

Si(113) 表面电子结构的研究*

张瑞勤 王家俭 戴国才

(山东大学物理系, 济南)

吴汲安 张敬平

(中国科学院半导体研究所, 北京)

邢益荣

(中国科学院半导体研究所, 中国科学院表面物理实验室, 中国科学院海南分院)

1988年7月11日收到

采用 Si_4H_4 和 Si_3H_3 原子集团分别模拟 Si(113) 和 Si(111) 表面; 通过半经验自洽 CNDO 法计算了两个体系的电子结构。结果表明, Si(113) 具有与 Si(111) 不同的表面态特征。Si(113) 表面台阶和台面原子上电荷重新分布, 与悬键相关的表面电子态都强烈地定域在表面 Si 原子上, 尤其局域在悬键方向上, 并且具有比(111)面上更高的悬键态密度。理论计算结果能解释以前的光电子谱实验。

主题词: 硅, 高密勒指数晶面, 表面悬键态, 态密度, 局域化

一、引言

对于半导体高密勒指数表面性质的研究, 不论在技术上还是在理论上都具有重要意义。在技术方面, 对高指数晶面的重视由来已久, 很早就有人利用邻晶面作衬底以改善外延生长的质量; 近几年又开始利用(112)、(113)和(115)等晶面作衬底进行半导体外生长和异结质外延, 获得了满意的结果^[1]。目前, 在 Si(112) 表面上外延的 (Al, Ga)As 和 GaAs 薄膜, 已可用来制作器件^[2]。在理论上, 由于在高密勒指数晶面上出现不同于低指数面上的原子键合构形而引起人们的浓厚兴趣。例如, 理想的(113)表面可以看成是(111)和(100)表面的等量组合, 这会导致什么新的特性呢? 这是耐人寻味的。实际上, 目前人们对 Si 和 GaAs 等重要的半导体材料的高密勒指数晶面的各种性质的认识还很少, 比如, 各种晶面的形成能量、表面稳定性、原子再构模型及机理和表面电子态随晶向的变化等都有待探讨。

我们对 Si 的某些高指数晶面的实验研究发现, Si(113) 表面具有比较完美的特征^[3]。Chadi 的理论分析也指出, Si(113) 晶面具有独特的性质^[4]。本文作者之一还用光电子发射谱研究了硅悬键表面态随晶向的关系^[5], 指出: 在(113)等高指数晶面上, 来自悬键

* 国家自然科学基金资助课题

表面态的光电子发射有不同程度的增强,但谱峰的半高宽(FWHM)反而减小,并认为,这一方面是由于高指数表面的悬键数目增加,另一方面是由于台阶原子的 sp^3 杂化轨道上的电荷重新分布,使其更加局域在悬键方向上。这与不久前关于表面电偶极矩的研究结果^[6]是定性一致的。

我们采用 CNDO 理论方法,对模拟 Si(113) 和 Si(111) 表面的集团模型作了自洽计算,从理论上研究 Si(113) 高指数晶面的电子结构,得到了表面原子的电荷分布,并通过定域态密度和部分态密度的分析,解释了以前的光电子谱实验结果。全部计算是在 M-340S 机上进行的。

二、计算模型与参数化方案

1. 模型

(113)表面是由(111) $\times$ (100)原子台阶规则排列构成的。理想的表面原胞包括一个台阶原子和一个台面原子。台阶原子具有两重对称性,带两条悬挂键;台面原子象(111)表面原子一样具有三重对称性,带一条悬挂键,但它与(111)面原子有不同的近邻环境。作为研究(113)表面性质的对比参考,本工作也对(111)表面作了相应的计算。

模拟 Si(113) 晶面的 $Si_{16}H_{21}$ 原子集团如图 1 所示,它由六层共 16 个 Si 原子构成,第一层包括标号为 1、2 和 3 三个具有双悬键的台阶原子,第二层包括标号为 4、5 和 6 三个单悬键的台面原子,这两层为表面原子;第三层包括 7、8 和 9 三个 Si 原子;第四层包

