

用低能电子衍射研究氢在 Si(100) 表面吸附引起的相变^{*}

胡晓明 林彰达

(中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(1995年3月23日收到)

描述了用低能电子衍射(LEED)研究不同温度下在 Si(100)-c(8×8)表面吸氢引起的一系列相变过程. 实验发现: 在液氮温度下, 在 Si(100)-c(8×8)表面连续吸氢将引起表面经 Si(100)-(4×1)-H 向 (2×1)-H 最终向 (1×1)-H 转变; 而在从 700 °C 到室温间的不同温度下饱和吸氢, 实验中观察到: Si(100)-c(8×8)表面将先转变至 Si(100)-c(4×4)-H, 然后至 (2×1)-H, 最终至 (1×1)-H.

PACC: 6114H; 6820; 6842

1 引 言

原子氢在低压化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜生长过程中起着非常重要的作用, 因此研究原子氢在金刚石薄膜生长衬底(如硅)表面吸附引起的相变过程对探讨金刚石薄膜异质外延生长的机理具有重要意义. 根据已有的研究结果: 清洁的 Si(100)表面, 根据不同的退火温度及冷却速率, 可以呈现各种不同的再构, 如 (2×1), c(4×2), c(4×4), (4×4), (2×8), c(8×8)等^[1-4]; 氢在清洁再构的 Si(100)-(2×1)表面吸附, 根据吸附量的大小及吸附温度的不同, 亦可引起不同的相变, 如 c(4×4)-H(0.1—0.4 个单层)^[5,6], (3×1)-H(1.5 个单层)^[7-9], (2×1)-H(1 个单层)及 (1×1)-H(2 个单层)^[10,11]. Wang 等^[12]用散射及反射飞行时间谱(time of flight scattering and recoiling spectrometry)研究了 Si(100)-(2×1), (2×1)-H, (1×1)-H 及 c(4×4)-H 的表面结构, 得到了与其他小组一致的研究结果: (2×1), (2×1)-H 及 c(4×4)-H 表面的硅原子均以二聚物(dimer)的形式存在, c(4×4)-H 表面的硅原子为“交叉链接的二聚物”(crosswise linked dimer)结构, 而 (1×1)-H 表面与体结构基本一致. 我们近期的一个用张量 LEED 方法确定 (1×1)-H 表面结构的实验^[13]证实了其表面横向呈体结构, 但纵向会产生弛豫变化. 本文将描述一个在不同温度下, 在 Si(100)-c(8×8)表面吸氢引起的一系列相变, 并给出它们的低能电子衍射图像.

2 实 验

本实验的装置以前已有介绍^[14], 采用的是美国瓦里安(Varian)公司生产的四栅极低

^{*} 国家教育委员会留学人员专项基金及国家自然科学基金部分资助的课题.

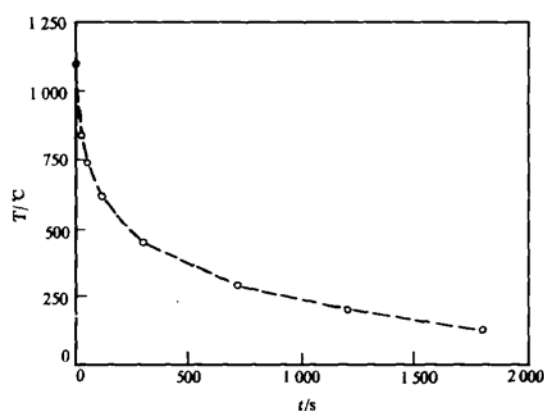


图1 样品的冷却速率曲线

能电子衍射(LEED)系统.这一系统可同时被用作阻滞场分析器(RFA)做俄歇电子能谱(AES).真空系统由德国莱宝(Leybold-Heraeus)公司制作,配有离子泵,分子泵及升华泵;本底真空可维持在 1×10^{-8} pa.样品架亦为美国瓦里安公司生产,它使样品在空间有五个自由度: $X-Y-Z$ 三个平动及沿 Z 及 X 轴的两个转动,这里 Y 为样品法线方向, Z 为在样品表面内的一个空间垂直轴.样品可被加热到 1100°C 高温或被液氮冷却至 80 K 低温;温度由一与样品接触的镍铬-镍铝热电偶测量,热电偶经在室温下校准判定其测量误差小于 10°C .样品冷却时温度随时间的变化曲线经测量如图1所示,可以看出在高温区(500°C — 1100°C)样品降温较快(约为 3°C/s),而在低温区(低于 500°C)则降温较慢(约为 0.25°C/s),这是由于样品加热炉与样品架接触面积较小,因而热量主要是通过辐射散发的缘故.

