

散射理论方法应用于重构的 β -SiC(100) 表面

郭巧能 范希庆 张德萱 马丙现

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(1995 年 12 月 11 日收到; 1996 年 1 月 18 日收到修改稿)

用 Pollmann 散射理论方法分别计算了理想的和 (2×1) 重构的 β -SiC(100) 表面带结构以及层和原子轨道态密度. 结果表明, 重构的主要影响发生在禁区内, 重构的 Si 和 C 截断表面都具有半导体性, 并且得到的表面带与实验相符. 由二聚原子的成键和悬挂键的局域态密度定性地解释了二聚 Si 原子的非对称性和二聚 C 原子的对称性.

PACC: 7320; 6820

1 引 言

碳化硅作为一种宽禁带半导体材料适用于高温、高频和大功率器件而颇为人们关注. 特别是近来化学气相沉积和分子束外延等生长方法的发展, 使得人们可以生长高质量的闪锌矿结构的碳化硅单晶 (β -SiC), 从而激发了人们在实验和理论及其应用等方面对 β -SiC 研究的兴趣. 如碳化硅已在蓝色发光二极管、高温光电池和异质结中得到应用^[1-3]. 对 β -SiC(100) 表面的几何结构和电子结构的研究, 实验和理论都做了不少工作. 实验上, Hara 等^[4]用中等能离子散射观察到 β -SiC(100) 表面的 (1×1) , (2×1) , $C(2 \times 2)$, (3×2) 和 $C(4 \times 2)$ 等重构相; Dayan^[5], Kaplan^[6] 和 Parrill 等^[7]也研究了 β -SiC(100) 面的几何结构, 并提出 $(n \times 2)$ 重构的二聚物 (dimer) 构型; Hoechst 等^[8]用角分辨价带光发射谱研究了 β -SiC(100) 面的电子结构, 并发现费密能级以下 1.0 eV 左右存在一个表面态; Parrill 等^[9]用表面和体的价带光发射谱也观察到一个表面态或共振态可能存在于价带顶边缘. 理论上, Yan 等^[10]用 Tersoff 相互作用势研究了 β -SiC(100) 面并认为 Si 截断的 (100) 面形成 (2×1) 重构相最稳定, 而在 C 截断上形成稳定的对称的 (2×1) 重构相; Lu 等^[11]用 Keating 模型计算的结果为 Si 和 C 截断的 β -SiC(100) 2×1 面均形成对称的二聚物; Craig 等^[12]用平板法研究了 (2×1) 重构的 β -SiC(100) 表面, 其计算结果为在 C 截断的表面上形成对称的二聚物, 而在 Si 截断的表面上形成非对称 (弯曲) 的二聚物. 他们的结果与新近由 Powers 等^[13]完成的低能电子衍射 (LEED) 动力学计算的结果一致. 虽然人们已对重构的 β -SiC(100) 面的几何结构进行了多方面的研究和探讨, 但对其能带结构较为细致描述的文献还很少. 本文即用 Pollmann 等的散射理论讨论理想的和 (2×1) 重构的 β -SiC(100) 表面电子结构.

本文所采用的理论方法是: 首先用一个紧束缚的哈密顿量描述体能带, 再利用投影技术得到 β -SiC(100) 面的投影能带, 并用 Harrison 的 d^{-2} 标度规则^[14]处理重构引起的相互

作用势,进而研究理想的和 (2×1) 重构的 β -SiC(100)面的表面性能,并将计算结果与现有的实验结果作了比较.

2 理论方法

2.1 一般理论

在散射理论方法中,表面被看作是完整晶体的局域微扰 U 沿平行表面具有二维周期性,而沿垂直于表面方向具有高度局域性.

