

# Ge/Si(113)-(2×2)表面： 自间隙原子引起的结构特征\*

张朝晖<sup>1 †</sup> 住友弘二<sup>2</sup> 中村淳<sup>3</sup>

(1 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)

(2 物性科学基础研究所 日本电话株式会社 神奈川县厚木市 243-0198 日本)

(3 电信大学电气工程系 东京 182-8585 日本)

**摘要** 基于对 Ge 在 Si(113) 上外延生长的扫描隧道显微学观察和第一性原理总能量和能带的计算,作者确定了 Ge/Si(113)-(2×2) 表面的结构. 它是由沿  $[\bar{1}10]$  方向的反键增原子列和倾斜五聚体列交替排列而成. 其中五聚体的形成是由于处于亚表面的自间隙原子的作用. 这一发现说明自间隙原子的存在是(113)取向表面的固有属性.

**关键词** Ge/Si(113)-(2×2) 表面, 外延生长, 自间隙原子

## Ge/Si(113)-(2×2) surfaces : Structural features induced by self-interstitial atoms

Zhang Z H<sup>1 †</sup> Sumitomo K<sup>2</sup> Nakamura J<sup>3</sup>

(1 School of Physics and State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation, Atsugi, Kanagawa 243-0198, Japan)

(3 Department of Electronic-engineering, University of Electro-Communications, Tokyo 182-8585, Japan)

**Abstract** Based on scanning tunneling microscopy observations of the epitaxial growth of Ge on Si(113) and first-principles total energy and band calculations, we demonstrate that the Ge/Si(113)-(2×2) surface is made up of alternating  $[\bar{1}10]$ -oriented rows of rebonded adatoms and tilted pentamers of five atoms, where each pentamer is stabilized by a self-interstitial atom at the subsurface. This finding indicates that existence of self-interstitial atoms is an intrinsic property of (113)-oriented surfaces.

**Key words** Ge/Si(113)-(2×2) surface, epitaxial growth, self-interstitial atom

Si(113) 是一个高指数面,但它的稳定性不亚于低指数的 Si(100) 面,并且具有良好的外延生长特性和超薄氧化特性<sup>[1-3]</sup>. 由于其表面的一重对称性, Si(113) 比硅的低指数面更适合于纳米线的外延组装<sup>[4-6]</sup>. 近年来人们对硅基半导体纳米结构自组装的研究兴趣正在向硅的高指数面转移,其中对 Si(113) 表面的认识具有基础性的意义<sup>[7]</sup>.

Si(113) 的面取向处于(100)和(111)之间,它的体截断表面(bulk-truncated surface)如图 1 所示,(100)和(111)类型的原子成对地沿  $[\bar{1}10]$  方向排列. 其中(100)类型的原子就像在体截断的(100)表

面上一样有两个悬键,(111)类型的原子就像在体截断的(111)表面上一样只有一个悬键. 这些悬键各含有一个电子和一个电子的空位,有寻求电子配对的强烈趋势,从而造成整个表面处于不稳定的高能量状态,容易与周围环境的气体发生反应. 在超高真空( $10^{-8}$ — $10^{-9}$  Pa)的环境中,清洁的表面只能通过自身的重构(reconstruction)来降低其表面的能量,其中的一个途径就是降低表面悬键的密度. 例如,用一个反键的增原子(adatom)来取代一个

\* 2004-05-08 收到初稿,2004-08-10 修回

† 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

(100)和(111)类型的原子对,或者相邻的两个(100)类型的原子形成二聚体(dimer)都可以有效地降低表面的悬键密度<sup>[8]</sup>.然而,表面悬键密度的降低是以晶格的应变为代价的.由于表面能是包括电子态的和晶格应变的能量的总和,实际形成的表面重构就应该是这两个方面相互制约的结果.

