第11卷 第2期　　半 导 体 学 报　　Vol. 11, No. 2
1990年2月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Feb., 1990

Si(100)-As 表面钝化作用和氧吸附

钟战天　王大文*　范　越　李承芳
(中国科学院半导体研究所和国家表面物理实验室)

1988年12月28日收到

利用自己研制的具有分子束外延系统的表面分析联合谱仪研究了氧与 Si(100)-As 表面的相互作用. 本文进一步证实了 As 层是 Si 表面的很好的钝化层，并首次研究了 Si(100)-As 表面的氧吸附全过程. 实验表明，氧的饱和覆盖量为0.5单原子层，即 Si 表面上存在 As 原子层而使吸附位置减少一半. 另外，通过吸附动力学分析得知，Si(100)-As 表面的初始粘附系数是 5.6×10^{-3}，比清洁的 Si(100) 表面小一个数量级. Si 表面上 As 的钝化作用是 Si 原子的悬挂键态被 As 原子的占有孤立对态代替而形成.

主题词　Si(100)-As 表面，钝化效应，氧吸附，粘附系数

一、引　言

在 Si 衬底上生长 GaAs 薄膜材料能够使微电子器件和光电子器件集成在同一个芯片上，其应用前景是广宽的，从而引起人们很大注意. 近年来已利用分子束外延 (MBE) 和金属有机化学淀积 (MOCVD) 的方法生长出高质量的 GaAs/Si(100) 材料，并制造出性能良好的器件[1-4]。众所周知，在 Si (100) 表面上分子束外延 GaAs 薄膜初始生长阶段是非常重要的，对继续生长的外延层质量有很大影响. 然而，至今还有许多问题没有弄清楚，如 GaAs/Si 异质结的晶格失配，横向杂质扩散和界面处沾污等. 在 Si(100) 衬底的清洁表面上淀积 GaAs 时，由于真空室中C和 O_2 等杂质对界面的沾污影响了外延层的质量. 然而，有趣的是 Si(100) 表面上覆盖了一层 As 后，形成的 Si(100)-As 表面能够大量减少C和 O_2 等杂质沾污，起了钝化作用[5]. 实际上在 Si 上外延生长 GaAs 的过程中，最初的 As 压总是较高以及 Si 与 As 原子成键要比 Ga 原子强，因此在 Si(100) 面上总是先淀积一层 As 原子，有效地阻碍了杂质沾污，有益于外延层的质量.

我们的实验充分证实了淀积一层 As 原子的 Si(100) 表面是稳定的，不易受C和 O_2 等杂质沾污，As 层是很好的钝化层. 此外，我们进一步研究了 Si(100)-As 表面的氧吸附全过程，通过吸附动力学分析了氧与该表面的相互作用. 并首次得到带有 As 层的 Si(100) 表面的氧吸附粘附系数，在定量上说明了 As 层的钝化作用.

---

* 清华大学无线电电子学系.

