第7卷 第1期 半导体学报 Vol.7, No.1
1986年1月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Jan., 1986

Ag 在 Si(111) 面上吸附的理论研究

车静光 张开明 谢希德
(复旦大学现代物理研究所)

1985年1月17日收到

本文用集团模型和电荷自洽的推广的休克尔方法,对 Ag 在 Si(111) 面上覆盖度较高的情况作了研究.得到了 Ag 集团在 Si(111) 面上稳定的吸附构型和与一些 UPS 实验结果符合得较好的电子态密度.对 Ag 在 Si(111) 面形成的凝聚相也进行了讨论.

一、引 言

在贵金属-元素半导体界面中，Ag-Si 界面的研究最多.在过去很长一段时间里，Ag-Si 界面曾被认为是贵金属-Si 界面中唯一没有混合的界面[1-9].这方面的研究包括许多不同的实验手段和少量的理论计算.实验发现,一个单层左右的 Ag 在 Si(111) 面上的沉积会使 Si(111) 面的 2×1 或 7×7 再构消失,出现 Ag/Si(111)$\sqrt{7}\times\sqrt{7}R19.1°$(室温)或 Ag/Si (111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}\ R\ 30°$(高温) 的凝聚相.这种低覆盖度下出现的凝聚相曾被解释为是因为 Ag-Si 相互作用很弱,且 Ag-Si 界面是突变的.但是，G. Rossi 等[10-12] 的同步辐射光电子谱的结果否定了这种看法,认为 Ag-Si 界面与其他贵金属与 Si 的界面一样,也是混合界面.我们曾经对 Ag 在 Si 表面上低覆盖度 $\left(<\frac{1}{3}ML\right)$的情况用集团模型和电荷自洽的推广的休克尔方法 (EHT) 作过研究[13].得到 Ag 原子吸附在 Si(111) 面的三度开位并进入第一层 Si 以下的结果,说明 Ag-Si 界面不可能是突变的.这一结论与 G. Rossi 等的实验结果是比较接近的.另一方面,实验上发现[1-9],Ag-Si 系统与其他贵金属-Si 系统有一个明显的差别,就是在一个单层这样的覆盖度下,已出现了 Ag 在 Si 表面的凝聚相.本文试图在前文[13]的基础上,研究较高覆盖度情况下(接近一个单层) Ag 在 Si(111) 面的吸附，得到了稳定的吸附构型以及与实验比较接近的电子态密度,并对 Ag 在 Si(111) 面上的凝聚相进行了探讨.

二、方法和模型

本文所用的计算方法是我们在研究 Ag-Si(111) 系统低覆盖度时所用的自洽的参数化的 LCAO 方法[13]，所用的参数也与文献[13]的相同.

实验上已发现[1-9],一个单层左右的 Ag 在 Si(111) 面上的沉积,就会出现 Ag 的凝聚相.随着 Ag 的覆盖度的增加，Ag 会在 Si 表面聚集成岛并出现晶体 Ag 的结构.为此,采用下列步骤考虑之.

1. 先作简单的模型计算，考察当若干个 Ag 原子在 Si (111) 面上吸附时，这些 Ag 原子是否有收缩的趋势. 取如图1的模型，这时Ag 的覆盖度接近一个单层. 在模型中，所有的 Si 原子在同一平面内，所有的 Ag 原子则在平行于该平面的另一平面内. 固定这两个平面之间的间距，计算当周围的 Ag 原子沿径向向中心 Ag 原子收缩时，体系总能量的变化. 再以总能量极小来确定 Si 所在平面和 Ag 所在平面的距离一定时，Ag 原子在 Si 表面平行于表面方向移动的趋势. 为节省计算机时间，Ag 原子只取 5s 轨道，Si 原子只取 3s3p_z 杂化的悬挂键.

