

关于 Cu、Ag、Au 在 Si 和 Ge 表面的吸附

车静光 张开明 谢希德

(复旦大学现代物理研究所)

1984年1月16日收到

本文利用集团模型和电荷自洽的休克尔方法研究 Cu, Ag, Au 在 Si(111) 和 Ge(111) 面上可能的吸附位置和电子态。得到这些重金属原子只能吸附在三度开位上, 并进入表面以下的结果, 与实验观察 (LEED, UPS, ISS) 的结果一致。文章还计算了吸附体系的电子结构, 所得到的态密度与已知的实验数据符合较好。

一、引言

元素半导体与重金属界面的研究, 由于在实际器件中有重要的应用, 以及其本身的重要性, 一直受到人们的重视。这方面有相当多的实验研究^[1], 但结论还比较分歧, 特别是关于 Au/Si(111) 和 Ag/Si(111) 系统目前还存在不少争论^[2-5]。关于 Cu/Si(111), 以及 Au 和 Ag 在 Ge(111) 面也有不少研究^[6,7]。一般认为, Cu 与 Au 和 Si 的相互作用比较强, Cu-Si 在界面处可以构成稳定的硅化物, Au 在 Si 表面也发生相互混合, 形成某种无序的合金^[2], 经热处理后, Au 与 Si 可以构成各种不同结构的硅化物^[8]。Ag 与 Cu 和 Au 的情况不大一样, Ag 与 Si 的相互作用比较弱, 不能形成硅化物。但是关于 Ag-Si 界面的构型, 争论还是比较多的^[9-13]。在 McKinley 等的文章^[10]中, 光电子谱结果表明, Ag 在 Si 表面有突变的界面, 可以形成 Ag 的吸附单层, 在覆盖度增加后, 银原子相互聚集成岛。较近的报道^[5,9]则对此有不同的看法, 认为 Ag 与 Si 和其他贵金属与 Si 界面一样, 有相互混合, 不能形成突变的界面。由于覆盖层的表面结构与温度有关, 理论研究比较困难, 所以尚不多见^[14,15]。

本文试图用集团模型和电荷自洽的休克尔方法来探讨 Cu, Ag, Au 等贵金属原子在 Si(111) 面和 Ge(111) 面上可能的吸附位置和相应的电子态, 并与实验结果作了对比。

二、方法和模型

本文所用的计算方法是自洽的参数化的 LCAO 方法。详细可参见作者之二的其他文章(如 [16]), 此处不再赘述。关于计算所取的基函数, Cu, Ag, Au 都取最外层的 s 轨道和 d 轨道, 衬底原子除价轨道外, 还计及 Si 的 $2p$ 轨道和 Ge 的 $3d$ 轨道。计算所用的 Si 和 Ge 的参数是通过拟合相应的体能带结构确定的, 具体数值可见 [16]。Cu, Ag, Au 的参数选取如下:

	轨 道 指 数		电 离 势(原子单位)	
	s 轨道	d 轨道	s 轨道	d 轨道
Cu	1.4606	4.4002	0.2825	0.3919
Ag	1.3510	3.6910	0.2778	0.4256
Au	1.8230	4.0253	0.3392	0.4594

在 Si 和 Ge(111) 面上最可能的吸附位置是顶位和三度开位。我们根据这两种吸附位置选取了两个集团模型,如图 1 所示,集团的边界用赝原子饱和。首先分别计算不同吸附位置的吸附能量。

$$\Delta E = E_{\text{tot}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{ad}}$$

其中 E_{tot} 是吸附体系的能量, E_{surf} 是清洁表面的能量, E_{ad} 是吸附原子的能量。根据能量最低原则,确定稳定的吸附位置。

应当说明的是,清洁的 Si(111) 面和 Ge(111) 面都呈一定的再构形式。实验表明,外来原子的吸附往往会改变表面原子的再构,有时会使表面返回到 1×1 的结构^[27]。在 Julg 等人的文章中^[25],还对此作了一定的理论解释。因此,为简单起见,本文只考虑在理想的 1×1 结构上的吸附。

