

Si(113) 表面原子结构的低能 电子衍射研究*

邢 益 荣

中国科学院半导体研究所, 北京 100083;
中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

吴汲安 张敬平

中国科学院半导体研究所, 北京 100083

刘赤子 王昌衡

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080;
中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991 年 1 月 14 日收到; 1992 年 3 月 24 日收到修改稿

利用低能电子衍射 (LEED) 研究了离子轰击加退火处理的和淀积外延的两种 Si(113) 表面的原子结构. 发现对于经 750—800℃ 退火后的两种 Si(113) 表面, 当其温度高于 600℃ 时存在 1×1 非再构表面相. 随着样品温度缓慢地冷却至室温, Si(113)- 1×1 表面经过 3×1 (约 600—400℃) 最后转变为 3×2 再构. 当退火温度为 600℃ 时, 则只出现 3×1 再构. 室温下的 3×2 和 3×1 表面都是很稳定的. 讨论了表面杂质对 Si(113) 表面原子结构的影响. 在衬底温度为 580℃ 的 Si(113) 表面上进行淀积生长, 当外延层厚度约为 20 个原子单层时, 未经退火处理的表面仍显示为清晰的 3×1 结构. 从而证明, 利用 Si(113) 作为衬底进行外延, 可获得很完整的表面.

PACC: 6114H; 6820; 6842; 6855

一、引 言

人们已经注意到, 利用半导体的高指数晶面可以改变同质或异质结的外延特性. 其理由是衬底的晶向选择不仅影响外延层的结晶特性和形貌, 而且也影响外延层的掺杂过程以及电学和光学方面的性能. 可以说, Si 和 III-V 族化合物半导体的 (113) 表面是最受重视的高指数表面. Si(113) 表面是很稳定的. 它的独特之处是理想的表面元胞包含两个不同类型的原子, 一个是具有两条悬挂键的类 (001) 原子, 另一个是具有一条悬挂键的类 (111) 原子. 故理想的 (113) 表面可以看成是 (001) 和 (111) 表面原子的等量组合. 两类原子分别位于表面的第一层和第二层. 图 1(a) 和 (b) 分别表示 Si(113) 表面的侧视图和顶视图.

* 国家自然科学基金资助的课题.

早在二十多年前,人们就认识到 Si(113) 表面的一些优异性质,例如, Si(113)/SiO₂ 界面的态密度明显地比 Si(111)/SiO₂ 界面的低^[1]。可是,后来的进一步研究却很少,这也许是人们习惯于应用低指数晶面的缘故。几年前, Ranke 和邢益荣^[2]利用一个以 $[\bar{1}10]$ 晶向为轴的圆柱状样品研究了 Si 表面性质的晶向关系。这种形状的样品表面原则上包含所有的 $(11n)$ 和 $(mm1)$ 晶面,这里 m, n 为大于或等于零的整数。他们的结果表明,在所有这些类型的高指数表面中,最容易获得原子结构有序并且没有小平面的晶面正是 Si(113)。同时,他们利用同步辐射光电子谱测量了反映表面电偶极矩变化的电离能与晶向的关系,发现电离能(或表面电偶极矩)在 Si(113) 晶面上具有一个极小值。这一特性同几个低指数晶面的特性很相似。在某种意义上说, Si(113) 可以认为是低指数面。

