

吸附 Al, Sn 后 Si(111) 面的电子 结构及其比较

傅华祥 叶 令

复旦大学物理系, 上海, 200433

1990年11月19日收到

通过对吸附原子和衬底 Si 原子由于相互作用而产生的轨道交叠占有几率 (OOP) 和集团态密度的分析发现吸附 Al 和吸附 Sn 的 Si(111) 面能带中电子的占据状态很不一样。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 中有一个半充满的表面带, 从而使体系具有表面金属性。而 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 中电子填满吸附原子和表面 Si 原子成键的表面态, 反键的表面态全空, 因此吸 Al 后的 Si(111) 面可能出现半导体特性。计算结果与实验结果相符。本文还给出关于 Al, Sn 和表面 Si 原子相互作用比较清晰的图象。

PACC: 6820; 7120; 7320; 7190

半导体表面金属吸附层的原子几何形状和电子结构一直是表面科学领域所关心的问题。金属 Al 在 Si(111) 面上的吸附, 理论上关于吸附原子的位置, 总能和电子结构方面的计算较多^[1,2]。实验上, Al 在 Si(111) 面的沉积随着覆盖度和温度不同而出现多种吸附原子诱导的再构表面, 如 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 和 7×7 等引起了广泛的兴趣^[3]。相对而言, Sn 在 Si(111) 面的理论计算比较少。

在我们早先的工作中^[4], extended hückel Method (EHT) 和集团模型被用于计算

Al, Sn 在 Si(111) 面的最佳吸附位置。结果得到在理想的 Si(111) 表面, Al, Sn 在三度空穴位 (H_3) 和三度填充位 (T_4) 都有可能吸附。 H_3 和 T_4 的具体位形可见图 1。但是在表面上第一层包围 T_4 位的三个 Si 原子向中心聚化形成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的再构表面之后, Al, Sn 在 T_4 位的吸附变得更稳定, 并且得到 Al 的吸附能为 5.69 eV/吸附原子, Al—Si 键长为 2.49 Å; Sn 的吸附能为 8.52 eV/吸附原子, Sn—Si 键长为 2.58 Å。Northrup 关于 Al^[4] 和 Conway 等人关于 Sn^[5] 的计算结果均与我们的结果相符。本文主要讨论两系统的电子结构。

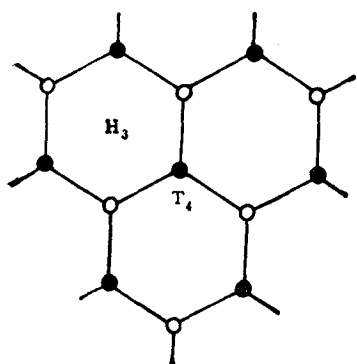


图 1 H_3 位和 T_4 位相对于表面原子的位置
○ 为第一层 Si 原子; ● 为第二层 Si 原子

1) 傅华祥, 叶令, 未发表。

假如体系的波函数用原子轨道线性组合(LCAO)的形式展开为

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_j C_{\mu j}^i \phi_{\mu j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu}).$$

其中 $\phi_{\mu j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu})$ 为第 μ 号原子的第 j 个轨道, i 为集团分子的能级序号. 设 n_i 为 ϕ_i 对应能级上的电子占有数, 并且集团分子波函数相互间正交归一, 同一原子的各个原子轨道也正交归一, 那么若记

$$S_{\mu j \nu k} = \int \phi_{\mu j}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu}) \phi_{\nu k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu}) d\tau,$$

$$n_i = \sum_{\mu} n_i \sum_j |C_{\mu j}^i|^2 + n_i \sum_{\mu > \nu} \sum_{j, k} 2C_{\mu j}^{i*} C_{\nu k}^i S_{\mu j \nu k},$$

