

H₂O 在 Si(100)-(2×1)表面上的 吸附和氧化

邢益荣

(中国科学院半导体研究所)

W. Ranke

(西德马普学会弗里茨-哈贝尔研究所)

1984年11月6日收到

利用 AES 以及 HeI (21.2eV) 和同步辐射 (138.5eV) 光电子谱研究了 H₂O 在 Si(100)-(2×1)表面上的室温吸附、高温退火效应以及开始氧化的过程。AES 的测量结果表明, H₂O 在这种表面上的粘附系数很大, 在 350K 下, 当曝汽量约为 2L 时就达到饱和, 其覆盖率 $\vartheta = 1/2$ 。价带区域的光电子谱出现三个由于 H₂O 吸附而引起的特征峰, 低于价带顶分别为 6.2、7.2 和 11.5eV。350K 下的 H₂O 吸附导致 Si 2p 能级的结合能增加 0.8 ± 0.1 eV, 相当于一个 Si 原子同一个氧原子键合的情况。在 640K 下退火后, 出现 Si 2p 的第二个化学位移峰, 其位置比体内 Si 2p 峰约低 1.8eV, 表明这时的 H₂O 已经完全离解, 一部分 Si 原子同两个氧原子键合(可能是桥键方式)。在 870K 下退火, 得到 Si 2p 的四个化学位移峰, 说明氧已经贯穿进 Si 的体内, 形成 SiO_x (x = 1, 2, 3 和 4)。当退火温度进一步提高到 $T \geq 970$ K 时, 恢复 Si 的清洁表面, 表明氧被完全脱附。

一、引言

Si 的(100)面是制作器件的常用晶面之一, 湿氧化又是一种重要的半导体工艺, 研究 H₂O 与 Si(100)表面原子的相互作用, 是有实用价值的。与 Si 的其它晶面不同, H₂O 在(100)表面上的粘附系数特别大, 但其机理至今还是一个谜, 故这种研究也具有学术上的意义。然而, 有关这方面的研究工作远不如对氧吸附的研究那样广泛, 对某些关键问题尚未得到明确的结论。

例如, Meyer^[1] 在 1971 年首次采用椭圆偏振法研究, 提出在 Si(100)表面上的 H₂O 是完全离解 (2H + O) 以补偿 Si 的悬键; 这个课题沉默了整整十年之后, Fujiwara^[2] 根据他的 UPS 结果, 得出相反的结论: H₂O 是以分子状态被吸附在 Si(100)表面上; 1982 年, Ibach 等^[3]应用高分辨的电子能量损失谱 (HREELS) 实验又得出 H₂O 是以部分离解状态 (OH + H) 吸附的结果, 即形成 Si-OH 和 Si-H 键; 1983 年, Schmeisser 等^[4]进一步研究 H₂O 覆盖的 Si(100)表面的光电子谱, 其结果虽然与文献[2]的不同, 却也解释为 H₂O 分子状态的吸附; 最近, 在我们进行这项工作的同时, 看到越来越多的人仍然分别从 UPS^[5]、HREELS^[6] 和高分辨的红外光谱^[7]等方面对 H₂O 在 Si(100)表面上

的吸附进行研究。

本工作是利用 AES 和光电子谱研究室温下 H_2O 在 $Si(100)-(2 \times 1)$ 表面上吸附的一些性质,以及高温退火的影响和导致衬底氧化的过程。

二、实 验

实验设备是一台配有如下装置的超高真空室: 双圆筒镜分析器 (PHI)、四栅极的 LEED 系统 (Varian)、用于 AES 测量的电子枪、用于溅射剥离的离子枪以及用于 UPS 测量的差分泵辉光放电共振 He 灯源。经烘烤后,真空系统的真空度可达 10^{-10} 托范围。

样品是掺 B 的 P 型 Si 单晶 ($\rho \approx 0.1 \Omega \text{cm}$), 其表面先抛光,装入真空室后再进行 Xe 离子轰击和 1100 K 左右的退火,然后利用 LEED 观察到 $Si(100)$ 表面出现清晰的双畴 (2×1) 原子再构。为了减少碳的表面玷污,轰击和退火的循环处理反复地进行多次,同时监测 C 的 KLL 和 Si 的 LVV 俄歇电子信号,最后获得两者的峰-峰值之比为 1:200。

