

# Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag 表面结构 的运动学低能电子衍射及数据 平均方法的研究\*

贾金峰 赵汝光 杨威生

北京大学物理系,北京 100871

(1992年3月2日收到,1992年5月14日收到修改稿)

本文用运动学低能电子衍射(KLEED)及数据平均方法(CMTA)对 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag 表面结构进行了研究,经过彻底的优化,我们得到了和实验最相符合的模型。该表面最上层由 Ag 原子组成,它们排成“链式的蜂窝状三聚体”(honeycomb-chained-trimer)结构,在它们以下 0.79 Å 处是每个表面原胞中有三个 Si 原子的 Si 层,接下来的是形变很大的体状的 Si 双层。我们的分析还表明该表面存在深弛豫,这是该表面一个尚未被报道的重要特征。

PACC: 6114H, 6820, 6848, 6155

## 1. 引言

自从二十多年前对 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag (简称 $\sqrt{3}$ -Ag) 表面的研究<sup>[1]</sup>被首次报道以来,这一表面的原子结构分析一直是表面科学的一个重要的悬而未决的问题。人们使用了几乎所有的表面灵敏的实验技术,如低能电子衍射(LEED)<sup>[2-4]</sup>、俄歇电子谱(AES)<sup>[5-7]</sup>、X 射线光电子衍射(XPD)<sup>[8-10]</sup>、X 射线衍射(XD)<sup>[11,12]</sup>、离子散射谱(ISS)<sup>[13-19]</sup>、高能离子沟道(HEIC)<sup>[20,21]</sup>、反射式高能电子衍射(RHEED)<sup>[22-23]</sup>、表面灵敏的 X 射线吸收精细结构谱(SEXAFS)<sup>[24]</sup>、热脱附谱(TD)<sup>[25]</sup>、X 射线驻波法(XRSW)<sup>[26]</sup>、扫描隧道显微镜(STM)<sup>[27-30]</sup>、光电子谱(PS)<sup>[31-33]</sup>等,和理论计算,如总能计算<sup>[34-35]</sup>等,来研究这一表面,并提出了大量的模型,如 HC 模型<sup>[14,27-29]</sup>、MTL 模型<sup>[8,10,29,31]</sup>、EHC 模型<sup>[2,13,24]</sup>、HCT 模型<sup>[11,17,23,26,35]</sup>、CH 模型<sup>[25]</sup>、SAV 模型<sup>[16]</sup>、SHCT 模型<sup>[12]</sup>等。但该表面的结构仍未确定。大量的、相互矛盾的模型使这一问题变得很复杂,但每一模型都有实验的支持。

到目前为止,尽管 Ag 是否在最顶层还没确定,但大多数研究都认为 $\sqrt{3}$ -Ag 表面每个原胞有三个 Ag 原子<sup>[11-13,16,17,23,26]</sup>。最新的理论研究表明<sup>[35]</sup>排成 HCT 的 Ag 原子也能形成 STM 中出现的蜂窝状结构,因此该表面的 Ag 原子很可能是这种排列。

\* 国家自然科学基金资助项目。

KLEED/CMTA 方法在我们以前的一系列工作<sup>[36-38]</sup>已得到了重大改进, 在多种表面上的检验证明它是一种简单、有效的表面结构分析方法, 且能用于包含两种或多种原子的表面。

本文将 KLEED/CMTA 方法用于 $\sqrt{3}$ -Ag 表面结构的确定, 经过对 HCT 和 SHCT 模型的彻底优化, 我们得出了与实验曲线相符最好的 HCT 模型, 它的结构参数和许多新的实验和理论结果非常一致。

