

# 清洁 Si(111) 表面电子结构的理论研究

梅良模 张瑞勤 关大任 蔡政亭

山东大学物理系 山东大学理论化学研究室

1988 年 12 月 5 日收到

本文报道在原子集团模型下用 CNDO-SCF 方法对清洁 Si(111) 表面电子结构的系统研究结果: (1) 计算了表面上的净电荷分布、电荷转移以及局域在各原子轨道上的电荷; 发现  $T_2^-$ ,  $T_1^+$  和  $T_2^-$  式的表面悬挂键结构较难存在; 表面原子趋于形成带有分数电荷的悬挂键, 而实际上这些悬挂键彼此结合成弯键; 表面原子及其悬挂键上有净电荷积累, 且有很强的定域性和取向性. (2) 计算了原子集团模型的静电势, 给出了 Si(111) 表面、体内及体外不同剖面的静电势分布图; 以 HF 酸清洗和湿氧化的 Si(111) 表面为例, 讨论了离子、极性分子的吸附位置、稳定性及吸附动力学过程. (3) 计算了原子集团模型的电子态密度, 发现表面态强烈地趋向并定域于表面原子及其悬挂键上, 且主要分布在价带顶到带隙中央附近, 理论计算与实验结果一致.

## 一、引 言

实用价值较高的 Si(111) 表面具有复杂的微观结构和特殊的物理化学性质, 有关实验和理论研究已有很多报道. 实验发现<sup>[1]</sup>, 从 Si 表面测不到 ESR 信号, 于是, 人们推测 Si 单晶表面的悬挂键重构或形成带电组态 ( $T_1^+$  和  $T_2^-$ ), 亦即 Si 表面电子结构与理想的清洁 Si 表面有所不同. Pandey 等人<sup>[2]</sup>曾用半经验紧束缚方法计算了 Si(111) 表面的电子态密度, 结果表明, 表面弛豫和表面响应导致表面态密度与体相态密度有很大差别. 张开明等人<sup>[3]</sup>对弛豫表面态密度和傅卓武<sup>[4]</sup>对 Si(111) 重构表面电子结构的计算也发现了弛豫或重构对表面微观结构的影响. Redondo 等人<sup>[5]</sup>用广义价键理论 (GVB) 方法研究了 Si 表面电子结构, 发现了表面电荷分布的不同将伴随着表面原子向内或向外的弛豫. 上述研究表明, 表面电势场是决定表面电子性质的根本因素.

静电势方法已在分子-离子相互作用<sup>[6]</sup>和药物作用机理<sup>[7]</sup>研究中获得应用, 但用以研究表面电子结构的工作尚未见报道. 本文选用一个适宜的原子集团模型模拟 Si(111) 表面, 用 CNDO-SCF 方法计算该模型体系的表面净电荷分布, 表面静电势及电子态密度, 系统地研究了 Si(111) 表面的电子结构, 并用以理解半导体化学处理和表面氧化等重要的物理过程.

## 二、原子集团模型与计算方法

本文选取  $Si_7H_9$  原子集团模拟 Si(111) 表面, 其侧视与顶视图分别示于图 1(a) 和

(b). 集团包括 4 层 Si 原子 7:12:12:6, 第一层的 7 个 Si 原子为表面原子, 其余三层的 30 个 Si 原子用以产生一个合理的体环境, 集团边界上的 39 根悬挂键用 39 个 H 原子饱和, 其中, Si—Si 键长取作 2.35 Å, 边界 Si—H 键长取作 1.20 Å.