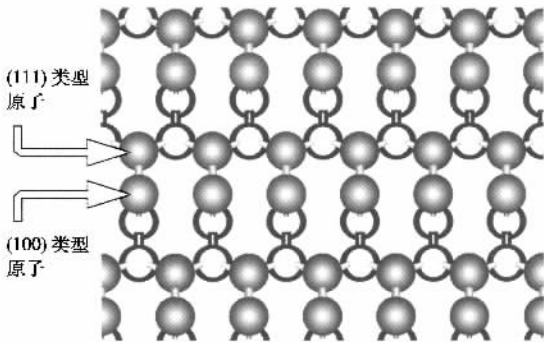


图1 体截断Si(113)表面的结构示意图[(100)和(111)类型的原子成对地沿 $[110]$ 排列]

用低能电子衍射(low-energy electron diffraction, 简称LEED)在清洁的Si(113)表面上可以容易地观察到 $3 \times 2$ 和 $3 \times 1$ 的周期性衍射图样,但要以此决定表面原子的排列结构却是异常困难的.迄今为止,惟一能直接观察到表面原子的方法是扫描探针显微术(scanning probe microscopy, 简称SPM),其中扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, 简称STM)是最为有力的.图2给出了扫描探针显微术的研究结果,其中有与亚表层的3个原子反键结合的增原子、2个(100)类型原子二聚键合引起的四聚体(tetramer)和五聚体的结构块(pentamer).在室温时,这三者排成 $3 \times 2$ 的结构[图2(a)]<sup>[9]</sup>;在较高温度时,四聚体消失,增原子和五聚体排成 $3 \times 1$ 的结构[图2(b)]<sup>[10]</sup>.其中,五聚体的出现被解释为四聚体下面增加了自间隙原子(self-interstitial atom)的结果.值得注意的是,类似的研究表明Ge(113)表面也存在着由自间隙原子诱导的五聚体结构<sup>[11]</sup>,而外延生长的Ge/Si(113)表面似乎没有自间隙原子的表面特征<sup>[12]</sup>.由于锗的晶格常数比硅大4%,外延的锗膜沿表面处于压应变.是不是这种压应变不利于自间隙原子在锗外延膜中出现呢?我们利用扫描隧道显微术和第一性原理计算,深入地研究了这一问题<sup>[12]</sup>,结果发现,外延膜的应变并不妨碍自间隙原子在亚表面的存在,而且自间隙原子的面密度不比Si(113)或Ge(113)的低,只是引起

的表面结构较为复杂,需要高分辨的成像观察和深入的综合分析.

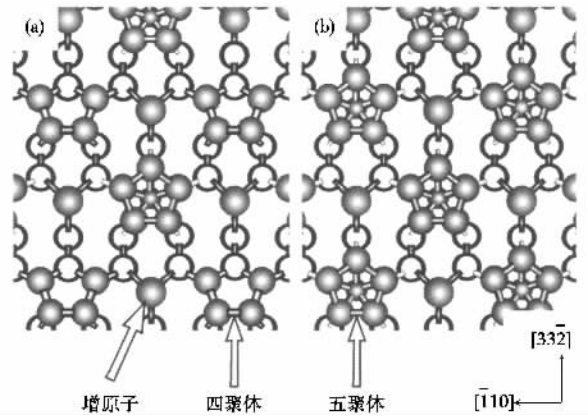


图2 Si(113)表面的重构 (a)室温时增原子(adatom)、四聚体和五聚体排成 $3 \times 2$ 的表面结构;(b)较高温度时增原子和五聚体排成 $3 \times 1$ 的表面结构