## 2. 实验

实验在由主分析室和预制室构成的超高真空系统中进行, 主室中装备有四栅极 LEED 光学系统, AES 及 ELS 测量系统。电子入射方向的改变靠五维样品架调节, 其调节精度为  $\pm 0.5^\circ$ 。LEED 强度的测量由计算机-摄像机系统完成。把  $8 \times 12 \times 0.5\text{mm}^3$  的 Si(111) 单晶片放入主室中, 经过  $\text{Ar}^+$  轰击和高温退火( $1100^\circ\text{C}$ , 5 分钟,  $850^\circ\text{C}$  保温 10 分钟), 便可得到清洁的 Si(111) 表面, 在荧光屏上能看到明锐的  $7 \times 7$  图形。然后在预制室中把高纯度的 Ag(99.999%) 蒸镀到 Si 表面上 (Ag 源由 Ag 丝和 Ta 舟组成, 电流加热), 蒸镀时真空度好于  $9.3 \times 10^{-8}$  帕。蒸镀量大约为 1 个单层 ( $1$  单层 =  $7.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ), 蒸镀速率约为 0.25 单层/分钟。再经过  $500^\circ\text{C}$  的退火后便可以得到很锐的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  衍射图形。AES 的测量表明各种杂质含量 (杂质的 AES 峰高/Si92eV 的 AES 峰高) 都在万分之五以下。LEED 强度的测量在室温下进行, 测量时真空度好于  $9.3 \times 10^{-8}$  帕。

我们对 10 个衍射束 (6 个整数束, 4 个分数束) 分别进行了 9 个 (00 束为 8 个) 不同角度的测量, 按相同的  $S_\perp$  对它们平均后便得到了 CMTA 曲线。用不同的角度组合, 我们进行了多次 CMTA 测量都得到了一致的结果。这既说明 CMTA 方法能很好地消除多次散射, 给出单次散射的信息, 也说明我们的实验曲线是可靠的。

## 3. 计算及分析

在以前的工作中<sup>[38]</sup>, 我们提出了一种新的适用于包含两种或多种原子的表面的 KLEED 计算方法, 它计算强度的公式为:

$$I(E) = \left| \sum_i \bar{f}_i(\Theta, E) \exp(-z_i/\lambda_0) \exp(i\mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_i) \right|^2 E^{-\alpha}, \quad (1)$$

其中  $\bar{f}_i(\Theta, E)$  为第  $i$  个原子的平均复原子散射因子;  $z_i, \mathbf{R}_i$  分别为第  $i$  个原子距表面的垂直距离和位置矢量,  $\lambda_0$  为入射电子的平均自由程,  $\mathbf{S}$  为出射及入射电子间的动量转移。

增宽后的强度公式为:

$$I_e(E) = \sum_{n=-3}^3 C_n(\omega) \cdot I(E + n\delta E) / \sum_{n=-3}^3 C_n(\omega), \quad (2)$$

其中,

$$C_n(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega^2 + [S_\perp(E) - S_\perp(E + n\delta E)]^2},$$

$\delta E$  为相邻两计算点间的能量差,  $\omega$  为增宽因子。

由于 $\sqrt{3}$ -Ag 表面结构复杂,原胞较大,参数很多,使得在作参数优化时局域最小问题变得十分突出。为了解决这一问题,我们利用了模拟退火的方法(Simulated Annealing Approach)和其它一些方法<sup>[39]</sup>在大范围内对全部参数进行了优化。优化过程中  $R_{VHT}$ <sup>[40]</sup>被用来作为理论和实验符合程度的衡量。计算结果表明这些方法能较好地避免被陷入局域最小状态。

在对 $\sqrt{3}$ -Ag 表面的计算中使用的 Si、Ag 的相移由 M. A. Van Hove 等人<sup>[41]</sup>的程序及数据库中给出。在计算 Si 和 Ag 的散射因子时,我们用了五级相移。

