

氢原子与 H-Si(100) 表面作用提取的 氢分子角分布研究^{*}

阳生红¹, CHATELET Marie

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室 / 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;

2. Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, CNRS, Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex, France)

摘 要: 利用可旋转四极质谱仪对氢原子束与氢化 Si(100) 表面作用中氢提取反应产生的氢分子角分布进行了系统的分析。发现氢原子束与氢化 Si(100) 表面作用中, 从氢化 Si(100) 表面脱附的氢分子具有较宽的角分布, 并且可以用函数 $\cos^p\theta_f$ (其中 $p < 1$) 拟合氢分子角分布。脱附的氢分子角分布与 Si(100) 表面温度和表面重构模型无关。根据硅表面重构机制, 用非活性脱氢模型对实验结果进行了合理的解释。

关键词: 四极质谱仪; 氢化 Si(100) 表面; 脱附; 氢分子角分布

中图分类号: O552.3+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 06-0030-04

随着半导体技术的不断发展, 对半导体器件的加工愈加精细。作为微电子行业的基础材料, 如何在硅表面上控制晶体生长, 得到理想的量子阱、超晶格等纳米级量子器件, 一直都是理论、实验和生产所关注的问题。由于在硅单晶的生长及提纯等工艺过程中, 经常使用硅氢化合物 (如硅烷等) 和氢气, 如在使用化学气相沉积或分子束外延生长薄膜时常使用氢气作为保护气使得基底表面氢化, 同时在空气和水蒸气中都有氢的存在, 所以实际操作过程中都不可避免地引入氢原子。而氢对硅表面形成及附着原子的生长速度、方向等均有较大影响, 因此研究氢原子束与氢化硅表面的相互作用有重要意义。Si(100) 表面因其应用广泛和结构相对简单, 而成为研究的基本模型和热点之一。

氢原子与金属表面作用已有大量的研究^[1-3]。根据已有的研究结果, 氢原子束通过四种模式与表面发生作用: 粘结、吸附、提取以及碰撞诱导解吸附。在氢原子与金属表面作用中, 碰撞诱导解吸附将从表面提取 H₂、D₂、或 HD 分子。HD 分子产生的动力学机制包括直接提取 (Eley-Rideal) 和半直接提取两种。在半直接提取机制中, 入射原子在表面经多次反射, 最后与表面吸附原子反应, 产生 H₂、D₂、或 HD 分子。

氢原子与 Si 表面作用的动力学研究也有不少报道^[4-9], 但报道结果和结果的解释常常是相互矛

盾的。如在氢化 Si(100)-2×1 表面上, Dinger 等^[5]发现碰撞诱导解吸附仅占 6% 的比例, 而 Shimokawa 等^[6]则发现其高达 30%。这种矛盾的结果分别由 Kammler^[10]和 Hayakawa^[11]用不同的模型进行了合理的解释。氢原子与氢化 Si 表面作用可以破坏氢硅键, 从而提取氢分子。对提取氢分子的角分布以及提取反应机制尚缺少必要的实验数据和合理的理论模型。本论文利用可旋转四极质谱仪 (QMS) 对氢原子束与氢化 Si(100)-2×1、Si(100)-3×1 和 Si(100)-1×1 表面作用中氢提取反应产生的氢分子角分布进行了系统的分析。发现氢原子束与氢化 Si(100) 表面作用中, 从氢化 Si(100) 表面脱附的氢分子具有较宽的角分布, 并且脱附的氢分子角分布与 Si(100) 表面温度和表面重构模型无关。论文对实验结果进行了合理的解释。

1 实验方法与样品

本实验是在高真空实验装置上完成的。该实验装置主要包括样品引入室、清洗与表征室、储藏室和样品准备与实验室。除样品引入室外, 其它真空室的本底压强为 10^{-8} Pa。样品准备与实验室中装有一个可调制的氢原子束源, 用于产生脉冲氢原子束, 且产生的氢原子束与样品表面法向共面。另有一台可旋转四极质谱仪 (QMS) 用于探测从表面

* 收稿日期: 2007-03-26

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 阳生红 (1966 年生) 男, 博士, 副教授, E-mail: shenghongyang@163.com

脱附的氢分子角分布。图 1 为与本实验相关的实验装置示意图。

样品 (30 mm×30 mm, 厚 0.5 mm) 为 n 型单晶硅 (100), 其电阻率大于 1 000 Ω·cm。样品在丙酮、酒精溶液中进行超声清洗 10 min, 再用高阻去离子水冲洗、烘干。样品加热到 1 420 K 以除去表面的氧化物薄层。用俄歇电子能谱分析发现, 经上述处理后可得到清洁表面。根据已有的研究结果, 清洁的 Si(100) 表面, 采用不同的退火温度和冷却速率, 可以呈现各种不同的表面再构, 如: (2×1)、(3×1)、(1×1)、(4×2)、(4×4) 等。经低能电子衍射 (LEED) 研究, 本实验再构的饱和吸附氢 Si(100) 表面有 Si(100)-2×1、Si(100)-3×1 和 Si(100)-1×1 三种。

