

Si(111) 2×1 表面重构及 1×1 畴影响的 LEED 计算

吴 雪 君 徐 耕 刘 惠 周
(复旦大学物理系) (中山大学物理系)

1986 年 10 月 29 日收到

提 要

长期以来 Si(111) 2×1 重构表面的原子结构是个没有完全解决的问题。通过低能电子衍射 (LEED) 的全动力学的仔细计算, 我们分析了以前提出的各种模型, 肯定了皱曲的 π -键链模型。进一步调整了表面六层原子的位置, 使理论计算与实验结果符合得更好。我们最佳的 2×1 结构的最主要特点是表面链的倾斜达 0.44° 。最后, 我们的计算指出在 Si(111) 2×1 表面中 1×1 畴的存在对结果产生重大的影响。

一、引 言

半导体表面在现代技术中起了十分主要的作用。至今 Si 是研究得最多的材料之一,

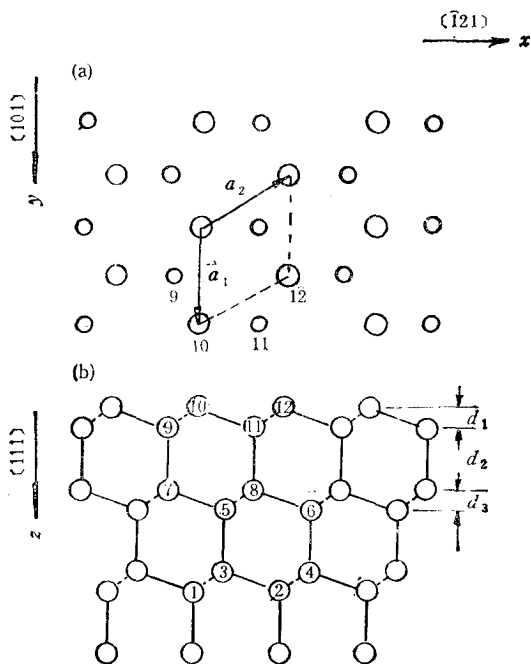


图 1 Si(111) 的体结构

(a) 俯视图, 大圆表示第一层的原子, 小圆表示第二层的原子; (b) 侧视图, 键角 $\theta = 109^\circ 28'$, $d_1 = 0.78 \text{ \AA}$, $d_2 = 2.35 \text{ \AA}$, $d_3 = d_1$

一方面是由于它的重要性,另一方面由于在它的表面结构中存在很多有趣的和富有争议的问题。 $\text{Si}(111) 2 \times 1$ 表面重构是没有完全解决的问题之一。

$\text{Si}(111)$ 的体结构如图 1 所示。解理的 $\text{Si}(111) 2 \times 1$ 表面是种亚稳定的结构。对 $\text{Si}(111) 2 \times 1$ 结构,很多研究工作者提出了各种模型试图解释它,其中最主要的有: 皱曲模型 (buckling model)^[1], 双重键模型 (double bond model)^[2], 对偶模型 (pairing model)^[3], 共轭链模型 (conjugated-chain model)^[4], 表面附加原子模型 (adatoms model)^[5] 及 π -键链模型 (π -bonded chain model)^[6]。其中 π -键链模型是最有希望的一种,其结构如图 2 所示。这个模型的特点是: 1) 只考虑了第一个复合层发生重构,而第二层以下保持体结构不变; 2) 除了顶上的 π 链的键长缩短了 $0.1\text{\AA}$ 外,所有其它键长保持不变; 3) 上下两条链都平行于表面。总能量的计算表明,这个模型的总能量比其它模型都低,同时它与离子散射,光学吸收,电子能量损失谱及光电子发射等实验结果都符合较好(当然仍有差异存在),但是 π -键链模型不能通过 LEED 的检验^[7,8]。因此有人希望在 π -键链模型的基础上作些改进,使之与 LEED 的 I - V 曲线符合。这工作主要有 Tromp^[9] 和 Himpsel 等人^[7] 提出。Tromp 根据离子散射实验的结果提出 π -键链模型的外面一条链不再平行于表面,即原子 11 和 12 间有倾斜,其高度差 $b = 0.3\text{\AA}$ 。Himpsel 等人的工作是对三个复合层中 12 个原子的位置都作了调整,提出了皱曲的 π -键链模型 (buckling π -bonded chain model), 如图 3 所示。他们的模型的主要特点是: 1) 外面

