

# Si(111) 面氟吸附的研究\*

唐少平 蒋 平 张开明

(复旦大学现代物理研究所)

1985年2月24日收到

本文先用集团模型和电荷自治的 EHT 方法研究了 VII 族元素 F 在 Si(111) 面的化学吸附, 利用能量极小原理确定了化学吸附位置; 在此基础上, 采用薄片 (SLAB) 模型和 EHT 经验紧束缚方法对吸附体系的电子结构作了计算。计算结果表明, F 可以吸附在 Si(111) 面的顶位和三度空位上, 但以顶位为更稳状态。顶位吸附时, F 与表面的距离为  $1.53\text{ \AA}$ , 吸附能为  $4.7\text{ eV}$ ; 三度位吸附时, F 与表面的距离为  $-2.2\text{ \AA}$ , 吸附能为  $3.1\text{ eV}$ 。吸附后, F 对总态密度和能带的贡献主要局限在真空能级下  $-17\text{ eV} \sim -19\text{ eV}$  之间。此外, 顶位吸附使原清洁表面悬键引起的表面态消失。

## 一、引言

由于 F 与 Si 表面的相互作用问题与目前硅工艺中的等离子体腐蚀技术有很大关系<sup>[1]</sup>, 近几年来, 这方面的研究开始引起人们的注意。但迄今为止, 有关的工作仍然很少<sup>[2,3]</sup>。Chen 等人<sup>[2]</sup>用 LCAO 第一性原理, 推广的紧束缚方法结合薄片模型非自治地计算了 F 在 Si(111) 面顶位和三度位吸附的电子结构, 他们在计算中把 F 与 Si 的距离取为 F 原子和 Si 原子的共价半径之和, 这种距离有时可能与实际的吸附情况不符。Seel 等人<sup>[3]</sup>曾用集团模型和从头计算法对 F 在 Si(111) 面的化学吸附位置作了计算, 但他们的方法不能用于电子能带结构的计算。他们的计算表明: F 在顶位吸附时, F 与表面距离是  $1.68\text{ \AA}$ , 吸附能为  $3.2\text{ eV}$ ; 三度位吸附时有两个可能的位置分别为  $1.3\text{ \AA}$  和  $-1.4\text{ \AA}$ , 吸附能均约为  $0.5\text{ eV}$ 。

本文先用电荷密度自治的推广的 Hückel 方法和原子集团模型, 根据能量极小的原则, 确定了 F 在 Si(111) 面的吸附位置。然后, 采用薄片模型和 EHT 经验紧束缚方法, 对 F/Si 吸附体系和 Si(111) 弛豫表面的表面能带结构和态密度作了计算, F 原子与 Si(111) 表面的距离取自用集团模型自治计算所得的数值, 这同 Chen 等人<sup>[2]</sup>的做法是不同的。本文得到的结果与文献[2—4]的结果符合得较好。

## 二、EHT 方法和集团模型的计算

### 1. 方法和模型

EHT(Extended Hückel Theory) 方法的详细介绍见文献[5]。

\* 本工作得到科学基金的资助。

计算中, Si 原子的  $3s$ 、 $3p$  轨道参数取[5]中模拟 Si 体能带的结果。F 原子  $2s$ 、 $2p$  轨道参数如下:

$$\text{轨道指数}^{[6]}: \xi_{2s} = 2.5638, \xi_{2p} = 2.5500$$

$$\text{电离能: } I_{2s} = -37.8 \text{ eV}, I_{2p} = -17.4 \text{ eV}$$

此外, 取 F 的相互作用常数  $K = 2.3$ 。

本文采用两种集团模型, 分别模拟 F 在 Si(111) 面顶位和三度位吸附的情况, 如图 1 所示。

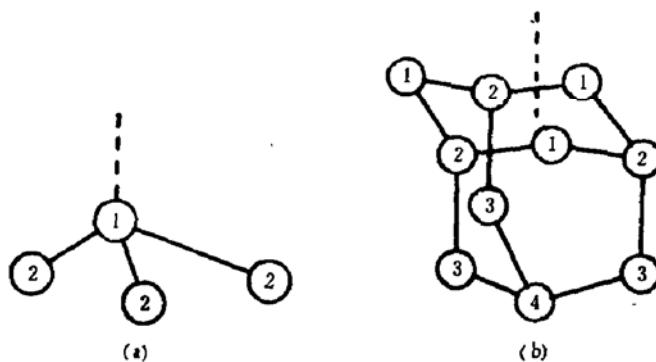


图 1 集团模型计算所用的两种模型圆圈中的数字表示 Si 原子所处的层数

(a) 模型 I, 顶位吸附计算模型, (b) 模型 II, 三度位吸附计算模型

模型 I 包括两层共 4 个 Si 原子, 边界用 9 个类 Si 原子<sup>[6]</sup>来饱和指向体内的悬键, F 原子吸附在第一层 Si 原子之上, 用此模型模拟 Si(111) 面顶位吸附的情况。模型 II 包括四层共 10 个 Si 原子, 由于此模型比通常模拟三度位的集团<sup>[6]</sup>多包括两层 Si 原子, 可用于研究吸附原子深入 Si 表面以下的复杂情形。

## 2. 计算结果

对图 1 中两个模型的计算结果列于表 1。

表 1 原子集团模型的计算结果

	模 型 I	模 型 II
	顶位	三度位
$d(\text{F 原子与表面距离})$	1.53 Å	-2.2 Å
$\Delta E$ (吸附能)	-4.7 eV	-3.1 eV

其中吸附能的定义为:

$$\Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adatom}}$$

$E_{\text{total}}$ 、 $E_{\text{surface}}$  和  $E_{\text{adatom}}$  分别是吸附体系、清洁表面、吸附原子的总能量。只有当  $\Delta E$  为负值时, 才有可能吸附。

从表 1 中可以看出, F 在 Si(111) 面的顶位和三度位均可吸附, 且以顶位更为稳定, 三度位的吸附位置已进入体内, 大约在第一层 Si 原子和第四层 Si 原子的中间。

顶位吸附时 F 与 Si 表面的距离是 1.53 Å, 这与 F、Si 两原子共价半径之和 1.6 Å

基本一致,与从头计算法的结果<sup>[3]</sup> 1.68 Å 也相差不多。对于 F 在三度位的吸附,本文得到的 F 与 Si 表面的距离为 -2.2 Å, 比[3]的结果 -1.4 Å 为低。

F 和 Cl、Br、I 同属 VII 族元素,以前的实验和理论研究<sup>[7-9]</sup>基本上认为,Cl、Br、I 在 Si(111) 面呈顶位吸附。本文和[3]的计算结果表明,F 既可在顶位也可在三度位吸附,同其它 VII 族元素吸附情况不一样。从这四种元素共价半径看,F 为 0.64 Å,Cl 为 0.99 Å,Br 和 I 分别为 1.14 Å 和 1.33 Å, 其中 F 的共价半径最小,这可能是导致 F 可以在三度位吸附的原因之一,也与硅和氟可自然形成 SiF<sub>4</sub> 的高反应率一致<sup>[3]</sup>。

### 三、EHT 经验紧束缚方法和 SLAB 模型的计算

#### 1. 方法和模型

SLAB(薄片)模型如图 2(a) 所示。图中最上和最下面二层是吸附原子层。图 2(b) 是二维布里渊区的形状。

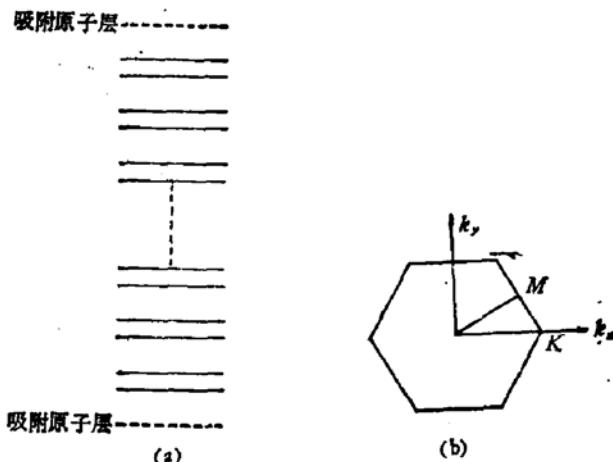


图 2 (a) SLAB 模型 (b) 二维布里渊区

EHT 经验紧束缚方法<sup>[10]</sup>简述如下。

体系的波函数取为原子轨道 Bloch 和的线性组合,写成式子为:

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^4 \sum_{m=1}^M C_{ipm}(\mathbf{k}) \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l} \varphi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l - \mathbf{z}_m). \quad (1)$$

其中  $i$  为能带指标,  $\mathbf{k}$  是二维波矢,  $p$  是原子轨道的指标,  $m$  是原子层数的指标,  $\mathbf{r}_l$  是平行于原子层的二维原胞位置矢量,  $\mathbf{z}_m$  表示第  $m$  层平面上坐标原点的位置矢量,  $\varphi_p$  是原子轨道波函数,本文取  $\varphi_p$  为 Slater 轨道。

由(1)得到的久期方程为:

$$\sum_{p=1}^4 \sum_{m=1}^M [\tilde{H}_{p'm',pm}(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) \tilde{S}_{p'm',pm}(\mathbf{k})] C_{ipm}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2)$$

其中:

$$\tilde{H}_{p'm',pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} H_{p'm',pm},$$

$$\tilde{S}_{p'm',pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\rho_l - \rho_{l'})} S_{p'm',pm}, \quad (3)$$

$$H_{p'm',pm} = \langle \varphi_{p'}(\mathbf{r} - \rho_{l'} - \mathbf{z}_{m'}) | H | \varphi_p(\mathbf{r} - \rho_l - \mathbf{z}_m) \rangle.$$

$$S_{p'm',pm} = \langle \varphi_{p'}(\mathbf{r} - \rho_{l'} - \mathbf{z}_{m'}) | \varphi_p(\mathbf{r} - \rho_l - \mathbf{z}_m) \rangle.$$

在计算哈密顿矩阵元时仍用 EHT<sup>[9]</sup> 中的计算方法,即:

$$H_{p'm',pm} = K_{p'p} \frac{l_{p'} + l_p}{2} S_{p'm',pm}. \quad (4)$$

其中  $l_p$  是第  $p$  个轨道的电离能,  $K_{p'p}$  是第  $p'$  个轨道和第  $p$  个轨道的相互作用参数。就是说用薄片模型计算时所用的所有参数都与集团模型计算时相同。

以下的计算均对具有 12 层 Si 原子的 SLAB 模型进行,原子之间的相互作用计人到三近邻为止。

## 2. 计算结果与讨论

### A. Si(111) 1×1 弛豫表面的计算

对 Si(111) 面弛豫的研究颇多<sup>[4,11,12]</sup>, Schlüter 等<sup>[4]</sup>曾用自洽赝势法对第一层 Si 原子向下弛豫 0.33 Å 的弛豫表面作了表面能带和态密度的计算。Appelbaum 等<sup>[11]</sup>和 Pandey 等<sup>[12]</sup>也对这方面做过研究。本文用 EHT 经验紧束缚方法对 Si(111) 面第一层 Si 原子向下弛豫 0.33 Å 的弛豫表面做了表面能带和态密度的计算,结果如图 3、图 4 所示。