未微扰的完整晶体用一个有效的单电子哈密顿量 H_b 描述.体带结构和相应的本征态通过薛定谔方程

$$H_b |nk\rangle = E_n(k) |nk\rangle \quad (1)$$

而得到.这里 n 为带指标, k 为布洛赫波矢.与其对应的体格林函数 G_b 定义为

$$G_b = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (E + i\epsilon - H_b)^{-1} = (E^+ - H_b)^{-1}, \quad (2)$$

与 G_b 对应的体态密度为

$$N_b = -\pi^{-1} \text{Tr} \{ \text{Im} [G_b(E)] \}. \quad (3)$$

相距无穷远两个表面的晶体的哈密顿量为

$$H_s = H_b + U_s, \quad (4)$$

其中 U_s 描述表面的产生.对于理想的、弛豫的和重构的表面, U_s 的具体形式不同,但由于 U_s 是非常局域的,所以 H_s 的主要部分 H_b 不因 U_s 的不同而改变.

微扰系统 H_s 的格林函数由 Dyson 方程给出

$$G_s(E) = G_b(E) + G_b(E) U_s G_s(E). \quad (5)$$

$G_s(E)$ 的形式解为

$$G_s(E) = G_b(E) + G_b(E) T_s(E) G_b(E), \quad (6)$$

其中 $T_s(E)$ 为表面散射矩阵

$$T_s(E) = U_s [1 - G_b(E) U_s]^{-1}. \quad (7)$$

体本征态在表面上的散射可产生束缚表面态或共振态(或反共振态),束缚的表面态可由散射矩阵的极点来确定,即求解

$$D(E) = 0, \quad (8)$$

$$D(E) = \det \| 1 - G_b(E) U_s \|. \quad (9)$$

共振态和反共振态引起未微扰体系态密度的增加或减少可以通过计算微扰前后 DOS 的总的变化来确定

$$\Delta N(E) = -\pi^{-1} \text{Tr} \{ \text{Im} [G_s(E) - G_b(E)] \} = -\pi^{-1} d\phi(E)/dE, \quad (10)$$

其中 $\phi(E)$ 为相移,它定义为

$$\phi(E) = \arg [D(E)]. \quad (11)$$

束缚态和共振态的局域性由层态密度(LDOS)获得,而 LDOS 是层轨道表象中 $G_s(E)$ 的虚部的部分迹.

2.2 电子态模型

对未微扰的完整晶体, 我们采用一个仅考虑最近邻相互作用的单电子哈密顿量, 即由 Vogl 等^[15]提出的 sp^3s^* 模型, 在原子轨道线性组合(LCAO)表象中求解完整晶体的本征值. 若将晶体每个原胞的第 v 个原子的轨道 α 记作 $\varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_v)$ (其中 $\alpha = s, p_x, p_y, p_z, s^*$), 则布洛赫和为

$$\chi_k^{\alpha v}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_3}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_v)} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_v), \quad (12)$$

其中 N_3 为体的总格点数, $\mathbf{R}_j$ 为体的布喇菲格矢.

将 H_b 的布洛赫函数 $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ 用布洛赫和作展开

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha v} C_{\alpha v}^n(\mathbf{k}) \chi_k^{\alpha v}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

在紧束缚框架下, 体哈密顿矩阵元 $\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}) | H_b | \varphi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_v) \rangle$ 作为参数来调整, 将其调整到体带结果与实验测得(或赝势计算)的结果相比较认为满意为止. 由此及方程(1)可得到体能带 E_{nk} 和布洛赫函数 $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$.

处理表面问题中所用到的具有二维周期性的层轨道表象, 即二维布洛赫和, 定义为

$$\langle \mathbf{r} | m, \alpha, \mu; \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\lambda}_\mu^m)} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\lambda}_\mu^m), \quad (14)$$

其中 $\boldsymbol{\rho}_j$ 为二维布喇菲格矢, N_2 为表面格点数, $\boldsymbol{\lambda}_\mu^m$ 为二维格子中第 μ 个原子的位置矢量, m 为不同层的指标, 为了书写方便, 记层轨道集合指标为 $l = (m, \alpha, \mu)$, 则与 H_b 对应的 G_b 在层轨道表象中为

$$G_{l'l'}^b(\mathbf{q}, E) = \sum_{nk} \frac{\langle l; \mathbf{q} | nk \rangle \langle nk | l'; \mathbf{q} \rangle}{E^+ - E_n(\mathbf{k})}. \quad (15)$$