首先,我们考察了作为外延生长基底的Si(113)的表面结构.在超高真空系统中,样品先被加热到 $1200^\circ\text{C}$ 约半分钟,然后快速降温到 $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ,接着尽可能慢地降到室温(约 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ ).这样制备出来的样品表面直接用安装在超高真空系统中的扫描隧道显微镜来观察,得到的结果如图3所示.图3(a)是一个较大范围的填充态表面像,它显示表面是由结构相同的畴构成(降温速度愈慢畴愈大).在这些畴中,有沿 $[110]$ 方向的条状和点状特征,放大来看如图3(b)所示.与图3(b)相应的空态表面像显示在图3(c)中.将图2(a)所示结构的表面原子排列图叠加到两种高分辨的像上对比,发现清洁Si(113)表面是 $3 \times 2$ 重构.特别值得注意的是,增原子的特征仅出现在填充态像里,五聚体的特征仅出现在空态像里,而四聚体的特征在两种态的像里均出现.由于成填充态像时样品加负偏压,隧穿电子由样品到针尖,所以填充态像的亮暗表示相应的局域化电子电荷密度的大小.相反,空态像的亮暗表示局域缺少电子电荷的态密度的大小.由此可见,在成像所在的能量范围内,增原子的电子态是填满的,而五聚体的电子态是全空的,四聚体的电子态处于半空的状态.对基底Si(113)表面的理解是研究外延生长的Ge/Si(113)表面的基础,制备出好的 $3 \times 2$ 表面是长出高质量外延表面的前提.

我们的外延生长是这样进行的:保持所制备的 $3 \times 2$ 基底处于 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ,在其上以每分钟一个原

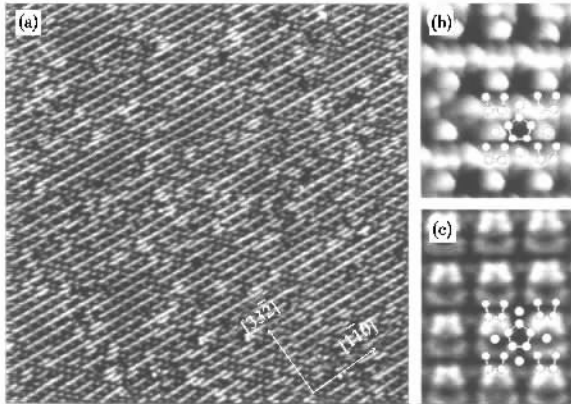


图3 Si(113)基底表面的STM照片 (a) 填充态的像,尺寸为 $50 \times 50 \text{ nm}$ ,样品偏压为 $-1.5 \text{ V}$ ; (b)和(c)分别为高分辨的填充态( $-1.9 \text{ V}$ )和空态( $1.5 \text{ V}$ )的像

子单层的速率沉积锗. 这样,硅基底上的外延膜就每分钟增厚一层. 由于锗和硅之间4%的晶格失配,在锗硅界面存在着沿界面的外延应力,这个外延应力造成锗外延膜处于横向的压应变. 在外延生长的过程中,外延膜通过调整表面的生长形貌来减缓压应变随膜厚增加的积累,其整个过程遵循Stranski-Krastanow模式,即先二维生长若干层厚的平整膜,然后转换成三维的岛状生长<sup>[4]</sup>. 我们用扫描隧道显微镜逐层观察了Ge/Si(113)的表面,发现不论生长的表面形貌如何变化,生长了两层以后,所有(113)取向的面均具有相同的 $2 \times 2$ 结构. 图4给出了一个典型的 $2 \times 2$ 表面的STM像,从中可以看到两种类型的特征沿 $[110]$ 方向排列成行. 为了叙述方便,我们把箭头A所指的特征行称为A型,箭头B所指的称为B型. A型特征行看上去比B型低,并且前者有低陷的缺陷,后者有凸起的缺陷. 作为这两种缺陷的例子,各用一个白线框在图中作了标注. 除缺陷外,两种特征行的特征排成 $2 \times 2$ 的周期性,而表面的原子结构需要从这两种特征行的各种局部细节中仔细求证.

