

# ATLEED 研究 6H-SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 重构表面

邓丙成 陈 滢

(华南建设学院西院基础部, 广州 510405)

徐 耕

(中山大学物理系, 广州 510275)

陈文华 何永健 谢茂海 唐叔贤

(香港大学物理系, 香港)

(2000 年 6 月 7 日收到, 2000 年 7 月 10 日收到修改稿)

低能电子衍射 (LEED) 对 6H-SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  表面的研究表明, 该表面有 1/3 单层的 Si 原子吸附在  $T_4$  空位上与第一个 SiC 复合层中的三个 Si 原子键接, 它们之间的垂直距离为 0.171nm. 通过对该表面 10 个非等价垂直入射衍射束的自动张量低能电子衍射 (ATLEED) 计算, 得到“最佳结构”由于表面 SiC 复合层堆积顺序不同而产生的三种表面终止状态 (surface termination) 的混合比例为  $S1:S2:S3 = 15:15:70$ , 理论计算与实验  $I-V$  曲线比较得到可靠性因子  $R_{VHT} = 0.165$ ,  $R_P = 0.142$ , 表明表面生长符合能量最小化的台阶生长机制.

关键词: 6H-SiC(0001), 表面重构, 表面终止状态, LEED

PACC: 7320, 6820, 6855

## 1 引 言

SiC 是一种非常重要的半导体材料, 它的宽带性质、高热传导率和耐高温等特点吸引了众多科学家广泛的兴趣<sup>[1]</sup>. 根据表面复合层的不同堆积顺序, SiC 的多种异形结构 (比如 3C, 2H, 4H, 6H 等) 具有几乎相同的晶格常数, 但是禁带宽度却相差很大. 由于具体应用往往会受到材料生长过程中形成的大量缺陷的限制, 知道 SiC 表面详细的原子结构非常必要. STM 对 SiC(0001) 极性表面的研究证实表面存在  $(3 \times 3)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 、 $(9 \times 9)$ 、 $(6 \times 6)$  和  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  等多种表面重构<sup>[2-9]</sup>, 它们与样品温度以及样品处理的条件有很大的关系. 这些重构大多认为是由于 Si 原子或 C 原子吸附在表面诱导形成的.

人们对 6H-SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  表面已经做了很多研究. 早期的研究认为六角的 6H-SiC(0001) 表面和立方的  $\beta$ -SiC(111) 表面几乎一样<sup>[10]</sup>. Owman 和 Martensson<sup>[4]</sup> 的 STM 工作证实表面三度对称元胞, 认为表面有 1/3 单层的 Si 原子或 C 原子吸附在最顶层 SiC 复合层的三度对称位上. 但是 STM 不能区分是 Si 原子还是 C 原子吸附, 也不能

区分是吸附在  $T_4$  位还是  $H_3$  位. 第一性原理总能计算结果<sup>[11]</sup>、X 射线光电子衍射<sup>[12]</sup>、X 射线掠射衍射<sup>[13]</sup>、角分辨光电子谱<sup>[14]</sup>等工作都支持表面 1/3 单层 Si 原子吸附在最顶层 SiC 复合层的  $T_4$  位上. 但是, Li 和 Tsong 基于场离子扫描隧道显微镜 (FI-STM)<sup>[6]</sup> 工作提出了表面空位模型和 Si-C 合金模型. Badziag 的半经验自洽量子化学计算<sup>[15, 16]</sup> 认为由 2 个 Si 原子和 6 个 C 原子组成的  $Si_2C_6$  环吸附在  $T_4$  位有利于降低表面能量, 从而形成稳定结构. 不同表面研究方法对该表面的研究结果似乎存在较大的差异.

低能电子衍射 (LEED) 是研究表面结构最有效的方法之一. 但是, 由于实验数据采集和计算工作等方面的困难, LEED 对 6H-SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  表面的研究大多着重于表面形貌和表面终止状态 (surface termination)<sup>[17, 18]</sup> 而对表面的原子结构研究得很少, 并且这些研究的结论大多是从很少的几个整数束的分析中得出的.

本文利用自动张量低能电子衍射 (ATLEED)<sup>[19]</sup> 研究 6H-SiC(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  表面的重构特征, 给出表面结构的主要参量, 并定量地确定表面三种不同表面终止状态的混合比例.