再将 $\hat{H}_s = \hat{H}_b + \hat{U}_s$ 的希耳伯空间分成两个子空间, 一个为移去层的子空间, 另一个为表面层以下半无限的子空间, 则由方程(6)即可求出层轨道表象下的 U_s 微扰所产生表面的表面格林函数 $G_u^s(\mathbf{q}, E)$; 由此, 用方程(8)计算出束缚态能级, 而层、原子和轨道 DOS 均可由下式求得:

$$N_l^s(\mathbf{q}, E) = -\pi^{-1} \text{Im}[G_u^s(\mathbf{q}, E)]. \quad (16)$$

3 结果与讨论

LEED 动力学计算^[13]和 Keating 模型计算^[11]分别给出的 β -SiC(100) 的 Si 截断非对称的和 C 截断对称的 (2×1) 重构的几何结构和数据见图 1. 本文采用这些结果计算了 (2×1) 重构的 β -SiC(100) 表面电子结构. 图 1(b) 的 Si 截断二聚物几何结构中一个 Si 原子向表面外伸, 称其为“向上”原子 a_s ; 另一个缩入表面内, 称其为“向下”原子 a_x . 图 2 给出 (1×1) 和 (2×1) 表面的 SBZ. 为了和重构的 (2×1) 表面比较, 把理想的 (1×1) 表面布里渊区(SBZ)的投影体态和表面态叠加到 (2×1) 的 SBZ 中. 折叠结果见图 3.

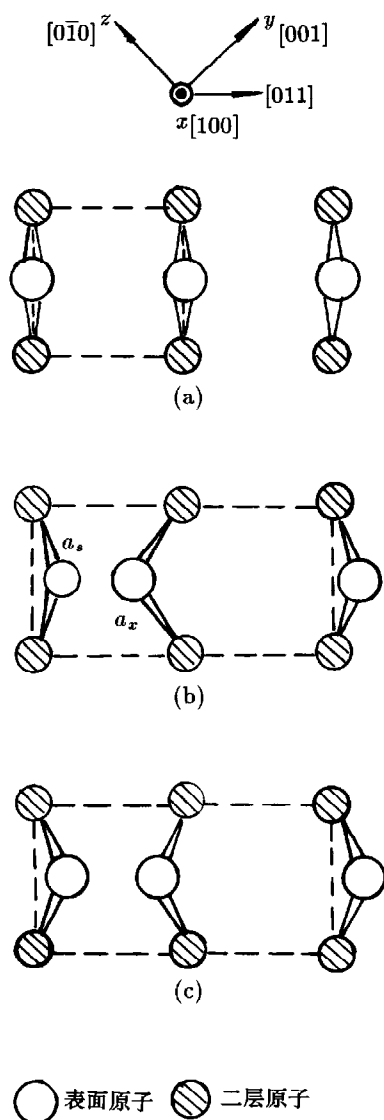


图1 β -SiC(100)表面几何结构示意图 (a)为理想 (1×1) 表面;(b)为Si截断的 (2×1) 表面;(c)为C截断的 (2×1) 表面;虚线分别为与(a),(b)和(c)相应的表面原胞

在表面带图3中,阴影区表示投影体带,实线表示理想表面的束缚态的表面态带,虚线表示共振态,它是 (1×1) SBZ中的表面带和 (2×1) SBZ中的投影体带重合而与体带共振成为共振态的.我们计算了表面层和第二层的LDOS以及原子轨道DOS,由这些DOS可确定各种表面态(或共振态)的特征和局域性以及各种表面相貌的轨道特征.存在于 $-4 \sim -16$ eV之间的理想表面电子结构主要是s态电子的贡献.而存在于禁区中的束缚态Q,按其 p_y , p_z 成分各占50%,Pollmann等称之为桥式键态.该区域中的另一束缚态带D为悬挂键态带.折叠的悬挂键态带D的部分与体带共振,这是由于对称性降低而产生的新选择定则导致理想 β -SiC(100) 2×1 面上的带D的部分与体带耦合.