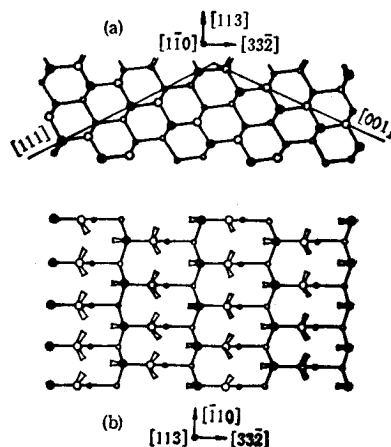


图1 非再构的 Si(113) 表面原子结构
(a) 侧视图; (b) 顶视图

关于 Si(113) 表面的原子结构, Heckingbottom 等人^[3]和 Olshanetsky 等人^[4]曾先后利用 LEED 对离子轰击加退火(IBA)表面进行了研究。他们发现,当样品的退火温度为 750°C 左右时,表面的原子再构为 3×2 , 即表面元胞在 $[\bar{1}10]$ 和 $[33\bar{2}]$ 晶向的周期分别为体内周期的 3 倍和 2 倍。然而在圆柱样品上的 LEED 实验表明,经过多次离子轰击和 750—800°C 退火处理的 Si(113) 表面原子为 3×1 再构^[5]。最近, Mylar 和 Jacobi^[6]的研究指出, Si(113) 表面可同时存在 3×1 和 3×2 两种再构, 它们的出现依赖于样品的退火温度。当退火温度为 900K 时导致 3×1 , 而当退火温度达到 1050K 以上, 则倾向于 3×2 。我们在不久前的一篇通讯^[7]中,报道了一种新的 Si(113) 表面原子相,即 1×1 非再构表面, 它存在于样品温度高于 600°C 的区域, 随着样品温度缓慢下降, Si(113) 表面原子的 1×1 结构便经过 3×1 最后转变到最稳定的 3×2 再构。

本文报道利用 LEED 对 Si(113) 表面原子结构进一步深入研究的一些新结果。除了上述的 IBA 表面外,还对外延表面进行了研究。

二、实 验

实验是在一台装有 4 栅 Varian LEED 系统、Auger 电子能谱以及离子溅射和元素淀积功能的设备上进行的。真空室的本底真空度为 7×10^{-11} Torr。

样品是掺 P 的 n 型 Si 单晶,电阻率为 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$, 切割成尺寸约为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的薄片,大面为 (113) 表面,采用 X 射线衍射方法测出 (113) 面的晶向偏离小于 $10'$ 。样品经过仔细的研磨和抛光之后,依次用丙酮和酒精处理,接着用去离子水冲

1) 邢益荣等,私人通讯。

洗,然后用弹簧固定在样品架上并装入真空室中。样品的放置是让 Si(113) 表面垂直于电子束的入射方向以及 [110] 和 [332] 分别沿纵向和横向(如图 1 中所示)。样品的加热由装在样品后面的电炉丝提供,最高温度可达 1000°C 左右。当样品表面淀积外延时,其 Si 束源也是采用炉丝加热高纯 Si 来产生的。