## 2 实 验

本工作的实验部分,包括 LEED 实验数据的测量和 STM 研究,由香港大学物理系表面物理实验室完成.实验使用 Cree 公司生产的掺氮( $N_D = 9.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )6H-SiC 样品.样品经用丙酮和乙醇清洗后放入超高真空室(UHV),首先让样品固定器在 450°C 时连续加热 3—5h,除去样品固定器上的气体,再用直流电流直接通过样品使样品在 650°C 时加热 12—16h,除去样品上的气体,然后往超高真空室注入 Si 束流,并在 800—1000°C 时加热样品以除去样品表面的氧.在 Si 束流下,大约 850°C 时能观察到  $3 \times 3$  重构,而在 900°C 退火能观察到  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  重构.LEED 实验数据的收集采用先进的 TV 摄像机系统,能够收集更大能量范围和更多的衍射束强度,实验数据可以重复测量并且更为可靠.实验时每 2eV 记录一次实验数据,使用计算机自动处理(包括扣除本底以及对称等价束平均)后得到 LEED 能量强度曲线.

## 3 理论计算

根据 6H-SiC 表面 SiC 复合层堆积顺序的不同,6H-SiC 表面可分成六种不同的畴,如图 1 所示,分别标记为 S1, S2, S3, S1\*, S2\*, S3\*, 其中 S1\*, S2\*, S3\* 可由 S1, S2, S3 一一对应旋转 60° 得到.我们规定  $S1 = CACBABC$ ,  $S2 = BCACBAB$ ,  $S3 = ABCACB$ .由于 LEED 实验衍射斑点具有六角对称,因此, S1 和 S1\*, S2 和 S2\*, S3 和 S3\* 应分别具有完全相等的比例.LEED 计算时,我们把 S1 和 S1\*, S2 和 S2\*, S3 和 S3\* 分别以相同的权重做求和平均,只需对 S1, S2 和 S3 做计算即可.

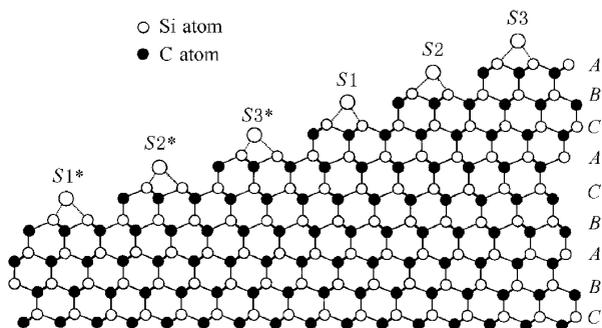


图 1 6H-SiC 表面可分成六种不同的表面终止状态

我们采用 Si 原子  $T_4$  位吸附模型做为参考结构对表面最顶层的 Si 原子吸附层和三个 SiC 复合层进行计算,参与调整坐标参量的原子数为 19 个.计算时非结构参量的大小固定不变(内势的实数部分为  $V_0 = 7.3\text{eV}$ ,虚数部分  $V_i = 4.0\text{eV}$ ,Debye 温度取 1226K).计算包括 10 个非等价的垂直入射衍射束,即(1 0)(1 1)(2 0)(2 1)四个整数束和(1/3, 1/3)(2/3, 2/3)(4/3, 4/3)(5/3, 2/3)(4/3, 1/3), (7/3, 1/3)六个分数束.计算的能量范围为 50eV—360eV,并分别用可靠性因子  $R_{\text{VHT}}^{[20]}$  和  $R_P^{[21]}$  自动搜寻计算,最小可靠性因子对应‘最佳结构’(best-fit structure).

首先分别对单独的 S1, S2 和 S3 进行 Si 原子  $T_4$  位吸附模型的 ATLEED 计算,自动搜寻至收敛后得到各自的可靠性因子为

	S1	S2	S3
$R_{\text{VHT}}$	0.322	0.316	0.222
$R_P$	0.492	0.448	0.213

可见,单独的 S1, S2 结构的符合程度比 S3 结构差很多.为了确定三种不同表面畴在表面所占的比例,我们用最顶层的 Si 原子吸附层和二一个 SiC 复合层对 S1, S2 和 S3 进行不同比例的混合计算,得到  $R_{\text{VHT}}$  与 S3 结构所占比例的关系曲线如图 2 所示,其中横坐标是 S3 在混合计算时所占的比例, S1 和 S2 的比例取剩余部分的平均值.纵坐标是对应的可靠性因子  $R_{\text{VHT}}$ .显然,当  $S1 : S2 : S3 = 15 : 15 : 70$  时,  $R_{\text{VHT}}$  有一最小值.对表面最顶层的 Si 原子吸附层和三个 SiC 复合层的 19 个原子按  $S1 : S2 : S3 =$