三、在 Si(111) 面上的吸附

关于 Ag/Si(111) 系统表面吸附几何构型的研究最多。

早期的研究^[10]认为,Ag 可能吸附在 Si 的顶位。但后来的研究都倾向三度开位吸附^[22]。Bolman 等^[18]观察了 Ag-Si(111) 2×1 体系,当覆盖度小于等于 1ML 时 LEED 图象呈现 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}-R$ (19.1°) 的结构。在 Si(111) 7×7 面上当 Ag 的覆盖度接近一个单层时,加热后呈 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的图象^[19,21]。SEXAFS 实验^[11]给出,Ag 原子位于三度开位距表面 Si 原子 $2.45 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 的位置上。Stanford 大学小组研究了 Ag-Si 界面氧化的 UPS 实验观察^[9],氧主要与表面 Si 起作用,氧与银的作用几乎可以忽略,这说明 Ag 原子已进入到 Si 表面以下。换句话说,Ag 在 Si(111) 面上不能形成突变的界面,Ag 原子将与 Si 原子相互混合。在[5]中他们还对 Cu-Si 和 Au-Si 的氧化作了同样的观察,发现与 Ag 的情况相仿,这三种贵金属原子都将进入到 Si 表面以下,氧主要都是和表面 Si 原子起作用,与金属原子的作用均可忽略不计。从这一点讲,Cu, Ag, Au 三种金属原子都一样,要与表面的 Si 原子相互混合。但是这三种金属原子与 Si 的相互作用的强弱是有所区别的。此外, Saitoh 等人的 ISS 实验也证实^[20],在高温下,Ag 原子将进入 Si 的表面层中。

在理论工作方面, Salvan 等^[14]对 Cu, Ag, Au 在 Si(111) 面的吸附位置作了计算, Julg 等^[23]用量子化学的方法详细研究了 Ag 在 Si(111) 面上可能的吸附位置。他们都得出 Ag 吸附在 Si(111) 面的三度开位上。在[14]中还得出 Cu 吸附在 Si(111) 的

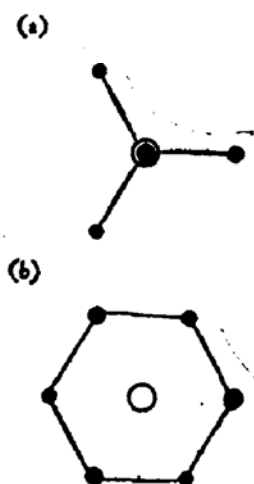


图 1 两种可能的吸附位置,
(a) 顶位吸附, (b) 三度开位吸附

桥位上和 Au 吸附在三度开位上的结论。但是他们计算所用的构型都是金属原子位于 Si(111) 表面以上。这与上面叙述的 UPS 和 ISS 的实验结果不完全一致。

本文通过集团模型计算了外来原子沿 Si(111) 面顶位和三度开位移动的位能曲线。计算结果表明, Cu, Ag, Au 三种原子处在 Si(111) 面的顶位时的位能曲线没有极小值, 说明这三种原子都不可能吸附在顶位上。Cu 原子和 Ag 原子沿 Si(111) 三度开位的位能曲线分别在 $-0.6a.u.$ 和 $-0.3a.u.$ 处出现一个极小值。这说明, Cu 原子和 Ag 原子都已进入 Si 表面以下, 而 Cu 原子较 Ag 原子的稳定位置更深一些, Ag 原子仅进入表面很浅的位置。这些结果与前面提到的 LEED, UPS 和 ISS 的实验结果是一致的。特别, 关于 Ag/Si(111), 不论在 Si(111) 2×1 表面^[24]或 7×7 表面^[25]上, 实验都表明, 在低覆盖度时, 在 2×1 表面呈 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, 在 7×7 表面上呈 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的图象。这与本文所得到的三度开位的构型是吻合的。至于 Cu 和 Ag 原子各自进入 Si 表面以下的结果与 UPS^[9] 和 ISS^[20] 的观察也是一致的。但是本文得到的银硅距离约为 $2.22 \text{ \AA}$, 略小于 SEXAFS 的结果。

