

硅表面氧吸附的自洽键轨道计算

钟学富 邢益荣

(中国科学院半导体研究所,北京)

1986年12月9日收到

一种简单的考虑到电荷转移引起原子波函数变化的自洽键轨道计算用于 Si(111) 表面原子氧吸附的研究。在顶位吸附的模型下,适当选择 Si-O 键的长度可以得到在价带光电子发射谱中几个主要峰的相对能量位置。结果表明,顶位吸附的 Si-O 键的长度只略小于体内 Si-Si 键的长度,而不是通常猜测的那样接近 SiO₂ 体内的键长。同样的计算也能给出氧化后的 Si-O 键的能量。

主题词: 化学键, 氧吸附, 硅表面

一、现况与问题

关于氧在 Si 表面上吸附的形态问题,迄今尚未彻底弄清。近年来,由于高分辨率的同步辐射光电子谱实验技术的发展和应用,使这方面的研究有了新的进展。例如, Hollinger 等^[1,2]和 Ranke 等^[3]的实验都清楚地表明:当 Si 表面上吸附的氧还小于 1 个原子单层时,在室温下就观察到 Si 原子同 1 至 4 个氧原子结合的混合氧化态。这个结果倾向于支持氧是以原子的形态被吸附于 Si 表面,并进而贯穿入晶格的内部。Ibach 等^[4]和 Schell-Sorokin 等^[5]根据高分辨率的电子能量损失谱 (EELS) 用于氧吸附的实验结果,认为室温低覆盖度时 Si 表面上的氧同时存在原子和分子两种形态,但主要成分也是氧原子。

在理论分析方面,曾提出多种互相抵触的氧吸附模型^[6-9]。采用不同模型计算得到的电子结构是不同的,因而,把理论的电子结构特征与实验结果进行比较,是一种确定氧在 Si 表面上吸附形态的方法。与总能量计算方法相比,这种计算简单得多,至今已有不少这方面的工作。根据分子吸附模型算得的结果,与 UPS 的实验差别甚大,而根据原子吸附模型算出的价带电子结构和态密度,例如 Chen 等^[10]的推广的 TB 法计算结果和 Ciraci 等^[11]的经验的 TB 法计算结果,都能与实验结果定性地符合,从而有力地支持吸附在 Si 表面上的氧为原子态的模型。

文献[11]的作者分别采用顶位和顶位加桥位两种吸附模型进行了计算,发现顶位模型的结果更符合利用同步辐射光电子发射技术测得的价带谱结果^[1,3],只是光电子峰的相对能量位置差别较大。我们估计其原因是,他们采用了 SiO₂ 体内的 Si-O 键长($\sim 1.5 \text{ \AA}$)代替表面顶位吸附的 Si-O 键长。这种处理是不合理的,可是现在还没有显示这些能量位置与键长关系的数据。

本文根据氧原子的顶位吸附模型,采用自洽键轨道方法,计算了 Si(111) 表面的 Si-O 键和氧的不成键的 2p 轨道的相对能量位置,以及由于自洽调整而产生的顶位氧下的 Si-Si 键能量的移动随 Si-O 键长变化的关系,并与实验结果进行比较,由此看出较为合理的顶位吸附的 Si-O 键长应当更接近体内的 Si-Si 键长。

二、自洽键轨道计算 (SCCBO)

自洽键轨道计算仍然在 Harrison 的键轨道模型^[12]下进行,不过加上由于电荷转移而导致的原子轨道能量改变的自洽修正。

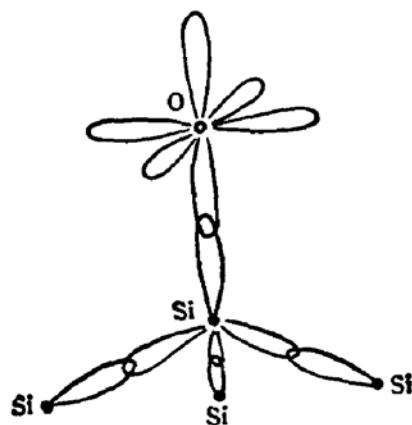


图 1 Si(111) 表面的顶位氧原子吸附模型

如图 1 所示,顶位吸附的氧原子位于 Si 原子的正上方。我们认为,吸附氧后的硅原子处于四面体键合状态中,因而形成 Si-O 键的是 Si 的 sp^3 杂化轨道上的一个电子和 O 原子 2p 轨道中的一个电子(设为 p_s),它们之间相互作用的矩阵元为

$$\langle p_s^0 | H | h^{Si} \rangle = \frac{1}{2} (V_{sp\sigma} + \sqrt{3} V_{pp\sigma}).$$

