

Si(100)(2×1)表面光学二次谐波强度随温度的变化关系*

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 通过测量基频光波长为 $1.064 \mu\text{m}$ 时几个不同掺杂类型和掺杂浓度的 Si(100)(2×1)样品表面反射二次谐波强度随温度的变化关系, 说明在此波长上二次谐波不是来源于表面耗尽场的影响, 而是来源于表面态电子。Si(100)(2×1)表面反射二次谐波强度反比于温度的平方。本文提出了一个简单模型, 给出了初步解释。

关键词 光学二次谐波产生, Si(100)(2×1)表面, 表面态。

1 引 言

光学二次谐波产生用于研究单晶硅表面始于 1983 年^[1], Tom 等人用光学二次谐波方法研究了带有自然氧化层的 Si(100)和 Si(111)表面, 并解释了二次谐波随晶体方位角的变化关系。从那时起, 光学二次谐波产生被广泛地用于研究单晶硅表面结构、结构相变、气体吸附^[2~4]等。基频光波长为 $1.064 \mu\text{m}$ 时, 对带有自然氧化层的 Si(100)表面, 体对反射二次谐波的贡献与表面的贡献相当^[5, 6]; 在清洁的 Si(100)(2×1)表面, 表面对反射二次谐波的贡献远远大于体的贡献^[7]。在清洁的再构表面, 由于表面几层原子的弛豫, 表面存在应力, 表面应力的影响可能导致二次谐波的产生^[8]; 由于表面态的存在, 表面费米能级被钉扎(pin), 表面存在耗尽电场, 耗尽电场的影响也可能导致二次谐波的产生^[9]。在基频光波长为 $1.064 \mu\text{m}$ 时, 表面对二次谐波的贡献是来源于表面应力的影响, 还是来源于表面耗尽电场的影响, 或者是来源于表面态的电子, 这还是一个疑问。Daum^[8] 等人认为不是来源于表面应力, 但是否来源于表面耗尽电场呢? 到目前为止, 相关的实验结果只有: 当表面的自然氧化层被蒸发掉之后, 二次谐波信号大大增强^[7]。仅仅有这一实验结果很难下结论, 因为去掉氧化层, 不仅改变了表面电子态, 也改变了表面电场。本文通过研究不同样品的二次谐波强度的温度变化关系, 可以得出结论: 在基频光波长为 $1.064 \mu\text{m}$ 时, 二次谐波不是由于表面电场引起的, 而是来源于表面态电子。

2 实 验

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994年3月6日; 收到修改稿日期: 1994年5月2日

实验所用样品皆为单面抛光单晶硅片, 大小为 $25 \times 5 \times 0.38 \text{ mm}^3$ 。样品 A: N 型 Si(100) 片, 电阻率为 $5 \text{ } \Omega \text{ cm}$ (掺杂浓度为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$); 样品 B: P 型 Si(100) 片, 电阻率为 $5 \text{ } \Omega \text{ cm}$ (掺杂浓度为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$); 样品 C: P 型 Si(100) 片, 电阻率 $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ (掺杂浓度为 10^{19} cm^{-3}); 样品 D: P 型 Si(111) 片, 电阻率 $5 \text{ } \Omega \text{ cm}$ (掺杂浓度为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)。所有的 Si(100) 样品面法向角度偏差小于 0.5° , Si(111) 样品面法向角度偏差在 $3^\circ \sim 4^\circ$ 之间。样品进入真空前, 先用 Shiraki 方法清洗, 真空中样品架的设计使样品可绕其法向旋转 90° 。样品加热是通过给样品通电实现的, 样品温度由钨-铼热电偶测量。样品在真空中清洁过程如下: 先在 970 K 除气约 12 h , 直至真空中气压低于 $5.6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。对 Si(100) 样品, 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 $2.67 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。在 1130 K 退火 5 min 后, 将样品温度缓缓降至室温, 这样, 得到很好的 2×1 再构表面^[10,11]。对 Si(111) 样品, 在 930 K 完全除气后, 将样品温度很快升高到 1300 K 退火几分钟, 再将温度缓缓下降, 这样得到 7×7 再构表面^[4]。

二次谐波的测量, 用锁模 YAG 激光器输出的 $1.064 \text{ } \mu\text{m}$ 的激光作为基频光, 激光脉宽为 60 ps , 频率 10 Hz , 入射和出射光的偏振方向各由一格兰棱镜调节, 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 , 入射角约为 50° 。出射信号经滤波片、干涉滤波片后由光电倍增管接收, 经 Boxcar 积分平均后由 X-Y 记录仪记录。