Au 原子的吸附情况和 Cu, Ag 的情况不一样。图 2 是 Au 原子沿 Si(111) 面三度开位移动的位能曲线。在 $-1.6a.u.$ 处有一个稳定的极小值, 然后在克服一个相当高的位垒(约 $0.3eV$) 后, 进入能量较为平坦的区域, 从表面以下约 $-1.2a.u.$ 至表面 $z=0$ 附近。这也表明, 吸附表面经过高温热处理以后结构发生变化。在这一部分 Au 与 Si 发生相互扩散, Au 可以分布在 Si 表面上下的一个范围中。

图 3、4 和 5 依次是三种金属原子吸附在 Si(111) 面的态密度图。其共同特点是: 金

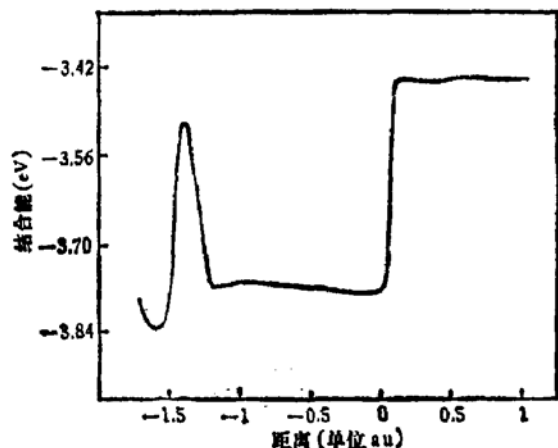


图 2 Au 在 Si(111) 三度开位吸附的位能曲线

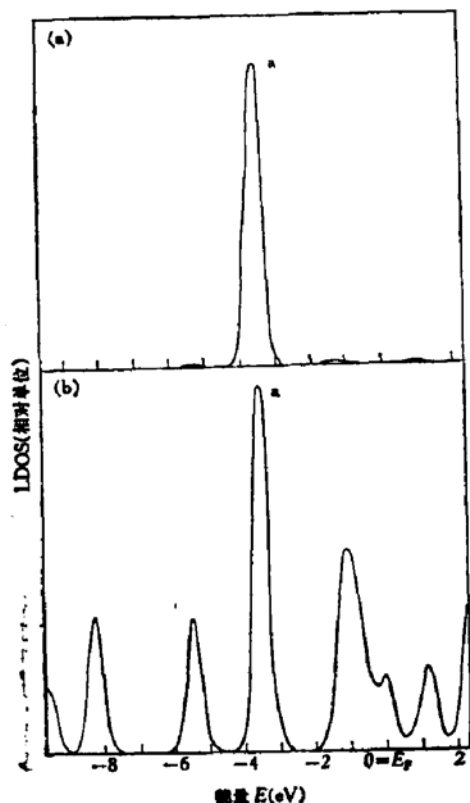


图 3 Cu 吸附在 Si(111) 面的态密度图 (a) Cu 的定域态密度, (b) 吸附体系的态密度

属原子的 d 态的贡献非常集中, 定域性很强, 而金属原子的 s 态的贡献都是一些很弱的分散的小峰, 在费米能级附近与衬底的悬挂键成键. 这和过渡金属与 Si 的界面的情况很类似^[24]. 图 3(a) 是 Cu 原子吸附的定域态密度. 在 E_f 下约 3.5eV 处有一很强的峰 a, 它主要是 Cu 的 $3d$ 态的贡献, 也有表面 Si 的 s 态和 p_x 态的贡献. 这个峰的位置与文献[4]中低覆盖度时观察到的结果符合很好. 图 4a 是 Ag 原子吸附的定域态密度, 与 Cu 和 Au 的情况不同, 在 E_f 以下约 5.2eV 处有一峰 a 在 -4.2eV 处又有一个峰 b, 这两个峰主要都是 Ag 的 $4d$ 态的贡献, 在 a 峰中还有少量 Si 的 s 态的贡献. 这两个峰是 Ag 的 $4d$ 态分裂出来的. 实验也观察到了这个分裂现象. 不论在室温, 高温和液氮温度下, 都观察到 d 峰的分裂现象^[9,12,13]. 峰 a 和 b 的位置与实验结果也符合较好. 图 5 是 Au 吸附的态密度, 对应于 Au 原子处于 -1.6a. u. 处. 图中的 a 峰和 b 峰都是 Au 的 d 态的贡献, 也有表面 Si 原子的部分贡献. a 峰位于 E_f 以下约 5.8eV, b 峰位于 -4.8eV 处. 这两个峰的位置与实验^[2]符合尚好.