进行 AES 测量时,入射电子垂直照射表面,能量为 3keV,束流为 $10 \mu\text{A}$ 。UPS 的激发光源是 $h\nu = 21.2\text{eV}$ 的 HeI 射线。对于 Si 2p 芯能级的测量,是在柏林同步辐射源 BESSY 的另一台类似的电子能谱仪上进行的,通过 SX700 单色仪选择 $h\nu = 138.5\text{eV}$ 的同步辐射光作为激发光源。选择这种光子能量是为了获得最大的表面灵敏度,即这时的探测深度仅为 $\sim 5.3 \text{ \AA}$ 。由于入射光与分析器轴线的夹角为 90° ,我们是这样放置样品,使光的入射角为 60° ,也即样品表面的法线与分析器轴线之间的夹角为 30° 。

蒸馏水汽是通过一个泄漏阀导入主真空室中,水汽压力是利用离子规进行测量的。按照惯例,采用 Langmuir (简称为 L) 作为曝汽量的单位,即 $1\text{L} = 10^{-6}$ 托·秒。

三、结果与讨论

1. H_2O 的覆盖量

以前的研究已经表明, H_2O 在 $Si(100)$ 表面上的粘附系数很大。我们这项测量的目的,是要确定在什么条件下 H_2O 的吸附达到饱和以及饱和时的覆盖率 θ 。

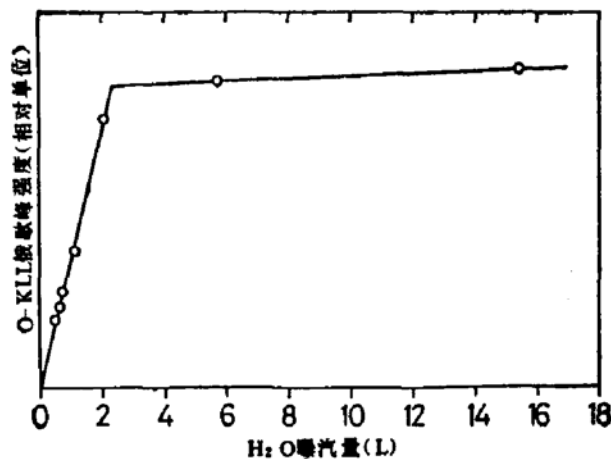


图1 氧的 KLL 俄歇峰强度与 H_2O 曝汽量的关系

H_2O 的相对覆盖量是通过 AES 测量来确定的。图 1 给出 O-KLL 俄歇峰强度与曝汽量的关系。这个结果清楚地表明,当曝汽量约为 2L 时, H_2O 在 $Si(100)-(2 \times 1)$ 表面上的吸附就达到饱和;低于 2L 时, H_2O 的覆盖量随着曝汽量而呈线性地增加。

饱和吸附时的覆盖层厚度与衬底表面的原子结构有关。在 Si 的清洁表面上,最外层原子的芯能级(如 $2p$)是有化学位移的。从后面将要讨论的 Si $2p$ 光电子谱(图 4 中的谱线 A)可以得到,表面芯能级位移(SCLS)为 $0.46 \pm 0.02 eV$ (结合能降低)。根据位移峰面积(即带交叉线部分)与 Si $2p$ 峰总面积之比值计算得到,发生 SCLS 的表面原子相当于 $1/2$ 原子单层(ML)。我们的这一结果与文献[8]基本一致。对于 350K 下 H_2O 饱和覆盖的 Si 表面(谱线 B), SCLS 完全消失,同时出现由于 H_2O 吸附而使结合能增加 $0.8 \pm 0.1 eV$ 的 Si $2p$ 位移峰,在图中画斜线示出这部分的贡献,其面积与清洁表面的 SCLS 面积相等。这个实验事实证明, H_2O 在 $Si(100)-(2 \times 1)$ 表面上的饱和吸附厚度相当于 $1/2 ML$, 即饱和覆盖率 $\theta = 1/2$ 。

