

# Si(5, 5, 12)——一个大元胞的稳定表面\*

邢益荣

(中国科学院半导体研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100083)

W. 朗克

(德国马普学会弗里茨——哈贝尔研究所 柏林 D-14195)

胡晓明

(中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

**摘要** 利用常规的LEED和高分辨率的SPA-LEED技术研究了标称(337)的Si表面原子结构。经过反复的离子轰击( $700\text{eV Ar}^+$ )和1300K退火之后的这种表面形成稳定的(5, 5, 12)晶面, 即结构周期为(337)+(225)+(337)的有序的原子排列。这一事实说明: Si(5, 5, 12)是比Si(337)更为稳定的晶面。LEED和SPA-LEED图像证实, 稳定的Si(5, 5, 12)表面为 $(2 \times 1)$ 原子再构, 即沿 $[\bar{1}10]$ 方向的周期是体内结构周期的两倍, 而沿 $[\bar{6}6\bar{5}]$ 方向的周期与体内结构周期相同。Si(5, 5, 12)- $2 \times 1$ 表面的元胞面积为 $0.768 \times 5.348\text{nm}^2$ , 这是至今所观察到的最大表面元胞之一。结合其它的实验结果, 提出了一个Si(5, 5, 12)- $2 \times 1$ 的表面原子再构模型。

PACC: 6820, 6114H

## 1 引言

近年来, 半导体的高指数晶面引起人们的兴趣。对于Si, (113)是最稳定的高指数面<sup>[1]</sup>。一般地说, 在半导体的高指数面上, 往往形成一些低指数晶向或其它晶向的小平面, 从而降低表面的总能量, 使原子结构趋于稳定。可是, 在Si(113)晶面上, 从未观察到任何小平面的。也就是说, 通过其自身表面原子的重构, Si(113)的表面能量可以降低得很低。实验表明, 清洁的Si(113)表面再构形式为 $(3 \times 2)$ <sup>[2-5]</sup>或 $(3 \times 1)$ <sup>[6]</sup>。理论上, 适当选择其再构模型, 计算得到的Si(113)表面能量很接近于Si(100)表面的值<sup>[7, 8]</sup>, 从而验证了Si(113)表面的稳定性。剩下的问题是, 关于正确的Si(113)表面原子的再构模型, 至今尚未定论。这也是当前Si表面研究的热点课题之一。另一个引人注目的晶面是Si(112), 其方位是从(113)向(111)倾斜 $10^\circ$ 左右。迄今, 关于这个表面的研究结果不甚一致。有人认为, 该晶面不稳定, 因而容易出现

\* 国家自然科学基金资助项目

邢益荣 男, 研究员, 现从事半导体表面与界面物理研究

胡晓明 男, 博士后, 从事表面与界面物理研究, 现在德国访问工作

1997-03-19 收到, 1997-07-14 定稿

小平面<sup>[9-11]</sup>; 也有人认为可以获得它自身的原子结构<sup>[3,12]</sup>. 看来, Si(112)的原子结构也许与其表面的制备方法以及表面的微量杂质(碳<sup>[13]</sup>或镍<sup>[6]</sup>)污染密切相关. 我们在 Si 圆柱状表面上的 LEED 研究结果也表明<sup>[14]</sup>, (112) 邻近区域的稳定晶面是(337), 而不是(112). (337) 晶面位于(113)与(112)之间, 与(112)的夹角约为 4°(见图 1). 后来, Gardeniers 等人<sup>[15,16]</sup>利用 Si 球面状衬底研究 CVD 外延生长的晶向关系时证实了 Si(337)的稳定性. 最近, Baski 等人<sup>[11]</sup>的 STM 实验也得出类似的结论, 他们发现在清洁的 Si(112)表面上形成一边为(337)和另一边为(111)的纳米量级小棱面.

