

稳定 In/Si 表面的 LEED 研究^{*}

李文杰 姜金龙 盖 嶢 赵汝光[†] 杨威生

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

(2003 年 4 月 9 日收到 2003 年 5 月 4 日收到修改稿)

利用 LEED 图形拟合的方法对大量不同取向 In/Si 表面的稳定性和小面化进行了研究,新发现了 In 覆盖度在 1/2 单层原子以下的三个稳定表面 $\text{Si}(214)\text{-In}$, $\text{Si}(317)\text{-In}$ 和 $\text{Si}(436)\text{-In}$, 以及 In 覆盖度在 1 单层原子左右的两个稳定表面 $\text{Si}(101)\text{-In}$ 和 $\text{Si}(313)\text{-In}$. 此外还确定了 In 覆盖度在 1 单层原子左右的 6 个稳定 In/Si 表面的家族领地以及 In 覆盖度在 1/2 单层原子以下的 4 个稳定 In/Si 表面的家族领地. 特别值得注意的是 $\text{Si}(103)\text{-In}$ 的家族领地相当大, 甚至比最稳定的 $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面的还大些.

关键词: 硅表面, 铟, 稳定表面, 家族领地

PACC: 6114H, 6820

1. 引 言

金属原子在硅表面能够形成各种低维结构, 并往往具有新的物性^[1], 对纳米科技应用及基础研究都有重要意义, 近年来很受重视. 研究方法主要有光电子谱^[1-5], STM^[6-9]等及理论研究^[5, 6, 10-12]. In 在 Si 表面的吸附引起表面结构的多种变化^[10-20], 它的种种特性使它在低维体系及纳米科学和技术的研究中受到关注, 如 $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ 等有金属特性的准一维结构^[5], $\text{Si}(111)7\times 7\text{-In}$ 结构为具有周期阵列的纳米团簇^[6], 在 $\text{Si}(001)$ 上 In, Ga 及 In + Sn 都能生成一维原子链^[8-10]. 已研究过的 In/Si 表面有 $\text{Si}(111)\text{-In}$ ^[4-6, 16-20] 和 $\text{Si}(001)\text{-In}$ ^[7, 10, 13-16], $\text{Si}(113)\text{-In}$ ^[21], $\text{Si}(103)\text{-In}$ ^[22], $\text{Si}(112)\text{-In}$ ^[23], 大量的工作集中于前两个表面, 而对高指数 In/Si 表面及其小面化规律了解甚少. 已研究的 In/Ge 高指数面有 $\text{Ge}(103)\text{-In}$ ^[22], $\text{Ge}(113)\text{-In}$ ^[21], $\text{Ge}(112)\text{-In}$ ^[24]. 清洁 Ge, Si 的高指数表面已有系统的工作^[25-29], 在 Si 的高指数表面上已成功生长了一维金属线^[2, 3], 这引起了对金属-高指数硅表面系统的兴趣, 本文利用 LEED 图形拟合的方法^[25], 对 In 引起的高指数硅表面稳定性的改变及小面化进行了系统研究. 发现了 In 覆盖度在 1/2 原子单层 (ML) 以下的三个稳定表面: $\text{Si}(214)\text{-In}$, Si

$(317)\text{-In}$ 和 $\text{Si}(436)\text{-In}$, 以及在 1 ML 左右的两个稳定表面 $\text{Si}(101)\text{-In}$, $\text{Si}(313)\text{-In}$. 还确定了在 1 ML 左右的已知 6 个稳定 In/Si 表面的家族领地, 以及在 0.5 ML 以下的 4 个稳定 In/Si 表面的家族领地. 其中 $\text{Si}(103)1\times 1\text{-In}$ 表面的家族领地特别的大, 甚至比最稳定的 $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面的还大些.

这一研究也为寻找制造纳米尺度的或者具有空间调制的结构的模板提供依据.

2. 实 验

实验所用的超高真空 (UHV) 系统的真空度好于 $6.6\times 10^{-8}\text{Pa}$; LEED 系统为 Omicron 透射式; 用 Riber MAC-2 电子能量分析器采集俄歇电子谱 (AES); LEED 图形的采集由计算机-摄像机系统完成.

