

# Si(331)-6×2 表面相及其氧吸附特性

邢 益 荣

(中国科学院半导体研究所)

1986年3月7日收到

利用 LEED、UPS 和 AES 研究了 Si(331) 表面的原子再构和氧吸附特性。发现经 Xe 离子溅射和~800℃退火后出现 Si(331)-6×2 表面相。在~80℃下，氧在这种表面上的吸附量与曝氧量关系曲线出现两个代表不同吸附过程的斜率。提出可能的吸附模型：当 1ML 氧吸附时，在每个 Si(331) 面元胞中，一个氧原子被吸附在第一和第二层 Si 原子之间的桥位上，另一个氧原子被吸附在顶位上。

## 一、引言

由各种原子台阶规则排列而构成的半导体高密勒指数晶面，具有与低指数面不同的特性。近期的一些研究业已表明<sup>[1,2]</sup>，某些高指数晶面有可能在半导体异质结处延技术中得到应用。特别是对于极性化合物半导体（GaAs 和 GaP 等）在非极性元素半导体（Ge 或 Si）衬底上的外延生长，为了解决界面处的电中性和成核位置的分配问题，必须借助于高指数晶面。显然，这种实用上的潜力正在促进人们对半导体高指数晶面的性质进行研究。

Si(331) 是由沿 [112] 方向伸展的 (111) × (110) 台阶构成的高密勒指数晶面之一。实验发现，通过解理不能产生这种类型的台阶<sup>[3]</sup>，而沿 [112] 方向切割样品，然后利用激光退火，可以得到这种台阶的亚稳态周期排列<sup>[4]</sup>。

图 1 表示 Si(111) 晶面的侧视图。若沿图中的虚线切断 Si—Si 结合键，就得到理想的(331)晶面，它与 (111) 面的夹角为 22.00°。Olshanetsky 等<sup>[5]</sup>最先利用 LEED 分析了这一晶面的原子结构，发现经离子轰击和高于 800℃ 热退火的表面出现 13×1 再构，沿 [110] 方向的平移周期很大。尔后，Chadi 又对 Si(331) 晶面的原子和电子结构做过理论分析<sup>[6]</sup>。他的计算表明，沿 [112] 方向的台阶比 [110] 方向台阶具有较低的表面能量，可是在解理过程中并不形成这种类型的台阶，其原因与解理时发生 π-键链形式的 Si(111)-2×1 表面再构有关。

我们在以 [110] 为轴的 P 型 Si 单晶圆柱面上，利用离子溅射和热退火方法获得清洁

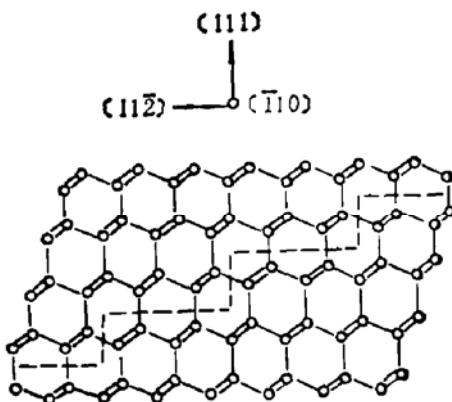


图 1 Si(111) 晶面侧视图。虚线表示 Si(331) 面的台阶

有序的 Si(331) 表面, 通过 LEED、UPS 和 AES 分析, 研究了它的表面原子结构以及氧的化学吸附特性。

关于样品制备和实验方法已有另文报道<sup>[7]</sup>, 故从略。

## 二、实验结果与讨论

### 1. Si(331) 的表面再构

图 2 表示理想的 Si(331) 晶面的侧视图 (a) 和顶视图 (b). 可以看出, 除表面最外层原子外, 第二层的部分原子也具有悬挂键.

