

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

GIANFRANCO ROVIDA, MARCO TORRINI, ERMANNO  
ZANAZZI

**Ampiezze di vibrazione degli atomi superficiali del  
silicio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.2, p. 242–249.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1970\\_8\\_48\\_2\\_242\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_2_242_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Ampiezze di vibrazione degli atomi superficiali del silicio* (\*). Nota di GIANFRANCO ROVIDA, MARCO TORRINI e ERMANNO ZANAZZI, presentata (\*\*) dal Corrisp. M. SIMONETTA.

SUMMARY. — Atomic mean square displacements at the Si(111) surface have been determined by means of the low-energy electron diffraction. The experimental value of the mean square displacement in the normal direction is greater than the theoretical values derived from pure radial or radial and angular force constant models. This may be attributed to the rearrangement of the top layer atoms, which affects the surface lattice dynamics.

Il recente sviluppo di nuove tecniche per lo studio delle proprietà della superficie dei solidi ha permesso di ottenere, come è noto, un insieme di nuove cognizioni dalle quali risulta sempre più chiaramente la differenza tra proprietà superficiali e proprietà massive.

Una delle tecniche che ha contribuito maggiormente negli ultimi anni ad allargare le nostre conoscenze sulla struttura e sulle proprietà della superficie dei solidi, è la diffrazione di elettroni lenti (LEED); essa ha permesso, tra l'altro, di rilevare e studiare le differenze, spesso notevoli, nella simmetria e nelle dimensioni della cella elementare bidimensionale dei piani superficiali rispetto a quella dei piani equivalenti nell'interno dei cristalli. Tale riorganizzazione strutturale della superficie, con formazione di superstrutture bidimensionali, è stata ad esempio osservata su alcune facce cristallografiche di metalli, come Au e Pt [1, 2], e di semiconduttori [3, 4].

Oltre a fornire informazioni indispensabili sulla struttura e sulla stabilità delle varie fasi superficiali formate o per ricostruzione della superficie pura, o in seguito ad adsorbimento di molecole gassose, la diffrazione di elettroni lenti permette di valutare, come sarà mostrato oltre, l'ampiezza media di oscillazione degli atomi superficiali nelle varie direzioni cristallografiche.

Recenti studi eseguiti da diversi Autori con questa tecnica su superfici di monocristalli metallici [5-9] hanno mostrato che le ampiezze di vibrazione in direzione normale alla superficie sono molto maggiori per gli atomi superficiali che per quelli dell'interno, come previsto da studi teorici recenti [10-12].

Lo studio della dinamica reticolare superficiale si presta a verificare l'attendibilità di modelli e metodi di calcolo sulla base dei quali poter in seguito prevedere, sia pure con una certa approssimazione, il comportamento degli atomi superficiali, in particolare nei riguardi della diffusione e del desorbimento.

In uno studio precedente [13] relativo alla superficie (110) del nichel, avevamo mostrato come, con una trattazione sia pure approssimata, era

(\*) Lavoro eseguito con il contributo del CNR.

(\*\*) Nella seduta del 14 febbraio 1970.

possibile, partendo da alcuni parametri valutati da proprietà massive, calcolare delle ampiezze di oscillazione in sufficiente accordo con quelle valutate sperimentalmente mediante LEED. Poiché la superficie (110) del nichel presenta una struttura « ideale », cioè uguale a quella dei piani interni ad essa paralleli, abbiamo voluto applicare lo stesso metodo al caso di una superficie che presentasse una superstruttura, per vedere quale fosse l'effetto di tale ricostruzione strutturale sulle ampiezze di oscillazione degli atomi superficiali.

Abbiamo perciò studiato mediante la diffrazione di elettroni lenti il caso della superficie (111) del silicio, che, come è noto [4], presenta una superstruttura con cella elementare bidimensionale di lato sette volte maggiore di quella dei piani (111) all'interno.

Nei paragrafi seguenti verrà esposta brevemente la teoria su cui è basata la valutazione sperimentale della ampiezza di oscillazione degli atomi superficiali; quindi, dopo la descrizione delle modalità sperimentali, verranno esposti e discussi i risultati.

