

用低能电子衍射研究 Si(111)7×7 表面的原子结构

蓝 田 徐飞岳

成都电讯工程学院微电子技术及电子材料系

1988年11月1日收到

本文提出了一个由低能电子衍射能带理论计算所确定的 Si(111)7×7 表面的不等边三角形聚合与添加原子模型。发现：第一层空间距 $d_1 = 0.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (膨胀 $21.3\% \pm 0.02 \text{ \AA}$)，第二层空间距 $d_2 = 0.83 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (膨胀 $5.9\% \pm 0.02 \text{ \AA}$)，第三层空间距 $d_3 = 0.69 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (收缩 $10.9\% \pm 0.08 \text{ \AA}$) 和第四层空间距 $d_4 = 2.38 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (膨胀 $3.8\% \pm 0.08 \text{ \AA}$)。

一、引 言

Si(111)7×7 表面的原子结构早在 60 年代初和 70 年代末就被广泛研究^[1-4]。一般采用低能电子衍射 (LEED) 和反射高能电子衍射 (RHEED) 来确定其表面的平移周期，从而曾提出了各种表面原子结构模型。如 Lander 和 Morrison 提出了空位模型^[1]，Harrison 提出了添加原子模型^[2]，Lerine 等人提出了波纹模型^[3]，Chadi 提出了扣环模型^[4]等。近几年内又采用透射电子衍射 (TED)，暗场透射电子显微镜 (DFTEM)，扫描隧道电子显微镜 (STM)，对撞离子散射 (ICISS) 以及中能和高能离子散射 (MEISS, HEISS) 等来确定其表面原子结构。并先后分别提出了锥形簇结构^[5]，乳状板结构^[6]和三角形聚合结构^[7]以及它们的改进模型等。但以上各模型只能定性地说明 Si(111)7×7 表面原子排布的平移周期，而不能提出精确的表面原子层间距和表面各原子的精确位置。这些问题目前仍只能用 LEED 谱计算来解决，然而观测 Si(111)7×7 表面 LEED 谱的工作至今报道很少，其理论计算报道更少。虽然文献[8]提出了四层 7×7 重构层是由 2×2 结构单元组成，并称是第一个初步通过 LEED 谱理论计算的模型，但至今未见其具体工作和结果。

本文采用自建的动力学理论的能带近似公式^[10]，对在国产 LEED 谱仪上观测 Si(111)7×7 表面的 (11)，(1 $\bar{1}$)，(10)，(0 $\bar{1}$)，(0 $\bar{2}$)，(1 $\bar{2}$) 和 (2 $\bar{2}$) 束¹⁾ 以及文献[9]观测的 (10)，(01) 和 (20) 束的 LEED 谱进行计算，确定了表面第 1—4 原子层间距的精确值，从而计算出精确的表面基矢 (b_1 和 b_2)，表面各原子的背键长 (l_d) 与最相邻 (d_{nn}) 和次相邻 (d_{nnn}) 原子间距。根据所获得的结构参数的分析，我们提出了 Si(111)7×7 重构表面的不等边三角形与添加原子模型，并对弛豫和重构的机理进行了初步探索。从各衍射束

1) 陆家和等，准电视速率 LEED 强度测量研制报告，清华大学鉴定会，(1987)。

不同结构参数对称性的分析,我们认为 $\text{Si}(111)7 \times 7$ 表面呈现出两半部分不等高的凹凸不平的波纹状结构。

二、计算结果

1. $\text{Si}(111)7 \times 7$ 表面的 LEED 图和 TED 图

用实验观测的 LEED 图^[10]和 TED 图^[7],如图 1(a)和(b)所示。本文确定的不等边三角形聚合与添加原子模型,如图 2(a)和(b)所示。其波纹状结构,如图 3 所示。