采用文献 [13] 给出的数值可直接计算 $V_{sp\sigma}$ 和 $V_{pp\sigma}$,从而组成 Si-O 键轨道的同极能量 V_2 ,极性能量 V_1 ,仍然取 Si 的 sp^3 杂化轨道和 O 原子 2p 轨道能量之差的一半。自洽调整的意义

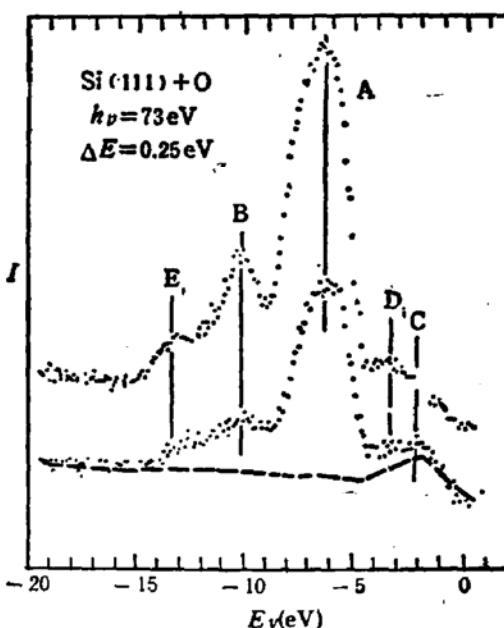


图 2 Si(111) 表面氧吸附的价带光电子谱。横轴 E_v 表示低于 Si 价带的能量,纵轴 I 为光电子相对强度。破折线是清洁表面价带谱,下谱线对应于 350 K 暴露量 10 L 的情况,其氧覆盖量小于 1 ML, 上谱线对应于 870 K 暴露量 10³ L 的情况,这时 Si 表面层已氧化。A、B、C、D 和 E 五个峰分别来自不成键的 O₂p、表面 Si-O 键、清洁表面的 Si-Si 键、氧化表面的 Si-Si 键和氧化层体内的 Si-Si 键电子的贡献。(引自文献[3])

是，根据键轨道确定的电荷转移修正 Si 原子的杂化轨道和 O 原子的 $2p$ 轨道能量，重新计算 V_1 ，修正的办法是利用中性原子和正负离子的自洽原子计算得到的相应的轨道能量之差进行内插。从 Clementi 等的原子计算^[14]中可以清楚看出，当原子得到或失去一个电子时，相应的轨道能量的变化几乎是线性的，需要注意的只是，由于顶层 Si 原子和下面的三个 Si 原子之间的共价结合，顶层 Si 原子失去的电荷应在下面的三个 Si 原子中得到相应的补偿。

由这个自洽计算得到的成键能量直接给出图 2 中 A 和 B 峰之间的距离 E_1 （详见图注），它表示 Si-O 键电子的能量和在吸附部分电荷之后经过调整的 O 原子的 $2p$ 电子轨道能量之差。与此同时，顶层 Si 原子下面三条 Si-Si 键也由于损失部分电荷而使结合能量有所增加，其大小相当于图中 C 和 D 峰之间的距离 E_2 。表 1 给出了计算得到的 E_1 和 E_2 能量随 Si-O 键长 d 的变化。看得出来，与 E_1 的实验值（3.7 eV）符合较好的计算值（3.65 eV）对应于键长 $d = 2.26 \text{ \AA}$ （接近体内 Si-Si 键长 2.46 \AA ）。这时的 E_2 计算值为 0.79 eV，O 原子上所带的负电荷量为 0.40e。虽然 E_2 的值与实验值（~1.3 eV）有一定距离，但实验中的这两个光电子发射峰较弱，其准确位置较难辨认，而从 E_2 的变化趋势来说，它也是支持较长的 Si-O 键长，而不是如文献 [10、11] 中借用的 SiO_2 体内的 Si-O 键长（~1.5 \AA ）。

表 1 能量 E_1 和 E_2 随 Si-O 键长 d 的变化

$d(\text{\AA})$	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00	2.10	2.20	2.26	2.30	2.40	2.50	2.60
$E_1(\text{eV})$	10.01	8.59	7.40	6.44	5.63	4.98	4.41	3.91	3.65	3.49	3.13	2.83	2.54
$E_2(\text{eV})$	0.45	0.49	0.54	0.59	0.64	0.67	0.71	0.76	0.79	0.80	0.84	0.87	0.92

