

硅悬键表面态的晶向关系 ——光电子发射研究

邢 益 萍

(中国科学院半导体研究所)

1985年10月31日收到

利用 HeI 光电子发射，在以 [110] 为轴的 Si 圆柱面上研究了悬键表面态与晶向的关系。实验发现：在高指数晶面上，来自表面态的光电子发射有不同程度的增强，而谱峰的 FWHM 反而减小。其解释是，除了悬挂键的数目增加外，台阶 Si 原子的 sp^3 杂化轨道上的电荷重新分布，使其更加局域在悬键的方向上。这与最近表面电偶极子的研究结果[文献 7] 定性一致。

一、引言

对于 Si 单晶体，在其宽度约为 12.5 eV 的整个价带区域中都存在电子的本征表面态或共振态，其中的悬键表面态局域于价带顶附近。表面的气体吸附将导致悬键态消失。根据这一特性，可以利用紫外光电子发射技术研究被填满的悬键态密度随能量的分布。Eastman 和 Grobman^[1] 利用 $7 \leq h\nu \leq 30$ eV 的同步辐射光电子谱对 Si(111) 解理表面的研究结果表明，悬键表面态分布具有高斯曲线的形状，其半高宽 (FWHM) 约为 0.8 eV，中心位置在费米能级 E_F 之下 0.75 eV 处。Rowe 等^[2] 利用紫外光电子发射谱研究了解理台阶对 Si(111) 本征表面态的影响，发现在台阶密度低的清洁表面上，单峰的悬键表面态位于 E_F 之下 0.9 ± 0.1 eV 的地方，而当台阶密度高达 $\sim 10\%$ 时，在比悬键态主峰高 0.4 eV (更靠近于价带顶) 处出现新的表面态光电子发射峰。这说明，Si 的表面态与表面的原子结构关系很大。

本文报道利用 HeI ($h\nu = 21.2$ eV) 光电子发射技术在一个 Si 圆柱状样品上研究悬键表面态与晶向关系的结果。

二、实验

原则上，如果把 Si 单晶体加工成以 [110] 晶向为轴的圆柱体，就可以在其柱面的四分之一区域里(例如 [001]-[111]-[110])的不同位置得到所有的高密勒指数晶面。这些晶面是由从 [111] 沿着 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 和 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 两个方向所伸展的 $(111) \times (001)$ 和 $(111) \times (110)$ 台阶构成的，不同的台阶高度和宽度组成不同的高指数晶面。在 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向，可获得 (112) 、 (113) 和 (115) 等晶面；在 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 方向，可获得 (221) 、 (331) 和 (551) 等晶面。图 1(a)–(f) 依次给出 Si 的 (331) 、 (221) 、 (112) 、 (113) 、 (115) 和 (117) 共六个理想的