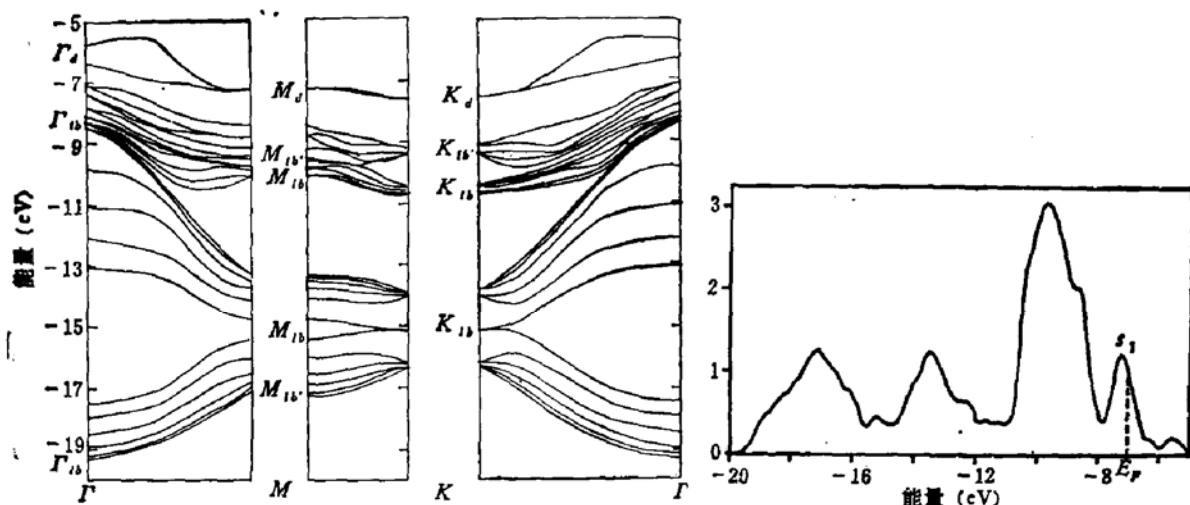


图 3 Si(111) 1×1 弛豫表面能带能量取真空能级为零点

图 4 Si(111) 1×1 弛豫表面总态密度

将图 3、图 4 与[4]中结果相比,无论在能带结构,还是在态密度峰值位置上都符合得比较好。图 3 中定域在 -6.8 eV 左右的两条能带是由于 Si 表面悬键引起的悬键态,在图 4 中  $s_1$  峰就是悬键态引起的。

表 2 是本工作与其它工作结果的比较,表中沿用[4]的符号标记表面态。从表中可以看出, EHT 经验紧束缚方法计算出的表面态位置与其它工作的结果基本一致。说明只要根据能带计算结果来选择经验参数,用 EHT 经验紧束缚方法也可取得较好的二维能带。

表2 二维布里渊区三个高对称点  $\Gamma$ 、 $K$ 、 $M$  处表面态的能量。能量零点取  $\Gamma$  点价带顶数值  $E_0$ 。  
(本计算中  $E_0 = -7.0\text{eV}$ )

	本工作	自洽赝势 <sup>[43]</sup>	AH <sup>[113]</sup>	PP <sup>[121]</sup>
$\Gamma$	1.3 0.73} $\Gamma_d$	1.2	0.88	1.04
	-1.2 $\Gamma_{tb}$	-1.5	-1.95	-1.71
	-12.1 $\Gamma_{tb}$	-12.7	-12.87	-12.9
$K$	-0.5 $K_d$	0.5		0.11
	-2.1 $K_{tb'}$	-2.0		
	-3.7 $K_{tb}$	-4.2		-5.65
	-8.1 $K_{tb}$	-8.5		-8.35
	-9.2 $K_{tb'}$	-9.8		-9.6
$M$	-0.1 $M_d$	0.5	0.04	0.17
	-2.4 $M_{tb'}$	-2.6		
	-2.8 $M_{tb}$	-3.1	-3.55	-3.78
	-7.7} $M_{tb}$	-8.1}		
	-8.4} $M_{tb}$	-8.7}		
	-10.1 $M_{tb'}$	-10.7		