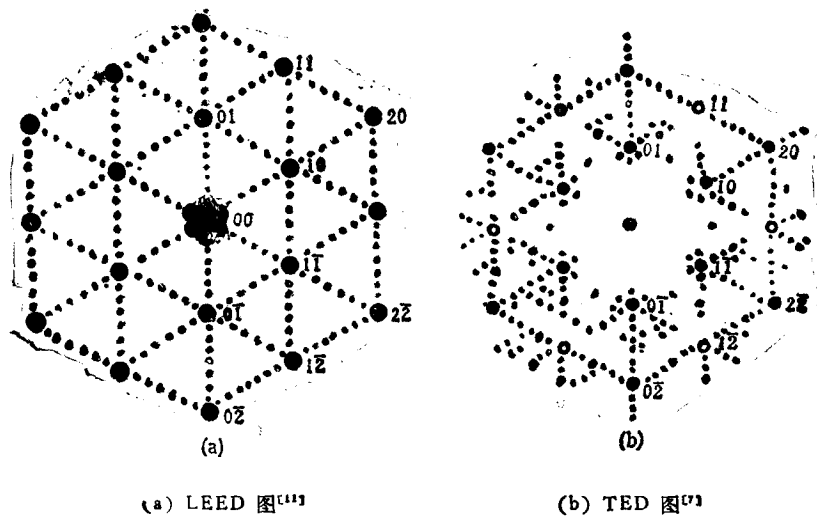
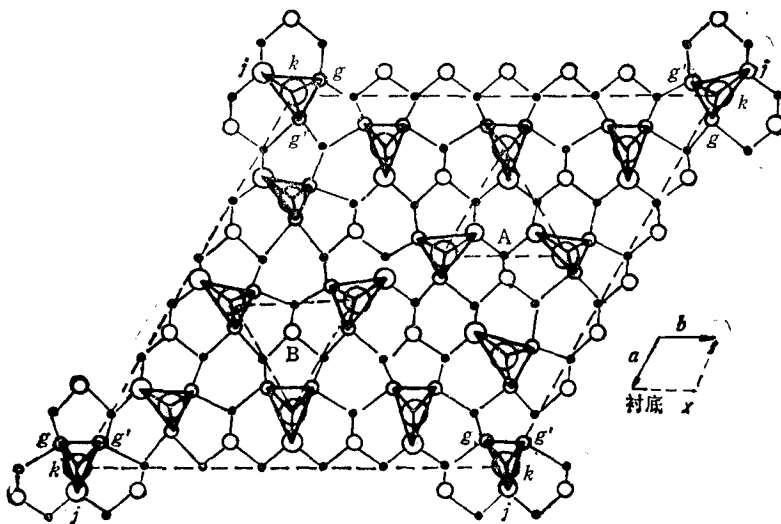
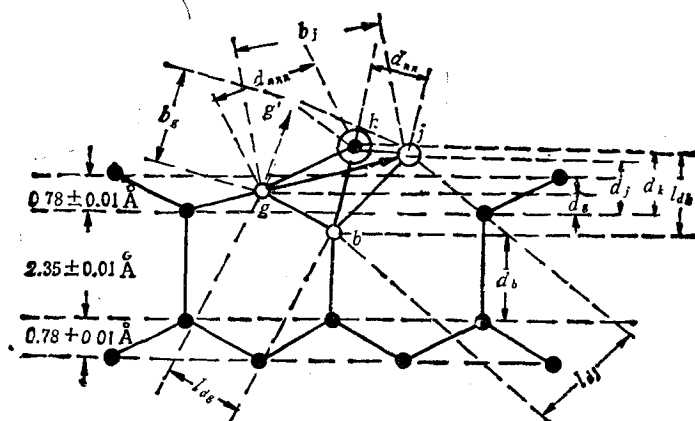


图 1 $\text{Si}(111)7 \times 7$ 表面的 LEED 图和 TED 图示意图



三角形 A 为原子上升区;三角形 B 为原子下降区; j 为上升原子; g 和 g' 为等高的下降原子; k 为添加原子,每个原胞共有 13 个 k 原子;空心圆为表面第 1-3 层原子;实心圆为第 4 层原子

图 2(a) 表面原胞结构图(顶视)



表面原子位置图(侧视) 图中各参数的意义见表2; 空心圆为表面原子; i 为上升原子; g 和 g' 为等高的下降原子; k 为添加原子; b 为第4层原子; 实心圆为理想结构原子

图2(b) Si(111)7×7 表面原子结构图

2. 计算结果

计算 Si(111)7×7 表面各束 LEED 谱时,使用的参数见表1.