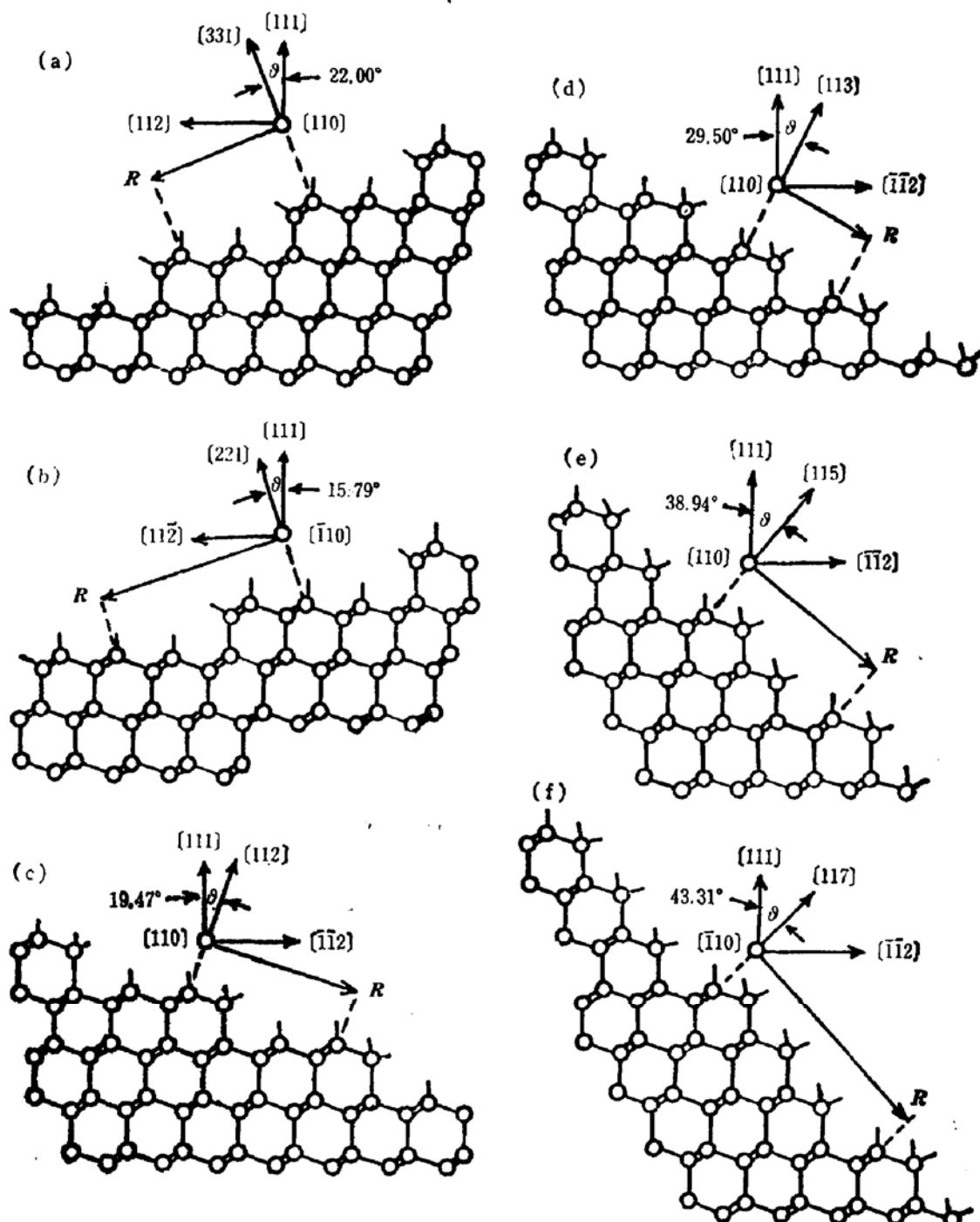


图 1 Si 的几个理想的高密勒指数晶面的侧视图。R 表示表面原子的最小平移矢量

高指数晶面的表面原子结构。Chadi^[3] 曾讨论其中某些高指数晶面的特性。

基于上述考虑, 实验样品采用掺 B($\rho \sim 0.1 \Omega\text{-cm}$) 的 P 型 Si 单晶, 加工成以 $[\bar{1}10]$ 晶向为轴、高 10 mm 和直径 23 mm 的空心圆柱体, 从而在其表面上获得所有的低指数和高指数晶面。在圆柱体的空腔中安装 W 丝电炉, 用来加热样品。圆柱体两端用 Ta 盖板夹紧, 固定在样品架上。

样品表面是经过仔细的研磨和抛光处理的, 最后的一次抛光在转动物床上进行。如此处理后的表面呈镜面般光亮, 不存在任何划痕。为了避免择优腐蚀效应造成表面的凸

凹不平，样品不经过化学腐蚀，而直接在超高真空中反复利用 Xe^+ 轰击（1—2 keV）和高温（1050—1100 K）退火（即 IBA）进行清洁处理。表面的主要玷污是 C，最后得到的 C-KLL 和 Si-LMM 俄歇峰高比低于 0.5%。

光电子发射谱是采用 He 气放电灯的 HeI 射线 ($\hbar\nu = 21.2\text{ eV}$) 在装配双程圆筒镜分析器 (CMA) 的电子能谱仪上进行的，也使用过柏林 BESSY 的同步辐射光源 ($\hbar\nu = 73\text{ eV}$) 在同一类型的电子能谱仪上对同一样品的部分晶面进行过测量，两种结果很好一致。本文只给出利用 HeI 光源测得的结果。入射光束的宽度为 0.3 mm，入射角为 60° 。根据上述的样品尺寸估计，光斑在样品曲面上的覆盖角约为 3° 。

表面的原子结构是利用 LEED 来监测的。对于经过上述 IBA 处理的 Si 圆柱面，在相应位置上出现清晰的 $(001)-(2\times 1)$ 、 $(111)-(7\times 7)$ 、 $(113)-(3\times 1)$ 和 $(331)-(6\times 2)$ 衍射图样。在 (110) 、 (112) 和 (115) 晶向上也观察到有序的整数束和分数束衍射斑点。在其它晶向没有观测到有序的衍射图样。在 (110) 邻近存在小平面。

