

室温下 Ge(111) 表面原子的协调运动*

盖 崢 何 谊 杨 威 生

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(1995 年 6 月 15 日收到)

用扫描隧道显微镜观察了 Ge(111) 表面的由快速降温至室温而保留下来的中温相. 发现除了单个 Ge 增原子的扩散运动外, 主要的运动是发生在畴界上的 Ge 增原子列的开环和闭环协调运动. 从实验上证实了这种最近引起很大实验和理论兴趣的运动方式. 通过观察又提出了有待进一步实验和理论研究的问题.

PACC: 6116; 6800

1 引 言

尽管从应用的角度看, 锗表面的重要性不如硅, 但作为元素半导体的解理面, Ge(111) 表面多年来一直受到重视^[1-15]. 从低能电子衍射 (LEED) 的消失斑点分布推断此表面经轰击退火处理后的结构是 $c(2 \times 8)$ ^[2], 这一结论随即被扫描隧道显微镜 (STM) 像所证实^[4]. X 射线衍射^[6]和中能离子散射^[8]研究进一步表明此表面的增原子 (adatom) 是在 T_4 位. 至今增原子-另原子 (rest atom) 结构已被公认是此表面的构成单元^[6-15]. 最近更细致的研究又表明, 每个 $c(2 \times 8)$ 元胞中的两个增原子-另原子结构单元并不是象最初推断的那样是完全相同的^[2], 而是有微小的不对称^[11, 13]. 另一方面, 很早就知道这个表面在 573 K 以上就会转变成 (1×1) 结构^[1]. 经过一系列研究, 如今知道这种转变实际上是由于增原子在高于此温度时变得相当可动而有序化, 从而不再排成 $c(2 \times 8)$ 结构^[3, 5, 9, 12, 14]. 这种 (1×1) 结构被称为中温相 (moderate temperature phase), 并可被极少量杂质原子固定到室温^[14, 16-18]. 这种中温相的结构单元仍是增原子-另原子, 只是它们形成不大的 2×2 畴, 畴界是短程 $c(2 \times 4)$ 结构^[14]. 本文是用 STM 研究在室温下的这种结构中的增原子的运动情况.

对这类原子的活动的兴趣源于 Golovchenko 等的研究工作^[19, 20]. 他们发现在室温附近 Ge(111) 表面上的增原子 (Ge 或外来原子) 能作协调运动 (concerted atomic motion)^[19] 或长跳 (long jump)^[20]. 他们的研究已引起了理论分析的兴趣^[15]. 当然, 对表面原子运动的兴趣是由来已久的, 并有许多应用的背景^[21, 22].

2 实 验

实验是在由样品制备室和配备有 STM, LEED 和俄歇电子能谱 (AES) 的主室构成的

* 国家自然科学基金资助的课题.

超高真空 STM 系统^[23]中进行的.

样品为掺 Sb 的 Ge(111)单晶片,尺寸为 7 mm×7 mm×0.5 mm,电阻率 $\rho=18-20\Omega\cdot\text{cm}$.在对样品进行多次 Ar^+ 轰击($6.6\times 10^{-3}\text{Pa}\times 600\text{V}\times 2\text{h}$)和退火($800\text{C}\times 20\text{min}$,然后缓慢降温)后,得到明锐的 $c(2\times 8)$ LEED 图形,同时表面氧和氮的 AES 信号很弱,即 $\text{O}(503\text{eV})/\text{Ge}(47\text{eV})$ 和 $\text{N}(379\text{eV})/\text{Ge}(47\text{eV})$ 峰-峰俄歇强度比小于 3×10^{-4} ,说明样品表面是清洁有序的 Ge(111) $c(2\times 8)$ 表面.

STM 采用恒定电流模式工作,偏压加在样品上,针尖接地,因此正偏压图像反映样品的空态,负偏压图像则反映样品的占有态.