### B. F 在 Si(111) 面的顶位吸附计算

图5、图6分别是F顶位吸附时计算所得的表面能带和总态密度。

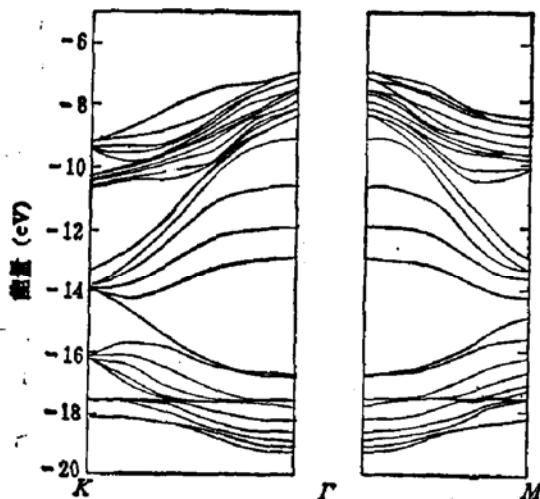


图5 F 顶位吸附时表面能带

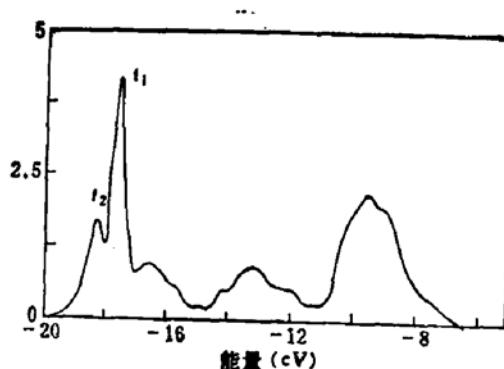


图6 F 顶位吸附时总态密度

吸附后一个明显的变化是，在弛豫表面时由于表面悬键引起的悬键态消失，对于态密度上就是弛豫表面的表面态  $t_1$  消失。在图6中  $-18\text{eV}$  附近出现两个吸附态的峰  $t_1$ 、 $t_2$ ，它们主要来自F的  $2p$  电子贡献。其中  $t_1$  主要是  $2p_x$ 、 $2p_y$  的贡献， $t_2$  主要是  $2p_z$  的贡献。从图5中看，吸附后在  $\Gamma$  点  $-17.5\text{eV}$  处，出现一简并能级，F的  $2p_x$ 、 $2p_y$  对它的贡献总和达 98%，其邻近的两个分别位于  $-18.2\text{eV}$  和  $-18.5\text{eV}$  处的能级，F的  $2p_z$  对它们的贡献也分别达到 29% 和 36%。在  $K$  点，由于吸附引起的表面态有两个。位于  $-17.5\text{eV}$  附近的能级主要由F的  $2p_x$ 、 $2p_y$  贡献，而位于  $-18.1\text{eV}$  的一个两度简并能级，F的

$2p_z$  及第一层 Si 的  $3s$  电子对其贡献分别为 88% 和 12%.

Chen 等<sup>[2]</sup>在计算 F 顶位吸附时, 用 F 和 Si 的共价半径之和  $1.6 \text{ \AA}$  来代替 F 与 Si 表面的距离。这个数值与本文用集团模型自治计算得到的数值  $1.53 \text{ \AA}$  差不多, 因此, 从两者计算得到的能带结构看, 结果是基本一致的。