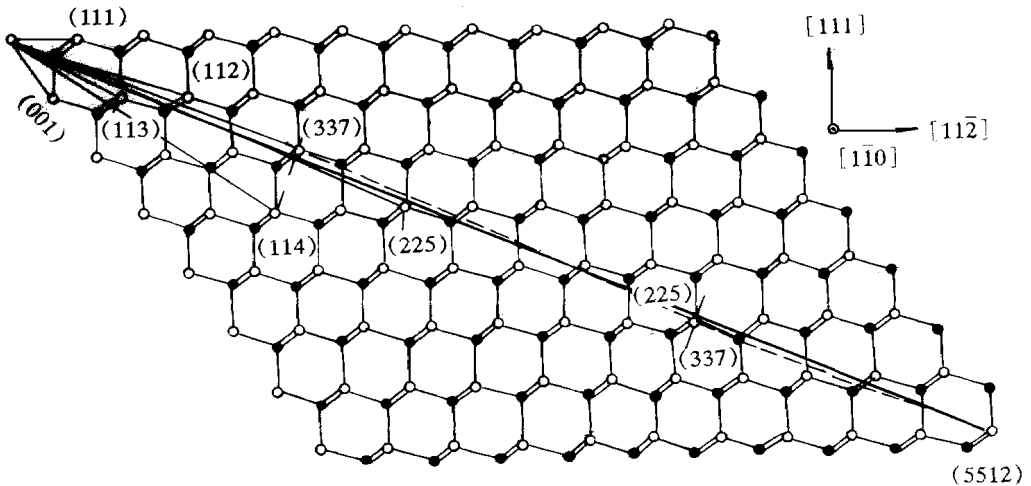


图 1 从 $[1\bar{1}0]$ 方向看到的 Si 晶体结构示意图

黑和白圆点分别代表金刚石结构的两个子晶格的原子. 在(001)与(111)之间的一系列 $\{h\bar{h}k\}_{h<k}$ 晶面垂直于纸面, 图中用线段给出 8 个不同晶面在晶格中的方位, 其线段长度等于体内剖面元胞的一边之长, 另一边在 $[1\bar{1}0]$ 方向(垂直于纸面), 长度均为 0.384nm. 图中还表示: 一个(5, 5, 12)体内剖面元胞等于两个(337)元胞加上一个(225)元胞.

表 1 列出这 8 个晶面与(111)的夹角以及它们的元胞边长

表 1 8 个晶面与(111)的夹角以及它们的元胞边长

晶 面	(111)	(112)	(337)	(5 5 12)	(225)	(113)	(114)	(001)
与(111)面夹角/ $^{\circ}$	0	19.47	23.52	24.23	25.24	29.50	35.26	54.74
元胞边长/nm	0.333	0.941	1.572	5.348	2.206	0.637	1.629	0.384

为了进一步了解 Si(337)的表面特性, 我们利用定向于(337)的平面状样品进行了包括表面原子结构的多项实验. 但其结果出乎意料, 根据 LEED 所测定的表面并非(337), 而是密勒指数更高和元胞更大的(5, 5, 12), 这说明 Si(5, 5, 12)比 Si(337)更稳定. 应当指出, Si(5, 5, 12)的稳定性并非本文最新发现, 当我们进行这项实验的时候, 已经看到有关利用 REM<sup>[17]</sup>和 STM<sup>[18,19]</sup>对 Si(5, 5, 12)进行研究的报道. 这些作者都一致认为 Si(5, 5, 12)表面是稳定的. 本文将从另一个角度, 即 LEED 分析, 研究 Si(5, 5, 12)表面的原子结构, 并结合 Si(337)进行比较讨论.

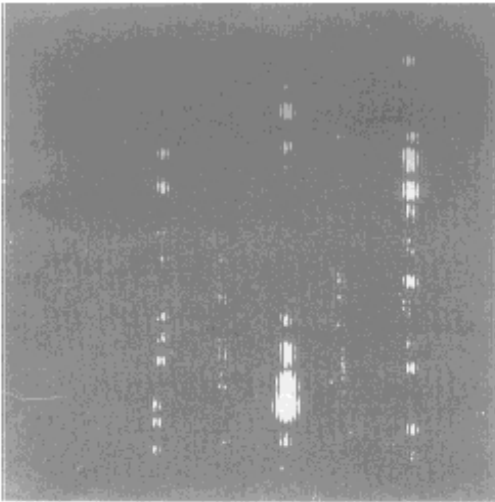
## 2 实验

实验是分别在一台常规的 4 栅 LEED 系统和一台 Henzler 型点分布分析 (Spot Profile Analysis) SPA-LEED 系统中进行的。后者是一种空间分辨率和探测灵敏度都更高的实验技术<sup>[20]</sup>。在这两个系统中都配备有 AES、离子溅射、温度高达 1550K 的样品热处理以及进行气体吸附实验的装置。真空室的本底真空度为  $1 \times 10^{-10}$  mbar。