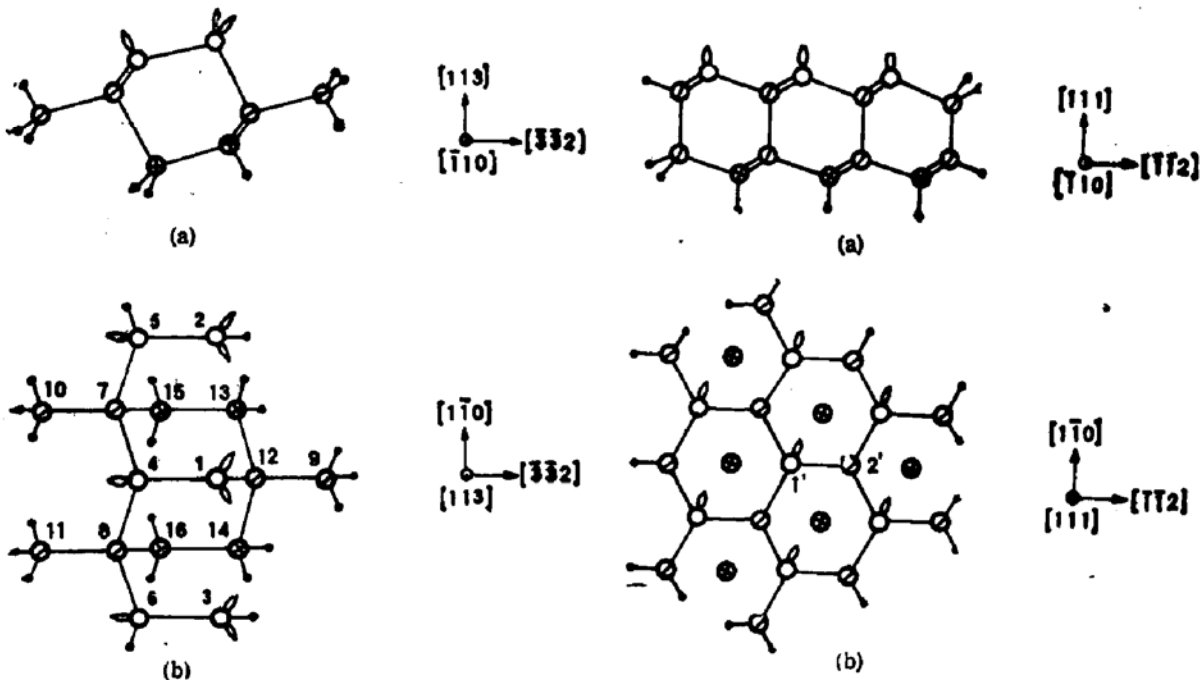


图 1 Si(113)表面 $Si_{16}H_{21}$ 原子集团结构示意图
(a) 侧视图 (b) 顶视图

图 2 Si(111)表面 Si_9H_9 原子集团结构示意图
(a) 侧视图 (b) 顶视图

括 10、11 和 12 三个 Si 原子;第五和第六层分别包括 13、14 和 15、16 各两个 Si 原子。第三至第六层为体内原子,共 10 个。体内的 21 条未被饱和的键用 21 个氢原子饱和。

Si(111) 表面用 Si_7H_9 原子集团来模拟,如图 2 所示,由四层共 37 个 Si 原子构成,第一层为 7 个各带一条垂直于表面的悬挂键的 Si 原子,包括 1 个中心原子(记为 Si_1)和 6 个近邻的原子,其中 Si_1 是我们仔细研究的代表 Si(111) 表面性质的原子;第二和第三层各有 12 个 Si 原子;第四层取 6 个 Si 原子。第二至第四层为体内原子,共 30 个。体内原子的 39 条未被饱和的键用 39 个 H 原子饱和。在第二层原子中,包括 3 个 Si_1 的最近邻,任取其中之一用 Si_7 标记。这个模型沿着 Si_1 悬键方向有 C_{3v} 对称性。