3 实验结果和讨论

测量 Si(100)(2×1) 样品, p 偏振光入射, 检测 s 偏振倍频信号, 绕样品法线方向转动样品, 始终测不到二次谐波信号; p 偏振光入射, 检测 p 偏振倍频信号, 测到了二次谐波信号, 且信号强度不随样品方位角的变化而变化, 是各向同性的。这说明实验测到的二次谐波信号来源于表面, 因为表面的贡献是各向同性的, 而体有各向异性的贡献^[1]。在 p 偏振入射, p 偏振出射这样的设置下, 实验还观测到, 样品表面氧化层去掉之前, 测不到二次谐波信号, 在去掉氧化层, 形成 (2×1) 再构表面之后, 才能测到二次谐波信号。当氧气被放进真空腔后, 二次谐波信号下降为零。这也说明测到的二次谐波信号来源于样品表面。

p 偏振入射, 检测 p 偏振出射光, 改变样品温度, 测量二次谐波信号强度随温度的变化关系, 样品 A 的实验结果如图 1 所示。图中圆点为实验数据, 曲线为 $1/T^2$ 拟合曲线, 可见, 实验数据基本符合二次谐波强度反比于温度平方 ($I(2\omega) \propto 1/T^2$) 的关系。

为找到二次谐波强度反比于温度平方的关系的原因, 测量了不同的样品。样品 B、C 的结果与样品 A 一样, 都基本满足 $I(2\omega) \propto 1/T^2$ 的关系。样品 A、B、C 皆为 Si(100) 样品, 但它们的掺杂类型和掺杂浓度不同, 可见 $I(2\omega) \propto 1/T^2$ 的关系与掺杂无关。作为比较, 实验测量了样品 D [Si(111) 样品], 其结果如图 2 所示, 其二次谐波强度随温度的变化关系与 Si(100) 的显然不同。所以, 在基频光波长为 $1.064 \text{ } \mu\text{m}$ 时, $I(2\omega) \propto 1/T^2$ 的关系是 Si(100)(2×1) 表面的本征特性。

实验所测得 Si(111)(7×7) 表面的反射二次谐波强度温度的变化趋势, 与 Tom 所得到的^[4] 相同。Si(111)(7×7) 表面反射二次谐波强度随温度的上升而下降, 这是由于随着温度上升, 跃迁末态电子占据率增大, 导致二阶极化率下降。但对于 Si(100)(2×1) 表面, 二次谐波强度随温度的下降不是由于这个原因。下面对此进行讨论, 并说明表面极化场也不是导致二次谐波产生的原因。

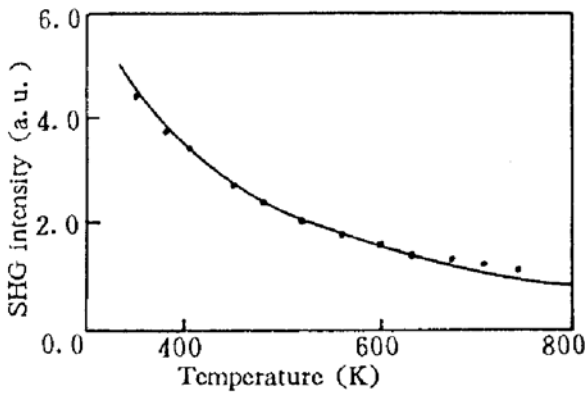


Fig. 1 Variation of SH intensity from Si(100)(2×1) surfaces at 532 nm with the sample temperature. The results are the same for n- and p-type, low and high-doped samples

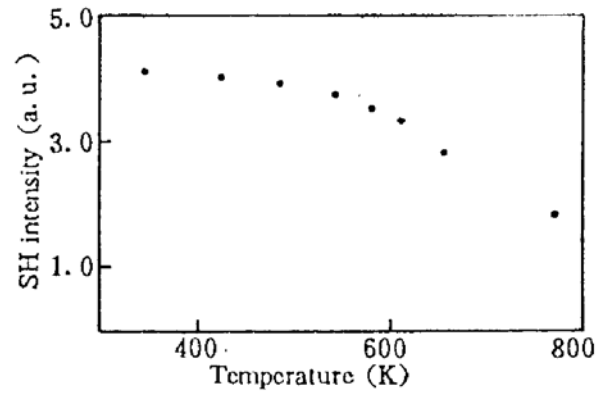


Fig. 2 Variation of SH intensity from a Si(111)(7×7) surface at 532 nm with the sample temperature