根据 Si(111)7×7 表面的 LEED 图,参考其 TED 图,选用表1所列参数,使用自建的非镜像束公式^[11],和自编的 FORTRAN 程序在 VAX 11/780 计算机上计算的各束 LEED 谱(a)与观测值^[9](b)的比较,见图4.

在计算每条 LEED 谱时,首先选用最合理的相位组合,然后进行各原子层间散射波组合,最后优化有效势 W_0 和各原子层间距 d_n , 使理论计算与观测的 LEED 谱符合得最好为止. 我们获得各束表面的添加原子 k 与三聚原子 i, g, g' 的空间距 d_k, d_i, d_s , 以及由它们同 Si 的晶胞常数 ($a = 5.431 \text{ \AA}$) 计算出的聚合原胞基矢 b_i, b_s 和背键长 l_{dk}, l_{dj}, l_{ds} , 还有添加原子 k 和最相邻 i 原子、次相邻 g (或 g') 原子间距 d_{nn}, d_{nnn} 的值,见表2.

由图2(b)和表2可知,添加原子 k 处于表面最外层,各束的平均空间距 $d_k = 0.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$, 相对于理想原子层间距 ($d_i = 0.78 \text{ \AA}$) 膨胀 $0.17 \text{ \AA}$ (21.3%), 其背键平均长 $l_{dk} = 2.84 \pm 0.06 \text{ \AA}$, 膨胀 $0.49 \text{ \AA}$ (21.0%), 与表面最相邻 i 原子间距 $d_{nn} = 1.81 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (近似于 Si 的双键长 $2.22 \text{ \AA}$), 与次相邻 g (或 g') 原子间距 $d_{nnn} = 2.17 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (近似于 Si 的单键长 $2.35 \text{ \AA}$); 第二层 i 原子的各束平均空间距 $d_i = 0.83 \pm 0.05 \text{ \AA}$, 相对于理想原子层间距平均膨胀了 $0.05 \text{ \AA}$ (5.9%), 其背键平均长 $l_{di} = 2.48 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 膨胀了 $0.13 \text{ \AA}$ (5.5%), 其表面聚合基矢平均长 $|b_i| = 4.04 \pm 0.08 \text{ \AA}$, 相对于理想值膨胀了 $0.2 \text{ \AA}$ (5.2%); 第三层 g (或 g') 原子的各束平均空间距 $d_s = 0.69 \pm 0.08 \text{ \AA}$, 平均收缩 $0.09 \text{ \AA}$ (-10.9%), 其

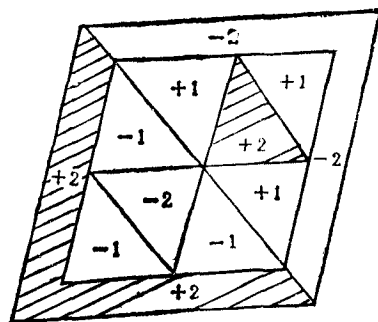


图3 Si(111) 7×7 表面的波纹状结构图(将原胞进行平移,则得波纹网格图) +2表示最高峰; +1表示次高峰; -2表示最低谷; -1表示次低谷

表 1

束	坐 标		倒格矢长 $K_{hk}(\text{\AA}^{-1})$	表面原子面积 $\sigma_a(\text{\AA}^2)$	入射角 $\theta(^{\circ})$	有效势 $W_0(\text{eV})$
	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$				
(11)	3.840	3.840	0.260	12.772	0	6-17
(1 $\bar{1}$)	3.840	-3.840	0.105	12.772	0	2-14
(10)	3.840	0	0.260	12.772	0	8-18
(0 $\bar{1}$)	0	-3.840	0.260	12.772	0	6-10
(12)	3.840	-1.920	0.197	12.772	0	5-8
(02)	0	-1.920	0.521	12.772	0	7-16
(2 $\bar{2}$)	1.920	-1.920	0.301	12.772	0	4-7
(10) $^{[9]}$	3.840	0	0.260	12.772	0	7-16
(01) $^{[9]}$	0	3.840	0.260	12.772	0	3-39
(20) $^{[9]}$	1.920	0	0.521	12.772	0	1-10

注: $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$, $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$, $z = 14$, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, $F = 9 \times 10^9 \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$, $R = 0.196 \text{\AA}$, $U_0 = 9.834 \text{eV}$, $a = 5.431 \text{\AA}$.