实验用的样品晶面方向与标定表面的指数的方向偏差小于 1° , p 型, 电阻率在 $7\text{—}3000\Omega\cdot\text{cm}$ 之间 (对实验结果无影响). 样品大小约为 $7\text{mm}\times 7\text{mm}\times 0.5\text{mm}$. 样品表面先用氩离子轰击 ($6.7\times 10^{-3}\text{Pa}\times 600\text{V}\times 8\text{mA}$, 约 2h) 作清洁处理, 随后充分退火 (在 $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$ 数分钟, 然后缓冷), 反复几次. 样品架用钼制成, 以免 Si 样品表面被镍污染.

In 纯度为 99.999%, 放在 Ta 舟中, 用交流电加热, 源的温度为 $700\text{—}750^\circ\text{C}$, 蒸镀速率约 0.4—

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 19634010) 资助的课题.

[†] 通信作者.

0.6ML/min.在蒸镀 In 过程中制备室真空度好于 1.3×10^{-6} Pa.

为了使样品表面达到真正的稳定态,我们特别注意做到充分退火.表面的充分退火是指在每一温度阶段停留足够长时间以使表面结构达到稳定态,即 LEED 图形不再发生变化.当 In 的覆盖度大于 1ML 其脱附温度约为 350℃,In 的覆盖度小于 1ML 其脱附温度约为 450℃.得到 Si(214) 1×1 -In, Si(317) 1×1 -In 和 Si(436) 1×1 -In 的退火温度可在 350℃(In 蒸镀量 ≤ 0.5 ML)至 450℃(In 蒸镀量 ≥ 0.5 ML)之间,In 的覆盖度小于 0.5ML 其脱附温度约为 500℃—550℃,600℃ 以上 In 全部脱附.

3. 结 果

我们广泛研究了分布在极射投影三角各处 22 个取向 Si 表面蒸 In 后的状况,这些表面是(405), (414), (516), (113), (001), (218), (326), (10413), (212), (15917), (5512), (447),

表 1 In/Si 表面退火小面化结果

编号	实验蒸 In 表面	蒸 In 退火后的稳定表面
1	(405)	(101)(103)
2	(414)	(101),
3	(516)	(101)(103)
4	(113)	(103)(113)
5	(001)	(103)
6	(218)	(103)
7	(326)	(103)(113)
8	(10413)	(103)(111)
9	(212)	(111)(313)
10	(15917)	(313)(111)
11	(5512)	(103)
12	(447)	(112) 4×1
13	(112)	(112) 4×1 , (111)
14	(329)	(103)(113)
15	(5210)	(103)(113)
16	(515)	(313)(101)
17	(537)	(103)(111)
18	(8411)*	(214)
19	(627)*	(214)
20	(10413)*	(214)
21	(326)*	(214)
22	(215)*	(317)
23	(218)*	(317)
24	(4110)*	(317)
25	(319)*	(317)
26	(5210)*	(214)(317)
27	(5512)*	(214)(112) 7×1
28	(447)*	(112) 7×1
29	(537)*	(436)

注:所有稳定 In/Si 表面的 LEED 图均未出现衍射斑点强度的“调制”现象^[28-29],因此全部为主稳定表面.
* 表示 In 覆盖度小于 0.5ML,其他约为 1 ML.

