

# Sb/Si(001) 表面的半经验研究<sup>\*</sup>

何 车静光

(复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2000 年 2 月 2 日收到, 2000 年 4 月 8 日收到修改稿)

用基于 Chadi 模型和格林函数方法的一种计算表面应力的半经验方法研究了 Sb 吸附在 Si(001) 衬底上的性质. 结果显示, Sb 原子在 Si(001) 表面形成对称的 dimer, 其键长为 0.293 nm, 表面以下层的弛豫很小. Sb/Si(001)  $2 \times 1$  表面沿着 dimer 方向的张应力为 1.0 eV/( $1 \times 1$  cell), 而沿垂直于 dimer 方向的压应力为 -1.1 eV/( $1 \times 1$  cell). Sb/Si(001) 表面应力的主要贡献来自于最上面三层表面.

关键词: 表面应力, 异质生长, 格林函数方法

PACC: 6835, 6855

## 1 引 言

在 Si 表面 Ge 的异质外延生长过程中, 如果用 As 或 Sb 作为表面活性剂 (surfactant), 可以调制外延生长, 降低表面自由能并增加其浸润性质, 增加层层生长的层数. 由于 As 和 Sb 都是 V 族元素, 因此这两种表面活性剂有相似的性质: As 原子或 Sb 原子在吸附到 Si(001) 表面后, 会打开 Si-Si 的 dimer 并饱和 Si(001) 面上的悬挂键, 在 Si(001) 表面上组成了对称的 As-As 或 Sb-Sb 的 dimer, 形成  $2 \times 1$  结构<sup>[1,2]</sup>. 而 As 或 Sb 的悬挂键由两个电子所填充, 形成所谓的孤对 (lone pair). 然而, 在实验上也观察到了 As/Si(001) 和 Sb/Si(001) 两种吸附表面的显著差别: As/Si(001) 表面由对称的 As-As dimer 排列成非常有序的  $2 \times 1$  再构, 但 Sb/Si(001) 表面却是比较无序的, 长程有序的 dimer 列结构被破坏, 表面上存在有非常多的如空位 (vacancy) 和位错 (misfit dislocation) 的缺陷<sup>[2-5]</sup>.

众所周知, 表面应力在决定生长质量和确定表面结构上起着重要的作用. 同时, 在对诸如异质生长等表面过程的理解上也扮演着重要的角色<sup>[6-12]</sup>. 在外延生长的经典图像中, 晶格不匹配的因素会导致覆盖层中产生应力, 进而使体系在界面及整个外延

薄膜里产生缺陷. 如果由于晶格不匹配而产生的应力太大, 高质量的异质外延生长过程将不能进行, 例如 Ge 在 Si(001) 面上的外延生长过程<sup>[11]</sup>. 另外, 施加在异质外延薄膜上的外部应力还可以改变其表面重构的方式<sup>[6-8]</sup>. 即使在薄膜生长的非常初期的阶段, 应力也会有显著的表现. 表面应力影响或者控制着单原子层重构的形成, 台阶形貌的变化, 界面原子混合, 层状生长的终止, 以及三维岛的变迁. 这些现象使得理解表面应力对体系结构, 生长动力学和电子性质的影响成为必要.

本工作的目的就是通过理论上研究 As/Si(001) 和 Sb/Si(001) 两种体系表面应力的不同之处, 来解释这两种表面在实验上所观察到的显著差异.

## 2 方 法

表面应力的理论研究方法大致可分成两类: 经验原子相互作用势<sup>[13,14]</sup>或从头计算方法<sup>[7,9,15,16]</sup>. 从头计算方法受原胞大小的限制, 很难用于生长过程中的应力计算, 而经验原子相互作用势方法又没有考虑电子结构的贡献, 这对一些异质结构 (存在电荷转移) 的情况是很难得到可靠的结果的. 为了克服第一性原理计算的复杂性, 我们提出了一种半经验

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 59776001) 资助的课题.

的方法来计算表面应力<sup>[17]</sup>. 在我们的表面应力计算方法里, 表面被处理成半无限体系, 用微扰方法能够计算出体的和表面的应力, 以及每个原子层的应力贡献. 这种方法是基于 Chadi 的总能模型<sup>[18]</sup>和紧束缚格林函数方法<sup>[19]</sup>: 一个应变的体系可以作为一个无应变体系加微扰来处理, 于是相应的应力就可以用格林函数法来进行计算<sup>[20]</sup>. 下面将详细给出用格林函数计算应力的方法, 对格林函数方法只做简单描述. 关于格林函数方法的详细描述可参考文献<sup>[19]</sup>.

假设系统的哈密顿量为  $\hat{H}^0$ , 相应的格林函数  $\hat{G}^0(E)$  定义为

$$\hat{G}^0(E) = (E^+ - \hat{H}^0)^{-1},$$

其中  $E^+ = E + i\omega \rightarrow E$ .

如果微扰系统的哈密顿量为  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{U}$ , 其中  $\hat{U}$  是微扰, 相应的格林函数  $\hat{G}(E)$  根据 Dyson 方程得到

$$\hat{G}(E) = [\hat{1} - \hat{G}^0(E)\hat{U}]^{-1}\hat{G}^0(E),$$

这里  $\hat{1}$  是单位矩阵.

无微扰系统的状态密度为

$$N^0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \hat{G}^0(E),$$

而含微扰系统的状态密度为

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \hat{G}(E).$$

在 Chadi 的短程力常数模型中, 由原子位移而引起的总能变化  $\Delta E_{\text{tot}}$  包括两个部分<sup>[13]</sup>: 电子结构能  $\Delta E_{\text{bs}}$  和排斥能  $\Delta E_{\text{rep}}$ . 这样, 对使原子位置发生改变  $R \rightarrow (1 + \epsilon)R$  的应变  $\epsilon$ , 体系单位原胞的应力张量可定义为

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \Delta E_{\text{tot}}}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{\partial \Delta E_{\text{bs}}}{\partial \epsilon_{ij}} + \frac{\partial \Delta E_{\text{rep}}}{\partial \epsilon_{ij}} = \sigma_{ij}^{\text{bs}} + \sigma_{ij}^{\text{rep}}.$$

这里的  $\epsilon_{ij}$  是应变张量.