背键平均长 $l_{dg} = 2.08 \pm 0.16 \text{\AA}$, 收缩 $0.27 \text{\AA}$ (-11.5%), 其表面聚合基矢平均长 $|b_s| = 3.40 \pm 0.26 \text{\AA}$, 收缩 $0.44 \text{\AA}$ (-11.5%); 第四层 b 原子的各束平均空间距 $d_s =$

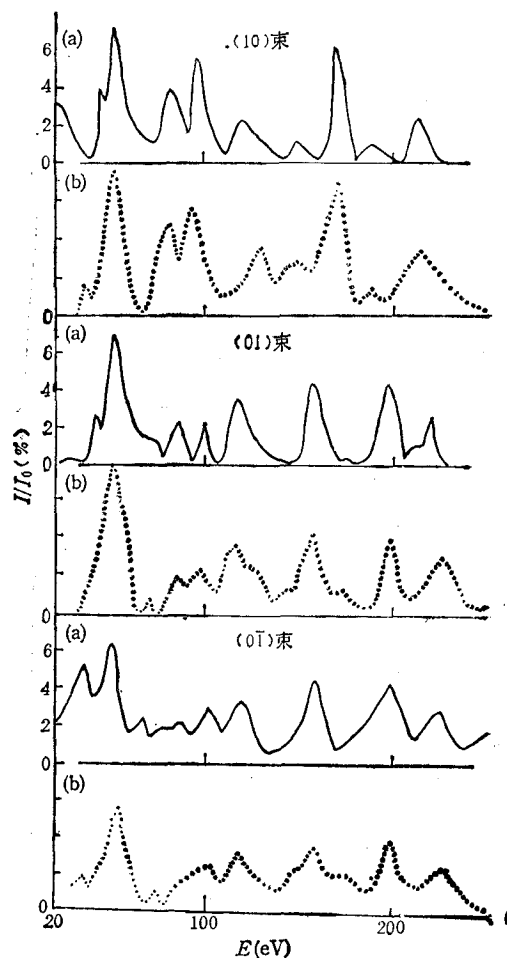
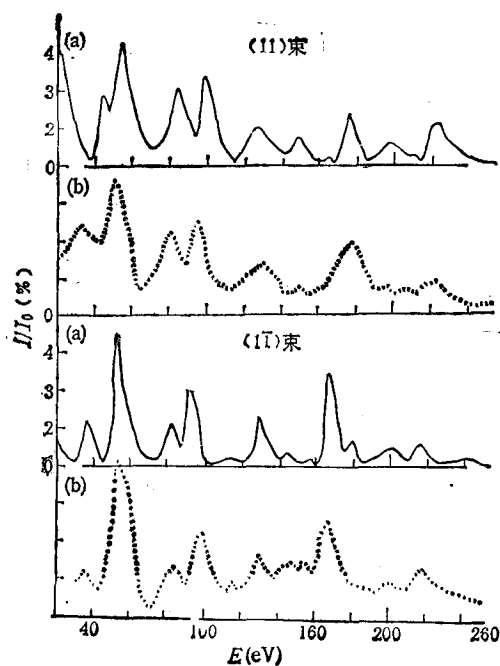