我们计算的 HCT 模型包括 7 个有 $\sqrt{3}$ 重构的表面层和足够多的 $1 \times 1$ 原子层。从多个结构起点出发,经过优化,都得到了一致的结果(各结果间所有结构参数相差都在 $0.03\text{\AA}$ 以内),这说明局域最小问题已较好地解决了。图 1 给出了 HCT 模型示意图和优化后的参数。图 2 给出了本工作中最佳 HCT 模型的 KLEED 计算曲线和实验曲线的比较。经过优化的内势  $V_0 = 12.5\text{eV}$ 、平均自由程  $\lambda_0 = 4.5\text{\AA}$ , 模型中所有键长相对于体内值 $2.35\text{\AA}$ 的变化都小于 6%。这些都说明模型及参数是很合理的。

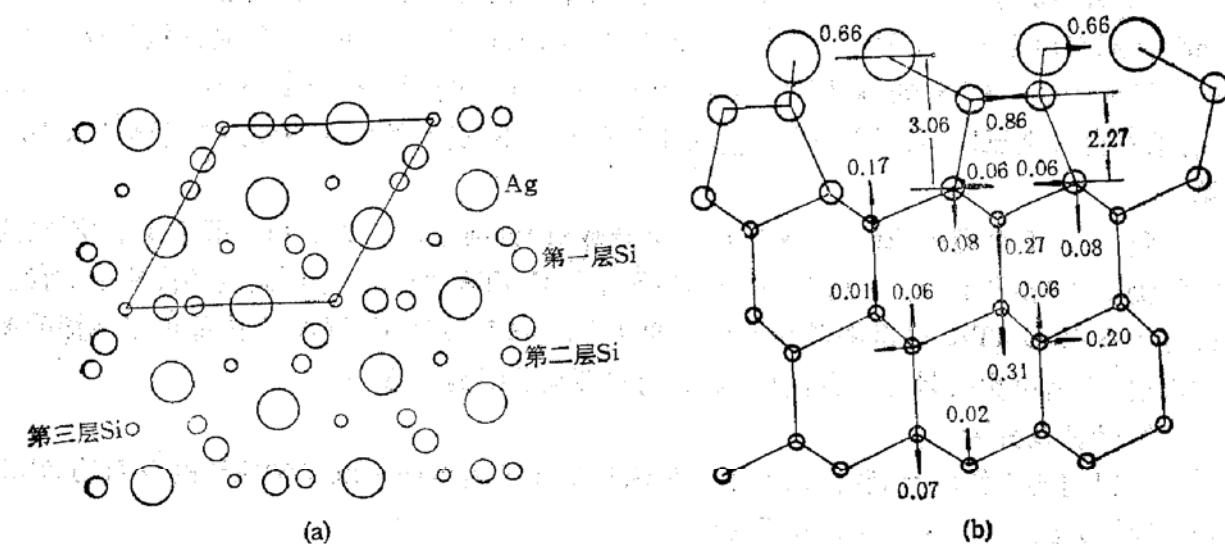


图 1  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面的 HCT 模型结构示意图 (a) 顶视, (b) 侧视。最大的圆为 Ag 原子,小圆为 Si 原子。箭头代表原子相对体位置的移动,标出的参数为优化后的位移量,单位为  $\text{\AA}$

对 SHCT 模型<sup>[42]</sup>(即在 HCT 模型的上面再加一蜂窝状 Si 层)我们也进行了同样的优化,但结果与实验符合不好  $R_{VHT} = 0.22$ ,而且参数也不甚合理。由此看来这一模型可以排除。

从上面的结果可看出 HCT 模型比 SHCT 模型与实验更符合。我们的最佳 HCT 模型的计算曲线和实验曲线间的总  $R_{VHT} = 0.16$ 。如此好的符合也说明改进后的 KLEED 计算的确是非常合理、相当精确的,而且我们所采用的 CMTA 方案是可靠的。

把我们的结果和最新的理论及实验结果进行比较(见表 1)可以发现,它们符合很好,特别是和 Ding 等<sup>[35]</sup>的总能计算结果相比。 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 、 $\text{Ag}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{Si}$  分别为 Ag 原子间、Ag 和 Si 原子间及 Si 原子间的距离, $z-\text{Si}$ 、 $z-\text{Ag}$  分别为最上层 Si 和 Ag 原子到第

一个 Si 双层的垂直距离, 单位为  $\text{\AA}$ .