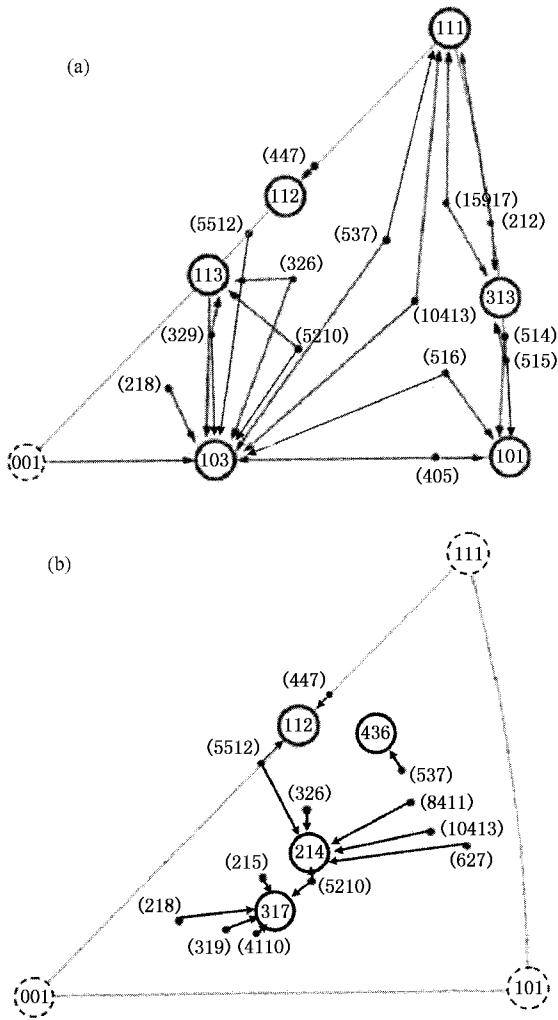


图 1 极射投影图(黑点表示样品表面,实线圆圈表示稳定表面,箭头代表小面化方向)(a)In 覆盖度约 1 ML (b)In 覆盖度 < 0.5ML

7), (112), (329), (5210), (515), (537), (8411), (627), (215), (4110), (319), 它们在极射投影图的位置如图 1 所示. In/Si 表面经过退火后往往会小面化到一个或多个稳定表面.同一表面在不同的温度下退火后会有不同的 In 覆盖度,从而会小面化到不同的稳定表面.图 1(a)和(b)分别为 In 覆盖度大约为 1 ML 和小于 0.5ML 两种情况下 In/Si 表面小面化结果示意图.利用 LEED 图形拟舍方法,确定这些稳定表面的晶面指数,我们发现了三个新的稳定 In/Si 表面 S(214)-In, S(317)-In 和 S(436)-In,其 LEED 图如图 2. 22 个 In/Si 表面小面化的结果列于表 1.

(5210)及(317)附近的 Si 表面当 In 的覆盖度是 1 ML 时稳定表面是 S(103) 1×1 -In,而 In 的覆盖

度降到小于 0.5ML 时分别变成 $\text{Si}(317)1 \times 1\text{-In}$ 及 $\text{Si}(214)1 \times 1\text{-In}$, 当 In 的覆盖度降到 0, 则分别是 $\text{Si}(15323)1 \times 1$ 及 $\text{Si}(317)1 \times 1$, 表明某些取向的 Si 表面随着 In 覆盖度的变化所产生的“相变”是不同晶面指数的面之间的转变, 这与同一晶面内不同重构之间的相变有所不同, 前一相变过程伴随着大量原子的迁移可达几个甚至十几个原子层的原子, 而所需

退火温度却很低, 约为 $350\text{--}400^\circ\text{C}$, 低于氩离子轰击后得到 LEED 图形的最低温度(450°C), 表明 In 的存在有利于表面层 Si 原子的迁移。

由表 1 所示 In/Si 表面两种覆盖度的九个稳定表面: $\text{Si}(103)\text{-In}^{[22]}$, $(111)^{[17]}$, $(113)^{[21]}$, (101) , $(112)^{[24]}$, (313) , 和 (214) , (317) , (436) . 实验确定了它们的家族领地^[27], 如表 2 及图 3(a)(b)所示。

