

Si(111) 表面原子弛豫研究*

张开明 叶 令

(复旦大学现代物理研究所)

提 要

本文用原子集团模型和推广的 Hucker 方法研究 Si(111) 面的表面弛豫, 得到表面 Si 原子向体内弛豫 $0.10 \text{ \AA}$ 的结论, 改进了已有的经验估计和理论计算结果, 与 LEED 的分析结果符合较好。

一、引 言

关于 Si 表面电子结构的研究颇多。表面原子周围的势场和内体不同, 导致空间排列的变化。很多人用实验观察和理论计算等各种手段研究了 Si(111) 面的弛豫。Appelbaum 和 Hamann^[1] 提出表面原子要向内体收缩约 $0.33 \text{ \AA}$ 。Nishida^[2] 得出表面和第二层之间的背向键要缩短 $0.09 \text{ \AA}$, 因此第一层原子向内弛豫 $0.33 \text{ \AA}$, 和文献 [1] 的结论相同。他们都是应用了 Pauling 关于键长和键级之间的经验公式, 在表面弛豫时取键级 $n = 4/3$, 从而得出表面原子向内弛豫 $0.33 \text{ \AA}$ 的结论。但是, Snyder 和 Wasserman^[3] 认为, Pauling 的公式不适用于 Si 的表面原子。他们用量子化学中的 *ab initio* 方法计算体系的 HF 总能量, 弛豫的稳定位置应该使体系的总能量最低, 从而得到 Si(111) 面向内弛豫约为 $0.05 \text{ \AA}$ 。

Shih 等人^[4,8] 用 LEED 观察了 Si(111) (1×1) 的清洁表面, 认为表面 Si 原子向内的弛豫为 $0.12 \text{ \AA}$ 。据文献 [5] 报道, M. L. Cohen 等人用赝势法研究了 Si 表面, 他们的计算结果表明, 表面 Si 原子向内弛豫约为 $0.08-0.15 \text{ \AA}$, 但尚未见到报道。

本文用 EHT 的方法计算表面弛豫, 得到 Si(111) 面向内弛豫 $0.10 \text{ \AA}$ 的结果, 和文献 [4] 的实验观察符合较好。

二、模型和计算方法

本文采用集团模型。最简单的 Si(111) 面模型是 Si_4H_9 (见图 1)。这个模型虽小, 却包含了对弛豫有贡献的主要机制, 是一个较合理的模型。表面层只有一个 Si 原子, 第二层有三个 Si 原子。表面 Si 原子有一个悬挂键和三个背向键, 这三个背向键分别与第二层的三个 Si 原子相接。所以这个小集团包含了所要考察的表面原子的所有最近邻原子, 而

* 1979 年 1 月 27 日收到。

所有次近邻原子则用氢原子饱和, 构成集团的边界。此外, 表面 Si 原子的悬挂键是荡空的。

EHT 方法的大意是把分子轨道 ϕ_i 表示成原子轨道 φ_μ 的线性组合

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (1)$$

原子轨道 φ_μ 取 Slater 型轨道, 即

$$\varphi = A r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi),$$

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, ζ 是轨道指数, A 是归一化常数。 $c_{\mu i}$ 是矩阵 c 的矩阵元, 而 c 使哈密顿 H 矩阵及重叠积分 S 矩阵同时对角化。哈密顿矩阵元为

$$H_{\mu\mu} = -I_{\mu} \quad (2)$$

$$H_{\mu\nu} = K \left(\frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} \right) S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu), \quad (3)$$