样品是片状 n 型 Si 单晶, 电阻率为  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ , 切割前利用 X 光衍射技术把表面定为 [337] 晶向, 其精度  $< 20^\circ$ 。样品表面经过仔细的研磨和抛光, 在装进真空室之前进行常规的化学腐蚀和化学氧化处理。放入真空室之后, 先在大约 650K 下长时间除气, 再利用高温闪热去掉氧化层, 以获得清洁的表面。接着, 多次循环地进行离子轰击 ( $700\text{eV Ar}^+$ ) 加高温退火 (1300K), 直至观测到清晰的 LEED 图像。真正测量之前的最后一次退火的步骤如下: 将样品瞬间加热至 1330K, 保持 2 分钟后迅速下降到  $\sim 950\text{K}$ , 然后小心地以  $\sim 0.1\text{K/秒}$  的速度缓慢降至 670K 以下, 最后关闭加热电源, 当样品自然冷却至室温时, 立即开始进行测量。

## 3 实验结果与讨论

利用常规 LEED 观测到的结果如图 2 所示。可以看出, 电子衍射图像还是比较清楚的,



且隐约显示出  $(2 \times 1)$  的表面再构, 即沿  $[\bar{1}10]$  方向 (横向) 具有 2 倍于体内的周期性。仔细观察还发现, 在其垂直方向 (纵向) 上的斑点间距并非完全相等, 致使难以确定它的结构周期。因此, 我们再进行了 SPA-LEED 测量。

图 3 给出 (a) 清洁表面的和 (b)  $\text{H}_2\text{O}$  饱和吸附 ( $3.5\text{L}$ ) 表面的 SPA-LEED 测量结果。比较图 (a) 和 (b) 容易看出,  $\text{H}_2\text{O}$  吸附前后的表面结构未发生明显变化, 这一现象与  $\text{Si}(001)-2 \times 1$  表面的情况相似, 而与  $\text{Si}(113)-3 \times 2$  表面的情况不同。也就是说, 同  $\text{Si}(001)$  一样,  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附并未使该表面上的原子结合键发生断裂而导致原子再构的改变;  $\text{Si}(113)$  的情况则不同, 当

图 2 利用常规的 LEED 系统对 Si 的标称 (337)  $\text{H}_2\text{O}$  或 H 吸附后, 表面再构发生从  $(3 \times 2)$  至  $(3 \times 1)$  的变化<sup>[21]</sup>。与图 2 的常规 LEED 图像相似, 在 SPA-LEED 图像中, 垂直于  $[\bar{1}10]$  方向 (纵向) 上的衍射斑点很象一串串大小不等的珍珠, 且斑点间距不均的问题依然存在。此外, 还存在几个零星的强度较弱的衍射斑点, 不难判断, 它们是来自  $\text{Si}(113)$  小平面。

为了精确地测定衍射斑点沿垂直于  $[\bar{1}10]$  方向上的分布周期, 按图 3(a) 中箭头所示的路径, 对不同的入射电子能量  $E_p$  进行了衍射强度的线扫描测量。图 4 给出一组  $E_p$  在 70 到 102eV 之间和  $E_p$  为 4eV 的测量曲线。其结果很清楚地表明: 1. 衍射峰强度随  $E_p$  的不同而

发生明显变化,这是由于结构因子随着能量的改变所决定的; 2 对于同一能量  $E_p$ , 相邻衍射峰的间距总是相等的 必须注意,这里的峰距随着能量的提高而增加,这是 SPA-LEED 测量系统的特性 与此相反,对于常规的 LEED 系统,衍射峰之间的距离却是随着能量提高而减小 与图 3 所示的结果一致,线扫描曲线中也出现属于 (113) 小平面的微弱的衍射峰 除此之外,再也没有看到形成其它晶向小平面的迹象 因为如果有的话,它的衍射峰位置随  $E_p$  的变化应有不同的取向 这一结果说明,所测试的表面是相当稳定的