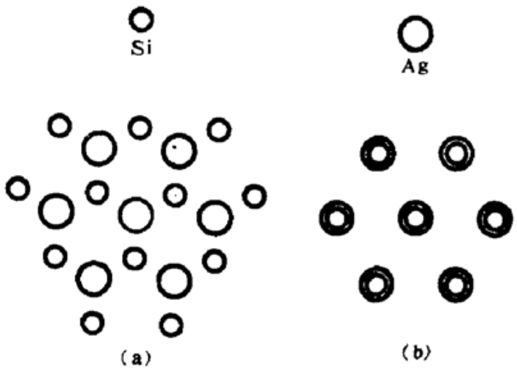

图 1　$Si_{12}Ag_7$ 模型和 Si_7Ag_7 模型示意图

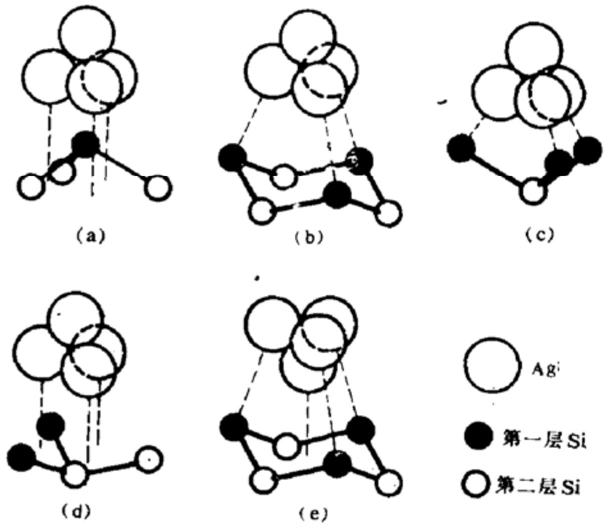

图 2　Ag_4 集团在 Si(111) 面上各种可能的吸附构型示意图

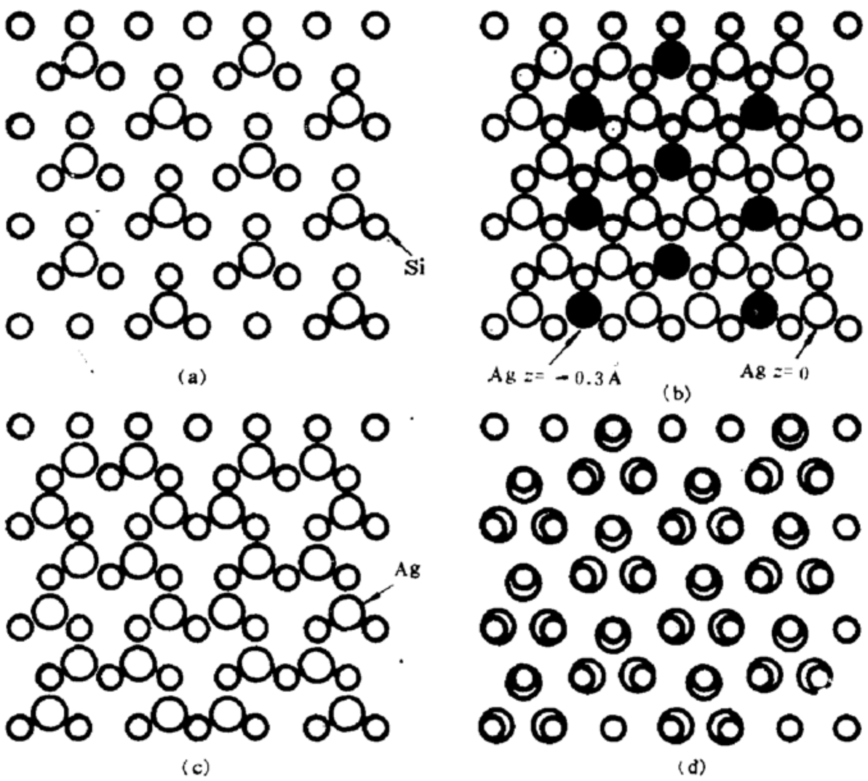

图 3　Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30°$-Ag 的各种构型示意图

2. 用四个 Ag 原子组成的集团（以下简称 Ag_4 集团），模拟有晶体 Ag 结构的 Ag微粒. Ag_4 集团是四面体的，其 Ag-Ag 距离取为晶体 Ag 的 Ag-Ag 距离. 计算这个 Ag 微粒的能级分布. 这时，Ag 原子取 $5s$ 和 $4d$ 轨道. 结果发现，Ag 微粒的近费米能级的轨道，全是由 Ag 原子的 $5s$ 电子组成的. 根据计算机重整化技术的基本思想[14]：原子间自束缚很强的集团，起主要作用的是近费米能级的所谓活性轨道（或称前线轨道），在集团的吸附问题中，可以只考虑这些活性轨道. 另外，根据一些实验的结果[3,5]，当 Ag 在 Si (111) 面上的覆盖度较高时，Ag 的 $4d$ 电子基本上不参与同 Si 的相互作用. 因此，根据上述理由，在考虑 Ag 微粒在 Si (111) 面上吸附时，只取 Ag 原子的 $5s$ 轨道.

3. Ag 微粒在 Si(111) 面上可能的吸附构型. 用图 2(a)—图 2(c) 分别模拟 Ag_4 集团在 Si(111)面顶位，三度开位，三度迭位上的吸附构型（构型 A～构型C），覆盖度大于一个单层. 将构型C中的 Ag_4 集团绕垂直于表面的对称轴转 60°，成为构型 D(图 2(d))，将构型B中的 Ag_4 集团的上面那个 Ag 原子放在平行于表面的三个 Ag 原子以下，仍保持晶体 Ag 的 Ag-Ag 距离，构成构型 E (图 2(e)). 计算当 Ag 微粒沿垂直于表面方向移动时，这些构型总能量变化的位能曲线. 前面说过，Ag 吸附在 Si 表面上会改变表面再构. 计算中，为简单起见，Si (111) 衬底均取为理想的 1×1 结构. 衬底模型边界以赝原子饱和[13].