从这三个吸附态密度图中可以看出, Cu-Si 和 Au-Si 的相互作用都比 Ag-Si 强. 图 3 中的 a 峰和图 5 中的两个峰 a 和 b, 都是吸附原子与 Si(111) 表面原子的成键峰, 有较

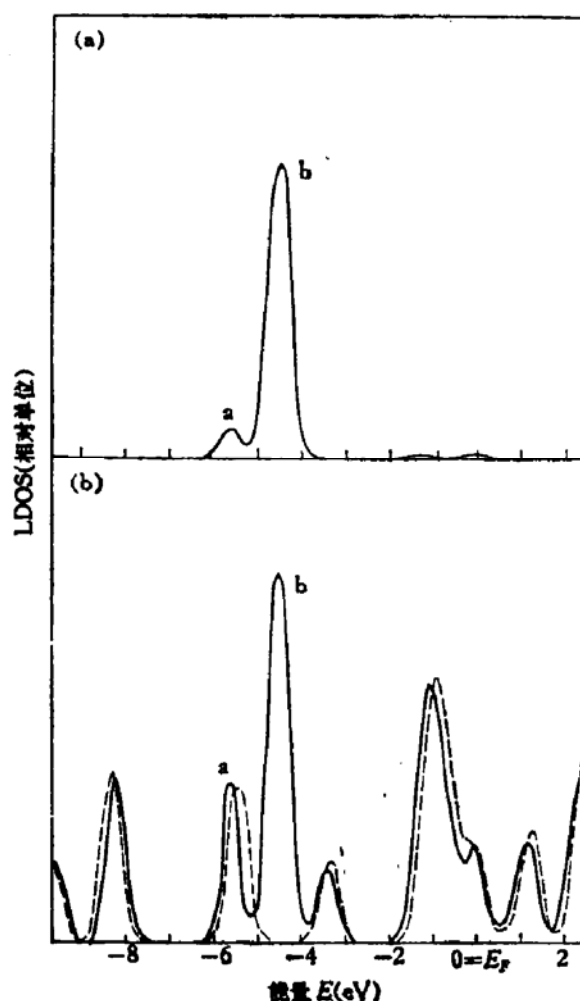


图 4 Ag 吸附在 Si(111) 的态密度图. (a) Ag 的定域态密度. (b) 吸附体系的态密度 (实线), 虚线是清洁 Si(111) 面的态密度

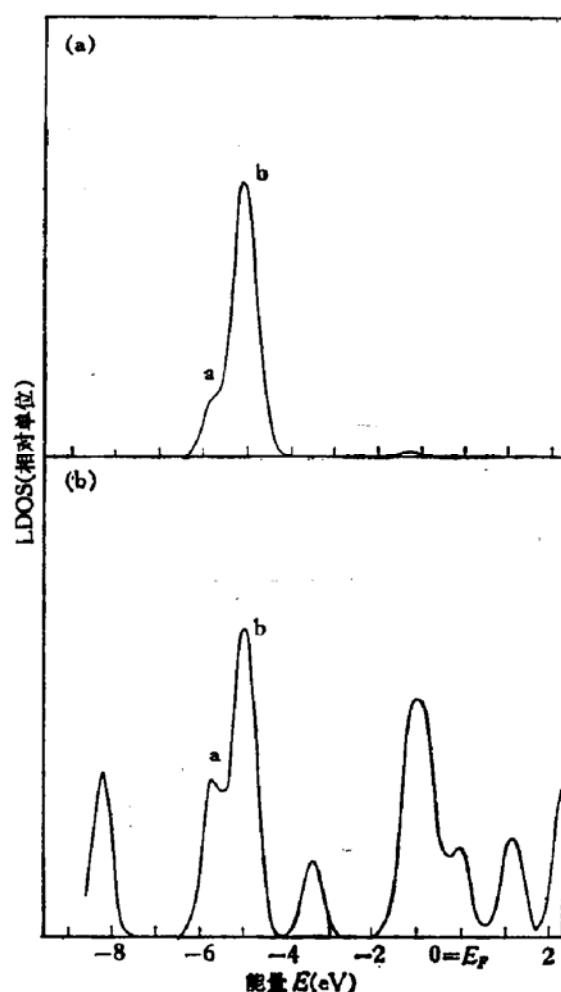


图 5 Au 吸附在 Si(111) 面的态密度图 (a) Au 的定域态密度. (b) 吸附体系的态密度

强的相互作用。但是 Ag-Si 的情况略有不同, 图 4 的 a 峰中仅有表面 Si 原子很弱的贡献, 而吸附主峰 b 则完全没有 Si 的贡献。这是三种元素的不同之处。这个结论与已知的实验结果也是一致的。

四、在 Ge(111) 面上的吸附

很多实验报道^[6,7], Ag 和 Au 在 Ge 表面的吸附与在 Si 表面的吸附情况不一样, 而与过渡金属与 Si 表面的相互作用比较相似。前面已提到, Ag 与 Si 的相互作用比较弱, 而 Ag 与 Ge 则能产生较强的化学反应, 在界面处相互混合。但在小覆盖度的情况下, Ag-Si 和 Ag-Ge 的情况基本相同, 只是衬底的芯移有些差别^[9], Si 的芯态移动略大于 Ge 的芯态移动。

本文的计算结果表明, 和 Si(111) 面的情况类似, 三种金属原子 Cu, Ag, Au 在 Ge(111) 的顶位都没有稳定的吸附位置; 三种原子都将沿三度开位进入 Ge(111) 表面以下, 它们的稳定位置分别在 $-0.8, -0.6, -0.5a.u.$ 处。三种原子都将与 Ge 混合, 都不