### C、F 在 Si(111) 面三度位吸附的计算

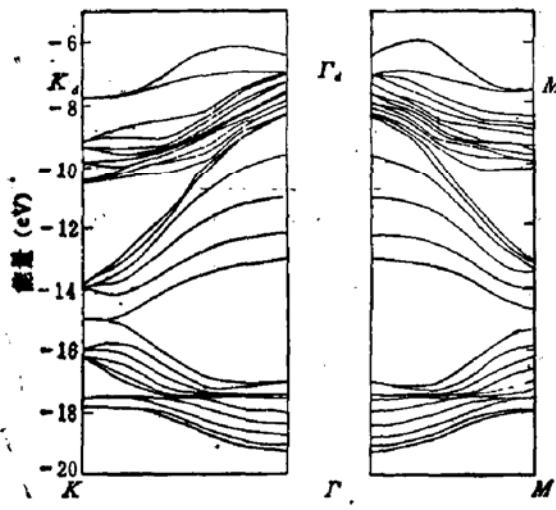


图 7 F 三度位吸附时表面能带

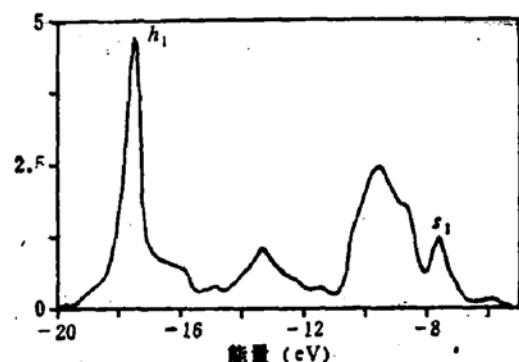


图 8 F 三度位吸附时总态密度

F 在 Si(111) 面三度位吸附时的表面能带和总态密度见图 7、图 8。

从图 7 中看, 由于三度位吸附时, F 处于表面之下, 因此, 由 Si 表面悬键引起的两个悬键态 ( $K_d \sim \Gamma_d \sim M_d$ ) 仍存在, 但比弛豫表面计算出的两个悬键态的位置低约  $0.7 \text{ eV}$ 。这不同于顶位吸附, 也不同于 Chen 等<sup>[2]</sup>的结果。Chen 等人的计算中因为假设了 F 原子吸附在表面之上, 故而饱和了悬键。图 8 中的  $s_1$  峰就是悬键的贡献。另外, 吸附后, 在  $-17.5 \text{ eV}$  左右, 出现一个吸附态的峰  $h_1$ , 它主要是由 F 的  $2p$  电子所贡献。在图 7 中  $\Gamma$  点  $-17.4 \text{ eV}$  处, 出现的简并能级, F 的  $2p_x, 2p_y$  电子对它的贡献分别达 44%、56%。F 的  $2p_z$  电子对处于  $-17.0 \text{ eV}$  处一个两度简并能级的贡献为 63%。在  $K$  点, F 的  $2p_z$  电子对处于  $-17.4 \text{ eV}$  的一个两度简并能级的贡献为 99%, F 的  $2p_x, 2p_y$  的贡献大多局域在  $-17.5 \text{ eV}$  和  $-17.8 \text{ eV}$  处。

## 四、结 论

由本文的计算, F 原子在 Si(111) 面的吸附可以是顶位, 也可以是三度位, 但以顶位更为稳定, 三度位吸附时 F 原子已进入表面之下。用 EHT 经验紧束缚方法对具有 12 层 Si 原子表面的薄片模型做了 Si(111)  $1 \times 1$  弛豫表面电子态的计算, 得到了自治赝势计算<sup>[4]</sup>中得到的所有表面态, 表面态所处的位置也符合得较好。用 EHT 经验紧束缚方法还计算了 F 在 Si(111) 面顶位和三度位吸附时的表面能带和态密度, 结果表明, F 原子对态密度及能带的贡献主要局域在  $-17 \text{ eV} \sim -19 \text{ eV}$  之间, 且在顶位吸附时, F 原子可

消除表面悬键导致的表面态。在三度位吸附时,由于本文所取的F与表面距离是用能量极小原理,自洽计算得到的结果,与Chen等<sup>[2]</sup>的取法不一样,所以结果也有差别。另外,Seel<sup>[3]</sup>等人的计算方法不能用于表面能带的计算,但表面能带能够比较细致地描述表面态的位置、成分等,因此,本文的计算可以适当弥补Seel等<sup>[3]</sup>计算中的不足。由于氟的腐蚀性强,目前还无可供比较的实验数据,本文所得的F与Cl化学吸附状态的差异,可说明等离子体腐蚀工艺中,F基和Cl基与硅反应率的差别。

感谢谢希德教授的热忱指导。

### 参 考 文 献

- [1] J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3189 (1979).
- [2] M. Chen and I. P. Batra, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 570 (1979).
- [3] M. Seel and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B28**, 2023 (1983).
- [4] M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B12**, 4200 (1975).
- [5] Zhang Kaiming (张开明), Xu Yongning (徐永年) and Xie Xide (谢希德), *Commun. in Theor. Phys.*, **2**, 1065 (1983).
- [6] E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
- [7] P. K. Larson, N. V. Smith, M. Schlüter, H. H. Farrell, K. M. Ha and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B17**, 2612 (1978).
- [8] P. H. Citrin, P. Eisenberger and J. E. Rowe, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 802 (1982).
- [9] M. J. Bedzyk, W. M. Gibson and J. A. Golovchenko, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 634 (1982).
- [10] 张开明, 叶令, 半导体学报, **2**, 249(1981).
- [11] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 106 (1973).
- [12] K. C. Pandey and J. C. Phillip, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1433 (1974).

## Study of Fluorine Chemisorption on the Si(111) Surface

Tang Shaoping, Jiang Ping and Zhang Kaiming

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

### Abstract

The chemisorption site of F on Si(111) surface has been determined by Extended Hückel Theory using clusters of Si atoms to simulate the substrate. For the on-top site, the F atom is directly above a surface atom, the binding energy calculated is -4.7 eV, and the equilibrium distance from the surface is 1.53 Å. For F at the threefold hollow site, the F atom penetrates below the surface layer, the binding energy and equilibrium distance are -3.1 eV and -2.2 Å respectively. Based on the above calculation, we have also studied the electronic energy structure and total density of states using a slab model of 12-layers of Si(111) with and without monolayer of adsorbates and the EHT-ETB method. It is found that the F adsorption-induced features in the band structure and density of states are strongly localized between -17 eV and -19 eV below the vacuum energy level. The results obtained are in good agreement with ab initio and self-consistent pseudopotential calculations.