根据 Chadi 模型, 排斥能  $\Delta E_{\text{rep}}$  是原子位置  $\{R\}$  的简单函数,

$$\Delta E_{\text{rep}} = \frac{1}{2} U_1 \sum_{ll'} \left[ \frac{|R^l - R^{l'}|}{d_0} - 1 \right] + \frac{1}{2} U_2 \sum_{ll'} \left[ \left[ \frac{|R^l - R^{l'}|}{d_0} - 1 \right]^2 \right],$$

$R^l$  在这里代表第  $l$  个原子的位矢,  $d_0$  是平衡态的键长.  $l$  的求和遍及原胞中所有的原子, 而  $l'$  仅仅是第  $l$  个原子的所有第一近邻原子. 于是, 排斥能对应力的贡献  $\sigma_{ij}^{\text{rep}}$  可以容易地得到,

$$\sigma_{ij}^{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \left[ U_1 + 2U_2 \left[ \frac{|R^l - R^{l'}|}{d_0} - 1 \right] \right] \times \frac{(R_i^l - R_i^{l'})(R_j^l - R_j^{l'})}{d_0 |R^l - R^{l'}|}.$$

电子结构能对应力的贡献  $\sigma_{ij}^{\text{bs}}$  可借助于格林函数得到.

由于一个应变的体系可视为一个受微扰的无应变体系, 使用格林函数法是恰当的. 如果无应变体系的哈密顿量, 格林函数, 态密度分别为  $\hat{H}^{\text{ld}}$ ,  $\hat{G}^{\text{ld}}(E)$  和  $N^{\text{ld}}(E)$ , 那么对于有应变的体系, 它们可分别表示成  $\hat{H}^{\text{Str}} = \hat{H}^{\text{ld}} + \hat{U}^{\text{Str}}$ ,  $\hat{G}^{\text{Str}}(E)$ , 和  $N^{\text{Str}}(E)$ ,  $\hat{U}^{\text{Str}}$  是相应于应变的微扰. 借助于格林函数, 相应于应变  $\epsilon_{ij}$  的电子结构对应力的贡献可表示为

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{\text{bs}} &= \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \int_{-\infty}^{E_F} E [N^{\text{Str}}(E) - N^{\text{ld}}(E)] dE \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im Tr} \{ \ln [\hat{1} - \hat{G}^{\text{ld}}(E)\hat{U}^{\text{Str}}] \} dE \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im Tr} \left[ \hat{G}^{\text{Str}}(E) \frac{\partial \hat{U}^{\text{Str}}}{\partial \epsilon_{ij}} \right] dE, \end{aligned}$$

在这里已假定由应变而引起的费密能的变化可以忽略不计, 因为无限小的应变  $\epsilon$  不会在带隙中产生较深局域态<sup>[21, 22]</sup>. 对把  $R_i$  变成  $R_i + \sum_j \epsilon_{ij} R_j$  的应变张量  $\epsilon_{ij}$ , 有  $\partial R_i / \partial \epsilon_{ij} = R_j$ . 另外, 由于  $\hat{H}^{\text{ld}}$  对应变的导数等于零, 所以  $\partial \hat{U}^{\text{Str}} / \partial \epsilon_{ij} = \partial \hat{H}^{\text{Str}} / \partial \epsilon_{ij}$ . 注意到  $\hat{H}^{\text{Str}}$  的矩阵元是  $R^l - R^{l'}$  的函数,  $\hat{H}^{\text{Str}}$  可分解为

$$\hat{H}^{\text{Str}} = \hat{H}(R = 0) + \sum_{ll'} \hat{H}(R = R^l - R^{l'}).$$

这里  $\hat{H}(R = R^l - R^{l'})$  矩阵的维数与  $\hat{H}^{\text{Str}}$  的相同, 并且只有相应于位置  $l$  和  $l'$  的轨道的矩阵元非零, 而所有的  $R^l - R^{l'}$  是应变张量  $\epsilon_{ij}$  的函数, 其中  $l$  遍及单位原胞中的所有原子,  $l'$  是第  $l$  个原子的所有第一近邻和第二近邻原子. 因此, 当矩阵  $\hat{H}^{\text{Str}}$  对  $\epsilon$  的求导转变成对  $R = R^l - R^{l'}$  求导时, 对  $l$  和  $l'$  的求和是必要的:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial \epsilon_{ij}} &= \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \sum_{ll'} \hat{H}(R = R^l - R^{l'}) \\ &= \sum_{ll'} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial R_i} R_j \Big|_{R=R^l-R^{l'}}, \end{aligned}$$

即

$$\frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{ll'} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_{R=R^l-R^{l'}}$$

$$= \sum_{i'} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial R_i} R_j \Big|_{R=R^l-R^{l'}}.$$

在经验紧束缚方法和原子轨道与应变无关的假定下,  $\hat{U}^{\text{Str}}$  对应变张量  $\epsilon_{ij}$  的导数等于  $\hat{H}^{\text{Str}}$  对  $R$  的导数与原子位置  $R$  的乘积. 从上面的表达式我们能得出电子结构能对应力的贡献为

$$\sigma_{ij}^{\text{bs}} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{ImTr} \left[ \hat{G}^{\text{Str}}(E) \sum_{i'} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial R_i} R_j \Big|_{R=R^l-R^{l'}} \right] \cdot dE = \sum_{l'} s_{ij}^{\text{bs}}(R^l),$$

其中  $R^l$  层对应力的贡献(电子结构能部分)为

$$s_{ij}^{\text{bs}}(R^l) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{ImTr} \left[ \hat{G}^{\text{Str}}(E) \sum_{i'} \frac{\partial \hat{H}^{\text{Str}}}{\partial R_i} R_j \Big|_{R=R^l-R^{l'}} \right] dE,$$