二、实　验

1. 设备

我们利用自己研制的带有 MBE 系统的表面联合谱仪进行实验．设备结构如图 1 所

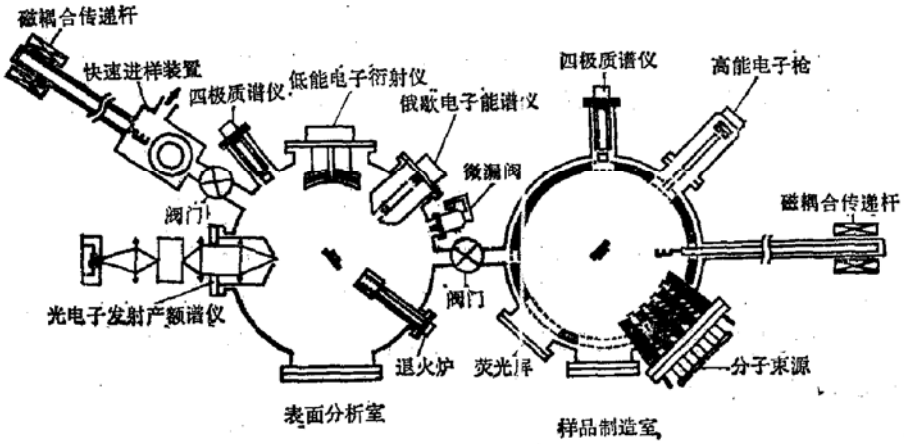

图 1　表面分析联合谱仪示意图

示（详细结构说明参看文献 [7]），它包括了表面分析室和样品制备室．分析室包括 QMS，LEED 和 AES 表面分析设备，并配有 1000℃ 以上高温热处理和解理表面的清洁处理表面的装置以及微调漏气阀．样品制备室是个小型的，但是一个完备的分子束外延系统．它具有五个喷射炉，热解氮化硼 (PBN) 坩埚内装有高纯 (6 N) As 等元素．制备室还配有监控外延生长的 RHEED 和 QMS 等测量装置．样品可在超高真空下由一个室传递到另一个室，可以进行原位测量．通过快速进样装置——空气锁可把样品方便地装入分析室中．

分析室和制备室有独立的真空系统，是由低温冷凝泵，钛升华泵和离子泵组成．设备经过烘烤后，真空度好于 1.5×10^{-10} 托．

2. 实验过程和测量

Si 样品 ($10\times10\times0.4\ mm^3$) 是掺硼的 P 型材料，电阻率为 1000 Ω-cm，表面晶向是 [100] 准确方向．把化学腐蚀[8] 处理过的 Si 片固定在钼样品托上（不用金属 In 粘固），并立刻通过空气锁送入分析室中．真空

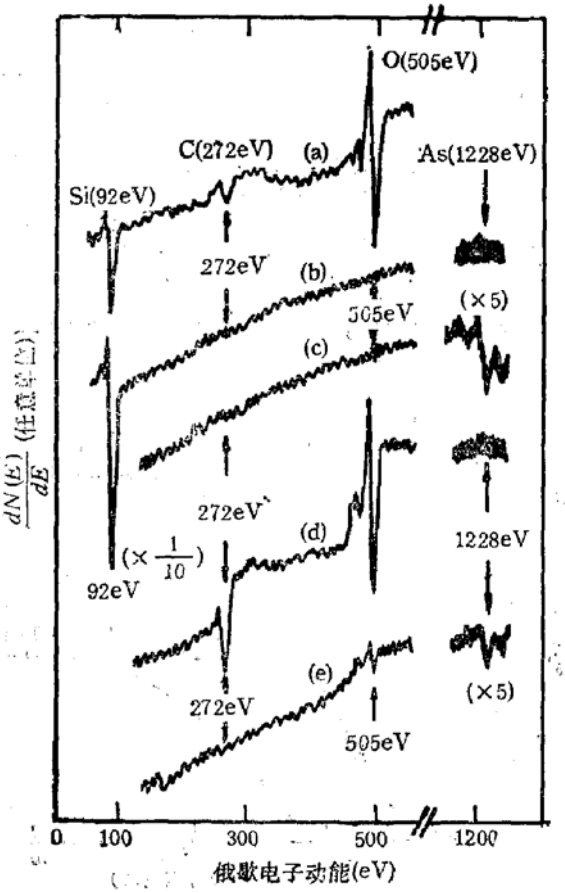

图 2　经过化学腐蚀处理的各种 Si (100) 表面俄歇谱：(a) 热处理前，(b) 热处理后，(c) 淀积一层 As 原子．两种清洁表面经过 1 小时和 40L 氧曝露量时俄歇谱：(d) 无 As 层，(e) 有 As 层

