

# Ni 在 Si(111) 和 Si(100) 面上 吸附的理论研究

田曾举 张开明 叶 令 谢希德

(复旦大学现代物理所)

1986年2月14日收到

采用集团模型和分立变分的  $X\alpha$  方法研究 Ni 原子在 Si(111) 顶位和三度开位吸附, 以及在 Si(100) 四度位和桥位吸附的可能性, 由体系的总能量最低确定稳定吸附位置, 并在稳定吸附位讨论了 Ni-Si 成键特性和态密度。结果表明, 只有当 Si(111) 表面弛豫情况下 Ni 原子才能沿 [111] 方向进入表面以下, 但 Ni 原子也能沿 [100] 方向进入 Si 表面层。计算所得态密度与实验符合较好。比较所得的态密度和  $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$  的界面态密度表明位于表面下的 Ni 可能是生长  $\text{NiSi}_2$  的先兆。

## 一、引 言

过渡金属硅化物的研究近年来一直引起人们广泛的兴趣。大量的实验结果表明由于过渡金属较强的化学活性使得在 Si 表面淀积后能很快形成金属性的硅化物<sup>[1-3]</sup>。对于 Ni 的硅化物, 实验指出 Schottky 势垒高度可能与实际衬底晶面、硅化物中 Ni 与 Si 的计量比无关, 从而引起人们对 Si 表面淀积金属的早期过程进行了一系列工作, 其中 Ni 在 Si 表面的淀积就是研究较多的课题之一<sup>[4-9]</sup>。实验观察到  $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$  外延具有二种不同的生长机理, 在高 Ni 淀积度下,  $\text{NiSi}_2$  具有同 Si 衬底相同的取向 (A 型); 低 Ni 淀积度下,  $\text{NiSi}_2$  却往往具有相对于衬底旋转  $180^\circ$  的取向 (B 型)<sup>[9]</sup>; 在很低覆盖度, 难以确认外延层的取向, 但 LEED 图象变化和 SEXAFS 分析认为 Ni 原子吸附在 Si 表面, 具有六度或七度配位<sup>[9]</sup>。在 Si (100) 表面, LEED 和 UPS 结果都认为 Ni 进入到 Si 表面下的最大间隙位<sup>[4,10]</sup>。由于 Ni/Si 界面的复杂性, 尽管进行了一系列的实验工作, 但是仍存在许多不确定的问题, 其中最感兴趣的问题之一就是低覆盖度下 Ni 淀积在 Si 表面的几何位置及相互作用机理的深入了解。特别是对于  $\text{NiSi}_2$  在界面形成的机理, 目前存在着两种看法, Tu<sup>[6]</sup> 认为在生长的初期 Ni 进入 Si 表面下的四面体填隙位, F. Comin 等用 SEXAFS 方法<sup>[9]</sup> 认为 Ni 吸附在表面后, 立即引起 Si 表面键的重新组合, 形成了不完整的类似于  $\text{CaF}_2$  的六度或七度配位, Hamann 等<sup>[7]</sup> 将 LAPW 方法得到支持后者的结论。为了对上述有争议模型进一步探讨, 本文采用集团模型和分立变分的  $X\alpha$  方法 (DVM) 研究 Ni 原子在 Si(111) 和 Si(100) 面上可能的吸附位置, 并研究了较低覆盖度下化学键合的一些细节。与  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  界面电子态<sup>[11]</sup> 作了比较, 说明 Ni 进入 Si 表面下可能是生长  $\text{NiSi}_2$  的前兆。

## 二、计算方法和模型

本文采用 DV-X $\alpha$  方法<sup>[11,12]</sup> 进行计算。

为了减少计算量,采用冻结芯近似,即认为原子的内层波函数不受周围原子存在的影响。对于 Ni 冻结 ( $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p$ ) 轨道,对于 Si 冻结 ( $1s\ 2s\ 2p$ ) 轨道。我们对 Si(111) 的三度开位吸附构型还曾计入了 Si  $2p$  和 Ni  $3p$  轨道,结果表明这些芯轨道的加入对体系的总结合能和能级影响甚微。

体系的总能量  $E_t$  由 [13] 中的公式进行计算。而体系的结合能  $E_b$  由

$$E_b = E_t - E_t(A) \quad (1)$$

其中  $E_t(A)$  是结合成原子集团的各自由原子的总能量。吸附结合能定义为

$$\Delta E = E_b^{(A)} - E_b^{(0)} \quad (2)$$

这里  $E_b^{(A)}$  和  $E_b^{(0)}$  分别为吸附体系和清洁表面的结合能。

计算采用的吸附构型见图 1, 其中图 1 (a) (b) (c) 分别是 Si(111) 面的顶位和三度开位吸附构型, 图 1 (c)、(d) 分别是 Si(100) 面的四度空位和桥位吸附构型, 构型中 H 原子(未画出)用来饱和和集团的悬挂键以模拟半无限 Si 表面结构的环境, 各构型中衬底原子间(包括饱和 H 原子)均取为体结构的位置, 垂直于表面的 Z 方向零点取在 Si 表面层处, Ni 吸附位置的移动方向为各构型中的 Z 轴方向。构型图 1 (a) (b) 的点群对称性属于  $c_{3v}$ , 构型图 1 (c) (d) 的点群对称性属于  $c_{2v}$ 。