为了突出细节,我们从一对填充态和空态的STM像中各切下一个区域,其中仅包含一个A型特征行和一个B型特征行,如图5(a)和5(b)所示. 在图5(a)的填充态像中,A型特征行的特征用带圈的符号“-”标出,处于这样两个特征之间的空位用带圈的符号“+”标出. 在图5(b)的空态像中,相应的同一个A型特征行也用这两种符号在相对应的位置标出. 这样可以清楚地看出,亮的特征出现在空态像里+号标定的位置上. 我们测量了两个相邻的+、

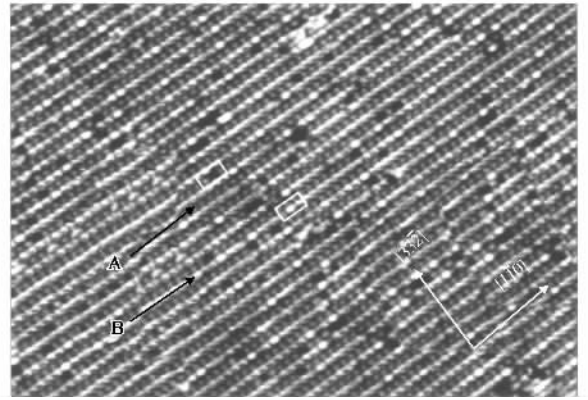


图4 Ge/Si(113)( $2 \times 2$ )表面的STM照片(尺寸为 $50 \times 35 \text{ nm}$ ;样品偏压为 $-1.7 \text{ V}$ ,隧道电流为 $1.5 \text{ nA}$ ;样品上外延膜的厚度为两个单原子层)

-号标定位之间的距离,发现它正好是体截断Si(113)( $1 \times 1$ )表面沿 $[110]$ 方向的一个单位长度( $3.84 \text{ \AA}$ ). 与A型特征行相比,B型特征行的构成要复杂得多. 用五聚体来拟合B型特征行的特征,如图5中带圈的数码所标定的那样,可以发现在两个图中数码1到4标定的位与亮的特征符合得相当好,而数码5标定的位在两个像中有所不同. 在图5(b)的空态像中可以看出,数码5所标定的位上有一个弱的亮特征. 但是,在图5(a)的填充态像中,数码5标定的位上没有相应的特征,只是相邻的数码2标定的位变得比其他的特征亮得多. 我们假定空态像中的每一个亮特征代表一个表面原子. 这样,A型特征行就可以看成是由在-和+号标定位的原子构成,B型特征行看成是由数码1—5标定的五聚体构成. 至于-和+号标定位的亮度差别,我们认为,由于+号标定位的原子完全失去了它们悬键上的电子电荷,造成样品负偏压时没有电子隧穿出来. 那些五聚体应该是倾斜的,其亮度的分布应该也有电荷迁移的影响. 由于Si、Ge(113)表面的五聚体都是由亚表面的自间隙原子诱导的,很可能Ge/Si(113)表面的五聚体下面也存在着自间隙原子. 基于上述这些考虑,我们为Ge/Si(113)( $2 \times 2$ )表面提出图6所示的结构模型. 这里,A型特征行的特征归结为反键增原子,B型特征行的特征归结为含有自间隙原子的倾斜五聚体.

为了验证所提出模型的正确性,我们使用Troullier-Matins赝势的密度泛函方法进行了第一性原理计算<sup>[13-15]</sup>. 结果发现,相对于体截断的表面,我们的模型在一个 $2 \times 2$ 单元面积上具有 $-2.0 \text{ eV}$

