

# 金属铝在半导体表面的吸附

张开明 叶 令 徐永年

(复旦大学现代物理研究所)

1981 年 6 月 2 日收到

## 提 要

本文采用集团模型,用自洽的 EHT 方法计算金属 Al 在 Si (111) 和 GaAs (110) 面上吸附的稳定的几何构型和电子态。结果表明, Al 在 Si (111) 面的三度开位上的离子吸附比顶位的共价吸附更稳定,态密度与实验符合也更好。Al 吸附在 GaAs (110) 面上,将取代表面 Ga 原子,形成 AlAs 层,此时 GaAs (110) 面将恢复到不弛豫的理想位置。

## 一、引 言

有关金属和半导体界面电子态的许多性质,是目前实验和理论都极感兴趣的问题。费密能级在禁带中的钉扎机理就是其中之一。在超高真空下对金属-半导体界面的研究,遇到许多不能用巴丁关于表面态引起费密能级钉扎的理论来解释的现象<sup>[1,2]</sup>。突出的例子是, GaAs (110) 面在禁带中不存在由悬挂键引起的本征表面态,费密能级的钉扎是半导体和金属接触以后的“非本征”态造成的。为进一步搞清楚这个问题,有必要从实验上和理论上进行深入细致的研究。实验观察到<sup>[2-5]</sup>的金属-半导体界面的电子结构中,金属覆盖的起始阶段,即  $\theta < 1\text{ML}$  (单原子层)时,已经对费密能级的锁定起主要作用。因此搞清楚金属吸附的微观的化学键合就很重要。具体讲来,这就是要首先搞清楚界面附近原子位置的排列。不同的吸附位置,化学成键的情况不一样,吸附电子态也随之而变。

本文试图通过理论计算和实验对比,从原子的尺度上来了解金属-半导体界面附近的微观结构。事实上,界面附近的电子态具有很强的局域性,因此采用局部模型来研究金属的吸附位置往往是一种有效的方法。

我们采用集团模型,结合电荷自洽的推广的 Hückel 方法<sup>[6]</sup>研究简单金属 Al 在半导体表面 Si (111) 和 GaAs (110) 上的化学吸附。首先用能量最低的原则决定吸附的可能几何构型。即当结合能

$$\Delta E = E_{\text{tot}} - E_{\text{Al}} - E_{\text{surf}} < 0$$

为负的情况下,才有可能被吸附,其中  $E_{\text{tot}}$  是吸附体系的总能量,  $E_{\text{Al}}$  是自由 Al 原子的能量,  $E_{\text{surf}}$  是清洁表面的总能量。其次,考虑吸附的电子态。只有当吸附的态密度与实验观测基本相符的情况下,才能比较合理地确定吸附的位置。

## 二、Al 在 Si (111) 面上的吸附

已知清洁的 Si (111)  $1 \times 1$  面在禁带中存在着由悬挂键引起的半满的本征表面态. 当它和金属 Al 接触以后, 由于金属波函数和半导体波函数的耦合, 原来的本征表面态将发生变化. 从理论上首先研究这个问题的是 Louie 和 Cohen<sup>[7]</sup>, 他们为了避免考虑界面附近原子的具体的几何位置, 用胶体模型 (jellium) 来模拟 Al 和 Si. 由于这个模型只适合于覆盖度比较大的情况, 他们计算所得的态密度和实验相差甚远. 为了和  $\theta < 1$  ML 的实验数据相比较, 必须首先确定 Al 在 Si (111) 面的吸附位置. Chelikowsky<sup>[8]</sup> 用 Al 取代 Si (111) 表面第一层 Si 原子的模型, 采用自洽势方法做了计算. 所得的定域态密度中有一部分与充电子谱对 Si(111)  $7 \times 7$ -Al 的实际符合较好. Zhang 和 Schlüter<sup>[9]</sup> 讨论了顶位吸附和三度开位吸附的模型, 也是采用自洽势方法作了计算. 结果表明, Al 应该吸附在 Si (111) 面的三度开位处. 但是, Kunz 等人<sup>[10]</sup> 根据充电子谱的实验结果认为, Al 应该吸附在 Si (111) 面的顶位上.

本文仍采用文献[6]中的原子集团, 分别对顶位吸附 (a) 和三度开位吸附 (b) 两种模型用自洽的 EHT 方法计算了 Al 在不同距离时的体系总能量. 得到下面的结果. 对模型 (a), 当 Al 与表面的距离为 4.6au 时体系能量最低, 此时的吸附能  $\Delta E = -1.85\text{eV}$ . 对模型 (b), 稳定位置出现在 Al 距表面约 3.2au 处, 相应的吸附能为  $-2.72\text{eV}$ . 由于  $\Delta E < 0$ , 两种吸附构型都有可能. 但后者较前者更为稳定.