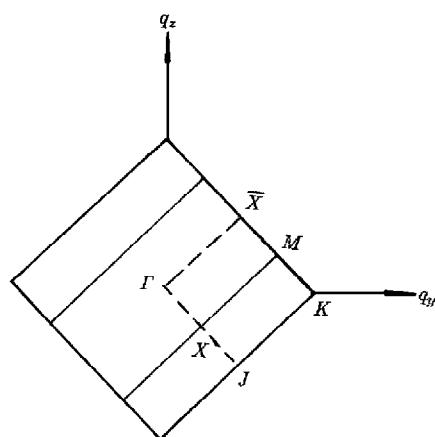


图2 理想 (1×1) 和重构 (2×1) 的 β -SiC(100)面的SBZ 理想 (1×1) 面的SBZ的高对称点为 Γ , J, K, $\bar{X}$;重构 (2×1) 面的SBZ的高对称点为 Γ , X, M, $\bar{X}$

3.1 Si截断的 β -SiC(100) 2×1 表面电子结构

图4示出Si截断的 β -SiC(100) 2×1 面的表面带结构.图4中实线表示真正的束缚态,虚线表示表面共振态,在 $-4 \sim -16$ eV能区中有4条表面带,它们都具有强烈的s特征,其中 s_2 和 s_4 完全由重构引入, s_1 和 s_3 则分别相应于已出现在理想表面(图3(a))中