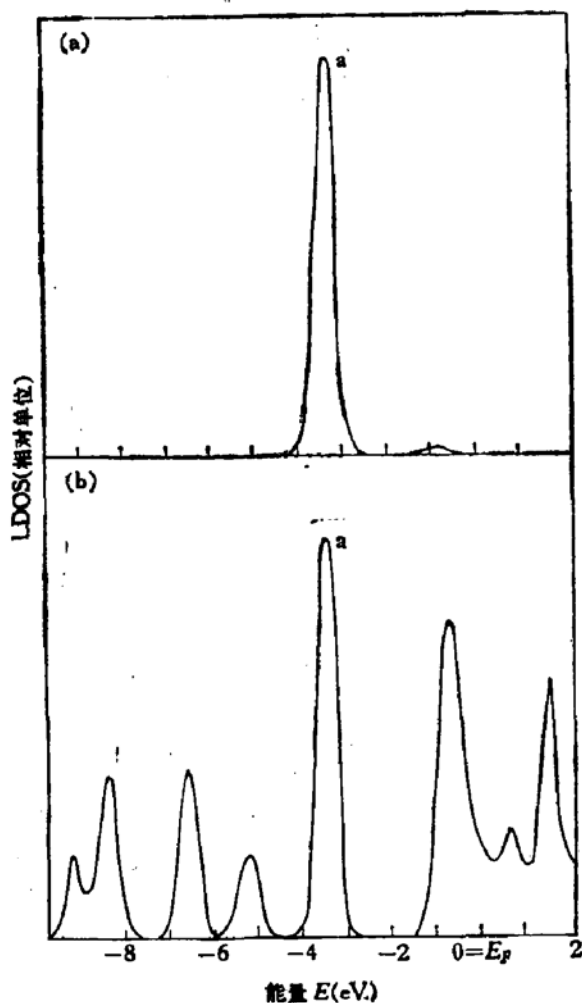


图 6 Cu 在 Ge(111) 面上吸附的态密度。(a) Cu 的定域态密度, (b) 吸附体系的态密度

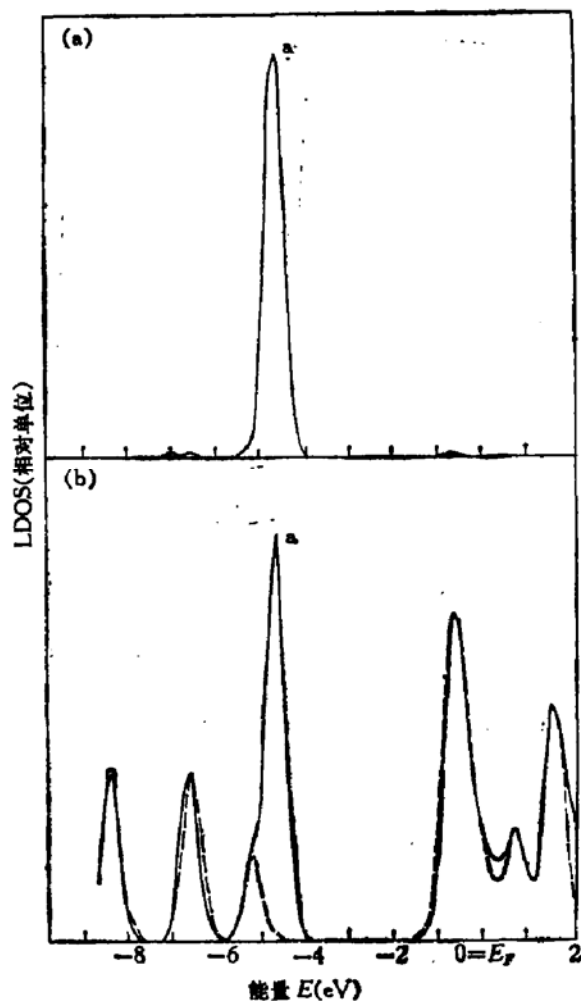


图 7 Ag 在 Ge(111) 面上的吸附, (a) Ag 的定域态密度。(b) 吸附体系的态密度(实线)和清洁 Ge(111) 表面的态密度(虚线)

能形成突变的界面,这和实验观察的结果^[6,7]是一致的。值得指出的是: Au-Ge 与 Au-Si 的情况不完全一样, Au 在 Ge(111) 面的三度开位上只有一个能量最低点 -0.5 a.u. , 而 Au 在 Si(111) 面上却可能有各种不同的吸附构型。

