

饱和吸附 H 原子的 Si(100) 表面的 光学二次谐波研究

蒋红兵 刘杨华 陆兴泽 王文澄 郑家骝

(三束材料改性国家重点实验室复旦大学分部, 复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 测量了 Si(100) (2×1)-H 表面和 Si(100) (3×1)-H 表面的反射二次谐波强度随温度的变化关系, 并与清洁的 Si(100) (2×1) 表面进行了比较。Si(100) (2×1) 表面和 Si(100) (3×2)-H 表面的二次谐波强度随温度的上升而单调地减小, Si(100) (2×1)-H 表面二次谐波强度随温度的变化不是单调的, 约在 470 K 时信号最大。可以根据二次谐波信号的强度及其随温度的变化关系来确定样品温度和表面结构。

关键词 光学二次谐波, Si(100) (2×1)-H 表面。

1 引 言

在 600 K 时, 饱和吸附 H 原子的 Si(100) 表面是 (2×1) 再构的单 H 硅表面^[3~9], 即每一个 Si-Si 双体的 Si-Si 键不打开, 每个 Si 原子的悬挂键被一个 H 原子饱和, 如图 1 中的 (a) 所示。在常温下饱和吸附 H 的 Si(100) 表面是 (1×1) 再构的双 H 硅表面^[1~7], Si-Si 双体键打开每个 Si 原子带有两个 H 原子, 如图 1 中的 (b) 所示。在 400 K 时饱和吸附 H 的 Si(100) 表面是 (3×1) 再构表面^[1,5~7], 它由双 H 硅、单 H 硅交替而成, 如图 1 中 (c) 所示。本文用光学二次谐波方法来研究这些表面。

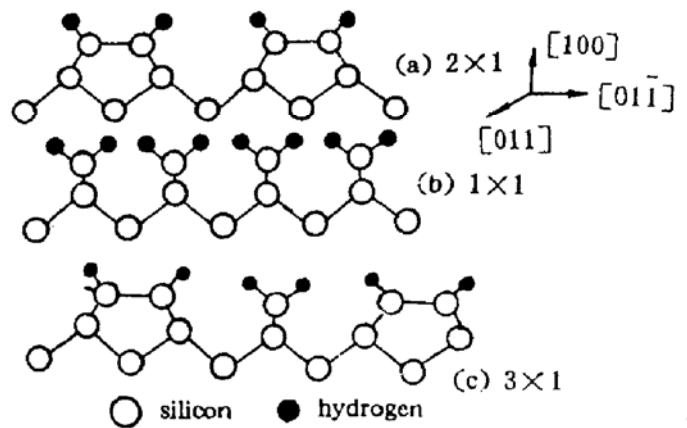


Fig. 1 Schematic of the various hydrogenated structures present on the Si(100) surface (side view)

2 实 验

实验在一超高真空系统中完成, 其真空度为 5.33×10^{-8} Pa。样品加热由给样品通电实

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 3 月 6 日

现, 样品温度由钨-铼热电偶测量。由 1800 K 的钨丝热解 H_2 气产生, 钨丝距样品 3~4 cm, 进气时 H_2 气压为 1.33×10^{-4} Pa。实验所用样品为 P 型单面抛光硅片, 电阻率 $5 \Omega \text{ cm}$, 大小为 $25 \times 5 \times 0.38 \text{ mm}^3$, 样品面法向角度偏离(100)方向小于 0.5° 。样品进入真空前, 先用 Shiraki 方法清洗。样品在真空中清洁过程如下: 先在 970 K 除气约 12 小时, 直至真空中气压低于 5.6×10^{-8} Pa, 然后逐步加热到 1130 K。每次加热之后, 样品降温速度不大于 2 K/s 。在高温处理过程中, 真空中气压不高于 2.67×10^{-7} Pa。在 1130 K 退火 5 分钟后, 将样品温度缓缓降至室温, 这样, 得到很好的 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 再构表面^[8,9]。

二次谐波的测量, 用锁模 YAG 激光器输出的 $1.064 \mu\text{m}$ 的激光作为基频光, 激光脉宽 60 ps, 重复率 10 Hz, 打在样品上时入射激光单脉冲能量为 0.2 mJ, 光斑直径约为 1 mm。能量密度足够低, 不会损坏表面^[10], 也不会引起 H 原子的脱附^[11]。入射角约为 50° , 入射光为 p 偏振。出射 p 偏振二次谐波信号经滤波片、干涉滤波片后由光电倍增管接收, 经 Boxcar 平均后由 X-Y 记录仪记录。

3 实验结果和讨论

在吸附 H 之前, 先测量清洁的 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 表面的二次谐波信号, 信号强度随温度的变化如图 2 中三角形点所示。温度升高和降低的过程中, 在同一温度下, 信号强度是一样的, 也就是说, 信号强度随温度的变化是可逆的。在 350 K 到 700 K 范围内信号强度随温度的升高而单调地减小。