三、讨 论

利用同步辐射光电子谱技术，不同作者已给出相同的关于 Si 表面上氧吸附的价带光电子谱，图 2 所给出的是典型结果之一，其中最显著的光电子发射峰是 A 和 B，分别为不成键的 O $2p$ 电子和 Si-O 键电子的贡献，它们之间的相对强度和计算结果定性符合，但其能量差 E_1 与以前的理论计算不一致。从我们得到的 E_1 变化趋势来说，当取 Si-O 键长为 1.5 \AA 时， E_1 的值和文献 [10、11] 的结果一样也偏大，可是只要选择适当的键长，顶位吸附的模型就能给出正确的 E_1 的值，这无疑可以作为支持这种模型的一个有力的证据。

注意到在发生氧化（图 2 上方的谱线）之后，在 B 峰左侧出现一个较小的峰 E，它是由体内的 Si-O 键产生的。一般地说，这个键长应当较小，因而具有较高的结合能。Harrison 取 $d = 1.61$ 时，得到 A 峰和 E 峰之间的距离约为 8.41 eV^[15]。实验结果为 7.1 eV（见图 2），对于我们取键长为 1.74 \AA 时的值，这基本上也是合理的。

SCCBO 的收敛速度一般很快。它的主要缺点在于 BOM 本身的限制，特别是在键长趋于无穷的情况下，它给出的电荷转移数值将是错误的。不过这只是一种极限情况，在通常讨论的范围内，只要原子间相互作用的矩阵元仍然保持与距离平方成反比的关系，我

们总可以得出近似正确的电荷分配。当然，由于电荷转移， V_2 的平方反比关系也会稍受影响，但有根据表明，它的作用不大^[16]，因而我们的自治计算程序仍然可以认为是靠得住的。键轨道是一种局域态，由它算出的不是态密度函数，而只是能量的峰值位置，但由于它极其简单，用以检查各种基本的结构模型是非常方便的。

参 考 文 献

- [1] G. Hollinger and F. J. Himpel, *J. Vacuum Sci. Technol.*, A1, 640(1983).
- [2] G. Hollinger and F. J. Himpel, *Phys. Rev.*, B28, 3651(1983).
- [3] W. Ranke and Y. R. Xing (邢益荣), *Surface Science*, 157, 353(1985).
- [4] H. Ibach, H. D. Bruchmann and H. Wagner, *Appl. Phys.*, A29, 113 (1982).
- [5] A. J. Schell-Sorokin and J. E. Demuth, *Surface Science*, 157, 273(1985).
- [6] W. A. Goddard III, A. Redondo and T. C. McGill, *Solid State Commun.*, 18, 981(1976).
- [7] J. E. Rowe, G. Margaritondo, H. Ibach and H. Froitzheim, *Solid State Commun.*, 20, 277(1976).
- [8] S. E. Goodnick, W. Porod, R. O. Grondin, S. M. Goodnick, C. W. Wilmsen and D. K. Ferry, *J. Vacuum Sci. Technol.*, B1, 767(1983).
- [9] I. P. Batra, P. J. Bagus and K. Hermann, *Phys. Rev. Letters*, 52, 384 (1984).
- [10] M. Chen, I. P. Batra and C. R. Brundle, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 16, 1216(1979).
- [11] S. Ciraci, S. Ellialtioglu and S. Erkoc, *Phys. Rev.*, B26, 5716 (1982).
- [12] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.
- [13] 同[12], p. 49.
- [14] Clementi and Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14, 179(1974).
- [15] 同[12], p.273.
- [16] 钟学富, *半导体学报*, 8, 291(1987).

Self-Consistent Calculation of Bond Orbital for Oxygen Adsorption on Si Surface

Zhong Xuefu and Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A self-consistent calculation of bond orbital, which takes the variation of atomic wave functions by charge transfer into account, is proposed for the investigation of oxygen adsorption on Si(111) surface. In the head-on position adsorption model, a suitable selection of bond length can produce the relative energies of all main peaks in the valence band photoelectron emission spectra. The results indicate the bond length between Si and O atoms is not close to that in SiO_2 as usually conjected, but a little less than that of Si-Si bond in bulk. The calculation also gives the energy of Si-O bond under the surface after oxidation.

KEYWORDS Chemical bond, Oxygen adsorption, Silicon surface