上式等号右端第一项中的 $n_i \sum_j |C_{\mu j}^i|^2$ 可认为是第 μ 号原子对集团分子轨道 ϕ_i 上的电子数目 n_i 作出的贡献, 第二项中的 $2n_i \sum_{j, k} C_{\mu j}^{i*} C_{\nu k}^i S_{\mu j \nu k}$ 为与原子 μ 和原子 ν 间轨道交叠有关的、主要分布于两原子轨道交叠区中对集团分子轨道 ϕ_i 上的电子占有作出的贡献. 值得注意的是, 如果单考虑第二项的贡献, 由于 $2n_i \sum_{j, k} C_{\mu j}^{i*} C_{\nu k}^i S_{\mu j \nu k}$ 中含有系数 C , 它可正、可负. 为负时显然不能解释为电子数目. 所以只有第一项与第二项的求和才有确切的物理意义. 若定义 OOP 为^[6,7]

$$\text{OOP}_{\mu\nu}(E_i) = 2 \sum_{j, k} C_{\mu j}^{i*} C_{\nu k}^i S_{\mu j \nu k},$$

在第一项和第二项求和的考虑之下, 若 OOP 为正, 说明在该分子轨道中, 空间平均后的效果显示由轨道交叠项作出的贡献 $n_i \cdot \text{OOP}(E_i)$ 对两原子间轨道交叠区中的电子数起加大作用. 若 OOP 为负则起减小作用. 除此之外, OOP 为正还说明两原子处于成键状态, OOP 为负说明两原子处于反键状态, OOP 的大小在一定意义上体现了能级 E_i 上两原子的键合程度. 由于 OOP 中没有包含集团分子轨道上的电子占有数, 使得其在价带能级和导带能级上都有值. 将 $\text{OOP}_{\mu\nu}(E_i)$ 对 E_i 作图, 如图 2 和图 3 所示, 两图中的(a), (b) 分别表示吸附原子和理想表面第二层 Si 原子、吸附原子和理想表面第一层 Si 原子之间的 OOP. 两图中的(c), (d) 分别表示吸附原子和再构表面第二层 Si 原子、吸附原子和再构表面第一层 Si 原子之间的 OOP. 从图中可以看出每个 OOP 图明显地分为四段. 图 2 中四段的能级范围为 $-18.0 \sim -15.3\text{eV}$, $-14.0 \sim -8.2\text{eV}$, $-7.0 \sim -6.0\text{eV}$ 和大于 -4.0eV . 图 3 中四段的能级范围为 $-18.0 \sim -15.0\text{eV}$, $-14.3 \sim -8.5\text{eV}$, $-8.0 \sim -6.8\text{eV}$ 和大于 -4.0eV . 它们依次命名为能级 I, II, III 和 IV 段. 表面再构之后, 两图中的(c)描绘的 OOP 曲线较平坦且接近零, 说明此时吸附原子和第二层 Si 原子相互作用较弱. 相对来说, 描述吸附原子和第一层 Si 原子之间的 OOP (两图中的(d)) 峰值较大, 并且从计算得到的两原子间键级的数值来看, 吸附原子和具有悬挂键的顶层 Si 原子间的相互作用在吸附原子和衬底原子相互作用中占有主导地位. 我们将适当地将注意力放在两图中的(d)上.