实验样品采用的是 $\text{Si}(100)$ (p-型, $10\text{--}20\ \Omega\cdot\text{cm}$),经1%的氢氟酸浸泡一分钟后,经去离子水冲洗,用氮气吹干后立即放入真空中.经上述处理的样品由俄歇能谱检验发现表面仍有氧存在,再经氩离子剥离及在 850°C 退火5 min,样品给出 $\text{Si}(100)\text{--}(2 \times 1)$ 的LEED图像,俄歇能谱证实此时表面没有杂质污染.从清洁再构的 $\text{Si}(100)\text{--}(2 \times 1)$ 表面出发,样品经反复在 1000°C 与 1100°C 之间做2—5 min的退火处理,得到一个新的 $\text{Si}(100)\text{--}c(8 \times 8)$ 再构表面,如图2(a)所示.为了实施氢气的分解吸附实验,我们设计了一个特殊的气体分解装置:气体泄漏阀后连一细长的钢管通入主真空室,在钢管前端置一可被加热至 2000°C 的钨丝用于氢气分解,钨丝的位置在样品正下方约15 cm处.由于此时分解氢的钨丝距离样品较远且非正对,因此在氢吸附过程中样品表面温度的变化很小(小于 10°C),但这一装置却使得氢的通入量较以前的一个实验^[13]有较大的增加¹⁾.在本实验中,向主真空室中通入纯氢至真空度降至 1×10^{-5} Pa,然后加热氢分解钨丝至 2000°C ,所有以下实验均在上述条件下进行.整个吸氢过程由四极质谱监测,以保证没有其他杂质气体被通入主真空室.

3 结果与讨论

为了确定在这一特殊装置下原子氢在表面饱和和吸附的条件,第一个实验在样品被液氮冷却至 80 K 左右时进行原子氢的连续吸附.当吸附量为 20 L ($1\text{ L} = 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$)时,如图2(b)所示, $\text{Si}(100)\text{--}c(8 \times 8)$ 图像中的大部分分数点开始消失,剩下的衍射斑点

1)在前一个实验中氢分解钨丝被置于距样品约10 cm处且正对样品表面.