以及排斥能部分为

$$s_{ij}^{\text{rep}}(R^l) = \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[ U_1 + 2U_2 \left( \frac{|R^l - R^{l'}|}{d_0} - 1 \right) \right] \times \frac{(R_i^l - R_i^{l'})(R_j^l - R_j^{l'})}{d_0 |R^l - R^{l'}|},$$

于是总的表面应力可如下给出

$$\sigma_{ij} = \sum_l s_{ij}^{\text{rep}}(R^l) + \sum_l s_{ij}^{\text{bs}}(R^l).$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 相互作用参数及势参数的拟合

在本工作中, 采用了  $\text{sp}^3$  经验紧束缚模型, 紧束缚相互作用考虑到第二近邻. 经验紧束缚方法有许多成功的应用, 但它依然存在很大的局限. 它的各种参数之间不具有可传递性. 适用于一种体系的参数在另一种体系上未必可用. 因此, 当经验紧束缚方法被应用于二元体系时非常困难. 这种困难很大程度上是由于两个原因造成的: 1) 自然界不存在可以联系二元材料的物质, 因此, 没有可供拟合的实验数据; 2) 拟合方法. 对于第一个原因, 在本工作中采用了文献[20]提出的通过构造赝晶体以拟合赝晶体的能带结构来得到联系二元体系的经验紧束缚参数的方法; 对于第二个原因, 采用固定  $E_s$  和  $E_p$  差值的方法, 下面将给予详细描述.

Si 原子之间和 Sb 原子之间以及 Si 原子与 Sb 原子之间的相互作用参数通过拟合我们的从头计算的能带结构而得到. 为此, 我们构造了 Sb 的赝金

石晶体和闪锌矿结构的 SiSb 赝晶体, 对 Si 晶体以及 Sb 和 SbSi 两种“赝晶体”用局域密度泛函理论(LDFT)作从头计算. 我们使用了类似 Car-Parrinello 方法<sup>[23]</sup>的从头计算分子动力学程序包 fhi96md<sup>[24]</sup>, 并在计算中采用经 Perdew 和 Zunger<sup>[25]</sup>参量化后的 Ceperley 和 Alder 的交换关联势的形式<sup>[26]</sup>, 以及完全可分离变量(fully separable)的 Si 原子和 Sb 原子的从头算赝势<sup>[27]</sup>. 用总能计算得到总能与晶体体积之间的关系, 并进而得到稳定结构的晶格常数. 然后用这个晶格常数计算能带结构. 首先分别得到 Si 晶体和 Sb 赝晶体的参数, 然后分别固定两种晶体的  $E_s$  和  $E_p$  的差值, 再拟合 SbSi 赝晶体的能带.

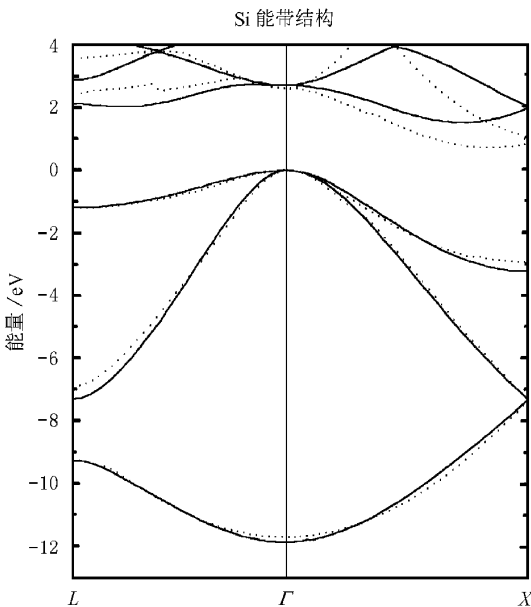


图 1 拟合的 Si 晶体的能带结构, 虚线是从头计算结果

图 1、2、3 分别是拟合出来的 Si 晶体以及 Sb 和 SbSi 赝晶体的能带结构与从头计算出来的能带结构的比较. 虚线表示从头计算的结果, 实线表示我们拟合出来的结果. 可以看出, 拟合的 Si 晶体能带结构中的价带和最低的导带与从头计算的结果符合得相当好. 对于 SbSi 赝晶体, 拟合的能带结构中费米能级以下的能带以及费米能级附近的能带与从头计算的结果基本一致. 由于 Sb 原子的相互作用参数在我们将要进行的格林函数方法计算中影响并不是太大(因为只有吸附在 Si 表面的一层 Sb 原子之间有第二近邻的相互作用), 所以对 Sb 原子的能带结构只是大致上的拟合, 使它与从头计算结果的总体趋势一致就可以了. 此外, 三种晶体、赝晶体的能带结构的对称性也与从头计算的结果一致. 这样, 拟合得到