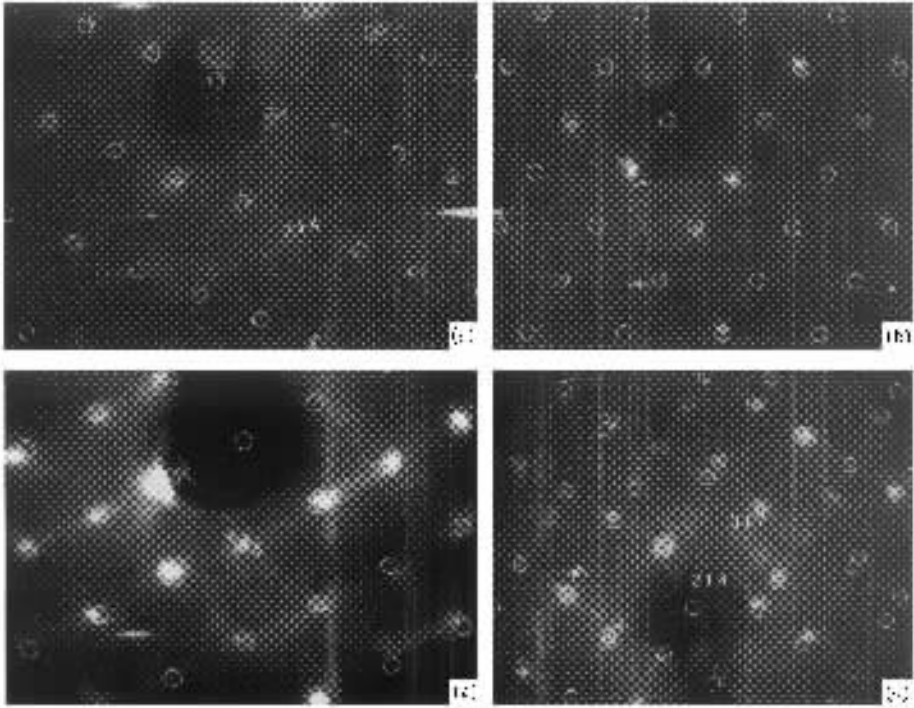


图 2 (a) $\text{Si}(10413)\text{-In}(<0.5\text{ ML})$ LEED 图与 $(214)1 \times 1$ 模拟 LEED 图的拟合(40 eV) (b) $\text{Si}(4110)\text{-In}$ LEED 图与 $(317)1 \times 1$ 模拟 LEED 图的拟合(66 eV) (c) $\text{Si}(537)\text{-In}$ LEED 图与 $(436)1 \times 1$ 模拟 LEED 图的拟合(37 eV) (d) $\text{Si}(5210)\text{-In}$ LEED 图与模拟 $(214)1 \times 1 + (317)1 \times 1$ LEED 图的拟合(51 eV)

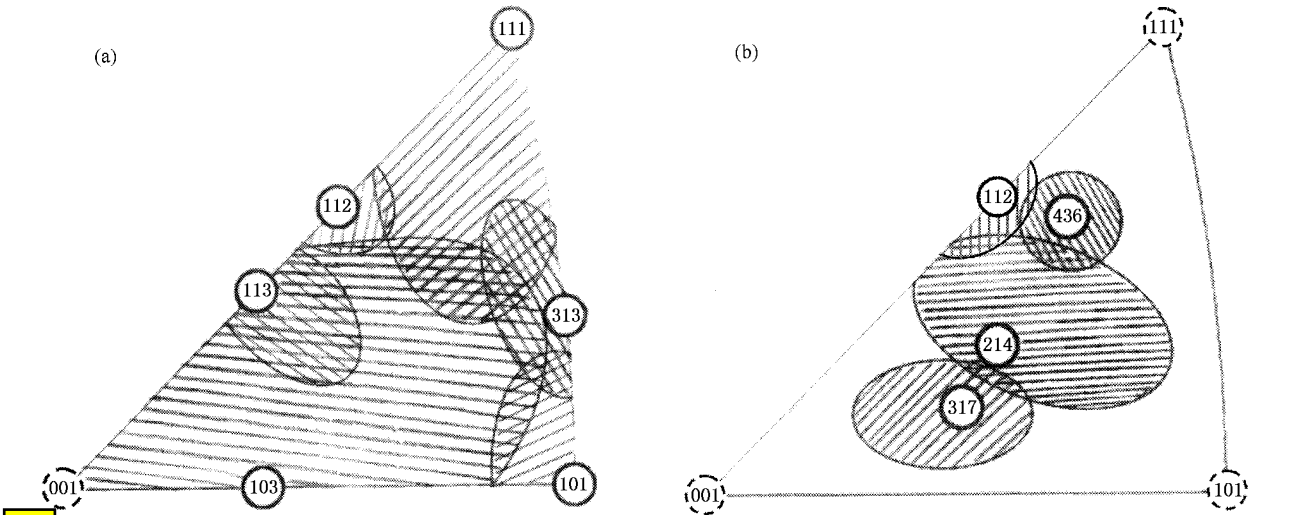


图 3 In/Si 表面极射投影图, 实线圆圈表示稳定表面(不同阴影区域代表稳定表面的家族领地) (a) In 覆盖量 $> 0.5\text{ ML}$ (b) In 覆盖量 $< 0.5\text{ ML}$