CNDO 近似理论方法的详细介绍参见文献 [8], 本文增加了电子态密度计算程序块. 总态密度 (TDOS) 定义如下<sup>[9]</sup>:

$$N(E) = \sum_i (2\pi\sigma)^{-1/2} \exp[-(E - E_i)^2/2\sigma^2]. \quad (1)$$

其中  $E_i$  为体系的第  $i$  个分子轨道能级,  $\sigma$  为高斯展宽系数, 本文取作 0.5 eV. 部分态密度 (PDOS) 定义为

$$N_{p,ni}(E) = \sum_i (2\pi\sigma)^{-1/2} q_{ni,i}^p \exp[-(E - E_i)^2/2\sigma^2]. \quad (2)$$

其中  $q_{ni,i}^p$  为第  $p$  个原子的轨道(用量子数  $nl$  标记)对第  $i$  个分子轨道能级态密度的贡献, 取第  $p$  个原子的  $nl$  轨道上的集居数. 为了便于问题的分析, 我们曾引入了定域态密度 (LDOS)<sup>[10]</sup>, 其定义如下:

$$N_p(E) = \sum_{nl \in p} N_{p,ni}(E) = \sum_i (2\pi\sigma)^{-1/2} Q_i^p \exp[-(E - E_i)^2/2\sigma^2]. \quad (3)$$

其中  $Q_i^p$  为第  $p$  个原子的所有占据轨道对第  $i$  个分子轨道能级上态密度的贡献, 实际上也就是第  $p$  个原子上的集居数. 在 Mulliken 集居数分析<sup>[8]</sup>中, 把原子间的电子重叠集居数平均分给各原子而未考虑其电负性的差别, 因而常导致物理图象的失真. 静电势计算方法<sup>[6]</sup>可以在 Hartree-Fock SCF 近似下, 给出原子集团模型体系有关静电性质的准确、清晰的物理图象, 从而避免了 Mulliken 集居数分析方法的缺陷. 空间中某一点  $p$  的静电势为

$$V(p) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha p} - 2 \sum_{i,j} \langle \phi_i | V | \phi_j \rangle \cdot R_{ij}. \quad (4)$$

其中等号右边的两项分别代表原子核和电子在  $p$  点产生的静电势,  $Z_{\alpha}$  为第  $\alpha$  个原子的核电荷数,  $r_{\alpha p}$  为第  $\alpha$  个原子到  $p$  点的距离,  $\phi_i, \phi_j$  分别为组成体系轨道的原子基函数,  $R_{ij}$  为体系的密度矩阵元. 据此, 我们自编了静电势计算程序, 经校验, 计算结果与文献报道值<sup>[6]</sup>相符.

本文计算中所采用的参数化方案基本上与 Pople 等人<sup>[11]</sup>的 CNDO/2 相同, 但对 Si 原子成键参数和 Si—H 键长作了如下优选: 取  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  原子集团, 固定 Si—Si 键长为 2.35 Å, 改变 Si 原子成键参数, 使体系中 Si 原子上净电荷各分布点的值达到极小, 同时保证 Si 原子各轨道上的集居数趋向于理想的  $\text{sp}^3$  杂化状态. 由此确定出 Si 原子成键参数为 -17.0 eV, Si—H 键长为 1.20 Å.

全部计算及绘图在本校计算中心 M-340S 计算机上完成.