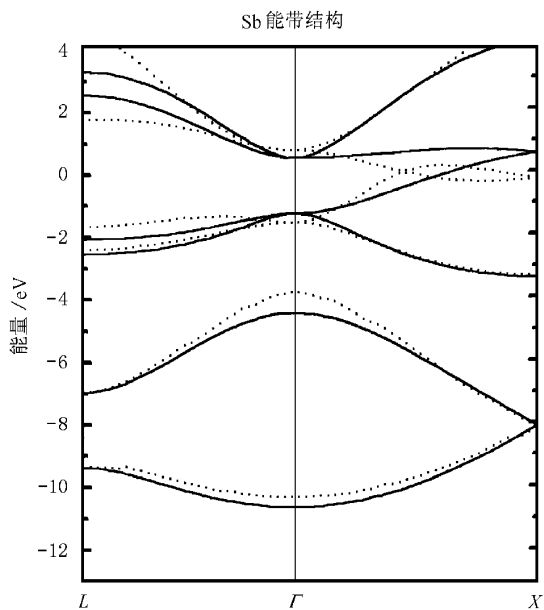


图 2 拟合的 Sb 赝晶体的能带结构,虚线是从头计算结果

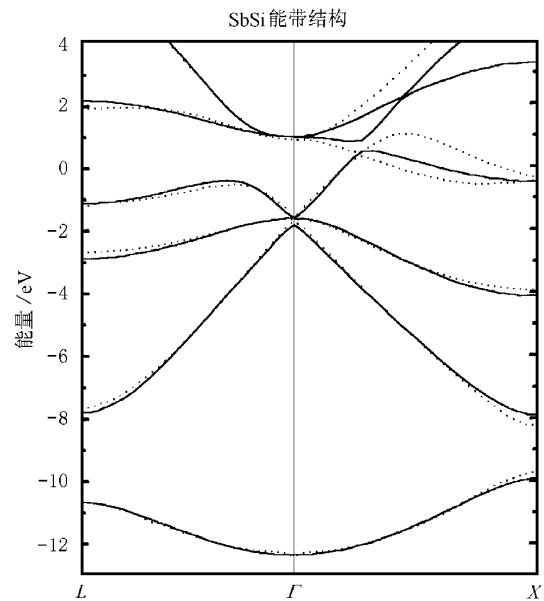


图 3 拟合的 SbSi 赝晶体的能带结构,虚线是从头计算结果

的沿布里渊区高对称轴的价带和最低的导带能够在 0.2eV 的误差范围内与从头算能带相符合. 不同材料的 ETBM 参数,通过  $E_s$  和  $E_p$  的差被固定而联系起来,可以用于二元体系中. 用这种方法得到的经验束缚参数再经过了  $d^2$  的尺度变换,就可用到不同的体系中. 即要经过  $(d/d_0)^2$  的尺度变换,  $d$  是 SbSi 赝晶体或者 Sb 赝晶体的晶格常数,  $d_0$  是 Si 衬底的晶格常数.

由于在本工作中采用了 Chadi 模型,它的排斥势能涉及到两个势参数  $U_1$  和  $U_2$ .  $U_1$  和  $U_2$  通常可以由体积弹性模量和体积在平衡点附近的体积变化率得到<sup>[19]</sup>. 这种方法计算的  $U_1$  和  $U_2$  只有在平衡点附近才能给出总能量的较好的近似. 针对我们的实际情况,即 Sb 吸附在 Si 衬底上,我们关注的是 Sb 和 SbSi 赝晶体在 Si 晶格常数附近的总能与体积变化的关系. 而 Sb 和 SbSi 赝晶体的晶格常数与 Si 的相差较大,于是我们在得到了 ETBM 参数后,再用从头计算的赝晶体的总能随体积的变化关系用最小二乘法来确定  $U_1$  和  $U_2$ .

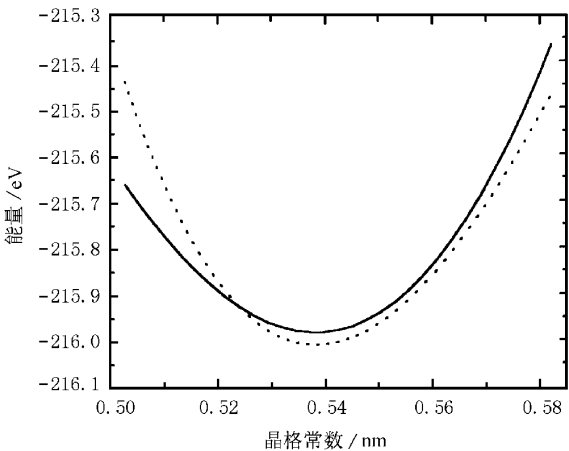


图 4 Si 晶体总能与晶体体积(相应的晶格常数)的关系

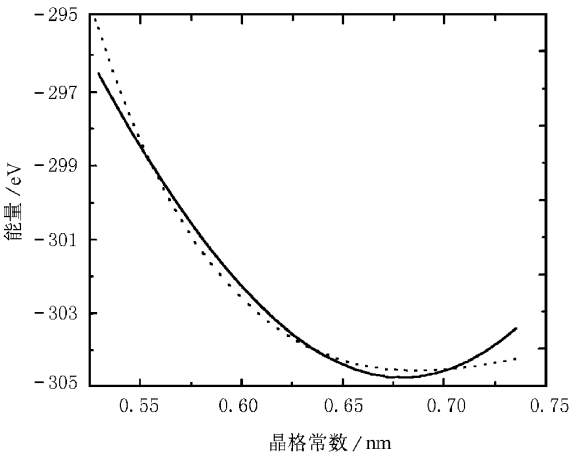


图 5 Sb 赝晶体总能与晶体体积(相应的晶格常数)的关系

图 4、5、6 分别给出了对 Si 晶体及 Sb 和 SbSi 赝晶体拟合的总能与晶体体积关系同从头计算的结果的比较. 图中已换算成总能与相应体积的晶格常数的关系. 虚线表示从头计算的结果,实线表示我们最终拟合出来的结果,可以看出,两条曲线基本上是一

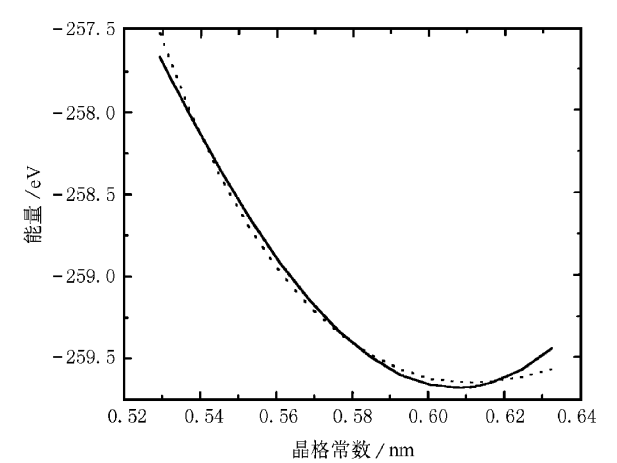


图 6 SbSi 赝晶体总能与晶体体积(相应的晶格常数)的关系

致的,总能最低点也非常接近.所有拟合出来的紧束缚参数和势参数都在表 1 中列出.