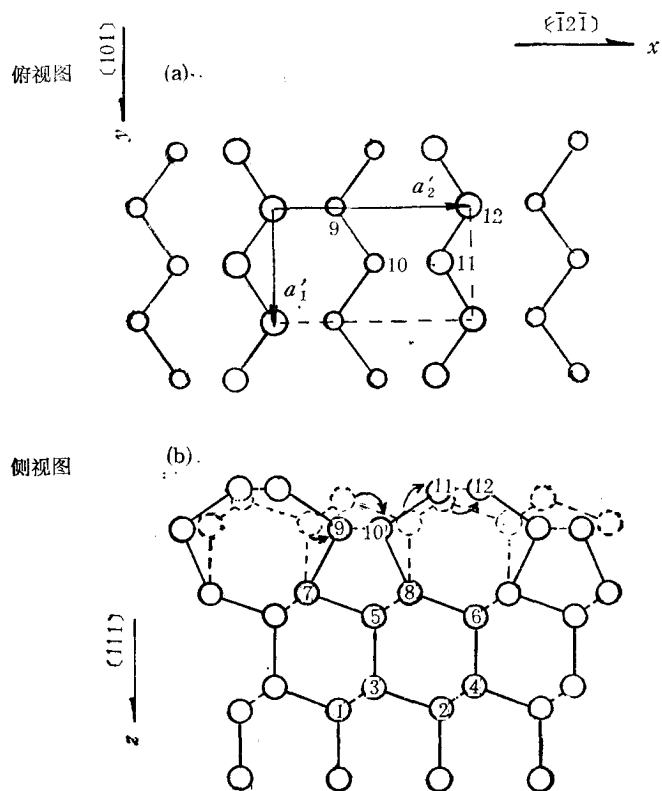


图 2 Pandey 提出的 π -键链模型

一条链的倾斜达 $b = 0.38\text{\AA}$; 2) 整个表面向内收缩, 外面一条链向内移动了 $0.2\text{\AA}$. Himpel 等人的工作使 LEED 的理论计算与实验结果间的符合有了很大的改善. 用 Zanazzi-Jona 的可靠性因子^[10]作为判据, 其值从 0.70 (Pandey 模型) 下降到 0.48 (Himpel 模型), 曲线的形状也有了很大的改善. 但是无论从可靠性因子还是从 $I-V$ 曲线来看都还不够理想, 有待进一步改进. Si(111) 2×1 表面结构还没有完全解决.

二、计算方法及参数

我们用全动力学方法^[11]计算 LEED 的 $I-V$ 曲线, 即不但计算层间的多重散射, 且计及层内的多重散射. 首先我们将晶体分成很多层, 计算低能电子束在通过每一层时的散射矩阵元, 然后将层与层迭加起来, 且将层间的多次散射考虑进去, 就得到入射电子束经过晶体多重散射后的衍射强度. 由于原子 1 与 2 所在的子平面与原子 3 与 4 所在的子平面间的距离在体结构情况下只有 $0.78\text{\AA}$, 我们将其作为一个复合层, 用 Tong 和 Van Hove 的联合空间 (combine space) 方法在 L 空间中求出复合层的散射矩阵元. 复合层间的多重散射, 我们是在 K 空间中, 用重整化前向散射微扰法 (renormalized forward scattering) 来处理. 在计算中我们作了如下假设: 1) muffin-tin 模型仍成立 (球对称的相互作用势); 2) 在计算层内多次散射时, 把平面波用球面波展开, 电子被晶体势场的散射由分波相移 $\delta_l(E)$ 所描写; 3) 原子的热振动的影响包含在温度对相移的修正中; 4) 非弹性的阻尼效应是通过 muffin-tin 势的虚部来体现; 5) 处理的理论是非相对论的.

