

Si(100) 清洁表面吸附氢的功函数变化

陈炳来 庄承群 王 迅

(复旦大学物理系)

1982年7月21日收到

一、引言

半导体清洁表面存在各种形式的再构。在解释这些再构时，会提出许多不同的表面原子排列模型。为了判断哪一种模型是正确的，除了测量低能电子衍射的 $I-V$ 曲线及光电子能谱来同理论计算相比较外，从表面吸附氢以后原子结构和光电子能谱的变化，也可对模型的正确性提供一些旁证。因而在半导体表面的研究中，氢在表面的吸附是一个很基本的课题。

Sakurai 和 Hagstrum^[1] 最先观察到 Si(100) 清洁表面上吸附的氢可以有两种状态。清洁 Si(100) 表面的结构是一种 (2×1) 再构，吸附氢以后先成为 $(2 \times 1)\text{-H}$ 结构，再出现 $(1 \times 1)\text{-2H}$ 结构，前者称为单氢化相，后者称为双氢化相。对于 Si(100) 吸附氢以后功函数的变化，发表的工作很少，只有 Koke 和 Mönch^[2] 用 Kelvin 探针法测量过。功函数的值 ϕ 随氢暴露量增大而单调减少，最后的饱和值是 $\Delta\phi = -0.39\text{eV}$ 。他们认为这一变化是由形成双氢化相所引起的。

本文用电子束阻挡势技术连续记录在吸附氢过程中，Si(100) 表面功函数的变化。这种方法能灵敏地反映出功函数变化规律的细节，得出了与 Koke 和 Mönch 不完全相同的结果。另外，还测量了清洁的 Si(100) 面和单氢化相表面的功函数随温度的变化关系。

二、实验方法

实验在基本压强为 2×10^{-8} — 3×10^{-7} 帕的超高真空中进行。整个实验装置及测量方法详见文献 [3]。

样品是掺杂浓度为 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 的 P 型 Si(100) 单晶，表面经化学机械抛光和器件工艺方法清洗。放入真空室以前用 HF 漂洗数分钟，去离子水冲洗后放入乙醇中脱水。样品在真空室中的清洁处理是用背面电子轰击加热的方法。根据许多作者的报道，对 Si(100) 面，单纯用超高真空中加热的方法是可以获得原子清洁并有序的 (2×1) 表面的。在我们的实验中，采用与文献[2]相仿的条件，样品加热到 900 — 1000°C ，时间为 2—5 小时，温度用铂-铂铑热电偶测量。加热时的真空度可保持在 5×10^{-7} 帕以下。样品采用自然冷却。为了检验这种表面处理方法的有效性，将同一单晶片上切下的另一半样品，放在电子能谱仪

中，在 860°C 加热半小时，在低能电子衍射的荧光屏上可看到清晰的 (2×1) 图样。

氢气经由泄漏阀引入真空室，暴露时的压强为 4×10^{-4} 帕。为了减少其中残余的氧和水份，在氢气源与泄漏阀之间放了一个液氮冷阱。

氢只有以原子形式存在时才能在硅表面发生吸附，分子态氢在硅表面的粘附系数几乎为零。产生原子态氢的办法都是用灼热灯丝。在我们的实验装置中，电离规管和测量功函数用的电子枪都有热灯丝。另外样品室中的四极质谱计灯丝温度在 1700°C 以上，是最有效的产生原子态氢的源。由于至今没有什么有效的方法可以测定原子氢在整个氢分子压强中的百分比，所以准确的原子态氢的暴露量无法确定，本文和其他作者一样，也仅将功函数的变化表示为氢气暴露时间的函数。

三、实验结果和讨论

首先测量了功函数随温度的变化。将表面清洁的样品，快速加热到 1000°C 保持1分钟，缓慢降温到 600°C 后，停止加热，任其自然冷却，测量在降温过程中功函数的变化，如图1中的直线(a)。求得功函数的温度系数 $d\phi/dT \approx -5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 。半导体的功

函数可以表示为

$$\begin{aligned}\phi &= e\chi + E_g - W_b - eV_s \\ &= I - (W_b + eV_s)\end{aligned}\quad (1)$$