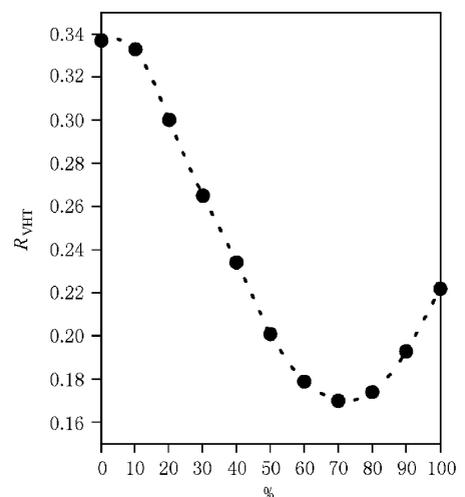


图 2  $R_{\text{VHT}}$  与 S3 结构所占比例的关系曲线

15 : 15 : 70 的比例做混合迭代计算至收敛后得到 10 个衍射束的平均可靠性因子为  $R_{VHT} = 0.165$ ,  $R_P = 0.142$  ,此时 ,S3 畴的结构参量列于表 1 ,其中的符号由图 3 规定 ,同时还列出其他研究工作相应结果作为比较 .

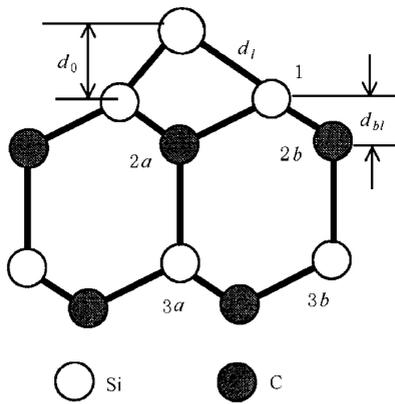


图 3 6H-SiC(0001)  $T_4$  位吸附模型

在  $T_4$  位 Si 原子吸附模型中 ,由于吸附原子而使第一个复合层中的  $T_4$  位 C 原子比其他 C 原子低  $b_2 = 0.025\text{nm}$  ,并直接引起键接的第二个复合层中的 Si 原子下降  $b_3 = 0.014\text{nm}$  ;第一个复合层中 Si 原子与 C 原子之间的距离为  $0.069\text{nm}$  ,比体结构值

$0.063\text{nm}$  增加 9.5% ,使用  $R_{VHT}$  和  $R_P$  分别进行 ATLEED 自动搜寻计算 ,得到的结构参量、理论计算  $I-V$  曲线均非常接近 ,图 4 给出“最佳结构”6 个分数束理论计算  $I-V$  曲线与实验曲线的比较 ,两者符合得很好 .

表 1 S3 终止状态表面主要结构参量 (符号如图 3 所示 ,单位 0.1nm)

体结构值 (0.1nm)	第一性原理 总能计算 <sup>11</sup>	X 射线掠 射衍射 <sup>13</sup>	本工作 (使用 $R_{VHT}$ )	本工作 (使用 $R_P$ )
$d_0$	1.75	1.61	1.71	1.71
$d_1$	2.36	2.42	2.40	2.39
$d_{b1}$	0.63	0.53	0.57	0.54
$d_{2a-2b}$	0.00	0.22	0.25	0.32
$d_{2a-3a}$	1.89		1.82	1.79
$d_{2b-3b}$	1.89		1.93	1.96

ATLEED 计算还包括了对以前许多工作提出的各种模型进行计算 .按  $S1 : S2 : S3 = 15 : 15 : 70$  比例混合计算得到各种模型的可靠性因子为 : 1) C 原子  $T_4$  位吸附模型  $R_{VHT} = 0.26$  ; 2) 表面空位模型<sup>[6]</sup>  $R_{VHT} = 0.35$  ; 3) C 原子三聚体  $T_4$  位吸附模型  $R_{VHT} = 0.35$  ; 4)  $\text{Si}_2\text{C}_6$  环  $T_4$  位吸附模型<sup>[14]</sup>  $R_{VHT} = 0.37$  . 这些结果表明 ,对我们所用的样品而言 ,只有 Si 原