3 实验结果

人们已经对清洁的 Ge(111) $c(2\times 8)$ 表面做了许多研究.图 1 是清洁有序的表面

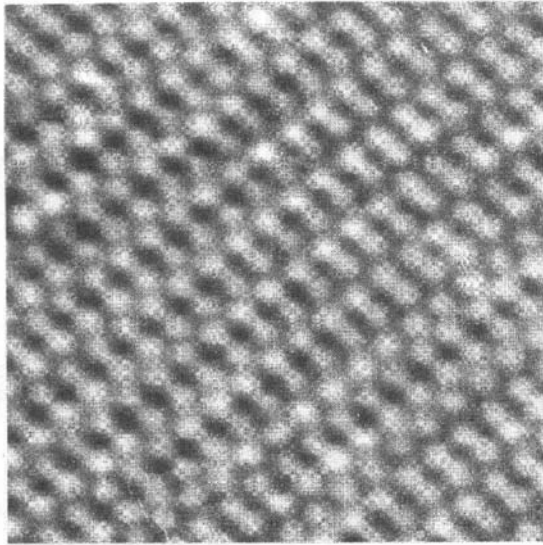
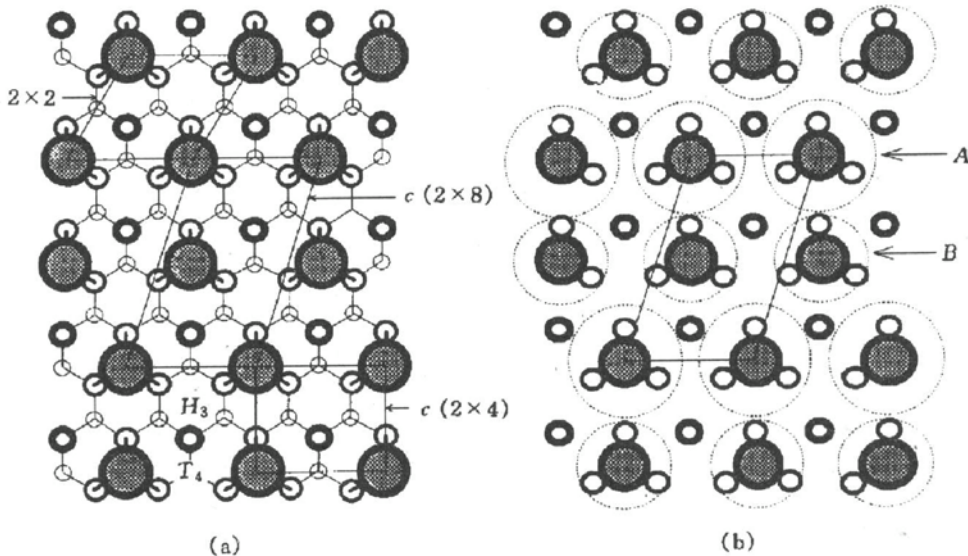
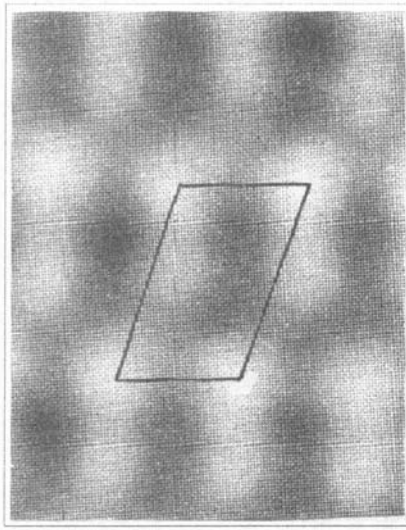


图 1 清洁 Ge(111) $c(2\times 8)$ 表面的 STM 图像 10.5 nm × 10.5 nm, 2.5 V, 0.5 nA

的 STM 图像.图 2 是该表面 $c(2\times 8)$ 重构的增原子-另原子结构模型^[2,4]和与之相应的 STM 图像.该结构以 2×2 和 $c(2\times 4)$ 为构成单元,其中每个 Ge 增原子都占据 T_4 位^[6,8].每个元胞中有两个增原子和两个另原子,这些原子都有一个悬挂键.它们之间通过从增原子向另原子转移电荷来降低能量,这使得我们在 STM 的空态图(正偏压图)中看到增原子,而在占有态图(负偏压图)中看到另原子^[10].每个元胞中的两个增原子(或另原子)稍有不称^[11,13],如图 2(b), (c)所示.

图 3 是在退火中快速降温后得到的 Ge(111)表面的 STM 图像.可以看出该表



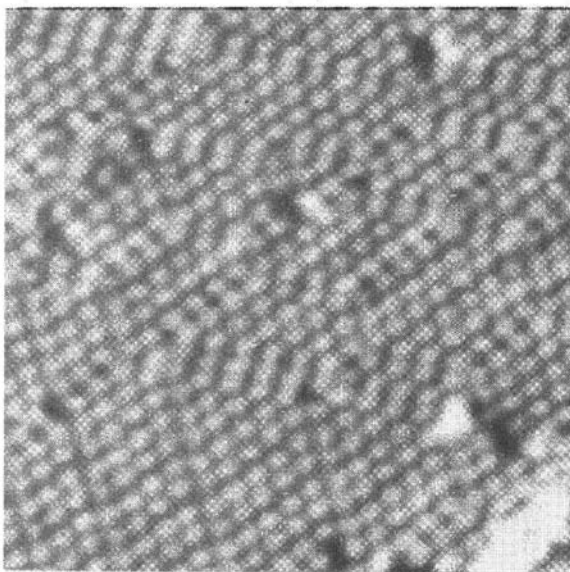


(c)