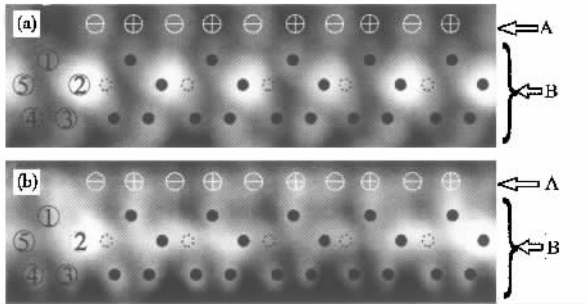


图5 A型和B型特征行 (a)填充态,样品偏压为-1.6 V; (b)空态,样品偏压为1.6 V

的表面能,这个数值比已有的其他模型低了  $1.2 \text{ eV}^{[2]}$ . 在我们的模型中,自间隙原子的存在是很重要的,它使得表面能降低了  $0.4 \text{ eV}$ . 另外,我们的计算也表明,这个  $2 \times 2$  的表面具有半导体性,其表面能隙为  $0.4 \text{ eV}$ . 通过计算,我们还确定了这个  $2 \times 2$  表面原子的优化排列. 表1中列出了增原子的  $z$  坐标  $Z_{(R_+)}$  和  $Z_{(R_-)}$ 、五聚体的5个原子的  $z$  坐标  $Z_{(P_i)}$  ( $i=1, 2, 3, 4, 5$ , 如图6所示). 可以清楚地看出,A型特征行的两种增原子之间有大体  $1 \text{ \AA}$  的高度差,B型特征行的五聚体确实是倾斜的. 仔细检查计算结果发现,五聚体的5个原子并不在一个平面. 如果将五聚体的最高和最低原子之间的连线看成是它的倾斜方向,那么这个方向与表面的夹角约为  $10^\circ$ , 这个角度可以看成是五聚体倾斜的一个特征量. 五聚体原子之间的键长  $L_{(P_i-P_j)}$  并非一定相等,但每一个五聚体原子与它们的自间隙原子的键长  $L_{(I-P_i)}$  都一样,表2列出了这些键长的数据. 参照 Tersoff - Hamann 的方法<sup>[16]</sup>,我们通过第一性原理的计算模拟了实验观察到的  $2 \times 2$  表面的STM像,图7是图5的模拟计算的结果,两者基本吻合. 由计算结果进一步发现,填充态和空态的STM像之所以有如此大的差别,原因在于形成  $2 \times 2$  的结构时电子电荷从较低的原子向较高的原子迁移. 这使得较低原子的悬键趋于排空电子,而较高原子的悬键趋于填满电子<sup>[17-19]</sup>. 这样,表面原子结构的起伏程度在填充态像里被增强,而在空态像里被减弱. 另一方面,悬键轨道的变化迫使它的态能量偏移并进入表面的导带和价带,造成没有悬键态的表面带隙,这样,我们模型的稳定性就直接归结为起源于 Jahn - Teller 效应的表面半导体性<sup>[20]</sup>.

根据我们的计算,间隙原子存在的合理性在于它们降低了  $2 \times 2$  表面的能量. 另外,我们从B型特

表1 Ge/Si(113)(2x2)表面原子的  $z$  坐标 ( $\text{\AA}$ )

$Z_{(R_+)}$	$Z_{(R_-)}$	$Z_{(P_1)}$	$Z_{(P_2)}$	$Z_{(P_3)}$	$Z_{(P_4)}$	$Z_{(P_5)}$
-1.66	-0.63	-0.27	0	-0.24	-0.52	-0.76

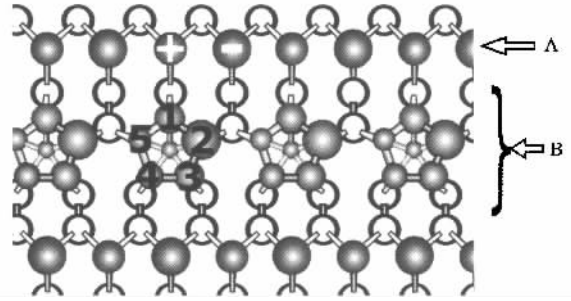


图6 Ge/Si(113)(2x2)表面的结构模型

表2 五聚体原子之间、五聚体原子与自间隙原子之间的键长 ( $\text{\AA}$ )

$L_{(P_1-P_2)}$	$L_{(P_2-P_3)}$	$L_{(P_3-P_4)}$	$L_{(P_4-P_5)}$	$L_{(P_5-P_1)}$	$L_{(I-P_i)}$
2.60	2.60	2.48	2.40	2.48	2.60

