层错模型来解释.

一、引 言

Si(111) 表面吸附氢的研究可以被用作为检验清洁硅表面原子结构模型的一种手段,在理论和实验上已引起了很多兴趣. 许多作者报道过氢在 Si(111) 表面的吸附位置,但没有得到一致的看法. Pandey, Sakurai 和 Hagstrum^[1] 从 UPS 测量中得到,原子氢在 Si(111) (7×7) 表面吸附后形成单氢化相 Si(111):H, 即氢吸附在表面硅原子的顶位,而在 Si(111)“(1×1)”亚稳表面,原子氢吸附后形成的是三氢化相 Si(111):SiH₃, 每个表面硅原子同三个氢原子成键. Fujiwara 得到,在 Si(111) (7×7) 表面也会存在三氢化相^[2]. 后来的一些实验发现^[3-5],原子氢对 Si(111) 表面有腐蚀作用,可以打破表面的 Si—Si 键,而生成 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 等,这些作者所根据的是在能量损失谱中出现的 SiH₂ 和/或 SiH₃ 的伸缩振动相对应的吸收峰,但是他们没有确定所形成的究竟是双氢化相 SiH₂, 还是三氢化相 SiH₃. Butz 等人^[6]比较了 Si(111) 与 Si(100) 面吸附氢以后的能量损失谱,得出结论认为 Si(111) 表面吸附的氢在 140K 的低温下形成的也是双氢化相,但他们并没有给出这种双氢化相的具体原子结构情形.

本文测量了 Si(111) 清洁表面吸附氢以后的热脱附谱 (TDS), 从它同 Si(100) 表面吸氢的 TDS 的比较中,推测出原子氢在 Si(111) 表面的吸附也存在双氢化相. 这种双氢化相的形成和几何构形可以用 McRae 提出的 Si(111) (7×7) 的三角形二聚物层错模型^[7]来解释.

二、实 验 方 法

实验装置和方法与文献[8,9]相同. 样品为双面抛光的 Si(111) 晶片, 经常规化学清洗后,在 40% 的氢氟酸中腐蚀掉表面氧化层,立即浸入甲醇中,再用去离子水冲洗干

净,并用乙醇脱水后,放入真空室.获得 Si(111)(7×7) 再构表面的方法有很多种: 如对解理面加热退火,离子刻蚀后加热退火,单纯的加热退火等.本文采用最后一种方法,在真空室经过烘烤,本底压强降到 2×10^{-10} Torr 左右后,对样品进行加热,温度为 1200°C ,持续数分钟,缓慢冷却至室温.经过这样处理后,可以去除样品在大气中造成的表面沾污和自然氧化层.根据许多文献的报道,用这种典型的真空加热方法和退火,得到的 Si(111) 表面通常是(7×7)再构表面^[10].每次实验前均用上述加热退火方法处理样品,然后引入氢气,按文献[8,9]的方法进行原子氢的吸附和热脱附谱测量.

三、实验结果

图 1 给出了在不同的氢气暴露量下所测得的一系列热脱附谱.从图 1 中可以看到氢原子在 Si(111) 表面有两个吸附态 β_1 和 β_2 , 而不是像 Schulze 和 Henzler^[4] 所认为的那样有三个吸附态.在低暴露量时不存在 β_2 吸附态, 只有当增大暴露量后才有第二个吸附态出现.