在  $10^{-10}$  托量级的超高真空中, 对 Si 圆柱面进行 Xe 离子溅射 (2keV) 和  $800 \pm 25^\circ\text{C}$  热退火. 然后, 利用四栅极的 LEED 系统 (Varian) 观测样品的表面结构, 看到 (111)- $7 \times 7$  和 (100)- $2 \times 1$  等清晰的表面再构图样. 同时, (331) 面也出现衍射图样, 虽然有些斑点不够清晰, 甚至消失, 但有序性是十分明显的, 图 3 是其示意图. 经简单分析, 得出对应的  $6 \times 2$  表面相, 如图 2(b) 中的虚线所示, 在 [110] 方向的周期比较大.

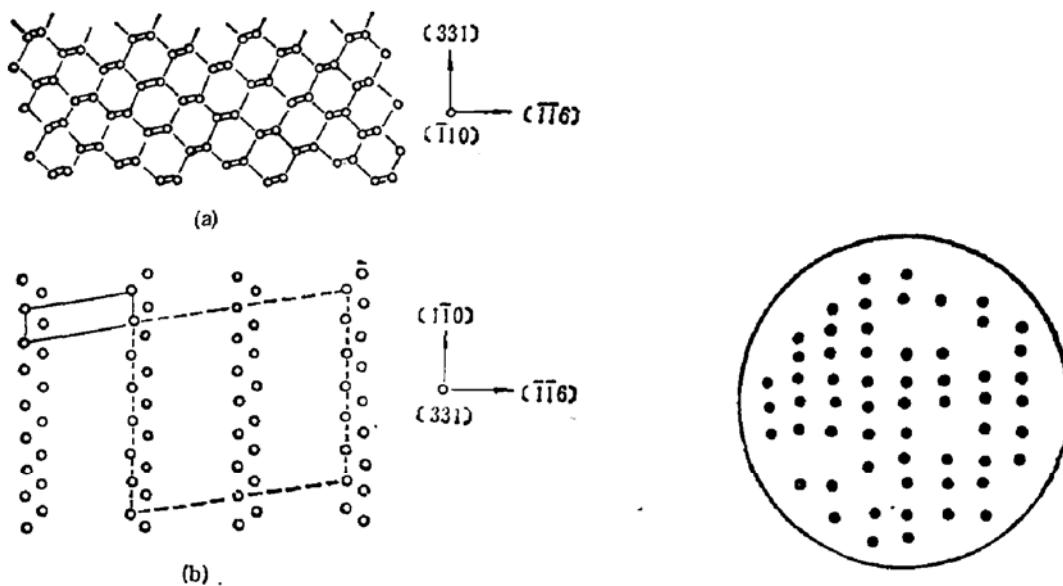


图 2 理想的 Si(331) 晶面的侧视图 (a) 和顶视图 (b).  
顶视图中的实线和虚线分别表示非再构和再构面元胞

图 3 Si(331) 面的 LEED 结果示意图  
入射电子束能量为 105eV

我们的实验结果与 Olshanetsky 等<sup>[8]</sup>的报道不一致, 他们观察到的是 Si(331)- $13 \times 1$  表面相, 在 [110] 方向的周期更大. 此差异之原由估计是表面退火的温度不同. Olshanetsky 等加热样品至  $800^\circ\text{C}$  以上, 但未说明其具体数值. 很可能在  $800^\circ\text{C}$  上下发生有序-有序的表面相变.

照此看来, Si(331) 可以出现不同的表面相, 并与退火的温度有关. 但如何变化? 哪一个相是稳定的? 这些问题尚未清楚, 仍需进一步研究.