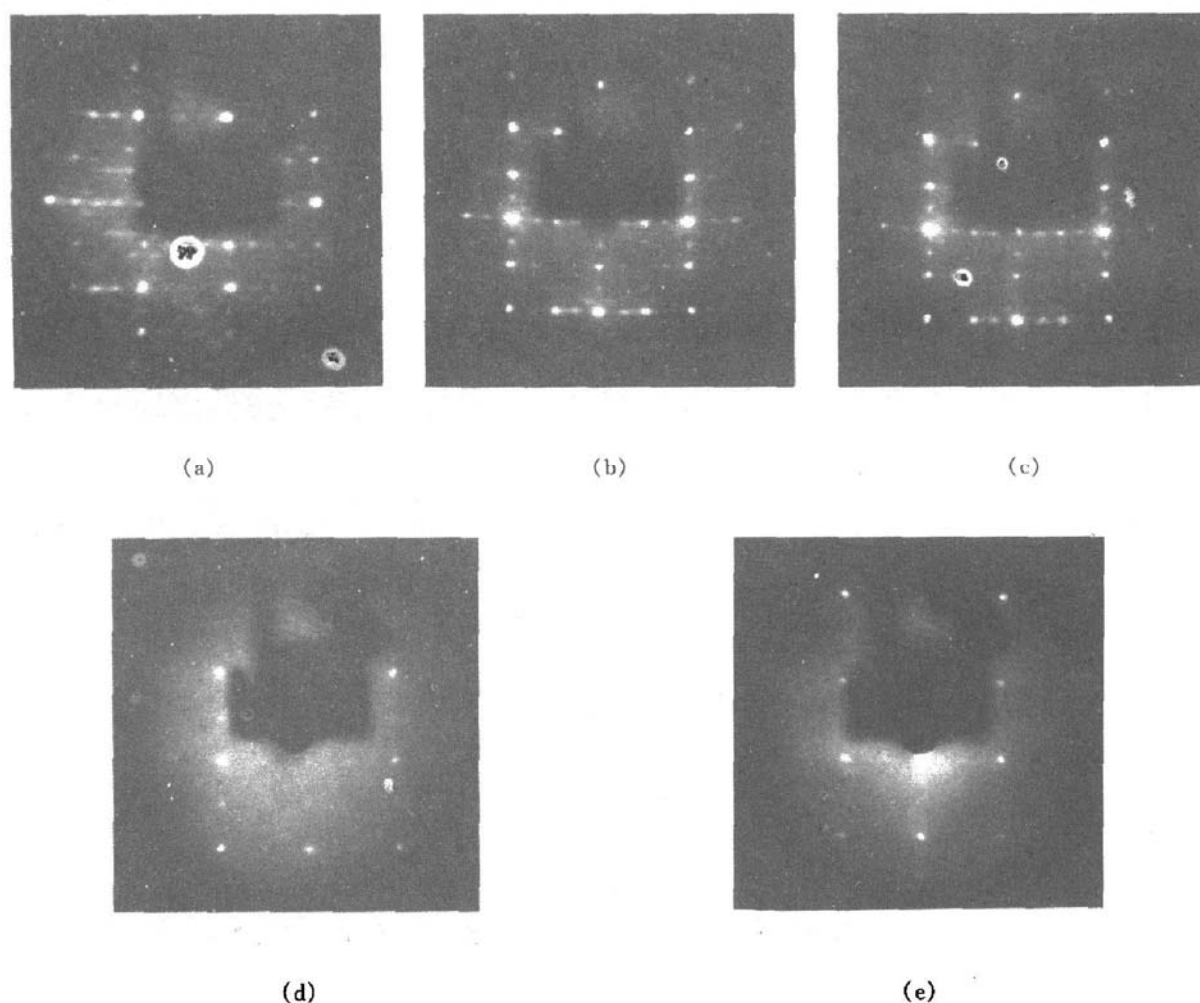


图2 (a)Si(100)-c(8×8)LEED图像,电子能量60 eV;(b)液氮温度下经20 L氢吸附后的弱Si(100)-c(8×8)LEED图像,电子能量57 eV;(c)液氮温度下经40 L氢吸附后的(4×1)+弱c(8×8)LEED图像,电子能量57 eV;(d)液氮温度下经60 L氢吸附后的(2×1)-H LEED图像,电子能量65 eV;(e)液氮温度下经100 L氢吸附后的(1×1)-H LEED图像,电子能量65 eV

可解释为由一个(4×1)相及其90°旋转畴造成.当吸氢至总吸附量为40 L时,LEED图像背景有较大增强,如图2(c)所示,这时的表面可被解释为一个由主要的(4×1)相,次要的c(8×8)相及由于氢腐蚀产生的无序相所组成的多种畴混合并存状态.在总吸附量为60 L时,表面给出一个较好的(2×1)-H LEED图像如图2(d)所示.这表示原有的c(8×8)结构已被彻底打破,取而代之的是表面悬键被氢饱和的(2×1)-H结构.当总吸附量达到100 L时,LEED给出了一个背景较高的(1×1)-H图像如图2(e)所示,显示了表面所有硅二聚物(silicon dimers)结合键已被原子氢打断,且表面已被氢饱和并腐蚀^[9].这一实验揭示了Si(100)-c(8×8)表面在液氮温度下吸氢所产生的相变,及表面饱和吸氢的条件,即100 L氢的通入量.这一结果将被用于下一个实验:即Si(100)-c(8×8)表面在不同温度下饱和吸氢所产生的相变.