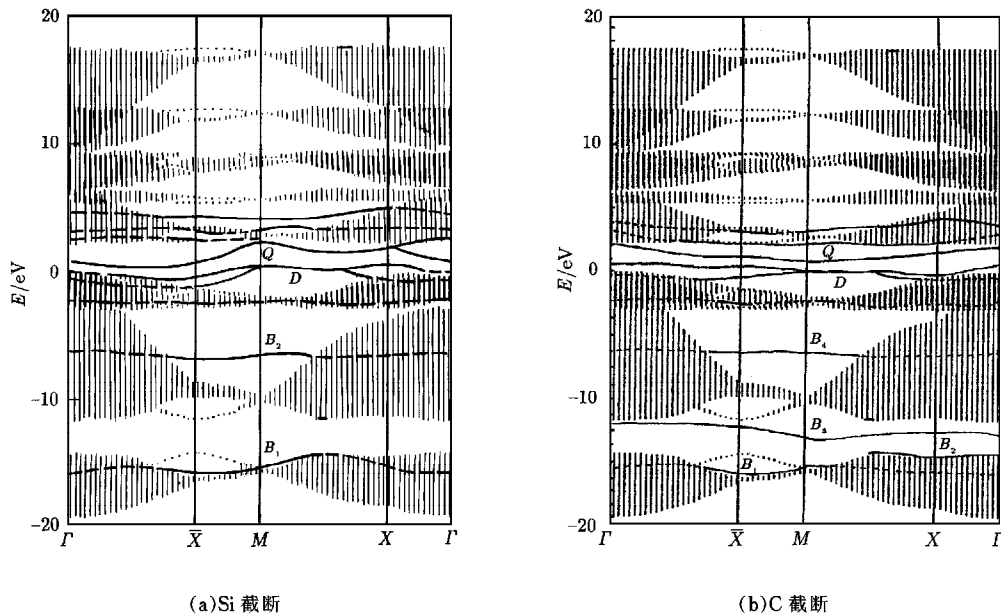


图3 理想 β -SiC(100) 面的表面带结构 Q, D 和 B 分别为桥式键、悬挂键和背向键

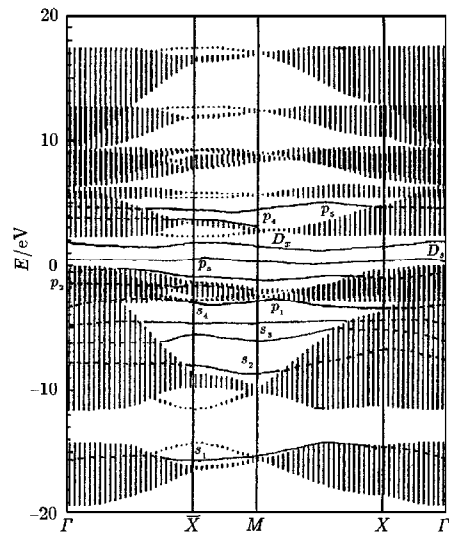


图4 Si 截断的 β -SiC(100) 2×1 面的表面带结构

的背向键态 B_1 和 B_2 , 且和 B_1, B_2 相比, s_1, s_3 均发生了能级移动. 在 -4 和 0 eV 之间, 有三条表面束缚态带 p_1-p_3 , 它们主要是 p 态电子成分, 其中 p_3 为二聚键态带. 在禁区内有两条表面态带 D_s 和 D_x . 而在 $2-5$ eV 之间有两条表面态带 p_4 和 p_5 . 作为分析的例子, 图 5 示出 M 点处表面层及第二层的 LDOS, 并与体的 LDOS 作了直接比较. 图 6 示出形成二聚物的两个 Si 原子的 s, p_x, p_y, p_z 的波函数特征. 注意这里 x 轴垂直于表面. 图 5 和图 6 中的 D_s, D_x 分别是“向上”和“向下”原子的悬挂键态, 它们均具有强烈的 p_x 特征; “向上”原子的悬挂键态 D_s 除 p_x 成分外, 还有 s, p_y, p_z 成分, 保留了杂化轨道特征; 而“向下”原子的悬挂键态 D_x 基本是 p_x 成分, 类似于自由原子波函数特征, 由此推测: “向上”原子的悬挂键态

D_s 相对于 (100) 法线有一定的倾斜角, 且 D_s 能级低于 D_x . 带 D_s 是完全占据的态, 带 D_x 是空态, 它们之间有能隙 0.5 eV, 因此这样的重构表面具有半导体性. 图 6 还表明, p_3 是二聚 Si 原子的成键态带, 它的主要成分是 p 轨道. 接近于导带底边缘的态带 p_4 和 p_5 主要是 p_1-p_3 的反成键态.

由以上这些结果可得结论: 由于表面上的二聚 Si 原子的靠近, 导致它们的 sp 轨道重

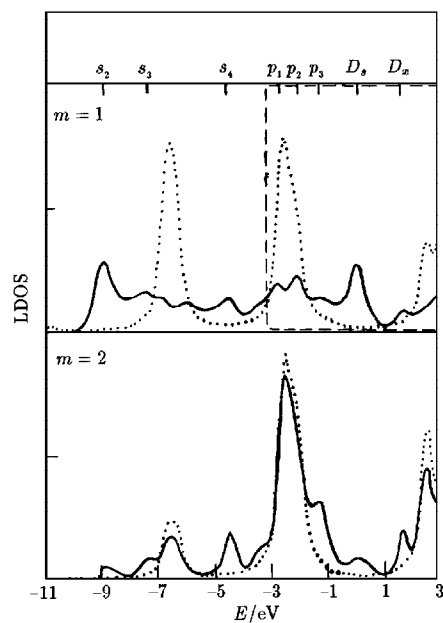


图5 Si截断的 β -SiC(100) 2×1 面的SBZ中M点处前两层的LDOS 虚线为体LDOS;各个峰的位置对应于图4中给出的束缚态;最上部的虚线长方框见图6