#### TEORIA.

Sia  $\mathbf{r}_n^0$  il vettore posizione di un centro di diffrazione in stato di riposo e  $\mathbf{u}_n$  il vettore spostamento; allora la posizione istantanea di un atomo del reticolo cristallino eccitato termicamente, è data da:

$$(1) \quad \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_n^0 + \mathbf{u}_n.$$

Nell'approssimazione cinematica l'intensità di una macchia di diffrazione è quindi data da [7]:

$$(2) \quad I = |f_0|^2 \sum_{n,n'} e^{i\{(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot [(\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0) + (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'})]\}}$$

dove la somma è estesa a tutte le coppie  $n, n'$  di centri diffusori,  $f_0$  è il fattore atomico di diffusione,  $\mathbf{k}_0$  e  $\mathbf{k}$  i vettori d'onda degli elettroni incidenti e diffratti, rispettivamente. Detta  $I_0$  l'intensità degli elettroni diffratti dal reticolo in quiete, la (2) si può scrivere:

$$I = I_0 \sum_{n,n'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'})}$$

Posto  $2\varphi$  l'angolo tra i vettori  $-\mathbf{k}_0$  e  $\mathbf{k}$ , essendo

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \varphi$$

si può dimostrare che, mediando nel tempo, si ottiene:

$$(3) \quad I = I_0 \exp \left[ - \frac{16\pi^2 \cos^2 \varphi}{\lambda^2} \langle u_{\Delta\mathbf{k}}^2 \rangle \right]$$

dove  $\langle u_{\Delta\mathbf{k}}^2 \rangle$  è la componente dello spostamento quadratico medio nella direzione  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ . Il fattore esponenziale è il fattore di Debye-Waller.

Usando la schematizzazione di Debye per descrivere le vibrazioni reticolari, nella approssimazione per alte temperature, lo spostamento quadra-

tico medio in una direzione  $i$  può essere espresso come [14]:

$$(4) \quad \langle u_i^2 \rangle = \frac{3 N h^2 T}{4 \pi^2 M k \theta^2}$$

dove  $\theta$  è la temperatura di Debye,  $M$  il peso atomico,  $N$  il numero di Avogadro,  $h$  e  $k$  le costanti di Plank e di Boltzmann,  $T$  la temperatura assoluta del solido.

Sostituendo la (4) nella (3) si ottiene:

$$(5) \quad I = I_0 \exp \left[ \frac{-12 N h^2}{M k} \frac{\cos^2 \varphi}{\lambda^2} \frac{T}{\theta^2} \right].$$

Perciò, riportando in diagramma il logaritmo della intensità di una macchia in funzione della temperatura, si ottiene una retta dalla cui pendenza è possibile ricavare una temperatura di Debye efficace, che, posta nella (4), fornisce il valore di  $\langle u_i^2 \rangle$ . È da tener presente che  $\lambda (\text{\AA}) = \sqrt{150 / (V + V_i)}$  dove  $V$  (in Volts) è il potenziale di accelerazione degli elettroni incidenti e  $V_i$  è il potenziale interno, da noi valutato circa 14 V per il silicio [15].

Utilizzando la macchia di indici (00), corrispondente alla riflessione speculare degli elettroni incidenti, il vettore  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$  è perpendicolare alla superficie, per qualunque angolo di incidenza: dalle variazioni dell'intensità della macchia (00) in funzione della temperatura si può quindi ricavare il valore dell'ampiezza quadratica media di vibrazione degli atomi superficiali in direzione normale alla superficie,  $\langle u_{s1}^2 \rangle$ . Usando macchie di indici diversi, si possono poi avere i valori di  $\langle u_s^2 \rangle$  per altre direzioni. In genere, indicando con  $\langle u_{s||}^2 \rangle$  lo spiazzamento quadratico medio in direzione parallela alla superficie (che per la superficie (111) del silicio, per simmetria, è indipendente dall'azimut), si ha per una qualunque direzione  $i$ :

$$(6) \quad \langle u_{s,i}^2 \rangle = \langle u_{s1}^2 \rangle \cos^2 \alpha + \langle u_{s||}^2 \rangle \sin^2 \alpha$$

dove  $\alpha$  è l'angolo tra la normale alla superficie e la direzione considerata.

#### PARTE SPERIMENTALE.

L'apparecchiatura usata è un diffrattore di elettroni lenti Varian a schermo fluorescente. Il sistema di ultravacuo permette di lavorare a pressioni residue dell'ordine dei  $10^{-10}$  torr.