置于超高真空室中的表面将由于吸附残余气体而降低表面态密度。例如，在中等大小的 10^{-10} 托真空室中搁置 6—7 小时，大部分的本征表面态将随之消失^[1]。为了避免这种影响，对清洁表面的光电子发射测量是在轰击和退火处理后 30 分钟之内完成的。 H_2O 汽是通过泄漏阀导入真空室中。清洁表面和 H_2O 覆盖表面的光电子谱测量条件完全一样。对 Si(001) 表面的研究结果表明^[4]， H_2O 在 Si 表面上离解为 H 和 OH，从而形成 Si-H 和 Si-OH 结合键，饱和了表面悬挂键。在实验中，选择 H_2O 的暴露量为 $\sim 3L$ ，这时绝大部分的表面悬键已经消失。因此，作出 H_2O 覆盖表面与清洁表面之间的差谱，便可得到来自悬键表面态的光电子发射，其强度正比于表面态密度。

三、结果与讨论

图 2 (a)—(i) 分别给出 Si(110)、(331)、(221)、(111)、(112)、(113)、(115)、(117) 和 (001) 共九个晶面的 HeI 光电子发射的测量结果。谱线 1 对应于清洁表面。谱线 2 是 H_2O 覆盖表面与清洁表面之间的差谱，其中的负峰是由于悬键表面态消失而引起的。虚线 3 是把负峰倒置过来并加以放大的结果，它反映悬键态密度随能量的相对分布。取费米能级 E_F 作为能量坐标的参考点，它的位置是通过测量样品盖板 Ta 的光电子发射边来确定的。根据该发射边的陡度求出光电子的能量分辨率约为 0.25 eV。

实验结果清楚表明，包含悬键表面态在内的 Si 价带光电子发射谱随晶向的变化是很显著的。由于在测量中，对能量分析器选用大的立体角，故这种变化的主要原因不大可能是体内光电子发射的角度效应，而是由于表面层原子的电子结构与晶向有关。Rowe 和 Ibach^[5] 曾利用 HeI UPS 比较 Si(111) 的 (7×7) 和 (2×1) 再构表面的价带光电子发射，发现两者也存在明显的差别，从而排除体内光电子发射的角度效应是造成这种价带谱差异的主要原因，因为对于 Si(111) 的两种不同再构表面，体内光电子的角度效应该是基本一样的。他们的结果也说明，价带光电子发射谱不仅与晶向有关，即使是同一晶面，还与其表面的再构形式有关。