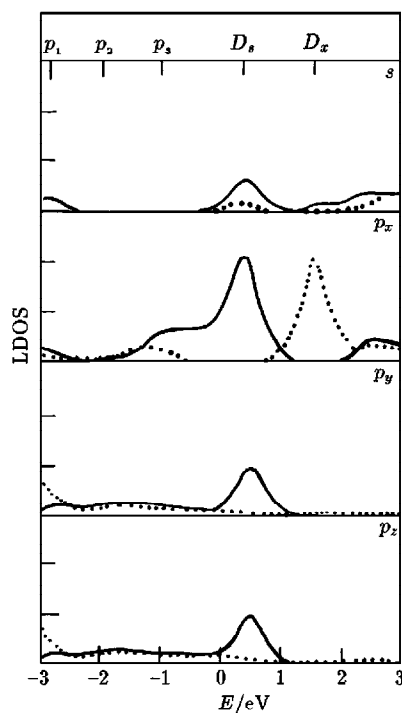


图6 Si截断的 β -SiC(100) 2×1 面的SBZ中M点处表面层原子轨道DOS(相应于图5中的虚线长方框) 实线为“向上”原子的轨道DOS;虚线为“向下”原子的轨道DOS

新杂化,因而使得重构的主要影响发生在禁带区内.比较图4和图3(a)可知,二聚化也加强了两个Si原子的 p_x , p_y 和 p_z 的相互作用,使得在M—X之间的理想表面内的悬挂键态带D和桥式键Q带的简并劈裂、新产生的态相互排斥而引起能级移动.由于 p_y , p_z 通过 $V_{pp\sigma}$ 而发生相互作用,而 p_x 轨道的相互作用通过一个弱的 $V_{pp\pi}$,故桥式键态较悬挂键态有更大的移动,结果除二聚成键态 p_3 外其余的桥式键态都将进入投影的体带区和体带发生作用而在价带区消失.

3.2 C截断的 β -SiC(100) 2×1 表面电子结构

图7示出C截断的 β -SiC(100) 2×1 表面带结构.在 $-4 \sim -16$ eV能区中有6条表面束缚态带 $s_1 \sim s_4$ 和 $p_1 \sim p_2$,其中 $s_1 \sim s_4$ 主要具有s态成分,它们分别相应于已出现在理想表面(图3(b))中的背向键态 $B_1 \sim B_4$,且与 $B_1 \sim B_4$ 相比, $s_1 \sim s_4$ 均发生了能级移动;而 p_1 和 p_2 则主要具有p态特征,并且它们完全由重构引入.在 $-4 \sim 0$ eV之间有两条具有p态特征的表面态带 p_3 , p_4 .在禁区内有两条表面态带 D_1 和 D_2 .在 $2 \sim 5$ eV能区内,有两条束缚态带 p_5 , p_6 .作为例子,图8和图9示出M点处的LDOS和原子轨道DOS.从图9看出,由于两个二聚C原子的几何对称性,它们的s, p_x , p_y 和 p_z 轨道DOS

在能区 $-1 \sim -2$ eV 中的变化趋势大致相同, 两个二聚 C 原子成键成分主要是 p_x , 其次是 s . 所以它们形成的键主要是以 $V_{p\pi}$ 为主要成分的 π 键, 还有以 $V_{ss\sigma}$ 为主要成分的 σ 键. 由此, 在禁区内引入一个 π 成键态带 D_1 和一个 π 反成键态带 D_2 , 并且 D_1 态带是完全占据的态, D_2 是空态, 它们的能量间隙为 1.0 eV, 说明这种重构表面具有半导体性. 接近于导带底边缘的主要具有 p 态特征的 p_5 和 p_6 则主要是 p_3-p_4 的反成键态.

比较图 7 和图 3(b) 看出, 两个二聚 C 原子的相互靠近加强了两个 C 原子的 s , p_x 轨道的相互作用, 故使理想表面的悬挂键态 D 的简并劈裂, 而使桥式键态发生移动. 与 Si 截断表面的二聚 Si 原子相比较, 二聚 C 原子形成具有 π 和 σ 键的双键, $C=C$; 而二聚