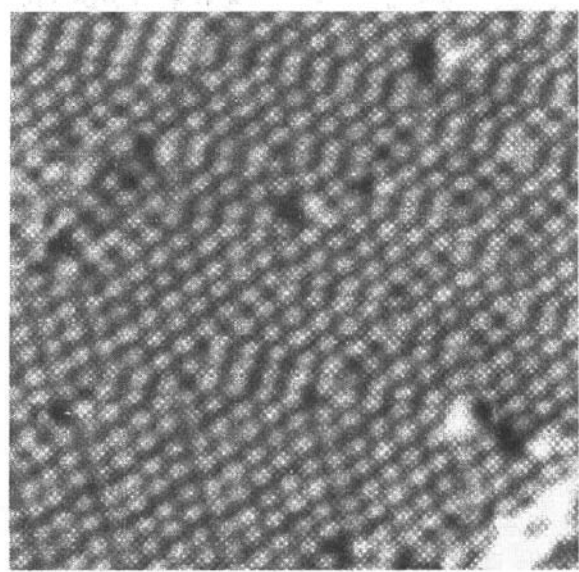
图2 (a), (b)为增原子-另原子结构模型, 图中画出了 $c(2 \times 8)$ 和它的构成单元 2×2 和 $c(2 \times 4)$ 的元胞, 大圆、中圆和小圆分别对应于增原子、第一层和第二层原子, 第一层原子中不与增原子成键的、具有一个悬挂键的粗边中圆是另原子, 所有的增原子都占据 T_4 位, $c(2 \times 8)$ 元胞中 A、B 两个增原子稍有不对称; (c) 为与 (b) 相应的清洁 Ge(111) $c(2 \times 8)$ 表面的 STM 图像

面是由许多大小和形状相当不同的 2×2 的畴组成, 畴的尺寸在几纳米左右. 这些畴之间的相对位置略有错动, 使相邻两个畴的畴界成为由并排的两列原子构成短程的 $c(2 \times 4)$ 结构. 从图 3 中还可以看到表面上有一些缺陷存在. 这是中温相的典型结构^[3, 5, 14, 20].

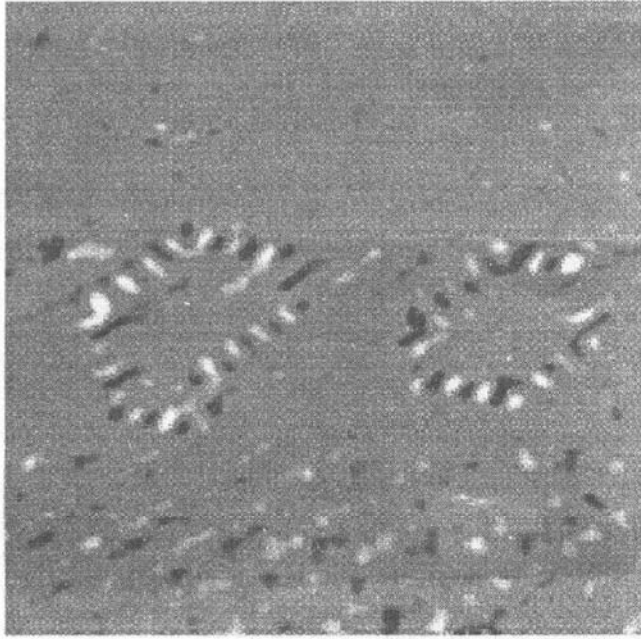
图 3(a) 和 (b) 是在同一位置连续采集的两幅 STM 图像, 它们已经经过漂移校正. 图 3(c) 是图 3(a) 减图 3(b) 的结果. 图 3(c) 中大部分区域几乎是平的, 这是意料之中的, 但引人注意的是在该图的中央部分却出现了由黑白相间的圆点构成的两个闭合环. 图 3(c) 中的白点表示在图 3(a) 中该位置有一个增原子, 而在图 3(b) 中该原子已移至旁边的黑点处. 也就是说这两个环上的全部原子在我们采集的这两幅图的时间间隔内 (6 min) 发生了协调运动, 原子移动的距离是相邻表面原子间距的二分之一 (即衬底基矢的长度为 0.4 nm). 为了方便地研究这些运动, 我们在未重构的 Ge(111) 的 1×1 网格上画出了图 3(a) 和 (b) 中所示的两个环附近的原子, 如图 4 所示. 该图中灰色的原子是两幅图中位置没有变化的原子, 即图 3(c) 中灰色区域; 那些位置发生变化的原子则以白黑两色画出, 白色和黑色原子的位置分别对应于图 3(a) 和 (b) 中相应原子的位置, 即图 3(c) 中白、黑点的位置. 图中左侧圆环附近用同心圆标记的是一个缺陷. 该图还画出了 2×2 畴的畴界, 点线