度维持在 2×10^{-9} 托以下，对 Si 衬底进行 850℃和 15 分钟的热处理，就可得到原子级平整的清洁 Si(100)-(2 × 1) 再构表面. 图 2 中曲线 (a) 和 (b) 分别表示热处理前后的俄歇谱，俄歇谱 (b) 已不存在 C(KLL, 272 eV) 和 O(KLL, 505 eV) 峰，Si 峰 (LVV, 92eV) 显示出清洁的 Si 表面峰形. 在此清洁的 Si 表面上淀积 As 层. 衬底温度为 600℃，在 As 压为 5×10^{-6} 托的 As_4 束流下淀积 As 十分钟得到 Si(100)-As 表面，利用 RHEED 和 LEED 观察此表面为 2 × 1 结构. AES 测量表明存在明显的高能 As 峰 (LMM, 1228eV)，如图 2 俄歇谱 (c) 所示. 在以上所述的衬底温度(600℃)和淀积 As 的条件下，Si(100) 表面约覆盖 1 个单原子层 As，这已被 Mitsuo Kawabe 等人[6]证实.

为了进行比较，在相同实验条件下对清洁的 Si(100) 表面和覆盖 As 层的 Si(100)-As 表面进行氧吸附测量. 高纯氧 (99.999%) 通过微调漏气阀逐步地通入分析室中：氧曝露量由 5 L 逐渐增加到 6.5×10^3L(1L = 10^6 托 · 秒). 通氧过程中，只有低温冷凝泵仍在工作，关闭俄歇电子枪尽量减少电子对表面的轰击. 分析室中的真空电离规安放在与该室相通的管道中，它远离试验样品从而减少了氧的离化效应. 在每个氧吸附阶段完成后就停止通氧气并启动所有真空泵，使真空度好于 2×10^{-9} 托时进行 AES 测量. 俄歇谱仪是由筒镜分析器 (OPC-105 型，Riber 公司生产) 组成. 在 AES 测量中，入射电子束的初始能量和束电流分别为 1500 eV 和 3 μA，锁相放大器的调制电压取 5 V.

三、结果和分析

1. C 和 O_2 对表面的沾污

利用 QMS 检测出剩余气体的主要成分是 C 的氧化物 (CO, CO_2) 和少许的游离 C，它可作为 C 沾污源，在进行氧吸附试验时可同时观察 C 对表面的沾污情况. 图 2 曲线 (b) 和 (c) 分别是没有淀积和淀积 As 层后的最初清洁表面俄歇谱，都未发现 C 和 O 峰. 这些清洁表面经过 1 小时和 40 L 氧曝露量后，Si(100) 表面的俄歇谱 (d) 中已有明显的 C 和 O 峰，而 Si(100)-As 表面的俄歇谱 (e) 中无 C 峰，只有不大的氧峰，是 (d) 俄歇谱 O 峰的十分之一. 实际上我们发现，清洁的 Si(100) 表面在 2×10^{-9} 托真空度下经过十分钟，AES 已清楚地鉴别出 C 元素. 在同样的情况下，清洁的 Si(100)-As 表面需经过八十分钟才能免强

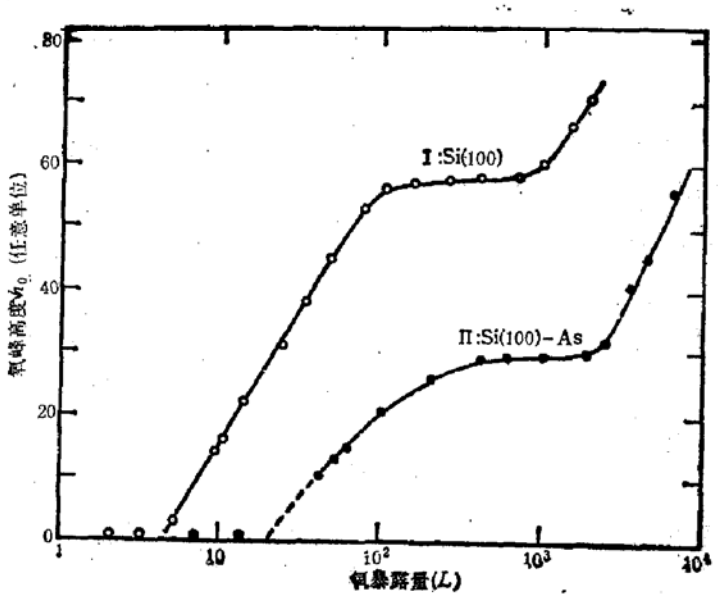

图 3 O_2 同 Si(100) 和 Si(100)-As 表面相互作用时的氧俄歇峰强度与氧曝露量关系. 曲线 I (空心小圆)对应 Si(100)表面，曲线 II (实心小圆) 对应 Si(100)-As 表面的氧吸附