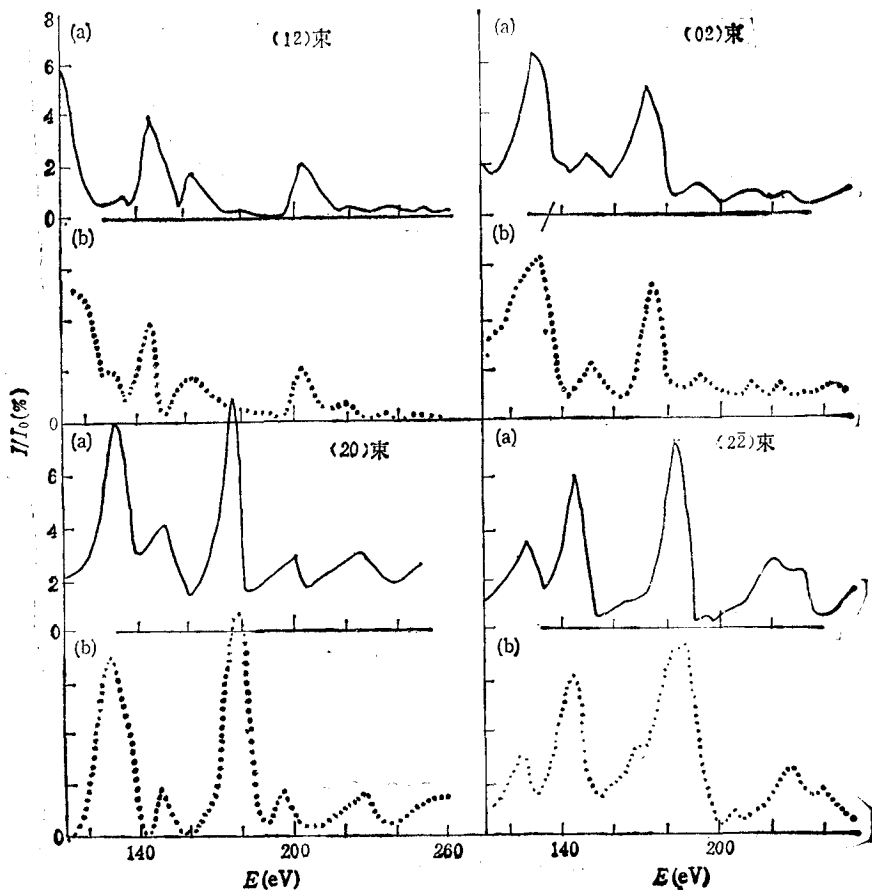
图 4 Si(111)7×7 表面的(11),(1 $\bar{1}$),(10),
(a) 与观测的 $^{[9]}$ (b) LEED

$2.38 \pm 0.08 \text{ \AA}$, 相对于理想原子层间距 ($2.35 \text{ \AA}$) 膨胀 $0.03 \text{ \AA}$ (3.5%).

三、讨论与结论

1. 对 LEED 谱诸峰组合的讨论

每条 LEED 谱中出现的诸峰都是表面添加原子 k 与表面三聚原子 j , g 和 g' 以及衬底 b 原子的散射波的迭加. 如对 (11) 束, 我们将其空间距 $d_k = 0.925 \text{ \AA}$, $d_j = 0.825 \text{ \AA}$, $d_g = 0.66 \text{ \AA}$ 和 $d_b = 2.30 \text{ \AA}$ 分别代入公式中, 可得其各自的 LEED 谱峰, 如图 5 曲线 a 至 d 所示. 如将各空间距同时代入公式, 则得各峰组合的 LEED 谱, 如图 5 曲线 e 所示. 显然它是 a , b , c 和 d 峰的迭加. 由 e 可知, (11) 束的 LEED 谱主要来源于 k, j 和 g (或 g') 原子的散射波, 而衬底 b 原子的散射波强度很弱, 它只作为 LEED 谱背底的部分细节, 如将它忽略, 而 LEED 谱的主要特征峰基本不变, 只失去部分背底细节, 如图 5 的 f 它只比 e 少了 d_b 峰.



(01), (01), (12), (20), (02) 和 (22) 束理论计算谱的比较 $\theta = 0(^{\circ})$; $\phi = 0(^{\circ})$

表 2 本文计算结果(单位: Å)
 $(a = 5.431 \text{ Å}, d_1 = 0.78 \text{ Å}, d_2 = 2.35 \text{ Å}, |b| = 3.84 \text{ Å})^{1)}$

