

氢在金刚石表面的吸附

徐丹东 叶令

(复旦大学物理系, 上海)

1988年4月5日收到

运用集团模型和自洽 EHT 方法研究氢原子在金刚石表面的吸附。计算表明, 氢在金刚石表面倾向于顶位吸附, 且根据吸附后电子态的变化, 可以对金刚石表面其禁带中是否存在本征表面态这一理论与实验的不一致给予一定的解释。

关键词: 表面态, 金刚石表面, 悬挂键, 位能曲线

对于金刚石结构的元素半导体 (Si 和 Ge) 的表面和界面特性, 由于它们在半导体器件中的绝对重要地位, 已经吸引了人们大量的关注和深入的研究。对金刚石本身, 其表面特性也是一个值得研究的问题, 除了它自身的意义外, 还可以对具有同类结构的 IV 族元素材料作系统的比较和研究, 主要是其表面和界面特性的比较等等。在这个方面已经有过一些工作。实验结果^[1]表明对金刚石(111)1 × 1 表面, 其禁带中没有本征表面态, 这和自洽赝势的计算结果^[2]不一致。Cohen^[3]认为, 对清洁理想的金刚石(111)面的理论计算^[2] (由于计算机条件的限制) 虽不如对 Si 或其他半导体表面那么可靠, 但其禁带中究竟是否有本征表面态, 这对计算细节并不敏感。因而他认为, 这一矛盾可能是由于实验条件所引起的, 如由于表面有吸附物所致, 或是由于表面再构、弛豫等原因。Pate *et al.*^[4]的实验表明, 机械抛光的金刚石 1 × 1 表面是有氢吸附的, 而再构的 2 × 2/2 × 1 表面上没有氢。对前者, 光发射实验证明禁带中没有填充的本征表面态。本工作的目的是想从理论上分析证实这一点, 讨论氢原子在金刚石表面被吸附后电子态的变化。

本文采用的是半经验的 EHT 方法和集团模型^[5], 由于以前有过较详细的介绍, 这里不再重复, 对于一些原子参数的选取, 采用了我们以前所用的数值^[6]。

Slater 轨道的 ζ 指数:

$$H: \zeta_s = 1.2000 \quad C: \zeta_s = 1.6083, \zeta_p = 1.5679$$

中性原子的电离势,

$$H: I_s = 0.5000 \quad C: I_s = 0.6098, I_p = 0.4139(\text{a.u.})$$

EHT 相互作用参数: $K_H = 1.2, K_C = 1.75$

迭代阻尼因子: $\alpha = 0.05$

半经验的方法虽然无法细致地讨论精度问题, 但如果它能与好几个实验方面相符, 还是可以用来有效地研究一些问题, 它的好处在于计算工作量少, 有利于研究不同情况、过程, 并加以比较和分析。

运用上述方法计算得: 清洁时在禁带中离价带顶 1.6eV (见图 1) 处有一个半满态。

(图 1 所示的 TDOS 的高斯展宽系数为 0.3eV)。考察波函数可知, 此半满态主要是由表面 C 原子的 p_x 成份构成, 是表面悬挂键的贡献, 为表面本征态, 这一结果与 Ihm *et al.*^[2] 的结果大体相符, 他们得出对清洁(111) 1×1 金刚石表面, 在离价带顶 17eV 处有个本征表面态。