用 AES 测出C峰．进一步发现 Si(100) 表面吸附C的速率比 Si(100)-As 表面约大3倍，对于氧的吸附速率要大一个数量级．以下将叙述的氧吸附试验中清楚地看到：在不大的氧曝露量（4～5L）下，Si(100) 表面已吸附了氧（图3曲线 I）；对于 Si(100)-As 表面，在氧曝露量大于 20 L 时才有氧吸附（图3曲线 II）．

以上结果充分说明了 As 层是很好的钝化层，能够阻碍 C，O_2 等杂质吸附在 Si 表面上．As 的钝化作用在分子束外延 GaAs/Si 异质结的生长工艺中是非常重要的．为了避免界面处杂质沾污，应尽快地在已处理过的清洁 Si(100) 表面上淀积 As 层．

2. 氧吸附

Si(100) 和 Si(100)-As 两种不同表面吸附氧的俄歇峰（KLL，505eV）高度 h_0 与氧曝露量关系在图3中分别以曲线 I 和 II 表示．由图3看出，这两种表面吸附氧的俄歇信号强度的变化基本一致，但在数量上却相差很大：(i) 初始氧吸附的变化速率不同，曲线 I 的斜率要比曲线 II 大很多．(ii) 饱和区出现的位置和范围大小相差大，曲线 I 和 II 饱和区的范围分别为 100—800 L 和 400—2000 L．(iii) 曲线 II 中饱和区的氧峰高度是曲线 I 的一半（多次 AES 测量氧峰高度比的平均值约为 0.51）．显然，As 的覆盖层使得 Si(100) 表面的氧吸附位置减少了一倍．假设氧峰高度是与被吸附的氧原子数成正比，一般认为 Si 表面氧吸附之饱和区的覆盖量 θ_s 为一个单原子层（1ML）．例如 Si(111) 和 Si(100) 面的饱和覆盖量 θ_S^{Si} 都为 1ML[12,9,10]．对于其他半导体表面（如 GaAs(110) 面）的饱和覆盖量都是以 Si 表面作为标准而得到[13]．我们所研究的 Si(100)-As 表面的饱和覆盖量 θ_S^{Si-As} 显然可以从图3曲线 II 和曲线 I 在饱和区处氧峰高度比（如上述为 0.51）而得到 $\theta_S^{Si-As}=0.5$ ML．当然曲线 II 和曲线 I 的测量和实验条件都是相同的．

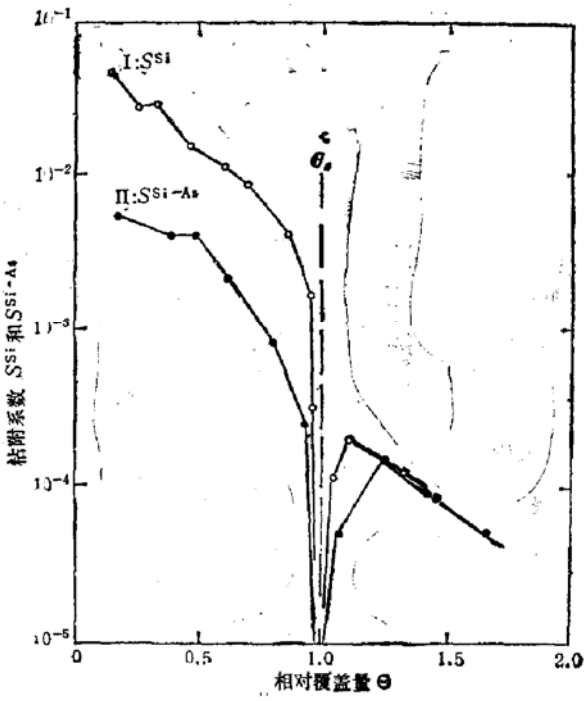

图 4　Si(100) 表面的氧吸附粘附系数 S^{Si}（空心小园，曲线 I）和 Si(100)-As 表面的氧吸附粘附系数 S^{Si-As}（实心小园，曲线 II）随相对覆盖量 Θ 的变化