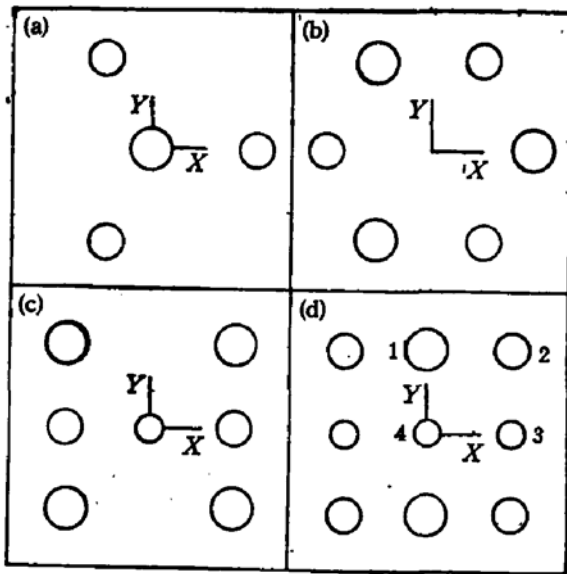


图 1 吸附构型示意图

- Si(111): (a) 顶位 ( $Si_4H_9$ ) (二层硅原子)  
 (b) 三度开位 ( $Si_4H_9$ ) (二层硅原子)  
 Si(100): (c) 四度空位 ( $Si_7H_9$ ) (三层硅原子)  
 (d) 桥位 ( $Si_7H_{11}$ ) (四层硅原子)

## 三、结 果

当 Ni 原子吸附在 Si 表面时, 由体系总结合能随吸附高度  $d_{\perp}$  的变化确定最佳吸附位置, 它对应总结合能曲线的极小点。在稳定吸附位置, 计算了集团的基态能级和状态密度 (DOS), 态密度由能级的高斯展宽来表示, 本文所取的高斯展宽参数为 0.2eV。

### 1. 在理想的 Si(111) 面上的吸附

图 2 (a) (b) 给出了 Si(111) 理想表面顶位和三度开位吸附体系的总结合能曲线。从图中可以看出, 无论顶位和三度开位都有稳定的吸附位置, 顶位吸附的稳定位置  $d_{\perp} = 2.22 \text{ \AA}$  (这里也是 Ni-Si 键长), 三度开位吸附的稳定位置  $d_{\perp} = 1.69 \text{ \AA}$  (Ni-Si 键长为

2.79 Å)。从吸附体系的总结合能减去清洁表面的总结合能,可得到吸附结合能(见表 1):