表 2 稳定表面家族领地范围			
In/Si 稳定表面	实验表面	夹角 $\theta(^{\circ})$	$\theta_{\max}(^{\circ})$
S(1 0 3)-In	(1 1 3)	17.6	25.5
	(2 1 8)	8.2	
	(3 2 6)	18.4	
	(4 0 5)	20.2	
	(5 1 6)	22.5	
	(10 4 13)	23.4	
	(0 0 1)	18.4	
	(5 3 7)	25.5	
	(3 2 9)	11.9	
	(5 5 12)	21.4	
S(1 1 1)-In	(5 2 10)	13.0	22.6
	(2 1 2)	15.8	
	(10 4 13)	22.6	
S(1 1 3)-In	(15 9 17)	14.0	10.8
	(3 2 6)	7.8	
	(3 2 9)	5.6	
S(1 0 1)-In	(5 2 10)	10.8	10.0
	(4 1 4)	10.0	
	(5 1 6)	9.0	
	(4 0 5)	6.3	
	(5 1 5)	8.1	
S(1 1 2)-In 4×1	(4 4 7)	3.7	3.7
S(3 1 3)-In	(5 1 5)	5.2	9.1
	(15 9 17)	9.1	
S(4 3 6)-In*	(5 3 7)	3.8	3.8
S(2 1 4)-In*	(3 2 6)	4.0	13.7
	(6 2 7)	13.7	
	(5 5 12)	9.2	
	(8 4 11)	9.9	
	(10 4 13)	10.8	
	(5 2 10)	2.5	
S(3 1 7)-In*	(2 1 5)	3.3	9.1
	(2 1 8)	9.1	
	(3 1 9)	5.0	
	(4 1 10)	2.8	
	(5 2 10)	4.3	
S(1 1 2)-In* 7×1	(5 5 12)	4.8	4.8
	(4 4 7)	3.7	

* 同表 1。

由表 2 中可看出 其中 S(1 0 3)-In 与 S(1 1 1)-In 小面化区域的范围达到 23° – 26° ,表明这些表面对应着较低的特殊表面自由能^[27]. 由图 3(a)(b)可以发现 In/Si 稳定表面的家族领地偏离圆较大 这是因为相邻的稳定表面与此表面夹角较小 ,如(214)与(317)之间的夹角只有 6.1° ,两个稳定表面之间的家族领地必然被压缩. 表面自由能 $\gamma = (1 - \Delta) = \cos \vartheta_{\text{FT}}$ (其中 Δ 为 γ 曲面上的凹陷深度 , ϑ_{FT} 表示稳定表面家族领地大小^[15]) ,因为 ϑ_{FT} 对应的 γ 曲面上的最低凹陷 ,所以它的值应取为 θ_{\max} . 可估算出各稳定面的表面自由能 γ 以及凹陷深度 Δ ,结果列于表

3. 可以看出 In/Si 稳定表面自由能各向异性远大于清洁 Si 稳定表面的值($\leq 4\%$)^[17] .

表 3 稳定表面的 ϑ_{FT} , Δ , γ 值			
稳定面	$\vartheta_{\text{FT}}(^{\circ})$	$\Delta/\%$	γ
S(1 0 3)-In	25.5	9.7	0.903
S(1 1 1)-In	22.6	7.7	0.923
S(1 1 3)-In	10.8	1.8	0.982
S(1 0 1)-In	10.0	1.5	0.985
S(1 1 2)-In 4×1	3.7	0.2	0.998
S(3 1 3)-In	9.1	1.3	0.987
S(2 1 4)-In*	13.7	2.8	0.972
S(4 3 6)-In*	3.8	0.2	0.998
S(3 1 7)-In*	9.1	1.3	0.987
S(1 1 2)-In* 7×1	4.8	0.4	0.996

* 同表 1。

4. 讨 论

1. In 覆盖度不同表面会形成不同取向的稳定表面. 蒸镀 2—3 ML 的 S(5 2 10) 在 500℃ 左右退火约 5 min ,In 覆盖度约为 1ML ,表面小面化形成 S(1 0 3)-In 和 S(1 1 3)-In 继续退火 2—5min ,In 覆盖度降到 0.3—0.5ML ,表面小面化到 S(2 1 4)-In 和 S(3 1 7)-In. S(2 1 8) , (3 2 6) (10 4 13) 和(5 5 12) 蒸 In 的表面有类似的结果 ,高覆盖度分别为(103)(103)+(113)(103)+(111)(103) ;而低覆盖度则分别为(317)(214)(214)(214)+(112)7×1 .

