



H、F、Cl/Si(111) 化学吸附的半经验 CNDO 法研究

吴汲安

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年1月6日收到

我们已把研究分子性质的半经验 CNDO 自治场分子轨道法用于计算模拟共价半导体的集团 X, X' , (X 代表硅、金刚石或锗原子, X' 是集团边界上相应的虚拟原子), 经过重新确定成键参数和恰当地选取边界原子的电负性参数, 所得结果能比较满意地描写晶体的一些性质。本文报道用相同的计算方案研究氢、氟和氯原子在 Si(111) 表面上化学吸附性质的结果。与其它理论研究的结果比较表明, 这种修改后的 CNDO 方案可以用于研究共价半导体表面上的化学吸附问题。

主题词: 半导体表面, 化学吸附, 半经验分子轨道法, 全略微分交叠

用集团模型和各种量子化学计算方法从理论上研究固体表面和化学吸附性质, 已有不少报道^[1-4]。不同的计算方法所需计算机时和所得结果的精度有不小差别。

CNDO 法^[5]是一种半经验自治的分子轨道法, 它已广泛地用于无机和有机分子研究中。这种方法计算量不大, 因而, 金属原子簇的电子结构也常采用这种方法来获得。一些金属表面上的化学吸附问题, 也有用它来处理的^[6]。我们曾用 X, X_{12}' 和 X, X_9' 集团模型模拟共价半导体金刚石、硅和锗的晶体及 (111) 表面, X 表示半导体原子, X' 是集团边界上原子(采用氢原子或相应半导体的虚拟原子), 然后作通常的 CNDO/2 计算, 所得晶体性质(如最近邻原子间距、价带宽度、能隙、电荷分布等)和表面性质(如表面原子弛豫、电离能等)很不理想^[7,8]。

为了改进 CNDO 计算结果, 我们在前文^[7]中建议与通常的 CNDO 法的原子成键参数 β_0 是由计算原子构成的小分子的结果与精确的 *ab initio* 计算结果最佳相符所确定不同, 当 CNDO 法用于研究共价半导体时, 在合理地选取集团模型基础上, 由比较计算所得晶体性质(主要是原子间距)与相应的半导体性质实验结果来确定成键参数 β_0 。集团模型的边界原子取为虚拟的半导体原子, 它有一个 sp^3 杂化轨道, 它的 Slater 轨道指数和成键参数与体内原子的相同, 但电负性参数按

$$\frac{1}{4} \{ [(IP)_0 + (AE)_0]/2 \} + \frac{3}{4} \{ [(IP)_p + (AE)_p]/2 \}$$

算得。我们由此确定出金刚石、硅和锗的 β_0 分别是 -6.1、-8.5 和 -5.5 eV。

按我们所建议的方案, 计算 IV 族共价半导体所得一些性质, 除能隙过大(这是一般

Hartree-Fock 计算都有的问题) 外, 都与实验值相符较好^[7]。即使能隙过大, 但也优于 Harker 和 Larkins 的周期性大原胞法计算结果^[8]。这个方案用于研究 IV 族半导体(111) 表面的一些性质^[9], 也得到有意义的结果。

这种计算方案是否也能用于共价半导体表面的化学吸附问题研究, 这是我们关心的。因为一种方法, 尤其是一种半经验方法, 选用的经验参数越少, 能够适用的研究问题的面越广, 越表明这种方法的成功。

本文报道用我们修改后的 CNDO 计算方案研究氢、氟和氯原子在 Si(111) 表面上化学吸附的一些主要结果。在描写 Si(111) 表面的集团模型 $\text{Si}_4\text{Si}'_5$ 的第一层一个硅原子上, 垂直于第二层 3 个硅原子所在平面, 置放一个氢原子或氟或氯原子, 构成新的集团 A $\text{Si}_4\text{Si}'_5$, 用来模拟所要研究的体系(图 1)。计算的详细情况和所用参数, 前文^[7]已有叙述,

这里不再赘述。吸附原子 H、F 和 Cl 的成键参数仍用通常 CNDO/2 计算所用的值, 因为与硅原子组成硅晶体不同, 它们是以原子的状态吸附于硅晶体的表面。

吸附原子的平衡位置、结合能和垂直于表面的振动频率等计算结果列于表 1。表 1 中列入了 *ab initio* Hartree-Fock SCF 计算结果^[10], 以便于比较。