3. 动力学分析——粘附系数 $S(\theta)$

氧的绝对覆盖量 θ 是与氧俄歇峰的高度 h_0 成正比，于是在某一个氧曝露量时的 θ 值可由下式计算得到：

$$\theta=(h_0/h_{0s})\theta_s$$

其中 θ_s 为饱和区的覆盖量（对应氧峰高度为 h_{0s}）．粘附系数 $S(\theta)$ 反映了气体分子吸附在表面上的速率，它可由下式得到：

$$S(\theta)=\frac{N_0}{2\nu_p(t)}\times\frac{d\theta}{dt}=0.97\frac{d\theta}{P(t)dt}$$

其中 $\nu_p(t)=\nu_0\times p(t)$，是氧压为 $P(t)$ 时，单位时间单位面积上撞在表面上的氧分子数，室温下气体氧的 $\nu_0=3.48\times10^{14}$ 分子/cm^2·L．N_0 是衬底表面原子密度．对于

Si(100) 面，$N_0 = 6.76 \times 10^{14}/cm^2$. Si(100)-As 表面结构类似于 Si(100) 面[5]，每个 Si 原子吸附一个 As 原子，因此它的表面原子密度与 Si(100) 面相同. 图 4 表示 Si(100) 和 Si(100)-As 两种表面的氧吸附粘附系数与相对覆盖量 Θ 的关系. 为了便于比较，图中我们引入了相对覆盖量 Θ. Θ 定义为 θ/θ_s，它表示被吸附在表面上的氧原子密度与表面吸附位置密度之比. 覆盖 As 层的 Si(100)-As 表面的氧吸附过程还未曾被人们研究过，我们首次得到了此表面的粘附系数 S^{Si-As}. 虽然无 As 层的 Si(100) 表面上氧吸附已进行了不少研究[9-11]，而象图 4 的曲线 I 所示粘附系数 S^{Si} 与相对覆盖量 Θ 的关系还未见报道，只给出了最初进行氧吸附阶段的初始粘附系数 S_0^{Si}. 如 Ranke 等人[9]，keim 等人[10]和 Andriamanantenasoa 等人[11]测量出的 S_0^{Si} 分别为 0.18，0.09 和 0.06，而我们得到的 $S_0^{Si} = 0.05$. 以上的数据都是在准确的 (100) 方向的 Si 表面上测量得到的. 显然，我们的测量结果与前两者有些差别，而与后者相同. 这并不是由于测量误差，而是因为 S_0^{Si} 与表面的粗糙度有关[11]. 前两者 ([9]，[10]) 清洁处理 Si 表面都是用 Ar^+ 离子轰击接着退火的办法，因此表面较粗糙，从而增加了吸附位置使得 S_0^{Si} 变大. 本文和后者 ([11]) 采取的方法都能得到比较平整的表面，故具有较小的 S_0^{Si}. 另外，从达到饱和区时的氧曝露量之差别也能说明这个问题，本文为 100 L (图 3 曲线 I)，而 [9] 和 [10] 文献分别为 20 L 和 65 L，都比较小，即少许的氧曝露量就能使这些粗糙的表面覆盖一层氧.