(a)



(b)



(c)

图3 (a)为 Ge(111)表面中温相的 STM 图像,(b)为 6 min 后在(a)的同一位置得到的 STM 图像,两幅图已经过漂移校正,14.4 nm×14.4 nm,1.5 V,1 nA;(c)为图(a)减图(b)得到的差值,它反映的是(a)和(b)两幅图中原子位置的变化

和实线分别对应于图 3(a)和(b)中的畴界.可以看出处于畴界两侧原子构成 $c(2 \times 4)$ 结构.从图 4 可以看出,图中确实有两圈原子的位置发生了移动,这些移动的原子都排列在畴界上,取 $\langle 011 \rangle$ 方向.由于 (2×2) 和 $c(2 \times 4)$ 的增原子都占据 T_4 位^[6,8],因而图 4 中所有原子移动之后的位置也都是 T_4 位上,也就是说在这两幅图间的这两圈原子的移动是从一个 T_4 位到相邻的一个 T_4 位.在我们的实验中没有发现 H_3 位的原子.从该图还可以看出这两圈原子运动的结果是左侧运动原子环包围的畴扩大,而右侧环包围的畴则缩小.

图 4 中左侧移动原子环的旁边有一个缺陷,但在右侧环的周围的表面却是完整无缺陷的,也就是说在这种运动中缺陷不是必需的.因此可以得到这样

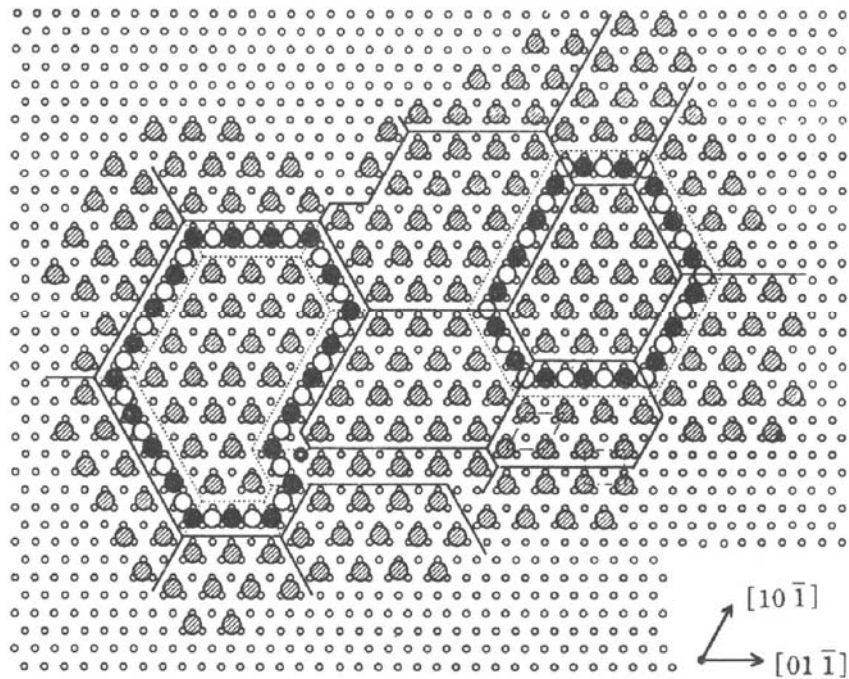


图4 在 Ge(111)1×1 点阵上画出的图 3 中的原子位置 斜纹原子标定的是在图 3(a),(b)两图中位置没有变化的原子,白色和黑色原子分别对应于(a)和(b)中位置变化了的原子位置,即图 3(c)中的白、黑点;点线和实线画出了原子运动前后的 2×2 畴的畴界以及畴和畴界的构成单元 2×2 和 $c(2 \times 4)$ 结构,左侧环的旁边用同心圆标记的是一个缺陷

一个结论:在 Ge(111)的中温相的表面上,处于 2×2 畴界上的一圈原子在室温下可以沿 $\langle 011 \rangle$ 方向作协调运动. 我们称之为闭环运动.