2. 价带区域光电子谱

原则上,研究光电子谱可以得到关于吸附物化学状态的信息。Fujiwara^[2] 和 Schmeisser 等^[4]曾利用这种手段先后研究了 H_2O 在 $Si(100)$ 表面上的吸附状态。虽然他们获得的结果不同,但却一致做出与文献[1, 3]截然相反的结论:在室温下, H_2O 是以分子状态被吸附在 $Si(100)$ 表面上。Fujiwara 的 UPS 包括三个由于 H_2O 吸附引起的光电子峰,其能量位置低于费米能级 E_F 分别为 6.1、8.0 和 10.6 eV; 而 Schmeisser 等测得三个光电子峰是在 E_F 之下分别为 6.6、7.6 和 11.9 eV 的能量位置。此外,他们测得这些光电子峰的相对强度也不一样,就最靠近价带顶的两个峰的强度比来说,两者测量的结果正好相反。

我们测得清洁的和 H_2O 饱和覆盖(2L)的 $Si(100)-(2 \times 1)$ 表面的 HeI(21.2 eV)光电子谱如图 2 所示。从 H_2O 覆盖表面与清洁表面之间的差谱曲线可以看出, H_2O 吸

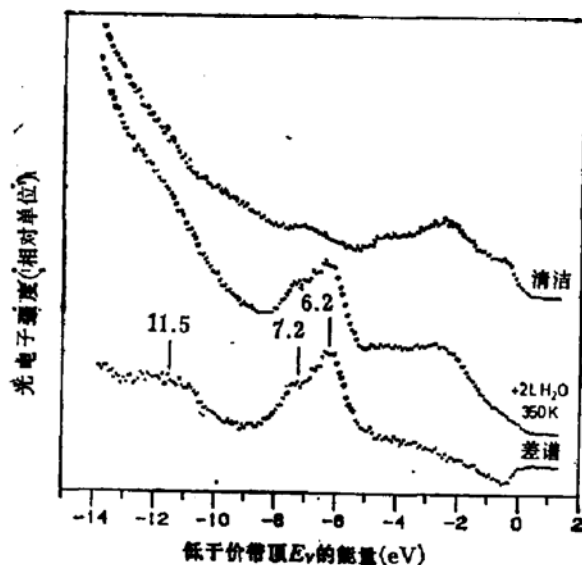


图 2 清洁的和 350K 下 H_2O 饱和覆盖的 $Si(100)-(2 \times 1)$ 表面的 HeI(21.2 eV) UPS 测量结果及其差谱曲线

附引起价带谱变化的特征是,在低于价带顶分别为 6.2、7.2 和 11.5eV 的位置出现新的光电子峰. 已知在 Si(100) 表面上,费米能级的钉扎位置比价带顶高 0.46eV^[9],因而这三个峰也就位于 E_F 之下分别为 6.7、7.7 和 12.0eV 的地方. 这些光电子峰的位置以及各个峰之间的强度比,都与 Schmeisser 等的研究结果^[4]符合得很好.

Fujiwara 和 Schmeisser 等都把各自的 UPS 特征归因于 H₂O 的分子状态吸附,他们指出,价带区域中的三个光电子峰来自 H₂O 分子的 1b₂、3a₁ 和 1b₁ 三个电子轨道. 我们认为,他们做出上述结论的理由是不充分的. 虽然,关于 H₂O 分子轨道的垂直电离能已经有过精确的理论计算^[10,11]和实验测量^[12],其中 1b₂、3a₁ 和 1b₁ 三个电子轨道的能量与 H₂O 在 Si(100) 面上吸附而引起的特征峰大致相符. 但是,如果 Si 表面上的 H₂O 是部分离解 (OH + H) 的话,局域态密度的理论计算表明^[13],在价带区域中也存在三个局域电子态,其能量位置与 Fujiwara 的结果大致相符. 可是, Fujiwara 的测量结果并不代表真正的 H₂O 和 Si(100) 表面上引起的特征峰. 因此,目前尚不能根据 UPS 的测量结果得出关于 H₂O 在 Si(100) 面上的吸附状态的结论. 看来,进一步的理论计算是必要的.