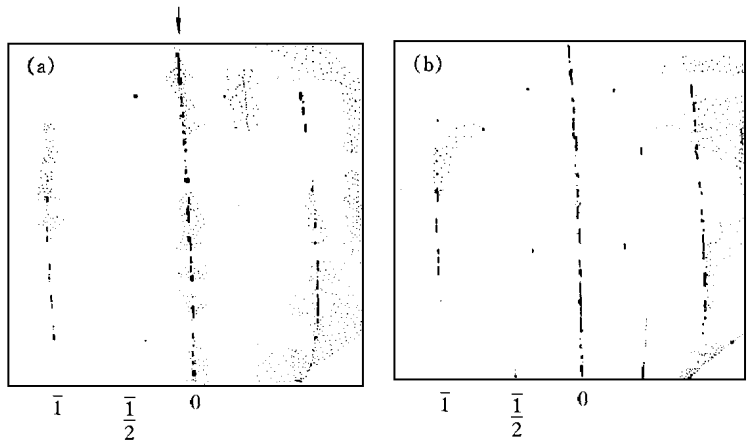


图 3 利用高分辨率的 SPA-LEED 系统对 Si 的标称(337)清洁表面(a)和 H<sub>2</sub>O 饱和和吸附表面(b)在  $E_p = 78\text{eV}$  时测得的衍射图像

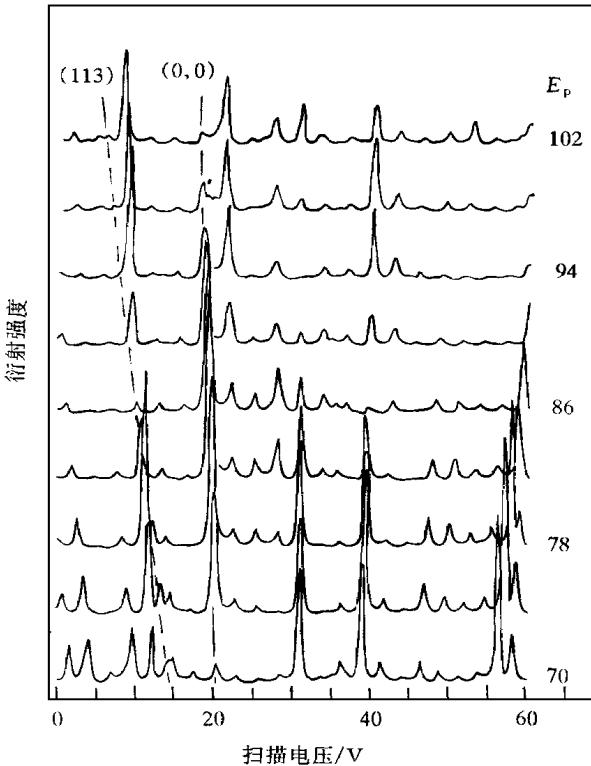


图 4 沿图 3(a)箭头所指方向,  $E_p$  在 70 至 102eV 之间改变,对 Si(5, 5, 12) 表面进行衍射强度线扫描的测量结果 图中用虚线标出(00)点和一个由(113)小面产生之斑点的位置

根据衍射强度线扫描曲线的峰距,计算得到相应的实空间结构周期为  $5.38 \pm 0.05\text{nm}$ . 符合这个数值的唯一元胞是 (5, 5, 12), 它的体剖面元胞面积为  $0.384\text{nm}$  (沿  $[\bar{1}10]$  方向)  $\times 5.348\text{nm}$  (沿  $[\bar{6}6\bar{5}]$  方向), 如图 5 所示, 这可能是迄今观察到的面元胞最大的稳定晶面 这样一来,上面所提到的标称(337)表面形成了 (5, 5, 12) 和 (113) 小平面,而主要是 (5, 5, 12). 也可以说, Si(337) 表面实际上是变成了 (5, 5, 12) 表面 图 2 和图 3 所给出的也就应该是 Si(5, 5, 12) 表面的 LEED 图像,它具有明显的  $(2 \times 1)$  再构,即沿  $[\bar{1}10]$  方向具有两倍于体内的周期性,而沿  $[\bar{6}6\bar{5}]$  方向的周期性与体内的相同 这一结果与 STM 对 Si(5, 5, 12) 表面的观测结果<sup>[18,19]</sup>相一致

除了 LEED 实验外,我们还利用光电子谱实验研究了 Si(5, 5, 12) 表面的芯能级和价态谱以及 H<sub>2</sub>O 的吸附(其结果将在另文中讨论). 综合这些结果,并参考其它晶面上已有的原子再构模式,我们提出了一个可能的如图 5 中所示