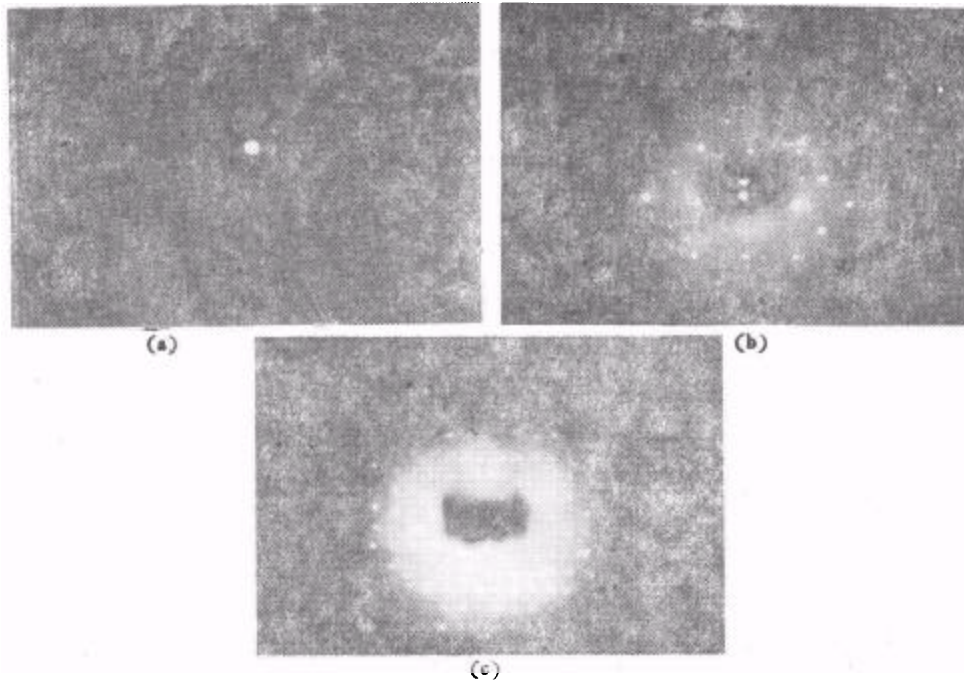
为了去除样品表面上由于研磨和抛光所产生的损伤以及表面的氧化层和其它玷污,对样品进行多次的 Ar⁺ 离子轰击加高温退火循环处理。Ar 气压强为 7×10^{-7} Torr。在最初的循环中 Ar⁺ 离子能量为 1.5—2keV, 轰击时间为 1.5—2h。接着依次减小离子能量至 1, 0.5 和 0.3keV, 每次的轰击时间为 1—2h。在所有的离子轰击过程中样品温度保持 600°C 左右。轰击-退火的循环处理持续进行到表面呈现清晰的 LEED 图象以及 AES 监测中观察不到碳和氧的讯号为止。此后的每次 LEED 测量之前,一般只需 0.3keV 或 0.5keV 的 Ar⁺ 离子轰击和高温退火,时间 20—30min。所有的 LEED 照片都是在 7×10^{-11} — 2×10^{-10} Torr 的真空范围中获得的。

三、结果与讨论

1. 表面原子结构随温度的变化

一般而言, Si(113) 样品经 3h 左右能量为 2—0.3keV 的离子轰击和 750—800°C 退火之后,便可观察到清晰的 LEED 图象。当样品温度高于 600°C 时,观察到 1×1 的非再构表面相。随着缓慢冷却样品(如温度下降速率为 5°C/min),则 Si(113) 表面原子发生从 1×1 经 3×1 至 3×2 的有序相变。 1×1 非再构的原子相如图 2(a) 所示,我们称之为高温相。当 $T < 600^\circ\text{C}$ 时, 1×1 结构开始被 3×1 结构所取代,直到 450°C 左右,电子衍射的整数束和分数束斑点的强度基本相等,因而可认为这时的 Si(113) 表面主要是 3×1 再构,如图 2(b) 所示。我们称之为中间温度相。如上面所述,样品的放置是使得 $[\bar{1}10]$ 晶向沿纵向和 $[33\bar{2}]$ 晶向沿横向。因而,根据 Si(113) 表面原子的结构特性(见图 1), LEED 图象的斑点几何位置和强度应该是上下对称的,这可从图 2 的 LEED 图象中清楚地看出。 3×1 这个中间相的存在,表明 Si(113) 表面上原子的再构首先是发生在 $[110]$ 晶向上,表面周期为体内周期的 3 倍。当样品温度进一步下降, 3×1 表面开始(一般在 450—400°C 之间)过渡到以前有过报道^[3,4,5]的 3×2 再构,它存在于 400°C 以下直至室温,故我们称之为室温相。图 2(c) 给出的是室温下得到相 3×2 LEED 图象。它清楚地表明, Si(113)- 3×2 再构是在 $[\bar{1}10]$ 和 $[03\bar{1}]$ 方向上表面原子周期分别为体内原子周期的 3 倍和 2 倍。图 3 给出在理想的 Si(113) 表面上 1×1 , 3×1 和 3×2 结构的几何位置图,除了表面最顶层原子外,图中还画出表面下第二层原子。 1×1 非再构元胞可以取两条边长分别为 3.84 Å (沿 $[\bar{1}10]$ 方向)和 8.59 Å (沿 $[03\bar{1}]$ 方向)的平行四边形。 3×1 元胞是在 $[\bar{1}10]$ 方向上边长增加 3 倍的平行四边形。另外,这个元胞也可选为图中虚线所示的边长为 8.59 Å 的菱形。 3×2 再构的元胞与 1×1 相比,是在 $[\bar{1}10]$ 和 $[03\bar{1}]$ 方向上边长分别增加 3 倍和 2 倍的平行四边形。另外这个元胞也可采用图中虚线所示的矩形,其边长分别为 11.52 Å 和 12.74 Å,接近于一个正方形。这一表示似乎更直观地反映 3×2 的 LEED 图象(图 2(c))。从图 3 还可看出, Si(113) 的 $1 \times$