束	第 1-3 层间距(弛豫量)			第 4 层间距(弛豫量)		背波长(弛豫量)		聚合基矢长(弛豫量)		表面原子间距	
	$d_k(\%)$	$d_l(\%)$	$d_e(\%)$	$d_h(\%)$	$l_{2k}(\%)$	$l_{4l}(\%)$	$l_{4k}(\%)$	$ b_l (\%)$	$ b_s (\%)$	$d_{..}$	$d_{...}$
11	0.925(18.6)	0.825(5.8)	0.660 (-15.6)	2.30(-2.1)	2.775(18.1)	2.475(5.3)	1.980 (-15.7)	4.042(5.2)	3.233 (-15.8)	1.870	2.349
1 $\bar{1}$	0.935(19.9)	0.790(1.2)	0.645 (-17.3)	2.30(-2.1)	2.805(19.4)	2.370(0.9)	1.935 (-17.7)	3.870(0.8)	3.160 (-17.7)	1.830	2.253
10	0.970(24.4)	0.830(6.4)	0.650 (-16.7)	2.25(-4.3)	2.910(23.8)	2.490(6.0)	1.950 (-17.0)	4.066(5.9)	3.185 (-17.1)	1.955	2.369
0 $\bar{1}$	0.950(21.8)	0.800(2.6)	0.630 (-19.2)	2.40(2.1)	2.850(21.3)	2.40(2.1)	1.890 (-19.6)	3.919(2.1)	3.087 (-19.6)	1.788	2.285
1 $\bar{2}$	0.965(23.9)	0.855(9.6)	0.755 (-3.2)	2.40(2.1)	2.895(23.2)	2.565(9.1)	2.265 (-3.6)	4.189(9.1)	3.699 (-3.7)	1.312	1.496
02	0.955(22.4)	0.835(7.1)	0.765 (-1.9)	2.46(4.7)	2.865(21.9)	2.505(6.6)	2.295 (-2.3)	4.091(6.5)	3.748 (-2.4)	2.154	2.370
22	0.890(14.1)	0.805(3.2)	0.750 (-3.8)	2.46(4.7)	2.670(13.6)	2.415(2.8)	2.250 (-4.3)	3.944(2.7)	3.674 (-4.3)	1.302	1.401
10 $\bar{1}0$	0.940(20.5)	0.840(7.7)	0.670 (-11.1)	2.30(-2.1)	2.820(20.0)	2.520(7.2)	2.010 (-14.5)	4.115(7.2)	3.282 (-14.5)	1.898	2.391
01 $\bar{1}0$	0.980(25.6)	0.850(9.0)	0.650 (-16.7)	2.50(6.4)	2.940(25.1)	2.550(8.5)	1.950 (-17.0)	4.164(8.4)	3.185 (-17.1)	1.843	2.427
20 $\bar{1}0$	0.950(21.8)	0.830(6.4)	0.770 (-1.3)	2.46(4.7)	2.850(21.3)	2.490(6.0)	2.310 (-1.7)	4.006(4.3)	3.772 (-1.8)	2.181	2.355
平均值	0.95±0.02 (21.3)	0.83±0.02 (5.9)	0.69±0.05 (-10.9)	2.38±0.08 (3.8)	2.84±0.06 (21.0)	2.48±0.05 (5.5)	2.08±0.16 (-11.5)	4.04±0.08 (5.2)	3.40±0.26 (-11.5)	1.81±0.2	2.17±0.3