的 Si(5, 5, 12)-2 × 1 表面原子再构模型 这个模型与 STM 实验结果<sup>[18]</sup>的主要特征相吻合, 即在每一个元胞中, 沿[665]方向表面原子排列的起伏形成明显的三条棱结构[如图 5(a)中的虚线所示] 在这个模型中, 表面原子之间的键合形式包括在其它晶面上观察过的二聚物原子 D (Dimers)、吸附原子 A (Adatoms) 以及由 7 个原子连为一环的  $\pi_7$  键链原子  $\pi_7$ , 这种  $\pi_7$  结合类似于解理后得到的 Si(111)-2 × 1 表面上的原子键合<sup>[22]</sup>. Baski 等根据他们的 STM 实验也已提出一个关于 Si(5, 5, 12)-2 × 1 的再构模型<sup>[18]</sup>, 其中既包含  $\pi_7$  结合, 也包含  $\pi_6$  结合. 本文模型与他们模型的主要区别是, 在我们的模型中避免了  $\pi_6$  的结合形式, 这种键合至今未在任何其它表面上观察到, 从其稳定性考虑, 我们认为似乎不大可能存在这种类型的键合.

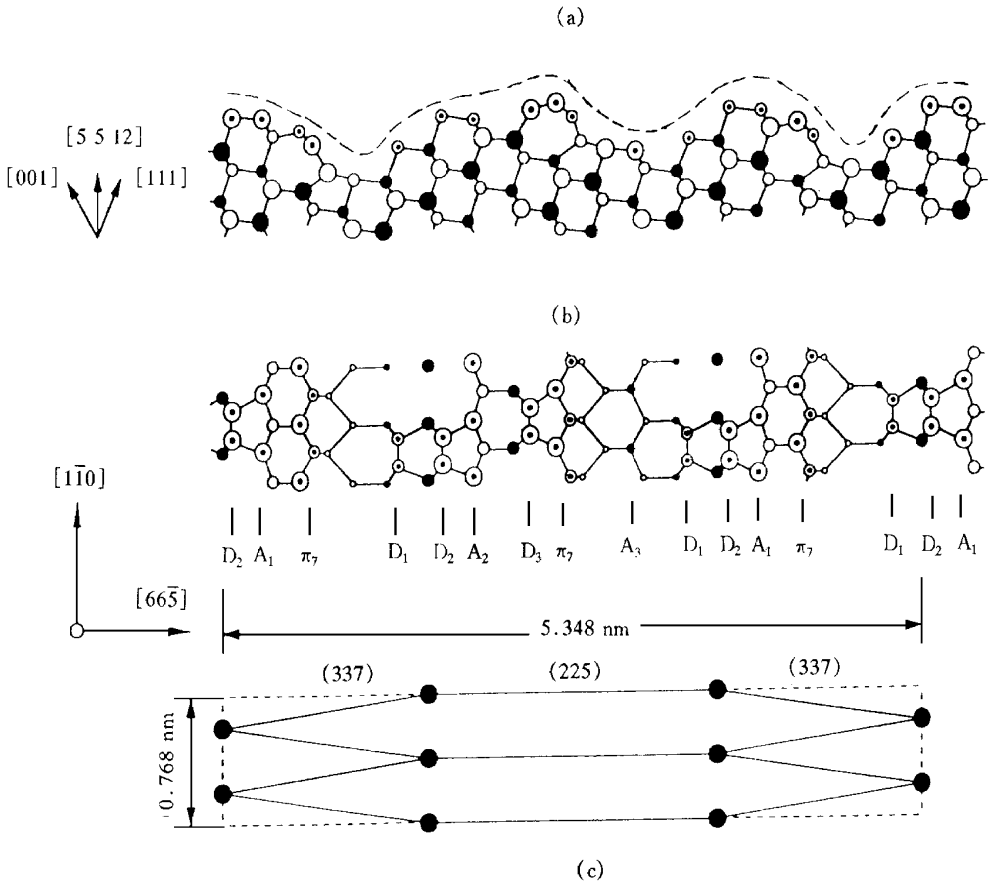


图 5 综合各种实验结果提出的一个 Si(5, 5, 12)-2 × 1 再构模型

(a) 侧视图, (b) 顶视图, (c) 简化了的体内剖面: 2 × 1 元胞顶视示意图, 用以表示一个 (5, 5, 12) 元胞是由两个 (337) 元胞和一个 (225) 元胞组成的. 在(a)和(b)中, 黑和白圆点分别表示金刚石结构的两个子格的原子, 圆心带黑点的原子具有一条悬挂键. D、A 和  $\pi$  符号的含义见文中说明.