氢原子束源产生的脉冲氢原子束与饱和吸附氢 Si(100) 表面作用, 使其表面脱氢, 形成氢分子。其中与 Si(100) 表面作用的氢原子平均动能为 0.3 eV, 与表面的碰撞频率为 $6\times10^{14}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于 Si(100) 表面的原子密度约为 $7\times10^{14}\text{ cm}^{-2}$, 因此 H 原子间的同位交换仅需几秒钟。

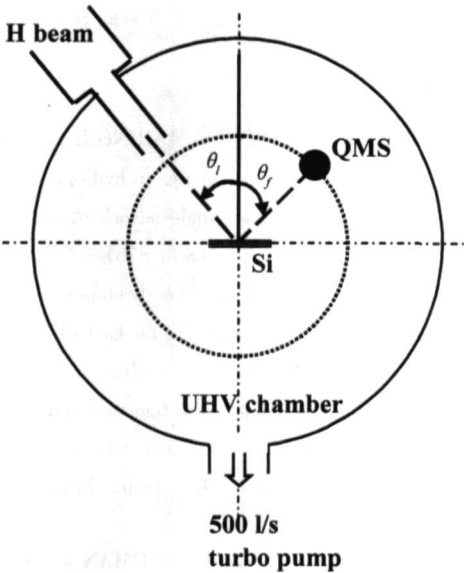


图 1 实验装置示意图
Fig 1 Diagram of experimental setup

2 实验结果与讨论

在研究氢原子与氢化硅表面作用产生的氢分子角分布之前, 我们首先研究了氢分子与氢化硅表面作用中的氢分子角分布。氢分子束入射角为 30°和 40°, 样品为 Si(100)-2×1, 实验温度为 650 °C。由于 H2 在 H-Si(100) 表面的粘附系数很小, 从表面散射的 H2 主要通过俘获-脱附或者弹性 (非

弹性) 碰撞产生。实验发现 H2 的角分布与氢分子束入射角无关。如图 2 所示, 可用函数 $\cos^n\theta_f$ 拟合实验点。这是典型的俘获-脱附过程产生的 H2 角分布特征。通过估算, H2 在 H-Si(100) 表面停留时间大约为 95 μs。

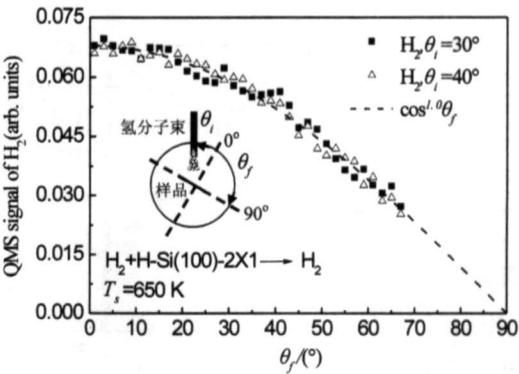


图 2 氢分子束与氢化 Si(100)-2×1 表面作用中的氢分子角分布
Fig 2 The angle distributions of H2 molecules produced by incident H2 molecules on hydrogenated Si(100)-2×1 at 650 K

图 3 是氢原子与 H-Si(100) 表面作用中产生的氢分子角分布实验结果。氢原子束入射角为 30°。图 3 (a) 是氢原子与 H-Si(100)-2×1 表面作用中产生的氢分子角分布情况, 样品实验温度为 700 K; 图 3 (b) 是氢原子与 H-Si(100)-3×1 表面作用中产生的氢分子角分布情况, 样品实验温度为 450 K; 图 3 (c) 是氢原子与 H-Si(100)-1×1 表面作用中产生的氢分子角分布情况, 样品实验温度为 300 K。三种表面均得到较宽的氢分子角分布 (0~50°), 并且脱附的氢分子角分布可用函数 $\cos^n\theta_f$ (其中 $n=0.2\pm0.1\sim0.6\pm0.1$) 拟合。氢原子与氢化硅表面作用中产生的氢分子角分布不同于氢分子与氢化硅表面作用中的氢分子角分布。这说明两种作用从氢化硅表面提取 H2 的机制是不一样的。在 H-Cu 相互作用中^[2], 氢分子角分布同样可用函数 $\cos^n\theta_f$ 进行拟合。对于提取反应 (对称部分), $n=4\sim8$, 而对于再结合-脱附过程提取的 H2, $n=10\sim14$ 。Park 等在研究 Si(100) 表面再结合-脱附 H2 过程中发现^[7], 对于 0.6 mJ 氢吸附的表面, $n=5.2$; 对于 1 mJ 氢吸附的表面, $n=3.9$ 。这些结果与 H-Cu 相互作用中得到的相一致。但与我们实验得到的 n 值 ($n=0.2\pm0.1\sim0.6\pm0.1$) 相差较大。