计算分析的数据包括 12 条 $I-V$ 曲线, 其中 6 条是整数级衍射束, 6 条是分数级衍射束. 实验数据与文献 [7] 相同. 计算中所用的相移数目 (即计算的分波数) 是 7. 我们取 muffin-tin 势的虚部为 $V_I = 2.5\text{eV}$, muffin-tin 势的常数为 $V_0 = -10\text{eV}$. 晶格势振动的振幅的均方根为 $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 0.1\text{\AA}$. 计算中所用的束的数目是 69 (其中 35 个整数级衍射束, 34 个分数级衍射束). 所有上列参数都曾作过调整以求得到与实验结果符合得最好的 $I-V$ 计算曲线. 我们认为 Zanazzi-Jona 的可靠性因子反映的情况不够全面, 我们采用 Van Hove, Tong 的可靠性因子 (R_{VHT}) 作为判据^[12-14].

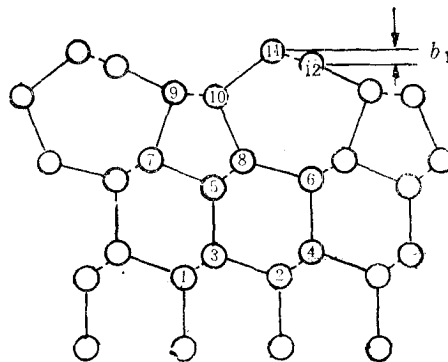


图3 Himpel 等人提出的皱曲的 π -键链模型 $b_1 = 0.38\text{\AA}$

三、结果与讨论

如前所述, 前人已对 Si(111) 2×1 表面结构做了大量的工作, 提出了各种模型, 所以我们工作的第一步是先对别人提出的各种模型重新进行 LEED 的全动力学计算. 结果发现, 除了皱曲的 π -键链模型外, 其它模型计算所得到的可靠性因子 (R_{VHT}) 都高达 0.4 以上, 且理论计算的 $I-V$ 曲线与实验曲线间出入也大, 可见它们不能表征 Si(111)

2×1 的表面重构, 因此我们摒弃了这些模型. 接着我们对自己设想的一些模型包括层错模型、表面原子缺位模型等等进行了计算, 结果也很不理想. 这样我们就决定在皱曲的 π -键链模型的基础上作进一步计算, 对三个复合层原胞中共 12 个原子的位置作了进一步全面的调整. 我们只计算了 200 多种结构, 并在计算过程中改变各种参数, 以使计算结果与实验符合得更好. 我们找到的 2×1 结构与 Himpfel 的模型相近, 12 个原子的位置如表 1 所示. 其特点是: 1) 第一层的成链的两个原子 11 与 12 间的高度差达 $0.44\text{\AA}$, 这样原子 12 与周围三个原子完全形成共平面, 也就是说此原子已从原来体结构的四个 sp^3 杂化态变为三个类 sp^3 杂化态, 另加上一个几乎无电子占据的类 P 态悬挂键. 原子 11 则从 sp^3 杂化态变为三个类 P 态另加上一个接近有两个电子占据的类 s 态. 具体地说, 表面 π 键的键 (原子 11 与 12 间的键) 是 sp^3 与 P 的混合, 键长为 $2.286\text{\AA}$, 比体键缩短了 2.7%. 11 原子的背向键是 sp^3 与 P 的混合, 键长为 $2.346\text{\AA}$, 比体键缩短了 0.25%. 12 原子的背向键是 sp^3 与 sp^2 的混合, 键长为 $2.321\text{\AA}$, 比体键缩短了 1.2%. 原子 12 悬挂键上的电子绝大部分转移到了原子 11 上, 因此这种 π -键链是比较弱的. 2) 整个表面层向内收缩, 外面一条链向内移动了 $0.18\text{\AA}$.