表 1 以 eV 为单位的 Si, Sb 与 Si-Sb 的相互作用及其 on-site 能量参数

| Si               |         | Sb               |        | Si-Sb                |         |
|------------------|---------|------------------|--------|----------------------|---------|
| $E_s$            | -3.885  | $E_s$            | -7.558 | $E_s^c$              | -4.380  |
| $E_p$            | 0.384   | $E_p$            | 0.090  | $E_p^c$              | -0.165  |
|                  |         |                  |        | $E_s^a$              | -8.317  |
|                  |         |                  |        | $E_p^a$              | -0.668  |
| $V_{ss}^1$       | -1.988  | $V_{ss}^1$       | -0.774 | $V_{ss}^1$           | -1.196  |
| $V_{sp\sigma}^1$ | 1.938   | $V_{sp\sigma}^1$ | 0.914  | $V_{sp\sigma}^{ca1}$ | 2.523   |
|                  |         |                  |        | $V_{sp\sigma}^{ca1}$ | 1.646   |
| $V_{pp\sigma}^1$ | 2.363   | $V_{pp\sigma}^1$ | 2.086  | $V_{pp\sigma}^1$     | 1.891   |
| $V_{pp\pi}^1$    | -0.676  | $V_{pp\pi}^1$    | -0.708 | $V_{pp\pi}^1$        | -0.829  |
| $V_{ss}^2$       | 0.000   | $V_{ss}^2$       | 0.000  | $V_{ss}^{cc2}$       | -0.040  |
|                  |         |                  |        | $V_{ss}^{aa2}$       | -0.081  |
| $V_{pp\sigma}^2$ | 0.459   | $V_{pp\sigma}^2$ | 0.013  | $V_{pp\sigma}^{cc2}$ | 0.563   |
|                  |         |                  |        | $V_{pp\sigma}^{aa2}$ | -0.495  |
| $V_{pp\pi}^2$    | -0.109  | $V_{pp\pi}^2$    | -0.068 | $V_{pp\pi}^{cc2}$    | -0.141  |
|                  |         |                  |        | $V_{pp\pi}^{aa2}$    | 0.134   |
| $a_0/\text{nm}$  | 0.5388  | $a_0/\text{nm}$  | 0.6853 | $a_0/\text{nm}$      | 0.6117  |
| $U_1$            | -15.469 | $U_1$            | -7.076 | $U_1$                | -11.925 |
| $U_2$            | -45.624 | $U_2$            | 60.691 | $U_2$                | 56.047  |

上标 a 和 c 分别代表阴离子和阳离子, 1 和 2 分别代表第一和第二近邻, 而下标 s 和 p 分别表示 s 和 p 轨道.

前面拟合过程中, 固定  $E_s$  和  $E_p$  的差, 并使它们可以作平移, 这是可以的. 因为在处理吸附体系时,  $E_s$  和  $E_p$  的位置将通过原子层之间的电荷转移作自洽调节. 它是基于这样一个事实: 如果原子层之间有电荷转移, 引起的电荷堆积会产生电荷偶极层,

这个偶极层将阻碍电荷的进一步转移, 直至自洽. 如果用  $\Delta n_L$  表示第  $L$  个原子层上的净电荷,  $d_{L,L-1}$  表示第  $L$  层和第  $(L-1)$  层之间的距离, 则由于电荷转移而在第  $L$  层上产生的静电势  $V_L$  可用原子单位表示为

$$V_L = V_{L-1} + \frac{4\pi d_{L,L-1}}{S} \sum_{j=L_{\min}}^{L-1} \Delta n_j,$$

这里  $S$  是两维单位原胞中每个原子的面积,  $V_L$  是哈密顿的对角微扰势, 只移动第  $L$  层里所有原子的  $sp^3$  能级, 也就是  $E_s$  和  $E_p$ . 由于在我们所考虑的情况下  $4\pi d_{L,L-1}/S$  大约是  $30\text{eV}$  而微扰仅仅能作用到两或三个原子层, 因此电荷转移只发生在有限数目的原子层中, 可以采用下面的局域电中性条件

$$\sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \Delta n_L = 0,$$

当  $L > L_{\max}$  或者  $L < L_{\min}$  时,  $\Delta n_L = 0$ . 这种方法已被成功地用来确定异质结界面的能带失配问题上<sup>[21-22]</sup>. 由于在这种方法里电荷转移而引入的净电荷被视为平均分布在各原子层上, 所以它将不会改变我们得到的应力表达式.

### 3.2 As 或 Sb 原子在 Si(001) 表面上吸附的几何构型

一般来说, 清洁的  $Si(001)$  表面会形成  $1\times 2$  或者  $2\times 1$  重构<sup>[28-29]</sup>, 可是在吸附 V 族元素(像 As 或者 Sb)后, 就会形成  $2\times 1$  或者  $1\times 2$  的重构<sup>[1-30]</sup>(二度简并). 由此可见, As 或 Sb 在  $Si(001)$  面上的吸附将改变清洁表面的重构形式, 从  $1\times 2$  或  $2\times 1$  变为  $2\times 1$  或  $1\times 2$ . 因为 As 或 Sb 原子在吸附到  $Si(001)$  表面后, 会破坏 Si-Si dimer 并填充  $Si(001)$  面上的悬挂键, 然后形成  $1\times 2$  结构. As 或 Sb 的悬挂键由两个电子所填充. 剩余的键倾向于采取  $p^3$  构型. 于是 As 或 Sb 原子在  $Si(001)$  表面上组成了对称的 dimer. 由于 As 或 Sb 的钝化效果, 表面是稳定的.