I_{μ} 是价轨道电离势, $S_{\mu\nu}$ 是第 μ 个轨道 φ_μ 和第 ν 个轨道 φ_ν 之间的重叠积分, K 是适当的参数。

EHT 中体系的总能量就是占有轨道能量之和, 即

$$E_{\text{总}} = \sum_i n_i E_i, \quad (4)$$

n_i 是第 i 个分子轨道上的电子占有数, E_i 是第 i 个分子轨道的能量计算中采用的 Si 的参数选自文献 [6, 7]:

$$\text{轨道指数 } \zeta_{3s} = 1.6344, \zeta_{3p} = 1.4284;$$

$$\text{轨道电离势 } I_{3s} = 0.5514 \text{ au}, I_{3p} = 0.2871 \text{ au}.$$

集团边界用 H 原子饱和, 计算时取 H 的 $1s$ 轨道, 轨道指数 $\zeta_H = 1.2$ 。为了更好地模拟略去的 Si, 修改了 H 的 $1s$ 轨道电离势, 用 Si 的 $3s$ 和 $3p$ 轨道的平均电离势来代替, 即取 $I_H = 0.3533 \text{ au}$ 。这样可以得到较合理的电荷转移数¹⁾。

(3) 式中的参数 K 一律取为 1.6。

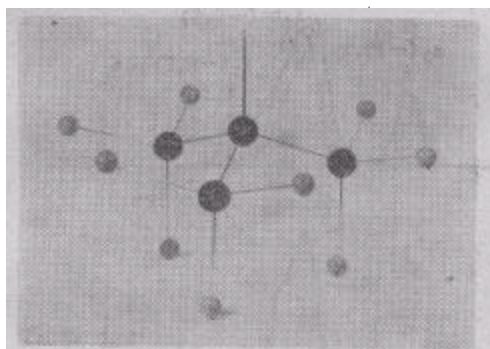


图1 Si(111) 面的模型 Si_4H_3

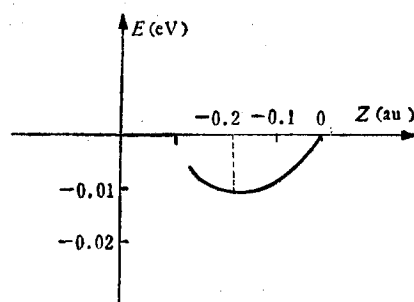


图2. 弛豫的位能曲线

1) 边界上的 H 原子是用来模拟 $1/4$ 的 Si 原子, 是个“类硅”原子, 因此采用 Si 的 sp^3 平均电离势来作为这个“类硅”原子的轨道电离势较为合理。关于用原子集团模拟晶体时集团边界的处理问题, 将另文讨论。

三、弛豫计算结果

我们用上面的集团模型计算了表面原子不同位置下体系的总能量 $E_{\text{总}}$ 。作出了体系总能量和表面原子位置 z 之间的曲线(见图 2)。由总能量的极小值来确定稳定的弛豫位置。这样得到的平衡位置 $z_d = 0.19\text{au}$, 即表面原子约向内弛豫 $0.10\text{\AA}$, 和 LEED 的观察结果符合很好。

四、态 密 度

对应于 Si_4H_9 面的最小的体集团是 Si_5H_{12} 。本文计算了这两个集团的态密度[见图 3]。第 μ 个原子轨道对态密度的贡献称为第 μ 个轨道的定域态密度。每个 Si 原子有四个轨道, 这四个轨道对态密度贡献的总和就是这个 Si 原子的定域态密度。图 4 是 $\text{Si}(111)$ 面表面 Si 原子的定域态密度。

从图 3 可以看出, 体态密度和面态密度中主要几个峰的位置和 Rowe 与 Ibach 用紫外光电子谱得到的实验结果^[11]大体上是符合的。图中还标出了表面峰 s_1, s_2, s_3 和 s_4 。 s_1 落在禁带中, 是由表面 Si 原子的悬挂键产生的半占有态。 s_1 具表面 Si 原子的 p_z 对称性和少量的 s 对称性。 s_2 是表面原子的背向键产生的, 具 p_x 和 p_y 对称性。 s_3 是悬挂键产生的, 主要具有表面原子的 p_x 对称性和少量的 s 对称性。 s_4 是表面原子的 s 对称性。以上结果和文献 [9, 12] 的讨论完全一致。