第二个实验的初始表面仍为用前述方法得到的Si(100)-c(8×8),吸氢实验过程中样品表面被稳定在特定的温度,氢的吸附量为上一个实验得到的饱和吸附条件,即每次通入100 L氢气.当样品温度被稳定在700℃时,100 L氢的通入量使原c(8×8)结构转变为

尖锐的 $c(4 \times 4)$ 图像如图 3(a) 所示. 在样品温度为 600°C 及 500°C 时吸氢发现: 原有的 $c(4 \times 4)$ 图像没有发生明显的变化, 根据已知的 $\text{Si}(100)-c(4 \times 4)-\text{H}$ 表面制备条件^[12], 这一结果是可以预料的. 在样品温度为 400°C 时吸氢发现: 如图 3(b) 所示 $c(4 \times 4)$ 的分数斑点开始消失, LEED 图像向 (2×1) 结构方向转变. 在样品表面温度为 300°C 及 200°C 时饱和和吸氢发现原来的 $c(4 \times 4)$ 继续向 (2×1) 转变直至 $c(4 \times 4)$ 全部消失, 如图 3(c) 所示. 这一结果揭示了 $c(4 \times 4)-\text{H}$ 表面在 400°C 至 200°C 饱和吸氢时向 $(2 \times 1)-\text{H}$ 结构转变的过程. 在样品温度为 100°C 时饱和吸氢得到一个强的 (1×1) , 一个弱的 (2×1) 及一个几乎观察不到的 $c(4 \times 4)$ 混合而成的表面, 如图 3(d) 所示. 虽然以前的实验^[7-9]显示: 在 $380 \pm 20\text{ K}$ 温度下, 在清洁再构的 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 表面饱和吸氢可得到一个 $\text{Si}(100)-(3 \times 1)-\text{H}$ 相, 这一结果在我们的实验中并未得到, 分析原因有二: 一是初始表面为 $\text{Si}(100)-c(8 \times 8)$ 而非 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$, 而且表面先经历了在其他高温下的氢饱和吸附; 二是 $\text{Si}(100)-(3 \times 1)-\text{H}$ 表面的形成需要 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 表面的二聚物 (dimers) 键隔行被打断并且被氢饱和^[9], 形成单原子硅 (每个硅连接两个氢原子) 行及硅二聚物 (每个硅连接一个氢原子) 行, 且这两种状态有序间隔排列才能形成长程有序的 $(3 \times 1)-\text{H}$ 结构; 而在样品温度为 100°C 时, 虽然饱和氢吸附可导致 $(1 \times 1)-\text{H}$ 及 $(2 \times 1)-\text{H}$ 的混合态, 但这两种相在表面大面积有序混合形成长程有序的 $(3 \times 1)-\text{H}$ 相并被 LEED 观察到的几率可以想象是小的, 而用扫描隧道电子显微镜 (STM) 观察几十个原子行的有序排列^[9] 则相对容易得多. 我们认为这是用 LEED 较难观察到 $\text{Si}(100)-(3 \times 1)-\text{H}$ 结构的主要原因. 最后, 实验在样品表面为室温下饱和吸氢得到一个本底较高的 $(1 \times 1)-\text{H}$ LEED 图像. 这一实验揭示了不同温度下在 $\text{Si}(100)-c(8 \times 8)$ 表面饱和吸氢可获得 $c(4 \times 4)-\text{H}$, $(2 \times 1)-\text{H}$, $(1 \times 1)-\text{H}$ 等不同的相, 这一结果与用 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 做为初始表面基本相同, 这表示 $\text{Si}(100)-c(8 \times 8)$ 很可能有与 $c(4 \times 4)$ 类似的“交叉链接二聚物”结构.