Il monocristallo di silicio da noi usato era Gabbrosil FZ della Montecatini Edison, tipo  $p$ , ad alta resistività; la superficie (111) è stata trattata meccanicamente e chimicamente secondo le modalità da noi già precedentemente descritte [15, 16], fino all'ottenimento del diagramma di diffrazione caratteristico della superficie Si(111)-7 pulita e regolare [4, 17]. Il monocristallo è stato montato in modo da poter essere portato ad alta temperatura per conduzione diretta di corrente alternata. La temperatura era misurata mediante una termocoppia Pt/Pt—Rh a contatto con il monocristallo.

La misura dell'intensità integrata delle macchie di diffrazione è stata fatta a distanza direttamente sullo schermo fluorescente, mediante un fotometro che permette di misurare l'intensità luminosa proveniente da una zona circolare poco più grande delle macchie; da tale valore viene sottratta l'intensità del fondo. Per rendere più spedite le misure, le intensità della macchia e del fondo venivano registrate in funzione della temperatura mediante un registratore X — Y, durante il raffreddamento del cristallo portato preventivamente ad alta temperatura; l'intervallo di temperature era in genere tra 500° C e la temperatura ambiente.

Per evitare possibili errori dovuti a eventuale accumulo di cariche alla superficie (a causa delle variazioni della conducibilità con la temperatura), alla dilatazione termica del cristallo o a distorsioni del supporto in seguito al riscaldamento, le misure sono state generalmente eseguite a energie degli elettroni corrispondenti a punti con pendenza nulla delle curve intensità-potenziale.

Il valore di  $\langle u^2 \rangle$  normale ai piani (111) per gli atomi dell'interno, ossia  $\langle u_{s1}^2 \rangle$ , è stato da noi valutato, in mancanza di dati precisi della letteratura, da misure di intensità di diffrazione X in funzione della temperatura; il cristallo usato per le esperienze con gli elettroni lenti è stato montato in un diffrattometro Philips a raggi X con camera per alta temperatura, nella quale è stato fatto il vuoto. Usando la radiazione  $K_\alpha$  del ferro e il riflesso (333) del silicio, si è misurata, a varie temperature comprese tra quella ambiente e i 460° C, sia l'intensità integrata del doppietto  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ , sia il valore dei due massimi corrispondenti: dalle tre rette ottenute riportando il logaritmo dell'intensità in funzione della temperatura, si sono ricavate delle pendenze in buon accordo tra loro. La temperatura è stata misurata con una termocoppia fissata al supporto riscaldante.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

Nella fig. 1 è mostrato l'andamento dell'intensità della macchia (00) in funzione della temperatura, a varie energie degli elettroni incidenti. Dalle pendenze di queste rette, determinate col metodo dei minimi quadrati, si ricava lo spiazzamento quadratico medio in direzione normale alla superficie, cioè  $\langle u_{s1}^2 \rangle$ .

I valori di  $\langle u_{s1}^2 \rangle$  calcolati per 300° K sono riportati in funzione dell'energia degli elettroni incidenti, alla quale sono stati determinati, nel grafico di fig. 2, indicati con circoletti; gli altri dati, indicati con quadratini, sono stati ricavati dalle macchie (10) e (01) in base alla relazione (6), assumendo  $\langle u_{s11}^2 \rangle = \langle u_b^2 \rangle$ , come sarà giustificato in seguito. La retta tratteggiata orizzontale indica il valore di  $\langle u_b^2 \rangle$  a 300° K, da noi valutato mediante i raggi X, e che è risultato  $0,0032 \text{ \AA}^2$ .

Come si può vedere,  $\langle u_{s1}^2 \rangle$  decresce all'aumentare dell'energia degli elettroni incidenti e tende al valore relativo all'interno, come già trovato da

altri Autori per altri solidi [5-9]. Ciò è interpretabile considerando che gli atomi dei primi piani della superficie abbiano ampiezza di vibrazione maggiori degli atomi all'interno: all'aumentare dell'energia degli elettroni incidenti aumenta il loro potere penetrante, quindi diventa sempre più dominante la partecipazione degli atomi interni alle intensità.