式中 $e\chi$ 为电子亲合势， E_g 为禁带宽度， W_b 为体电势，即从费米能级到价带顶的间距(P 型半导体)， V_s 为表面势， e 为电子电量， I 为半导体的电离能，即价带顶到真空能级的间距。由于半导体的 E_g 与 $e\chi$ 有相反符号的温度系数，而使 I 几乎不随温度改变^[4]。根据上式， $(W_b + eV_s)$ 随温度的变化由 $d\phi/dT$ 决定。对于我们所用的 P 型硅， dW_b/dT 约为 $9 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ，比 $d\phi/dT$ 大得多。这表示，温度改变时 W_b 变化，而能带弯曲 eV_s 也相应变化。使得 $(W_b + eV_s)$ 变得很少，即保持费米能级在表面的位置几乎不变。这

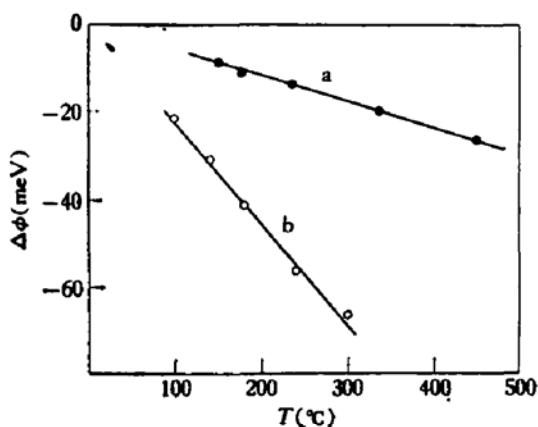


图 1 Si(100) 清洁表面和吸附氢后功函数随温度的变化

(a) 清洁表面 $\frac{d\phi}{dT} \approx -5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

(b) 吸附氢 $\frac{d\phi}{dT} \approx -2.3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$

同已知的硅清洁表面在带隙中存在空表面态而引起费米能级钉扎的结论相符。

将 Si(100) 表面暴露于氢以后，再加热到 600°C 左右，这时表面只存在单氢化相^[1]。它的功函数随温度变化与清洁表面不同，如图1中直线(b)。此时 $d\phi/dT \approx -2.3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ，接近于硅的禁带宽度的温度系数。如果硅表面有严重的沾污，则其功函数随温度的变化更为剧烈。因此，我们认为 Si(100) 表面功函数随温度的变化可用来作为检验表面清洁与否的一种粗糙但简便的方法。

图2是吸附氢时功函数随氢暴露时间的变化规律。随暴露量的增加，功函数值单调减少，其变化可明显地分为两个阶段。第一阶段的暴露量低，暴露时间约为半分到1分

钟, 对应的功函数变化 $\Delta\phi_1 \approx -190\text{meV}$ 。(若考虑测量时温度的影响, 其误差不超过 10%) 我们认为这是对应于从清洁 Si(100) 表面转变为单氢化相的过程。第二阶段是暴露 100 秒以后直到 1000 秒, 功函数又进一步减小并趋向于饱和, $\Delta\phi_2 \approx -350\text{meV}$ 。这个阶段对应于从单氢化相转变为双氢化相的过程。

同 Koke 和 Mönch 的实验结果相比较, 有两个明显的差别: 第一, 他们没有看到 $\Delta\phi$ 有两个阶段的变化。第二, 他们的 $\Delta\phi$ 的饱和值是 -0.39eV , 不同于我们所得到的 $\Delta\phi = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \approx -0.54\text{eV}$ 。产生这些差别的原因可能是: (1) 在我们的实验中, 样品降温到 200°C 时开始吸附氢, 第一阶段结束时, 样品的温度约在 120°C 左右。根据 Sakurai 和 Hagstrum 的报道, 在此温度范围内, 吸附的氢只能形成单氢化相。而第二阶段开始后, 样品温度低于 120°C , 这时增加暴露量就开始形成双氢化相。温度的作用使得单氢化和双氢化这两个过程在我们的实验中很好地区分开了。Koke 和 Mönch 的实验是在室温下进行的, 这种情况下即使在低暴露量时双氢化也可发生, 不能得到单纯的单氢化相, 因而他们的实验中无法区分两个过程各自对功函数的影响。(2) Koke 和 Mönch 用的是逐点测量法, 而且数据有比较大的误差段, 不能反映出功函数连续变化中的一些细节。(3) Kelvin 探针电极在室温下也会吸附氢, 造成对功函数读数准确性的严重影响。