图 6—8 是三种元素吸附的态密度图。因实验数据不多,不好作详细对比。图 6 是

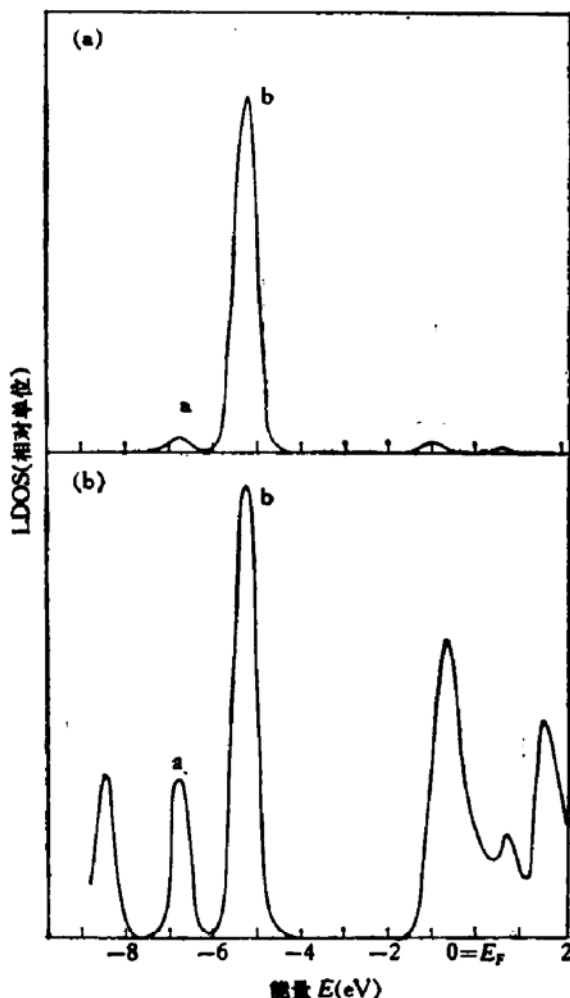


图 8 Au 在 Ge(111) 面上吸附态密度 (a) Au 的定域态密度 (b) 吸附体系的态密度

Cu/Ge(111) 的态密度,与 Si 的情况不一样,峰 a 中几乎没有衬底原子的贡献,说明 Cu 与 Ge 的相互作用很弱。而图 7 中 Ag 吸附峰 a 虽然主要是 Ag 的 $4d$ 态的贡献,也包括表面 Ge 原子的部分贡献。这个 Ag-Ge 成键峰位于费米能级以下约 4.5 eV 处,略高于实验观察的结果^[9]。从态密度中可以看出,Ag-Ge 的相互作用比较强,而 Cu-Ge 的相互作用则比较弱。当然,这还有待实验进一步验证。图 8 是 Au 吸附在 Ge(111) 面上的态密度。峰 a 和 b 各位于费米能级 E_F 以下约 6.8 eV 和 5.4 eV 处,与实验^[6]的数据符合尚好。峰 b 主要是 Au 的 $5d$ 态的贡献,也有部分表面 Ge 的 s 态贡献。峰 a 是 Au 的 $5d$ 态与表面 Ge 原子的 s 态共同的贡献。

五、讨 论

从前面计算结果看来,在低覆盖度 ($\theta < 1 \text{ ML}$) 的情况下,贵金属 Cu, Ag, Au 在 Si(111) 和 Ge(111) 面上吸附的几何构型有很多类似之处,但是吸附的电子态则不完全相同。它们都不能形成突变的界面,

外来原子都将吸附在(111)面的三度开位处,并且都将进入表面第一层原子之下。从计算所得的电荷集居数分析来看,金属原子与衬底之间的电荷转移很小,但几乎都是金属原子向衬底原子的转移。这与过渡金属与硅界面的情况似乎不完全一致。在过渡金属与硅的界面处,用 EHT 方法作能带计算的结果是^[24]金属原子向 Si 转移电荷,其他方法都认为硅原子向金属原子有微小的电荷转移。本文的结果也是金属原子向衬底转移。电荷转移方向的不一致,可能与所用的计算方法有关。看来,这个问题还需作进一步的理论研究和实验验证。另一方面,吸附原子与表面原子之间的共有的电荷也极小,说明不能形成共价键。因此,我们的初步看法是:贵金属原子与元素半导体之间的化学键合似乎是形成金属键,这与 Brillson 关于 Au-Si^[25,26] 的评述意见是一致的。

三种金属原子与表面相互作用的强弱有明显的差别。Cu 和 Au 与 Si 的相互作用较

强, Ag-Si 则较弱. Ag-Ge 不同于 Ag-Si, 却似乎与 Cu-Si 的情况类似. 但 Cu-Ge 似乎有些类似于 Ag-Si, 相互作用较弱. 由于关于 Ge(111) 表面的实验结果还很少, 上述的讨论还有待实验作进一步验证. 同时, 由于我们所取的衬底原子集团的模型很小, 并且只能反映覆盖度小于 1 的一些定域情况, 我们对贵金属原子与元素半导体表面的相互作用虽不能更详细地描述, 但也能为金属硅(锗)化合物的化学成键情况提供一些有用的信息.