在 Si(111) 表面,三度开位的吸附结合能较之顶位的吸附结合能低 0.6eV, 这结果表明三度开位吸附比顶位吸附较为稳定。

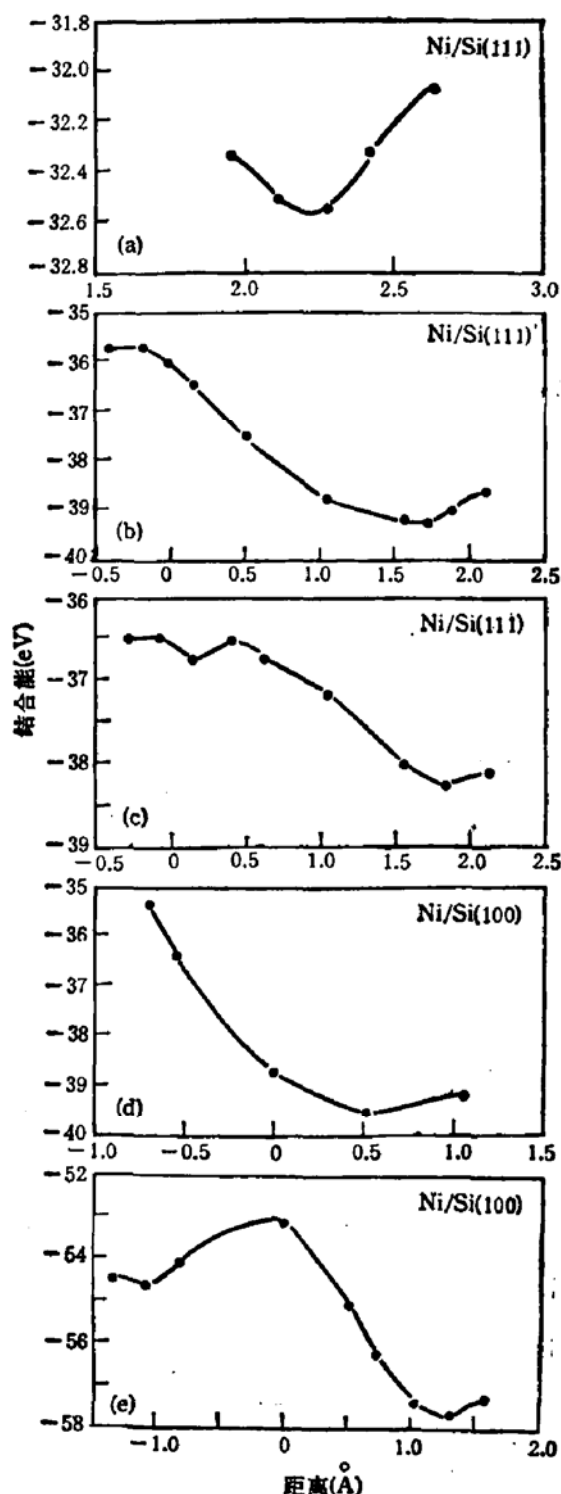


图 2 总结合能  $E \sim$  吸附高度  $d_{\perp}$  曲线  
 (a) Si(111) 顶位吸附  
 (b) Si(111) 三度开位吸附  
 (c) Si(111) 三度开位吸附, 第一层 Si 向外弛豫 0.5 Å  
 (d) Si(100) 四度空位吸附  
 (e) Si(100) 桥位吸附

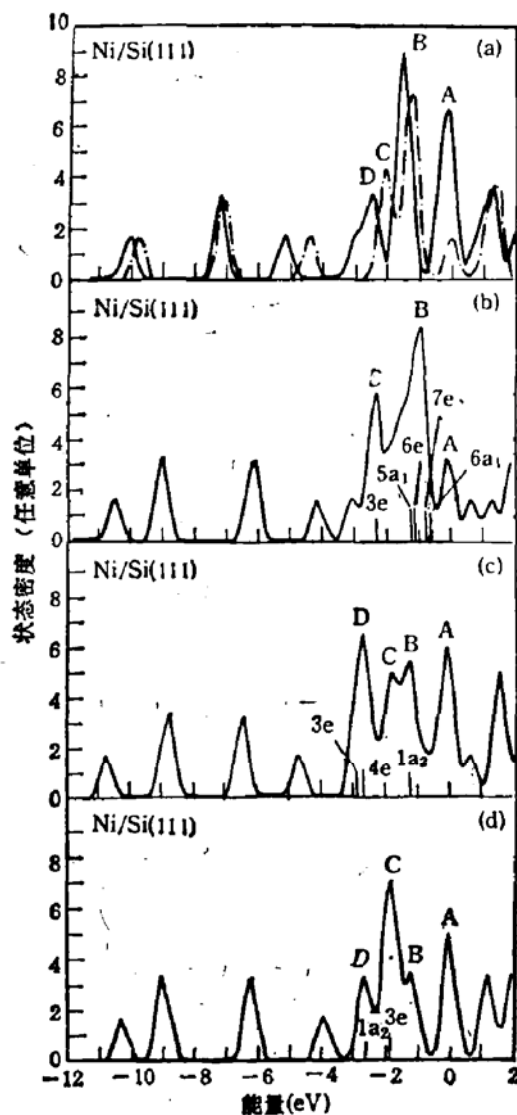


图 3 Si(111) 表面的吸附态密度  
 (a) 顶位吸附, Ni 位于  $d_{\perp} = 2.22 \text{ Å}$  处  
 (b) 三度开位吸附, Ni 位于  $d_{\perp} = 1.69 \text{ Å}$  处  
 (c) 三度开位吸附, 第一层 Si 向外弛豫 0.53 Å, Ni 位于  $d_{\perp} = 0.16 \text{ Å}$  处  
 (d) 三度开位清洁表面

根据计算所得的能级图,采用高斯展宽的办法,计算得到的稳定位置的状态密度示于

表 1 Si(111) 清洁表面和吸附表面构型的总结合能及吸附结合能(单位: eV)