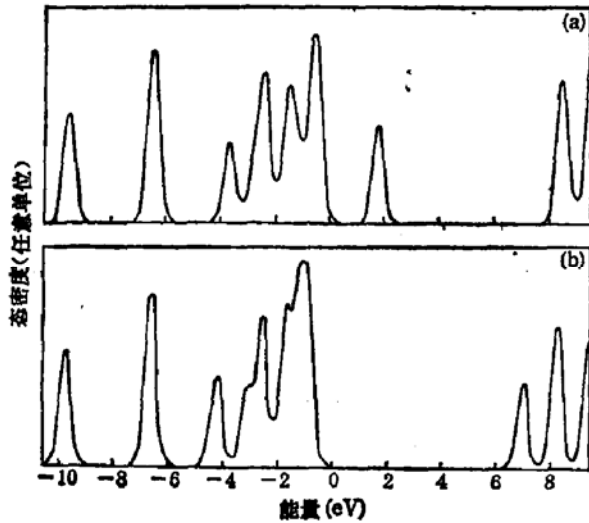


图 1 (a) 清洁时的 TDOS (b) 吸附后的 TDOS

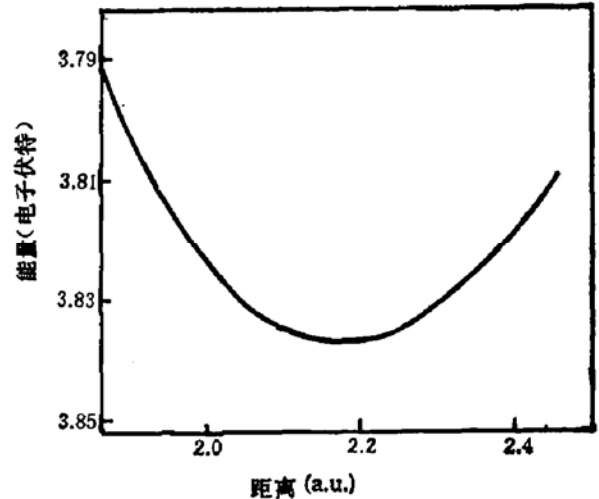


图 2 顶位吸附的位能曲线

对于 H/C(111) 吸附, 我们选用了两种常见的吸附构型, 即三度开位和顶位^[3], 对于每一种构型, 我们改变吸附距离以求得最佳吸附位置。对于顶位吸附, 其位能曲线如图 2 所示, 可知当 $d_{\text{C-H}} = 1.14 \text{ \AA}$ 时, 体系位能最低, 吸附最稳定, 且与 C, H 共价半径之和 109 \AA 比较, 可知此结果是合理的。此时氢的吸附能为 4.28eV 可被吸附, 其 TDOS 如图 1(b) 所示。可知表面态已从禁带中消失, 分别移入价带顶与导带底。考察波函数可知, 此时价带顶是二重简并的, 主要是由 C 原子的 P_x 与 P_y 成份构成。而导带底主要是吸附氢原子的 s 轨道、C 原子的 P_x 轨道及饱和 C 原子的 s 轨道的贡献。

对于三度开位吸附, 其位能曲线不存在极小值, 即找不到稳定的吸附位置, 且游离状态下体系能量低于吸附状态下的能量, 更不可能吸附。由此可见 H/C(111) 吸附更倾向于顶位吸附。

综上所述, 对于清洁(111)金刚石表面在禁带中确有一本征表面态, 而对于理论和实验结果的不符合, 我们的计算结果是支持 Cohen^[3] 的观点的, 即这一矛盾可能是由于金刚石表面附着氢所致。

参 考 文 献

- [1] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten and D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B20**, 62* (1979).
- [2] J. Ihm, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B17**, 769 (1978).
- [3] M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B22**, 1095 (1980).
- [4] B. B. Pate, *Surf. Sci.*, **165**, 83 (1986).
- [5] 张开明, 叶令, *物理学报*, **29**, 1596 (1980).
- [6] 张开明, 叶令, *半导体学报*, **2**, 249 (1981).

Chemisorption of Hydrogen on Diamond (111) Surface

Xu Dandong and Ye Ling

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Abstract

Cluster models and self-consistent EHT method are used to study the electronic and atomic structure of chemisorbed hydrogen on diamond (111) surface. It is found that top site chemisorption is more plausible. The densities of states are calculated. An explanation of the contradiction between theoretical and experimental results on the existence of intrinsic surface state is given.

KEY WORDS: Surface state, diamond surface, dangling bond, potential curve