我们早曾报道, Si(337) 是一个稳定的高指数晶面<sup>[14]</sup>, 并相继得到一些实验的证实. 首先是 Gardeniers 等<sup>[15, 16]</sup>利用 Si 球面状衬底进行同质外延生长时发现, 只要生长温度足够高, 便在球面上观察到(113)和(337)等晶面的形成. 后来, Baski 等<sup>[11]</sup>的 STM 研究也发现, 在 Si(112)表面上形成了稳定有序的(337)和(111)小面组成的纳米量级原子大台阶, 并预见可望

用于量子线结构材料的制备。还有, O Ishanetsky 等<sup>[6]</sup>曾利用 LEED 技术仔细研究微量 Ni 原子对 Si 高指数晶面原子结构的影响。他们发现, 当表面 Ni 原子达到 1.5% 以上时, Si(112) 表面的原子结构转变成一种他们解释不清楚而称为 X 的再构。根据我们的粗略估算, 这种 Si(112)-X 再构正是反映了 Si(337) 小面的原子结构。也就是说, Ni 的污染促进了在 Si(112) 表面上形成 (337) 小平面。

既然如此, 为什么在 Si(337) 样品上所观察到的却是 (5, 5, 12), 而非 (337) 表面呢? 我们认为, 这可归因于 (5, 5, 12) 的特殊的晶面结构。从图 1 和图 5 可清楚地看出, 一个理想的 (5, 5, 12) 表面元胞是由两个 (337) 元胞中间夹着一个 (225) 元胞所组成的。也许是, 这样的周期为“(337) + (225) + (337)”的原子排列比单一的 (337) 结构更加稳定。可是, 由于 (5, 5, 12) 的元胞很大, 尤其沿 [665] 方向的基矢长达 5nm 左右, 致使 (5, 5, 12) 小面的形成要求较苛刻的条件。(337) 与 (5, 5, 12) 的夹角很小 (0.7°), 在 (337) 表面上容易得到面积很大的 (5, 5, 12) 小面, 或者说, 实际上就是 (5, 5, 12) 表面。然而, 在圆柱状或球面状样品表面上, 由于曲率半径有限, 难以形成台面很大的原子台阶, 故一般观察不到 (5, 5, 12) 结构的小平面, 这可能是我们<sup>[4]</sup>在 Si 圆柱状表面上只观察到 (337) 而不是 (5, 5, 12) 的原因。在平面状的 Si(112) 样品上也只出现 (337) 小面<sup>[11]</sup>, 而非 (5, 5, 12), 其原因大概也是由于小平面的几何线度所限。事实上, Baski 等人<sup>[11]</sup>在 Si(112) 表面上观察到 (337) 和 (111) 小面的同时, 也常发现有 (225) 夹杂在其中, 只是没有形成完整的 (5, 5, 12) 结构而已。因此, 从某种意义上说, (337) 是不完整, 或者说是存在缺陷的 (5, 5, 12), 其缺陷就是少了 (225) 单元。

## 4 结论

具有高分辨率和高灵敏度的 SPA-LEED 研究表明, Si(5, 5, 12) 是比 (337) 更为稳定的晶面, 它的体内剖面结构是以“(337) + (225) + (337)”为周期的原子规则排列。稳定的 Si(5, 5, 12) 表面的原子再构形式为 (2 × 1), 其元胞面积可能是迄今所观察到的稳定元胞中最大的, 为  $0.768 \times 5.348 \text{ nm}^2$ 。Si(337) 不如 (5, 5, 12) 稳定, 但在 Si 圆柱状样品和平面状 Si(112) 样品上只观察到 (337) 小平面, 而未出现 (5, 5, 12), 这可能是受到几何尺度的限制。(337) 可看作是带有缺陷, 或者说是存在缺陷的 (5, 5, 12)。根据我们的 LEED 实验以及本文未详细讨论的光电子谱和 H<sub>2</sub>O 表面吸附的实验结果, 并参考 Baski 等人的 STM 图像和已知的 Si 其它晶面的原子再构模式, 提出了一个包括二聚物原子、吸附原子和 π 键链结合原子的 Si(5, 5, 12)-2 × 1 再构模型。