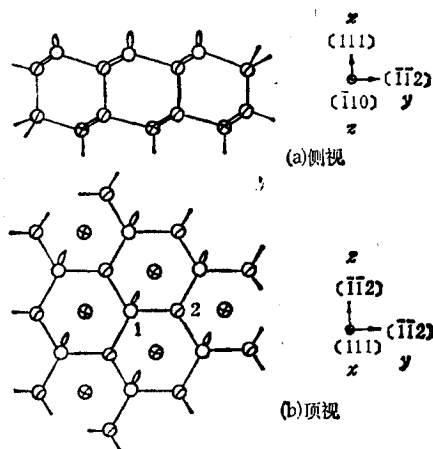


图 1  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  原子团结构简图

### 三、计算结果与讨论

#### 1. 静电荷

表 1 给出了  $\text{Si}_7\text{H}_9$  集团模型体系中表面层原子 Si(1)、次表面层原子 Si(2) 及其各原子轨道上的净电荷分布计算结果。由表 1 看到, Si(1) 上有较多的净电荷集居, 而 Si(2) 上则很少, 即净电荷强烈地定域在表面层。表 1 的数据还表明, Si 原子的 s 轨道及  $p_x$  轨道上有较多的净电荷, 这意味着净电荷在悬挂键方向上的定域性较强。由以上结果表明 1) 理想状况的  $sp^3$  等性杂化观点不能用来解释 Si(111) 表面电子结构; 2)  $T_1^0$  式的表面悬挂键难于存在, 真实的表面缺陷形式应介于  $T_1^+$  和  $T_1^-$  两个极端形式的组态之间, 例如, 尽管  $\text{Si}_7\text{H}_9$  集团模型的表面层原子 Si(1)  $p_x$  轨道净电荷集居  $-0.212\text{au}$ , 但不能认为这种悬挂键属于标准的  $T_1^-$  组态, 而是由表面上  $sp^3$  对称性破缺引起了表面原子各“键”间的电荷再分布。

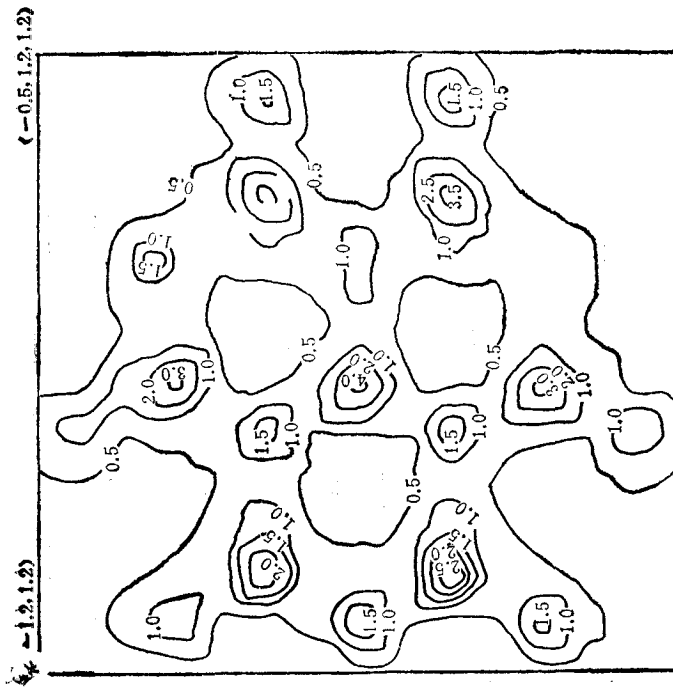
表 1  $\text{Si}_7\text{H}_9$  集团模型体系中 Si(1), Si(2) 原子及其轨道上的净电荷

原 子	净电荷 (au)	原子轨道上集居的净电荷 (au)			
		3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>
S (1)*	-0.208	-0.258	-0.212	0.134	0.129
Si(2)*	0.056	0.017	0.121	-0.075	-0.007