基于  $2\times 1$  重构, 我们确定了一个单原子层的 Sb 吸附在  $Si(001)$  面的半无限衬底上平衡时的几何构型. 我们只考虑 Sb 层和最上面五个 Si 层的弛豫, 因为更深层的弛豫对结构和应力在数值上都没有显著影响. 对最上面八个和十个表面层的弛豫进行计算的结果表明, 总能的变化小于  $0.03\text{eV}$ , 而应力的变化小于  $0.01\text{eV}/(1\times 1\text{cell})$ . 对于  $2\times 1$  重构的情况, 我们对表面布里渊区不可约部分的四个特殊的

$k_{\parallel}$  点进行了积分运算,求体格林函数在垂直于表面方向投影时,求和遍及布里渊区的 100 个  $k_{\perp}$  点<sup>[19]</sup>.

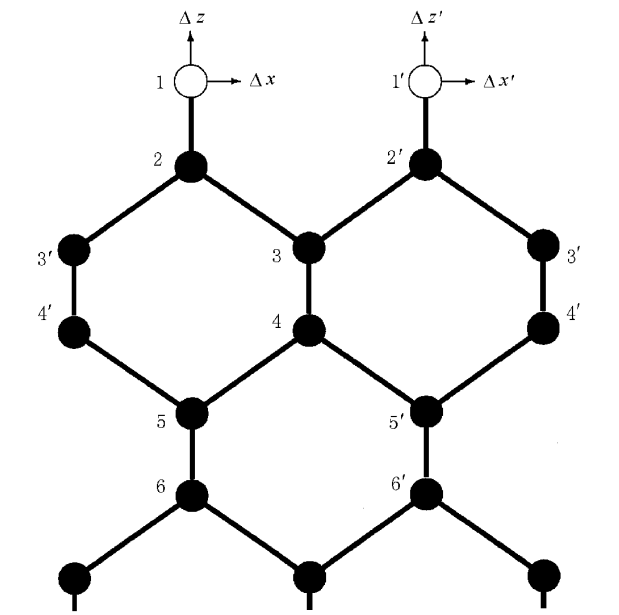


图 7 Sb/Si(001) 2×1 结构的侧视图(空心圆圈代表 Sb 原子,实心圆圈代表 Si 原子,Δx 和 Δz 分别表示相对于理想体 Si 原子位置平行和垂直方向的位移)

图 7 给出了半无限表面的 2×1 结构的侧视图.半无限的几何结构问题用格林函数方法<sup>[19]</sup>来处理.通过计算作用在每个弛豫原子上的 Hellmann-Feynman 力,确定 Sb 在 Si(001) 半无限表面上的最稳定结构,使每个可弛豫原子上的力小于 10<sup>-3</sup> eV/nm.在文献[21, 22]的工作中已详细地描述过这种过程,其中我们用上一节描述过的自治半经验紧束缚方法计入了层与层之间的电荷转移.

对 2×1 重构这种结构,我们使用了几种不同的初始几何构型来进行弛豫过程,都得到同样的结果:Sb 原子组成同样对称性的 dimer 几何构型,在数值精度内没有明显的倾角.因此表面上的每个 Sb 原子都是三度配位的,与次表面的两个四度配位的 Si 原子成键.表 2 中列出了 Sb 在 Si(001) 2×1 半无限表面上的结构. Sb-Sb dimer 的键长是  $d_D = 0.293\text{nm}$ , Sb 原子和次表面的 Si 原子之间的背键长是  $d_{12} = 0.259\text{nm}$ . Richter<sup>[2]</sup>等在实验上用 SEXAFS 和 STM 研究的结果显示, Sb 的 dimer 在 Si(001) 面上与原来的清洁 Si(001) 面上 Si 的 dimer 垂直. Sb-Sb dimer 的键长是  $d_D = 0.288 \pm 0.003\text{nm}$ , Sb-Si 背键长是  $d_{12} = 0.263 \pm 0.004\text{nm}$ . Tang 和 Freeman<sup>[31]</sup>采用密度泛函 cluster 模型方法计算得到  $d_D =$

0.293 nm 和  $d_{12} = 0.261\text{nm}$ ,而 Cho 和 Kang<sup>[32]</sup>采用赝势密度泛函总能计算方法计算得到的结果分别是  $d_D = 0.294\text{nm}$  和  $d_{12} = 0.259\text{nm}$ ,与我们所得到的结果符合得相当好.除了表面 Sb 层外,其余各 Si 层的弛豫都非常小,形成了近体(bulklike)的构型,这与上述理论和实验的结果也是一致的<sup>[32, 33]</sup>.这表明我们采用构造赝晶体得到二元材料的紧束缚参数的方法是可行的,能够很好地描述吸附体系的电子结构和几何结构.

表 2 Sb 原子在 Si(001) 2×1 半无限表面平衡时的结构参数,以 nm 为单位

| Layer | Δx    | Δz     | Δx'    | Δz'    |
|-------|-------|--------|--------|--------|
| 1     | 0.044 | 0.036  | -0.044 | 0.036  |
| 2     | 0.008 | 0.001  | -0.008 | 0.001  |
| 3     | 0.000 | 0.006  | 0.000  | -0.010 |
| 4     | 0.000 | 0.005  | 0.000  | -0.007 |
| 5     | 0.003 | -0.001 | -0.003 | -0.001 |
| 6     | 0.001 | -0.001 | 0.001  | -0.001 |

体的晶格常数是 0.5388 nm, Δx 和 Δz 分别是原子相对理想晶体的 Si 原子位置的位移.