进一步再看吸附的定域态密度. 光电子谱的实验表明<sup>[8]</sup>, 吸附表面的主要特征是, 在价带顶附近出现三个峰 (图 1), 离价带顶  $E_v$  的距离依次为 0, 0.6 和 2eV. Chelikowsky 的计算得到距价带顶 1.60eV 的一个峰. Zhang 和 Schlüter 用了两种不同距离的三度开位模型, 一是 Al 与表面 Si 的距离就取为 Si-Si 的键长, 另一模型则取 Al-Si 的键长比 Si-Si 的增长 25%. 两种模型的定域态密度中在价带顶附近都可得到一些相应的峰, 而后一模型所得的峰的位置更好. 他们预料, 最好的吸附模型应该介于这两者之间. 在本文的计算中, 图 2 是顶位吸附时的定域态密度, 其中价带顶附近峰的位置和对称性与光电子谱的结果符合不甚好, 只有离价带顶约 0.5eV 和 1.8eV 的两个峰, 前者是 Al 的  $s$  态的贡献, 后者是 Al 的  $s$  和  $p_x$  态杂合 Si 的  $s$  和  $p_x$  态的贡献, 构成 Al 的共价吸附. 图 3 是三度开位吸附时的定域态密度. 从图中明显可见, 价带顶附近有三个峰, 离价带顶  $E_v$  的距离约为 0.18, 0.9 和 1.95eV, 与 UPS 的结果符合较好. 将这三个峰依次记为  $E$ ,  $D$ ,  $C$ , 那么  $D$  峰是 Al 的  $p_x, p_y$  态与表面 Si 的  $p$  态共同贡献的,  $E$  和  $C$  峰主要是 Al 的  $s$  和  $p_x$  态的贡献, 当然也有 Si 的  $s$  和  $p$  态的贡献. 此外, 在禁带中价带顶

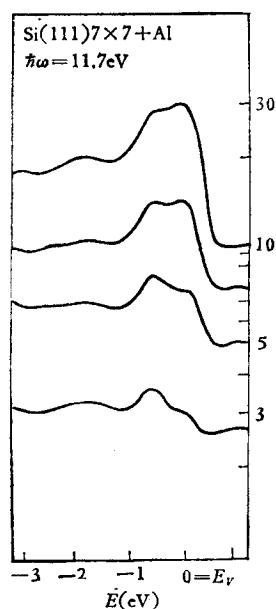


图 1 UPS 谱关于 Al 覆盖在 Si (111) 面上的实验结果 (引自文献 [4]) 横坐标为能量  $E$ , 纵坐标为光电发射强度  $\Delta N(E)$