Phaneuf 和 Webb^[3]曾预言过 Ge(111)表面中温相的这种运动方式. 他们认为这种表面结构的畴界能量很小,很容易发生移动,并且运动会导致相关畴的扩大和收缩. 上面我们看到的这种原子在畴界上的闭环运动便是他们所说的 breathing fluctuation 的证据.

图 5(a), (b)和(c)是另一组与图 3 相似的图像. 比较图 5(a)与(b)这两幅图中原子位

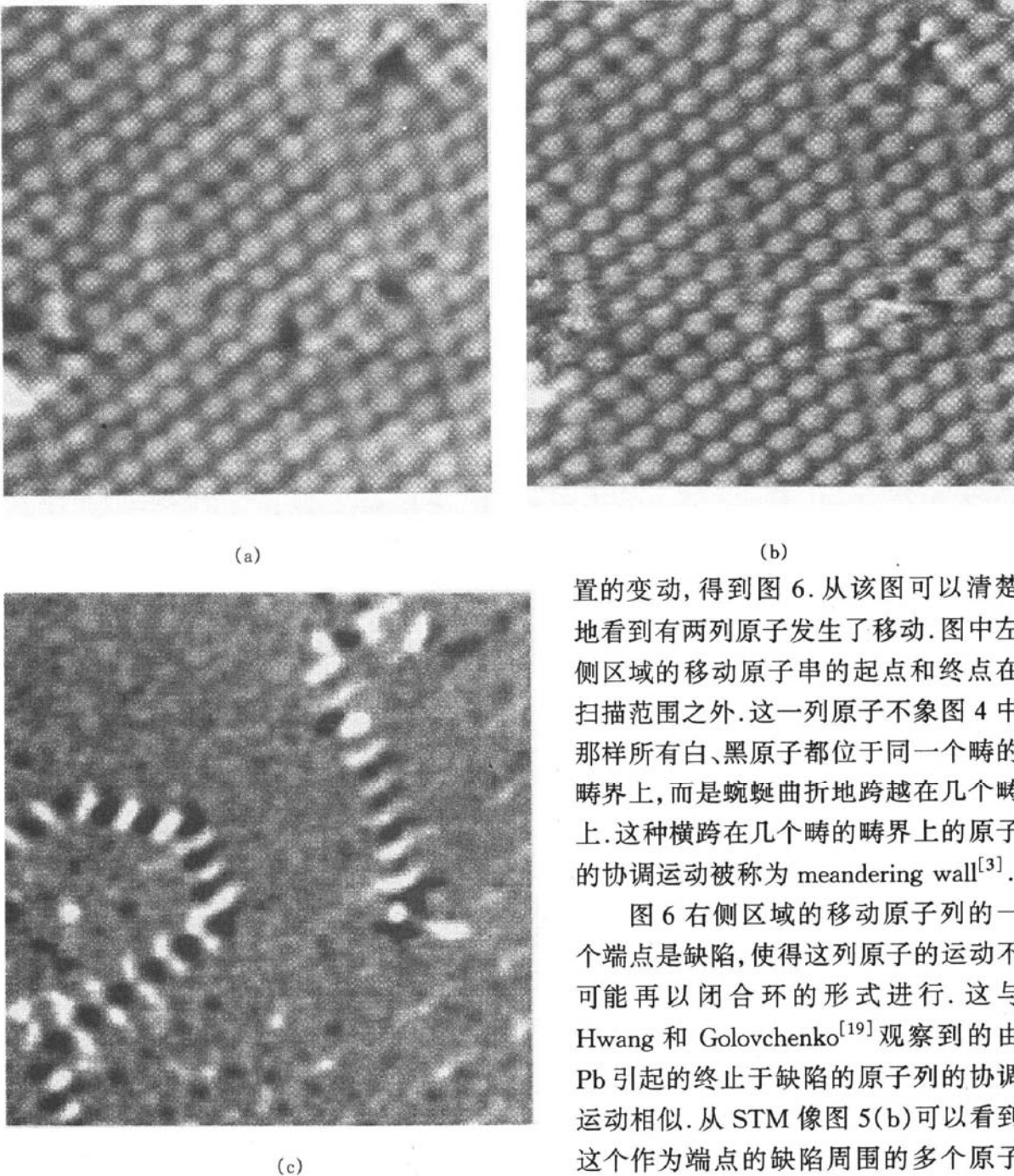


图 5 与图 3 类似的 STM 图像和它们的差值 $9.4 \text{ nm} \times 9.4 \text{ nm}$, 1.5 V , 1 nA ; (a), (b)两幅图之间的时间间隔是 5 min

置的变动, 得到图 6. 从该图可以清楚地看到有两列原子发生了移动. 图中左侧区域的移动原子串的起点和终点在扫描范围之外. 这一列原子不象图 4 中那样所有白、黑原子都位于同一个畴的畴界上, 而是蜿蜒曲折地跨越在几个畴上. 这种横跨在几个畴的畴界上的原子的协调运动被称为 meandering wall^[3].