从理论计算的 I - V 曲线与实验比较来看, 我们的 2×1 结构比原来 Himpfel 模型的情况有改善, 特别是对分数级衍射束. 从 R_{VHT} 来看, 12 个衍射束的平均值从 Himpfel 模型的 0.31 下降到我们模型的 0.29, 改进不大. 但是进行仔细的分析发现, 其分数级衍射束的 R_{VHT} 已相当好, 达 0.24, 但整数级衍射束的 R_{VHT} 很差, 为 0.33, 两者相差很大. 而且我们对结构做过系统的调整, 也考虑了三种 2×1 畴的可能影响, 但都无法在不使分数级衍射束的 R_{VHT} 严重变坏的情况下, 使整数级衍射束的符合程度得到改善. 这是发人深思的问题, 因为我们知道通常 LEED 计算的整数束的 R_{VHT} 要比分数束的 R_{VHT} 好. 联想到 Si(111) 2×1 表面是种亚稳定的结构, 使我们产生一个大胆的设想, 是否在实验给出的数据中有其它结构的影响混入了? 理论计算的是纯 2×1 结构, 如果实际 Si(111) 表面中除了 2×1 结构外还混入其它结构, 则实验测得的 I - V 曲线当然怎么也不会与理论曲线一致. 因为分数级衍射束的可靠性因子已很好, 所以这种混入的结构必定只影响到整数级衍射束的温度分布, 而对分数级衍射束的测量强度不起作用, 因此这只能是 1×1 的结构. 如果在 2×1 的结构中混有 1×1 的结构, 则从 LEED 的斑点图上是无法区别的. 根据这个思想, 第一步我们加入了 10% 的 1×1 的体结构作尝试, 结果整数束的 R_{VHT} 立即从 0.33 下降到 0.30 (当然分数束的 R_{VHT} 是不会改变的), 这证实了我们设想的方向是对头的. 由图 2 可见, 在从 1×1 结构过渡到 π 键链结构的过程中, 原子 9 与 10 间及 8 与 10 间的键要断开后重新连接, 所以表面上残留的 1×1 结构必定是向外弛豫后的 1×1 结构. 经过几种尝试计算后, 我们在 2×1 结构中加入 15% 弛豫的 1×1 结构 ($d_1 = 0.63\text{\AA}$, $d_2 = 2.50\text{\AA}$, $d_3 = 0.73\text{\AA}$), 再计算 I - V 曲线, 整数级衍射束的可靠性因子下降为 0.28, 这比单是 2×1 的结构的 R_{VHT} 降低了 18%, 比 Himpfel 模型的整数束的 R_{VHT} (0.35) 降低了 25%. R_{VHT} 的值的比较如表 2 所示. 用我们模型 (我们计算的 2×1 结构加 15% 弛豫的 1×1 结构) 计算得到的 I - V 曲线与实验结果的比较如图 4 所示.

