

H 原子吸附对 Si(113) 表面的影响*

张瑞勤

(山东大学光电材料与器件研究所 济南 250100)

吴汲安

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

邢益荣

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(中国科学院表面物理实验室 北京 100080)

摘要 本文采用半经验分子轨道理论方法 AM1 研究用 $\text{Si}_{16}\text{H}_{24}$ 模拟的 Si(113) 高指数表面及其吸附 H 原子的体系, 得到生成热和表面原子上受力随吸附的变化. 从生成热分析得知, Si(113) 表面上形成 $\text{Si}-\text{H}_2$ 吸附比 $\text{Si}-\text{H}$ 容易, 且为放热吸附; 受力分析指出了表面原子再构发生的趋向, 而吸附则引起趋向改变.

PACC: 6820, 7320, 3120N

1 引言

近来, 人们对高指数表面 Si(113) 的研究表示了很大的兴趣^[1-7], 这是由于此表面具有优良性能, 从而对于半导体外延有潜在的广阔应用前景. 最近的研究多集中于对此表面原子结构方面, 如表面再构及其稳定性^[1,2], 对高指数表面上的化学吸附研究报道仍很少见^[7].

我们对 Si(113) 也曾进行了一系列研究. 在实验上我们利用光电子发射谱研究了硅悬键表面态和表面偶极矩^[9]与晶向的关系^[8]; 并对表面电子结构进行理论计算^[10], 我们得出了表面电荷在台阶和台面重新分布, 且在悬键方向取向集居; 最近, 对表面原子结构的实验研究确定了 Si(113) 表面 1×1 、 3×1 和 3×2 表面再构的温度关系^[1]并作了解释^[11].

* 国家自然科学基金资助课题

1994 年 5 月 24 日收到初稿, 1994 年 7 月 21 日收到修改稿

目前的实验和理论研究并没有得到一致的结论,对表面原子结构的认识只是停留在理论推测阶段. Ranke^[2]虽给出了具体的 3×1 和 3×2 再构原子模型,但未能说明 1×1 与 3×1 结构之间表面能量的差别为何也很小,且尚需理论上的进一步支持.

鉴于 Si(113)的重要性,对其化学吸附的研究是很有意义的. Jacobi 等^[7]从实验上研究了吸附 H, H₂O 和 C₂H₄ 的行为. 对于氢的吸附,在饱和 Si(113) 3×2 表面的悬键时, H 原子在表面上首先形成单氢化物,即 Si-H 结构;高的曝氢量下则形成双氢化物,即 Si-H₂ 结构,吸附使表面结构从 3×2 转化成 3×1 吸附结构. 这一研究对推测 Si(113)表面再构原子模型提供了信息.

研究氢原子的吸附,能给出非常有用的信息,结果也易于分析,而且在实验上氢原子也是最常见的吸附物之一. 本文选取理想的 Si(113)表面,研究其吸附氢前后结构稳定性及表面原子的可能再构趋向.

2 计算模型与计算方法

计算模型同前文^[10],即为 Si₁₆H₂₁原子集团. 为了便于讨论,我们重新绘制于图 1,并标明了坐标取向. 为便于原子受力分析,取坐标 x 轴平行于台面, y 轴垂直于台面. 沿 y 轴方向顶视此结构模型时,模型中原子可分为四层:第一层包括标号为 1, 7, 8 三个具有单悬键的台面硅原子和标号为 2, 9, 10 三个具有双悬键的台阶硅原子,这一层为表面原子;第二层包括 3, 4, 5, 6 四个硅原子;第三层为 15 和 16 号两个硅原子;第四层则有 11, 12, 13 和 14 四个硅原子. 第二层至第四层为体内原子,共 10 个. 体内原子边界上 21 条未被饱和的键用 21 个氢原子饱和.