四、讨 论

覆盖一层 As 原子的 Si(100)-As 表面的氧吸附粘附系数 S^{Si-As} 随相对覆盖量 Θ 的变化(图 4 曲线 II) 基本上与无 As 层 Si(100) 面(图 4 曲线 I) 相类似，可是在未达饱和区前 ($\Theta < 1$, $\theta < \theta_s$) 的粘附系数的大小却相差甚远. 尤其在初始氧吸附阶段 (Θ 由 $0 \rightarrow 0.4$) 时，S_0^{Si-As} 比 S_0^{Si} 约小一个数量级. 当氧的覆盖量超过饱和区后($\Theta > 1, \theta > \theta_s$)，这两种表面的粘附系数逐渐接近. 在最初氧吸附阶段时，由于 As 层的钝化作用使得 Si(100)-As 表面吸附氧的速率减小，降低了 S_0^{Si-As}. 当 Si(100)-As 表面的氧吸附位置都被氧原子占有后(即达饱和时)再吸附氧，这时就与 Si(100) 面在饱和后的情况一样，都是在原已吸附的一层氧上再继续进行氧吸附，显然这时他们的粘附系数应该相同.

表 1

表 面	出现饱和区的位置 (L)	饱和区覆盖量 θ_s(ML)	初始粘附系数 S_0	对 C 和 O_2 的沾污
Si(100)-As	400	0.5	5.6×10^{-3}	小
Si(100)	100	1	5.0×10^{-2}	大

表 1 列出了 Si(100)-As 和 Si(100) 两种表面的氧吸附重要参量和特点. 显然，由于 As 层的钝化作用，使得氧原子全部占有吸附位置的氧曝露量增大 (400 L)，降低了吸附氧的能力，初始粘附系数减小了一个数量级. 总之对 C 和 O_2 的沾污大大减少了.

Ubrberg 等人[5]研究了 As 淀积在 Si(100) 上的表面结构，通过角分辨光发射实验和赝势法理论计算，他们提出，Si(100)-As-(2×1) 表面具有对称的 As—As 二聚化 (dimer) 结构，如图 5 所示．每个 As 原子与两个 Si 原子和另外一个二聚化的 As 原子成键．所有的 As 原子都是三重对称，具有占有孤立对态．而 Si(100) 表面结构也是二聚化 (dimer) 模式[14,15]，但是 Si 原子是四重对称，表面的 Si 原子具有一个悬键态．虽然 Si(100)-As表面的 As-As 二聚化结构类似于清洁 Si(100) 表面，但是这两个表面原子的化学活性却相差很远：Si(100) 表面淀积 As 层后，As 原子的孤立对态取代了原有 Si 原子的悬键态．因此 Si(100)-As 表面是非常稳定的，As 层有很大的钝化作用．

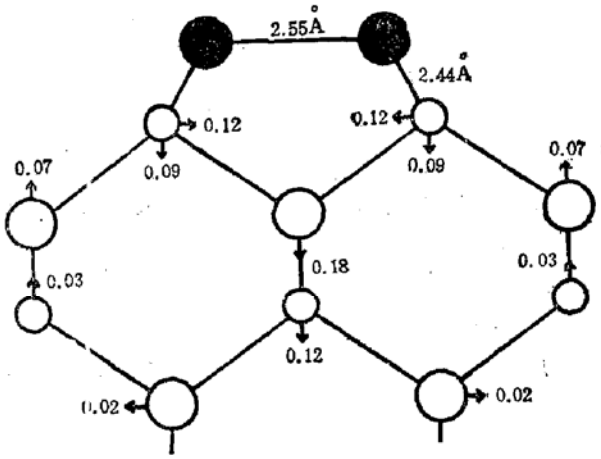

图 5　Si(100)-As 表面的 As-As 二聚化模型的侧视图
最顶上实心园表示 As 原子，空心园表示 Si 原子．箭头和数字表示衬底 Si 原子位移方向和大小（以 Å 为单位）