从图 2 可以看出，悬键表面态的中心能量位置与晶向的关系不大，对 (110)、(111) 和

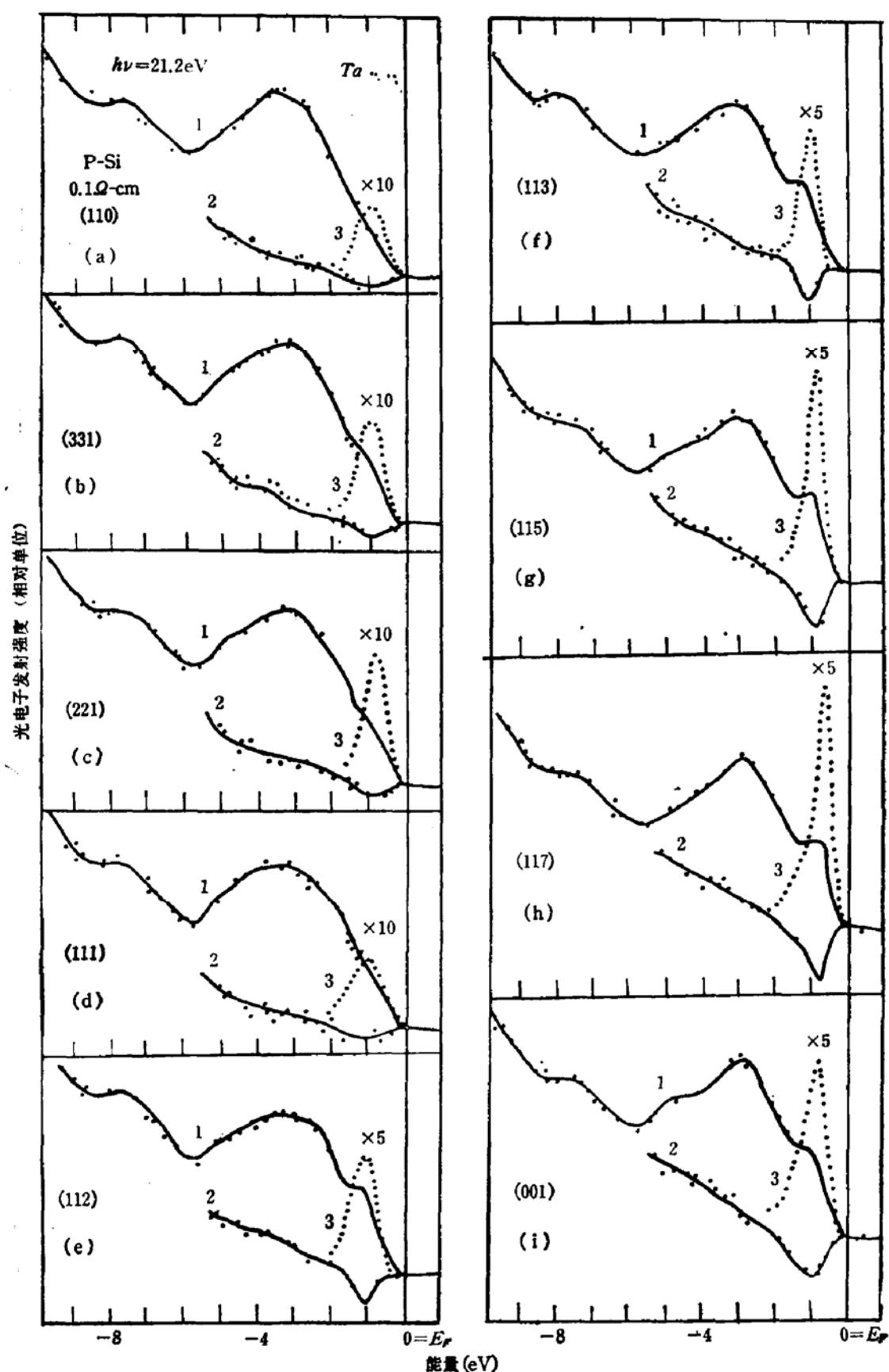


图 2 Si 的 3 个低指数晶面和 (331) 等 6 个高指数晶面的 HeI 光电子发射谱。1—清洁表面；
2— H_2O 覆盖与清洁表面之间的差谱；3—悬键表面态的光电子发射；

(001) 三个低指数晶面以及 (331)、(221)、(112) 和 (113) 等晶面, 中心位置都位于 E_F 之下 1.0 ± 0.1 eV 的地方。与文献 [2] 对解理的 (111) 面测得的值 (0.9 ± 0.1 eV) 基本一致。对于指数较高的 (115) 和 (117) 表面, 悬键态位置稍微向费米能级的方向移动。

态密度的明显变化是悬键表面态与晶向关系的主要特征。总的来说, 高指数晶面上的悬键态密度比低指数面上的大, 特别是沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向由 $(111) \times (001)$ 台阶所组成的高指数面, 其态密度的增加尤甚。例如, (113)、(115) 和 (117) 面上的悬键态密度分别为 (111) 面的 2.5 倍、4 倍和 5 倍。可是, 由 $(111) \times (110)$ 台阶构成的 (331) 和 (221) 晶面, 悬键表面态密度的变化不大。与 (111) 面相比, (331) 面的表面态密度几乎没有变化, (221) 面的只约大一倍。

图 2 还表明, 在 (111) 表面上, 悬键表面态随能量的扩展较宽, 一直伸延到费米能级处。这一结果与文献 [1] 等的报道相一致。对于 (115) 和 (117) 等高指数晶面, 悬键态分布的能量区域较窄, 它们的 FWHM 仅是 (111) 面的一半左右。这说明, 高指数面上的悬键态, 不仅密度高, 而且更加局域化。

Rajan 和 Falicov^[6] 曾利用紧束缚近似方法对 Si(111) 表面内沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的台阶进行计算, 发现台阶原子的 sp^3 电子轨道上的电荷重新分布, 使其在悬键方向上有所增加。但迄今, 尚未见到有关高指数晶面上 sp^3 电荷分布的理论研究。我们的上述实验结果, 即高指数晶面上悬键态密度的增加和更加局域化, 似乎也应归因于台阶原子的贡献。