已经知道，Si(100)(2×1)表面，由于很高的空的电子态密度，表面费米能级是钉扎的^[12,13]。图 3 显示的是 N 型样品表面能带情况。VBM、CBM 分别是价带最高点和导带最低点，VS 为能带弯曲。在 N 型 Si(100)(2×1)表面，费米能级被非占有悬挂键表面态能带能量最低点钉扎^[12]，图中以 U_s (unoccupied surface state) 表示。在表面， $E_{US}-E_{VBM}$ 是一与体费米能级无关的量。表面能带弯曲为：

$$V_s = (E_F - E_{VBM})_B - (E_{US} - E_{VBM})_S \tag{1}$$

式中下标 B 和 S 分别代表体和表面。由此可见，表面能带弯曲 V_s 与体内费米能级位置密切相关。

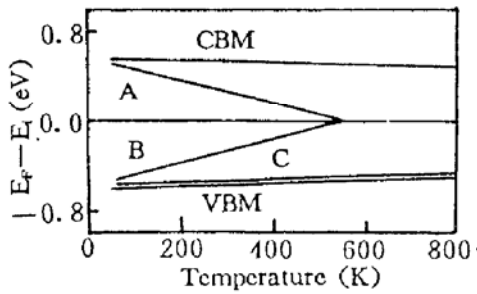


Fig. 3 Schematic band diagram for n-type Si(100). The surface is (2×1) reconstructed. The minimum of unoccupied dangling bond states π^* is shown as U_s , other surface states are ignored in the Figure

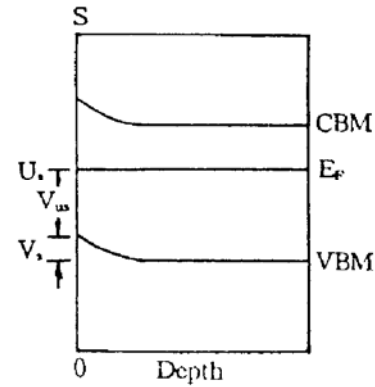


Fig. 4 Variation of Fermi level of bulk of sample A, B, and C with temperature (from reference 13). E_i is the energy in the middle of the energy gap

现在来看体内费米能级随温度的变化关系。图 4 是样品 A、B、C 的体费米能级的温度变化示意图^[14]。对样品 A (N 型，掺杂浓度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)，在温度低于约 550 K 时， E_F 随温度上升而下降；至温度约为 550 K 时， E_F 基本处于禁带中央；温度再增加， E_F 不随温度变化，一直处于禁带中央。对样品 B (P 型，掺杂浓度 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)，在温度低于约 570 K 时，体费米能级随温度上升而增加；至温度约为 570 K 时， E_F 处于禁带中央；温度大于约 570 K 时， E_F 一直处于禁带中央，不随温度变化而变化。对样品 C (P 型，高掺，掺杂浓度 10^{19} cm^{-3})， E_F 一直接近于价带顶，随温度变化不大。显然，样品 A、B、C 的体费米能级随温度的变化关系各不相

同,因而它们的表面能带弯曲随温度的变化关系也各不相同。众所周知,表面能带弯曲 V_s 的大小与钉扎 E_F 的能带上(也就是表面费米能级处的能带)的电子占据数密切相关,因而也与表面耗尽电场的强度密切相关。样品A、B、C的表面能带弯曲与温度的关系各不相同,因而它们的钉扎表面费米能级的能带上的电子占据数和表面耗尽电场强度随温度的变化关系也各不相同,所以,表面费米能级处的能带上电子占据数随温度的变化不是导致二次谐波强度反比于温度平方的关系的原因,表面耗尽电场不是导致二次谐波的原因。

如果牵涉到的激光能量1.17 eV或2.34 eV是共振或近共振的,那么二次谐波强度随温度的变化,可能是由于产生共振或近共振的两个能带之间的能量差随温度变化而变化所导致。但从电子能量损失谱^[15]和反射谱^[16]上看,在这两个能量上没有共振或近共振跃迁。

排除了表面应力、表面费米能级处能带电子占据、表面耗尽电场的影响,排除了共振的可能性,只能是表面态的电子导致了表面二次谐波的产生。

二次谐波强度为什么会反比于温度的平方?本文提出一个简单的模型给出一个可能的解释:Si(100)(2×1)表面的Si原子以Si-Si双体(dimer)形式存在, Si-Si双体可能是对称的,也可能非对称的。理论上对称双体与非对称双体的能量差很小,接近目前的计算精度极限。假设对称双体与非对称双体同时存在于表面,并且它们的分布是热平衡的。用 N 表示表面总的Si-Si双体数, N_1 、 N_2 分别表示对称和非对称双体数,则 $N_1 + N_2 = N$ 。用 ε 表示一个对称双体与一个非对称双体之间的能量差,假设 $\varepsilon \leq kT$ 。其中 k 为玻耳兹曼常数, T 为样品温度(以K为单位),忽略双体与双体之间的相互作用,则配分函数 Z 可表示为:

$$Z = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! \times N_2!} \exp(-\beta N_1) \quad (2)$$

