

水分子在 Si(100)面上吸附位的确定*

张瑞勤 楚天舒 戴国才

(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 本文用 $\text{Si}_{66}\text{H}_{50}$ 原子集团模拟 Si(100) 表面, 采用 CNDO 分子轨道理论方法计算了 H_2O 在其上吸附的势能面. 确定出 H_2O 在 Si(100) 表面的最佳吸附位为洞位. 在桥位 I、桥位 II 和顶位上吸附时势能依次升高.

PACC: 8265, 3120N, 8220K

1 引言

研究水在 Si(100) 表面的吸附问题, 具有在技术和理论上的重要意义. 这一方面是因为这一过程经常发生日常半导体工艺中, 正确认识和把握其细微过程有利于生产出高质量的半导体元器件; 另一方面, 它作为一种复杂化学吸附的理论课题, 经历了众人多年的深入研究之后, 仍没有得到一致的结论, 特别是理论和实验之间仍存在很大的差距.

关于 H_2O 在 Si(100) 面吸附的实验研究从 1971 年^[1]就开始了, 但大量有成效的实验研究出现在十年之后^[2-16]. 实验结果表明: H_2O 在 Si(100) 表面上的吸附系数特别大. 理论工作也在这一时期出现, 如 Ciraci 等人^[16]的半经验计算, 曹培林^[17]用半经验原子迭加和电子离域-分子轨道法 (ASED-MO) 进行的研究, Katircioglu 用经验紧束缚方法对此吸附中态密

* 国家自然科学基金资助课题

张瑞勤 男, 1963 年生, 副教授, 现从事原子与分子物理和光电材料方面的研究

楚天舒 女, 1969 年生, 现从事医用物理学研究工作

戴国才 男, 1936 年生, 教授, 现从事半导体器件与光电材料方面的研究

1994 年 7 月 21 日收到初稿, 1994 年 9 月 28 日收到修改稿

度的研究^[18],以及 Russo 等^[19]用半经验 MNDO 方法所进行的研究等. 所有这些研究中所存在的主要争议为:(1)吸附位在何处?(2)吸附是分子吸附还是解离吸附?如是解离吸附,产物是什么?从实验结果分析知,不同作者得到的结果差别很大,有的得出是分子吸附,有的得出是解离吸附.但对解离吸附,不同作者得到的分子状态吸附条件和解离条件又不同.有的认为解离产物是 2H 和 O,有的认为是 H 和 OH.理论结果也存在较大的差别,有的认为^[17]顶位是吸附位,吸附是解离的.而 Russo 等的 1987 年的工作^[19]中则认为是桥位(本文称之为洞位)为最佳吸附位,水解离需要的激活能是自由水分子的一半.

综合上述研究内容及我们于 1987 年^[20]提出的观点,我们认为:(1)吸附位有待于进一步确定.已有的模型太小,用来比较不同吸附位时的吸附能而确定吸附位呈得可信度不足;(2)低温下清洁表面的吸附显然是分子状态吸附,要此表面水分子解离需具有一定能量(激活能)来克服解离所需势垒,也许表面杂质原子及表面上台阶等的存在使这一势垒减少,从而使解离容易发生.因此,不同作者从实验上得出的解离温度不同起因于其所用样品清洁度不同;(3)当水分子获取激活能解离时,解离的动力学过程需给出;(4)解离后,其产物及其吸附位需进一步确定;(5)在研究这一问题时,一般从理论上得出的是 0K 时的吸附,如研究的是清洁表面,水分子在 Si(100)面上不同位置仍保持分子状态,故可以以分子状态的水吸附于不同位,而确定出吸附位.显然,在原子集团模型下,选取一个能比较真实地反映 Si(100)面的模型,来进行此整个过程的研究是很难的,获得完整的吸附和解离势能面需要长期的艰苦工作.作为阶段性研究,本文先报道近期我们对水在 Si(100)面上吸附位的确定;解离动力学过程的研究将在以后的工作中进行.