例如, 对于 (113)、(115) 和 (117) 这三个高指数面, Si 原子的面密度相差不大, 分别为 8.18×10^{14} cm⁻²、 7.83×10^{14} cm⁻² 和 7.60×10^{14} cm⁻², 单位面积所包含的悬挂键数目在理想情况下也是近似相等的, 都比 (111) 面的约大 2 倍。不同的是, (113)、(115) 和 (117) 的面元胞分别包含 1 个、2 个和 3 个具有双悬挂键的台阶原子 (如图 1 所示), 而 (111) 面则没有台阶原子。因而, 关于这些高指数晶面的悬键态密度的增加, 一种可能的解释是: 除了悬挂键的数目增加外, 在 sp^3 杂化轨道上价电子电荷的分布, 对于平面原子和台阶原子是不同的。台阶原子的 sp^3 电荷重新分布, 使其更集中于悬键的方向上, 导致态密度的增加和更加局域化。不同高指数晶面的台阶原子数目不同, 可能就是悬键表面态随晶向变化的主要原因。

虽然, 在利用 IBA 方法处理的表面存在一定数量的缺陷, 从而将产生相应的缺陷态。但是, 它的能量位置不大可能与本征表面态如此重合一致。另外, 图 2 的结果表明, 态密度是随 (112)、(113)、(115) 和 (117) 的顺序增加, 即晶面的指数越高, 态密度也越大。这也难于用缺陷态的假设来解释。因而可以说, 态密度的增加不大可能是表面缺陷的贡献。

同前面讨论的 (112)、(113) 和 (115) 等表面相比较, (331) 和 (221) 晶面的悬键态密度变化不大。部分原因可能是, 与 $(111) \times (001)$ 台阶原子不同, $(111) \times (110)$ 类型的台阶原子只具有单一的悬挂键。

由于台阶原子的悬键态电荷有所增加, 从而产生提高电子功函数或电离能的附加表面电偶极子。可以预料, 在诸如 (115) 和 (117) 等高指数面上, 电子功函数或电离能将比低指数面上的大。Ranke 和作者本人对表面电偶极子随晶向关系的研究证实了这一点。我们发现, 在 (115) 和 (117) 晶面附近的电离能比 (111) 面上的值约大 0.15 eV^[7]。

最后, 必要讨论一下(001)晶面的测量结果。如图2(i)所示, 它不同于另外两个低指数面(110)和(111), 是一个能量中心向低结合能方向移动的非对称型光电子发射峰。可以认为, 它并不代表真正的Si(001)面悬键态随能量的分布。理由是, 在(001)的两旁存在高密度的(111)×(001)台阶, 如上所述, 这种台阶原子的悬键态密度很高; 另一方面, 测量中的人射光束宽度约为0.3 mm, 因而所检测的光电子不仅包含(001)面本身的原子, 同时也包含近邻的(111)×(001)台阶原子的悬键表面态的贡献。两者的能量中心位置不重合, 从而造成如图所示的谱峰的不对称性。

本工作是作者在西德马普学会弗里茨-哈贝尔研究所访问工作时完成的。所长H. Gerischer教授和表面实验室负责人K. Jacobi博士提供了良好的工作条件, W. Ranke博士在工作中给予帮助, H. Haak制作实验样品。在此谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] D. E. Eastman and W. D. Grobman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1378(1972).
- [2] J. E. Rowe, S. B. Christman and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 874(1975).
- [3] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, **B29**, 785(1984).
- [4] H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **42**, 457(1982).
- [5] Y. J. Chabal and S. B. Christman, *Phys. Rev.*, **B29**, 6974(1984).
- [6] J. E. Rowe and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 421(1974).
- [7] V. T. Rajan and L. M. Falicov, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, 2533(1976).
- [8] W. Ranke and Y. R. Xing (邢益荣), *Phys. Rev.*, **B31**, 2246(1985).

Orientation Dependence of Dangling-Bond Surface States on Silicon

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The orientation dependence of dangling-bond surface states has been investigated by HeI photoemission spectroscopy on the surface of a cylindrically shaped Si single crystal with [110] as its axis. The various enhanced surface state photoemissions are found for high miller index planes. In the meantime, as compared with the case of low Miller index surfaces, the dangling-bond surface states on high index surfaces are more localized. It can be understood in terms of a sizable rearrangement of the sp^3 hybridization orbitals at step-site atoms giving rise to an increased charge in directions of the dangling bonds, as well as the increment of dangling-bond number on high index surfaces. This just coincides qualitatively with the result of the recent surface dipole study by Ranke and Xing.