图 6 右侧区域的移动原子列的一个端点是缺陷, 使得这列原子的运动不可能再以闭合环的形式进行. 这与 Hwang 和 Golovchenko^[19]观察到的由 Pb 引起的终止于缺陷的原子列的协调运动相似. 从 STM 像图 5(b)可以看到这个作为端点的缺陷周围的多个原子的位置都发生了移动, 因此这一列原子的运动很可能是与缺陷的存在密切相

关的. 我们称这种原子列至少有一端终止于缺陷的不形成闭环的原子列的运动为开环运动.

我们用 STM 在室温下看到在 Ge(111)表面中温相中存在着两种运动方式:一种是闭环运动,另一种是以缺陷为起点的原子列的开环运动.

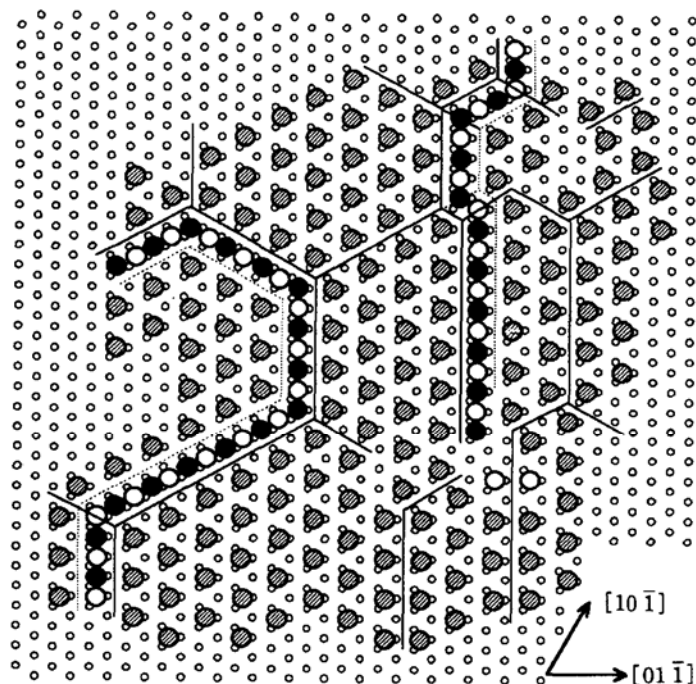


图 6 与图 4 类似,标定的是图 5(a), (b)两幅图中原子的位置 图中有两列原子发生了移动,左侧运动原子列的起点和终点不在视野之内,右侧运动原子列以缺陷作为一个端点

4 讨 论

1. 从图 3 可以看出,增原子的这种协调运动不是针尖诱发的,因为这种运动不是发生在针尖扫描的地方,而是在两次扫描之间(否则不可能看到闭环).

2. 从图 3—6 可以看出,无论是开环还是闭环协调运动,总是发生在 2×2 畴的畴界上.其实这是必然的,因为这种运动的结果只是畴界的移位,而无其它影响^[3].但如果发生在畴内,这种运动会使畴内的 2×2 结构变成 $c(2 \times 4)$ 结构(即畴界结构),从而使畴界增长,畴的面积减小,使总能量略为增大^[14].

3. 我们看到的又一个特点是这种运动总是沿 $\langle 011 \rangle$ 方向进行的,而不是沿与之垂直的 $\langle 211 \rangle$ 方向. Takeuchi 等^[15]曾对 Ge(111) $c(2 \times 8)$ 表面的中温相的能量势垒和增原子的扩散做了从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics)计算,他们的结果表明,在这个表面上原子沿 $\langle 011 \rangle$ 方向运动的势垒要低于沿 $\langle 211 \rangle$ 方向的势垒,因而上述取向是合理的.

4. 这种运动最有趣的特点恐怕还是协调性,即畴界上的增原子成串地移到旁边的 T_4 位上去. 协调运动最早的报道见于文献[19]. 计算表明这种协调运动从能量上看是有利的^[15].

5. 我们还发现无论是运动之前还是之后,增原子总是只在 T_4 位,而从不出现在 H_3 位上. 这是因为尽管 Northrup 的计算表明在 Si(111)的情况下,增原子处在 T_4 位和 H_3 位的总能量几乎是相同的^[24],但在 Ge(111)表面上, H_3 位的势垒仅 0.2 eV 而 T_4 位的则是 0.8 eV,从而在 H_3 位的平均寿命比 T_4 位要短五个数量级^[15].