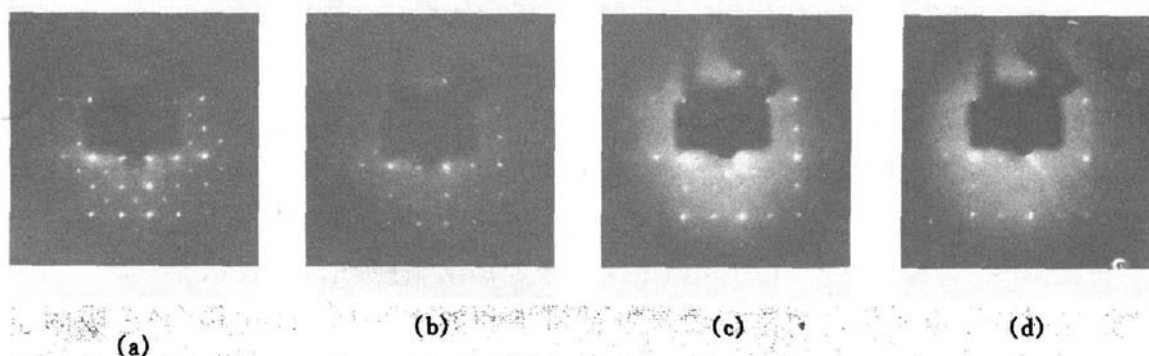


图 3 (a) 700°C 下饱和吸氢后的 $\text{Si}(100)-c(4 \times 4)-\text{H}$ LEED 图像, 电子能量 65 eV ; (b) 400°C 下饱和吸氢后的弱 $\text{Si}(100)-c(4 \times 4)-\text{H}$ LEED 图像, 电子能量 65 eV ; (c) 200°C 下饱和吸氢后的 $(2 \times 1) +$ 弱 $c(4 \times 4)-\text{H}$ LEED 图像, 电子能量 65 eV ; (d) 100°C 下饱和吸氢后的 $(1 \times 1) +$ 弱 $(2 \times 1)-\text{H}$ LEED 图像, 电子能量 65 eV

4 结 语

虽然已知 $(2 \times 1)-\text{H}$, $(1 \times 1)-\text{H}$ 及 $c(4 \times 4)-\text{H}$ 表面结构的模型^[6, 12], 但只用低能电子衍射确定 $c(8 \times 8)$ 及 $(4 \times 1)-\text{H}$ 的表面结构仍很困难, 这需要其他实验手段如 STM 的

帮助. 作为本文的结语, 实验显示了在 Si(100)-c(8×8)表面吸氢所引起的一系列相变, 在液氮温度下, 表面从清洁再构的 Si(100)-c(8×8)至饱和吸附的(1×1)-H 至少经过两个不同的相:(4×1)-H 及(2×1)-H; 而在高温条件下, Si(100)-c(8×8)表面饱和吸氢将产生许多对应于不同氢覆盖度的相:c(4×4)-H(700-500℃), (2×1)-H(400-200℃) 及(1×1)-H(低于室温).

- [1] J.B.Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, (Academic, London, 1974).
- [2] T.D.Poppendieck, T.C.Ngoc and M.B.Webb, *Surf. Sci.*, **75**(1978), 287.
- [3] D.E.Eastman, *J. Vac. Sci. Tech.*, **17**(1980), 492.
- [4] K.Müller, E.Lang, L.Hammer, W.Grimm, P.Heilmann and K.Heinz in "Determination of Surface Structure by LEED", eds.P.M.Marcus and F.Jona, (Plenum, New York, 1984), p.483.
- [5] K.Kato T.Ide, T.Nishimori and T.Ichinokawa, *Surf. Sci.*, **207**(1988), 177.
- [6] M.Shi, Y.Wang and J.W.Rabalais, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1689.
- [7] Y.J.Chabal and K.Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1055.
- [8] C.C.Cheng and J.T.Yates, Jr., *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4041.
- [9] J.J.Boland, *Surf. Sci.*, **261**(1992), 17.
- [10] T.Sakurai and H.D.Hagstrum, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 1593.
- [11] Y.J.Chabal and K.Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 282.
- [12] Y.Wang, M.Shi and J.W.Rabalais, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1678.
- [13] Xiaoming Hu and Zhangda Lin, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 10164.
- [14] Xiaoming Hu and Zhangda Lin, *Chin. Phys. Lett.*, **11**(1994), 498.

HYDROGEN ADSORPTION INDUCED PHASE TRANSITIONS ON Si(100) STUDIED BY LEED

HU XIAO-MING LIN ZHANG-DA

(State Key Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 23 March 1995)

ABSTRACT

Phase transitions on a clean reconstructed Si(100)-c(8×8) surface induced by atomic hydrogen adsorption at different temperatures have been studied using low energy electron diffraction (LEED). It has been found that: at liquid nitrogen temperature, successive dosing of atomic hydrogen cause the surface go through a series of phase transitions from c(8×8) to (4×1)-H to (2×1)-H and finally to (1×1)-H. At different temperatures from 700℃ down to room temperature, successive saturation doses of atomic hydrogen can induce phase transitions from c(8×8) to c(4×4)-H to (2×1)-H and finally to (1×1)-H.

PACC: 6114H; 6820; 6842