### 2. 氧在 Si(331)- $6 \times 2$ 表面上的化学吸附

关于 Si 表面的氧吸附和初期氧化, 人们已经进行了二、三十年的实验和理论研究, 并还在继续, 但其对象几乎都是 (111) 和 (100) 晶面. 最近, 我们曾利用 AES 和同步辐射

光电子谱研究氧在 Si 表面上吸附的晶向关系<sup>[7,8]</sup>, 涉及到 (100)、(111)、(211)、(311) 和 (331) 等晶面。实验发现, 当曝氧量  $\lesssim 2L$  时, 氧的吸附量在 Si(331) 面上相对于其它晶面为最大, 表明其初始粘附系数比较大。我们解释为表面台阶原子的增强吸附<sup>[7]</sup>, 因为 (111)  $\times$  (110) 台阶密度在 [331] 方向为最大。

下面先介绍利用 HeI 光源 ( $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$ ) 测得的 UPS 结果, 即价带光电子谱, 然后讨论利用 AES 测量的氧覆盖量与曝氧量的关系。

首先测量 Si(331)-6  $\times$  2 清洁表面的价带光电子谱, 接着在  $\sim 80^\circ\text{C}$  下暴露  $10L$  ( $1L = 10^{-6}\text{Torr} \cdot \text{s}$ ) 的纯度为 99.998% 的氧, 再在同样的实验条件下测量其价带光电子谱。两者的差谱便给出被吸附氧的  $2p$  光电子发射, 如图 4 所示。它包含两个发射峰, 主峰在费米能级  $E_F$  之下  $-7.0\text{eV}$  附近, 对应于  $\text{O}2p$  的非键态电子轨道; 另一个峰位于  $-10.7\text{eV}$  处, 对应于  $\text{O}2p$  的成键 (Si—O 键) 电子态。

为了进行比较, 同时对 Si(111)-7  $\times$  7、Si(100)-2  $\times$  1 和 (311)-3  $\times$  1 等表面在同样的条件下进行了测量, 发现  $\text{O}2p$  峰的位置对各个晶向是相同的, 图 4 也示出 Si(111)-7  $\times$  7 表面的结果。 $\text{O}2p$  峰强度正比于氧的吸附量。从图中看出: 当曝氧量为  $10L$  时, Si(331) 面上的氧吸附量仅大致为 (111) 面上的  $2/3$ , 这与曝氧量  $\lesssim 2L$  时 Si(331) 面上氧吸附量为最大的情况相反。其理由是, Si(111) 表面的  $7 \times 7$  再构是缺陷模型的, 当曝氧量增大时, 氧原子容易通过缺陷贯穿进体内。由此也可推断, Si(331)-6  $\times$  2 表面上的缺陷相对地较少。