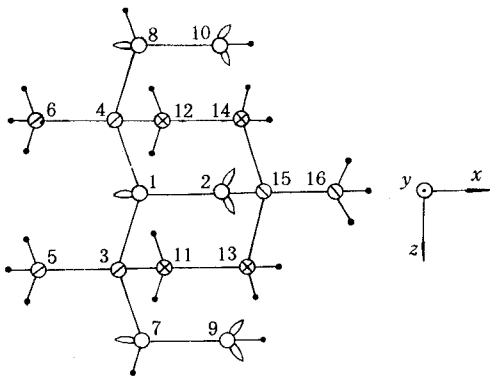


图 1 Si(113)表面 Si₁₆H₂₁原子集团结构顶视图

计算采用分子轨道理论方法 AM1^[12],这一方法是在 MNDO 理论方法的基础上发展起来的,而 MNDO 方法为目前最成功和最常用的半经验分子轨道理论方法之一. AM1 与 MNDO 方法的主要区别在于对壳层排斥函数(CRF)^[13]表达式的修改,并对部分元素参数(包括 H 元素)进行了优化. 这样处理后,AM1 方法克服了 MNDO 方法在计算氢键、结构拥挤的分子和包含四圆环的分子能量以及激活能时的不足. 近来 AM1 方法也被成功地用于含硅元素体系的研究^[14].

为探索此参数方案在模拟 Si 晶体时边界饱和条件,本文分别取 Si₅H₁₂和 Si₁₇H₃₆进行全构型优化,得出,边界饱和氢原子同近邻硅原子间距取硅烷实验 Si—H 键长 1.47 Å,但 H—Si—Si 键角则不应取 Si 正四面体配位时的 109.47°,而取 112°. 这样能较好地模拟 Si 的体性质.

3 计算结果与讨论

采用 $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ 模型模拟的 Si(113)表面及其吸附一个氢原子和两个氢原子时的计算结果列于表 1, 其中给出了对应的生成热以及台面和台阶 Si 原子受力结果. 同时也给出吸附氢原子同表面 Si 原子之间的结构参数.

表 1 $\text{Si}(113)$ 表面 $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ 模型及其单氢和双氢吸附下的计算结果

模 型		$\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$	$\text{Si}_{16}\text{H}_{21} + \text{H}$	$\text{Si}_{16}\text{H}_{21} + \text{H}_2$
吸附氢原子结构数据 (见文中说明)			键 长: 1.4711 Å 键 角: 120.37°	键 长: 1.4852 Å 键 角: 104.577° 二面角: 124.248°
生成热(hartree)		0.5905	0.6090	0.5155
台面原子 (单悬键)	x	-0.01098	0.01718	-0.00003
	y	-0.04458	-0.02499	-0.02861
台阶原子 (双悬键)	x	0.01562	-0.01000	-0.01307
	y	-0.01528	-0.01930	-0.01548

从生成热计算结果容易看出, 双氢原子被吸附于台阶原子后的表面系统热量最低, 为 0.5155hartree, 比未吸附的表面所需 0.5905hartree 还低, 说明双氢吸附是放热吸附, 是最容易形成的状态; 相反, 一个氢原子被吸附于台面原子上却不容易实现, 因为生成这样的吸附表面系统所需的热量为 0.6090hartree, 即尚需外界提供 0.0085hartree 的热量. 这一结论尚需对 Si(113)1×1 表面实验的进一步证实, 目前已有实验还不能给予直接的解释, 因为仅有的实验^[7]是对 Si(113)3×2 表面进行的, 而我们计算的是 Si 的(113)1×1 理想表面. 值得注意的是, Jacobi 等^[7]实验中 Si(113)3×2 表面单氢吸附首先发生, 双氢吸附只是在曝氢量大时才发生, 而我们理论计算表明, 对 Si(113)1×1 理想表面来说, 双氢吸附比单氢吸附更易形成.

受力分析给我们提供了丰富的信息. 为讨论方便, 首先说明一下坐标取向: x 方向是从台面单悬键 Si 原子指向台阶双悬键 Si 原子, 此方向的受力将使表面原子沿表面发生移动; y 方向是垂直于表面指向体外的方向, 此方向上受力将使表面原子发生垂直表面的弛豫.

从表中数据可见, 在未吸附的表面上, 台面原子受力是负 x 方向, 即存在背离台阶原子的移动趋势, 而台阶原子受力则是正 x 方向, 也有背离台面原子移动的趋势, 可见台阶和台面原子是相互排斥的. 由于这两个原子在 y 方向受力都是负的, 故两原子都有向体内收缩的趋势. 综合这两个原子受力结果, 我们不难想象, 这两个原子都只能在其原位置附近背向位移, 难于脱离其周围原子的束缚而跳向远处其它表面原子周围, 故而不能形成所谓“二聚物”等构形^[2]. 因此我们建议, 新的再构模型应保证表面硅原子只能在其格点附近运动, 详细内容有待进一步探讨.