比较图 2(d) 和图 3(d) 可以发现, 如果不考虑费密能级的位置, 即键上电子的能级填

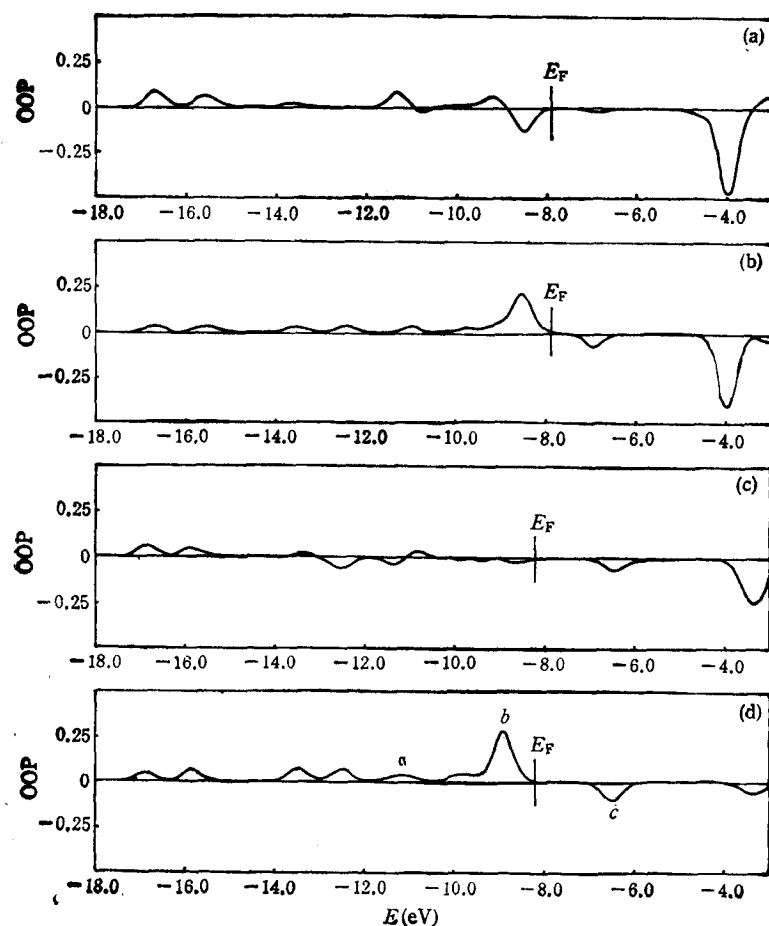


图 2

- (a) 为 Al 和理想表面第二层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (b) 为 Al 和理想表面第一层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (c) 为 Al 和再构表面第二层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (d) 为 Al 和再构表面第一层 Si 原子间的 OOP-E 曲线

充情况,两图的 OOP 曲线形状有一定的相似性,说明对吸附起主要作用的吸附原子和顶层 Si 原子之间的轨道耦合方式相似,从各能级波函数的分析亦可得到该结论。需要指出的是,这种相似性仅仅是对吸附原子和衬底 Si 原子的轨道耦合方式而言,而对于键上的电子结构并非如此。利用集团分子波函数中各原子轨道的线性组合系数对各个 OOP 峰进行考察可获悉两原子哪些轨道间的耦合对峰的形成有着主要的贡献。以吸附原子和表面第一层 Si 原子之间的 OOP 曲线为例,在各个能级段中对 OOP 峰起主要贡献的轨道之间的耦合列于表 1。其中费密面下最突出的 OOP 成键峰产生于吸附原子的 p_x , p_y 轨道和 Si 的 p_x 轨道之间的耦合,表面再构也就是主要为了加强这种成键耦合。

综合图 2(d),图 3(d)和表 1 即可看出,当表面 Si 原子的 p_x 轨道和吸附原子轨道之间的耦合对 OOP 起主要贡献时,图 3(d)中的 OOP 峰相对于图 2(d)中的峰有一段明显

