

Si(111) 表面顶位吸附的双心键理论

钟学富 邢益荣

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年5月27日收到

采用双心键理论计算 Si(111) 表面上顶位吸附 H、O、F 和 Cl 原子的键长、电荷分配、力常数和局域振动频率, 同时用自治键轨道方法计算价带的电子结构, 其结果与 *ab initio* 和 CNDO 理论方法得出的基本一致, 同 O 和 Cl 原子吸附的实验数据也大致相符, 从而表明双心键理论可用于顶位原子吸附的研究。

主题词: 硅, 表面, 吸附, 化学键

一、引言

Si(111) 面顶位吸附是表面吸附的基本模式之一。实验表明, 在吸附原子数量较少的情况下, 它们主要占据顶位。在这方面已经有过不少数据和分析。现在的理论计算着重于解释光电子发射谱。一般说来, 它们都比较复杂, 需要较多的计算量。作者不久前提出自治键轨道的方法^[1]对氧吸附的问题进行了讨论, 得到了光电子发射谱的基本结构, 并且对各峰值的能量位置进行了估计, 它所需的计算量极小, 不过还不能给出表面吸附原子的较系统的知识。

然而, 顶位吸附是一个典型的双心键问题, 按照我们在 [1] 中采用的模型, 它主要只牵涉吸附原子和顶位原子。这就使我们有可能采用 Harrison 的双心键理论^[2]进行更系统的分析, 讨论它的键长、电荷分配、力常数和局域振动频率等。而对于价带电子结构的计算仍采用自治键轨道方法。

本工作对 H、O、F 和 Cl 原子在 Si(111) 表面上的吸附系统逐一进行了计算, 得到了基本上和实验一致的结果。

二、吸附原子和顶位原子间的键轨道

和通常键轨道模型 (BOM) 中讨论的四面体键不同, 几种吸附原子 (O、F 和 Cl) 的 s 和 p 轨道能量相差都较大 (约十几 eV), 所以在和顶位 Si 原子结合时它们的 s 轨道基本上不起什么作用, 这就决定了组成键轨道的应当是顶位 Si 原子的杂化轨道和吸附原子的 p 轨道。唯独氢原子例外, 它只有 s 电子, 我们将在最后讨论。

顶位 Si 原子的杂化轨道是一个可能引起争议的问题, 因为从表面能带计算中得到的表面悬挂键主要具有 p 轨道的性质。但是, 我们认为这与现在选择 sp^3 杂化轨道并不矛

盾。由于吸附原子较强的电负性, 它将显著改变顶位 Si 原子周围的静电环境, 从而造成 s 和 p 轨道的混合(杂化)。根据这个理解, 容易写出原子间相互作用的矩阵元(在 BOM 中记为 V_2), 并按照 [2] 的方法计算它的大小。

三、键长、力常数和振动能量

决定键长的基本方法是求结合能 E_{coh} 的极小值。在双心键理论中, E_{coh} 可表示为

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{bond}} - E_{\text{ov}} - E_{\text{prom}}, \quad (1)$$

其中 E_{prom} 表示 Si 原子由于杂化而增加的能量, 它不依赖于原子间距, 对求极小值没有关系。其余两项, 在考虑到金属化效应的影响后, 利用 [2] 中的记号可以写为

$$-2\sqrt{V_1^2 + V_2^2} + 3[(V_1^e)^2 + (V_2^e)^2](1 - \alpha_p^2)^{1/2}/4V, + CV_2^2, \quad (2)$$

其中第一项为键能, 第二项为金属化能量, 第三项为重叠相互作用能 E_{ov} 。各项中包含的 V , 与原子间距 d 的平方成反比, 由 (2) 对 d 取极小值即可决定键长。(2) 中的 C 是一个系数, 它依赖于成键原子所属的周期。在 $V_2 = 0$, 即两个原子完全相同的情况下,

$$C = \frac{2 - \frac{3}{4}(\bar{V}_1/\bar{V}_2)^2}{2|V_2|}, \quad (3)$$

式中 $\bar{V}_i^2 = 2(V_i^e)^2$ 。利用晶格常数的测定值决定 V_2 , 由此算出的 C 值列在表 1 中。在成键的两个原子属于不同周期的情况下, 如 Si-Cl 键, C 值取两个周期的算术平均。

表 1 各周期元素的 C 值

周期	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期
C 值	0.07	0.16	0.17	0.22

在同极能量的计算中, [2] 中修改了原来 [3] 的参数, 即 $V_2 = \mathcal{H}/d^2$, 其中 $\mathcal{H} = 20.060(\text{eV} \cdot \text{\AA}^2)$ 。这对键长有明显的影响。