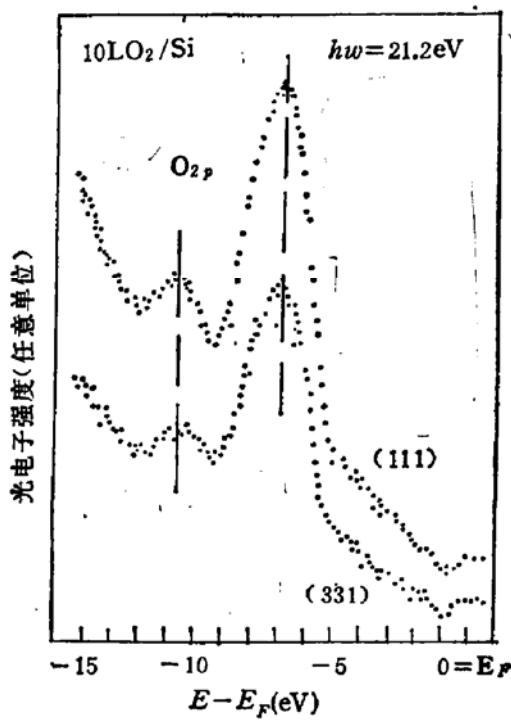


图 4 被吸附在 Si(331)-6×2 和 Si(111)-7×7 表面上的氧  $2p$  光电子谱

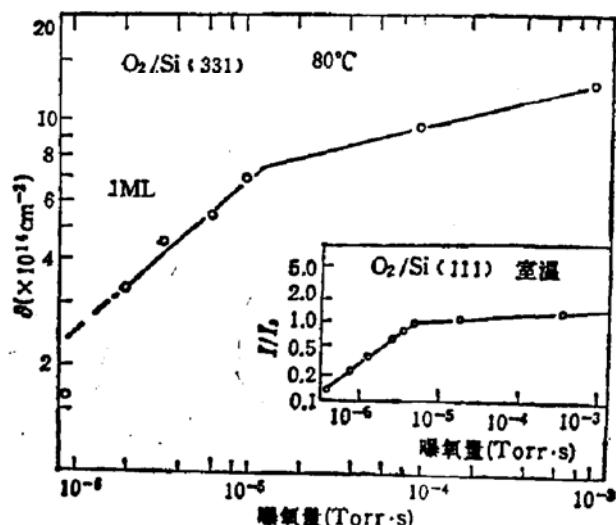


图 5 在 Si(331) 表面上氧的吸附量  $\theta$  与曝氧量的关系。插图是 Si(111) 表面上氧的 KLL 俄歇信号相对强度与曝氧量的关系(引自文献[10])

图 5 给出当样品温度约为  $80^\circ\text{C}$  时 Si(331)-6  $\times$  2 表面上氧吸附量  $\theta$  随曝氧量的变

化。 $\vartheta$  的值以每  $\text{cm}^2$  的氧原子数目为单位, 是根据氧的  $KLL$  俄歇信号换算得到的。在绝对值的校正中, 参照了  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Si}(100)-2 \times 1$  表面上的饱和覆盖度为  $1/2$  原子单层 (ML)<sup>[9]</sup>, 并取氧的  $KLL$  俄歇电子(动能为  $\sim 503\text{eV}$ )的逃逸深度为  $12.5\text{\AA}$ 。

大量的实验结果表明, 氧在  $\text{Si}(111)$  和  $(100)$  表面上的吸附过程可分为两个阶段, 即吸附量低于  $1\text{ML}$  时的快吸附和高于  $1\text{ML}$  时的慢吸附。Ibach 和 Rowe<sup>[10]</sup> 报道了  $\text{Si}(111)$  面的最典型的结果, 如图 5 中的插图所示, 纵坐标表示氧的  $KLL$  俄歇信号  $I$  与其饱和值  $I_s$  之比。很明显,  $I/I_s$  与曝氧量关系曲线的两个不同斜率分别对应快和慢两个吸附过程。当然, 两者的吸附机构是不同的。

与  $(111)$  和  $(100)$  表面的情况相似,  $\text{Si}(331)$  表面的氧吸附量与曝氧量关系曲线也出现两个不同的斜率, 分别代表两个不同的吸附过程。初始阶段的快吸附对应于  $\text{Si}$  表面原子与氧的化学作用, 而慢吸附实际上是氧原子贯穿进晶格内部的氧化过程。

对于非再构的  $\text{Si}(331)$  表面, 每个元胞包含 2 个表面层原子, 面原子密度为  $6.23 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 。当每个表面  $\text{Si}$  原子都吸附一个氧原子时的吸附量(即  $1\text{ML}$  吸附)示于图 5。我们的测量结果表明, 氧在  $\text{Si}(331)$  表面上的快吸附阶段饱和于  $\sim 7.0 \times 10^{14}$  氧原子/ $\text{cm}^2$ , 这个数目接近于  $\text{Si}(331)$  的面原子密度, 即相当于每个元胞吸附 2 个氧原子。

与  $(111)$  和  $(100)$  等低指数晶面的情况不同。对于高指数晶面来说, 除表面层原子外, 第二或第三层的原子也可能具有悬挂键, 视不同的晶面而定。 $\text{Si}(331)$  的非再构元胞包含 3 个具有三重对称悬挂键的  $\text{Si}$  原子, 其中 2 个是表面层原子, 另 1 个属于第二层的原子(见图 2)。由于  $\text{Si}(331)-6 \times 2$  再构表面的原子结构尚未清楚, 作为近似, 我们根据非再构表面的原子结构, 提出如下的对应于  $1\text{ML}$  氧吸附的可能模型: 每个非再构面元胞吸附两个氧原子, 其中之一被吸附在第一与第二层  $\text{Si}$  原子之间的桥位上。实际上, 近来的实验<sup>[11]</sup>和理论<sup>[12]</sup>研究结果都认为, 氧在  $\text{Si}$  表面上倾向于桥键吸附; 另一个氧原子则是顶位的吸附。图 6 给出这一模型的示意图。