氧原子以何种结构方式吸附在 Si(100)-As 表面上，目前我们还不能得出明确结论．但是根据氧吸附实验结果，我们试图提出初步想法．Si(100)-As 表面的氧饱和覆盖量 $\theta_S^{Si-As}=0.5$ ML，它的氧吸附位置只有 Si(100) 面的一半 ($\theta_S^{Si}=1$ML)．这个事实启发了我们，也许每个二聚化 As-As 对是一个氧吸附位置，即这一对 As 原子（图 5 中最顶端二个 As 原子）吸附一个氧原子．因为 As-As 二聚化的键长 (2.55 Å) 要比 As-Si 背键长 (2.44 Å) 要大，再加之 As-As 键合强度要比 As-Si 键弱．因此当吸附氧时很可能打破二聚化的 As-As 键再与氧原子成键，形成一种桥式结构：As-O-As．这只是一种推测，而 Si(100)-As 吸附氧的真正成键形式需要进一步通过 LEED 衍射强度分析和光发射实验研究才可能确定．

总之，本文充分证实了 As 层有很大钝化作用，有效地防止了 O_2 和 C 等沾污．首次研究了 Si(100)-As 表面的氧吸附全过程．通过吸附动力学分析得知，Si(100)-As 表面的氧饱和覆盖量 θ_S^{Si-As} 等于 0.5 单原子层，是 Si(100) 表面的一半，即 As 层的存在，与 Si(100) 表面相比较，氧吸附位置减少了一半，同时使得氧的吸附速率大大降低，初始粘附系数降低了一个数量级，S_0^{Si-As} 为 5.6×10^{-3}．As 层的钝化作用是由于 Si 原子的悬键态被二聚化的 As 原子占有孤立对态代替，导致表面化学活性大大减弱．

吴汲安和邢益荣同志与我们进行了有益的讨论，在此表示感谢．

参　考　文　献

[1] W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 1149(1984).
[2] S. Sakai, T. Soga, M. Takeyasu and M. Vmeno, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 413(1986).
[3] M. Akiyama, Y. Kawarada and K. Kaminshi, *J. Cryst Growth*, 68, 21(1984).
[4] Hisashi Shichijo, J. W. Lee, Will V. Mclevige and A. H. Taddiken, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-8, 121(1987).

[5] R. I. G. Vhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bacbrach and John E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 520(1986).
[6] Mitsuo Kawabe, Toshio Veda and Hidetoshi Takasugi, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **26**, L114(1987).
[7] 钟战天,真空科学与技术, **7**,135(1987).
[8] A. Ishizaka, K. Nakagawa and Y. Shirki, in "Proc. 2nd Intern. MBE Symp.", Tokyo, 183(1982).
[9] W. Ranke and Y. R. Xing, *Surf. Sci.*, **157**, 353(1985).
[10] E. G. Keim, L. Wolterbeek and A. Van Silfhout, *Surf. Sci.*, **180**, 565(1987).
[11] I. Andriamanantenasoa, J. P. Lacharme and C. A. Sébenne, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 902(1987).
[12] H. Ibach, K. Horn, R. Dorn and H. Luth, *Surf. Sci.*, **38**, 433(1973).
[13] R. Dorn, H. Luth and G. J. Russell, *Phys. Rev.*, **B10**, 5049(1974).
[14] Joel A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Surf. Sci.*, **74**, 21(1978).
[15] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1290(1979).

Passivation Effect and Oxygen Adsorption of Si(100)-As Surface

ZHONG Zhantian, WANG Dawen*, FAN Yue and LI Chengfang

(Institute of Semiconductors and Lab. for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing, China)

Abstract

The interaction of oxygen with Si(100)-As surface has been studied by a home made combined surface analysis spectrometry with MBE system. This paper confirms that As layer is a good passivation film for Si surface and studies the overall process of oxygen adsorption of the Si(100)-As surface for the first time. It is shown that the oxygen coverage at saturation has 0.5 monolayer, i.e., adsorption sites are reduced by half with the existence of As layer. Using kinetic analysis, the initial sticking coefficient for Si(100)-As surface was found to be 5.6×10^{-3} which is ten times less than for clean Si(100) surface. The passivation effect of As atoms on Si surface is interpreted with the existence of lone-pair states instead of dangling-band states.

Key words Si(100)-As surface, Passivation effect, Oxygen Adsorption, Sticking Coefficient

* Radio and Electronics Department, Tsinghua University, Beijing, China