三、结 果

实验表明，室温时，Ag 在 Si(111) 面上是一层一层生长的 Frenk-van der Merwe 模式[1-4]，覆盖度为 $6/7\,ML \sim 1ML$ 时存在 Ag/Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}\ R19.1°$ 相. 超过 1 ML 的 Ag 沉积，Ag 开始聚成二维岛[2]. 继续沉积，覆盖度较高时，出现 Ag(111)1×1 的 LEED 图样[5,6]，并且光电子谱结果表明，Ag 的结构趋于晶体 Ag 的特征[2]. SEXAFS 实验测出这时 ($\theta = 2.5ML$) 的 Ag-Ag 距离与晶体Ag的 Ag-Ag 距离相同[15]. 高温时 (200℃ $< T <$ 600℃)，Ag 的覆盖度较高时，在 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\,R30°$-Ag 相上长出三维的岛[1,2,6,7]，且聚集的 Ag 岛有晶体 Ag 的结构[15,16]. 这些实验认为，高温下 Ag 在 Si (111) 面上的生长模式是三维岛的 Volmer-Weber 模式[2,6] 或层加岛的 Stranski-Krastanov 模式[1,7]. 两者的区别在于是否仍有些表面 Si 的悬挂键未被饱和. 三维岛模式对应于仍有些悬挂键未被饱和，层加岛模式对应于悬挂键全部被饱和.

我们首先计算了图 1 的两个简单模型，考察 Ag 原子所在平面和 Si 原子所在平面的间距 $d_\perp$ 固定时，外围的 Ag 原子在平面内沿径向，相对中心 Ag 原子等距离移动时，体系总能量的变化. 结果发现，当外围六个 Ag 原子向中心 Ag 原子收缩时，体系的总能量下降，并有一极小值. 两个模型对应不同的 $d_\perp$，计算结果如表 1.