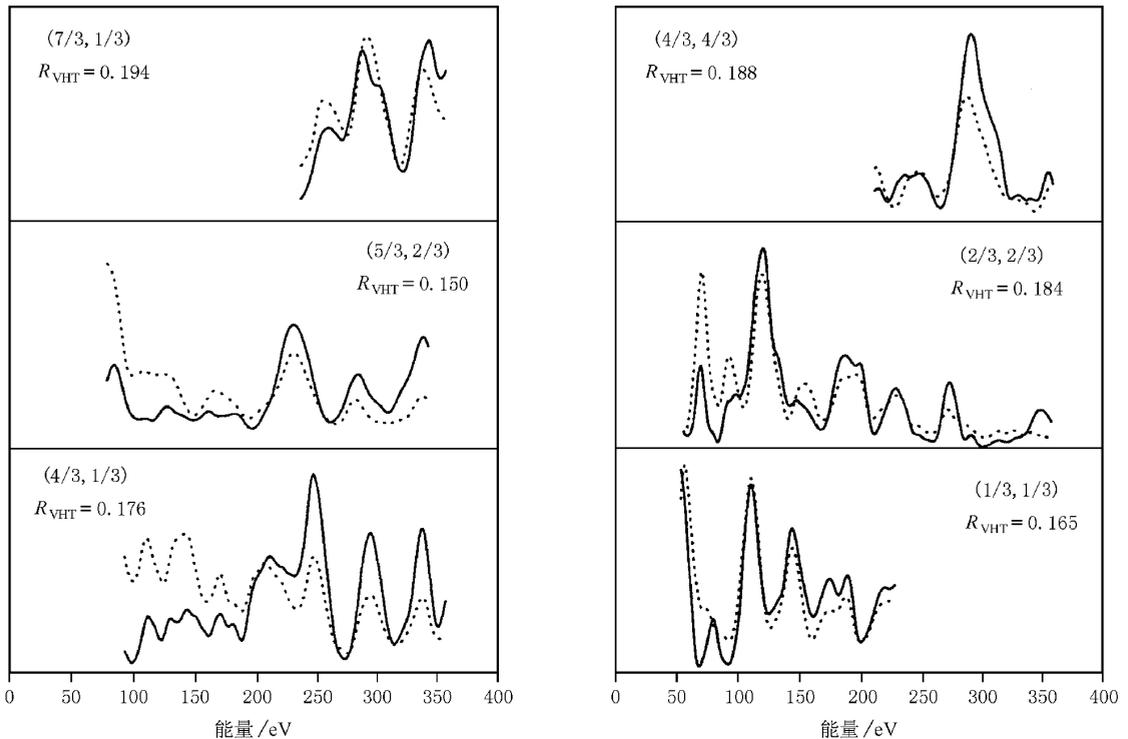


图 4 “最佳结构”理论计算  $I-V$  曲线与实验曲线比较 (实线为实验曲线 ,虚线表示理论计算曲线)

子  $T_4$  位吸附模型 ( $R_{VHT} = 0.165$ ) 是 6H-SiC(0001) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° 表面可能的重构, 其他模型均可排除。

## 4 结果和讨论

在 6H-SiC(0001) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° 极性表面的三种表面畴 S1, S2 和 S3 上增加一个新的 SiC 复合层所需能量  $\Delta U$  为<sup>[22]</sup>

$$S1 \text{ 畴} \quad \Delta U = E_0 - 6.56, \quad (1)$$

$$S2 \text{ 畴} \quad \Delta U = E_0 - 2.34, \quad (2)$$

$$S3 \text{ 畴} \quad \Delta U = E_0 + 1.33, \quad (3)$$

$E_0$  是 SiC 复合层之间没有相互作用时的晶体能量。因此, 在 S1 畴上生长一个新的 SiC 复合层的可能性最大, 从而在 S3 畴上形成两个 SiC 复合层高度的台阶。又由于对 GaAs 和 Si 等半导体, 台阶的生长

速度与台阶高度成反比<sup>[22]</sup>, 所以会在 S2 畴上生长一个 SiC 复合层直到覆盖两个 SiC 复合层高度的台阶而形成三个 SiC 复合层高度的台阶即 S3 畴为止。由此可见 6H-SiC(0001) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° 极性表面 S3 结构应当具有较大的面积, 与我们单独用 ATLEED 计算得到的结果相符合。ATLEED 计算结果表示三种台阶结构对应的面积之比为 S1:S2:S3 = 15:15:70, 从而证明了该表面的生长过程符合能量最小台阶生长机制。