有了键长, 就很容易计算其它的键轨道参数, 并利用 [2] 中的公式算出力常数的大小, 然后再根据简单的分子模型估计局域振动的频率。表 2 列出了上述的计算结果。为了比较, 同时也给出 *ab initio HF SCF* 方法^[4]和半经验 CNDO 方法^[5]的计算结果。

可以看出, 由双心键理论得到的键长与其它方法^[4, 5]得到的结果均可比较, 并且接近于原子的共价半径之和(括号中的值)。顺便指出, [1] 中根据光电子发射谱峰的位置推算的 Si-O 键长为 2.26 Å, 比这里给出的数值偏大, 这是由于: 第一, [1] 中计算同极能 V_2 时采用了 [3] 的参数, 即 $\mathcal{H} = 28.392(\text{eV} \cdot \text{\AA}^2)$, 这是 Harrison 修改前的参数; 第二, [1] 中依据的公式体系忽略了重叠相互作用能 E_{ov} (认为交叠积分 $S = 0$), 因而造成对结合能的过低的估计。

在 [2] 中已经显示出, 由双心键理论得到的力常数系统地偏小, 估计这里的结果也是偏小的。不过, 它给出的振动能量仍然十分接近于其它方法的结果。特别是, O 和 F 原子

表2 O、F 和 Cl 原子在 Si(111) 表面上顶位吸附的键长 d 、力常数 k 和振动能量 $\hbar\omega$

吸附原子	$d(\text{\AA})$			k (10^9g/s^2)	$\hbar\omega(\text{cm}^{-1})$		
	本文	<i>ab initio</i>	CNDO		本文	<i>ab initio</i>	CNDO
O	1.65 (1.5)*			2.41	637		
F	1.69 (1.6)	1.68	2.06	2.13	572		700
Cl	2.00 (2.16)	2.24	2.26	0.68	277	326	501

* SiO_2 体内的键长

的质量比 Si 的小, 其振动频率应高于 Si-Si 键的振动频率 (521cm^{-1}), 而 Cl 原子的质量较大, 振动频率应在 Si-Si 键之下, 我们的计算结果表明了这一点, 因而是完全合理的。

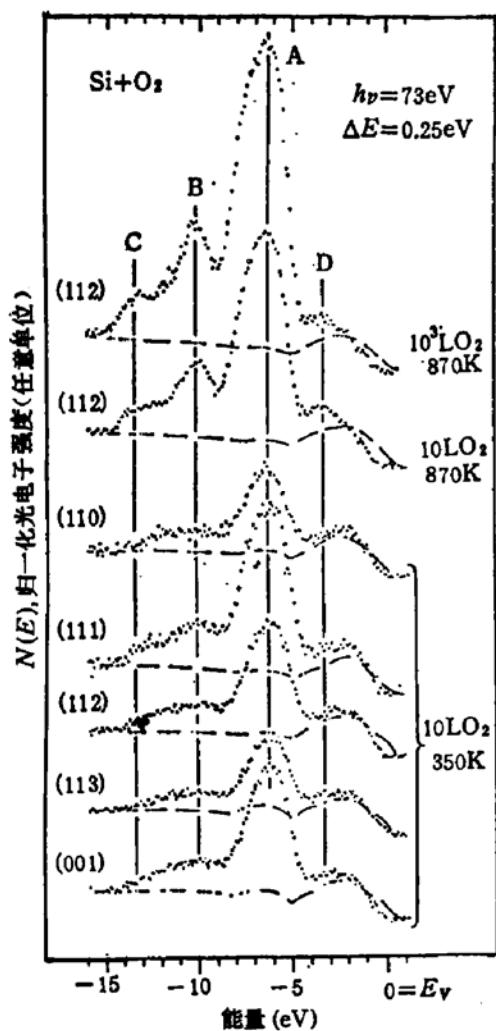


图1 利用同步辐射光源测得的不同 Si 晶面吸附 O 原子的价带光电子谱。当退火温度为 870K 时, 其它晶向的 PES 曲线与 (112) 表面的相同。(引自文献[6])