式中 $\beta = 1/kT$ 。当 N 很大时, N_1 、 N_2 可以由求和项中的最大项来定。这样得到

$$N_1/N = 1/[1 + \exp(-\varepsilon\beta)], \quad N_2/N = 1/[1 + \exp(\varepsilon\beta)] \quad (3)$$

当 $\beta\varepsilon \leq 1$ 时,有

$$N_1/N = (1 + \beta\varepsilon/2)/2, \quad N_2/N = (1 - \beta\varepsilon/2)/2. \quad (4)$$

二阶非线性极化可表示为

$$P(2\omega) \propto N_1 C_1 + N_2 C_2 \propto 2(C_1 + C_2) + (C_1 - C_2)\varepsilon/kT \quad (5)$$

式中 C_1 、 C_2 分别为对称双体和非对称双体的二阶非线性极化。于是有:

$$I(2\omega) \propto |2(C_1 + C_2) + (C_1 - C_2)\varepsilon/kT|^2 \quad (6)$$

如果 $|2(C_1 + C_2)| \leq |(C_1 - C_2)\varepsilon/kT|$,即 $C_1 \approx -C_2$,也就是说每个对称双体与非对称双体对二次谐波的贡献大小相同而位相相反,有

$$I(2\omega) \propto 1/T^2. \quad (7)$$

参 考 文 献

- [1] H. W. K. Tom, T. F. Heinz, Y. R. Shen, Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(21): 1983~1986
- [2] T. F. Heinz, M. M. T. Loy, W. A. Thompson, Study of Si(111) surfaces by optical second-harmonic generation: Reflection and surface phase transformation. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**(1): 63~66
- [3] T. F. Heinz, M. M. T. Loy, W. A. Thompson, Study of symmetry and disordering of Si(111)-(7×7) surfaces by optical second harmonic generation. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1985, **B3**(5): 1467~1470
- [4] H. W. K. Tom, X. D. Zhu, Y. R. Shen et al., Investigation of the Si(111)-(7×7) surface by second-harmonic

- generation: Oxidation and the effects of surface phosphorus. *Surf. Sci.*, 1986, **167**(1): 167~176
- [5] J. A. Litwin, J. E. Sipe, H. M. van Driel, Picosecond and nanosecond laser-induced second harmonic generation from centrosymmetric semiconductors. *Phys. Rev.*, 1985, **B31**(8): 5543~5546
- [6] S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, N. I. Koroteev *et al.*, Inhomogeneous deformation of silicon surface layers probed by second harmonic generation in reflection. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **B6**(6): 1117~1124
- [7] R. W. J. Hollering, D. Dijkkamp, H. W. L. Lindelauf *et al.*, Cleaning of Si(100) surfaces studies by optical second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1991, **B9**(4): 1967~969
- [8] W. Daum, H. —J. Krause, U. Reichel *et al.*, Identification of strained silicon layers at Si-SiO₂ interfaces and clean Si surfaces by nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(8): 1234~1237
- [9] J. Qi, M. S. Yeganeh, I. Koltover *et al.*, Depletion-electric-field-induced changes in second-harmonic generation from GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(4): 633~636
- [10] B. S. Swartzentruber, Y. —W. Mo, M. B. Webb *et al.*, Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1989, **A7**(4): 2901~2905
- [11] 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
- [12] Per Mårtensson, Antonio Criscanti, Göran V. Hansson, Photoemission study of the surface states that pin the Fermi level at Si(100)2×1 surfaces. *Phys. Rev. (B)*, 1986, **33**(12): 8855~8858
- [13] Mark W. Rowe, Hanli Liu, G. P. Williams, Jr., *et al.*, Picosecond photoelectron spectroscopy of excited states at Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 30°-B, Si(111)7×7, Si(100)2×1, and laser-annealed Si(111)1×1 surfaces. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(4): 2048~2064
- [14] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1981
- [15] H. H. Farrell, F. Stucki, J. Anderson *et al.*, Electronic excitations on Si(100)(2×1). *Phys. Rev. (B)*, 1984, **30**(2): 721~725
- [16] P. E. Wierenga, M. J. Sparnaay, A. Van Silfhout, Reflectometric study of surface states and oxygen adsorption on clean Si(100) and Si(11) surfaces. *Surf. Sci.*, 1980, **99**(1): 59~69

Temperature Dependence of Second Harmonic Generation from Si(100)(2×1) Surfaces

Jiang Hongbing Liu Yanghua Lu Xingze
Wang Wencheng 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; revised 2 May 1994)

Abstract By measuring the temperature dependences of second harmonic intensity from several (2×1) reconstructed Si(100) samples with different doping materials and doping concentrations at the fundamental wavelength of 1064 nm, we have revealed that the reflected second harmonic signals at this fundamental wavelength is induced by electrons in surface states, not by surface depletion electric field. The intensity of reflected SH signals was inversely proportional to the square of the sample temperature.

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