2 计算模型与理论方法

在以往的理论研究中,曹培林^[17]曾选用 $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ 来模拟 Si(100)面;张瑞勤等^[20]用 $\text{Si}_{19}\text{H}_{18}$ 和 $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ 来模拟 Si(100)面;而 Russo 等^[19]用来模拟 Si(100)面的模型为 $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ 和 Si_9H_{14} . 所得结论的不同使我们容易认识到除理论方法不够完善外,模型太小是一个重要的因素.从利用原子集团模型模拟 Si 基固体表面性质的经验,我们知道,边界的影响可达几个原子层.在计算能力的范围内,为使所研究的原子尽可能处于理想的环境中,我们用 66 个 Si 原子模拟 Si(100)表面,由 50 个 H 原子来饱和边界 Si 原子的悬键.此模型总原子数为 116,共有 314 个原子轨道需考虑.模型包含五层 Si 原子,具有 C_{2v} 对称性.模型简图如图 1 所示.其中标号为 1,6,8,9,11,30,31,33,35,36,37,39,41 的原子是顶层硅原子,共 13 个.标号为 4,5,7,10,32,16,22,34,38,19,25,40,18,24,21,27 的原子是第二层硅原子,共 16 个.标号为 50,12,13,52,54,17,23,56,58,14,15,60,62,20,26,64 的原子是第三层硅原子,共 16 个.标号为 53,46,55,49,42,51,57,44,59,61,48,63 的原子是第四层硅原子,共 12 个.标号为 67,45,69,65,43,66,68,47,70 的原子是第五层硅原子,共 9 个.

对于 $\text{Si}_{66}\text{H}_{50}$ 这样一个较大型的计算模型,采用第一性原理的理论方法(如 ab initio 等)进行计算显然是不现实的.本文计算采用在研究 Si 基材料性质中有许多成功例子^[21-26]的半经验分子轨道理论方法 CNDO 方法进行计算.除 Si 原子的成键参数取 -17.0eV ^[23]外,其它原子参数均同 CNDO/2 参数化方案.模型中 Si-Si 间距限 2.35\AA ,边界饱和原子 H 同边界 Si 原子间键长取 1.2\AA ^[23].

3 计算结果与讨论

对于 Si(100)表面,我们急待了解的是水分子在不同吸附位吸附的势能面,为此我们选取一个有代表性的平面,这个平面要同时包括含顶位(a)、洞位(b)、桥位 I (c)和桥位 II (d)

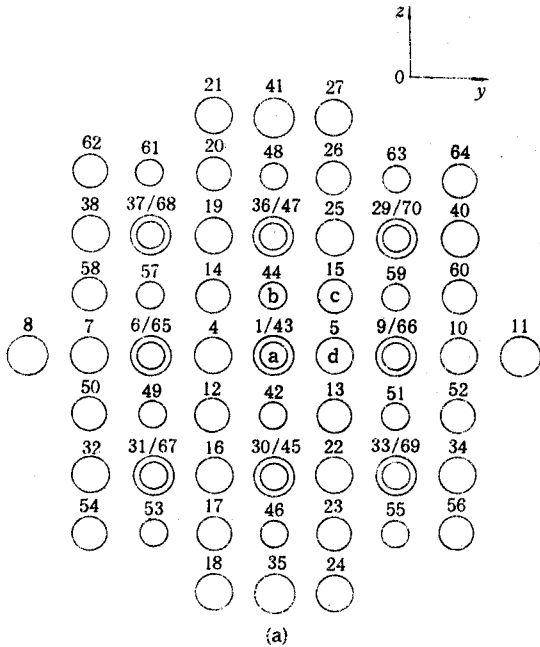


图 1(a) Si₆₆原子集团俯视图

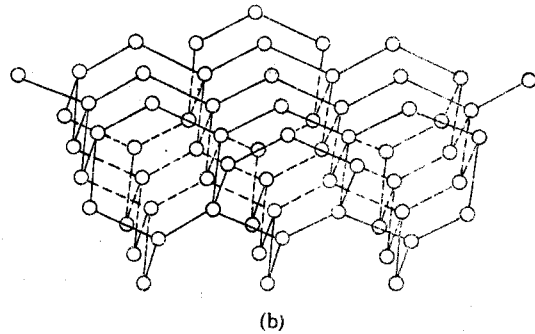


图 1(b) Si₆₆原子集团侧视图

(见图 1(a), (b)). 从这个势能面我们将对水在 Si(100)面上吸附行为有一个直观的认识. 从这里,我们不仅可以知道顶位、洞位、桥位 I 和桥位 II 的吸附行为,而且还可知在这些位之间的吸附行为,特别是在这些位之间是否存在势垒.