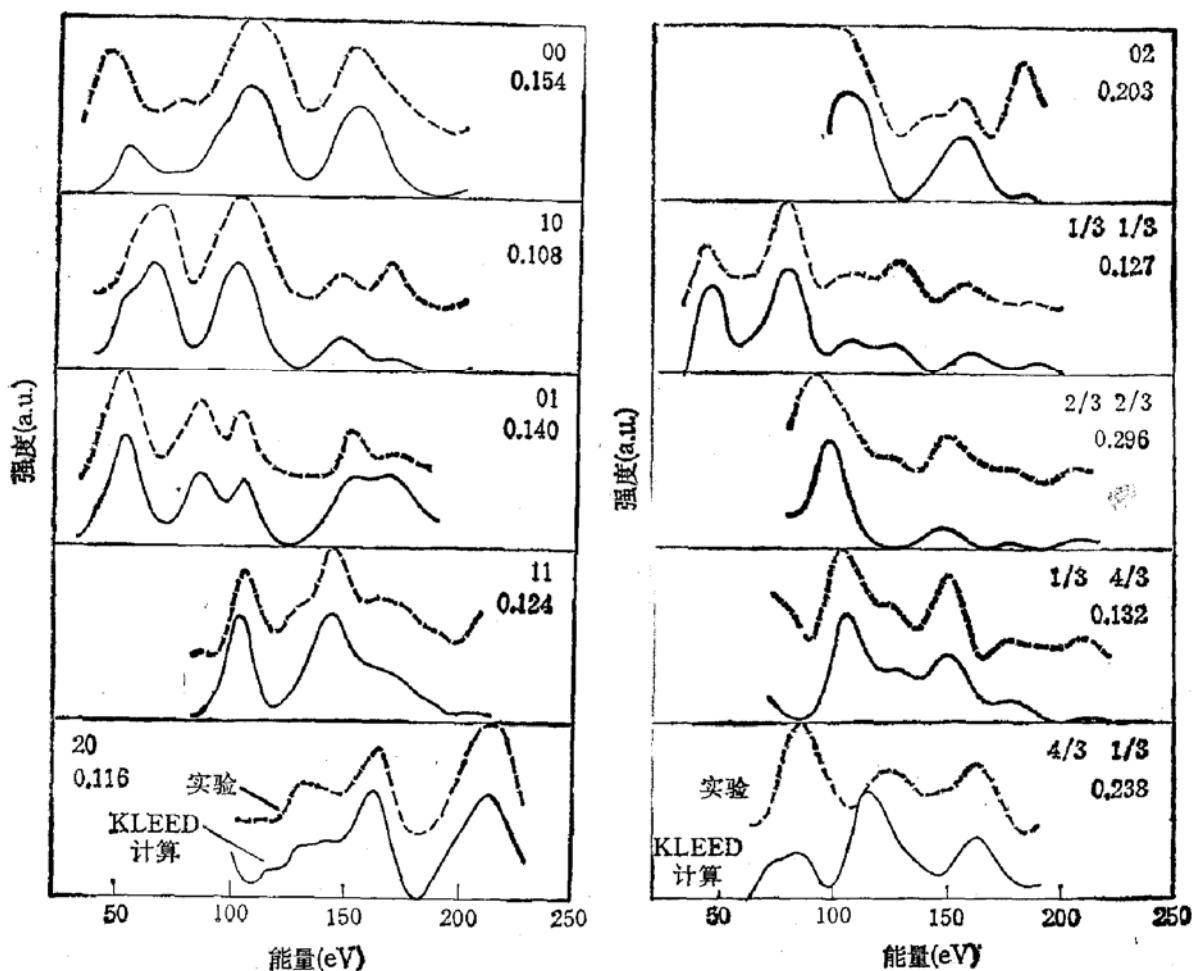


图 2 本工作最佳的 HCT 模型的 KLEED 计算曲线(实线)和实验 CMTA 曲线(虚线)的比较图中标出了每个衍射束的指数和相应的 R 因子。全部衍射束的平均  $R_{\text{VHT}} = 0.16$