	顶 位	三度开位
清洁表面总结合能	-27.985	-34.093
吸附表面总结合能	-32.540	-39.257
吸附结合能	-4.555	-5.164

图 3. 在各个构型的态密度中, 费米能级取为能量零点. 图 3(a) 是顶位吸附构型的态密度 (Ni 处于  $d_{\perp} = 2.22 \text{ \AA}$  处), 虚线对应的是清洁表面的态密度, 在清洁表面的禁带中央的半占满的悬挂键峰, 它是由第一层 Si 原子的  $3p_z$  和部分  $3s$  轨道的贡献. 当 Ni 原子吸附后, 悬挂键得到饱和, 它和 Ni 的  $d$  轨道的相互作用, 使这个峰移向低能端构成峰 B. 而这时处于  $E_F$  处的峰 A 主要是 Ni 的  $3d$  电子的非键能级的贡献. 由于 Ni 的相互作用, 原来清洁表面的  $3p$  电子贡献的 C 峰也发生了向低能方向的移动, 增加了 Ni 的  $d$  轨道成分成为比较宽的 D 峰. 图 3(d) 给出的是三度开位清洁表面 ( $\text{Si}_6\text{H}_9$ ) 的状态密度, 禁带中  $E_F$  处的半占满的悬挂键峰 A 是由表面层三个 Si 原子的  $3p_z$  和部分  $3s$  轨道的贡献. 当 Ni 原子吸附在表面上方稳定位置  $d_{\perp} = 1.69 \text{ \AA}$  处时, 吸附体系的态密度示于图 3(b), 峰 A 是衬底 Si 的  $3p_z$  轨道与 Ni 的  $3d$  轨道的相互作用, 这里衬底的悬挂键特性没有完全被饱和. 处于价带顶处的强吸附峰 B 是 Ni 的  $4s - 3d$  电子与衬底的悬挂键  $3p_z$  轨道的成键峰, 对应于  $5a_1$ 、 $6e$  能态. 在清洁表面的禁带中央到价带顶之间, Ni 吸附后出现了 Ni 的非键能级的贡献, 在图 3(b) 中它们对应于  $7e$ 、 $6a_1$  吸附能态. 由于 Ni 的相互作用, 清洁表面价带的  $3p$  电子主峰(图 3(d) 中 C 峰)中的  $3e$  能级向低能量方向移动到图 3(b) 中的 C 峰位置.

在理想表面顶位和三度开位上方的稳定吸附位的态密度中均可看到, 近价带底处的几个峰的位置吸附后都向低能方向发生了移动, 这几个峰在吸附前都是 Si 的  $3s$  态的贡献, 吸附后含有少量的  $\text{Ni}4s$  态. 由于吸附原子的相互作用, 使得这些低能态的位置也有了变化.

## 2. 在弛豫的 Si(111) 面上的吸附

为了弄清 Ni 原子能够进入 Si(111) 面的微观机制<sup>[5,6]</sup>, 我们将三度开位构型中的第一层 Si 原子从理想晶格位置向外弛豫, 结果表明当取 Si 向外弛豫  $0.53 \text{ \AA}$  时, Ni 在两 Si 层之间有较稳定的位能极小点. 我们计算了这一构型的总结合能曲线, 见于图 2(c), 从中可见, 当 Ni 原子克服表面 Si 层的势垒后, 在  $d_{\perp} = 0.16 \text{ \AA}$  处有一能量极小值, 在这个位置  $d(\text{Ni}-\text{Si}_1) = 2.25 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni}-\text{Si}_2) = 2.41 \text{ \AA}$  (其中  $\text{Si}_1$ 、 $\text{Si}_2$  分别标识第一层和第二层 Si 原子), 这个结果与 SEXAFS 的测量结果得到的  $d(\text{Ni}-\text{Si}) = 2.36 \text{ \AA}$  略有差别<sup>[7]</sup>, 但在 [5] 文分析中的模型认为, 表面 Si 可能向外弛豫  $0.8 \text{ \AA}$ , 比我们考虑的要大, 因此邻近距离有稍许差别. 本文计算结果说明由于 Ni 的吸附导致表面 Si 原子层向外弛豫, 这种弛豫至少  $0.5 \text{ \AA}$ , 也只有在这种情况下, Ni 才能进入 Si 表面以下六度配位处.

在 [14] 文中讨论了 Cu 在 Si(111)  $7 \times 7$  的表面吸附, 结果认为 Cu 吸附后 Si(111)  $7 \times 7$  表面又有再构, 恢复到表面二层 Si 在同一个平面上, 形成六度对称, 此时 Cu 原子从三度

开位进入 Si 表面以下约  $0.1 \text{ \AA} \sim 0.2 \text{ \AA}$  处。实验也表明<sup>[12]</sup>, Ag 在 Si 表面的吸附会引起 Si 表面弛豫, 第一层和第二层 Si 之间的距离拉大, 第二层和第三层 Si 之间的距离缩短。从以上结果以及本文的计算说明, 重金属元素和过渡金属元素在 Si(111) 面的吸附都会引起衬底表面结构的变化。在下面的电子结构分析中可以知道, 当 Ni 原子引起 Si 表面原子向外弛豫, Ni 从表面 Si 层上方克服一个位垒进入 Si 表面以下时, Si 衬底的  $sp^3$  组分的共价键逐渐削弱, 并趋于破裂, 形成新的  $sp^2$  组分的杂化键, 这也是三度开位吸附的一个主要特征。