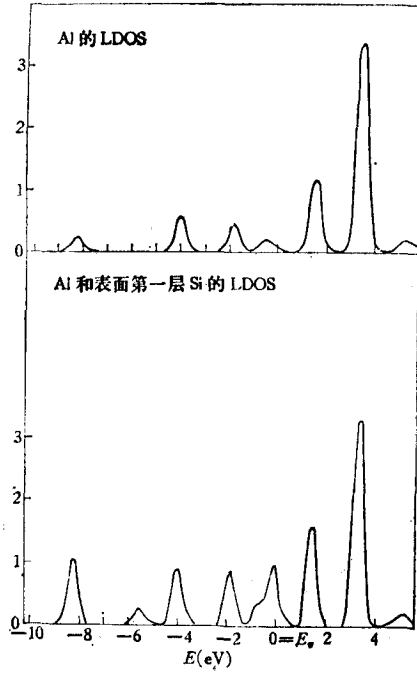


图 2 Al 在 Si (111) 面顶位吸附的定域态密度

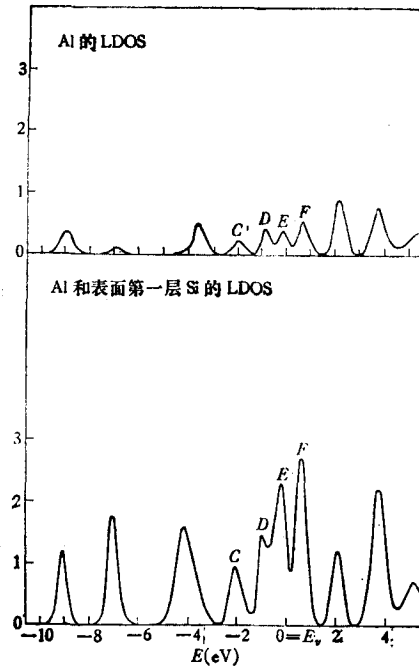


图 3 Al 在 Si (111) 面三度开位吸附的定域态密度

以上约 0.6eV 处有一占满峰  $F$ ，主要是 Al 的  $p_x$  和  $p_y$  和 Si 的  $p_x$  的贡献。这个峰可对费密能级起锁定作用。以前的理论计算<sup>[8,9]</sup>都发现，在离价带顶约 4.0—4.6eV 处有一很强的 Al 的  $s$  态形成的峰，这个峰在实验上观测不到。本文计算也一样，发现在价带顶以下 3.7eV 处存在这样一个较强的峰。

在三度开位的模型 (b) 中，当 Al 与表面距离 3.2au 时，Al 与表面 Si 原子之间的距离为 5.27au，介于文献[9]中 Schlüter 他们的模型 II 和 III 之间，与他们猜测的最好的键长符合甚好。另外，此时的电荷转移也较合理，Al 向本底 Si 转移的电荷数约为 0.36。

从上面的对比中可以看到，虽然模型 (a) 的吸附能为负，但态密度与 UPS 实验符合的程度不如模型 (b)。模型 (b) 的吸附能低于模型 (a)，其定域态密度与实验符合较好。这说明三度开位的离子吸附可能是 Al/Si (111) 的更合理的模型，与文献[9]的结论一致。在文献[10]中反对这一结论的一个重要理由是，文献[9]中三度开位吸附时费密能级上移至导带底附近，离价带顶太远。而实验对肖特基位垒的测量说明，费密能级应靠近价带顶附近。从本文计算所得的电子态来看，费密能级的位置确实靠近价带顶。并且，对锁定费密能级起主要作用的  $F$  峰主要是由金属原子引起的，与 Heine 的观点一致。

清洁的 Si (111) 面在不同的环境下呈现不同的再构。当它和金属接触以后，由于金属波函数的作用，表面的再构将发生变化。以往的实验<sup>[3-5]</sup>都是考虑 Si (111)  $7 \times 7$  的构型，未提及吸附后表面结构的变化。最近的报道<sup>[11]</sup>表明，不同的金属覆盖度将使表面再构发生不同的变化。Hansson 等<sup>[11]</sup>经过特殊的处理，得到有序的金属覆盖层，发现当 0.5ML 的 Al 覆盖在 Si (111)  $7 \times 7$  面上，LEED 花样显示出  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  的再构，也有  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的再构。但理论计算多数是研究 Si (111)  $1 \times 1$  上吸附 Al 的电子态。以上关

于理论计算和实验的对比也是和文献[3—5]中实验的对比。不过文献[11]中分析了光电子谱对 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的谱线,也得出 Al 吸附在三度开位的结论,和理论计算结果一致。

### 三、在 GaAs (110) 面上的吸附

关于 Al 在 GaAs (110) 面上的吸附,争论也颇多。主要感兴趣的问题有两个:一是吸附原子 Al 是否取代表面的 Ga 原子;二是吸附表面弛豫与否。关于第一个问题,最近的报道认为,Al 可能取代第二层甚至更深层的 Ga 原子<sup>[12]</sup>。但也有人赞成不取代的模型,即 Al 吸附在表面以上,与表面 Ga 原子成键<sup>[13,14]</sup>。第二个问题是,Al 吸附以后 GaAs(110) 面是否仍保留弛豫,即表面 As 原子向外突出,取代表面 Ga 的 Al 向内弛豫,跳出表面的 Ga 原子位于突出向外的 As 的上方(图 4(a))。Chadi 等<sup>[15]</sup>曾认为,Al 更可能吸附在理想的不弛豫的表面,也就是说,Al 吸附以后,使原来弛豫的 GaAs (110) 面回到不弛豫的理想位置(图 4(b))。Mele 等<sup>[16]</sup>却认为,Al 吸附在 GaAs (110) 面的构型应该是,取代 Ga 的 Al 原子向外突出,表面 As 原子向内,形成反弛豫的表面(图 4(c))。他们解释了这个反弛豫的构型,认为这适用于 Al 的覆盖度小于 0.1ML 的情形。并认为,当覆盖度从 0.1ML 增加到 0.5ML 时表面弛豫情况可能有变化。而 Chadi 等<sup>[14]</sup>考虑的是覆盖度  $\theta = 0.5\text{ML}$  的情况。