表 1(a) 对应于图 1(a) 的模型，表 1(b) 对应于图 1(b) 的模型. 表中的 $E_{最小}$ 是 Si 原子平面与 Ag 原子平面间距为 $d_\perp$ 时，变动外围 Ag 原子与中心 Ag 原子的距离 R 时，体系总能量的极小值. 表面 Si-Si 最近邻的距离是 7.26a.u.，晶体 Ag 的 Ag-Ag 距离是 5.46 a. u.. 所以这个结果表明，Ag 原子在 Si(111) 面确有收缩的趋势. 从结果中还可看出，$d_\perp$ 增大，R 减小，说明 $d_\perp$ 小时，Si-Ag 的相互作用较强，Ag-Ag 的相互作

用较弱．$d_\perp$ 增大后，Ag-Ag 的相互作用显著增强．表 1 的数据只是参考，因为这个模型比较简单，这个计算的目的仅仅是探索 Ag 在 Si(111) 面是否有收缩的趋势．

表 1(a)

$d_\perp$(a.u.)	R(a.u.)	$E_{极小}$(eV)
3.0	7.2	−180.18
4.0	6.5	−179.83
5.0	4.9	−178.40

表 1(b)

$d_\perp$(a.u.)	R(a.u.)	$E_{极小}$(eV)
4.0	6.7	−130.02
5.0	6.7	−129.70
6.0	6.2	−128.84

根据上述计算的结果，并参照实验，对 Ag 微粒在 Si(111) 面上吸附作计算．这时 Ag 微粒的 Ag-Ag 距离取为晶体 Ag 的 Ag-Ag 距离．Ag_4 集团在 Si(111) 面上的所有可能的吸附构型(图 2(a) —图 2(e))的位能曲线都有一个极小值．结果列于表 2．

表 2

构　型	A	B	C	D	E
ΔE(eV)	−1.4	−3.9	−3.3	−2.5	−1.7
$d_\perp$(eV)	5.00	5.65	5.65	5.73	4.27

表 2 中的 $d_\perp$ 表示最靠近表面的 Ag 原子到表面的垂直距离，ΔE 表示吸附能[13]．从这个结果看，在能量上较为有利的吸附构型是构型 B 和构型 C．

实验上，对于 1 ML 左右的 Ag 沉积后出现的 Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$R30°-Ag 相，表面 Si 的悬挂键是否完全被饱和是有争议的．F. Wehking 等[17] 的 UPS 实验表明，表面 Si 的悬挂键峰在 Ag 沉积 1 ML 后消失．据此，提出了如图 3(d) 的 Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag 的结构模型．他们的 UPS 实验结果后来又得到了 G. V. Hasson[18] 和 T. Yokotsuka[19] 的角分辨 UPS 的支持．但是，Bolmont 等[5,20] 的光电产额谱和 F. Honzay 等[21] 的角分辨 UPS 谱则表明仍有部分 Si 悬挂键存在．图 3(b) 和图 3(c) 是关于 Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag 相的可能构型．我们的构型 B 和构型 C(图 2(b) 和图 2(c)) 接近于图 3(d) 的模型．构型 A 和构型 D(图 2(a) 和图 2(d)) 类似于图 3(c) 的模型．本文的计算结果表明，构型 B 和构型 C 在能量上最为有利，再将计算的态密度与实验结果作一比较．前面提到的 UPS 实验[17-19,21] 尽管对 Si 的悬挂键是否消失存有异议，但是这些实验都指出，Ag 沉积后，在靠近费米能级的地方出现了新的态．图 4(a) 是构型 B 的总态密度，图 4(b) 是构型 C 的总态密度，其中虚线分别是这两种构型所对应的清洁 Si(111)衬底的态密度．图中的 a 峰 b 峰分别是清洁 Si(111)表面的悬挂键峰和背向键峰，c 峰 d 峰是 Si 的 3s 电子的贡献．c 峰 d 峰在 Ag_4 集团吸附前后移动很小．这与实验的结果是一致的[19]．我们以更小的高斯展宽系数 (0.15eV) 和更小的能量间隔 (0.02 eV) 画出这两种构型在费米能级附近的态密度，可以看出显著的差别．从构型 B 的

态密度(图 5(a)) 中可以看出,在清洁 Si(111) 的悬挂键峰和背向键峰 (a, b 峰) 之间出现了新的峰,而清洁 Si (111) 的悬挂键峰消失. 这两个新峰与原来悬挂键峰的间隔分别是 0.25 eV 和 0.75 eV。F. Wehking 的 UPS 出现的单个新峰与原悬挂键峰的间隔是 0.4 eV 左右,而更高分辨率的角分辨 UPS[18,19] 中,这个单峰分裂成双峰 (如图 5(c) 所示). 构型B的结果与实验符合得较好. 构型C的态密度 (图 5(b)) 中,看不到这一特征.