为了解释图 2 的功函数变化规律, 可以采用 Chadi^[5] 和 Verwoerd^[6] 提出的 Si(100) 清洁表面原子结构的非对称二聚化 (asymmetric dimer) 模型。Si(100) 表面原子组成二聚化原子对时发生电荷在原子对中的转移, 由此而产生的偶极矩引起了功函数的变化。Chadi 和 Verwoerd 计算得到的电荷转移量分别是 $0.36e$ 和 $0.22e$, 相应地使再构的 Si(100) (2×1) 清洁表面的功函数比理想时 (即没有形成非对称二聚化) 增大了 0.51eV 和 0.31eV 。当氢吸附使表面非对称二聚化消失时, 功函数的值就减小。Verwoerd 在他的计算中认为表面形成单氢化相时, 非对称二聚化就转变为对称二聚化。但从我们的实验数据得到, 单氢化相形成时, 功函数只变化约 0.19eV , 远小于上面的 0.51 和 0.31eV 。这说明非对称二聚化所产生的偶极矩并未完全取消, 不会变成对称的二聚化原子对。Appelbaum 等^[7] 曾用对称二聚化模型计算单氢化相的表面态谱, 发现同 UPS 和 INS 实验结果相差很大, 因而他们推测单氢化相的表面硅原子并不构成对称的二聚化原子对。这同我们功函数测量得到的概念是一致的。当形成双氢化相时, 表面硅原子的排列回到同理想表面差不多, 二聚化完全取消。假定氢吸附在硅表面形成的硅-氢键是完全共价性的^[8], 并不产生附加偶极矩, 而吸附过程中表面能带弯曲变化很小, 则功函数的变化主要是非对称二聚化的取消所引起的。我们的实验得到吸附氢后功函数总的变化为 0.54eV , 同 Chadi 的计算比较符合, 而同 Verwoerd 相差较大。

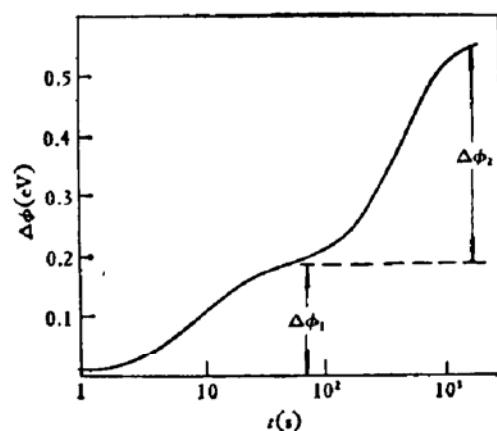


图 2 Si(100) 表面功函数随氢暴露时间的变化 ($p_{H_2} = 4 \times 10^{-4}\text{Pa}$)

四、结语

(1) Si(100) 清洁表面的功函数随温度的变化甚微，这是费米能级在表面钉扎的反映。吸附氢形成单氢化相后，功函数的温度系数增大。

(2) 表面吸附氢后，单氢化相和双氢化相对功函数的变化有不同的贡献，前者为 -0.19eV ，后者为 -0.35eV 。

(3) 吸附氢后功函数的变化原因被解释为非对称二聚化的取消，但单氢化相的形成只改变了非对称二聚化的偶极矩大小，双氢化使非对称二聚化完全取消。功函数变化的实验值与 Chadi 的计算比较符合，而与 Verwoerd 的模型和结果不相一致。

顾志光同志协助制备样品和测试电阻率等，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **B14**, 1593(1976).
- [2] P. Koke and W. Mönch, *Solid State Commun.*, **36**, 1007(1980).
- [3] 倪庆霄等, 真空科学与技术, **3**, (1), 34 (1983).
- [4] W. Mönch, R. Enninghorst and H. J. Clemens, *Surf. Sci.*, **102**, L54(1981).
- [5] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Letters*, **43**, 43(1979).
- [6] W. S. Verwoerd, *Surf. Sci.*, **99**, 581(1980).
- [7] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagstrum and T. Sakurai, *Surf. Sci.*, **70**, 654(1978).
- [8] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B15**, 2006(1977).

Work Function Change of Hydrogen Chemisorped Si (100) Surface

Chen Binglai, Zhuang Chengqun and Wang Xun
(Department of Physics, Fudan University)

Abstract

The work function change of Si (100) surface after exposure to atomic hydrogen has been measured continuously as a function of hydrogen exposure time by electron beam retarding potential technique. A two step work function evolution curve has been found. The first step is supposed to be corresponding to the formation of a monohydride adsorbed phase which leads to a work function reduction of 0.19 eV with respect to the work function value of a clean surface. The second step gives a further reduction of work function by a value of 0.35 eV , which is supposed to be corresponding to the formation of the dihydride phase. These reductions of work function are explained as a result of the elimination of surface asymmetric dimer after the hydrogen adsorption. The work function of clean Si (100) surface varies slightly with the temperature, but its temperature coefficient increases significantly after forming the surface monohydride phase.