保持 $\text{Si}(100)$ 样品温度在 600 K, 暴露于 H 原子, 饱和吸附后, 得到 (2×1) 的单 H 硅表面。测量二次谐波信号随温度的变化, 得到的结果如图 2 中的方形点所示。实验发现, 信号随温度的变化是可逆的。从图中可看出, 二次谐波强度随温度的变化不是单调的, 在 350 K 到约为 470 K 的温度范围内, 二次谐波强度随温度的上升而增大, 在约从 470 K 到 500 K 的温度范围内, 二次谐波信号强度随温度的上升而减小。

将单 H 硅样品在 750 K 退火几分钟, 发现二次谐波信号变为与清洁的 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 表面相同, 再次在 600 K 下饱和吸附 H 原子, 发现二次谐波信号与第一次在 600 K 下饱和吸附时相同。这说明 750 K 下几分钟的退火使表面吸附的 H

原子脱附了, 再次在 600 K 下饱和吸附 H 又得到了 (2×1) 单 H 硅表面。在 750 K 退火时, 用四极质谱监测, 测到质荷比为 2 的脱附产物, 这说明了此温度脱附时吸附在表面的 H 原子以氢分子形式脱附了。从二次谐波强度的变化得到的结果与由四极质谱得到的结果相吻合。

将清洁的 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 表面在 400 K 下暴露于 H 原子, 饱和吸附后得到 (3×1) 再构的 H 吸附的表面。测量二次谐波强度随温度的变化, 得到的结果如图 2 中的圆点所示, 发现二

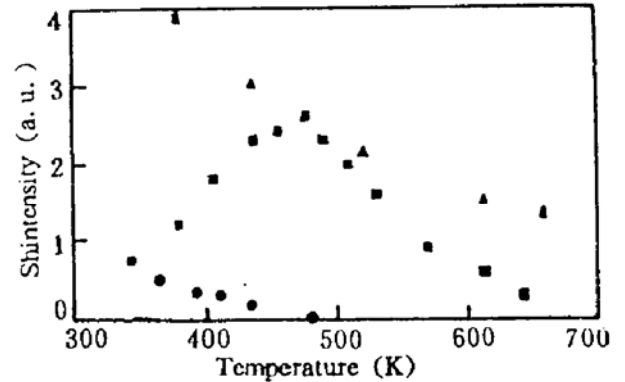


Fig. 2 Variation of SH intensity at 532 nm with the same temperature. Triangle dots are from the clean $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ surface, square dots are from the (3×1) H-terminated surface, filled circles are from the (2×1) monohydride $\text{Si}(100)$ surface

次谐波强度随温度的变化是可逆的。从图可看出, 在 350 K~500 K 范围内, 信号强度随温度的上升单调地减小。

将(3×1)再构的 H 吸附的 Si(100)表面在 600 K 下退火几分钟, 然后测其反射二次谐波信号, 发现二次谐波信号强度与清洁表面在 600K 下饱和吸附 H 后得到的结果相同。用四极质谱监测, 发现在 600K 下退火时有质荷比为 2 的脱附产物。所以说, Si(100)(3×1)-H 表面在 600K 下退火几分钟后, 得到的是 Si(100)(2×1)-H 表面。

(2×1)再构的单 H 硅表面在 400 K 下暴露于 H 原子, 饱和吸附后, 测量二次谐波信号, 发现信号强度与清洁 Si(100)(2×1)表面在 400 K 学饱和吸附 H 的表面的信号相同, 也就是说, (2×1)单 H 硅表面在 400 K 下饱和吸附 H 得到的是(3×1)再构的 H 吸附的表面。

将(3×1)再构的 H 吸附的表面在 750 K 下退火几分钟, 测其二次谐波信号, 得到的结果与清洁的 Si(100)(2×1)表面的信号相同。用四极质谱监测, 发现在 750 K 下退火时有质量数为 2 的脱附产物。可以得到结论: Si(100)(3×1)-H 表面在 750 K 退火后, 表面吸附的 H 原子以 H 分子的形式脱附了, 得到的是清洁的 Si(100)(2×1)表面。

由此可见, 清洁的 Si(100)(2×1)表面、(2×1)单氢 Si(100)表面、(3×1)单 H 双 H 混合 Si(100)表面之间是可以相互转换的, 且转换是可逆的。清洁的 Si(100)(2×1)表面二次谐波强度反比于温度的平方^[12], (3×1)单 H 双 H 混合 Si(100)表面二次谐波信号随温度的变化也是单调的, 但不遵循信号强度反比于温度平方的关系; (2×1)单氢 Si(100)表面二次谐波随温度的变化不是单调的。这三种表面反射二次谐波强度与温度的变化关系各不相同, 因而测量二次谐波随温度的变化关系, 可以知道表面结构。对清洁的 Si(100)(2×1)表面和(3×1)H 吸附的 Si(100)表面, 由于二次谐波强度与温度的变化关系是单调的, 测其二次谐波强度, 可推算出样品表面温度。