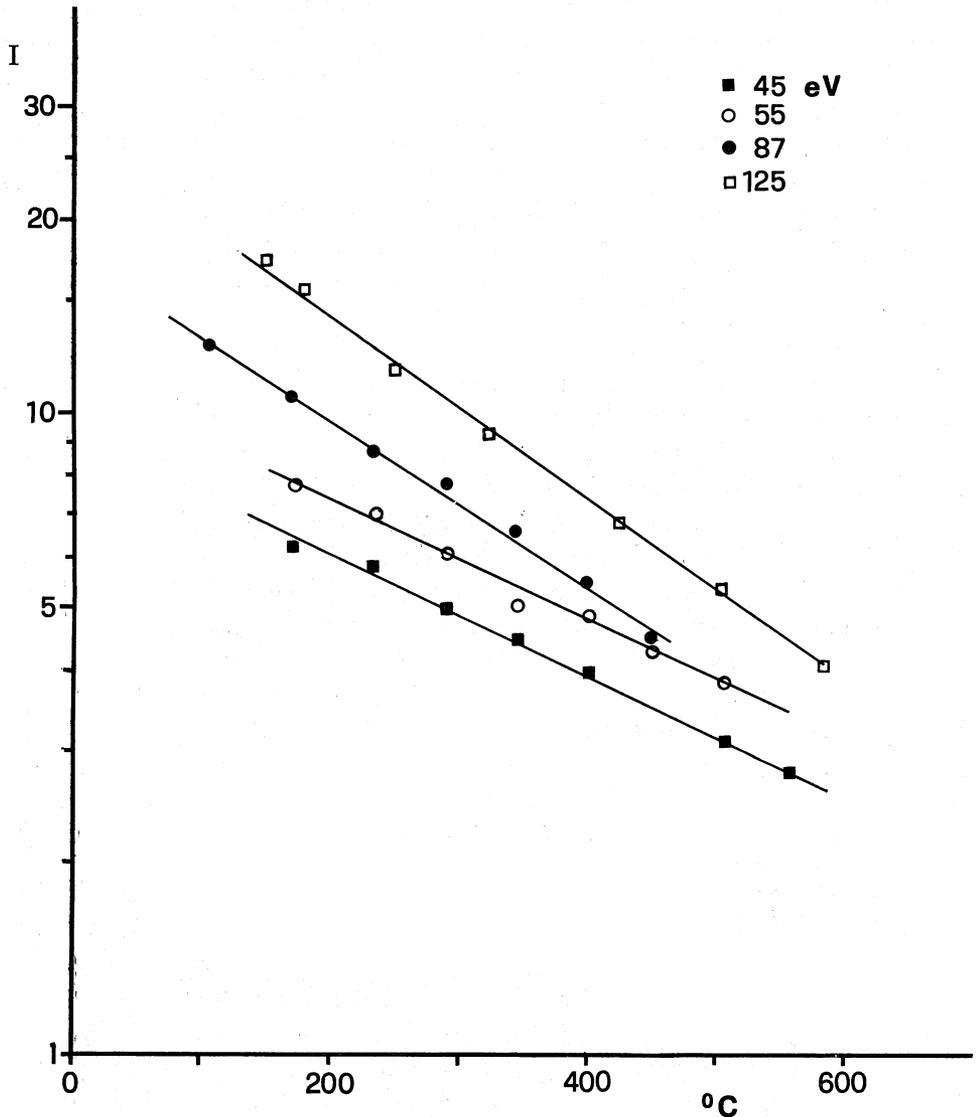


Fig. 1. - Superficie (111) del silicio: intensità della macchia (oo) in funzione della temperatura, a varie energie degli elettroni incidenti.

È usuale assumere [5-9] che l'ampiezza quadratica media di oscillazione degli atomi del primo piano della superficie corrisponda a quella valutata dalle misure fatte alle energie più basse (10-20 eV) poiché a tali energie si ritiene che il contributo alle intensità del diagramma di diffrazione sia dovuto

in massima parte agli atomi del primo strato. Pertanto si può assumere come ampiezza quadratica media degli atomi del primo piano in direzione normale alla superficie (111) del silicio il valore di  $0,015 \text{ \AA}^2$ , che corrisponde ad un rapporto  $\langle u_{s1}^2 \rangle / \langle u_b^2 \rangle = 4,7$ .