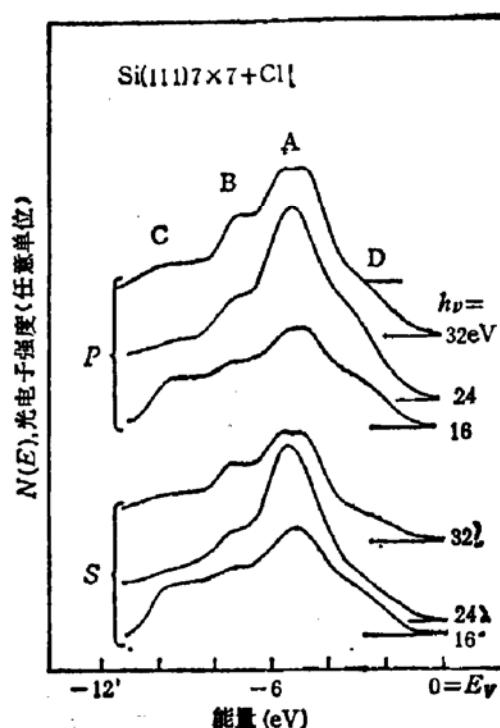


图2 利用同步辐射的 P 偏振和 S 偏振光源, 对不同光子能量测得的 Si(111)-7×7 表面吸附 Cl 原子的价带光电子谱。(引自文献[7])

四、光电子谱 (PES)

业已表明, O 和 Cl 吸附原子的价带 PES 具有大致相似的结构。图 1 和图 2 分别是 Si 的几种晶面吸附 O^[6] 和 Si(111)-7 × 7 表面吸附 Cl^[7] 的光电子谱测量结果。从图 1 可看出, 吸附在 Si 表面上的 O 原子的电子结构基本上与晶向无关。图 2 表明, 利用不同能量的 P 偏振和 S 偏振光源所测得的吸附在 Si(111)-7 × 7 表面上的 Cl 原子的电子结构也是相似的。

在图 1 和图 2 所给出的 PES 中, 主峰 A 为吸附原子的未成键的 p_x 和 p_y 电子贡献, 而由成键电子 (p_z) 产生的峰 B 位于高结合能的一侧, 它们之间的距离记为 E_1 。另外, 由于吸附原子吸引了表面 Si 原子的部分电荷之后影响到下面的三条 Si-Si 键, 因而使对应的峰 D 能量产生位移, 记为 E_2 。采用 [1] 中的自治键轨道计算可以得出 E_1 和 E_2 的值, 同时加入重叠相互作用的修正, 结果列在表 3 中。括号中的值是实验值(对 O^[6] 和 Cl^[7]) 或其它来源的计算值(对 F^[8])。其中 E_2 的数值较为粗糙, 可靠性较 E_1 为差, 但基本的化学趋势还是明显一致的。

表 3 PES 特征峰的相对能量位置

吸附原子	O	F	Cl
E_1 (eV)	2.88(3.7)	1.13(0.7—2.1)	2.86(2.2)
E_2 (eV)	0.60(1.3)	0.8	0.46(0.5)*

* 括号中的值是综合 [6] 和 [7] 得出的结果

由于键轨道模型是以原子能级为零级近似, 它原则上可以决定各个峰值能量相对于真空能级的距离。虽然它不十分精确, 但对于辨认相应的能级性质仍有一定的参考价值。根据我们对 PES 中的成键轨道 E_B 和不成键轨道 E_A 的解释, 可以列出 E_A 和 E_B 相对于真空能级的数值(表 4), 括号中给出的是实验值(对 O^[6] 和 Cl^[7]) 或其它来源的计算值(对 F^[8])。顺便指出, 这里的计算值与实验值的符合程度与采用键轨道组成的集团模型并根据 Harrison 给出的数值计算得到的“价带顶”位置与实验符合的程度近似(见附录)。注

表 4 成键和不成键轨道相对真空能级的位置

吸附原子	O	F	Cl
E_A (eV)	16.18(12.1)	16.69(17.5)	13.54(10.9)
E_B (eV)	19.06(15.8)	17.82	16.40(13.1)

意表 4 中 E_B 和 E_A 的能量差即为 E_1 。

自治键轨道计算同时给出电荷分配, 几种吸附原子从表面 Si 原子获得的净电荷分别

表 5 吸附原子净增的电荷数

吸附原子	O	F	Cl
本文	0.30	0.41	0.23
<i>ab initio</i> [4]		0.58	0.39
CNDO[5]		0.38	0.26

列在表 5 中。为了对比，同时列出其它方法的计算结果。电荷转移的数值具有明显的化学趋势。

五、H 的 吸 附

与 O、F 和 Cl 不同，H 原子不包含 p 轨道。虽然从键轨道的公式来看，原则上也可以处理，不过在半经典理论的范围内，一些基本参数（主要是与同极能量有关的系数 α 和与重叠相互作用有关的系数 C ）却不能准确决定。另外，当电荷转移时 H 原子的 $1s$ 轨道能量如何变化也需要考虑。我们根据 Slater 的屏蔽概念^[10]对后者进行了估计，即当 H 原子接受了 Si 原子的电荷后，虽然仍‘处于 $1s$ 轨道’，但轨道的能量却需要修正。因为这时电子‘看到’的有效核电荷将不再是 +1。利用徐光宪的屏蔽因子^[10]可以估计轨道能量的变化，从而实行自洽计算。