1, 3×1 和 3×2 元胞分别包含 1 个, 3 个和 6 个表面层原子和等量的第二层原子, 两层原子具有不同的化学状态. 这一特征对于 III-V 族化合物半导体在 Si 衬底上的异质外延可能是非常重要的.



(a) 1×1 结构 ($\sim 700^\circ\text{C}$, 51eV) (b) 3×1 再构 (480°C , 29eV) (c) 3×2 再构(室温, 67eV)

图 2 Si(113) 表面的 LEED 图象

实验证明, Si(113)- 3×2 结构是很稳定的, 在数量级为 10^{-11}Torr 的超高真空中保持 10 多个小时, 未观察到任何变化. 重新提高样品温度并观测 LEED 图象的实验揭示, 上述的 Si(113) 表面从 1×1 结构经过 3×1 最后过渡到 3×2 再构的有序-有序相变是可逆的. 实验还指出, 上述的发生在 Si(113) 表面上的原子相变需要一定的时间, 如果把加热样品的电源从退火温度 ($\sim 800^\circ\text{C}$) 时切断, 让样品自然冷却至室温; 则将得不到清晰的 LEED 图象, 如图 4 所示. 这说明, 若样品冷却太快, 表面原子达不到平衡而被“冻结”在某一种不稳定的状态中.

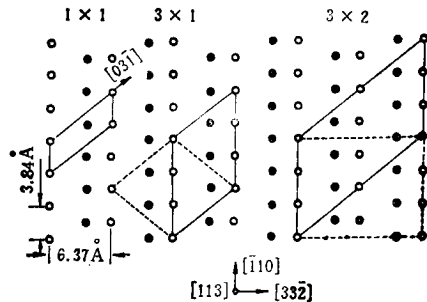


图 3 在理想的 Si(113) 表面上 1×1 , 3×1 和 3×2 表面元胞的几何位置图

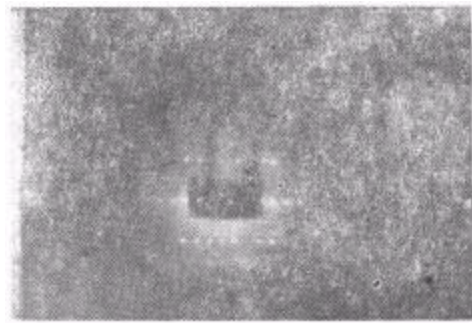


图 4 快速冷却产生的 Si(113) 表面 LEED 图象(室温, 84eV)

如上所述, Si(113) 表面的 1×1 , 3×1 和 3×2 三种结构在大约 200°C 的温度范围($600-400^\circ\text{C}$)内可以互相转变,并且在某些温度下,其中的两种甚至三种表面相是同时存在的。这个事实说明, Si(113) 表面的这三种结构的表面能量不会相差太大。Chadi^[6] 曾从理论上研究了 Si(113) 表面再构的模型,他采用薄片模型和经验的紧束缚方法计算了 1×1 , 3×1 和 3×2 三种结构的总能量和表面能,发现这三种结构单位面积的表面能的最大差异仅为 0.13eV 。这个计算结果与我们的实验发现没有矛盾。