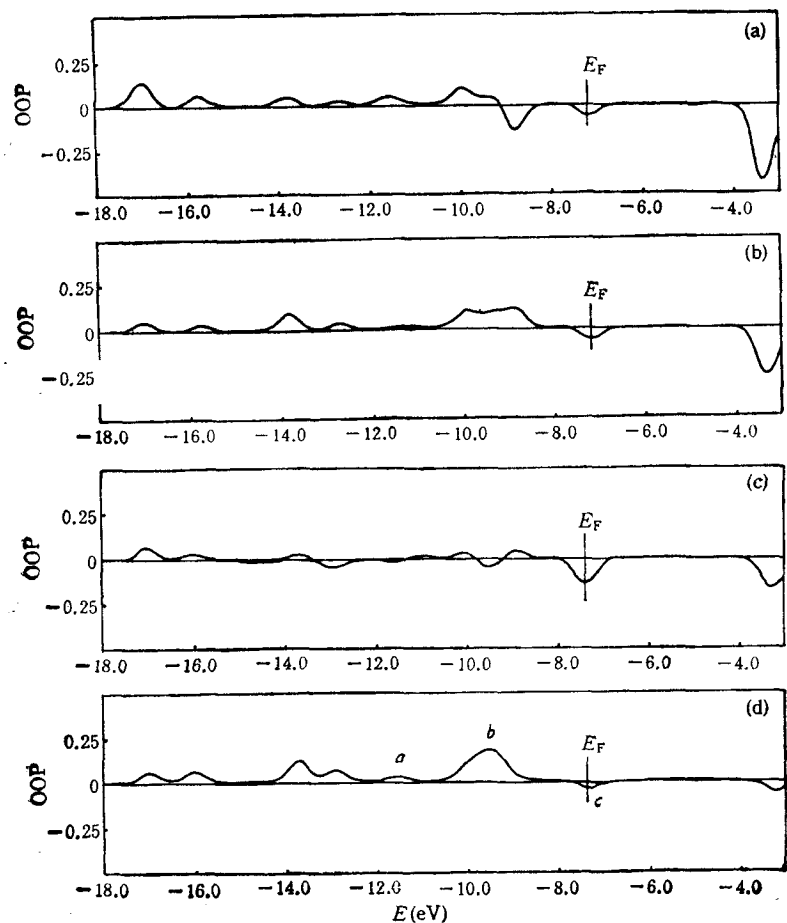


图 3

- (a) Sn 和理想表面第二层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (b) Sn 和理想表面第一层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (c) Sn 和再构表面第二层 Si 原子间的 OOP-E 曲线;
 (d) Sn 和再构表面第一层 Si 原子间的 OOP-E 曲线

表 1 各能级段中起主要贡献的轨道耦合

能 级 段		轨 道 耦 合*
I		$s-s$
II	-14.0—-10.0 eV	$p_x, p_y-s, s-s, s-p_x$
	-10.0—-8.0 eV	p_x, p_y-p_x
III		p_x-p_x
IV		p_x-p_y, p_y-p_x

* 此栏中“-”号前面的轨道属于吸附原子的,后面的轨道属于表面第一层 Si 原子的。

的向低能级的位移。例如 -12.0—-6.0 eV 之间主要的三个 OOP 峰 *a*, *b* 和 *c* 在两图中的能级位置相差较大,这反映了 Sn 与衬底悬挂键原子之间的相互作用比 Al 稍强。并且,

图 3(d) 中的反键 OOP 峰 c 的能级由于表面再构比图 3(b) 中相应峰的能级下降, 而图 2(d) 中的反键 OOP 峰 c 的能级由于表面再构比图 2(b) 中相应峰能级升高. 更为值得注意的是: 若考察两图的(d)中费密能级的位置就会发现, Al—Si 键上电荷只填充到能级 II 段, 而 Sn—Si 键上电子填充到反键的能级 III 段.

吸附 Al, Sn 后 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面的态密度分别示于图 4 和图 5, 作图时采用了高斯展宽并取展宽系数为 0.3 eV. 该两图在 -18.0—-10.0 eV 能级范围内具有非常相似的形状. 相对于清洁表面而言, 吸附表面的一些峰有明显的向低能偏移, 说明 Al, Sn 和表面的相互作用都很强. 在小于 -10.0 eV 的能级范围内, 吸附 Sn 的态密度的某些峰相对于吸附 Al 的态密度的相应峰有向低能部分的平移, 意味着 Sn 和 Si 表面的相互作用更强. 两图中最为突出的(a)中峰主要为 Si3p 轨道上电子的贡献, (b)中峰则主要为 Si3s 轨道上电子的贡献. 在大于 -10.0 eV 的能级范围内两图出现了一些差异. 对于吸附 Al 的表面, 清洁表面悬挂键产生的峰 d 由于和吸附原子的相互作用而移至峰 c . 对于吸附 Sn 的表面, 清洁表面悬挂键峰 d 在吸附后也向低能部分移动, 但移动之后没有形成另外一个明显的峰. 这主要是因为 Sn 和 Si 表面的相互作用比较强致使峰 d 的移动幅度比 Al/Si 系统更大, 这样峰 d 移动后便与峰 a 重叠在一起从而形成图 4 和图 5 的一个差别, 图 4 和图 5 的另一个明显的差异就是中心在 -7.4 eV 处, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 有半充满的表面态, 而 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 的相应的表面态是空的 (没有电子填充的能级的态密度未在图中示出). 无论是吸附 Al 的还是吸附 Sn 的 Si(111) 面, 在能级 III 段中出现的表面态能级处, 原子轨道线性组合波函数中吸附原子的成份占了绝大部分 (吸附原子的轨道系数总和 $\sum_{\mu \in \text{adatom}} |C_{\mu i}|^2 \approx 1$), 说明 DOS 图中的此峰主要是吸附原子引起的表面态, 它附有吸附原子的特性. 正是由于 Al, Sn 的价电子数不同而导致了系统的电子结构不一样. Sn 的价电子数比 Al 多一个, 吸附 Sn 后整个体系的电子填充至反键的表面态, 使其处于半满状态. 而吸附 Al 后的 Si(111) 面电子刚好填满吸附原子和表面 Si 原子成键的表面态, 反键的表面态全空. 因此 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 呈表面金属性, 而 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 呈表面半导体特性. 关于这一点, Kinoshita 等人用角动量反光电谱探测到的结果与我们的计算结果相一致^[2,8].