我们曾用集团模型的方法研究过第一个问题<sup>[6]</sup>, 所得结果支持 Al 取代表面 Ga 原子的替位模型。本文主要研究第二个问题,即吸附表面是否弛豫。本文采用的集团模型与文献[6]中相同,这个模型的表面第一层有一个 Ga 原子和一个 As 原子,外加一个“类 Ga”和“类 As”原子,吸附一个 Al 原子后,约相当于 0.5ML 的覆盖度。

Brillson 等<sup>[17]</sup>的实验结果表明,Al 将取代表面 Ga 原子形成 AlAs 界面层,Al 的电荷转移给 Ga,表面形成负的偶极层。而文献[11]中关于 Al 吸附在不弛豫表面的计算结果,能带向下弯曲,与实验结果不符。而当(110)上表面键与背向键的夹角 As—Al—As 为  $94^\circ$  的角度时,带的弯曲与实验符合甚好,此时费密能级在导带底以下约 0.15eV 处。在这个构型中,表面 As 原子向下移动,取代 Ga 原子的正离子 Al 向上移动,构成所谓反弛豫的表面。

文献[6]中关于 Al 在理想的 GaAs (110) 面上吸附的计算结果,与 Mele 等的结果相似。本文所用的 GaAs 的参数和以前一样,但调整了 Al 的参数,采用下面的数值<sup>[17][18]</sup>:

轨道指数		电离势 (eV)	
3s	3p	3s	3p

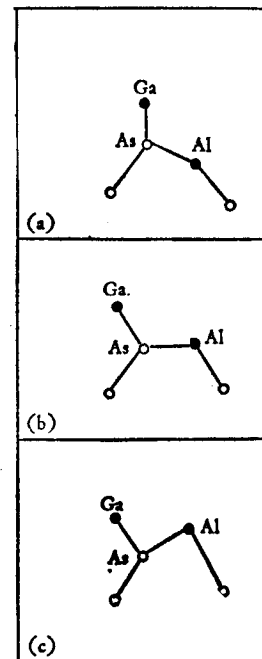


图 4 Al/GaAs (110) 表面构型示意图

1) Al/Si(111) 计算中 Al 的参数与此相同。

1.167 1.167 12.30 6.50

重新做了计算。

首先我们分别考虑了当表面键与背向键的交角  $\varphi$  变动时(在不弛豫的理想表面,  $\varphi = 109.28^\circ$ , 正弛豫时,  $\varphi > 109.28^\circ$ ; 反弛豫时,  $\varphi < 109.28^\circ$ ), 体系总能量的变化. 发现当  $\varphi = 111^\circ$ , 相当于正弛豫  $3^\circ$  时总能量最低. 反弛豫  $\varphi = 94^\circ$  的总能量并不最小. 图 5 是反弛豫  $\varphi = 94^\circ$  的态密度, 与实验观测符合并不好, 实验<sup>[15]</sup> 看到距价带顶  $-6.1\text{eV}$  处有一个峰, 在图 5 中反映在  $-5\text{eV}$  左右. 而且电荷转移也不能给出负的表面偶极层. 图 6 是正弛豫  $3^\circ$  的表面吸附定域态密度. 此时距价带顶  $-6.1\text{eV}$  处有一个由表面 Ga 和 As 贡献的峰  $a$ . 由 Al 导出的半占满峰  $d$  已移入禁带, 禁带中近价带顶处还有一个由表面负离子 As 和跑出表面的 Ga 共同贡献的占满的  $c'$  峰. 根据电荷集居数的分析可以知道, 表面正离子 Al 上的电荷数为 2.88, 而悬挂在外的 Ga 上的电荷数增加到 3.11, 形成明显的负偶极层. 这些情况与实验观测一致. 正弛豫  $3^\circ$  的情况与不弛豫的理想表面吸附的能量和电子态都极为相似. 由于这个弛豫的角度很小, 因此可以近似地认为, Al 吸附的表面就是不弛豫的理想表面. 换句话说, Al 的吸附使弛豫的 GaAs (110) 面返回到原来的位置.