在弛豫表面构型 ( $\text{Si}_6\text{H}_9$ ) 中, 第一层 Si 原子位于  $0.53 \text{ \AA}$  处, Ni 原子处于 Si 层之间的稳定位置  $d_{\perp} = 0.16 \text{ \AA}$  时的状态密度如图 3(c) 所示。与清洁表面的状态密度相比较, 处于  $E_F$  处的 A 峰主要仍保持清洁表面悬挂键的特征, 在清洁表面价带顶处的 B 峰吸附后明显增强, 它是由于清洁表面的  $1a_1$  能级(处于图 3(d) 的 D 峰之中)升高所致, 升高的原因是由于 Ni 原子进入 Si 表面后, Si 层之间的共价键破裂造成的。在图 3(c) 的 A、B 峰之间有少部分 Ni3d 电子的贡献, 使得原来的禁带中态密度增加。Ni 吸附后, 对应清洁表面共价键的特征峰 C 发生了分裂, 其中一部分向低能量方向发生了移动, 形成了较稳定的  $sp^2-d$  组分杂化键峰 D (对应图 3(c) 中  $3e, 4e$  能态), 与无弛豫表面的三度开位吸附相比, 杂化键的能量也更低。

从以上三种不同吸附位置的电子结构中可以看出, 三种构型在费米能级处峰 A 的构成各不相同。顶位吸附时, 原来的悬挂键完全被饱和, 峰 A 由吸附原子 Ni 的  $d$  轨道所贡献。吸附在三度开位上方时, 悬挂键部分被饱和,  $E_F$  处峰由部分悬挂键和部分 Ni 的  $d$  轨道共同贡献。而当 Ni 进入 Si 表面以后, 原来处于禁带中央的悬挂键基本不变, 构成吸附后的峰 A。

### 3. Ni 在 Si(100) 表面的吸附

实验表明<sup>[4,10]</sup>, Ni 在 Si(100) 面上要形成扩散层, Ni 原子要进入 Si 表面占据 Si 晶格中四面体的间隙位。

在 Si(100) 表面, 我们采用了四度空位 [图 1(d)] 和桥位 [图 1(e)] 的二种吸附构型, 计算得到的总结合能曲线见于图 2(d) 和图 2(e)。在四度空位构型中, 吸附曲线的最小值处于 Si(100) 表面上方  $d_{\perp} = 0.53 \text{ \AA}$  处, 在桥位构型中, 在 Si 表面上方  $d_{\perp} = 1.33 \text{ \AA}$  处有一稳定吸附位, 而当 Ni 原子越过 Si 表面层附近的势垒后, 又有一个稳定的间隙位, 这时 Ni 处于 Si 金刚石结构的最大空位处附近 ( $d_{\perp} = -1.06 \text{ \AA}$ ), 即形成所谓 adamantine 构型(这里稍有不同, 在 Ni 的正上方缺少一个 Si 原子), 这个结果从总能量最低的原则证实了实验观察<sup>[10]</sup> 和理论分析<sup>[7]</sup> 的结论。由吸附和清洁表面集团的总结合能得到的吸附结合能知道, 在稳定吸附位置, Ni 在桥位的 Si 表面上方的吸附结合能比 Ni 在四度位上方的吸附结合能低  $1.22 \text{ eV}$ , 说明桥位是 Si(100) 面的最佳吸附构型。

图 4 给出了 Si(100) 面各构型的状态密度。图 4(a) 的实线表示四度空位构型中, Ni 处于  $d_{\perp} = 0.53 \text{ \AA}$  时的吸附状态密度。虚线表示清洁表面的状态密度, 在禁带中存在着大量的悬挂键组成的能级(峰 A), 其中部分是占满的, 这些占满的悬挂键态是 Si 的  $3s$  和  $3p$  轨道组成的, 未占据的空态对应于  $3p_x$  的轨道贡献 [图 4(a) 的  $5b_1, 7a_1$  能级]。当 Ni 原子吸附后, 在  $-0.5 \text{ eV} \sim -1.5 \text{ eV}$  范围内出现了显著的增强峰, 中心为 B 峰位, 它是 Ni

的  $3d$  轨道电子与衬底 Si 的  $3p_x$  和部分  $3s$  轨道电子的相互作用。由于 Ni 的  $3d$  电子与表面 Si 原子悬挂键的相互作用, 使得清洁表面的价带顶到悬挂键峰 A 之间的禁带的态密度连成了一片, 而处在  $E_F$  附近的未占满态中的  $3p_x$  空态(对应  $5b_2$  能态)仍然存在。可见 Ni 吸附后态密度呈现明显的金属性质。在  $-1.9\text{eV}$  处的 C 峰较之清洁表面的态密度峰有所增加, 它反映了 Ni 的  $3d$  电子与衬底 Si 的  $3p_x$  电子的相互作用。在  $-3.3\text{eV}$  处出现的吸附峰 D, 它是衬底 Si 的  $3s$  电子和 Ni 的  $4s$  电子的成键峰(对应  $4a_1$  能态)。