6. 虽然在 STM 图上从来未见到增原子处在 H_3 位的情形,但我们认为一个增原子不可能是一个 T_4 位一步跳到旁边一个 T_4 位的,而必然是以 H_3 位为过渡阶段. 从图 7 可以看出增原子 I 从 T_4 位 A 移到旁边的 H_3 位 B 只需打断 A 位的键 a, 然后到 B 位再重建 a 键. 而从 B 位移到下一个 T_4 位 C 则只需打断 B 的 b 键再重建 C 的 b 键即可. 在这个过程中任何时刻只出现一个断键. 从 Si(111)- 2×1 表面的 π 键链结构(π -bonded chain)形成过程看这种只涉及一个断键的过程的势垒可能低至 0.03 eV/每表面原子^[25]. 与此成对照,如果增原子从 A 处直接跳到 C 处而不经 B,则必定要同时打断 a 和 b 键. 两种过程相比,后者所需克服的势垒显然要高许多. 这种直观想法得到了理论计算的支持^[15].

7. 尽管单个增原子经过“ $T_4-H_3-T_4$ ”这种路径运动的势垒不会高于 0.8 eV^[15],但闭环协调运动中的全部增原子绝不可能是同时或同步运动的. 最可能的过程是几个增原子的相关(correlated)运动^[15]或孤子(soliton)式的“传播”过程. 具体过程有可能如图 7 所示:(a)增原子 I 从 A 位到 B 位;(b)增原子 II 从 A 位到 B 位;(c)增原子 I 从 B 位到 C 位;(d)增原子 III(图中未画出)从 A 位到 B 位;(e)……. 这个过程中的任意时刻断键不多于

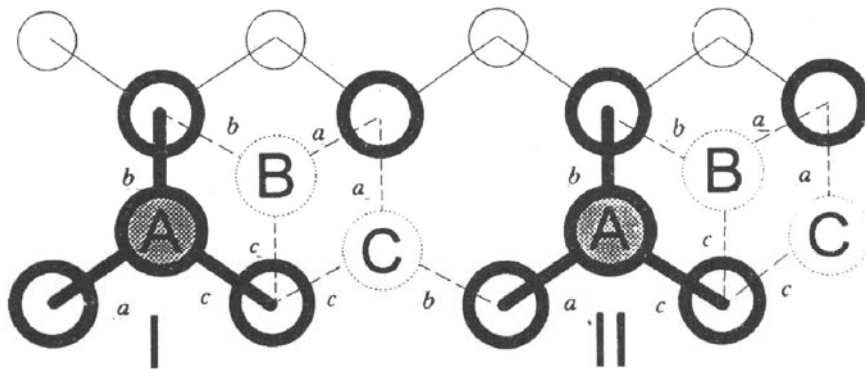


图 7 原子列的协调运动方式示意图 图中实心圆、空心实线大圆和空心小圆分别代表增原子、第一层原子和第二层原子, A 位和 C 位为 T_4 位, B 位为 H_3 位

一个,所以势垒很低^[15]. 事实上,在考虑 Si(001) 2×1 表面的不对称二聚体列(asymmetric dimer row)的反转时, Northrup 已有类似孤子式传播的考虑^[26].

8. 基于以上讨论,我们可以想到对于有缺陷作为起点的开环运动,则完全可以是一个增原子依次通过“ $T_4-H_3-T_4$ ”过程的运动,而不必经过相邻两原子“同时”处在 H_3 位的阶段,即不必是孤子式的传播过程. 或许,闭环和开环运动并无本质差异. 我们可以想象若在某一时刻图 7 中的增原子 II 受热激发而从 A 位跳到 B 位,在同一时刻增原子 I 也受

热激发而从 A 位经 B 位到达 C 位. 这样, 就在增原子 I 的左侧创造了一个空位. 随后发生的运动就完全与缺陷为起点的开环运动相同了.

9. 那么室温下中温相增原子的这种开环和闭环运动与 Ge(111)c(2×8)长程序的重建有什么关系呢? 这是一个十分重要而有趣的问题. 从现有结果看, 有一点是明确的: 尽管一个 2×2 畴的最外一圈增原子的闭环运动会使该畴缩小(如图 4 中右侧环所示), 但这种运动最多只能使该畴消失, 却不能使有关增原子全变成 2×2 结构, 而必定留下一个小区域, 其中增原子基本上成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 排列. 为消灭这种小块的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 区域或有关的缺陷, 进而恢复 c(2×8)长程序, 单个增原子的扩散看来是必需的. 这可以解释为什么非常有序的 c(2×8)结构只有经过缓慢降温(也就是给这种单个增原子的扩散以充分的机会)才能形成.