1) a 为 Si 晶体晶胞常数, d_1 为理想第一原子层间距, d_2 为理想第二原子层间距, $|b|$ 为理想表面基矢长。

2 对不等边三角形聚合与添加原子模型机理的讨论

根据表 2 数据分析, 我们认为 Si(111)7×7 重构表面采用不等边三角形聚合与添加原子模型来描述较为合理(见图 2)。

其重构和弛豫机理可认为是当 Si(111) 表面垂直方向的周期被终断后, 表面每个 Si 原子断裂了三个 sp^3 杂化键, 这时表面电子云发生重排, 表面每三个 Si 原子 i , g 和 g' 分别采用两个不等性 sp^3 杂化轨道相互聚合成三角形环状结构, Si—Si 之间形成 σ 键。它与背键形成倒三角锥体结构, 在其底的三角处的每个 Si 原子上还余下一个 sp^3 杂化轨道(通常称悬挂键), 它们分别与底中心的添加原子 k 又形成三个 σ 键。这时 k 原子采用的是 sp^2 杂化轨道, 因此 k 原子上还有一个未参加杂化的 p 电子。它与表面三原子环中的任一 i 原子的 p 电子形成 π 键, 所以 $k-i$ 原子间具有 σ 和 π 键的双键性质($d_{nn} = 1.81 \pm 0.2 \text{ \AA}$)。由于表面 i 原子杂化轨道的 p 成分增加, s 成分减少, 相应的背键 p 成分减少, s 成分增加, 故背键的键能减弱, 键长增加 $0.13 \text{ \AA}$ ($d_{d_i} = 2.48 \pm 0.05 \text{ \AA}$), 空间距增加 $0.05 \text{ \AA}$ ($d_i = 0.83 \pm 0.02 \text{ \AA}$), 表面聚合基矢相应增加 $0.2 \text{ \AA}$ ($|b_j| = 4.04 \pm 0.08 \text{ \AA}$); 而 $k-g$ (或 $k-g'$) 原子间只有 σ 单键 ($d_{nn} = 2.17 \pm 0.3 \text{ \AA}$), 相对背键 p 成分增多, s 成分减少, 故背键较强, 键长缩短 $0.27 \text{ \AA}$ ($d_{d_g} = 2.08 \pm 0.26 \text{ \AA}$), 空间距也缩短 $0.09 \text{ \AA}$ ($d_g = 0.69 \pm 0.05 \text{ \AA}$), 表面聚合基矢缩短 $0.44 \text{ \AA}$ ($|b_r| = 3.40 \pm 0.26 \text{ \AA}$)。

2.1 对波纹状网格结构的讨论

详细分析表 2 各数据后, 可看出当添加原子 k 在不同位置时, 空间距 d_k 值各不相同, 一般有三种情况: k 原子处于波谷的值最小[如(22)束的 $d_k = 0.89 \text{ \AA}$]; 处于波峰之间的值较大[如(12), (02)和(20)束的 $d_k \approx 0.95 \text{ \AA}$]; 处于波峰的值最大[如(10)和(01)束的 $d_k = 0.97 \text{ \AA}$] 或较大[如(11)和(11)束的 $d_k = 0.93 \text{ \AA}$]。第 2 层 i 原子对全部束都比理想值增加了 $0.05 \text{ \AA}$ 。第 3 层的 g (或 g') 原子有两种情况, 在波峰处[如(11), (11), (10), (01)和(01)束]平均 $d_g = 0.65 \text{ \AA}$, 在波峰之间或波谷处[如(12), (02), (20)和

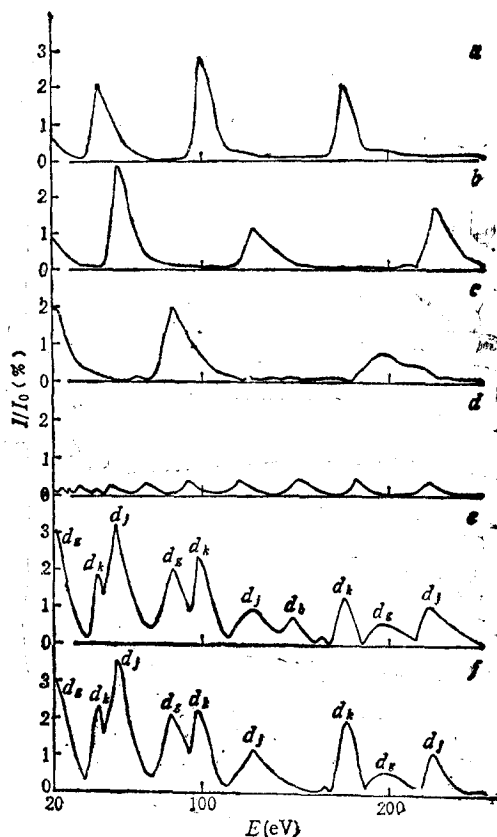


图 5 Si(111)7×7 表面(11)束 LEED 谱各峰的组合
曲线 a 为 $d_k = 0.94 \text{ \AA}$; 曲线 b 为 $d_i = 0.84 \text{ \AA}$; 曲线 c 为 $d_g = 0.67 \text{ \AA}$; 曲线 d 为 $d_b = 2.30 \text{ \AA}$; 曲线 e 为 $d_k + d_i + d_g + d_b$; 曲线 f 为 $d_k + d_i + d_g$; $\theta = 0(^{\circ})$; $\phi = 0(^{\circ})$