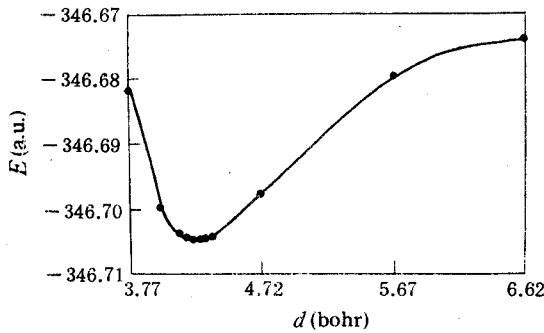


图 2 水分子 顶位不同吸附高度 d 对应的体系总能量 E

吸附平面确定了,我们还要确定此平面离 Si(100)表面原子的距离及水分子是以什么取向在此表面上吸附的. 关于水分子在此表面上的取向,早就有定论^[2],即吸附时,水分子中的氧端朝下,在后来的研究中,人们普遍承认了这一事实. 假定 H₂O 分子平面与顶位 Si 原子的两悬键的取向重合,来看吸附高度如何. 计算得到不同吸附高度下的体系总能量做成 E-d 图如图 2 所示. 从图中可以看出,吸附高度为 2.27 Å. 保持水分子在此高度,而使其绕对称轴 X 轴(过顶位垂直于 Si(100)平面)旋

转,以确定上面对 H₂O 分子吸附取向的假定是否正确. 计算结果绘于图 3. 从中看到在 $\theta = 0^\circ$ 处存在能量最低点,即我们最初的假定与事实一致.

至此,我们选定了一个特殊吸附平面用于观察吸附势能面,即平行于 oyz 平面的平面 abcd,距 Si(100)平面 2.27 Å,水中氧原子在此平面上而氢原子取向平面平行于顶位 Si 原子

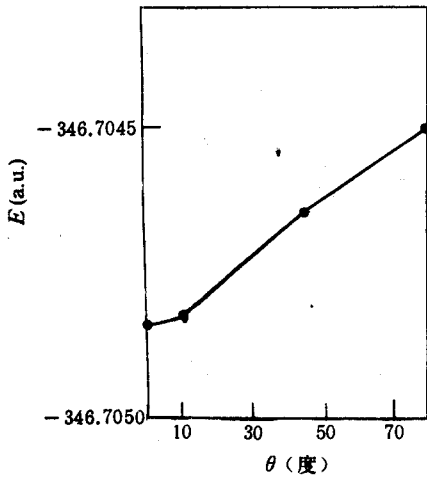


图 3 水分子在面位吸附高度 $d = 2.27 \text{ \AA}$ 下不同吸附角 θ 对应的体系总能量 E

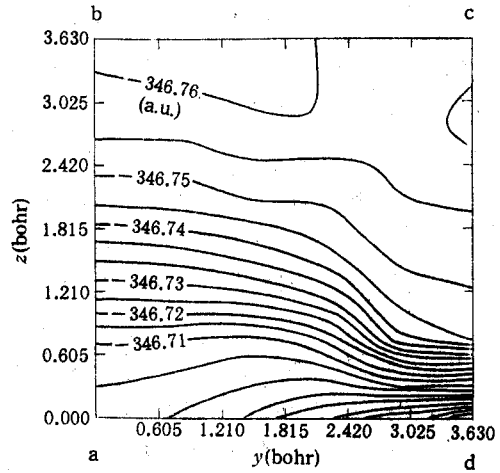


图 4 水在 Si(100)面吸附时位于平行于表面的 abcd 平面上的势能面 (a 顶位, b 洞位, c 桥位 I, d 桥位 II)

双悬键取向平面. 在此平面上, 我们等间距地改变 H_2O 分子的位置 (改变 y, z 取值), 得到相应的势能面如图 4 所示.

