

硅表面原子芯态能级的化学位移*

邢益荣 钟学富

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年8月22日收到

本文以共价晶体硅的(100)面为例, 直接采用原子波函数, 在键轨道模型近似下计算了清洁和存在氧吸附的表面 Si 原子的 $2p$ 能级结合能的位移, 得到了与实验数据相吻合的结果, 从而证明了利用这种方法研究芯能级结合能的位移是行之有效的。

主题词: 硅, 表面, 芯能级, 化学位移

芯态能级化学位移的测量是表面分析中的一项重要手段。由于它的谱线尖锐, 分辨率高, 所以很适合于表面原子结构和化学形态的研究。产生芯态能级化学位移的物理原因是简单的, 它主要来源于原子周围的静电环境。不仅吸附原子会引起静电环境的改变, 即使对于清洁表面, 由于表层原子与体内的情况不同, 所以其芯态能级相对于体内也有变化, 称为表面芯能级位移 (SCLS)

$$\Delta E_B = E_B(\text{表面}) - E_B(\text{体内}) \quad (1)$$

式中 E_B 表示芯态电子的结合能。一般只有最外面一层或两层的原子才有这种变化。

对于具有部分离子性的晶体, 除了直接近邻的离子作用之外, 还必须考虑 Madelung 势。这就牵涉到原子的有效电荷, 它迄今没有严格和可靠的定义。而且表面的 Madelung 势和体内还有一定的区别, 在这方面并没有统一的意见^[1]。我们将避开这一繁难的问题, 而只研究一种简单的情况, 即纯粹的共价晶体硅, 它在实际应用上也是极为重要的。本文的主要目的在于介绍一种直接采用原子波函数来确定芯态能级移动的方法。

一、SCLS 的键电荷模型

在叙述我们的主要方法之前, 先采用 Bechstedt 等提出的键电荷模型^[2,3], 对清洁的硅表面进行简单的讨论。以(100)表面为例, D. J. Chadi 提出了一个广为接受的表面弛豫模型^[4], 如图 1 所示。最外层的 Si 原子成对地彼此靠拢, 但其高度的降低并不相等, 其中原子 2 左倾的距离较大, 因而高度降低更多, 以致原来的最外层原子被分成两个‘半层’。由光电子发射谱的强度估计^[5], 只有原子 1 所在的‘半层’产生 SCLS。由这个模型容易算出原子 1 和下面两个硅原子之间的距离(键长)仍然保持不变, 并且它和原子 2 之间的距离也大致等于体内的最近邻原子间距。这样, 第一个‘半层’的硅原子实际上相当

* 国家自然科学基金资助课题

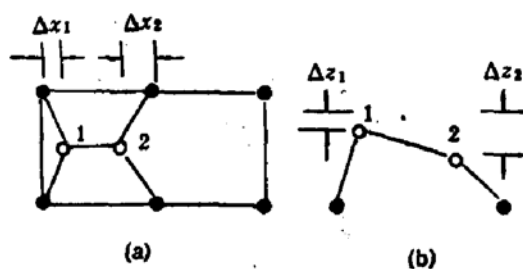


图1 Si(100) 表面的弛豫模型

(a) 顶视图 (b) 侧视图

$$\Delta x_1 = 0.46 \text{ \AA}, \Delta x_2 = 1.08 \text{ \AA}; \Delta z_1 = -0.08 \text{ \AA}, \Delta z_2 = -0.53 \text{ \AA}.$$

于有 3 个最近邻原子, 它和它们的距离与体内的基本一致。

键电荷模型认为在两个相邻的 Si 原子之间有 $q_b = 2e_0/\epsilon$ 个电荷的积累。硅的介电常数 ϵ 等于 12, 所以 $q_b = 0.1667e_0$ 。而 q_b 所在的位置即是两个原子连线的中点, 它使芯态电子(看作点电荷)产生的势能变化为

$$E' = \frac{2q_b}{d} \quad (2)$$

其中 $d = 4.4437a_0$ 。由这个方法估计体内硅原子的 $2p$ 电子的化学位移约为 2eV , 与实验值相当吻合, 而表面硅原子与体内的差别只在于它的近邻不是 4 个而是 3 个硅原子, 所以键电荷的数目将减少 $1/4$, 由此得出 (1) 式的 $\Delta E_B = 0.50\text{eV}$, 与实验值 0.46eV 相当一致^[9]。

Bechstedt 的键电荷模型的主要缺点是对有部分离子性的晶体键电荷的定义不确切(由 $q_b = 2e_0/\epsilon$ 将得出错误的化学趋势, 即离子性越强, 键电荷越大), 而且键电荷所在的原子共价半径的数值也可能引起争议。本文的作者之一曾经专门讨论过这个问题^[6]。

二、采用原子波函数计算 SCLS

一种形式上更严格的方法是直接写出硅的近邻原子的原子势, 然后计算芯态电子在其中的势能。体内的 Si-Si 键是纯粹共价的, 但表面的 Si-Si 键由于发生重杂化而存在少量的电荷转移, 并与表面原子再构的形式有关, 因而是一个很复杂的问题。作为初步近似, 我们仍采用中性硅原子的价电子波函数来描写近邻原子的电荷分布。

近邻原子的原子势可以分为两部分, 离子实势和价电子的势。本文作者之一曾采用一种简单的方法将离子实的势和价电子的波函数都拟合为 Slater 函数, 然后计算近邻原子之间的相互作用能^[7]。这个方法可以原封不动地搬到芯态能级的计算中来。为了使计算更为准确, 拟合离子实势时采用了分段的办法, 即在某个特征距离之外采用简单的库仑势, 这样可以避免 Slater 函数“长尾巴”的影响, 类似于 Herman 和 Skillman 计算原子波函数时的办法^[8]。