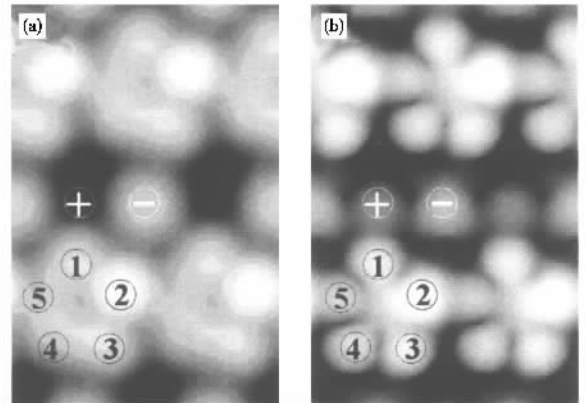


图7 模拟计算所得到的STM像 (a)样品偏压为-1.6 V的填充态 (b)样品偏压为1.6 V的空态

征行的缺陷中也发现了间隙原子存在的实验佐证. 如图8所示,在填充态像中,3个箭头指着B型特征行的3个新的特征块. 在相应的空态像中,3个箭头也指着这3个特征块. 由空态像可以看出,这样的一个特征块是由4个亮的特征组成,如图8(b)中的4个填充的圆圈所示. 在图8(a)填充态像的相应位置,2个亮特征依然存在,用填充的圆圈标出,而另外的2个看上去似乎沉了下去,用星号标出. 值得注意的是,与五聚体相比,没有一个亮的特征出现在非填充的圆圈的位置. 这样的特征块正是所谓折皱的四聚体 (puckered tetramer)<sup>[21]</sup> 2个二聚体的(100)类型原子中的一个翘上来,另一个沉下去,引起与它

们最近邻的两个(111)类型原子分别朝着相反的方向移动,其中不涉及任何自间隙原子的作用.由于这样的四聚体与五聚体的数比率不超过7%,可以认为这样的四聚体是五聚体失去自间隙原子的一种缺陷.这种缺陷的出现,表明五聚体是一种完全独立的结构形式,失去了自间隙原子后它们才变为折皱的四聚体.

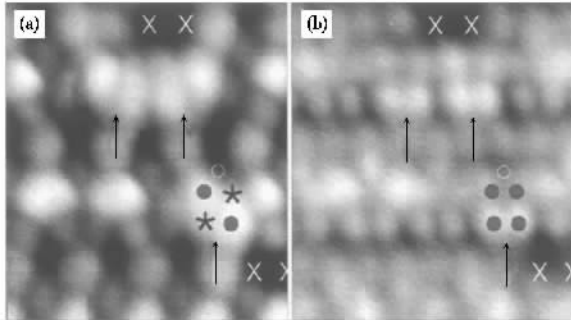


图8 四聚体特征:亚表层没有自间隙原子的情形 (a)样品偏压为-1.9 V的填充态像 (b)样品偏压为1.9 V的空态像

既然A和B型特征行分别由增原子和倾斜的五聚体构成,那么所观察到的低陷和凸起两种缺陷就变得容易理解.在图8中,符号“x”所标定的低陷缺陷位就是增原子的空缺位,无需更多解释.这里我们主要考察B型特征行的凸起缺陷.在图9中,我们放大了一个B特征行,其中一个凸起缺陷用椭圆圈了起来.观察这个缺陷两边的五聚体可以发现,他们在缺陷两边的倾斜方向是相反的.这样就可以断定,这样的凸起缺陷实际上就是两个相反方向倾斜的五聚体在高边相遇时两个高端原子相对的结果.另外,我们也曾观察到五聚体低边相遇的情形,只是所形成的缺陷特征没有凸起缺陷那么显著.在针尖扫描过程中也发现,缺陷附近五聚体的取向可以在两个倾斜方向和一个平的方向之间变化.由于绝大部分的五聚体是倾斜的,并且两个倾斜方向上的五聚体数目看上去基本相同,我们可以断定,在两个倾斜取向上的五聚体能量是兼并的,且为基态;介于两者之间的非倾斜五聚体处于较高能量的亚稳态.