从图 4 容易看出, 洞位 (b) 处势能最低, 其次是桥位 I (c), 顶位 (a) 和桥位 II (d) 所处势能较高, 而又以桥位 II 最高, 各个吸附位之间势能面平缓地变化, 不存在势垒. 这说明洞位是最佳吸附位, 水在其它位上吸附时都会滑向此位. 这是在此 abcd 截面上的情况. 在其它切面上是如何呢? 从前面的结果看出, 顶位是不可能存在更稳定的吸附, 但其它位有可能, 特别是洞位和桥位 I. 但获得许多势能面来确定出最终结果显然是不合算的, 且我们从上面的势能面已对水在 Si(100)面上吸附的行为有了直观的认识, 为确定最佳吸附位, 我们只需分别在洞位和桥位 I 处象在顶位处一样计算出最佳吸附高度, 比较最佳吸附高度处的能量,

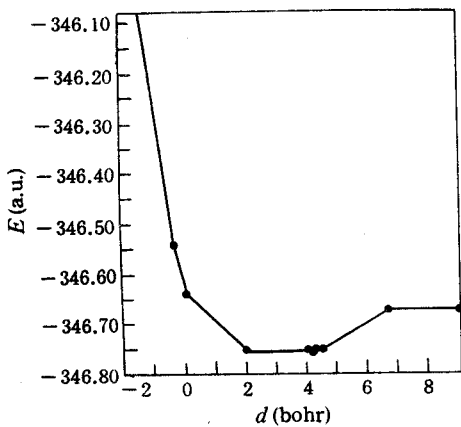


图 5 水分子在桥位不同吸附高度 d 对应的体系总能量 E

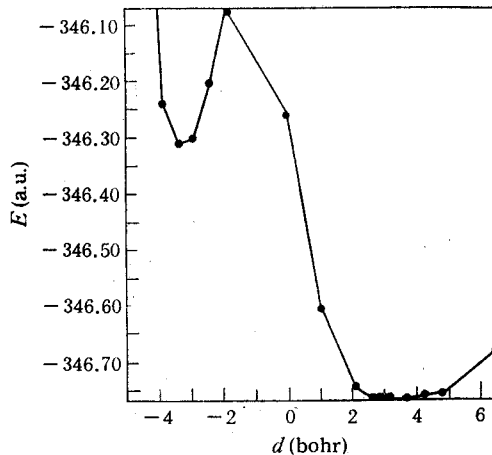


图 6 水分子在洞位不同吸附高度 d 对应的体系总能量 E

即可断定何处为最佳吸附位。

图 5 为对应桥位 I 时的计算结果. 从中得出, 此位的最佳吸附高度为 2.27 \AA , 体系总能量为 $-346.7544a. \text{ u.}$. 图 6 是对应洞位的计算结果, 可见, 最佳吸附高度为 1.63 \AA , 相应体系总能量为 $-346.7649a. \text{ u.}$. 虽然在吸附高度 $d = -1.78 \text{ \AA}$ 处还有一吸附亚稳态, 但要克服一势垒才能达到. 比较桥位 I 和洞位的计算结果, 我们得出, 洞位是吸附的最佳位置.

以上势能面的获得是在其它吸附位上水分子平面取向同顶位吸附时的取向等同这一假设下进行的. 事实并非如此, 经进一步计算我们得出, 在洞位最佳吸附状态为 $\theta = 37^\circ$, 吸附高度 $d = 1.53 \text{ \AA}$, 体系总能量为 $-346.7657a. \text{ u.}$; 桥位 I 结构参数为 $\theta = 69.6^\circ$, $d = 2.17 \text{ \AA}$, 吸附体系总能量 $E = -346.7550a. \text{ u.}$. 比较可见, 洞位势能仍为最低.

以上研究了人们以往最感兴趣的吸附位, 但我们发现还存在一可能的吸附位, 即桥位 II. 经计算得到, 桥位 II 吸附结构参数为 $\theta = 44^\circ$, $d = 2.27 \text{ \AA}$, 吸附体系总能量为 $E = -346.7488a. \text{ u.}$. 从能量看, 这一吸附位比桥位 I 高.

据此, 我们可以这样认识吸附的起始过程: 假定 H_2O 从远处过来, 从势能面上看, 最深的能是在谷洞位, 因此有可能 H_2O 分子最先吸附在洞位. 但也可能存在这样的情形, 即 H_2O 分子最先吸附到其它吸附位上, 由于存在图 4 这样的势能面, 水在其上移动时不存在势垒, 也容易到达最稳定的吸附位——洞位上.