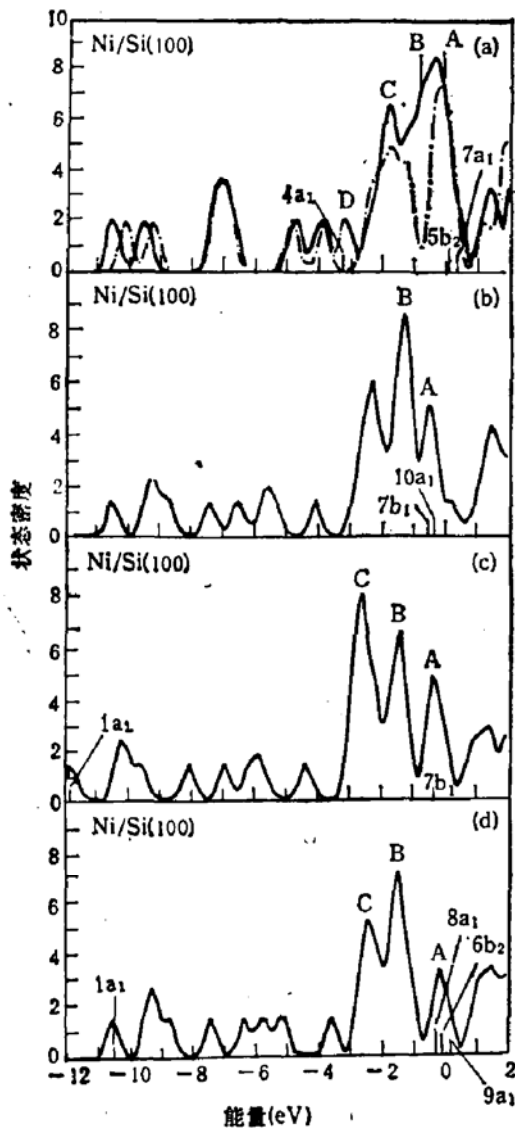


图 4 Si(100) 表面的吸附态密度

- (a) 四度空位构型, Ni 位于  $d_{\perp} = 0.53 \text{ \AA}$  处
- (b) 桥位构型, Ni 位于  $d_{\perp} = 1.33 \text{ \AA}$  处
- (c) 桥位构型, Ni 位于  $d_{\perp} = -1.06 \text{ \AA}$  处
- (d) 桥位清洁表面

桥位构型清洁表面的状态密度给予图 4(d)。由构型的空间取向和波函数分析知道, 在禁带中的悬挂键峰 A 对应于 Si 的  $3s$ 、 $3p_x$  和  $3p_y$  的杂化态, 这些态中部分是满的 ( $8a_1$  和  $6b_2$  态), 部分是空的(对应  $3p_y$  组分的  $9a_1$  态), 价带顶的 B 峰主要是衬底 Si 的  $3p_x$ 、 $3p_y$  的轨道电子贡献, C 峰则主要是  $3p_x$  和部分  $3s$  电子的贡献。当 Ni 原子吸附在桥位上方的稳定位置  $d_{\perp} = 1.33 \text{ \AA}$  处时, 吸附体系的态密度见于图 4(b), 从图中可以看出, Ni 吸附后与衬底的悬挂键能级发生了较强的相互作用, 形成了成键峰 A, 相当于清洁表面悬挂键峰 A, 峰位向低能量方向移动了约  $0.5\text{eV}$ , 在吸附峰 A 中也有 Ni 的  $3d$  非键轨道电子的贡献 ( $7b_2$  和  $10a_1$ ), 吸附后价带顶附近  $-1.3\text{eV}$  处的 B 峰较吸附前的态密度有所增加, 它反映了衬底 Si 原子  $3p_x$ 、 $3p_y$  电子与 Ni 的  $3d$  电子的相互作用, 而  $-2.0\text{eV}$  以下的态密度较之吸附前基本没有变化。当 Ni 原子克服表面 Si 层势垒, 进入四面体间隙位  $d_{\perp} = -1.06 \text{ \AA}$  处的稳定点时, 体系的状态密度在图 4(c) 中给出。在  $E_F$  附近的 A 峰比清洁表面有所增加, 这主要是 Ni 的  $3d$  电子非键能级的贡献 ( $7b_2$  能态), 而原来的价带顶峰 B 没有什么变化, 清洁表面价带中原来的  $3p_x$  峰

C 在 Ni 进入后发生了显著变化, 形成了处于  $-2.8\text{eV}$  处的强吸附峰 C, 这是间隙位吸附所特有的, 它反映了 Ni 原子的  $3d$  电子与周围 Si 原子的成键作用。在  $-4.0\text{eV}$  以下的能态基本上是 Si 的  $3s$  电子的贡献, 当 Ni 处于间隙位时, 这些峰都向低能方向发生了较大的移动, 如  $1a_1$  能态向下移动  $1.5\text{eV}$ , 这说明间隙位是十分稳定的。