2. 当 In 覆盖度 > 0.5ML 时 ,稳定的 Si-In 表面有(103)(101)(111)(112)4×1 (113)(313) ,均在极射投影图三角形边上. 当 In 覆盖度 < 0.5 ML 稳定的 Si-In 表面有(214)(317)(436)(112)7×1 都在极射投影图三角形内部 ,只有(112)7×1 在极射投影图三角形边上. 当退火温度升高 ,Si 表面 In 覆盖度从 > 0.5ML 降到 < 0.5ML 时 ,稳定表面的家族领地在图 3(b)阴影区域.

3. S(0 0 1)-In 表面得到的多种重构^[15,16] 其 In 覆盖度不大于 0.5ML ,退火温度需低于 300℃ . 而 Si (214)-In ,S(317)-In ,S(436)-In ,S(112)-In 7×1 的 In 覆盖度不大于 0.5ML ,这些表面 In 的脱附温度约为 500℃—550℃ . 因此 S(0 0 1)-In 表面退火温度高于 300℃ 而低于 500℃ 时 ,In 没有脱附覆盖度并没有变化 ,但 S(0 0 1)-In 表面的各种重构如(2×2)(4×3)^[15,16] 等不再存在 ,表明 S(0 0 1)-In(2×2)(4×

3) 筹不是稳定表面.

4. In 覆盖度 > 0.5ML 时 ,Si(1 0 3)-In , Si(1 1 1)-In 的家族领地覆盖了极射投影图的大部分区域. 特别是 S(1 0 3)-In 其家族领地范围更达到 26°. S(1 0 3)-In 的原子结构已经被提出^[22] ,它有很低的表面自由能. 由于 Si(1 0 3)-In 家族领地范围很大,由 {103}类表面可以形成很陡的沟壑结构^[22] ,利用这一特点有希望用做生长纳米结构的天然模板.

5. 由表 3 可计算出 In/Si 稳定表面 Δ 的平均值为 3.0% .由 Si 稳定表面的家族领地范围可算出其 Δ 的平均值为 1.7%^[28] .可看出 Si-In 表面的 Δ 平均

值比 Si 的表面约大 1 倍 .

5. 结 论

通过在整个极射投影图内的系统搜索 ,新发现了五个 In/Si 稳定表面 ,它们三个 In 覆盖度 ≤ 0.5 ML 的 In/Si 稳定表面 :S(2 1 4)-In ,Si(3 1 7)-In 和 Si(4 3 6)-In ,及两个 In 覆盖度 ≈ 1 ML 的稳定表面 : S(101)-In 和 S(313)-In. 此外还确定了所有已发现的稳定 In/Si 表面的家族领地.

[1] Segovia P , Purdie D , Hengsberger M and Baer Y 1999 *Nature* (London) **402** 504

[2] Robinson I K , Bennett P A and Himpsel F J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 096104

[3] Portal D S , Gale J D , Garcia A and Martin R M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 081401

[4] Yeom H W , Horikoshi K , Zhang H M , Ono K and Uhrberg R I G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241307

[5] Hill I G and McLean A B 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15725

[6] Li J L , Jia J F , Liang X J , Liu X , Wang J Z , Xue Q K , Li Z Q , Tse J S , Zhang Z Y and Zhang S B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066101

[7] Gai Z , Zhao R G , He Y , Ji H , Hu C and Yang W S 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1539

[8] Wang J Z , Jia J F , Liu X , Chen W D and Xue Q K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235303

[9] Lai M Y and Wang T L 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1764

[10] Magaud L , Pasturel A and Veuillen J Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245306

[11] Zavodinsky V G . 2002 *Surf. Sci.* **516** 203

[12] Pedersen T G , Pedersen K , Kristensen P K , Rafaelsen J , Skivesen N , Li Z and Hoffmann S V 2002 *Surf. Sci.* **516** 127