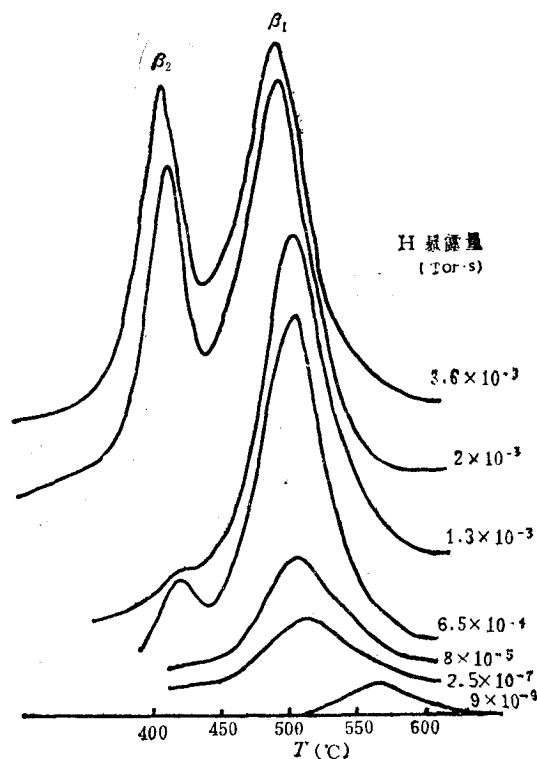


图 1

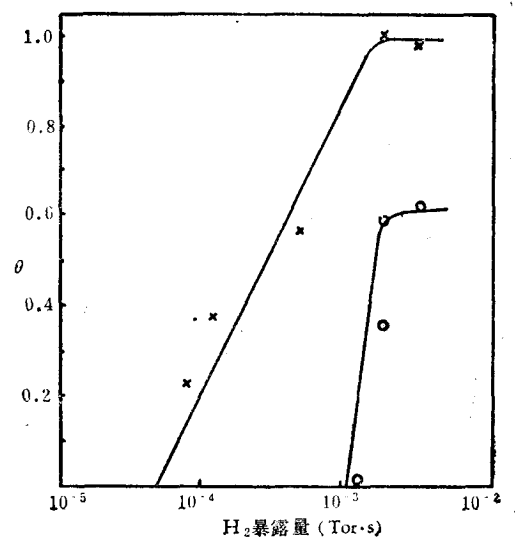


图 2

将图 1 的热脱附谱对 β_1 和 β_2 两个峰进行解迭,并根据峰的面积计算这两个状态中氢的覆盖度.假定取 β_1 峰面积达到饱和时所对应的覆盖度为 1,可以得到 β_1 和 β_2 的覆盖度 θ 随暴露量的变化,如图 2 所示.这里可以看到, β_2 吸附态开始出现时, β_1 吸附态已经接近于饱和.至于 β_2 的饱和覆盖度的数值则同样品处理的情况有关,在我们所作

的多次测量中,其数值在 0.5—0.7 之间. 而 Schulze 和 Henzler 得到的是 0.4—0.6.

图 3 是在不同的样品温度下暴露相同数量的氢以后的一系列热脱附谱. 可以看出, 样品温度为 250℃ 时, β_2 峰的强度已下降很多; 随着样品吸附温度升高, β_2 峰的强度愈来愈小, 到 380℃ 时, 已不能形成 β_2 吸附态. 而 β_1 峰则在 400℃ 以下不受影响, 450℃ 时有显著下降, 直到 500℃ 时 β_1 峰才基本消失. 另外, 在室温下吸附氢然后在 380℃ 退火, 得到的热脱附谱与样品温度保持在 400℃ 时吸氢的热脱附谱相同.

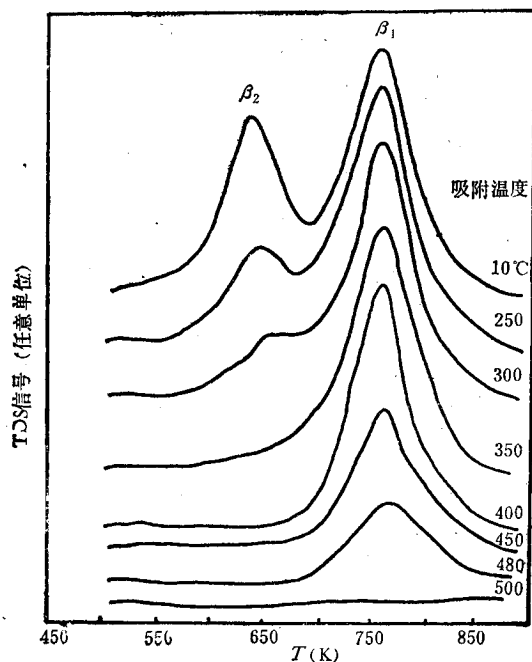


图 3

将做过热脱附谱测量的样品, 加热到 900℃ 以后, 可以很好地重复上述实验结果.

β_1 的峰温起先随暴露量的增大而下降, 后来则不随暴露量变化. 作级数图也证实了在低覆盖度时 β_1 的脱附级数为 2, 高覆盖度时脱附级数为 1, 如图 4 所示. β_2 的峰温则不随暴露量变化, 故是一级脱附. 这些均同 Schulze 和 Henzler 的结果相一致.