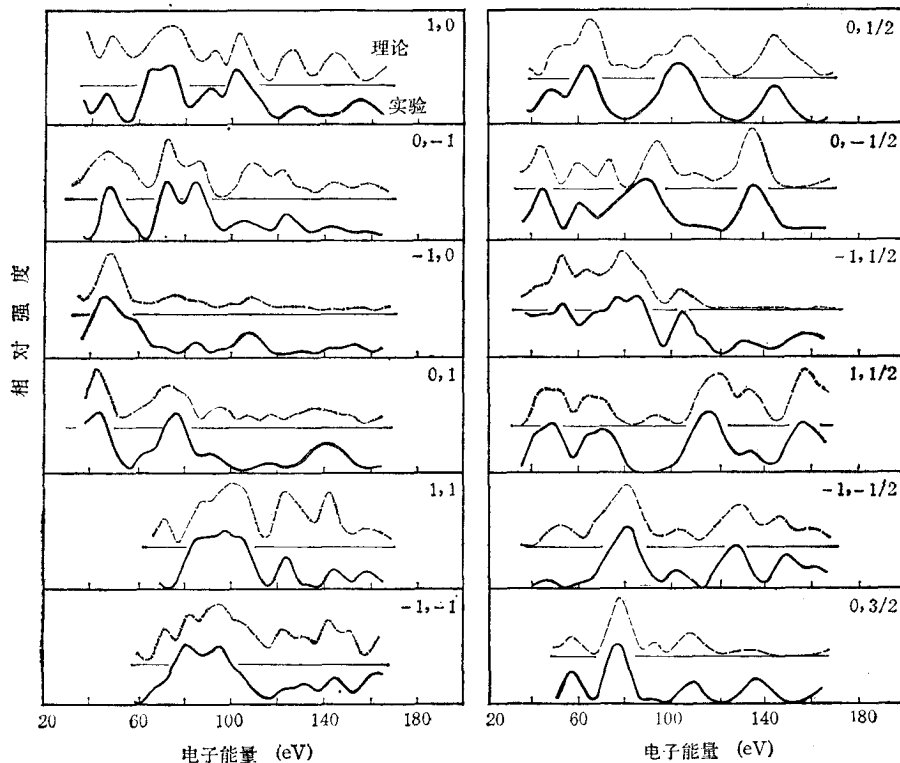
从上面的结果可见, 加入了 1×1 畴后, 整数束的 R_{VHT} 有了较大幅度的下降, 这决

表1 Si(111)2×1几种模型的原子位置(单位 Å) 坐标原点在体结构的第7个原子上; x, y, z 轴分别为 $[1\bar{2}\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ 和 $[111]$ 方向; $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3$ 是原子12的三个键角之和

位置 原子	体 结 构			Pandey 的工作			Tromp 等人的工作			Himpsel 等人的工作			本 工 作		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1	1.108	1.920	-3.919	1.108	1.920	-3.919	1.11	1.92	-3.91	1.09	1.92	-3.90	1.082	1.920	-3.969
2	4.434	0.000	-3.919	4.434	0.000	-3.919	4.43	0.00	-3.91	4.45	0.00	-3.93	4.468	0.000	-3.919
3	2.217	0.000	-3.135	2.217	0.000	-3.135	2.21	0.00	-3.20	2.21	0.00	-3.21	2.217	0.000	-3.239
4	5.542	1.920	-3.135	5.542	1.920	-3.135	5.54	1.92	-3.06	5.54	1.92	-3.08	5.537	1.920	-3.109
5	2.217	0.000	-0.784	2.217	0.000	-0.784	2.21	0.00	-0.92	2.22	0.00	-0.89	2.187	0.000	-0.919
6	5.542	1.920	-0.784	5.542	1.920	-0.784	5.54	1.92	-0.65	5.54	1.92	-0.69	5.467	1.920	-0.649
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.08	0.00	0.05	0.09	0.00	-0.02	0.037	0.000	-0.059
8	3.325	1.920	0.000	3.325	1.920	0.000	3.24	1.92	-0.05	3.24	1.92	-0.09	3.187	1.920	-0.129
9	0.000	0.000	2.351	0.984	0.000	2.136	0.91	0.00	2.28	0.95	0.00	2.18	0.997	0.000	2.201
10	1.108	1.920	3.135	2.341	1.920	2.136	2.34	1.92	2.13	2.34	1.92	2.11	2.357	1.920	2.091
11	3.325	1.920	2.351	4.400	1.920	3.272	4.30	1.92	3.56	4.34	1.92	3.37	4.297	1.920	3.411
12	4.434	0.000	3.135	5.576	0.000	3.272	5.42	0.00	3.26	5.46	0.00	2.99	5.457	0.000	2.971
b_1			0			0.3			0.38			0.44			
$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3$			351.4°			359°			359.97°			359.98°			