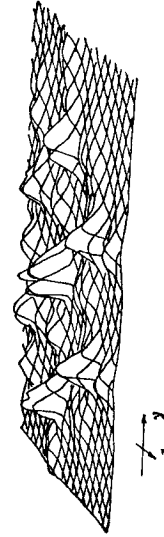
\* Si(1) 原子属于表面层, Si(2) 原子属于次表面层。

#### 2. 静电势

$\text{Si}_7\text{H}_9$  集团模型体系不同剖面的静电势等值图和立体图示于图 2 至图 5, 说明如下: 各等势面平行于 Si(111) 面, Si(111) 面平行于  $yz$  平面, 悬挂键沿  $x$  轴; 静电势绘制范围为  $(y, z) = (-1.2, -1.2) \rightarrow (-1.2, 1.2) \rightarrow (1.2, 1.2) \rightarrow (1.2, -1.2)$ , 各不同剖面对应的  $x$  值分别为 0.5, -0.5, -1.0, -3.5 (单位为  $a_0$ ), 正的  $x$  值表示在 Si(111) 表面之外, 负的  $x$  值表示在体相内部, 在 Si(111) 表面上  $x = 0$ 。图 2(a) 至图 5(a) 为静电势等值图, 图 2(b) 至图 5(b) 为相应的静电势立体图。由这些静电势图容易看到: (1) Si(111) 表面的静电势为正值, 因此  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  等负离子容易被吸附, 这就解释了半导体工艺上用 HF 酸处理 Si 表面和湿氧化容易进行的事实, 从静电作用观点,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  等负离子在 Si 表面上将有较强的吸附活性; (2) Si(111) 表面附近静电势起伏很大 (见图 2 和图 3), 从而离子或极性分子有很强的择优吸附动力; (3) 在表面层之外远离表面处, 离子性吸附基元受到悬挂键处静电势的作用使之内向 Si 表面附近加速, 而表面附近的静电势不仅有悬挂键原子的贡献, 而且有次表面层和第三层 Si 原子的贡献, 从而静电势分布变得复杂, Si(111) 表面的顶位、桥位和洞位都有可能成为离子性基元的吸附中心 (见图 3 和图 4); (4)  $x = -3.5a_0$  处的静电势分布与表面层 Si 原子无关 (见图 5), 静电势分布平缓, 变化极微, 这就意味着在体内六角间隙处离子性吸附难于发生, 离子性基元在这些位置附近不稳定、容易游动。