3. 高温退火的影响和氧化物的形成

对 H₂O 覆盖的 Si 表面进行高温退火,也可以得到关于 H₂O 吸附状态及其氧化过程的信息. Fujiwara 曾利用 UPS 研究过退火效应^[2],我们测量不同退火温度下的价带和芯态光电子谱,得到一些新的结果.

图 3 给出在不同退火温度下测得的 UPS 结果(a)和对应的差谱曲线(b);图 4 表示利用同步辐射光源 (138.5eV) 测得的对应的 Si 2p 光电子峰.

从图 3 可以看出,当退火温度 T 为 530 K 时,价带谱开始发生变化,即 H₂O 吸附引起的三个特征峰结构逐渐消失,而在低于价带顶分别约为 6.5 和 10eV 的位置各出现一个新

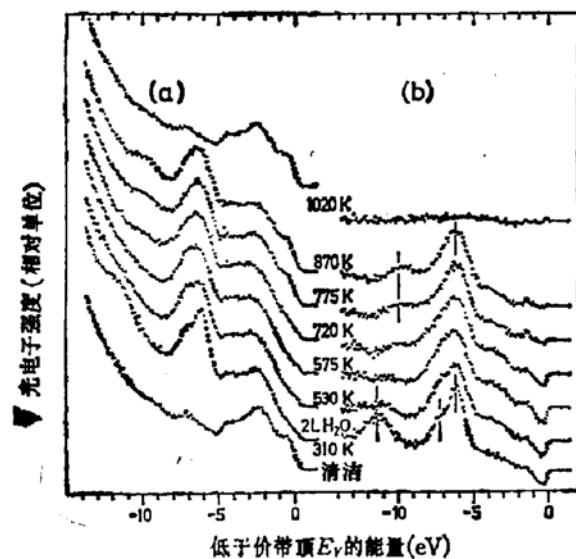


图 3 对 H₂O 饱和覆盖的 Si(100)-(2×1) 表面,在不同温度退火后测得的 HeI (21.2eV) 光电子谱 (a) 及其对应的差谱曲线.

的光电子峰,这正是氧在同一表面上吸附时的特征峰^[10]。这种状态一直持续到 870 K,表明在这个温度范围, H_2O 的吸附转变为 O 的吸附。当 T 高于 870 K 时,氧开始脱附,至 $T \geq 970\text{K}$ 时达到完全脱附,从而恢复清洁 Si 表面的价带谱特征。图 3 给出 $T = 1020\text{K}$ 时的测量结果。

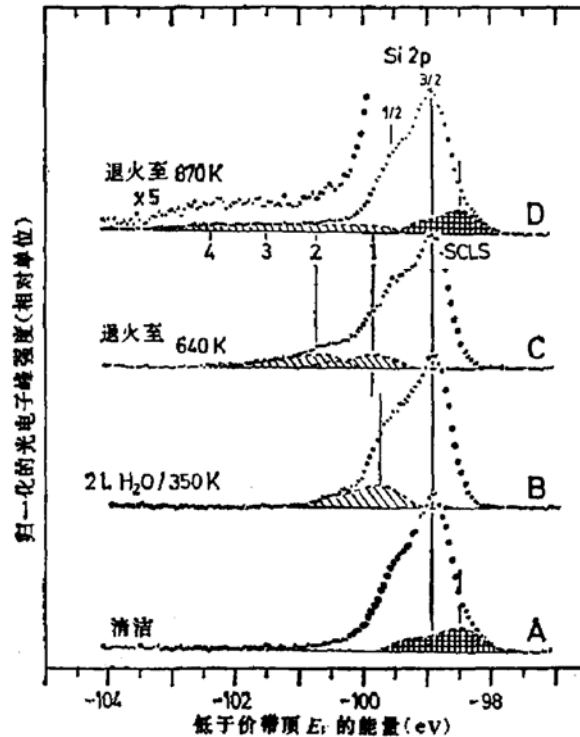


图 4 利用同步辐射光源($h\nu = 138.5\text{eV}$),对 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 清洁表面(A)、350K 下 H_2O 饱和覆盖表面(B)以及经 640K (c) 和 870K (D)退火后测得的 Si 2p 光电子谱。