Per valutare l'ampiezza di oscillazione in direzione parallela alla superficie, abbiamo ricavato  $\langle u_s^2 \rangle$  in due direzioni molto diverse dalla normale, a energie molto basse e in condizioni tali che gli elettroni fossero il più possibile radenti alla superficie così da limitare la diffrazione solo al primo piano:

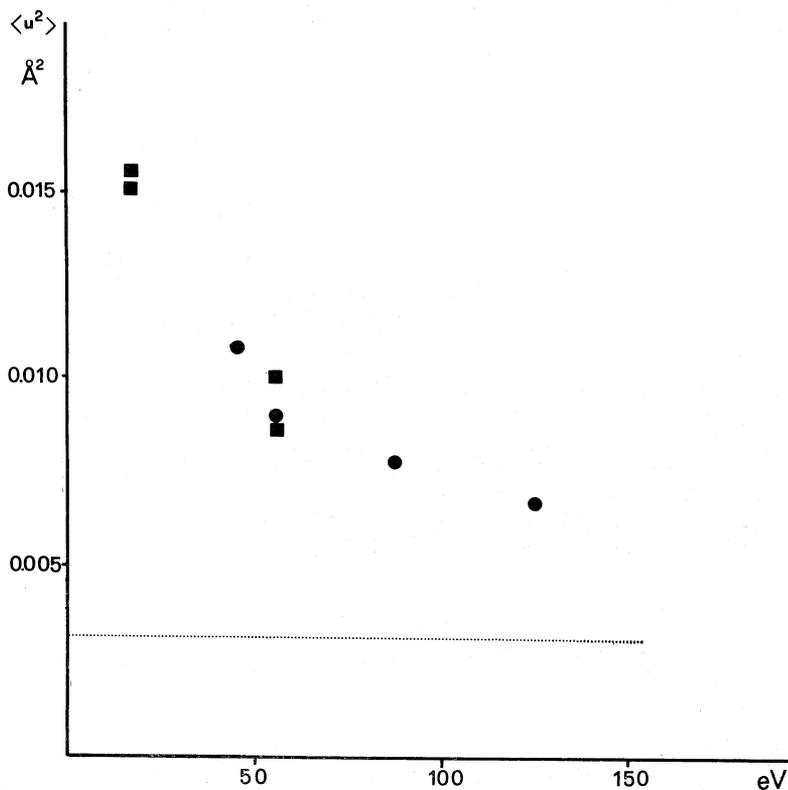


Fig. 2. - Superficie (111) del silicio: ampiezza quadratica media di oscillazione normale alla superficie, a  $300^\circ \text{ K}$ , in funzione dell'energia degli elettroni.

dalle due misure, mediante la (6), si sono ricavati i due valori  $\langle u_{s1}^2 \rangle = 0,015$  e  $\langle u_{s||}^2 \rangle = 0,004$ : quest'ultimo valore, considerati i possibili errori sperimentali, è abbastanza vicino al valore di  $\langle u_b^2 \rangle$  da giustificare l'assunzione precedentemente fatta.

Per vedere fino a che punto la ricostruzione della superficie (111) del silicio influisse sulle ampiezze di oscillazione degli atomi superficiali, abbiamo calcolato con un metodo approssimato l'ampiezza quadratica media di oscillazione per la superficie ideale, cioè non ricostruita.

Assumendo gli atomi immersi in un potenziale armonico  $\Phi$  e assumendo una distribuzione di Debye delle frequenze normali di vibrazione, si può

considerare valida [13] in prima approssimazione, per temperature abbastanza alte, la relazione di proporzionalità:

$$(7) \quad \langle u_{k,i}^2 \rangle \propto \frac{1}{\gamma_{k,i}}$$

dove  $\gamma_{k,i}$  è la costante di forza relativa allo spostamento dell'atomo  $k$  nella direzione della coordinata  $x_i$  ed è data da  $\partial^2 \Phi / \partial x_i^2$ . La costante di proporzionalità dipende solo dalla temperatura, per cui applicando la (7) ad un atomo della superficie ( $s$ ) e ad uno dell'interno ( $b$ ) si può ricavare il rapporto tra le relative ampiezze quadratiche medie di oscillazione alla stessa temperatura:

$$(8) \quad \frac{\langle u_{s,i}^2 \rangle}{\langle u_{b,i}^2 \rangle} = \frac{\gamma_{b,i}}{\gamma_{s,i}}$$

In un modello con sole costanti di forza centrali tra primi vicini, per una struttura tipo diamante, il rapporto  $\gamma_b/\gamma_s$  dovrebbe essere uguale a 4 per spostamenti in direzione normale alla superficie (III) e uguale a 1 in direzione parallela.