对 Si (111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30°$-Ag 相,文献[2,16,17,22]提出了几种可能的模型(如图 3 所示). 在这些模型中,本文的结果比较倾向于图 3(d) 的模型.

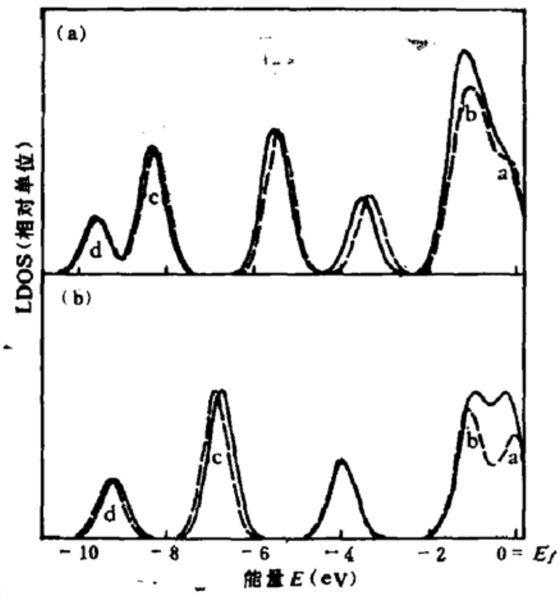

图 4 Ag_n 集团在 Si (111) 面吸附的态密度, $\sigma = 0.4$eV (高斯展宽系数).
(a) 构型B的态密度.
(b) 构型C的态密度.

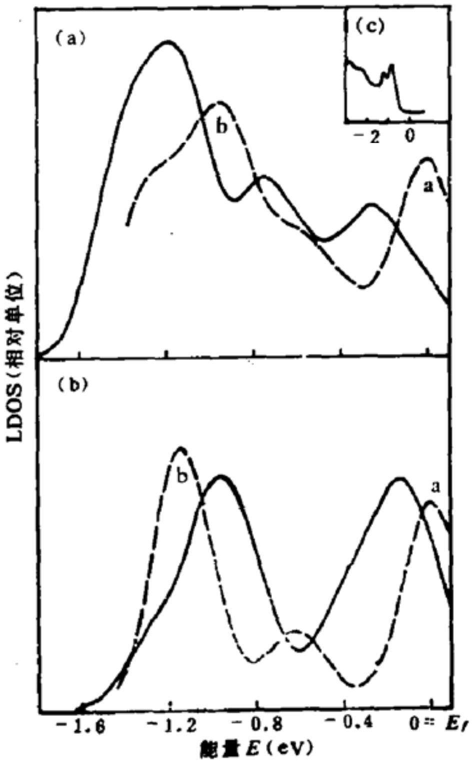

图 5 Ag_n 集团在 Si (111) 面吸附的态密度 (局部). $\sigma = 0.15$eV. (a) 构型B的态密度. (b) 构型C的态密度. (c) 实验结果[19], $\theta \sim 1ML, T \sim 600$℃,入射束在〈$\bar{1}$10〉方向 45° 极角,出射束在〈1$\bar{1}$0〉方向 30° 极角.

四、讨 论

Ag-Si 系统不同于其他贵金属-Si 系统的地方是,在覆盖度约为 1 个单层时就已出现 Ag 在 Si(111) 面上的凝聚相. 自从 Ag-Si 界面是否突变界面引起争议,对这种现象的解释发生了困难. 综合我们以前对 Ag 原子在 Si (111) 面上的吸附研究[13]以及本文对 Ag 微粒在 Si (111) 面上的吸附研究,并根据有关实验的结果,我们设想: 在很低的 Ag 的覆盖度下,Ag 可以进入表面 Si 以下,Ag-Si 界面是混合界面,随着 Ag 的覆盖度的增加, Ag-Ag 之间的相互作用增强,这种 Ag-Ag 的相互作用,一方面抑制了 Ag 在 Si 中的进一步混合,另一方面使 Ag 在 Si 表面有序排列形成凝聚相,而且这一过程在 Ag 的覆盖度较低的情况下(接近一个单层)就已出现. 事实上, G. Rossi 等[11,12] 的 Ag 进入