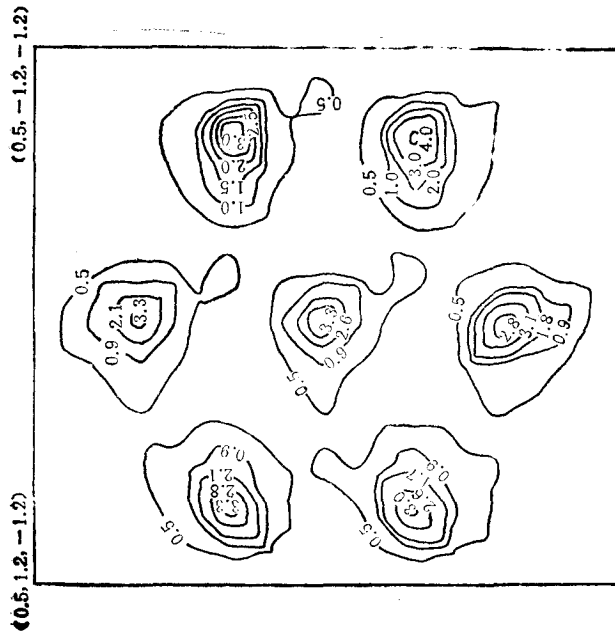


(a) 距 Si(111) 表面  $0.5a_0$  处的体内静电势等值面

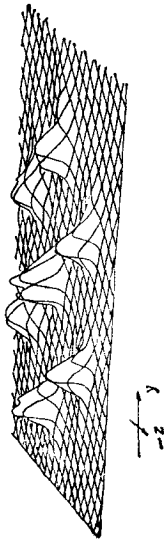


(b) 距 Si(111) 表面  $0.5a_0$  处的体内静电势立体图

图 3



(a) Si(111) 表面上方  $0.5a_0$  处的静电势等值面

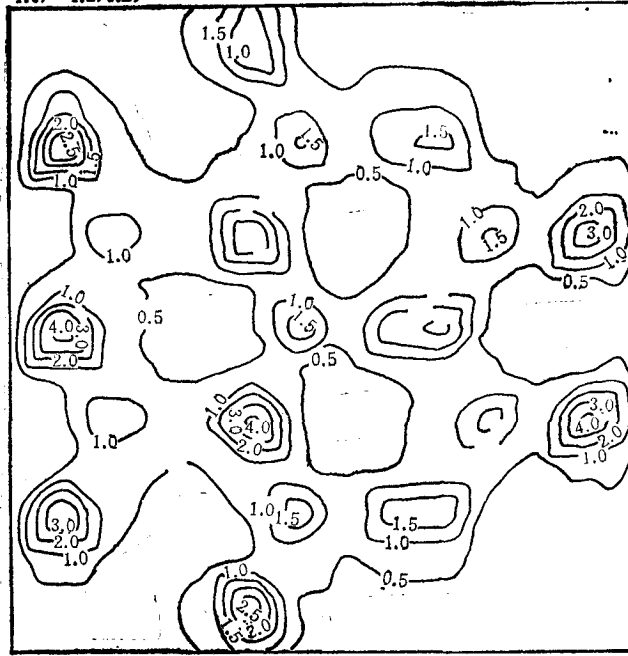


(b) Si(111) 表面上方  $0.5a_0$  处的静电势立体图

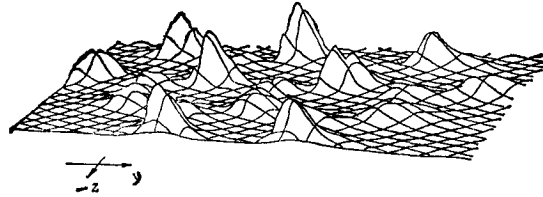
图 2

$(-1.0, -1.2, 1.2)$

$(-1.0, 1.2, 1.2)$



(a) 距 Si(111) 表面  $1.0a_0$  处的体内静电势等值面

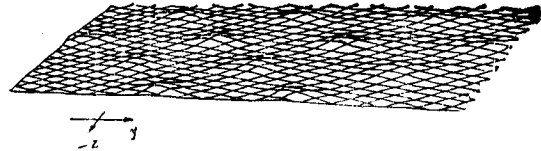
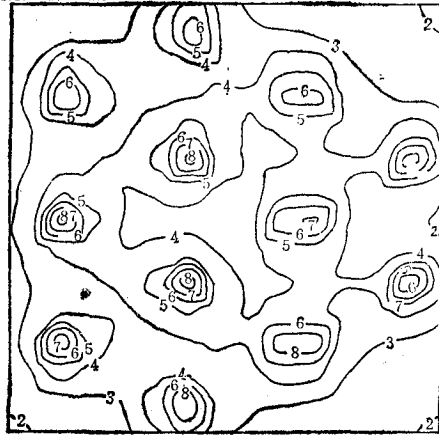


(b) 距 Si(111) 表面  $1.0a_0$  处的体内静电势立体图

图 4

$(-3.5, -1.2, 1.2)$

$(-3.5, 1.2, 1.2)$



(a) 距 Si(111) 表面  $3.5a_0$  处的体内静电势等值面

(b) 距 Si(111) 表面  $3.5a_0$  处的体内静电势立体图

图 5

### 3. 态密度

图 6 示出  $\text{Si}_3\text{H}_3$  集团模型体系的总态密度。图 7 和图 8 分别示出表面层 Si(1) 原子和次表面层 Si(2) 原子的定域态密度和部分态密度, 其中价带顶  $E_v$  和导带底  $E_c$  是由体相内部 Si 原子的定域态密度得到。从总态密度(图 6)看到, 能隙中的表面态主要集中在远离导带底的区域, 意味着表面态不再独立, 而是形成一定程度的弯键<sup>[12]</sup>。由 Si(1) 原子的定域态密度和部分态密度(图 7)看到, 纯粹表面态仅发生在价带顶至能隙中央附近, 进一步说明了表面悬挂键不独立, 另外, Si(1) 原子的定域态密度有很大的  $3p_x$  分量, 说明了表面态强烈地定域在悬挂键方向上。比较图 7 与图 8 看到, 表面态引起次表面层较弱的响应表面态, 且主要集中在悬挂键方向上, 而体内 Si 原子的定域态密度计算结果中(为节省篇幅, 此处未列出)几乎未出现能隙定域态, 这就意味着对表面态的响应程度随远离表面层而减弱。