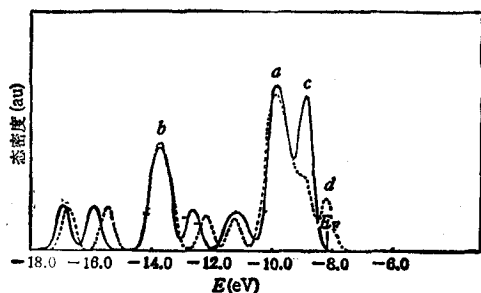


图 4

实线为吸 Al 后 Si(111) 再构表面的态密度图;
虚线为清洁的再构表面的态密度图

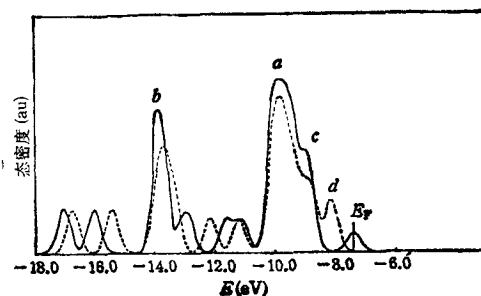


图 5

实线为吸 Sn 后 Si(111) 再构表面的态密度图;
虚线为清洁的再构表面的态密度图

比较 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 和 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 的计算结果得出 Al, Sn 与衬底相互作用产生的 OOP 曲线具有一定的相似性, 但两体系的电子结构却不一样。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 存在一个具有金属性的表面反键带, 而 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 中的电子填满吸附原子和表面 Si 原子成键的表面态, 与 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 半充满的表面带相对应的 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 的表面带没有电子填布。

- [1] J. M. Nicholls, B. Reihl and John E. Northrup, *Phys. Rev.*, **B35**(1988), 4137.
- [2] T. M. Kinoshita, H. Ohta, Y. Enta, Y. Yaegashi, S. Suzuki and S. Kono, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**(1987), 4015.
- [3] R. J. Hamers, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1657.
- [4] John E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 683.
- [5] K. M. Conway, J. E. Macdonald, C. Norris, E. Vlieg and J. F. Van der veen, *Surf. Sci.*, **215**(1989), 555.
- [6] YE Ling and XIE Xide, Submitted for publication.
- [7] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 601.
- [8] T. Kinoshita, S. Kono and T. Sagawa, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 3011.

COMPARISON BETWEEN THE ELECTRONIC STRUCTURES OF Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn AND-AL

FU HUA-XIANG YE LING

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 19 November 1990)

ABSTRACT

By investigating orbital overlap population (OOP) resulting from the interaction between adatom and substrate Si atom, and total density of states of the cluster, it is found that Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn has a half filled surface band which makes the surface metallic. But for Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, its bonding surface states are occupied fully with electrons and the antibonding surface states are empty, which makes the surface appear to be semiconducting. These calculation results are consistent with the experimental ones. A clear description on the interactions between Al, Sn and surface Si atom is also presented in this paper.

PACC: 6820; 7120; 7320; 7190