在以上两个集团模型中, Si 原子的配位满足正四面体配位要求, Si-H 也按正四面体取向配位。

2. 参数化方案说明

本计算采用 CNDO 半经验分子轨道理论方法^[7]。这种方法已为化学家广泛应用于分子和原子簇性质的研究,在半导体电子结构研究中也有不少应用,如用来计算 Si 原子簇电子结构^[8]和杂质能级^[9]等,我们曾成功地利用 CNDO 理论研究了共价半导体的晶体性质和表面化学吸附^[10]以及硅中 H 相关缺陷模型^[11]。

采用 CNDO 集团模型法研究共价半导体性质时,参数的重新选取能够使所得结果比较好地与实验相符^[10]。本文计算所用参数化方案基本上是按照 Pople 等的 CNDO/2^[7],我们对 Si 原子的成键参数和 Si-H 间距进行了如下优选:取 Si_7H_9 原子集团,对其进行构型优选,改变 Si 原子的成键参数,在固定 Si-Si 键长为 2.35 Å 的前提下,使体系中各个 Si 原子上的净电荷均匀分布并为极小值,而且 Si 原子各个轨道上的集居电荷数接近 sp^3 杂化的理想状态。由此确定出 Si 原子成键参数为 -17.0 eV, Si-H 间距为 1.20 Å。

3. 态密度

集团计算的结果得到有限个分立的轨道能级 E_i ,集团的总态密度(TDOS)为:

$$N(E) = \sum_p N_p(E) \quad (1)$$

$N_p(E)$ 是第 p 个原子上的定域态密度(LDOS),其定义为

$$N_p(E) = \sum_{\mu \in p} N_{p,\mu}(E) \quad (2)$$

$N_{p,\mu}(E)$ 是部分态密度(PDOS),它的定义是

$$N_{p,\mu}(E) = \sum_i (2\pi\sigma)^{-1} \cdot q_{\mu,i}^2 \cdot \exp[-(E - E_i)^2 / (2\sigma)^2] \quad (3)$$

其中, σ 为高斯展宽系数,取为 0.5 eV; $q_{\mu,i}^2$ 为第 p 个原子 μ 轨道对第 i 个分子轨道能级态密度的贡献,取值为第 p 个原子 μ 轨道上的集居数。

三、结果与讨论

对集团 $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{H}_{39}$ 的自洽 CNDO 计算结果,我们分电荷分布和态密度进行

讨论,并解释一些有关实验结果。

1. 电荷分布

由 Mulliken 集居数分析,可以得到体系的电荷分布。

表 1 列出模拟 Si(113) 表面的 Si_7H_9 原子集团中编号为 1、4、7 和 12 的原子上以及模拟 Si(111) 表面的 Si_3H_3 原子集团中编号为 1' 和 2' 原子上的净电荷分布,并且给出净电荷在这些原子的 3s、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 和 $3p_z$ 轨道上的分量。坐标系选法见表下说明,即两个坐标系分别将台面原子的悬键方向和台阶原子两条悬键之一的方向定为 x 方向。

表 1 Si(113) 和 (111) 表面集团模型中部分原子及其轨道上的净电荷

晶 面			(113)				(111)	
原子编号			1	4	7	12	1	2
净电荷 (a.u.)			-0.206	0.189	0.024	0.042	-0.208	0.056
原子轨道上集居的净电荷 (a.u.)	3s	I II	-0.341	-0.094	0.012 0.012	0.027 0.027	-0.258	0.017
	$3p_x$	I II	0.037	0.358	0.035 0.013	0.007 0.057	-0.212	0.121
	$3p_y$	I II	0.052	-0.101	-0.074 -0.047	-0.040 -0.048	0.134	-0.075
	$3p_z$	I II	0.046	0.026	0.029 0.012	0.047 0.006	0.129	-0.007