表 1 本工作最优的结构参数和理论计算<sup>[35]</sup>、X 光衍射<sup>[12]</sup>、离子散射<sup>[17]</sup>结果的比较

参 数	理 论	XD	ISS	KLEED
Ag-Ag	4.95	4.95	5.1	4.98
	3.45	3.43	3.43	3.42
Ag-Si	2.60	2.63	2.61	2.61
	2.54	2.57	2.58	2.54
Si-Si	2.51	2.32	2.30	2.35
z-Si	2.30	2.26	2.23	2.35
z-Ag	3.15	3.05 <sup>[26]</sup>	2.98	3.14

表 2 给出了本工作最佳 HCT 模型的平均层间距,  $D_{\text{Ag}}$  为 Ag 到第一层 Si 的距离,  $D_1-D_8$  分别为该表面 Si 层的第一到第八个层间距。从表中可看出该表面的另一重要特征, 即深弛豫。这是该表面的一个尚未有报道的重要特征。这种深弛豫在  $\text{Si}(111)7 \times 7$ 、 $\text{Si}(001)2 \times 1$  和  $\text{Si}(001)\text{C}(4 \times 2)$  等表面也存在<sup>[42-44]</sup>, 是一个值得注意的有趣的现象。

表 2 本工作最佳 HCT 模型的平均层间距

平均层间距 (Å)	$D_{A8}$	$D1$	$D2$	$D3$	$D4$	$D5$	$D6$	$D7$	$D8$
	0.79	2.35	0.68	2.47	0.63	2.48	0.69	2.36	0.78

#### 4. 结论

本工作用 KLEED/CMTA 方法对  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面进行了大范围的彻底的结构参数优化，结果说明 HCT 模型是最合理的，并给出了该模型的所有结构参数。

改进的 KLEED/CMTA 方法在  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 这样复杂、有明显重构的表面上的成功应用再次有力地说明它是一种简单、有效、可靠的表面结构分析方法。它在表面结构研究领域，特别是在对复杂表面进行结构分析方面有很大的应用前景。使用这一方法对更加复杂的表面进行结构分析已成为可能。

#### 参 考 文 献

- [1] K. Spiegel, *Surf. Sci.*, **7**, 125(1967).
- [2] Y. Terada, T. Yoshizuka, K. Oura, and T. Hanawa, *Surf. Sci.*, **114**, 65(1982).
- [3] W. C. Fan, A. Ignatieve, H. Hang, and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1516(1989).
- [4] K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane, and F. Shoji, *Surf. Sci. Lett.*, **230**, L151(1990).
- [5] Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.*, **164**, 589(1985).
- [6] M. Hanbucken, M. Futamoto, and J. A. Venables, *Surf. Sci.*, **147**, 433(1984).
- [7] S. Kono, T. Abukawa, N. Nakamura, and K. Anno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1278(1989).
- [8] S. Kono, H. Sakurai, K. Higashiyama, and T. Sagawa, *Surf. Sci.*, **130**, L299(1983).
- [9] S. Kono, K. Higashiyama, and T. Sagawa, *Surf. Sci.*, **165**, 21(1986).
- [10] E. L. Bullock, G. S. Herman, M. Yamada, D. J. Friedman, and C. S. Fadley, *Phys. Rev.*, **B41**, 1703 (1990).
- [11] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L753 (1988).
- [12] E. Vlieg, A. W. Denier van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. Macdonald, and C. Norris, *Surf. Sci.*, **209**, 100(1989).
- [13] M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa, *Surf. Sci.*, **112**, 306(1981).
- [14] M. Aono, R. Souda, C. Oshima, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.*, **168**, 713(1986).
- [15] T. L. Porter, C. S. Chang, and I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1739(1988).
- [16] M. Copel, and R. M. Tromp, *Phys. Rev.*, **B39**, 12688(1989).
- [17] M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2762(1991).
- [18] K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, and K. Oura, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1193(1991).
- [19] E. J. Van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp and J. F. Van Der Veen, *Surf. Sci.*, **137**, 1(1984).
- [20] K. Oura, M. Watamori, F. Shoji, T. Hanawa, *Phys. Rev.*, **B38**, 10146(1988).
- [21] M. Watamori, F. Shoji, T. Hanawa, and K. Oura, *Surf. Sci.*, **226**, 77(1990).
- [22] Y. Horio, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.*, **133**, 393(1983).
- [23] A. Ichimiya, S. Kohmoto, T. Fujii and Y. Horio, *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**, 82(1989).
- [24] J. Stohr and R. Jaeger, *Surf. Sci.*, **134**, 813(1983).
- [25] K. Markert, P. Pervan, W. Heichler and K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(4), 2873(1989).
- [26] E. Vlieg, E. Fontes, and J. R. Patel, *Phys. Rev.*, **B43**, 7185(1991).
- [27] R. J. Wilson, and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 369(1987).
- [28] E. J. van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 373(1987).
- [29] R. J. Wilson, and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2329(1987).
- [30] St. Tosch and H. Neddermeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 349(1988).