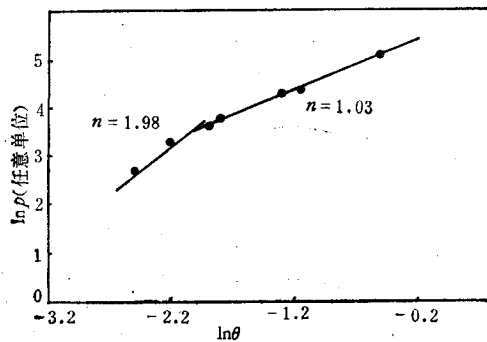


图 4

用了两种方法,即经验公式法^[11]和起始端法^[12],从热脱附谱中计算了 β_1 和 β_2 态的脱附活化能 E_d ,其结果列于表 1 和表 2 中。

表 1 β_1 态的脱附活化能

$E_d(\text{eV})$ 方法	暴露量(Torr. s)							平均
	1.2×10^{-2}	3×10^{-2}	4.8×10^{-2}	9×10^{-2}	1.8×10^{-1}	400°C 3×10^{-2}	450°C 3×10^{-2}	
经验公式法 ($n=1$) ^[11]	2.25	2.53	2.45	2.49	2.21			2.39
起始端法 ^[12]						2.33	2.38	2.36
两种方法平均值	2.38eV							

表 2 β_2 态的脱附活化能

$E_d(\text{eV})$ 方法	暴露量(Torr. s)					平均
	1.2×10^{-2}	3×10^{-2}	4.8×10^{-2}	9×10^{-2}	1.8×10^{-1}	
经验公式法 ($n=1$)	1.61	1.73	1.67	1.70	1.45	1.63
起始端法	1.51	1.53	1.49	1.43	1.38	1.47
两种方法平均值	1.55eV					

Schulze 和 Henzler 所得到的相应的值分别是 $2.54 \pm 0.1 \text{ eV}$ 和 $1.9 \pm 0.3 \text{ eV}$ ^[4]。

四、讨 论

我们来分析 β_1 和 β_2 态所对应的吸附机理。 β_1 的脱附峰温度和活化能均与 Schulze 和 Henzler 的结果相近,这个峰一般被认为对应于氢原子吸附在 Si(111) 表面原子的悬挂键上,即处于表面硅原子的顶位,称为单氢化相。从图 1 中看到,它是氢原子一开始吸附就已存在的位置,从退火行为中反映出它又是比较稳定的一种吸附位置,这都与顶位吸附的特性相一致。

至于 β_2 峰, Schulze 和 Henzler 提出了三种可能的吸附位置。第一种是在硅表面原子的三度开位处,第二种是在表面以下第二层与第三层硅原子间的空位处,第三种是形成了 SiH_2 或 SiH_3 。对于前两种情形,氢原子同硅原子之间并未成键,必定是相当弱的吸附态。而我们测得的 β_2 态的脱附活化能数值还比较大,说明它应当是同表面硅原子成键的吸附态。而且这两种吸附位置与顶位吸附是互相独立的,没有根本的理由认为它们必定是发生在 β_1 状态吸附之后。因此这两种吸附位置的可能性似可排除。 SiH_2 或 SiH_3 的可能性是根据能量损失谱的结果而得出的,测到的一些损失峰可以用 SiH_2 或 SiH_3 的剪切振动和摇摆振动模式来解释,但单从损失谱中不能区别究竟是 SiH_2 还是

SiH_3 . Pandey 等人^[1]最早解释 $\text{Si}(111)“(1 \times 1)”$ 表面的三氢化相 SiH_3 , 用的是 Lander 等人^[13]的空位模型, 但是 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 的空位模型目前已很少为人们所采用, 而其余各种表面再构模型中又不存在具有三个悬挂键的表面硅原子, 足以形成 SiH_3 . 另一方面, 如果存在 SiH_3 , 在热脱附谱中更有可能出现的是几个脱附峰而不是单单一个 β_2 .

将本文的结果同以前氢在 $\text{Si}(100)$ 表面的吸附^[8]相比较, 两者具有明显的相似性. 这里的 β_1 和 β_2 峰可以同 $\text{Si}(100)$ 面上的单氢化相和双氢化相对应. 它们的退火行为也极类似. $\text{Si}(100)$ 清洁表面是一种 (2×1) 再构, 表面硅原子发生二聚化, 每个表面硅原子同相邻的硅原子以二聚化键结合后, 只剩下一个悬挂键, 它同氢原子结合即成为单氢化相. 单氢化相吸附饱和后, 二聚化键被外来的氢原子所打破, 每个表面硅原子可以同两个氢原子成键而形成双氢化相.