图 1 模拟 H、F、Cl/Si(111) 体系的集团模型。●表示硅原子, ○表示虚拟硅原子, ●表示 H、F 或 Cl 原子。

从表 1 看到, 采用修改后的 CNDO 方案计算所得吸附原子的平衡位置和振动频率与 *ab initio* 计算结果相近, 结合能 E_B 与 *ab initio* 的计算结果有较大差别。*ab initio* 计算虽然具有方法比较严谨、所采用的近似的物理意义明确等优点(同时有计算工作量很大的缺点), 但是由于关联能被忽略, 因此所得的结合能数值也并不一定准确可靠。

表 1 垂直顶吸附于 Si(111) 表面的 H、F 和 Cl 原子的平衡位置 R、结合能 E_B 和振动频率 ω

吸附原子	R(Å)		E_B (eV)		ω (cm ⁻¹)	
	本计算结果	<i>ab initio</i> 结果	本计算结果	<i>ab initio</i> 结果	本计算结果	<i>ab initio</i> 结果
H	1.66	1.49	6.18	3.02	2406	2274
F	2.06	1.68	9.48	3.25	700	
Cl	2.26	2.24	9.78	1.66	501	326

Mulliken 集居数分析得到的电荷分布结果表明, 当 H、F 和 Cl 原子吸附于 Si(111) 表面时有部分电荷从硅表面转移到吸附原子上。H、F 和 Cl 原子上净电荷值为 -0.12、-0.38 和 -0.26e。Si 和 H、F、Cl 原子的 Pauling 电负性值分别为 1.8 和 2.1、4.0、3.0, H、F、Cl/Si(111) 体系中电荷应从 Si 转移到 H、F、Cl 上, 向 F 转移应最多, 向 H 转移最少。这个判断与我们计算结果相一致。

ab initio 计算所得 H、F 和 Cl 原子上净电荷值为 +0.04、-0.58 和 -0.39e。从数值看, 与我们的结果可以相比, 但是对 H/Si(111) 体系, 电荷转移的方向是和我们相反的。这与根据 Pauling 电负性值判断不符, 最近, 钟学富和邢益荣^[11]用自洽键轨道法处理 H、F、Cl/Si(111) 体系, 所得的电荷转移结果也更加接近于我们的计算结果。

此外,由 Mulliken 集居数分析得到的边界原子上的电荷数几乎不随吸附原子的种类不同而改变,这反映了吸附原子主要只和衬底的近邻原子发生相互作用,因而集团模型是处理化学吸附的合适的物理模型。

从以上结果看出,我们建议修改的 CNDO 计算方案,不但得到了能够描写共价半导体体内^[7]和表面^[8]性质的结果,它也适用于表面化学吸附研究。

钟学富和邢益荣同志把自洽键轨道法计算结果在公开发表前告诉作者,并作了有益的讨论,作者表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surf. Sci.*, **71**, 407(1978); **77**, 52(1978).
- [2] A. Redondo, W. A. Goddard III, T. C. McGill and G. T. Suratt, *Solid State Commun.*, **20**, 733(1976).
- [3] 张开明, 叶令, 物理学报, **29**, 122(1980); 1596(1980).
- [4] J. A. Wu (吴汲安), H. Metiu and B. Kirtman, *Surf. Sci.*, **177**, 101(1986). 吴汲安, 科学通报, **29**, 530 (1984).
- [5] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
- [6] G. Blyholder, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 865(1974); *J. Chem. Phys.*, **62**, 3193(1975).
- [7] 吴汲安, 半导体学报, **6**, 298(1985).
- [8] 吴汲安, 第三届全国表面和界面物理会议(西安, 1984), 论文摘要汇编, p. 45.
- [9] A. H. Harker and F. P. Larkins, *J. Phys. C*, **12**, 2487(1979); 2497(1979).
- [10] K. Hermann and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B20**, 1603(1979).
- [11] M. Seel and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B28**, 2023(1983).
- [12] 邢益荣, 钟学富, 半导体学报(待发表).

Semiempirical CNDO Investigations of H, F and Cl Chemisorbed on Si (111)

Wu Ji'an

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

In our previous work, the semiempirical CNDO SCF molecular orbital method has been applied to clusters X_X' modeling covalent semiconductors. X and X' stand for semiconductor atom and the corresponding fictitious one, respectively. The results obtained from CNDO/2 calculations can be used to describe the properties of silicon, diamond and germanium, after redetermining the bonding parameters and choosing the reasonable electronegativities of boudary atoms. We report the results of H, F and Cl chemisorbed on Si(111). All of these results are obtained by use of the mentioned calculating scheme. Comparing with the results of other theoretical calculations, it is shown that our calculating scheme is also suitable for studying chemisorptions on covalent semiconductor surfaces.

KEY WORDS: Semiconductor surface, Chemical adsorption, Semiempirical molecular orbital method, CNDO