为回答上述种种问题, 进一步的 STM 实验工作正在进行中.

5 结 论

将 Ge(111)表面从 300 °C 左右快速降至室温可将其中温结构保持到室温. 用 STM 观察这样的中温相表面, 发现 2×2 畴的畴界上的增原子在无缺陷时能作闭环协调运动; 在有缺陷时, 能作开环协调运动. 这种运动并不是针尖诱发的, 总是沿<011>方向, 并且总出现在畴界上. 由于这种运动能改变畴的大小及畴界位置, 估计与 c(2×8)长程序的重建有关, 当然也与扩散和外延生长等有关.

- [1] P. W. Palmberg, *Surf. Sci.*, **11**(1968), 153.
- [2] W. S. Yang and F. Jona, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 899.
- [3] R. J. Phaneuf and M. B. Webb, *Surf. Sci.*, **164**(1985), 167.
- [4] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2678.
- [5] J. Aarts, A. J. Hoeven and P. K. Larsen, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 3925.
- [6] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, J. Bohr, M. Nielsen, F. Grey, and R. L. Johnson, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 9715.
- [7] R. D. Meade and D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 3905.
- [8] R. G. van Silfhout, J. F. van der Veen, C. Norris and J. E. Macdonald, *Faraday Discussions of the Royal Chem. Soc.*, **89**(1990), 169.
- [9] R. M. Feensra, A. J. Slavin, G. A. Held and M. A. Lutz, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 3257.
- [10] R. M. Feensra and A. J. Slavin, *Surf. Sci.*, **251/252**(1991), 401.
- [11] E. S. Hirschorn, D. S. Lin, F. M. Leible, A. Samsavar and T. -C. Chiang, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 1403.
- [12] A. Mak, K. W. Evans-Lutterodt, K. Blum, D. Y. Noh, J. D. Brock, G. A. Held and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2002.
- [13] N. Takeuchi, A. Selloni and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 648; *Surf. Sci.*, **287/288**(1993), 303.
- [14] P. Molinas-Mata, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 17149.
- [15] N. Takeuchi, A. Selloni and E. Tosatti, *Surf. Sci.*, **307-309**(1994), 755.
- [16] T. Ichikawa and S. Ino, *Solid State Commun.*, **34**(1980), 349.
- [17] W. S. Yang and F. Jona, *Solid State Commun.*, **42**(1982), 49.

- [18] P. Molinas - Mata, M. Bohringer and J. Zegenhagen, *Surf. Sci.*, **317**(1994), 378.
[19] I - S. Hwang and J. Golovchenko, *Science*, **258**(1992), 1119.
[20] E. Ganz, S.K. Theiss, I.S. Hwang and J. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1567.
[21] M.G. Lagally, *Physics Today*, Nov (1993), 24.
[22] S. Kitamura, S. Tomoshige and I. Masashi, *Nature*, **351**(1991), 215.
[23] Zheng Gai, Hang Ji, Yi He, Chuan Hu, R.G. Zhao and W.S. Yang, *Surf. Sci. Lett.*, **338**(1995), L851.
[24] J.E. Northrup, in "Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors", Ed. O. Engstrom (World Scientific, Singapore, 1987), p.61.
[25] J.E. Northrup and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1349.
[26] J.E. Northrup, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 10032.

CONCERTED MOTION OF Ge ADATOMS ON THE MODERATE TEMPERATURE PHASE OF THE Ge(111) SURFACE

GAI ZHENG HE YI YANG WEI-SHENG

(State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,
Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received 15 June 1995)

ABSTRACT

In the present paper the moderate temperature (MT) phase of the Ge(111) surface, which was obtained by quenching the Ge(111) sample from about 300 °C to room temperature, has been studied by means of ultra-high-vacuum scanning tunneling microscopy (STM). It has been found that in addition to diffusion of individual Ge adatoms, the most prominent feature of the MT phase is the concerted motion of Ge adatoms along the walls of the 2×2 domains. The moving adatoms may form either open strings or closed loops. Such concerted motion of Ge adatoms on the Ge(111) surface was predicted previously and has been of much theoretical interests, recently. However, this is the first experimental observation of such motion. Our study shows that the motion is not a result of STM tip interference and that it is always along the $\langle 011 \rangle$ directions. On the basis of our STM observations as well as the results of the recent theoretical works some discussions on the characteristics of the concerted motion are given.

PACC: 6116; 6800