**致谢** 本课题得到德国马普学会的经费支持, 在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] See, e.g., J. Dabrowski and H.-J. M. Üsrig, Invited paper in “23rd International Conference on the Physics of Semiconductors”, Vol. 2, P. 795 (edited by Matthias Scheffler and Roland Zimmernann, published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996).
- [2] R. Heckingbottom and P. R. Wood, Surf. Sci., 1970, **23**: 437.
- [3] B. Z. Oshansky and V. I. M. ashnov, Surf. Sci., 1981, **111**: 414.
- [4] U. Myler and K. Jacobi, Surf. Sci., 1989, **220**: 353.
- [5] Y. R. Xing, J. P. Zhang, J. A. Wu *et al.*, Surf. Sci., 1990, **L232**: 215.

- [ 6 ] B. Z Olshanetsky, A. E Solovyov, A. E Dolbak *et al* , Surf Sci , 1994, **306**: 327.  
 [ 7 ] J. Dabrowski, H. -J. M üssig and G. Wolff, Phys Rev Lett , 1994, **73**: 1660  
 [ 8 ] J. Wang, A. P. Horsfield, D. G. Pettifor *et al* , Phys Rev. , 1996, **B54**: 13744  
 [ 9 ] R. Kaplan, Surf Sci , 1982, **116**: 104  
 [ 10 ] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddemeyer *et al* , Surf Sci , 1987, **184**: 273  
 [ 11 ] A. A. Baski and L. J. Whitman, Phys Rev Lett , 1995, **74**: 956  
 [ 12 ] Xue-Sen Wang and W. Henry Weinberg, Surf Sci , 1994, **314**: 71.  
 [ 13 ] Y. Yang and E. D. Williams, Surf Sci , 1989, **215**: 102  
 [ 14 ] W. Ranke and Y. R. Xing, Phys Rev. , 1985, **B31**: 2246  
 [ 15 ] J. G. E. Gardeniers, W. E. J. R. M. ass, R. Z. C. van Meerten *et al* , J. Cryst Growth, 1989, **96**: 821.  
 [ 16 ] J. G. E. Gardeniers, C. H. Klein Douwel and L. J. Giling, J. Gryst Growth, 1991, **108**: 319.  
 [ 17 ] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro *et al* , Surf Sci , 1996, **348**: 335.  
 [ 18 ] A. A. Baski, S. C. Erwin and L. J. Whitman, Science, 1995, **269**: 1556  
 [ 19 ] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro *et al* , Surf Sci , 1996, **357/358**: 552  
 [ 20 ] U. Scheithauer, G. Meyer and M. Henzler, Surf Sci , 1986, **178**: 441.  
 [ 21 ] K. Jacobi and U. Myler, Surf Sci , 1993, **284**: 223  
 [ 22 ] K. C. Pandey, Phys Rev Lett , 1981, **47**: 1913

## Si(5, 5, 12) —— Stable Surface With Very Large Unit Cell

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, State Key Laboratory for Surface Physics,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Wolfgang Ranke

(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany)

Hu Xiaoming

(Institute of Physics, State Key Laboratory for Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 19 March 1997, revised manuscript received 14 July 1997

**Abstract** We have carried out conventional LEED and high-resolution SPA-LEED studies of nominal (337) surfaces of silicon. After repeated ion sputtering ( $700\text{eV Ar}^+$ ) and annealing at 1300K, the surface was dominated completely by a (5, 5, 12) structure, namely formed regular atomic arrangements with a structural unit of  $(337) + (225) + (337)$ . This indicates Si(5, 5, 12) surface is more stable than Si(337). Both LEED and SPA-LEED patterns showed that Si(5, 5, 12) surface has a  $2 \times 1$  superstructure with a 2-fold period of the bulk terminated structure in the [110] direction and a period of the bulk terminated structure in the [665] direction. The Si(5, 5, 12)- $2 \times 1$  surface has a unit cell of  $0.786 \times 5.348\text{nm}^2$ , which is one of the largest unit cells ever observed. Combining with other experiments, a modified reconstruction model has been proposed.

PACC: 6820, 6114H