和 Ni 在 Si(111) 面上吸附的情况类似,当 Ni 原子沿 Si(100) 桥位从表面以上进入表面以下时, Ni 与 Si 成键峰的位置也随之向低能端移动,这可以看成是进一步形成 Ni 硅化物的前兆。

在 [10] 文中, UPS 和 LEED 分析结果认为, Ni 在 Si(100) 表面低覆盖度淀积下处于 Si 四面体的间隙位,他们发现在  $E_F$  以下  $-2.78\text{eV}$  和  $-1.9\text{eV}$  处出现了较强的峰,但这两个峰的强度随覆盖度的增加而降低,因此可以确认这是两个吸附峰。实验还表明在  $-2.78\text{eV}$  处的吸附峰具有强的  $d$  特性,是由于进入硅晶格的 Ni 原子而引起的。这个峰可与本文计算得到的  $-2.8\text{eV}$  (图 4c 中的 C 峰) 相对应。而 UPS 中处于  $-1.9\text{eV}$  的吸附峰可以对应于图 4b 和 4c 中位于  $-1.4\text{eV}$  处的峰 B。在四度位吸附的态密度 (图 4a) 中于  $-1.4\text{eV}$  处也有峰。这个峰 B 随着 Ni 进入 Si 表面,其强度亦有所降低。B 峰的位置  $-1.4\text{eV}$  与实验测得的  $-1.9\text{eV}$  相差约  $0.5\text{eV}$ ,这可能是由于本文的计算未计入 Si(100) $2 \times 1$  再构之故。实验虽测得高覆盖度时在  $-1.4\text{eV}$  处有一峰,但本文的模型更适宜于低覆盖度的情况,似难与之相比。

#### 四、结论和讨论

本文为计算简单起见,假设了 Si 的表面没有再构。事实上,在 Si(111) $7 \times 7$  或  $2 \times 1$  面上吸附 Ni 以后再构消失,恢复到  $1 \times 1$ <sup>[6]</sup>。但是 Si(100) $2 \times 1$  的再构表面在吸附了 Ni 以后,退火  $200^\circ\text{C}$ , LEED 的模式不变<sup>[10]</sup>。而本文的计算只考虑理想的 Si(100) $1 \times 1$  表面,正如前面已指出,这当然会给结果带来一定的影响。

本文的主要结论如下:

1. 吸附构型。在 Si(111)面上, Ni 原子在顶位和三度开位上方均有稳定的吸附位置;而当 Si 表面第一层原子向外弛豫时, Ni 原子将沿三度开位进入 Si 表面以下,构成六度配位。

Ni 在 Si(100) 面上可以吸附在四度开位和桥位上方,也可克服表面势垒进入表面以下四面体的间隙位处,形成稳定的“adamantane”结构。

2. 与实验的比较

最近的实验表明<sup>[13]</sup>, Si(111) $7 \times 7$  表面在低 Ni 覆盖度下形成  $\alpha$ - $7 \times 7$  相,此相在  $350 \sim 450^\circ\text{C}$  退火后,产生显著的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$  再构表面相,而当高温退火后将产生  $1 \times 1$  LEED 图象<sup>[6]</sup>。本文的计算在一定程度上可以反映这种再构的变化。当出现  $\alpha$ - $7 \times 7$  相时, Ni 原子既可以出现在顶位的上方也可处在三度位的上方;当 Ni 原子吸附在表面能量较低三度开位上方稳定时,又可以对应于 LEED  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$  的结构。当表面 Si 原子发生了弛豫, Ni 原子进入到 Si 表面以下时,和高温退火后观察到的  $1 \times 1$  结构是一致的。

总之,本文的结果支持了 SEXAFS 的实验结果,和 Hamann 的理论结果也基本相同。Hamann 和 Mattheiss 文<sup>[7]</sup>中的结果表明 CaF<sub>2</sub> 结构(包括 A 型和 B 型)的 NiSi<sub>2</sub> 能量低于间隙位的 adamantane 构型。我们得到的在弛豫的 Si(111)面上 Ni 进入表面以下

的六度配位构型就是<sup>[7]</sup>中 CaF<sub>2</sub> 结构构型 B, 和 Hansson 等人<sup>[26]</sup>早期提出的 Si(111) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Ni 的结构也是一致的。另一方面, 根据本文计算, Ni 在 Si(100) 面上很可能处于间隙位, 趋向于构成 adamantane 结构。这与实验观测<sup>[10]</sup>和理论计算<sup>[8]</sup>都是符合的。

本文计算的态密度与 UPS 的结果<sup>[10]</sup>也是符合较好的。特别 [10] 中指出的扩散层中的 Ni 峰 (-2.78eV 处) 与本文图 4c 中的峰 C 符合较好。这也进一步说明界面扩散层可能是形成硅化物的先兆。