Si 的价电子波函数有 $3s$ 和 $3p$ 两种, 按 sp^3 杂化进行组合, 分别用文献[9]给出的自洽计算结果拟合为单个的 Slater 轨道, 轨道指数为

$$3s: 1.2088(1/a_0),$$

$$3p: 1.0676(1/a_0).$$

用这样的 Slater 函数计算原子的轨道能量是完全不正确的,因为它在离子实区不象真实的自洽解那样具有强烈的振荡和节点。然而,现在我们只关心原子间的相互作用,即这些轨道上的电子对另一原子的影响,所以实区的振荡是不重要的。这是我们的近似方法的基础。

芯态 $2p$ 电子的波函数也拟合为单个 Slater 轨道,它的指数为 $4.4600(1/a_0)$ 。由这些数据很容易算出 Si 表面原子的 $2p$ 电子的 SCLS 约为 0.36eV ,与实际测得的 0.46eV 相比偏小,但基本上仍然是吻合的。

注意采用这种方法实际上相当于承认键轨道模型。它把所有价电荷按球对称的分布安置在每个离子实的周围,在两个原子之间仅有价电荷较大的重叠,却不存在一个局部极大值(或如键电荷模型假定的一个适量的点电荷),这和上述的键电荷模型在物理上并不等价。计算值偏小恰恰反映了这个模型本身的近似性。当然也可能与忽略了表面层电荷转移的近似有关。应当指出,键轨道模型所假定的球对称电荷分布在某些具体问题中,例如 X 射线的禁阻反射,甚至可能导致原则的错误。

三、存在表面吸附的情况

最典型的例子是氧的吸附。根据氧吸附量的多少,硅原子的氧配位数可以有一个、两个、三个乃至四个之多。它们组成不同的构形,因而引起 Si 原子芯能级的不同位移。

考虑一个氧原子顶位吸附的情况,以(100)面为例,此时表面的 Si 原子还与第二层的两个硅原子成键,所以计入它的近邻的共有两个硅原子和一个氧原子。两个氧原子属于桥位吸附的情况,计入近邻的共有两个硅原子和两个氧原子。当吸附增加到三个氧原子时,它必须渗入到第一层原子之下,破坏原来的一条 Si-Si 键,此时计入近邻的应为一个硅原子和三个氧原子。当吸附增加到四个氧原子时最后一条 Si-Si 键也被切断了,此时表面的硅原子共有四个氧近邻。

氧吸附带来了电荷转移,因为两种原子的电负性相差很大。我们首先由双心键理论^[10]确定 Si-O 键的长度为 $1.65\text{\AA}$,然后由自洽键轨道计算^[11]确定 Si-O 键的极性 $\alpha_p = 0.215$,这就给出每条 Si-O 键的电荷转移。

氧获得电荷后,原子的有效半径会增大,这可以将中性和带一个负电荷的氧原子轨道的指数作为基础进行内插确定。原则上,内层 $2p$ 轨道也会有相应的变化,但它相对而言很小,我们将它忽略,只是轨道能量要作相应的修改(也由内插方法确定)。

按照这个方法可以计算近邻的 Si 原子和氧原子对芯态电子能级的影响。根据不同吸附的构形,算出相应的 Si $2p$ 的化学位移为:

吸附氧原子数	1	2	3	4
$\Delta E_{\text{计算值}}(\text{eV})$	0.45	1.82	2.74	3.65
$\Delta E_{\text{实验值}}(\text{eV})^{[12]}$	1.0	1.8	2.6	3.5

看得出来,总的符合程度是令人满意的。这表明,在不存在长程 Madelung 势的条件下,

近邻原子的电荷分布确实是造成芯态能级化学位移的主要原因。同时,对于存在极性的化学键,键电荷的数量应当较小,球对称的电荷分布作为一种近似更接近真实的情况。可以推测,越是离子性强的晶体,这种近似的程度越高。

当只有一个氧原子被吸附时所得结果与实验有较大偏离,这或许与采用的线性内插方法有关,也可能包含表面弛豫和电荷转移的影响。

这些结果说明,直接采用原子波函数,在键轨道模型的近似下确定其电荷分布,计算势场的变化,是研究芯态电子化学位移的一种可行而有效的方法。

参 考 文 献

- [1] J. W. Davenport, R. E. Watson, M. L. Palman and T. K. Sham, *Solid State Comm.*, **40**, 999(1981).
- [2] F. Bechstedt, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **112**, 9(1982).
- [3] F. Bechstedt, R. Enderlein and Wischniewski, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107**, 637(1981).
- [4] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**, 1290(1979).
- [5] 邢益荣 and W. Ranke, *半导体学报*, **6**, 511(1985).
- [6] Zhong Xuefu, I. C. T. P. Internal Report IC/84/120.
- [7] 钟学富, *半导体学报*, **8**, 291(1987).
- [8] Herman and Skillman, *Atomic Structure Calculation*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1963.
- [9] *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 179(1974).
- [10] W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, **B27**, 3592(1983).
- [11] 钟学富, 邢益荣, *半导体学报*, **9**, 23(1988).
- [12] 邢益荣 and W. Ranke, *物理学报*, **35**, 110(1986).

Core Level Chemical Shift for Silicon Surface Atoms

Xing Yirong and Zhong Xuefu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A direct method based on Bond Orbital Model from the true atomic wave functions is suggested for the calculation of core level shifts with both clean and adsorbed surfaces, taking the Si(2p) electron on (100) surface as an example. The results are in agreement with the experimental data. This demonstrates the application of the method to the problem.

KEY WORDS: Silicon, Surface, Core level, Chemical shift