[13] Evans M M R and Nogami J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7644

[14] Bunk O , falkenberg G , Seehofer L , Zeyising J H , Jonhson R L , Nielsen M , Feidenhans 'l R and Landemark E 1998 *Appl. Surf. Sci.* **123/124** 104

[15] Steele B E , Li L , Stevens L and Tsong I S T 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9925

[16] Saranin A A , Zotov A V , Lifshits V G , Ryu J T , Kubo O , Tani H , Harada T , Katayama M and Oura K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14372

[17] Kraft J , Ramsey M G and Netzer F P 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5384

[18] Saranin A A , Zotov A V , Ignatovich K V , Lifshits V G , Numata T , Kubo O , Tani H , Katayama M and Oura K 1996 *Phys. Rev. B* **56** 1017

[19] Kraft J , Surnev S L and Netzer F P 1995 *Surf. Sci.* **340** 36

[20] Saranin A A , Zotov A V , Tovpik A N , Cherevik M A , Chukurov E N , Lifshits V G , Katkyama M and Oura K 2000 *Surf. Sci.* **450** 34

[21] Ji H , Zhao R G and Yang W S 1997 *Surf. Sci.* **371** 349

[22] Gai Z , Ji H , He Y , Hu C , Zhao R G and Yang W S 1995 *Surf. Sci.* **338** L851

[23] Ji H , Li X W , Zhao R G , Gai Z , Yang W S 1997 *Surf. Sci.* **384** 276

[24] Ji H , Wang Y , Zhao R G and Yang W S 1997 *Surf. Sci.* **380** 507

[25] Gai Z , Zhao R G , Yang W S and Sakurai T 2002 *Phys. Rev. B* **61** 9928

[26] Tu X Y and Gai Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2439 (in Chinese) 涂修文、盖 峥 2001 物理学报 **50** 2439]

[27] Zhou J M , Huang Q and Lin Z D 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 1240 (in Chinese) 周均铭、黄 绮、林彰达 1984 物理学报 **33** 1240]

[28] Gai Z , Zhao R G , Ji H , Li X W and Yang W S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12308

[29] Gai Z , Li X W , Zhao R G and Yang W S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 15060 ,

[30] Gai Z , Zhao R G , Li X W and Yang W S 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4572

[31] Gai Z , Yang W S , Zhao R G and Sakurai T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15230

[32] Bernmaod J M , Métois J J , Egéa X and Floret F 1995 *Surf. Sci.* **330** 48

[33] Li W J , Jiang J L , Zhou L , Zhao R G and Yang W S 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2567 (in Chinese) 李文杰、姜金龙、周 立、赵汝光、杨威生 2002 物理学报 **51** 2567]

[34] Jiang J L , Li W J , Zhou L , Zhao R G and Yang W S 2002 *Acta Phys. Sin.* **52** 156 (in Chinese) 姜金龙、李文杰、周 立、赵汝光、杨威生 2002 物理学报 **52** 156]

Study of In/Si stable surfaces by LEED^{*}

Li Wen-Jie Jiang Jin-Long Gai Zheng Zhao Ru-Guang[†] Yang Wei-Sheng

(*National Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics and*

Department of Physics , Peking University , Beijing 100871 ,China)

(Received 9 April 2003 ; revised manuscript received 4 May 2003)

Abstract

With the method of LEED graphic fitting , we have made a thorough study on the stability and faceting of In/Si surfaces . As a result , three new In/Si stable surfaces with less than 0.5 ML coverage , that is , $S(2 \times 1 \times 4)$ -In , $S(3 \times 1 \times 7)$ -In and $S(4 \times 3 \times 6)$ -In and two In/Si stable surfaces with about 1ML coverage , that is , $S(1 \times 0 \times 1)$ -In and $S(3 \times 1 \times 3)$ -In , have been found . Meanwhile , the family territories of total 4 In/Si stable surfaces with less than 0.5 ML coverage and 6 with about 1ML coverage have been roughly determined . Particulatly , the family territory of $S(1 \times 0 \times 3)$ -In is rather big , even a little bigger than that of $S(1 \times 1 \times 1)$ -In .

Keywords : silicon surfaces , indium , stable surfaces , family territories

PACC : 6114H , 6820

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19634010).

[†] Corresponding author.