ATLEED 计算得到的“最佳结构”与其他理论计算结果很接近, 但是单独的一个表面畴的理论计算曲线与实验曲线符合得并不好, 三种不同表面畴按 S1:S2:S3 = 15:15:70 比例在表面共存, 并且都有 Si 原子吸附在  $T_4$  对称位置。在 6H-SiC(0001) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° 表面的 STM 图像中确实观察到这三种类型的表面畴, 并且 S3 所占面积比 S1 和 S2 要大得多。

[1] K. F. Davis, J. W. Palmour, J. A. Edmond, *JEDM*, **90**(1990), 785.  
 [2] C. S. Chang, I. S. T. Tsong, Y. C. Wang, R. F. Davis, *Surf. Sci.*, **256**(1991) 354.  
 [3] M. A. Kulakov, P. Heuvel, V. F. Tsvetkov, B. Bullemer, *Surf. Sci.*, **315**(1994) 248.  
 [4] F. Owman, P. Martensson, *Surf. Sci.*, **330**(1995) L639.  
 [5] Y. Marumoto, T. Tsukamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **34**(1995) 3351.  
 [6] L. Li, I. S. T. Tsong, *Surf. Sci.*, **351**(1996) 141.  
 [7] M. A. Kulakov, G. Henn, B. Bullemer, *Surf. Sci.*, **346**(1996) 49.  
 [8] S. Tanaka, R. S. Kern, R. F. Davis, J. F. Wendelken, J. Xu, *Surf. Sci.*, **350**(1996) 246.  
 [9] F. Owman, P. Martensson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1996), 933.  
 [10] R. Kaplan, *Surf. Sci.*, **215**(1989) 111.  
 [11] J. E. Northrup, J. Neugebauer, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), R17001.

[12] S. W. King, C. Ronning, R. F. Davis, *J. Appl. Phys.*, **84**(1998) 6042.  
 [13] A. Coati, M. Sauvage-Kin *et al.*, *Phys. Rev.*, **B59**(1999), 12224.  
 [14] L. I. Johansson, F. Owman, P. Martensson, *Phys. Rev.*, **B53**(1996) 13793.  
 [15] P. Badziag, *Surf. Sci.*, **402**(1998) 822.  
 [16] P. Badziag, *Surf. Sci.*, **412**(1998) 502.  
 [17] J. Schardt, J. Bernhardt *et al.*, *Surf. Sci. Lett.*, **5**(1998), 181.  
 [18] J. Schardt, Ch. Bram *et al.*, *Surf. Sci.*, **337**(1995) 232.  
 [19] P. J. Rous, J. B. Pendry, *Surf. Sci.*, **219**(1989) 355.  
 M. A. Van Hove, W. Moritz *et al.*, *Surf. Sci. Rep.*, **19**(1993) 191.  
 [20] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, M. H. Elconin, *Surf. Sci.*, **64**(1977) 85.  
 M. L. Xu and S. Y. Tong, *Phys. Rev.*, **B31**(1985) 6332.  
 [21] J. B. Pendry, *J. Phys.*, **C13**(1980) 937.  
 [22] T. Kimoto, A. Itoh *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997) 3494.

# STUDY ON $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ RECONSTRUCTION OF 6H-SiC(0001) SURFACE BY ATLEED

DENG BING-CHENG CHEN YING

(*Department of Basic Courses, South China Construction University, Guangzhou 510405, China*)

XU GENG

(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*)

CHEN WEN-HUA HE YONG-JIAN XIE MAO-HAI TANG SHU-XIAN

(*Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

(Received 7 June 2000; revised manuscript received 10 July 2000)

## ABSTRACT

The result on 6H-SiC(0001)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  surface obtained by low-energy electron diffraction (LEED) shows that  $1/3$  monolayer Si atoms were absorbed on  $T_4$  hollow sites and bonded to three Si atoms in the first SiC bilayer with a distance of 0.171 nm. The calculation result of ATLEED shows that the ratio of three different surface terminations, distinguished by the stacking fault sequence of SiC bilayers, in the "best-fit structure" obtained by analysis of 10 non-equivalent normal incidence beam sets is  $S1:S2:S3 = 15:15:70$ . The values of average  $R_{\text{VHT}} = 0.165$  and  $R_p = 0.142$  indicate that the surface growth was consistent with the mechanism of step-flow growth corresponding to total energy minimum.

**Keywords :** 6H-SiC(0001), Surface Reconstruction, Surface Termination, LEED

**PACC :** 7320, 6820, 6855