由表 2 中的 Si 原子相对于理想晶体的 Si 原子位置的位移可以看出,经过 Sb 原子吸附于 Si(001) 面上后,表面层以下的 Si 原子的位移都小于 0.01 nm,与理想晶体时 Si 原子的位置基本没有变化,说明 Si(001) 衬底上的 Si 原子在吸附了 Sb 原子后,基本上消除了弛豫,形成了近体的构型,这与 As 在 Si 衬底上吸附的情况<sup>[20]</sup>有很大的不同.其原因可用 As 和 Sb 的原子尺寸不同以及它们之间的电负性(electronegativity)差异来解释.在 As/Si(001) 2×1 的情况, As-As 的 dimer 键长是 0.247 nm,比 Sb/Si(001) 2×1 时 Sb-Sb 的 dimer 的键长 0.293 nm 短.因此, As 拉动它下面的 Si 原子向它靠拢, Si 向 As-As 的 dimer 对移动 0.019 nm,压迫靠近 dimer 对中央的次层 Si 向下弛豫 0.018 nm,提升远离 dimer 对中央的次层 Si 向上弛豫 0.017 nm.所以, As/Si(001) 2×1 中 Si 有较大的弛豫,而 Sb/Si(001) 2×1 中 Si 几乎没有弛豫.另外,由于 As 的电负性相对较大,导致 As 与 Si 之间所成的键带有部分离子结合的形式,并使得价电荷倾向于从 Si 转移到 As,因而表面的 Si 原子的芯电子束缚能相对于体内原子有所增加,最终导致接近 As/Si(001) 表面层的 Si 原子的弛豫较大,而 Sb 的弛豫要小得多.

3.3 表面应力

表 3 Sb 和 As 分别位于 Si(001) 2×1 半无限表面上时的表面应力,以 eV/(1×1 cell) 为单位

|                                | $\sigma_{//}$ | $\sigma_{\perp}$ | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ |
|--------------------------------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| Sb/Si(001) 2×1                 | 1.0           | -1.1             | -0.05          | 2.1            |
| As/Si(001) 2×1 <sup>[20]</sup> | 2.1           | 2.0              | 2.1            | 0.1            |

符号//和⊥分别表示方向平行于和垂直于 dimer 键。 $\bar{\sigma}=(\sigma_{//}+\sigma_{\perp})/2$   $\Delta\sigma=\sigma_{//}-\sigma_{\perp}$ 。

根据计算得到的最佳几何构型,利用前面推导出的表面应力公式计算了 Sb/Si(001) 2×1 体系的表面应力。沿 dimer 键方向的应力  $\sigma_{//}$  是 1.0eV/(1×1 cell),为张应力,垂直于 dimer 键方向的应力  $\sigma_{\perp}$  是 -1.1eV/(1×1 cell),为压应力。表面应力的各向异性  $F=\sigma_{//}-\sigma_{\perp}$  是 2.1 eV/(1×1 cell)。表 3 列出了 Sb 和 As 分别吸附于 Si(001) 2×1 上的结果的对比。不难看出,Sb 和 As 分别在 Si(001) 衬底上吸附

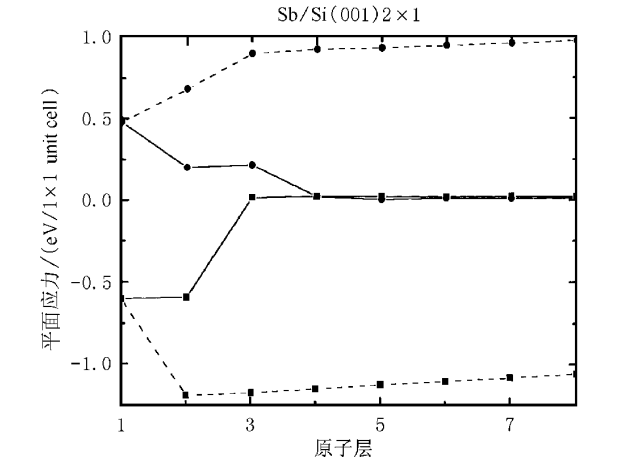


图 8 平行于(用圆圈表示)和垂直于(用方块表示)dimer 键方向的应力在表面以下不同原子层之间的变化情况(虚线表示从第一层到相应层的应力之总和)

时表面应力情况有显著差别。对于 Sb 的情况,表面应力的各向异性要大得多,并且垂直于 dimer 键方向的应力为压应力,不像 As 是张应力。表面应力各向异性会产生不稳定的表面形貌<sup>[34]</sup>,导致表面产生更多的缺陷,平坦的表面会蜕变成许多被单原子层的台阶分隔开的平台,在交替的 2×1 和 1×2 区域里,dimer 的排列是相互垂直的。用 STM 观察的结果<sup>[3,4]</sup>显示:Sb/Si(001) 表面的有序性被较多的缺陷(空位和位错)所破坏,而 As/Si(001) 表面则要有序得多。这主要是因为 Sb 的共价半径(covalent

radii)比 Si 的大 16%,如果 Sb 在一个单层的覆盖时形成 2×1 的几何构型,将会沿 dimer 列方向产生太大的表面压应力,所以 Sb/Si(001) 表面会产生较多缺陷来释放这种由于原子尺寸相差过大而导致的应力,而 As 的共价半径和 Si 的几乎相同,只有大约 1% 的差异,不会显著地产生这种效应的应力。

为了理解结构和应力之间的关系,我们计算了各个原子层上的应力。图 8 描绘出了平行于(用圆圈表示)和垂直于(用方块表示)dimer 键方向的应力在表面以下不同原子层之间的变化情况。不难看出,对于平行和垂直于 dimer 键的应力,应力的和(即虚线)在四层以后分别接近于常数值 1.0 和 -1.1eV/(1×1 cell),即三个原子层以下的 Si 原子层的应力贡献几乎为零,因此三层以后的求和所得应力及其各向异性基本上不变。第二层垂直于 dimer 键方向的应力几乎与第一层相等,这可以从体系的几何结构上看出,由于对称性,第二层的原子不能在垂直于 dimer 键的方向弛豫以释放应力,所以第二层的垂直于表面的应力与第一层的基本相同,保持不变,而第三层可以通过弛豫来释放垂直于 dimer 键方向的应力,由于对称性,该层原胞内两个原子分别有不同的弛豫,约为 0.006 和 -0.010 nm(见表 2),于是应力开始下降。而对于平行于 dimer 键方向的应力来说,第二层可以通过弛豫(约 0.008 nm)来释放第一层的部分应力,所以第一层的应力到第二层有一定下降,但到了第三层时,由于对称性,它不能通过平行于 dimer 键方向的弛豫来释放平行于 dimer 键方向的应力,所以从第二层到第三层平行于 dimer 的应力基本不变,而到了第四层,又可以通过弛豫(分别约为 0.005 和 -0.007 nm)来释放应力,故应力开始下降。