注: I 坐标系: x 方向选在 Si_1 偏向 Si_{12} 原子一侧的悬键方向上。

II 坐标系: x 方向选在 Si_4 原子的悬键方向上。

对于 Si(113) 晶面, Si_7 和 Si_{12} 是两类体内原子, 净电荷积累相当小, 分别是 0.024 a.u. 和 0.042 a.u., 各轨道上的分量也很小, 因此很接近 sp^3 杂化。带两条悬键的表面台阶原子 Si_1 上有 -0.206 a.u. 的净电荷, 且 3s 轨道上分量高达 -0.341 a.u., 偏离了 sp^3 杂化。带一条悬键的表面台面原子 Si_4 上有 0.189 a.u. 的净电荷, $3p_x$ 轨道 (悬键方向上) 分量高达 0.358 a.u., 也偏离了 sp^3 杂化。

上述的结果表明, 表面原胞内电荷的交换是台阶原子从台面原子“夺取”电子。可以形象地认为, 台阶原子 Si_1 由于缺少两个电子来饱和其悬键, 总是“企图”从其它原子上“夺取”电子。 Si_1 的近邻是台面原子 Si_4 和体内原子 Si_{12} , 其中体内原子 Si_{12} 已具有“刚性”的近正四面体电子云分布, Si-Si 键强度较大, 难以失去电子。台面原子 Si_4 虽然也有一条悬键, 需要电子来饱和, 但它“夺取”电子能力比有两个悬键的台阶原子 Si_1 较弱, 导致 Si_1 反而失去部分电子, 并转移到 Si_4 原子上。可以认为, 台阶原子上所带负电荷的大部分是从台面原子上获得到的。即 Si(113) 表面上的电荷转移主要发生在最表面层原子之间。

对于 Si(111) 晶面, 体内原子 Si_{12} 上的净电荷积累也很小 (0.056 a.u.), 但比 Si(113) 两类体内原子上的都大些。各轨道上的分量表明, 虽然还是接近于 sp^3 杂化, 但与 Si(113) 面的体内原子 Si_7 和 Si_{12} 情况相比, 偏离 sp^3 杂化的程度较大。结合其它体内

原子上电荷分布的结果(这里未列出具体的数据),我们得出结论:与 Si(113) 面相比, Si(111) 面的悬键对体内原子的电荷分布影响较大,扩展范围也较广. 带一条悬键的表面原子 Si_7 上有一 0.208a.u. 的净电荷,它在各轨道上的分量以不同于 Si(113) 两类表面原子的规律偏离 sp^3 杂化.

2. 态密度

图 3、图 4 和图 5 分别给出模拟 Si(113) 表面的集团 $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ 中台阶原子 Si_7 、台面原子 Si_1 和模拟 Si(111) 表面的集团 Si_9H_9 中表面原子 Si_7 的局域态密度和部分态密度(分为 $3s$ 、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 和 $3p_z$). 为了清楚起见,对图中的部分态密度已进行了放大. 价带顶 E_v 和导带底 E_c 分别由相应的体内原子 Si_7 、 Si_{11} 和 Si_7 的局域态密度分布(文中未画出)确定. 能隙较晶体硅的实际禁带宽度大,这是一般 LCAO 法都存在的不足之处. 但是,这并不影响我们所关心的问题的本质性讨论. 因为我们在这里主要不是模拟晶