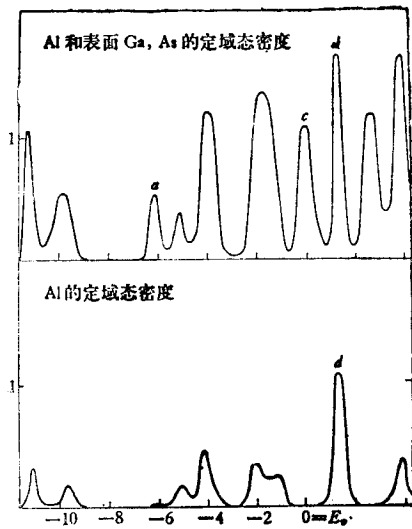


图 5 Al 吸附在反弛豫  $\varphi = 94^\circ$  的 GaAs (110) 面的定域态密度

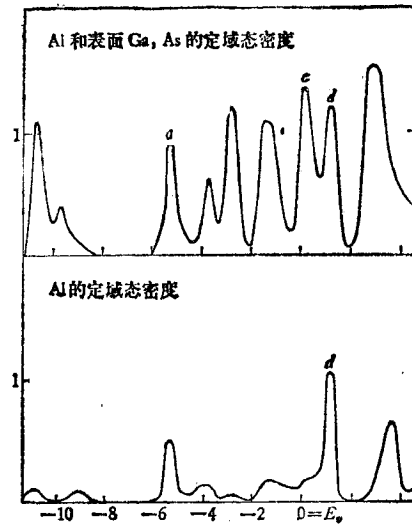


图 6 Al 吸附在正弛豫  $\varphi = 3^\circ$  的 GaAs (110) 面的定域态密度

#### 四、 讨 论

本文试图用集团模型探索金属半导体接触的有关问题, 包括费密能级的钉扎问题. 采用这种方法, 比较容易确定吸附的几何构型. 所得的态密度与实验观测或其他理论计算的结果相比, 在价带上部和禁带附近一般符合较好. 这是表面态的局域性所致. 而在价带下半部符合较差, 当然禁带也太宽, 这实际上是有限模型的计算所产生的必然的结果. 由于人们最为关心的问题, 也是表面和界面电子态研究中最重要的问题, 在于要搞清

价带上半部和禁带附近的电子态的特征。因此, 近价带底部能态密度与实验符合不好这个有限模型所固有的缺点, 并不太多地影响表面电子态的研究。

对谢希德教授的指导表示深切的谢意。

### 参 考 文 献

- [1] V. Heine, *Phys. Ref.*, **138**(1965), A1689.
- [2] Perry Skeath, I. Lindau, P. W. Chye, C. Y. Su and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(5) (1979), 1143; 1422.
- [3] J. E. Rowe, G. Margaritondo and S. B. Christman, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975), 1471.
- [4] G. Margaritondo, J. E. Rowe and S. B. Christman, *Phys. Rev. B*, **14**(1976), 5396.
- [5] J. E. Rowe, G. Margaritondo and S. B. Christman, *Phys. Rev. B*, **15** (1977), 2195.
- [6] 张开明、叶令, *物理学报*, **29**(1980), 1613; (1980), 1596.
- [7] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975), 866; *Phys. Rev. B*, **15**, (1977), 2154.
- [8] James R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **15** (1977), 2195.
- [9] H. J. Zhang and M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 1923.
- [10] K. L. I. Kobayashi, F. Gerken, J. Barth and C. Kunz, Proc. 15th Int. Conf. Phys. of Simeconductors, Kyoto, 1980, *J. Phys. Soc. Japan* **49**, Suppl. A, (1980), 1063.
- [11] G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia, Proc. 15th Int. Conf. Phys. of Simeconductors, Kyoto, 1980, *J. Phys. Soc. Japan* **49**, Suppl. A, (1980), 1043.
- [12] C. B. Duke *et al.*, Abstracts of 8th Conference on the PCSI, 1981.
- [13] James R. Chelikowsky, 同上.
- [14] C. A. Swarte, J. J. Barton, W. A. Goddard III and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 869.
- [15] D. J. Chadi and R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979), 1159.
- [16] Eugene J. Mele and J. D. Joannopoulos, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979), 1154; *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979), 1094.
- [17] L. J. Brillson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, and J. McMenamin, *Rev. Lett.*, (1979), 397.

## ALUMINIUM CHEMISORPTION ON THE SEMICONDUCTOR SURFACES

ZHANG KAI-MING YE LING XU YONG-NIAN

(Modern Physics Institute, Fudan University)

### ABSTRACT

The cluster model and the self-consistent extended Hückel method are used to calculate the stable configuration for the chemisorption of Al on both the Si(111) and GaAs(110) surfaces. The calculated results show that the threefold ionic chemisorption for Al/Si (111) is more stable than that for the covalent top site, and the LDOS for the threefold site agrees quite well with the experimental data. In the case of Al/GaAs(110), the Al adatom substitutes the surface Ga atom to form an AlAs layer, and the Al chemisorption leads the relaxed GaAs (110) back to the unrelaxed ideal position.