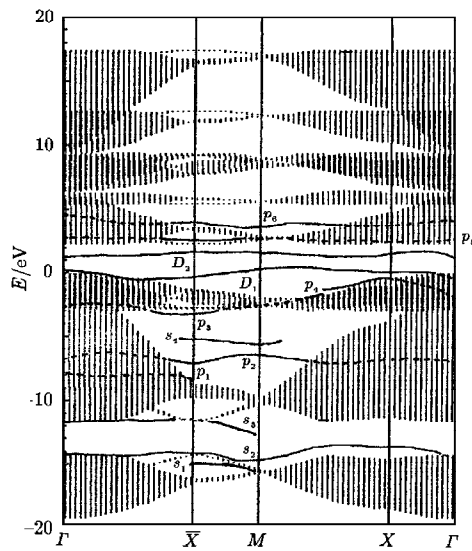


图 7 C 截断的 β -SiC(100) 2×1 面的表面带结构

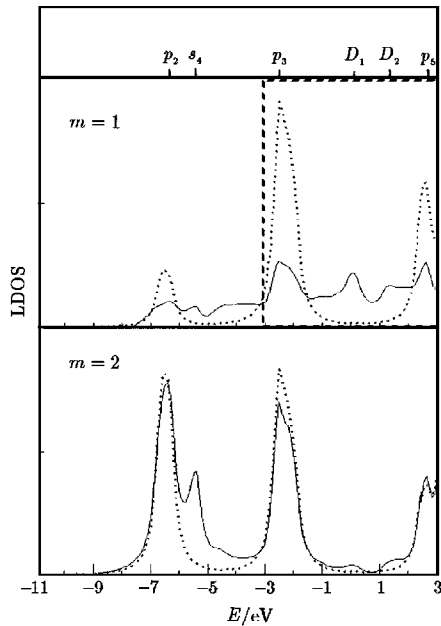


图 8 C 截断的 β -SiC(100) 2×1 面的 SBZ 中 M 点处前两层的 LDOS 虚线为体 LDOS; 各个峰的位置对应于图 7 中给出的束缚态; 最上部的虚线长方框见图 9

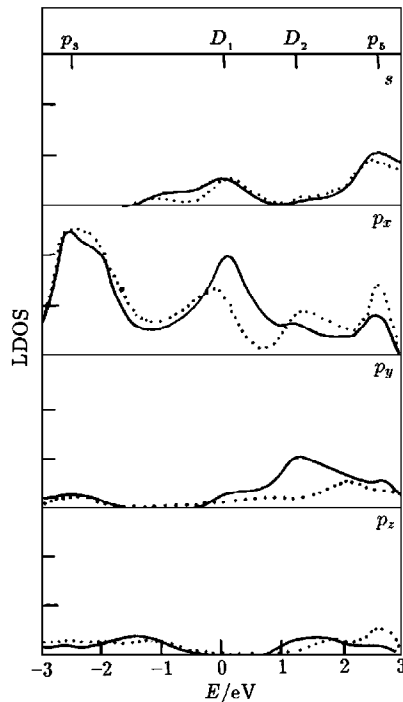


图 9 C 截断的 β -SiC(100) 2×1 面的 SBZ 中 M 点处表面层原子轨道 DOS (相应于图 8 中的虚线长方框) 实线和虚线分别为两个二聚 C 原子的轨道 DOS

Si 原子只形成单键. 这样就从二聚原子成键的化学趋势作了解释, Si 截断的 β -SiC(100) 面形成非对称的 (2×1) 重构, 而在 C 截断的 β -SiC(100) 面形成对称的 (2×1) 重构.

3.3 理论结果与实验数据的比较

Parrill 等^[9]用表面和价带光发射谱研究了 β -SiC(100) 表面的价带电子结构, 发现在价带顶边缘存在表面态(或表面共振态). Hoechst 等^[8]用角分辨价带光发射谱研究了 β -SiC(100) 表面, 发现在禁带区, 费密能级以下(或价带顶以上)1.0 eV 左右存在一个表面态. 由于该实验中的 β -SiC(100) 面没有特征化, Si 和 C 均可能出现在 β -SiC(100) 面. 我们计算出的 Si 截断和 C 截断的 β -SiC(100) 2×1 表面的能带结构中, 禁区内费密能级以下 1.0 eV 左右都有一个完全占据的表面态带 D_s (图 4)和 D_1 (图 7), 它们分别是悬挂键态和 π 成键态带, 这说明我们的计算结果从定量上和实验结果相符合. 另外, 值得提及的是, 在图 4 Si 截断的 β -SiC(100) 2×1 表面带中, 沿 $\overline{X-M-X}$ 轴线位于费密能级以下 2—2.3 eV 附近的二聚键态带 p_3 可同 Uhrberg 等^[16]对 Si(100) 2×1 表面用角分辨价带光发射谱观察到的二聚桥式键表面态相比拟.