$\text{Si}(111)$ 理想表面是不存在二聚化键的, 但是 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 是一个有缺陷的再构表面. 迄今为止, 已经提出过很多种关于它的表面原子结构的模型^[14,15], 事实上还没有哪一种模型已经得到公认. 目前比较流行的模型都具有层错结构, 其中有些有外加原子, 有些则没有, 有的模型中表面原子还形成二聚物或三聚物. McRae 提出的模型称为三角形二聚物层错模型(简称 TDSF)^[7]. 它可以同扫描隧道显微镜、透射电子衍射、吸附氢以后的高分辨红外光谱等观察定性一致. 我们的热脱附实验也倾向于这种模型.

TDSF 模型的示意图如图 5 所示. 图 5(a) 是其 (7×7) 原胞的顶视图. 只画出了第一层和第二层硅原子, 第三层原子的位置和第二层相同, 第四层则与第一层相同. 图中的两个五边形相交的线即为表面硅原子的二聚化键. 原胞的四角是十二边形的空洞, 其中心是暴露出来的第五层原子. 图 5(b) 是侧视图. 其中示出了正常 $\text{Si}(111)$ 表面原子的悬挂键, 用 a 表示, 二聚化原子的悬挂键, 用 b 表示, 以及二聚化键, 用 c 表示. 原子氢首先吸附在 a 和 b 上面, 我们认为这两种位置上吸附的氢都对应于 β_1 吸附态. 当 b 悬挂键饱和后, 氢原子的作用可以打破二聚化键 c , 而使相应的两个硅原子都可以同两个氢原子成键, 形成双氢化相 SiH_2 , 如图 5(c) 所示. 样品加热时, 双氢化相先脱附, 即与表面硅原子成键的两个氢原子中脱掉一个, 而回复到单氢化相. 当温度继续升高到 500°C 以上. 单氢化相才全部脱附掉, 这同 $\text{Si}(100)$ 面的情形是完全类似的.

在图 5 的 TDSF 模型中, 在一个 (7×7) 原胞内所包含的 a 和 b 悬挂键数目是 49, 而二聚化的原子对数目是 9 个, 所以在原胞内饱和和吸附时可以形成的双氢化相与单氢化相之比理应是 $18:49(0.37)$, 比图 2 的数值小些. 这一方面可能是由于实验的覆盖度是由图 1 的谱经分峰处理和面积计算得到, 数据处理中可能引入较大误差. 另一方面用单纯加热处理表面的方法不够理想, 在表面部分区域中形成 (7×7) 原胞, 而在另一些区域中表面的有序度比较差, 还可能在 TDSF 模型中有一些排列不规则的外加原子, 减少了表面悬挂键的数目.

除了 TDSF 模型外, Takayanagi 等人的二聚物外加原子层错模型 (DAS)^[16] 中也有二聚化原子对, 但这里的二聚化是发生在表面第一个双层中的下面一层原子上, 也就是二聚化原子的价键是饱和的, 没有如图 5(b) 中那样的悬挂键 b , 所以不会形成双氢化相. 另外 Bennett 的层错一外加原子模型中也有表面二聚化存在, 但它与透射电子衍射实验的符合情况不如 McRae 的模型好. 当然, 仅仅从我们的热脱附实验结果不足以证实