Brenner 等^[12] 为了解释 Park 等在研究 Si(100) 表面 H2 再结合-脱附过程中的实验结果, 他们采用

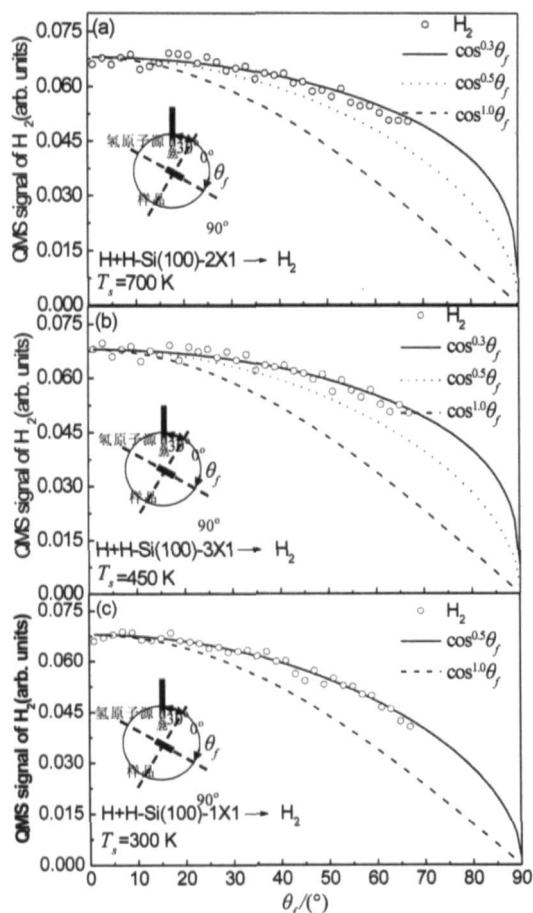


图 3 氢原子与 H-Si(100) 表面作用中产生的氢分子角分布

Fig. 3 The angle distributions of H_2 molecules produced by incident H atoms on hydrogenated Si(100)

(a) H-Si(100)-2 $\times$ 1 表面; (b) H-Si(100)-3 $\times$ 1 表面; (c) H-Si(100)-1 $\times$ 1 表面

程序控温脱附法 (TDP, 用四极质谱仪探测 H_2 产率随加热温度变化的情形。发现对于 1 mL 氢吸附的表面, 总的脱附氢分子角分布 (可用函数 $\cos^n \theta_f$ 拟合, 其中 $n=3.9$) 可分解为两部分的叠加。对于低氢吸附 (< 0.8 mL) 表面, 主要通过活性方式脱氢, 用函数 $\cos^3 \theta_f$ 拟合时, $n=5.2$ 。对于高氢吸附 (> 0.8 mL) 表面, 主要通过非活性方式脱氢, 用函数拟合时, $n \sim 1$ 。Brenig 等对这种非活性方式脱氢进行了研究, 并提出了内部二聚物 (interdimer) 4H 非活性吸附/脱附机制对实验结果进行了合理的解释。综上所述, Park 等的实验结果可用函数 $(0.8 \times \cos^2 \theta_f + 0.2 \times \cos^3 \theta_f)$ 进行拟合。因此, 根据 Brenig 等的研究结果, 对于高氢吸附表面, 再结合脱附 H_2 的角分布, 用函数 $\cos^n \theta_f$ 拟合时, $n \sim 1$ 。而内部二聚物 (interdimer) 4H 非活性吸附/脱附机制是目前唯一提出的非活性脱氢机制。

对氢化 Si(100) 表面再构模型 (2 $\times$ 1) - H (1 mL), (3 $\times$ 1) - H (1.3 mL) 和 (1 $\times$ 1) - H (1 mL) 可见其氢吸附量均稳定在 1 mL 左右。因此, 氢原子与这些表面作用提取 H_2 的反应机制主要是内部二聚物 (interdimer) 4H 非活性吸附/脱附机制。根据上述讨论, 氢原子与这些表面作用提取 H_2 的角分布用函数拟合 $\cos^n \theta_f$ 时, 可得到 $n \sim 1$ 或者 $n < 1$ 。这正是本实验得到的 n 值范围 ($n = 0.2 \pm 0.1 \sim 0.6 \pm 0.1$)。