### 3. 关于 DV-X $\alpha$ 与 EHT 方法的比较

本文采用的 DV-X $\alpha$  方法是第一性原理的计算方法虽然比较准确, 但计算工作量是很大的。为节约机时更快定出吸附的最佳位置, 我们曾先用电荷自洽的推广的 Hückel 方法筛选了大量模型, 然后再用 DV-X $\alpha$  方法做进一步的精确计算。用电荷自洽的 EHT 方法得到在理想 Si(111) 面上 Ni 吸附在三度开位上方距第一层 Si 表面 1.69 Å 处<sup>[16]</sup>, 与 DV-X $\alpha$  结果一致。前面指出, 当表面第一层 Si 原子向外弛豫 0.53 Å 时, Ni 原子才能进入 Si 表面以下, 就是先用 EHT 方法计算然后再用 DV-X $\alpha$  法作精确计算的结果。当然 Ni 进入的具体位置二种计算方法的结果略有差异。如 EHT 关于 Ni 在 Si(111) 顶位的计算得不到稳定位置, 此时 DV-X $\alpha$  方法可以得到稳定位置, 但结合能曲线的极小值并不显著 (见图 2)。在表 2 中列出二种方法计算的吸附位置。从表中可以看出, 半经验的 EHT 方法关于吸附构型的计算是可以提供有用的信息的。我们以前曾用半经验的 EHT 方法研究了 Cu、Ag、Au 在 Si(111) 面的吸附构型<sup>[17]</sup>, 结果表明这三种元素都要进入 Si 表面以下, 这与已知的实验结果符合是比较好的, 最近的实验<sup>[14]</sup>又证实了 Cu 确实处于 Si(111) 表面以下。由于 EHT 方法计算简单, 所需计算时间少, 虽然精确度差一些, 但从它的有效性和所化代价来看, 仍不失是一个有用的方法。

表 2 Ni 在 Si 表面吸附位置计算结果

垂直距离	Si(111) 顶位	Si(111) 面三度开位		Si(100) 桥位
		无弛豫	第一层向外弛豫 0.53 Å	
电荷自洽的 EHT	没有	1.69 Å	-0.64 Å*	-1.32 Å
DV-X $\alpha$	2.22 Å	1.69 Å	-0.37 Å*	-1.06 Å

\* 相对于第一层 Si 原子的距离。

### 参 考 文 献

- [1] J. N. Miller, S. A. Schwarz, I. Lindau, W. E. Spicer, B. DeMichelis, I. Abatti and L. Braicovich, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 920(1980).
- [2] K. L. I. Kobayashi, S. Sugaki, A. Ishizaka, Y. Shiraki, H. Daimon and Y. Murata, *Phys. Rev.*, **B26**, 1377 (1982).
- [3] P. F. Schmid, P. S. Ho, H. Foll and T. N. Tan, *Phys. Rev.*, **B28**, 4593(1983).
- [4] Y. J. Chang and J. L. Erskine, *Phys. Rev.*, **B26**, 4766(1982). *Phys. Rev.*, **B26**, 7031(1982).
- [5] F. Comin, J. E. Rowe and P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2402(1984).
- [6] W. S. Yang, F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B28**, 7377(1983).
- [7] D. R. Hamann and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2517(1985).



- [ 8 ] O. Bisi, L. W. Chiao and K. N. Tu, *Phys. Rev.*, **B30**, 4664(1984).  
[ 9 ] R. T. Tung, J. M. Gibson and J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 429(1983).  
[10] Y. J. Chang and J. L. Erskine, *Phys. Rev.*, **B28**, 5766(1983).  
[11] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**, 2887(1970).  
[12] B. Delley and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1949(1982).  
[13] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev.*, **B27**, 2132(1983).  
[14] S. A. Chambers, S. B. Anderson and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B32**, 581(1985).  
[15] Y. Terado, Y. Yoshizuka, K. Oura and T. Hanawa, *Surf. Sci.*, **114**, 65(1982).  
[16] 车静光, 未发表。  
[17] 车静光、张开明、谢希德, 半导体学报, **5**, 653(1984); Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, Springer-Verlag New York, Inc., (1985), 121.  
[18] W. S. Yang, S. C. Wu and F. Jona, *Surface Sci.*, **155**, L292(1985).  
[19] Xu Yongnian, Zhang Kaiming and Xie Xide, *Phys. Rev.*, **B33**, (1986).  
[20] G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, and P. Chiaradia, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1033(1981).

## Theoretical Studies on the Chemisorptions of Ni on Si(111) and Si(100) Surfaces

Tian Zengju, Zheng Kaiming, Ye Ling and Xie Xide

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

### Abstract

The cluster model and the DV-X $\alpha$  methods are used to determine the configurations of Ni/Si(111) and Ni/Si(100) during the initial stage of deposition. The possible precursor states for the formation of nickel disilicides on silicon for both cases are discussed and compared with the experiments.