没有测量(1×1)双氢 Si(100)表面信号, 因为热解 H 气时钨丝的热辐射使样品的温度上升, 无法维持在 300 K 上吸附 H 原子。

对清洁的 Si(100)(2×1)表面, 二次谐波随温度的上升而减小, Hofer 等人认为^[13], 这是由于电子、声子相互作用以及随着温度的上升表面的无序化所造成的。如果确是这一原因, 它同样可以解释(3×1)混合氢 Si(100)表面二次谐波强度的温度变化关系, 但解释不了(2×1)单氢 Si(100)表面二次谐波强度的温度变化关系。对 Si(100)(2×1)-H 表面, 一定有其他的原因导致它的二次谐波强度的温度变化关系。它可能与邻近的 H-Si-Si-H 双体之间的相互作用随温度的变化有关。确切了解这一温度变化关系的原因需要作进一步的工作。

结 论 实验发现, 清洁的 Si(100)(2×1)表面和(3×1)单 H 上 H 混合 Si(100)表面二次谐波强度随温度的上升而单调减小, (2×1)单氢 Si(100)表面二次谐波强度, 在 350 K 到约 470 K 的范围内随温度的上升而增大, 温度再增加时随温度的上升而减小。样品的温度和表面结构可以由表面反射二次谐波强度及其温度变化关系来模拟。

参 考 文 献

- [1] Y. J. Chabal, Krishnan Raghachari, New ordered structure for the H-saturated Si(100) surface; The (3×1) phase. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 54(10): 1055~1058
- [2] F. Stucki, J. A. Schaefer, J. R. Anderson *et al.*, Monohydride and dihydride formation at Si(100) 2×1; A high resolution electron energy loss spectroscopy study. *Solid State Commun.*, 1983, 47(10): 795~801

- [3] S. Ciraci, R. Butz, E. M. Oelling *et al.*, Chemisorption of hydrogen on the Si(100) surface; Monohydride and dihydride phase. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(2): 711~720
- [4] John J. Boland, STM study of the adsorption and recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)- 2×1 surface. *J. Vacuum. Sci. & Technol. (A)*, 1992, **10**(4): 2458~2464
- [5] John J. Boland, Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface. *Surface Sci.*, 1992, **261**(1~3): 17~28
- [6] C. C. Cheng, J. T. Yates, Jr., H-induced surface restructuring on Si(100); Formation of higher hydrides. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **43**(5): 4041~4045
- [7] X. M. Zheng, P. V. Smith, Hydrogen chemisorption on the Si(100) surface. *Surface Sci.*, 1992, **279**(1): 127~136
- [8] B. S. Swartzentruber, Y. -W. Mo, M. B. Webb *et al.*, STM studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *J. Vacuum Sci. & Technol. (A)*, 1989, **7**(4): 2901~2905
- [9] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson *et al.*, Surface state band structure of the Si(100)- 2×1 surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **42**(2): 1305~1315
- [10] H. H. Farrel, F. Stucki, J. Anderson *et al.*, Eelectronic excitations on Si(100) (2×1) surfaces. *Phys. Rev. (B)*, 1984, **30**(2): 721~725
- [11] U. Hofer, Leping Li, T. F. Heinz, Desorption of hydrogen from Si(100) 2×1 at low coverage; The influence of π -bonded dimers on the kinetics. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **45**(16): 9485~9488
- [12] H. B. Jinag, Y. H. Liu, X. Z. Lu *et al.*, Temperature dependence of second harmonic generation from Si(100) (2×1) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(12): 1558~1559
- [13] U. Hofer, Leping Li, E. H. Ratzlaff *et al.*, Temperature dependence of second harmonic generation from Si(111) 7×7 and Si(100) 2×1 surfaces. *Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 1993, 141~142

Studies on H-Terminated Si(100) Surfaces by Second Harmonic Generation

Jiang Hongbing Liu Yanghua Lu Xingze
Wang Wengcheng Zheng Jiabiao

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 6 March 1994)

Abstract In this paper, we report out experimental results of optical second harmonic generation from clean Si(100) (2×1), Si(100) (2×1)-H and Si(100) (3×1)-H surfaces. For the clean Si(100)-(2×1) surface and the Si(100) (3×1)-H surface, the second harmonic intensity decreased monotonically with increasing temperature. For the (2×1) monohydride Si(100) surface, the second harmonic intensity varied on the temperature not monotonically, but has the maximum at about 470 K. Structure and sample temperature could be monitored by the second harmonic intensity and the temperature dependence of second harmonic intensity.

Key words optical second harmonic generation, Si(100) (2×1)-H surface.