3 结 论

本文研究了氢原子束与氢化 Si(100) - 2 $\times$ 1, Si(100) - 3 $\times$ 1 和 Si(100) - 1 $\times$ 1 表面作用中氢提取反应产生的氢分子角分布。发现从氢化 Si(100) 表面脱附的氢分子具有较宽的角分布, 并且可以用函数 $\cos^n \theta_f$ (其中 $n < 1$) 对氢分子角分布进行拟合。脱附的氢分子角分布与 Si(100) 表面温度和表面重构模型无关。根据硅表面重构机制, 用内部二聚物 (interdimer) 4H 非活性吸附/脱附机制对实验结果进行了合理的解释。

致谢: 本文工作在法国驻广州领事馆提供访问法国 Ecole Polytechnique 的经费资助下完成, 作者对此表示感谢。

参考文献:

- [1] MARTNAZZO R, ASSONIS MARCONIG et al. Hot atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single adsorbate case [J]. J Chem Phys, 2004, 120 (18): 8761-8771.
- [2] KRATZER P, BRENG W. The dynamics of desorption induced by atomic hydrogen H_2 on Cu(111) [J]. Z Phys, 1996, 99 (4): 571-576.
- [3] KM J-Y, LEE J K. Kinetics, mechanism and dynamics of the gas phase H(D) atom reaction with adsorbed D(H) atom on Pt(111) [J]. J Chem Phys, 113 (7) (2000) 2856-2865.
- [4] NANAGA S, KIMONAGA T, RAHMAN F et al. Angular distributions of H-induced HD and D-2 desorptions from the Si(100) surfaces [J]. J Chem Phys, 2006, 124 (5): 054715.
- [5] DINGER A, LUTTERLOH C, KUPPERS J. Kinetics of D abstraction with H atoms from the monodeuteride phase on Si(100) surfaces [J]. Chem Phys Lett, 1999, 311: 202-208.
- [6] SHIMOKAWA S, NAMIKIA, ANDO T et al. Kinetics study on the hydrogen atom-induced abstraction and associative desorption of deuterium adatoms from the Si(100) surface at 573 K [J]. J Chem Phys, 2000, 112 (1): 356-365.

[7] PARK Y S, BANG J S, LEE J. Angular distribution of D₂ desorbing from the monodeuteride phase on a Si(100) surface[J]. Surf. Sci., 1993, 283: 209—212.

[8] NANAGA S, KIMONAGA T, RAHMAN F, et al. Angular distributions of H-induced HD and D₂ desorptions from the Si(100) surfaces[J]. J. Chem. Phys., 2006, 124 (5): No. 054715.

[9] KHAN A R, TAKEO A, UENO S, et al. Transient desorption of HD and D₂ molecules from the D/Si(100) surfaces exposed to a modulated H-beam [J]. Surf. Sci., 2007, 601 (6): 1635—1641.

[10] KAMMLER T, KOLOVOS-VELLIANITIS D, KUPPERS J. A hot atom reaction kinetic model for H abstraction from solid surfaces[J]. Surf. Sci., 2000, 460: 91—100.

[11] HAYAKAWA E, KHANOM F, YOSHIFUKU T, et al. Hot complex-mediated abstraction and desorption of D adatoms by H on Si(100) [J]. Phys. Rev.: B, 2002, 65: 033405.

[12] BRENGW, KREUZER H J, PAYNE S H. Reactions of hydrogen on silicon: Kinetics and dynamics [J]. Phys. Rev.: B, 2003, 67: 205419.

Angle Distribution Study of H₂ Molecules Produced in The Abstraction
Reaction of Incident H Atoms on H-Si (100)

YANG Sheng-hong¹, CHATELET Marc²

- (1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies// School of Physics and Engineering
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, CNRS, Ecole Polytechnique,
91128 Palaiseau Cedex, France)

Abstract: With a rotatable quadrupole mass spectrometer (QMS), angle distributions of H₂ molecules produced in the abstraction reaction of incident H atoms on hydrogenated Si(100) have been investigated. An exceptionally wide angular distribution, which can be fitted by $\cos^3\theta_i$ with $n < 1$, was observed. The angular distributions of desorbing H₂ molecules are independent of the surface temperature and the surface reconstruction. According to the mechanisms of Si surface reconstructions, these results are interpreted by non-activated pathways.

Key words: quadrupole mass spectrometer; hydrogenated Si(100) surface; desorbing; angle distributions of H₂ molecules