曹培林^[17]曾经用 $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ 模型得出顶位是最可能的吸附位. 从我们的计算结果看, 在势能面上对应顶位的地方能量偏高, 是最不可能发生吸附的. Russo 等人^[19]采用 MNDO 方法和 $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}_9\text{H}_{14}$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ 模型, 得出洞位(该文中称为桥位, 以下讨论中使用本文定义的吸附位)是最佳吸附位. 我们得出的结论与他们是一致的, 但也存在着一些不同之处: 从他们的计算结果看, 桥位吸附比顶位吸附的结合能小许多, 就是说, 桥位吸附是最不可能的. 相反, 从我们的结果看出, 顶位吸附时的能量较高, 在此位吸附的机会是较少的. 另外, 我们还知道, 在桥位 II 吸附的可能性也比顶位吸附的大, 而 Russo 等人并没有考虑此位的吸附情形.

4 结 论

- (二) 桥位 I、桥位 II 和顶位吸附发生的可能性依次减小.
- (三) 由于势能面上不存在势垒, 从远处来的 H_2O 分子容易到达最佳吸附位——洞位.

参 考 文 献

- [1] F. Mayer, Surf. Sci., 1971, **27**:107.
- [2] K. Fujiwara, J. Chem. Phys., 1981, **75**:5127; Surf. Sci. 1981, **108**:124.
- [3] D. Schmeisser, F. J. Himpsel and G. Hollinger, Phys. Rev., 1983, **B27**:7813.
- [4] D. Schmeisser, Surf. Sci., 1984, **137**:197.
- [5] Y. J. Chabal, Phys. Rev., 1984, **29**:3677.
- [6] F. Stucki, J. Anderson and G. J. Lapeyre, Surf. Sci., 1984, **143**:84.
- [7] J. A. Schaefer, J. Anderson and G. J. Lapeyre, J. Vac. Sci. Technol., 1984, **B2**:359.

- [8] Y. J. Chabal, S. B. Christman, Phys. Rev. , 1984, **B29**:6974.
- [9] J. A. Schaefer, J. Anderson and G. J. Lapeyre, J. Vac. Sci. Technol. , 1985, **A3**:1443.
- [10] 邢益荣, 半导体学报, 1985, **6**:513.
- [11] C. U. S. Larsson, A. S. Flodstrom, R. Nyholm, L. Incoccia and F. Senf, J. Vac. Sci. Technol. , 1987, **A5**:3321.
- [12] C. U. S. Larsson, A. L. Johnson, A. Flodstrom and T. E. Madey, J. Vac. Sci. Technol, 1987, **A5**:842.
- [13] R. Magrath, R. Cimino, W. Braun, G. Thornton and I. T. McGovern, Vac. , 1987, **38**:251.
- [14] S. L. Bennett, E. M. Williams, Vac. , 1988, **38**:923.
- [15] C. U. S. Larsson, A. S. Flodstrom, Vac. , 1991, **42**:297.
- [16] S. Ciraci, H. Wagner, Phys. Rev. , 1983, **B27**:5180.
- [17] 曹培林, 半导体学报, 1986, **7**:617.
- [18] S. Katircioglu, Surf. Sci. , 1987, **179**:569.
- [19] N. Russo, M. Toscan, Surf. Sci. , 1987, **180**:599.
- [20] 张瑞勤, 戴国才, 关大任, 蔡政亭, 第六届全国半导体物理学术会议, 1987, 广州
- [21] R. Q. Zhang, G. C. Dai, Z. T. Zhang and D. R. Guan, Solid State Commun. , 1988, **65**:1625.
- [22] Y. R. Xing, J. A. Wu, J. P. Zhang, R. Q. Zhang, J. J. Wang and G. C. Dai, Proc. 19ICPS. , 1988, **1**:717.
- [23] 张瑞勤, 王家俭, 戴国才, 吴汲安, 张敬平, 邢益荣, 半导体学报, 1989, **10**:645; Chinese J. Semicond. , 1989 **10**:327.
- [24] R. Q. Zhang , Solid State Commun. , 1989, **69**:681.
- [25] 张瑞勤, 吴汲安, 邢益荣, 半导体学报, 1993, **14**:527.

Determination of Adsorption Site of H₂O on Si(100) Surface

Zhang Ruiqin, Chu Tianshu, Dai Guocai

(*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*)

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

Received 21 July 1994, revised manuscript received 28 September 1994

Abstract Potential contour map of cluster Si₆₆H₅₀-H₂O simulating H₂O adsorbed on Si (100) has been calculated by using semiempirical CNDO method. The results suggest that the best adsorption site is cave position, the adsorption probability of bridge I position, bridge II position and top position reduces in turn.

PACC: 8265, 3120N, 8220K