两个待定的系数 α 和 C 中，后者稍为简单一些，它表示重叠相互作用的大小。由于 H 原子波函数的高度定域，这部分相互作用应当极小，几乎接近于零。只有 α 是不确定的。我们尝试用 O、F 和 Cl 计算中的数值代入，结果得到 1.43 \AA 的键长，振动能量接近 3000 cm^{-1} ，电荷净增 $0.16e$ (*ab initio* [4] 和 CNDO^[5] 的结果分别为减少 $0.04e$ 和净增 $0.12e$)。这里的振动频率明显偏大，说明 α 的数值偏大。测量得到的 Si-H 键的频率约为 2000 cm^{-1} 。

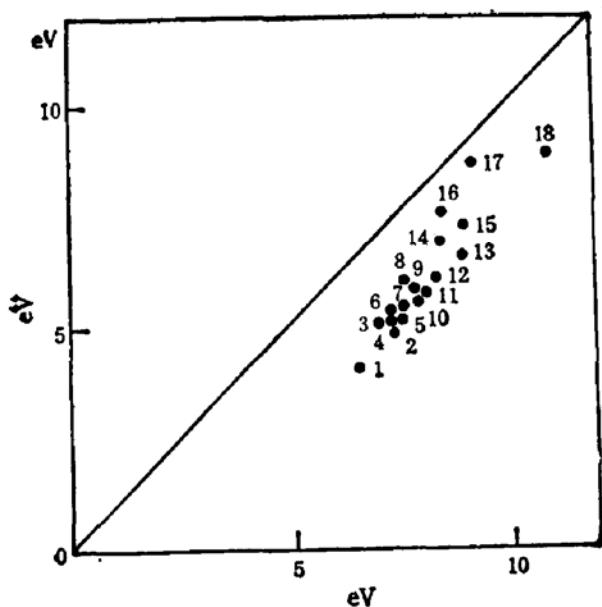


图 A-1

- 1. Sn 2. Ge 3. InSb 4. GaSb 5. Si 6. AlSb
- 7. InAs 8. CdTe 9. ZnTe 10. GaAs 11. InP
- 12. GaP 13. BP 14. CdSe 15. CdS 16. ZnSe
- 17. ZnS 18. C

附 录

图 A-1 给出采用以 52 条成键轨道和 52 条反键轨道组成的集团模型计算的若干四面体结构半导体的‘价带顶’到真空能级的距离。

图形的画法是以计算值为横坐标和离化能的实验值为纵坐标取点，所以实验点同图中直线（对角线）的垂直距离即表示误差的大小，它们大致在 $1\text{--}3\text{ eV}$ 的范围。

参 考 文 献

- [1] 钟学富, 邢益荣, 半导体学报, 9, 23(1988).
- [2] W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, B27, 3592(1983).
- [3] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, 1980, P. 49.
- [4] M. Seel, P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, B28, 2023(1983).
- [5] 吴汲安, 半导体学报, 9, 205(1988).
- [6] W. Ranke, Y. R. Xing (邢益荣), *Surf. Sci.*, 157, 353(1985).
- [7] J. E. Rowe, G. Margaritondo, S. B. Christman, *Phys. Rev.*, B16, 1581(1977).
- [8] M. Chen, I. P. Batra, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 570(1979).
- [9] 唐少平, 蒋平, 张开明, 半导体学报, 7, 183(1986).
- [10] 陈念贻, 键参数函数及其应用, 科学出版社, 1976, P. 108.

Theory of Two-Center Bond for On-Top Site Adsorption on Silicon (111) Surface

Zhong Xuefu and Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The theory of two-center bond has been applied to the on-top site adsorption of atomic H, O, F and Cl on Si (111) surface. The theory gives a systematic analysis for their bond length, charge population, force constant and, by a simple molecular model, local vibrational frequency. The adatom-induced valence band PES is also discussed from a self-consistent calculation of bond orbitals in our previous paper. The results are comparable with *ab initio* and CNDO calculations for same problem. For O and Cl adsorptions, the theory leads to an agreement with experiments. This demonstrates the application of the theory to the problem under consideration.

KEY WORDS: Silicon, Surface, Adsorption, Chemical bond