2. 退火温度和离子轰击时间对表面原子结构的影响

如上节所述,当 Si(113) 表面经受几个小时的 Ar^+ 离子轰击并在 $750-800^\circ\text{C}$ 下退火后,我们观察到 3 种表面原子结构—— 1×1 , 3×1 和 3×2 , 后者在室温下是很稳定的。若把退火温度降低到 600°C 左右,则 LEED 测试表明不再出现 3×2 , 在所有温度下都是 3×1 , 它在室温下也是很稳定的。邢益荣和 Ranke^[9] 在研究圆柱状 Si 样品表面上的原子结构时,虽然经过多次的离子轰击和在 $750-800^\circ\text{C}$ 下退火,但在 Si(113) 晶面上的原子结构都是 3×1 , 不是 3×2 。这也许是由于在圆柱状样品表面上存在较多的结构缺陷和杂质的缘故。最近 Mylar 和 Jacobi^[10] 也报道了在 900K 下退火得到 3×1 和在 1050K 下退火则导致 3×2 再构的实验结果。他们认为,在相当宽的一段退火温度范围里 3×1 和 3×2 是共存的,并指出 3×2 再构对其表面杂质极为灵敏。本文的实验结果表明, Si(113) 表面原子结构除了受表面结构缺陷如空位的影响外,也受表面杂质的强烈影响。由于温度引起杂质的扩散运动,以及表面上的杂质原子有可能随温度不同而发生无序-有序和有序-有序的相变,这也许是不同的温度导致不同的 Si(113) 表面原子结构的原因。

我们还观察到,在对样品表面进行离子轰击和高温退火处理的最初一、二个循环之后, LEED 图象显示出 Si(113) 表面为不清晰的 1×2 , 2×1 或 2×2 结构。另一方面,我们曾对样品表面进行多次的能量从 2keV 至 0.3keV 循环的离子轰击,总时间长达 10 多个小时,其间样品保持 $600-700^\circ\text{C}$, 停止离子轰击后,样品在 $\sim 800^\circ\text{C}$ 下退火 30 min, 然后缓慢地冷却样品并观察 LEED 图象。其结果是,开始出现 3×1 再构的温度

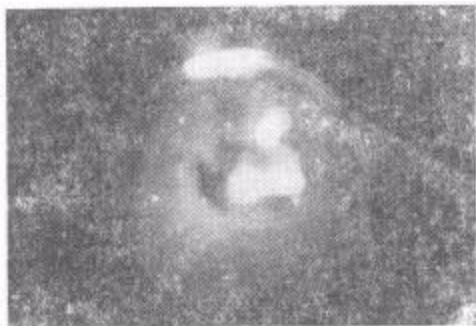


图5 长时间处理得到的 Si(113) 表面 LEED 图象 ($\sim 700^\circ\text{C}$, 32eV)

明显提高,即 700°C 左右便观察到这个结构。图 5 给出这种样品在 $\sim 700^\circ\text{C}$ 时的 LEED 图象。从图中看出,这时 3×1 结构已经开始出现。至 600°C 时便显示出清晰的 3×1 结构。与此不同,出现 3×2 再构的临界温度却没有变化,还是 400°C 左右。稍为不同的是,室温下这种样品的 3×2 似乎更加清晰明锐。前面指出, Si(113) 表面的原子再构可能与表面杂质原子的相变有关。从此推论,对于上述的经过多次离子轰击和退火的表

面,由于杂质原子浓度较低,其无序运动应较易抑制,因而在相对更高的温度时就出现

1) 邢益荣等,私人通讯

3×1 有序结构。同时室温时的 3×2 结构也会因夹杂有较少的杂质无序态而使衍射图象更加清晰。我们的上述实验似乎是证明了这一点。

3. 外延 Si (113) 表面的原子结构

作为衬底,采用上述的经过约 10h 的 Ar^+ 离子轰击并在 $750\text{--}800^\circ\text{C}$ 下进行退火的 Si(113) 表面,外延前的 LEED 观察表明为清晰的 $3 \times 1 (>400^\circ\text{C})$ 和 $3 \times 2 (<400^\circ\text{C})$ 再构。外延生长是利用电炉丝加热高纯 Si 源使其淀积在衬底表面上。外延时的衬底温度选为 580°C ,淀积时间为 40min,外延厚度估计约为 20 个单原子层。生长速率是利用 GaAs(113) 表面代替 Si 作为衬底在相同的条件下进行 Si 的外延淀积,然后测量 Si (92eV) 的 Auger 电子强度随淀积时间的变化经计算得出的。这里假设: 在相同条件下, Si 在 Si(113) 表面与在 GaAs(113) 表面上的外延速率是一样的。