- [31] S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato, H. Ohsawa, Y. Enta, F. Maeda, and Y. Yaegashi, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1555(1987).
- [32] A. Samsavar, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev.*, **B42**, 9245(1990).
- [33] B. Vogt, B. Schmiedeskamp, and Heinzenmann, *Phys. Rev.*, **B42**, 9267(1990).
- [34] Q. Q. Zheng, Z. Zeng, and R. S. Han, *Surf. Sci.*, **195**, L173(1988).
- [35] Y. G. Ding, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1454(1991).
- [36] 贾金峰, 李燕芳, 赵汝光, 杨威生, 物理学报, **41**(5), 801(1992).
- [37] 贾金峰, 赵汝光, 杨威生, 物理学报, **41**(5), 809(1992).
- [38] 贾金峰, 赵汝光, 杨威生, 即将发表.
- [39] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr., and M. P. Vecchi, *Science*, **220**, 671(1983); W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, (1986).
- [40] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, and M. H. Elconin, *Surf. Sci.*, **64**, 85(1977).
- [41] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, *Surfaces Crystallography by LEED* (Springer, Berlin, 1979). M. A. Van Hove 教授向我们提供了书中的程序及许多数据, 在此我们向他表示衷心的感谢.
- [42] W. S. Yang and R. G. Zhao, *Phys. Rev.*, **B30**, 6016(1984).
- [43] R. G. Zhao, J. F. Jia, Y. F. Li, and W. S. Yang, 'The Structure of Surfaces III', Eds. S. Y. Tong et al., 1990.
- [44] R. G. Zhao and W. S. Yang, *Phys. Rev.*, **B33**, 6780(1986).

## Atomic Structure of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ -Ag Surface

Jia Jinfeng Zhao Ruguang and Yang Weisheng

*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*

(Received 2 March 1992, revised manuscript received 14 May 1992)

### Abstract

The atomic structure of the Si(111)  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ -Ag surface is investigated using the improved kinematic low-energy electron diffraction approach in conjunction with the constant-momentum transfer averaging technique (KLEED/CMTA). The topmost layer of the surface is formed by Ag atoms with a honeycomb-chained-triangle arrangement. Below the Ag layer, there exists a Si trimer layer followed by bull-like Si double layers. The  $\sqrt{3}$ -reconstruction extends down to the fifth Si layer, and there is an oscillatory multilayer relaxation in the selvage region, which had never been reported before. We give all the structural parameters of the model.

**PACC:** 6114H, 6820, 6848, 6155