在表面有弛豫的情况下, 态密度变化不大。

以上结果和文献 [10] 用多重散射 $x\alpha$ 方法对较大的原子集团 $\text{Si}_{13}\text{H}_{27}$ 计算的态密度曲

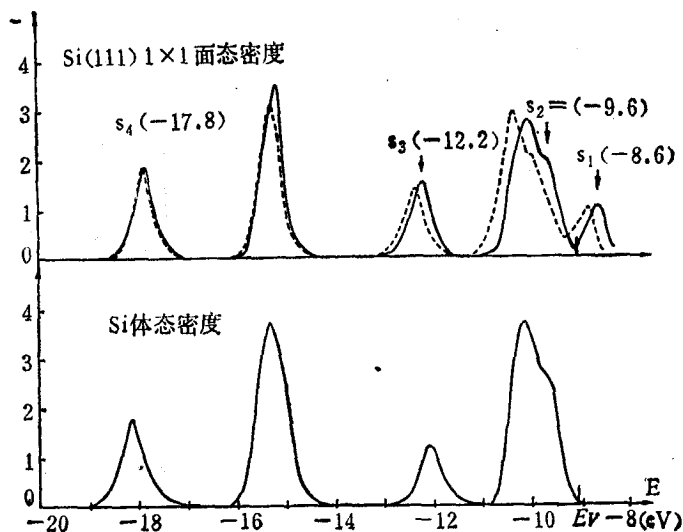


图 3 Si_5H_{12} 体和 Si_4H_9 (111) 面的态密度

图中实线为有弛豫; 虚线为无弛豫

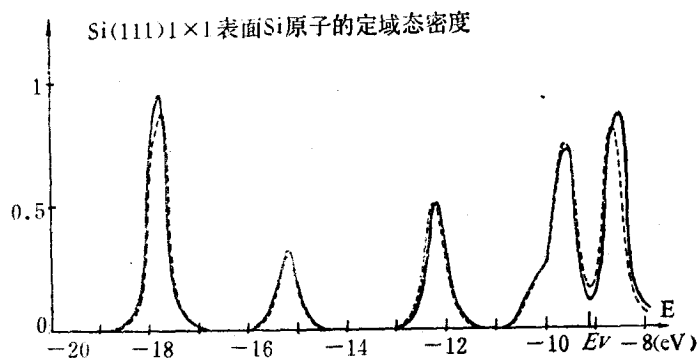


图4 Si₁H₃(111) 面表面 Si 原子的定域态密度
图中实线为有弛豫; 虚线为无弛豫

线基本相同。

五、结 论

我们认为, 表面原子向内弛豫 0.33 Å 的结论是不适用的, 而文献 [3] 中虽然应用了理论上相当严谨的 *ab initio* 方法, 但结果并不理想。弛豫 0.05 Å 显然太小。本文是在集团模型基础上, 用 EHT 方法研究表面电子结构的初步探讨。EHT 方法虽然是一种比较简单的半经验方法, 但却能得到较好的结果, 这是值得注意的。

这项工作是在谢希德教授指导下进行的, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 100.
- [2] Masahiko Nishida, *Surface Sci.*, **72**(1978), 589.
- [3] L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surface Sci.*, **77**(1978), 52.
- [4] H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen and F. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1622.
- [5] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1062.
- [6] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2687; **47**(1967), 1300.
- [7] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam (1964).
- [8] J. R. Florio and W. D. Robertson, *Surf. Sci.*, **24**(1971), 173.
- [9] I. P. Batra and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 1337.
- [10] K. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**(1969), 1475.
- [11] J. E. Rowe and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 421.
- [12] K. C. Pandey and J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1433.

A PRELIMINARY STUDY ON THE RELAXATION OF Si(111) SURFACE ATOMS

ZHANG KAI-MING YEH LING

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

ABSTRACT

In this paper the Extended Hucker Method is adopted and the Cluster model is used to calculate the surface relaxation of the Si(111) plane. The calculation shows that the surface atoms will be displaced inward with respect to their "ideal" positions by an amount of 0.10Å. This expectation is in better agreement with the experimental results than previous empirical evaluations and theoretical calculations.