Si 表面以下的实验结论是在 0.5ML 的 Ag 覆盖度时得到的，这与上述设想并不矛盾。当然，这种设想还有待于进一步的理论研究和实验验证。

对于 Si(111)-Ag 高覆盖度系统，就我们所知，还未见其他的理论计算工作。本文所采用的集团模型没有考虑系统的周期性，因而也不能确定对应的 Ag 的覆盖度，这还有待于进一步的研究。此外，本文采用的 EHT 方法也是半经验性质的。这些情况决定了本文所得结果的局限性。尽管如此，本文对于 Ag 在 Si(111)面吸附的可能性和实验结果还是给出了定性的结果，对于进一步的研究是有意义的。

本工作由中国科学院科学基金资助。

参　考　文　献

[1] G. Lelay, M. Manneville and R. Kern, *Surf. Sci.*, **72**, 405(1978).
[2] M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa, *Surf. Sci.*, **112**, 306(1981).
[3] K. Horioka, H. Iwasaki, S. Maruno, Sung-Teli, S. Nakamura, *Surf. Sci.*, **136**, 121(1984).
[4] A. McKinley, R. H. Williams and A. W. Parke, *J. Phys.*, **C12**, 2447(1979).
[5] D. Bolmont, Ping Chen, C. A. Sébénne and F. Proix, *Phys. Rev.*, **B24**, 4552(1981).
[6] M. Hanbiikon, H. Neddermeyer, P. Rupiper, *Thin Solid Films* **90**, 37(1982).
[7] J. Venables, J. Derrien and A. P. Janssen, *Surf. Sci.*, **95**, 411(1980).
[8] K. Spiegel, *Surf. Sci.*, **7**, 125(1967).
[9] Y. Gotoh and S. Ino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 2097(1978).
[10] G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau and W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, **112**, L765(1981).
[11] G. Rossi, L. Callari, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau and W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, **116**, **L202** (1982).
[12] G. Rossi, I. Abbati, I. Lindau and W. E. Spicer, *Appl. Surf. Sci.*, **11/12**, 308 (1982).
[13] 车静光，张开明，谢希德，半导体学报，**5**，653(1984).
[14] C. Weigel, S. T. Chui and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B18**, 2377(1978).
[15] J. Stohr and R. Jeager, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 619(1982).
[16] J. Stohr, R. Jeager, G. Rossi, T. Kendelewijs and I. Lindau, *Surf. Sci.*, **134**, 813(1983).
[17] F. Wehking, H. Beakermann and R. Niedermayer, *Surf. Sci.*, **71**, 364(1978).
[18] G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer and P. Chiaradia, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 550(1981).
[19] T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki and T. Sagawa, *Surf. Sci.*, **127**,, 35(1983).
[20] D. Bolmont, Ping Chen and C. A. Sébénne, *J. Phys.*, **C14**, 3313(1982).
[21] F. Honzay, G. M. Guichar, A. Cros, F. Salvan and R. Pinchaux, *Surf. Sci.*, **124**, L1(1983).
[22] V. Barone, G. Del Re, G. LeLay and R. Kern, *Surf. Sci.*, **99**, 223(1980).

Theoretical Study of Adsorption of Ag on Si(111) Surface

Che Jingguang, Zhang Kaiming and Xie Xide

(Modern Physics Institute, Fudan University)

Abstract

The case of higher coverages of Ag on Si(111) surface has been studied using the cluster model and the charge selfconsistent extended Hüchel method. Using an overlayer cluster of Ag_4, we have obtained the stable adsorbed geometry of the Ag_4 cluster on Si(111) surface, and the density of electronic states agrees fairly well with some UPS results. The nature of the condensed phase of Ag on Si(111) surface has been discussed.