在图 4 的 Si 2p 光电子谱测量结果中, A、B、C 和 D 分别表示清洁、 H_2O 饱和覆盖、640 K 和 870 K 退火表面的谱线。上面说过,清洁表面最外层原子的芯能级将发生化学位移(SCLS), H_2O 的吸附补偿了表面原子的悬挂键, SCLS 也随之消失。一般认为,对于饱和覆盖的表面,其悬挂键全被补偿。因此,从清洁表面与饱和覆盖表面相应谱线之间的差谱可以求出 SCLS 部分的贡献。当光电子的逃逸深度已知时,根据位移峰与非位移峰强度(面积)之比,便可算出发生 SCLS 的原子层厚度。在图 4 中,利用 A 与 B 的差谱求得 Si 2p 的表面位移峰如 A 中的交叉线部分所示,与体内的 Si 2p 峰比较,它向低结合能端位移了 $0.46 \pm 0.02\text{eV}$, 根据其面积,求得发生 SCLS 的原子厚度为 1/2 单层。

同样,利用 H_2O 覆盖表面与清洁表面相应谱线之间的差谱,容易得到 H_2O 引起的 Si 2p 能级的位移。在图中用斜线示出这些位移峰,其结果与上述价带谱变化是一致的。在 350 K 时, H_2O 吸附引起 Si 2p 的结合能增加 $0.8 \pm 0.1\text{eV}$, 没有观察到对应于一个 Si 原子同两个氧原子键合的位移峰,说明在这个温度下吸附在 $\text{Si}(100)$ 表面上的 H_2O 不是完全离解的。 H_2O 吸附后功函数变化的测量结果表明^[4], H_2O 吸附的几何位形是氧原子向下,与表面 Si 原子的悬键轨道 sp^3 发生键合,所以 H_2O 引起 Si 2p 能级的化学位移大致相当于一个氧原子所引起的相应位移,即 1.0eV ^[9]。640 K 退火后,在低于体内 Si 2p 峰

约 1.8eV 处出现第二个化学位移峰 (C), 它对应于一个 Si 原子同两个氧原子键合的场合^[9], 说明这时的部分氧原子可能是处在桥键的位置。当然, 这只有当 H₂O 完全离解为 O 和 H 之后才有可能, 与价带谱的测量结果完全一致。进一步提高退火温度至 870 K 时, Si 2p 出现四个化学位移峰。文献[9]作者在研究氧吸附时也得到类似的结果, 当 Si(100)-(2 × 1) 表面在室温下曝氧时, 观察到三个化学位移峰, 经 700°C 退火便出现 1.0、1.8、2.7 和 3.5eV 四个位移峰; 分别对应于 Si 原子与 1、2、3 和 4 个氧原子键合的状态。在谱线 D 的位移峰下面, 我们用数字 1、2、3 和 4 标出这四个位移峰的能量位置, 可以看出, 大致上是符合的。这个结果清楚表明, 氧原子已经贯穿进表面层原子之下, 形成 SiO_x (x = 1、2、3 和 4), 即衬底 Si 开始被氧化。从图中还可看出, 这时又重新出现表面芯能级的化学位移, 说明在最外表面层上没有氧原子。