表 2 几种模型计算的可靠性因子 (R_{VHT}) 的比较

R_{VHT} \ 模型	Pandey 的工作	Tromp 的工作	Himpsel 的工作	本 工 作	
				单 2×1 结构	加 15% 1×1 结构
总 的	0.48	0.40	0.31	0.29	0.26
整数级衍射束			0.35	0.33	0.28
非整数级衍射束			0.27	0.24	0.24

图 4 本文模型的计算结果与实验数据的比较 (理论计算结果包括了最佳的 Si(111) 2×1 结构加 15% 弛豫的 1×1 结构的结果)

不是偶然的,可见 1×1 畴产生了不可忽略的影响。但是整数级衍射束的 R_{VHT} 还不够好,我们认为其原因是:既然存在这种弛豫的 1×1 结构,就有可能存在另一种弛豫的 1×1 结构。到底存在几种弛豫的 1×1 畴? 其比例又各为多少? 我们认为这与具体的实验条件有关,是很复杂的。只要对具体的实验结果进行充分仔细的计算,完全可以将可靠性因子进一步降低,达到理想的水平。但是我们认为根据一套实验数据计算出的 1×1 畴的结构情况只对此特定的实验结果适用,并不带有普遍性。所以重要的并不是具体的 1×1 畴的结构,而是 1×1 畴存在的影响这个事实。因此我们没有对各种可能弛豫的 1×1 畴及其可能的比例——进行计算。综上所述可见: Si(111) 2×1 清洁表面实际上很复杂,除了 2×1 结构 (仍属皱曲的 π -键链) 占主要地位外,还存在 1×1 畴

的影响,且可能是不止一种弛豫的 1×1 结构的混合,这或者和具体的实验条件有关。对具体的实验结果进行仔细的计算完全可以将可靠性因子进一步降低。正是这种复杂的 1×1 畴的影响的存在,导致 Si(111)2×1 再构表面的问题长期以来不能理想地被 LEED 检验所通过。我们认为,我们提出的 2×1 结构再加上 1×1 畴的影响的这种思想,已使这个问题基本上得到了解决。

参 考 文 献

- [1] D. Haneman, *Phys. Rep.*, **121** (1961), 1093.
- [2] J. J. Lander *et al.*, *J. App. Phys.*, **34** (1963), 2298.
- [3] A. Selloni *et al.*, *Solid State Comm.* **17** (1975), 387.
- [4] R. Seiwatz, *Surface Science*, **2**(1964), 473.
- [5] W. A. Hairison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977), 883.
- [6] K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, (1981), 1913.
- [7] F. J. Himpsel *et al.*, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 2257.
- [8] H. Liu, M. R. Cook *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 6137.
- [9] R. M. Tromp, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 6235.
- [10] E. Zanazzi and F. Jona, *Surface Science*, **62** (1977), 61.
- [11] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. (1979).
- [12] M. A. Van Hove, S. Y. Tong and M. H. Elconin, *Surface Science*, **64** (1977), 85.
- [13] S. Y. Tong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 4632.
- [14] S. Y. Tong and K. H. Lau, *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 7382.

STRUCTURE ANALYSIS OF Si(111)2×1 SURFACE AND THE EFFECT OF 1×1 DOMAIN WITH LOW-ENERGY ELECTRON DIFFRACTION

WU XUE-JUN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

XU GENG LIU HUI-ZHOU

(Department of Physics Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

One of the problems in surface physics which has not been solved for a long time is the atomic structure of reconstructed Si(111)2×1 surface. Basing upon the calculations on dynamics of low energy electron diffraction (LEED), we analysed the intensity-voltage curve in detail to test a lot of proposed models. The buckling π -chain model has been confirmed by our results. The atomic coordinates down to the sixth layer have been further modified, so that the agreement between theoretical calculation and experiment has been improved. The most salient feature of our optimum structure is a buckling of 0.44 Å. Finally, it has been shown that the existence of relaxed 1×1 domain in Si(111)2×1 surface caused a significant effect on the results. The *R*-factor of integral beam will be reduced considerably by taking into account the existence of relaxed 1×1 domain.