LEED 实验表明: 利用上述方法得到的 Si(113) 外延表面,不需进一步退火处理,便可观察到清晰的 3×1 结构。在高于 800°C 下退火 30min 后缓慢冷却样品,便在不同的温度范围观测到清晰的 1×1 , 3×1 和 3×2 三种结构。这些事实说明, Si(113) 的外延表面比离子轰击加退火的清洁表面有更高的质量。从而推断其外延是严格地按照一层接一层的模式生长的。所以 Si(113) 作为外延衬底晶面是很理想的。

几年前,邢益荣^[7]在表面氧吸附和表面电偶极子研究的基础上,指出 Si(113) 表面具有较完整的原子结构和象低指数晶面一样低的表面电偶极矩,从而估计这种表面可用于生长优质的半导体异质结外延。最近,范缙文和梁基本^[8]利用横断面透射电子显微镜观察了在 Si(100) 衬底的刻槽中生长的 $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 超晶格材料的特性和界面行为,从而在同样的生长条件下对 Si(100)、(111) 和 (113) 等晶面的外延特性进行了比较。结果表明: 在这几种表面上,以 (113) 表面的外延层中缺陷密度最低,生长速率也快。由此看来, Si(113) 不仅是理想的同质外延的衬底晶面,而且也可能是有希望生长优质异质外延材料的晶面。我们认为, Si(113) 表面的这种优异性能正是来源于它的独特的表面原子结构。

[1] Y. Takeishi, H. Hare, T. Sato and I. Sasaki, *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**(1968), 679.

[2] W. Ranke and Y. R. Xing, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 2246.

[3] R. Heckingbottom and P. R. Wood, *Surf. Sci.*, **23**(1970), 437.

[4] B. Z. Olshanetsky and V. I. Mashanov, *Surf. Sci.*, **111**(1981), 414.

[5] U. Mylar and K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **220**(1989), 353.

[6] Y. R. Xing, J. P. Zhang, J. A. Wu, C. Z. Liu and C. H. Wang, *Surf. Sci. Lett.*, **232**(1990), L215.

[7] 邢益荣, *半导体学报*, **7**(1986), 106.

[8] 范缙文, 梁基本, *半导体学报*, **12** (1991), 412.

A LEED STUDY OF ATOMIC STRUCTURE ON Si(113) SURFACE

XING YI-RONG

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083;

National Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

WU JI-AN ZHANG JING-PING

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

LIU CHI-ZI WANG CHANG-HENG

National Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080; Institute of Physics, Academia Sinica,

Beijing 100080

(Received 14 January 1991; Revised manuscript received 24 March 1992)

ABSTRACT

By using low energy electron diffraction (LEED), the atomic structures on Si (113) surfaces were studied. These surfaces were prepared by both ion bombardment followed by annealing (IBA) and epitaxial growth. When the annealing temperature was higher than 750°C, a 1×1 unreconstructed structure was observed above 600°C for both kinds of surfaces. Cooling the specimen from the annealing temperature at a rate of 5°C/min, we found that the surface structure converted from the 1×1 through 3×1 (between 600°C and 400°C) to the final 3×2 superstructure. A lower annealing temperature (~600°C) results in a 3×1 superstructure only. Both 3×2 and 3×1 structures are very stable at room temperature. The influence of surface impurities on the Si(113) surface structure was discussed. The clear 3×1 superstructure was also appeared on the initial Si(113) surface of about 20 monolayers thick epitaxial film grown by evaporation method.

PACC: 6114H; 6820; 6842; 6855