综上所述,Ge/Si(113)(2×2)表面是由交替出现的增原子行和倾斜五聚体行组成,其中每一个五聚体下面都有一个自间隙原子.由于这样的结构既不出现在硅的表面也不出现在锗的表面,因此它是由锗硅外延应力引起,是外延应变弛豫的结果.然而,这种应力和应变并没有影响自间隙原子以较高

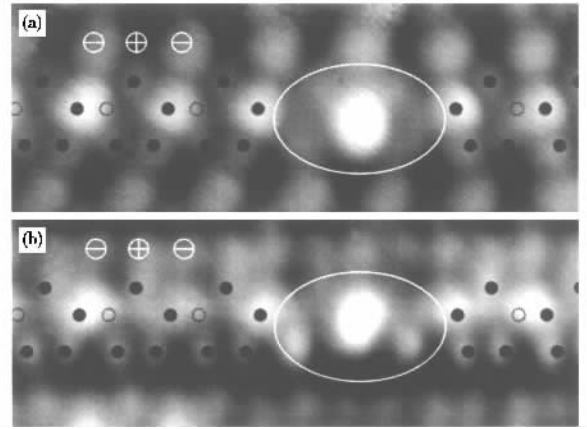


图9 B型特征行的凸起缺陷特征 (a)填充态,样品偏压为-1.9 V;(b)空态,样品偏压为1.9 V

的密度出现,这说明自间隙原子的存在是(113)取向的表面的固有属性.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Eaglesham D J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 70 :1643
- [ 2 ] Knall J, Pethica J B. Surf. Sci., 1992, 265 :156
- [ 3 ] Müssig H-J *et al.* Microelectron Eng., 2001, 56 :195
- [ 4 ] Omi H, Ogino T. Appl. Phys. Lett., 1997, 71 :2163; Phys. Rev. B, 1999, 59 :7521
- [ 5 ] Bottomley D J, Omi H, Ogino T. J. Cryst. Growth, 2001, 225 :16
- [ 6 ] Zhang Z H *et al.* Surf. Sci., 2002, 497 :93
- [ 7 ] Baski A A, Erwin S C, Whitman L J. Surf. Sci., 1997, 392 :69
- [ 8 ] Ranke W. Phys. Rev. B, 1990, 45 :243
- [ 9 ] Dabrowski J, Müssig H J, Wolff G. Phys. Rev. Lett., 1994, 73 :1660; J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, 13 :1597
- [ 10 ] Hibino H, Ogino T. Phys. Rev. B, 1997, 56 :4092
- [ 11 ] Laracuente A, Erwin S C, Whitman L J. Phys. Rev. Lett., 1998, 81 :5177
- [ 12 ] Zhang Z H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 88 :256101-1
- [ 13 ] Troullier N, Martins J L. Phys. Rev. B, 1991, 43 :1993
- [ 14 ] Tsukada M *et al.* Computer program package TAPP, University of Tokyo, Tokyo, Japan, 1983—2001
- [ 15 ] Tersoff J, Hamann D R. Phys. Rev. B, 1985, 31 :805
- [ 16 ] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Phys. Rev. B, 1996, 54 :16533
- [ 17 ] Ohtake A *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 64 :045318
- [ 18 ] Nakamura J *et al.* J. Phys. Soc. (in Japanese), 1997, 66 :1656
- [ 19 ] Nakamura J, Nakajima H, Osaka T. Appl. Surf. Sci., 1997, 121/122 :249
- [ 10 ] Hitosugi T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 82 :4034
- [ 21 ] Wang J *et al.* Phys. Rev. B, 1996, 54 :13744