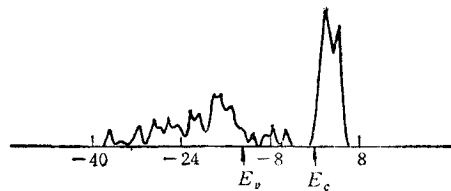


图 6  $\text{Si}_3\text{H}_3$  集团的总态密度

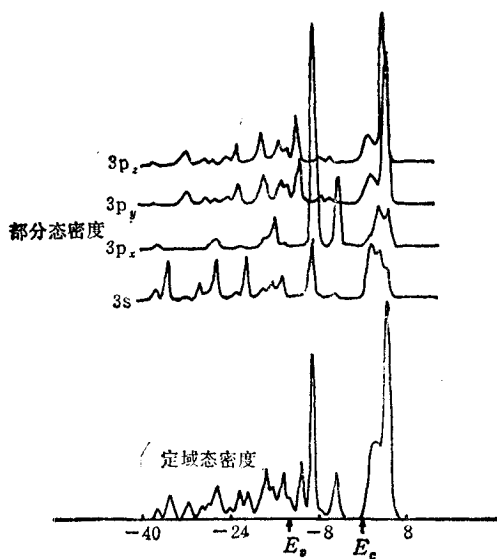


图 7 Si(1) 原子的定域态密度与部分态密度

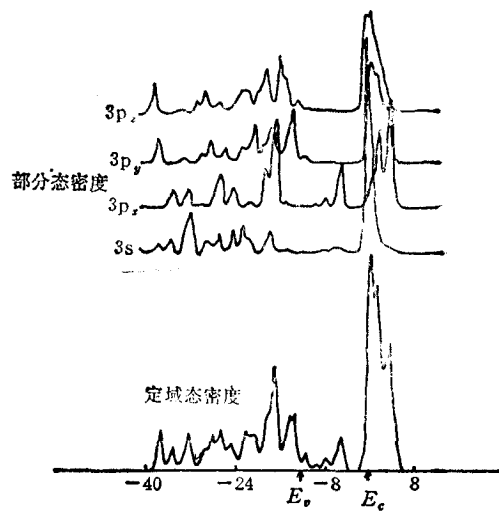


图 8 Si(2) 原子的定域态密度与部分态密度

实验上测到的表面态都集中在价带顶到能隙中央的范围内, 表明不存在独立的悬挂键, 而是在某种程度上相互耦合而成弯键。因此, 本文的态密度计算结果与实验事实相符。

国家教育委员会科学基金资助的课题。

[1] J. Robertson, *Adv. Phys.*, **32**(1983), 428.

- [2] K. C. Pandey, J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **B13** (1976), 750.  
[3] 张开明、叶令, 物理学报, **29**(1980), 122.  
[4] 傅卓武, 半导体学报, **3**(1982), 259.  
[5] A. Redondo, W. A. Goddard III, T. C. McGill, G.T.Surrat, *Solid State Commun.*, **20**(1976), 733.  
[6] K. Hori, H. Yamada, T. Yamabe, *Tetrahedron*, **39**(1983), 63.  
[7] 陈凯先等, 分子科学与化学研究, **1**(1983), 25.  
[8] 王志中、李向东, 半经验分子轨道理论方法与实践, 科学出版社, (1981), 65 页。  
[9] 唐敖庆、杨忠志、李前树, 量子化学, 科学出版社, (1982), 353 页。  
[10] 蔡政亭、关大任、张瑞勤, 山东大学学报, **3**(1988), 87.  
[11] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, (1970).  
[12] 张瑞勤、戴国才、关大任、蔡政亭, 物理学报, **38**(1989), 163.

## THEORETICAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURES OF Si(111) SURFACE

MEI LIANG-MO ZHANG RUI-QIN

*Department of Physics, Shandong University, Jinan*

GUAN DA-REN CAI ZHENG-TING

*Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan*

(Received 5 December 1988)

### ABSTRACT

The electronic structures of Si (111) surface have been studied by means of molecular orbital theory of SCF-CNDO with the cluster model treatment. The calculated results show that: (1) The distribution and transfer of net charges in the surface have localized characters at the atomic orbitals. Also, the  $T_3^0$ ,  $T_3^+$  and  $T_3^-$  defect forms do not exist easily in practical system. (2) The electronic structures can be described with the stochastic potential, from which one can find out the adsorption site and learn the adsorption dynamic process of ion and ionic molecules adsorbed on the Si (111) surface. (3) The surface states mainly appear in the region from the top of valence band to the centre of gap, and is strongly localized at the atomic orbitals. The above-mentioned results are consistent with some experimental discoveries.