单氢吸附使这两类表面原子沿台面方向受力改变方向, 由原来的背向位移趋势变为相向位移趋势. 而这两原子靠近时又会出现斥力, 不允许进一步靠近, 这必然限制了它们的活动范围, 亦即再构趋势将减弱. 双氢吸附使得台面原子沿台面方向基本不受力, 但台阶原子

则有向台面原子移动的趋势,这两原子靠近时同样又会出现斥力,于是两原子的活动范围也受到了限制,即再构不易发生.比较单氢和双氢吸附引起表面原子 y 方向受力易见,吸附使台面原子向体内的弛豫趋向大幅度减弱,而双悬键台阶原子则有极轻微的增强.

总的说来,吸附氢原子将减弱表面原子再构发生的趋势,这与氢能使硅骨格刚性增加^[15]的观点是一致的.氢原子的吸附增加了硅表面的稳定性,这一点具有一定的实践意义.

最后需说明的是,表面上氢原子同硅原子结合后, Si—H 取向较大程度地偏离硅晶格正四面体配位的取向.在单氢吸附时,虽然 Si—H 键长与硅烷分子的键长相同,但 H—Si₁—Si₂ 键角偏离 109.471° 而成为 120.369°;双氢吸附时 Si—H 键长增长为 1.485 Å, H—Si₂—Si₁₅ 键角变为 104.577°, H, Si₂, Si₁₅ 所在平面同 Si₂, Si₁₅, Si₁ 所在平面的夹角由正四面体配位取向时的 120° 变为 124.248°.

4 结 论

- 1) Si(113)表面再构时,表面原子的移动在格点附近发生,不存在远程的跳跃.
- 2) Si(113)1×1 表面吸附氢时,首先形成双氢吸附物.这一吸附为放热吸附.单氢吸附较难发生.
- 3) Si(113)表面吸附氢后,将减弱表面再构的发生.

参 考 文 献

- [1] Y. R. Xing, J. P. Zhang, J. A. Wu *et al.*, Surf. Sci. Lett., 1990, **232**:1215.
- [2] W. Ranke, Phys. Rev., 1990, **B41**:5243.
- [3] Y.-N. Yang, E. D. Williams, R. L. Park, Phys. Rev. Lett., 1990, **64**:2410.
- [4] J. Knall, J. B. Pethica, J. D. Todd *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**:1733.
- [5] D. M. Bird, L. J. Clarke, R. D. King-Smith, Phys. Rev. Lett., 1992, **69**:3785.
- [6] D. L. Abernathy, R. J. Birggenau, K. I. Blum *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1993, **71**:750.
- [7] K. Jacobi and U. Myler, Surf. Sci., 1993, **284**:223.
- [8] 邢益荣, 半导体学报, 1987, **8**:61.
- [9] W. Ranke and Y. R. Xing, Phys. Rev., 1985, **B31**:2246.
- [10] 张瑞勤, 王家俭, 戴国才等, 半导体学报, 1989, **10**:645; Chinese J. Semicond., 1989, **10**:327.
- [11] J. A. Wu, J. P. Zhang and Y. R. Xing, 4th Inter. Conf. on the Structure of Surfaces (Shanghai, China), Aug. 16—19, 1993, Abstract P. 90.
- [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1985, **107**:3902.
- [13] M. J. S. Dewar and W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 1977, **99**:4899;4907.
- [14] D. A. Jelskei, J. R. Bower, X. F. Xia *et al.*, J. Cluster Science, 1993, **4**:173.
- [15] R. Q. Zhang, G. C. Dai, Z. T. Cai *et al.*, Solid State Commun., 1988, **65**:1625.

Influence of Hydrogen Adsorption on Si(113) Surface

Zhang Ruiqin

(Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Jinan 250100)

Wu Ji'an

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Xing Yirong

*(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083
and National Laboratory for Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)*

Received 24 May 1994, revised manuscript received 21 July 1994

Abstract A semiempirical molecular orbital method of AM1 is employed to study the clean and hydrogen adsorbed Si(113) surfaces using atomic cluster models of $\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$ and $\text{HSi}_{16}\text{H}_{21}$, or $\text{H}_2\text{Si}_{16}\text{H}_{21}$, respectively. The calculations of formation heats suggest that a Si- H_2 adsorption is easier to be formed than a Si-H adsorption. The forces on surface atoms show the tendencies of the surface atomic reconstructions. With these results, discussions on some recent experimental results and suggestion to the Si(113) surface atomic reconstruction model are also presented.

PACC: 6820, 7320, 3120N