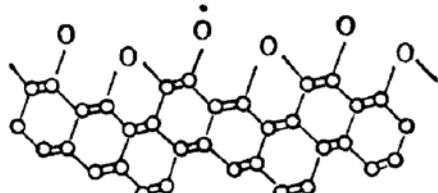


图 6 氧在  $\text{Si}(331)$  表面上吸附的模型

$2 \times 2$  再构表面的原子结构尚未清楚, 作为近似, 我们根据非再构表面的原子结构, 提出如下的对应于  $1\text{ML}$  氧吸附的可能模型: 每个非再构面元胞吸附两个氧原子, 其中之一被吸附在第一与第二层  $\text{Si}$  原子之间的桥位上。实际上, 近来的实验<sup>[11]</sup>和理论<sup>[12]</sup>研究结果都认为, 氧在  $\text{Si}$  表面上倾向于桥键吸附; 另一个氧原子则是顶位的吸附。图 6 给出这一模型的示意图。

在  $\vartheta$ -曝氧量曲线的测量中, 最小的曝氧量取为  $0.9\text{L}$ 。从图 5 可见, 这个点偏离由其它实验点构成的拟合曲线比较大。原因也许是: 当曝氧量低时, 对曝氧量本身以及氧吸附量的测量, 都可能存在较大的相对误差。

实验工作在联邦德国马普学会 Fritz-Haber 研究所完成。作者感谢 Prof. H. Gerischer 和 Dr. W. Ranke 的支持和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] S. L. Wright, M. Inada and H. Kroemer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 534 (1982).
- [2] G. H. Olsen, T. J. Zamerowsk and F. Z. Hawrylo, *J. Crystal Growth*, **59**, 654 (1982).
- [3] M. Henzler, *Surf. Sci.*, **36**, 109 (1973).
- [4] Y. Chabal, J.-E. Rowe, S. B. Christman and D. A. Zwemer, *Phys. Rev. B* **24**, 3303 (1981).
- [5] B. Z. Olshanetsky and V. I. Mashanov, *Surf. Sci.*, **111**, 414 (1981).
- [6] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **29**, 785 (1984).
- [7] 邢益荣, W. Ranke, 物理学报, **35**, 110 (1986).

- [8] W. Ranke and Y. R. Xing, *Surf. Sci.*, **157**, 353(1985).
- [9] 邢益荣, W. Ranke, 半导体学报, **6**, 511 (1985).
- [10] H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev.*, **B9**, 1951 (1974).
- [11] H. Ibach, H. D. Bruchmann and H. Wagner, *Appl. Phys.*, **A29**, 113 (1982).
- [12] K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.*, **83**, 428(1985).
- [13] I. P. Batra, P. S. Bagus and K. Mermann, *Phys. Rev. Letters*, **52**, 384(1984).

## Si(331)-6×2 Surface Phase and Oxygen Chemisorption

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

The reconstruction and oxygen chemisorption on the Si(331) surface have been investigated using LEED, UPS and AES. The surface cleaned by xenon-ion sputtering followed by annealing at about 800°C reconstructs to the Si(331)-6×2 superstructure. For oxygen adsorption at ~80°C, two different slopes of the exposure curve appear. The following adsorption mechanism is suggested. When the oxygen coverage of 1ML is reached, one oxygen atom is adsorbed in the bridge site (between the first and second layers of Si substrate) as well as another one in the on-top site for a Si(331) surface unit cell.