(22)束]平均 $d_z = 0.76 \text{ \AA}$, 它们与理想层间距($0.78 \text{ \AA}$)非常相近. 对第 4 层 b 原子也有两种情况, 在波峰处[如(11), (1 $\bar{1}$), (10), (01)和(0 $\bar{1}$)束]一般收缩 $0.05 \text{ \AA}$, 在波峰之间或波谷处一般约膨胀 $0.1 \text{ \AA}$. 如果把原胞中每个原子的高度都精确地画出(如图 3), 就可看出 Si(111) 7×7 表面呈现出两半部分不等高的凹凸不平的波纹结构. 这种原胞结构能综合地反映出前人提出的几种主要模型的特征^[1-7], 同时它还能被暗场透射电子显微镜 (DFTEM) 的显微图象所证实^[7]. 将此原胞进行平移, 则得此表面的波纹网格图.

4. 结论

本文采用自建的低能电子衍射动力学理论的能带近似公式, 计算了在国产 LEED 谱仪上观测的 Si(111) 7×7 表面的各束 LEED 谱. 确定表面第 1—4 原子层空间距的精确值, 并由它们同晶胞常数一起算出了表面各种精确的结构参数.

根据各束结构参数的分析, 本文提出了 Si(111) 7×7 重构表面的不等边三角形聚合与添加原子模型, 并对重构和弛豫机理进行了初步探讨.

根据原胞中各对称点结构参数的分析, 有力地说明了 Si(111) 7×7 表面存在两半部分不等高和具有凹凸不平的波纹结构. 此模型能反映出作者所提出的主要模型的特征, 也被暗场透射电子显微镜的显微图象所证实.

- [1] J. J. Lander, J. Morrison, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1403.
- [2] W. A. Harrison, *Surf. Sci.*, **55**(1976), 1.
- [3] J. D. Levine, S. H. McFarlane and P. Mark, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 5415.
- [4] D. J. Chadi, *Surf. Sci.*, **99**(1980), 1.
- [5] M. Aono, R. Souda, C. Oshima and Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 801.
- [6] L. C. Snyder, Z. Wasserman and J. W. Moskowitz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1266; L. C. Snyder, *Surf. Sci.*, **140**(1984), 101.
- [7] P. M. Petroff and R. J. Wilson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 199.
- [8] 杨威生、赵汝光, 第四届全国表面与界面物理会议, **B13**(1986), 42.
- [9] W. S. Yang, S. C. Wu and F. Jona, *Surf. Sci.*, **169**(1986), 383.
- [10] E. G. McRae, *Surf. Sci.*, **124**(1983), 106.
- [11] 蓝田、徐飞岳, 化学学报, **47**(1989), 104; 蓝田、徐飞岳, 原子与分子物理学报, **5**(1988), 760.

SURFACE ATOMIC STRUCTURE OF THE Si(111) 7×7 SURFACE STUDIED BY LOW-ENERGY ELECTRON DIFFRACTION

LAN TIAN XU FEI-YUE

Department of Micro-Electronics Technology and Electronic Materials,

Chengdu Institute of Radio Engineering

(Received 1 November 1988)

ABSTRACT

In this paper, a scalene triangle-dimer-adatom model of the Si(111)7×7 surface determined from band theory calculation of Low-Energy electron diffraction is presented. We found the first-layer spacing distance $d_1 = 0.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (expanded 21.3% $\pm 0.02 \text{ \AA}$), the second-layer spacing distance $d_2 = 0.83 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (expanded 5.9% $\pm 0.02 \text{ \AA}$), the third-layer spacing distance $d_3 = 0.69 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (contracted 10.9% $\pm 0.05 \text{ \AA}$) and the fourth-layer spacing distance $d_4 = 2.38 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (expanded 3.8% $\pm 0.08 \text{ \AA}$).