我们计算出的态带 D_s 和 D_x 之间(图 4)以及 D_1 和 D_2 之间(图 7)的能量间隙的存在均说明 (2×1) 重构后的 β -SiC(100) 表面具有半导体性, 这与实验结果^[8,9]相符合, 也同文献[11]结论相一致. 至于我们算得的其他表面束缚态带, 还未有实验数据与之比较.

4 结 论

本文用半经验的紧束缚散射理论研究了理想的和 (2×1) 重构的 β -SiC(100) 表面, 给出了 Si 截断和 C 截断的表面能带; 用分波法计算了 LDOS 和原子轨道 DOS. 结果表明, 重构的主要影响发生在禁带区, 费密能级以下 1.0 eV 左右存在表面态, 重构后的两种表面都具有半导体性, 这均与现有的角分辨价带光发射谱实验结果相符. 从二聚原子的轨道 DOS 分析了它们的成键和悬挂键的化学趋势, 解释了二聚 Si 原子在 (2×1) 表面上的非对称性和二聚 C 原子在 (2×1) 表面上的对称性的成因.

- [1] H. Daimon, M. Yamanaka, E. Sakuma, S. Misawa and S. Yoshida, *Jpn. Appl. Phys.*, **25**(1986), L592.
- [2] K. Yasuda, T. Hayakawa and M. Saji, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-34**(1987), 2002.
- [3] C. Y. Yang, M. M. Rahman and G. L. Harris, *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV* (Springer, Berlin, 1992).
- [4] S. Hara *et al.*, *Surf. Sci.*, **231**(1990), L196.
- [5] M. Dayan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 361; **A4**(1986), 38.
- [6] R. Kaplan, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 1636; *Surf. Sci.*, **215**(1989), 111.
- [7] T. M. Parrill and Y. W. Chung, *Surf. Sci.*, **243**(1991), 96.
- [8] H. Hoechst, M. Tery, B. C. Johnson, J. M. Meere, G. W. Zajac and T. H. Fleish, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 1640.
- [9] T. M. Parrill and V. M. Bermudez, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 231.
- [10] H. Yan, X. Hu and H. Jonsson, *Surf. Sci.*, **316**(1994), 181.
- [11] W. C. Lu, W. D. Yang and K. M. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**(1991), 9079.

- [12] B. I. Craig and P. V. Smith, *Surf. Sci.*, **233**(1990), 255.
- [13] J. M. Powers *et al.*, *Surf. Sci.*, **260**(1992), L7.
- [14] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [15] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 365.
- [16] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls and S. A. Flodstrom, *Phys. Rev.*, **B24**(1991), 4684.

SCATTERING-THEORETICAL METHOD FOR THE RECONSTRUCTED β -SiC(100) SURFACE

GUO QIAO-NENG FAN XI-QING ZHANG DE-XUAN MA BING-XIAN

(*School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

(Received 11 December 1995; revised manuscript received 18 January 1996)

ABSTRACT

By using scattering-theoretical method, we have calculated the surface-band structure of ideal and (2×1) reconstructed β -SiC(100) surface, and the lay-, atom-and orbital-resolved densities of states. The results show that the major effects of reconstruction occur in the band-gap energy region, and the reconstructed Si and C terminated surfaces are semiconducting. Our calculated surface-band structure are in good agreement with experiments. According to the bonding states and localized state densities of two dimerized atoms, the dimeric symmetry of Si atoms and the dimeric asymmetry of C atoms have qualitatively been explained.

PACC: 7320; 6820