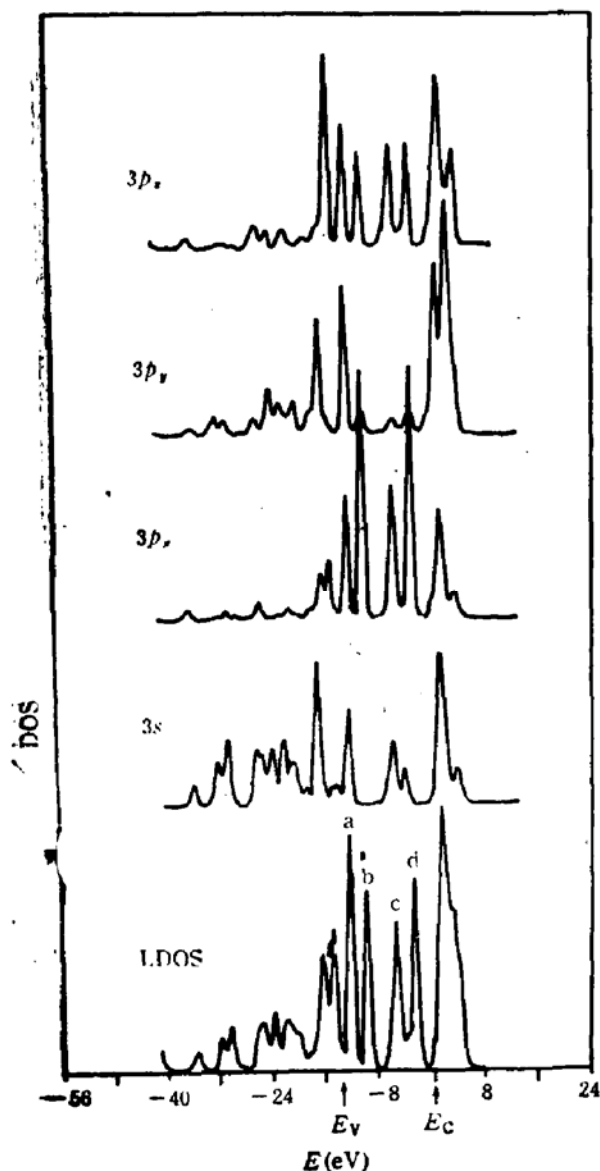


图 3 Si(113) 表面台阶原子 Si_7 的局域态密度和部分态密度

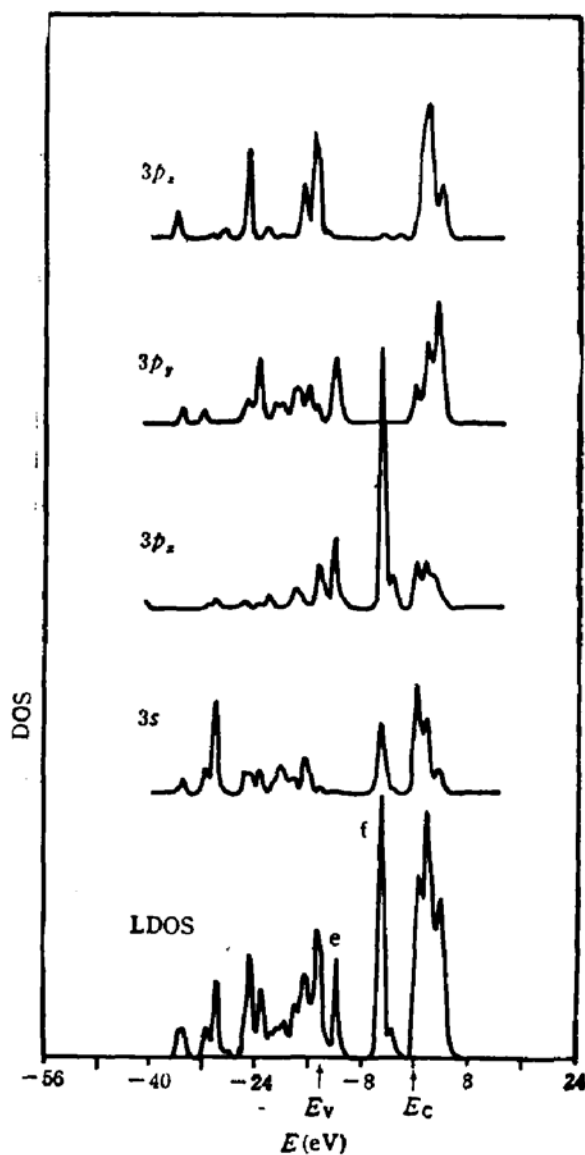


图 4 Si(113) 表面台面原子 Si_1 的局域态密度和部分态密度

体性质,而只是定性地分析能隙中表面态的特征。事实上,CNDO法不仅具有计算省时而又自洽等优点,而且计算得到的能隙中能态的特征是比较可靠的^[8,9,12,13]。