TDSF 必定是 Si(111)(7×7) 的一个可靠模型。但或许可以相信的是, 一个正确的模型应该包含有一定数量的表面二聚化原子键。

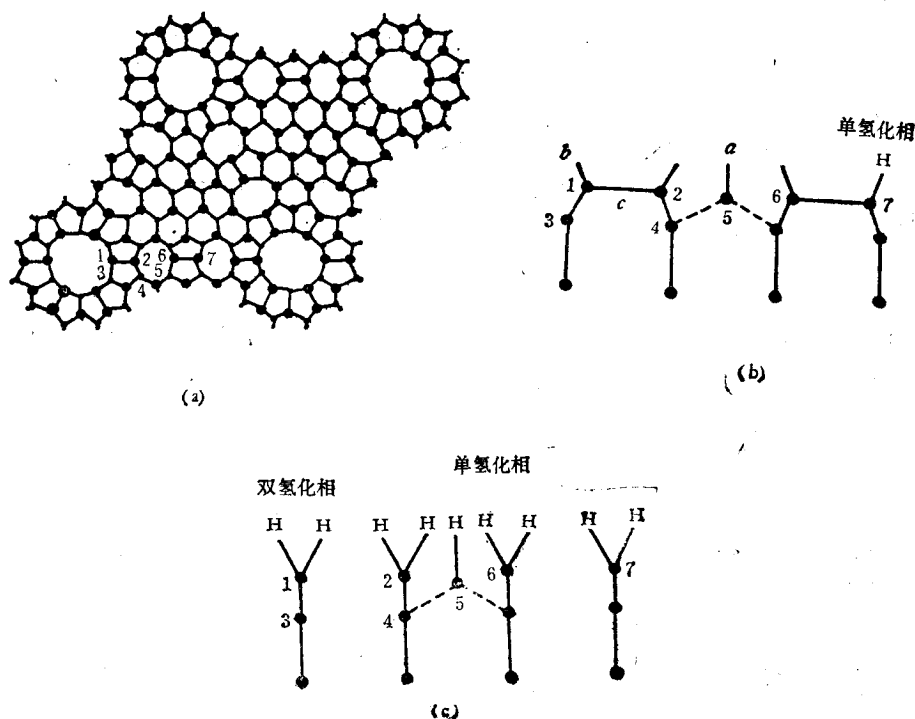


图 5

参 考 文 献

- [1] K. C. Pandey, T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 1728.
- [2] K. Fujiwara, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 2036.
- [3] H. Wagner, R. Butz, U. Backes and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **38**(1981), 1155.
- [4] G. Schulze and M. Henzler, *Surface Sci.*, **124**(1983), 336.
- [5] H. Froitzheim, H. Lammering and H. L. Gunter, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2278.
- [6] R. Butz, E. M. Oelling, H. Ibach and H. Wagner, *Surface Sci.*, **147**(1984), 343.
- [7] E. G. McRae, *The Structure of Surfaces*, p. 278, Ed. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1985).
- [8] 金晓峰、丰意菁、庄承群、王迅, *物理学报*, **33**(1984)747.
- [9] Hu Ji-huang, Chen Ke-ming, Hu Xin-gen, ZHUANG Cheng-qun and WANG Xun, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 149.
- [10] A. Thanailakis, D. E. Ioannou and C. M. Reed, *Solid State Commun.*, **44**(1982), 669.
- [11] R. Gomer, *Interactions on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, (1975).
- [12] E. Habenschaden and J. Koppers, *Surface Sci.*, **133**(1984), 147.
- [13] J. J. Lander, G. W. Gobeli and J. Morrison, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 2298.
- [14] R. M. Tromp, E. J. van Loenen, *Surface Sci.*, **155**(1985), 441.
- [15] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 1502.

A STUDY ABOUT THE EXISTENCE OF DIHYDRIDE PHASE ON HYDROGEN CHEMISORBED Si(111) SURFACE

Hu Ji-huang Liu Guo-hui Wang Xun

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

The chemisorption states of atomic hydrogen on Si(111) surface have been studied by means of thermal desorption spectra. Two desorption peaks β_1 and β_2 were observed. At low hydrogen exposure only peak β_1 could be seen. The peak β_2 appeared at higher hydrogen exposure and could not exist if the sample was exposed to hydrogen at a temperature higher than 400°C or was annealed above 380°C after hydrogen exposure. The saturated coverage of β_2 was less than that of β_1 by a factor of 2. The peak β_1 is related to the top site adsorption of H on surface Si atoms as reported by previous works. The relatively high activation energy of desorption for β_2 implies that its adsorption state is likely to be a chemical bonding state instead of a non-bonding state as postulated by Schulze and Henzler. All the above desorption behaviors of β_1 and β_2 are quite similar to those of monohydride phase and dihydride phase of H on Si (100) surface. Therefore, it is reasonable to deduce that the β_1 and β_2 states correspond to the monohydride and dihydride phase on Si (111) respectively. A triangle dimer stacking fault model of Si (111) (7×7) reconstruction proposed by McRae could be used to give an explanation of forming surface silicon dimer bond and thus the dihydride phase on clean Si(111) surface.