四、结 论

在 350 K 下, H₂O 在 Si(100)-(2 × 1) 表面上的吸附当曝汽量约为 2 L 时达到饱和, 这时的覆盖率 $\theta = 1/2$ 。当曝汽量 < 2 L 时, H₂O 吸附量是随曝汽量而线性地增加的。H₂O 覆盖的 Si 表面在价带区域的光电子谱中出现三个特征峰, 其能量位置低于价带顶分别为 6.2、7.2 和 11.5eV。由于缺乏具体吸附模型的理论计算, 目前尚未能根据这些价带谱特征来确定 H₂O 在 Si 表面上的吸附状态。H₂O 在 350 K 的吸附引起 Si 2p 能级的结合能增加 0.8 ± 0.1 eV; 这时 Si 2p 没有出现表征一个 Si 原子同两个氧原子键合的化学位移 (~ 1.8 eV), 说明 H₂O 不是完全离解的。高温退火实验表明, 从 530 K 开始, 价带光电子谱开始出现氧吸附的特征, 在 640 K 时, Si 2p 能级也出现第二个化学位移峰 (~ 1.8 eV), 说明 H₂O 已经完全离解, 至少部分氧原子处于桥键的位置。当退火温度增加到 870 K 时, 氧原子扩散进体内, 形成 Si 的氧化物 SiO_x (x = 1、2、3 和 4)。温度进一步提高到 $T \geq 970$ K 时, 氧原子全部逸出 Si 衬底, 从而恢复清洁的表面。

感谢西德马普学会弗里茨-哈贝尔研究所 H. Gerischer 教授对我们工作的支持以及 P. Geng 和 A. Puschmann 在实验技术上的帮助。中国科学院半导体研究所吴汲安同我们进行过有益的讨论, 也在此致谢。

参 考 文 献

- [1] F. Meyer, *Surf. Sci.*, **27**, 107 (1971).
- [2] K. Fujiwara, *Surf. Sci.*, **108**, 124 (1981).
- [3] H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **42**, 457 (1982).
- [4] D. Schmeisser, F. J. Himpsel and G. Hollinger, *Phys. Rev.*, **B27**, 7813 (1983).
- [5] E. M. Oellig, R. Butz, H. Wagner and H. Ibach, *Solid State Commun.*, **51**, 7(1984).
- [6] F. Stuck, J. Anderson, G. J. Lapeyre and H. H. Farrell, *Surf. Sci.*, **143**, 84 (1984).
- [7] Y. J. Chabal, *Phys. Rev.*, **B29**, 3677 (1984).
- [8] F. J. Himpsel, P. Heimann, T. C. Chiang and D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1112 (1980).
- [9] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 640 (1983).
- [10] T. H. Dunning Jr., R. M. Pitzer and S. Aung, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5044 (1972).

- [11] 吴汲安, 化学学报, 将发表.
[12] K. Siegbahn *et al.*, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1969).
[13] S. Ciraci and H. Wagner, *Phys. Rev.*, B27, 5180 (1983).
[14] 邢益荣, W. Ranke, 将发表.

H_2O Adsorption and Oxidation on the $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ Surface

Xing Yirong

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

W. Ranke

(*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, West Germany*)

Abstract

The room temperature adsorption of H_2O on the $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ surface and the annealing effects including the oxide formation of these H_2O -covered surfaces are investigated by AES, HeI(21.2 eV) and monochromatized synchrotron radiation (138.5 eV) photoemission spectroscopy. The AES measurement indicates a very high sticking coefficient of H_2O on the surface. At 350 K, saturation occurs at an exposure of $\sim 2\text{L}$ and a coverage $\theta=1/2$. Photoemission spectra of the valence band region reveal the three H_2O -induced features typically observed on $\text{Si}(100)$ surface at 6.2, 7.2 and 11.5 eV below the valence band maximum. At 350 K, the Si 2p core level chemical shift of 0.8 ± 0.1 eV shows that Si is bound to only one oxygen ligand. Complete dissociation occurs after annealing to 640 K, and a second chemically shifted contribution appears ~ 1.8 eV below the Si 2p peak indicating Si atoms with two oxygen ligands (possibly in bridging position). Annealing to 870 K yields a mixture of chemical shifts of the Si 2p peak corresponding to 1, 2, 3 and 4 oxygen ligands. This implies penetration of the oxygen into the substrate and the growth of SiO_x ($x=1, 2, 3$ and 4). After further annealing to $T \gtrsim 970$ K, the photoemission spectra show the recovery of the clean surface, indicating the desorption of oxygen.