Si(113)台阶原子上局域态密度的结果(图3)表明,在价带顶和导带底之间出现4个很强的局域态a、b、c和d。根据对部分态密度的分析,得到此四个局域态主要局域在悬键方向上。台阶原子 Si_i 带两条悬键,计算中 x 轴选在其中一条上,另一条的贡献除去 x 方向外,在 z 轴方向上存在一定分量,因而在 $3p_z$ 的部分态密度中也存在明显的4个峰。

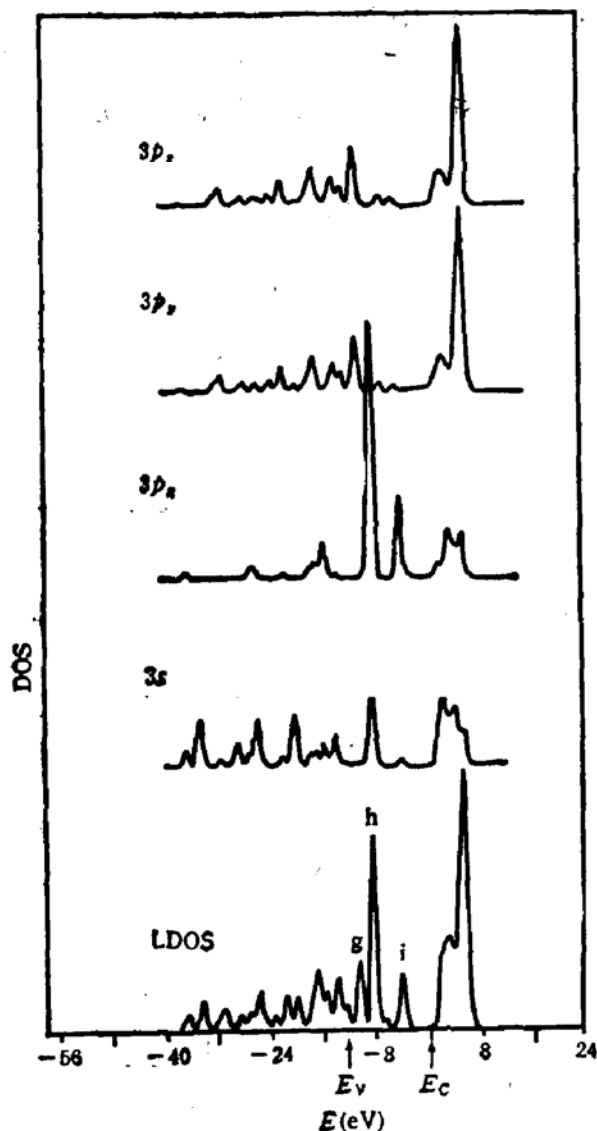


图5 Si(111)表面原子 Si_i 的局域态密度和部分态密度

面原子的影响较大,且伸展的空间范围也较大。换言之,Si(113)表面悬键态有更强的局域性。

$3p_y$ 的部分态密度在能隙中没有明显的峰。 $3s$ 的部分态密度虽有较明显的峰,但它没有取向性。总之,由态密度分析得到台阶原子局域态有强的局域性和取向性,局域在悬键方向上。

由图4看到, Si(113)面带一条悬键的台面原子 Si_i 上局域态密度在价带顶和导带底之间的能隙中引起2个局域态e和f。从部分态密度分析得到,除了e态对 $3p_y$ 和f态对 $3s$ 有微小贡献外,它们主要也局域在悬键方向上,即台面原子的悬键态同样也有强的局域性和取向性。

图5给出 Si(111)表面原子 Si_i 的局域态密度和部分态密度。结果表明,在能隙中存在3个主要的局域态g、h和i,其中h和i定域在悬键方向上,而较弱的g态则对 $3p_y$ 和 $3p_x$ 有等同的贡献。虽然 Si(111)的表面悬键态也较强地局域在悬键方向上,但取向性不像 Si(113)表面的那样强烈。