我们也计算了吸附后衬底原子芯态的移动. 由于原子集团模型很小, 芯态移动不敏感. 我们发现 Si 的 $2p$ 和 Ge 的 $3d$ 的能量都向上移动约 $0.1 \sim 0.2\text{eV}$, 这在定性上与实验的结果是一致的.

最后要指出, 本文未考虑表面再构, 都是从理想的 1×1 表面出发的, 而实验则都是从再构的本底出发的. 当然, 吸附可能改变表面的再构情况, 这还有待进一步的研究.

本文在科学基金资助下完成.

参 考 文 献

- [1] G. LeLay, *Surface Sci.*, **132**, 169(1983).
- [2] L. Braicovich, C. M. Garner, P. R. Skeath, C. Y. Su, P. W. Chye, I. Lindau and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B20**, 5131(1979).
- [3] F. Houzay, G. M. Guichar, A. Cros, F. Salvan, R. Pinchaux and I. Derrien, *Physica* **117B** and **118B**, 840(1983).
- [4] I. Abbati and M. Grioni, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 631(1981).
- [5] I. Abbati, G. Rossi, L. Calliari, L. Braicovich, I. Lindau, W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 409(1982).
- [6] P. Perfetti, A. D. Katnani, R. R. Daniels, Te-Xin Zhao and G. Margaritondo, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** 628(1982); *Solid State Commun.* **41** 213(1982).
- [7] G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau, W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B25**, 3619(1982).
- [8] A. K. Green and E. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **47**, 1284(1976).
- [9] G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau and W. E. Spicer, *Surface Sci.*, **112**, L765(1981).
- [10] A. McKinley, R. H. Williams and A. W. Parke, *J. Phys.*, **C12**, 2447(1979).
- [11] J. Stohr and R. Jaeger, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 619(1982).
- [12] F. Wehking, H. Beckermann and N. R. Niedermayer, *Surface Sci.*, **71** 364(1978).
- [13] G. Rossi, L. Calliari, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau and W. E. Spicer, *Surface Sci.*, **116**, L202(1982).
- [14] F. Salvan, C. Mouttet, J. P. Gaspard, Preprint.
- [15] A. Julg, A. Allouche, *Inter. J. Quantum Chem.*, **22**, 739(1982).
- [16] Zhang Kai-Ming, XU Yong-Ning and Xie Xide, *Commun. in Theor. Phys.*, **2** 1065(1983).
- [17] H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen and D. Marais, *Phys. Rev. Lett.*, **37** 162(1976).
- [18] D. Bolmont, Ping Chen, C. A. Sebenne and F. Proix, *Phys. Rev.*, **B24**, 4552(1981).
- [19] A. Cros, F. Houzay, G. M. Guichar and R. Pinchaux, *Surf. Sci.* **116**, L232(1982).
- [20] M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, L421(1980).
- [21] G. LeLay, G. Mannerille, M. Kern, *Surface Sci.*, **72** 405 (1978).
- [22] G. Rossi, I. Abbati, I. Lindau and W. E. Spicer, *Appl. Surf. Sci.*, **11/12**, 348(1982).
- [23] D. Bolmont, Ping Chen, *J. Phys.*, **C14**, 3313(1981).
- [24] O. Bisi and C. Calandra, *J. Phys.*, **C14**, 5479(1981).

- [25] L. J. Brillson, *Surface Sci. Reports*, 2, 123(1982).
[26] K. Okuno, T. Ito, M. Iwami and A. Hirabi, *Solid State Commun.*, 34, 493(1980).

Chemisorption of Cu, Ag, Au on Si and Ge Surfaces

Che Jingguang, Zhang Kaiming and Xie Xide
(*Modern Physics Institute, Fudan University*)

Abstract

The noble atom chemisorptions on elemental semiconductor surfaces Si (111) and Ge (111) are studied using the cluster model and the charge self-consistent extended Hückel method. The results show that all these noble atoms will adsorb on the threefold hollow sites and beneath the surface. The local densities of states calculated are in quite good agreement with experimental data.