Per la direzione normale, il valore sperimentale da noi valutato è invece più alto.

È da notare che il semplice modello a sole forze centrali tra primi vicini fornisce per le costanti elastiche del silicio dei valori in disaccordo coi dati sperimentali [18]. Ma se si considera un modello con una costante di forza radiale tra primi vicini,  $\alpha$ , e con una angolare tra secondi vicini,  $\beta$ , si ha, per la direzione normale alla superficie (III):

$$\frac{\gamma_b}{\gamma_s} = \frac{12\alpha + 32\beta}{3\alpha + 24\beta}$$

in cui [19]:

$$\alpha = a(c_{11} + 2c_{12}) \quad \beta = \frac{1}{6}a(c_{11} - c_{12})$$

con  $a$  parametro reticolare e  $c_{11}$  e  $c_{12}$  costanti elastiche.

Per il silicio  $c_{11} = 1,675 \times 10^{12}$  dine/cm<sup>2</sup>,  $c_{12} = 0,650 \times 10^{12}$  dine/cm<sup>2</sup> e  $a = 3,417 \text{ \AA}$ ; per cui si dovrebbe avere un rapporto  $\gamma_b/\gamma_s = 3,16$ . Tale valore è ancora più basso rispetto a quello indicato dai risultati sperimentali.

Sembra pertanto che la formazione della superstruttura sulla superficie (III) del silicio, alteri effettivamente, in modo sensibile, la dinamica reticolare superficiale: i risultati sperimentali indicherebbero, in particolare, una diminuzione della costante di forza per l'oscillazione degli atomi in direzione normale alla superficie rispetto a quella prevedibile per la superficie non ricostruita.

Gli Autori ringraziano il prof. M. Franzini dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa per aver reso possibili le misure al diffrattometro a raggi X con la camera per alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. W. PALMBERG e T. N. RHODIN, « Phys. Rev. », *161*, 586 (1967)
- [2] S. HAGSTROM, H. B. LYON e G. A. SOMORJAI, « Phys. Rev. Letters », *15*, 491 (1965).
- [3] H. E. FARNSWORTH, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », *101*, 658 (1963); D. HANEMAN, « Phys. Rev. », *121*, 1093 (1961).
- [4] J. J. LANDER e J. MORRISON, « J. Appl. Phys. », *34*, 1403 (1963); J. J. LANDER, G. W. GOBELI e J. MORRISON, « J. Appl. Phys. », *34*, 2298 (1963).
- [5] A. U. MACRAE e L. H. GERMER, « Phys. Rev. Letters », *8*, 489 (1962).
- [6] A. U. MACRAE, « Surface Sci. », *2*, 522 (1964).
- [7] H. B. LYON e G. A. SOMORJAI, « J. Chem. Phys. », *44*, 3707 (1966).
- [8] R. H. GOODMAN, H. H. FARREL e G. A. SOMORJAI, « J. Chem. Phys. », *48*, 1046 (1968).
- [9] E. R. JONES, J. T. MCKINNEY e M. B. WEBB, « Phys. Rev. », *151*, 476 (1966).
- [10] M. RICH, « Phys. Letters », *4*, 153 (1963).
- [11] A. A. MARADUDIN e J. MELNGAILS, « Phys. Rev. », *133*, A 1188 (1964).
- [12] B. C. CLARK, R. HERMAN e R. F. WALLIS, « Phys. Rev. », *139*, A 860 (1965).
- [13] G. ROVIDA, M. TORRINI e E. ZANAZZI, « Chem. Phys. Letters », *3*, 201 (1969).
- [14] A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunod, Paris 1956).
- [15] G. ROVIDA e E. ZANAZZI, « Ric. Sci. », *38*, 356 (1968).
- [16] G. ROVIDA, E. ZANAZZI e E. FERRONI, « Surface Sci. », *14*, 93 (1969).
- [17] N. J. TAYLOR, « Surface Sci. » *15*, 169 (1969).
- [18] P. N. KEATING, « Phys. Rev. », *145*, 637 (1966).
- [19] J. W. CAHN e R. E. HANNEMAN, « Surface Sci. », *1*, 387 (1964).