把 Si(113)和 Si(111)表面层以下 Si 原子的局域态密度以及部分态密度相对强度(这里未给出具体结果)进行比较发现, Si(111)表面层原子对其下

四、对一些实验结果的解释

邢益荣^[7]曾利用 HeI 光电子发射技术测量不同晶向的 Si 悬键表面态,发现高指数晶面上来自表面态的光电子发射有不同程度的增强,而谱峰的半高宽(FWHM)反而减

小。Si(111) 悬键表面态随能量的扩展较宽,一直延伸到费米能级处。

根据我们的上述计算结果, Si(113) 面悬键态密度比(111)面上的高,并且更加局域化,从而解释了文献[5]中的实验结果。

Rowe 等^[14]利用紫外光电子发射谱测量发现, Si(111)面上随台阶密度的增高($\sim 10\%$ 时),在比悬键态主峰高 0.4eV 的地方出现新的光电子发射峰,我们从 Si(113) 台阶和台面原子的局域态比较发现, a 态和 c 态几乎是重合的,而在 a 态和 c 态之上有 b 态。当台阶密度小的时候,主要是 c 态对光电子发射有贡献,随着台阶密度增高, a 和 b 态的光电子发射强度增加。因此,不但光电子发射主峰增强,而且在主峰之上出现一个新的光电子发射峰。根据 Si(113) 表面的分析是这样,估计对其它台阶表面,也存在类似的表面态结构。

一般来说,由于台面原子产生一个光电子发射峰,而台阶原子产生两个彼此靠近的光电子峰,这会导致 Si(113) 和其它高指数面的光电子发射峰变得不对称起来。在邢益荣的实验文献[5]中也观察到了这一点。

作者感谢关大任和蔡政亭同志的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] G. H. Olson, T. J. Zamerowsk and P. Z. Hawrylo, *J. Crystal Growth*, **59**, 654(1982).
- [2] P. H. Uppal and H. Kroemer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 641(1986).
- [3] 邢益荣, *半导体学报*, **7**, 106(1986).
- [4] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, **B29**, 785(1984).
- [5] 邢益荣, *半导体学报*, **8**, 61(1987).
- [6] W. Ranke and Y. R. Xing (邢益荣), *Phys. Rev.*, **B31**, 2246(1985).
- [7] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970).
- [8] J. Teguna-Martinez, L. E. Sansores and E. A. Cetina, *Phys. Rev.*, **B27**, 2435(1983).
- [9] C. M. Muler and U. Schetz, *Phys. Rev.*, **B21**, 5717(1980).
- [10] 吴汲安, *半导体学报*, **6**, 298(1985); **9**, 205(1988).
- [11] 戴国才, 关大任, 邓从豪, *物理学报*, **35**, 709(1986).
- [12] Rui-qin Zhang, Guo-Cai Dai, Zheng-ting Cai and Da-ren Guan, *Solid State Commun.*, 将发表.
- [13] 张瑞勤, 戴国才, 关大任, 蔡政亭, 第六届全国半导体物理会议文集, 广州, p. 178(1987).
- [14] J. E. Rowe, S. B. Christman and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 874(1975).

Study of Electronic Structure of Si(113) Surface

Zhang Ruiqin, Wang Jiajian, Dai Guocai

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

Wu Ji'an, Zhang Jingping

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing; Laboratory for Surface Physics of Academia Sinica, Beijing; Hainan Branch of Academia Sinica, Haikou)

Abstract

Electronic structure calculations of clusters $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ and $\text{Si}_{37}\text{H}_{39}$ simulating Si(113) and Si(111) surfaces, respectively, have been carried out using semiempirical CNDO SCF method. The results indicate that the characters of surface states on Si(113) are different from those on Si (111). At the stepped and the terrace atoms, the charge are redistributed. The surface states relevant to dangling bonds are mostly localized at the surface atoms, especially concentrated in directions of dangling bonds. The density of dangling bond surface states on Si (113) is larger than that on Si(111). Our calculated results can be used to explain the previous HeI photoemission spectroscopy.

KEY WORDS: Si, High-Miller-index surface, Dangling-bond surface states, Density of state, Localization