4 结 论

本工作研究了 Sb 在 Si(001) 表面吸附体系的表面应力。计算方法是基于半经验自洽紧束缚方法和 Chadi 的短程力守恒模型。采用格林函数方法解决由表面及其吸附体系引起的平移对称性破缺问题。紧束缚模型考虑到第二近邻。为了得到 Sb 与 Si 的紧束缚相互作用参数,我们用赝晶体来得到它们的相互作用参数的方法。

计算结果表明,Sb 在 Si(001) 衬底吸附形成 2×1 的再构,形成 Sb-Sb 对称的 dimer,dimer 键长为

0.293 nm, Sb-Si 的背向键长 0.259 nm, Si 衬底原子层的弛豫很小, 这些结果与实验和其他第一性原理理论计算符合得很好. 从所得到的结果来看, 这种确定相互作用参数的方法是可行的.

我们用格林函数来计算表面应力的方法计算 Sb/Si(001)  $2 \times 1$  表面应力. 应变系统可以看作一个无应变系统加微扰, 因此, 用格林函数方法计算表面应力是简便易行的方法. 结果显示, Sb/Si(001) 体系的表面应力(平行或垂直于 dimer 键方向)主要贡献都是来自顶部的三个原子层, 平行或垂直于 dimer 键方向的表面应力分别是 1.0 和  $-1.1$  eV/( $1 \times 1$  cell), 表面应力的各向异性为 2.1 eV/( $1 \times 1$  cell). 这些结果可以定性地解释实验上所观察到的 As 和 Sb 分别吸附于 Si(001) 表面形成差异较大的表面形貌的原因.

感谢上海高性能计算中心提供机时.

- [1] R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach, J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 520.
- [2] M. Richter, J. C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K. E. Miyano, A. A. Baski, T. Kendelewicz, C. E. Bouldin, W. E. Spicer, C. F. Quate, I. Lindau, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 3417.
- [3] D. H. Rich, F. M. Leibsle, A. Samsavar, E. S. Hirschorn, T. Miller, T. C. Chiang, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 12758.
- [4] J. Nogami, A. A. Baski, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 475.
- [5] A. Cricenti, P. Perfetti, G. LeLay, *Surf. Sci.*, **401**(1998), 427.
- [6] H. J. Gossmann, J. C. Bean, L. C. Feldman, D. G. Mccrac, I. K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1106.
- [7] David Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1456.
- [8] F. K. Men, W. E. Packard, M. B. Webb, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2469.
- [9] R. D. Meade, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1404.
- [10] R. E. Martinez, W. M. Augustyniak, J. A. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1035.
- [11] A. J. Schell-Sorokin, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1039.
- [12] A. J. Schell-Sorokin, R. M. Tromp, *Surf. Sci.*, **319**(1994), 110.
- [13] J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *Surf. Sci.*, **74**(1978), 21.
- [14] Guo-Xin Qian, D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1079.
- [15] R. D. Meade, D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 3905.
- [16] P. J. Feibelman, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 1908.
- [17] A. Garcia, J. Northrup, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 17350.
- [18] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1062.
- [19] J. Pollmann, Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) Vieweg, Braunschweig, 1980, Vol. 20, P. 117; A. Mazur, J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 5261.
- [20] J. G. Che, K. M. Zhang, X. D. Xie, *Phys. Rev.*, **B60**(1999), 4784.
- [21] J. G. Che, K. M. Zhang, X. D. Xie, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 18167.
- [22] J. G. Che, A. Mazur, J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 14470.
- [23] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2471.
- [24] M. Bockstedte, A. Kley, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*, **107**(1997), 187.
- [25] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5048.
- [26] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 566.
- [27] X. Gonze, P. Kackell, M. Scheffler, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12264; X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, *ibid.*, **44**(1991), 8503; M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*, **119**(1999), 67.
- [28] R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2636.
- [29] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y. C. Chao, R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 1588.
- [30] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser, V. H. Etgens, *Surf. Sci.*, **230**(1990), 197.
- [31] S. Tang, A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1460.
- [32] Jun-Hyung Cho, Myung-Ho Kang, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 5058.
- [33] W. F. J. Slikkerman, P. M. Zagwijn, J. F. van der Veen, *Surf. Sci.*, **262**(1992), 25.
- [34] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 1973.

A SEMIEMPIRICAL STUDY OF THE Sb/Si(001) SURFACE\*

HE YAO CHE JING-GUANG

( Surface Physics Laboratory , Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China )

( Received 2 February 2000 ; revised manuscript received 8 April 2000 )

ABSTRACT

The properties of Sb adsorption on the Si(001) substrate have been studied by using the semiempirical approach for calculating the surface stress based on the Chadi 's model and the Green 's function method. It is shown that the Sb atoms form symmetric dimers on the Si(001) surface with the dimer bond length being 0.293 nm. No significant relaxations can be found in subsurface layers. The Sb/Si(001) 2×1 surface is shown to be under tensile stress of 1.0 eV/(1×1 cell) along the dimer direction and compress stress of -1.1 eV/(1×1 cell) perpendicular to the dimer direction. The main contribution of surface stress of Sb/Si(001) comes from the top three layers.

**Keywords :** Surface stress , Heteroepitaxy , Green 's function method

**PACC :** 6835 , 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69776001 ).