

Si(112)高密勒指数面的理论研究^{*}

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

(1992年1月7日收到;1992年5月11日收到修改稿)

本文用 $\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$ 、 $\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$ 、 $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ 和 $\text{Si}_{58}\text{H}_{46}$ 原子集团模型模拟 Si(112) 高密勒指数面,探讨了模拟 Si(112) 表面模型的选取,计算了诸原子集团中的电荷分布。发现, Si(112) 表面元胞所处的环境对表面元胞中电荷分布性质有根本影响, 大规模原子集团模型 $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ 较好地模拟了 Si(112) 表面的性质。不同的模型下都得到一个共同的电子结构特性, 即表面原子在悬键方向存在电荷的趋向集居, 且这种性质对台面原子尤为明显。这个结果说明, 表面电荷的趋向集居是由表面原子的结构特点决定的。

PACC: 6820, 7320, 3120N

一、引言

鉴于高密勒指数表面研究具有重要的科学和技术意义, 而理论研究又十分缺乏, 我们在对 Si(113) 表面和 Si(111) 表面对比研究^[1]的基础上, 本文进一步对另一具有特殊性能的 Si(112) 表面进行理论研究。

Si(112) 表面为一较为复杂的高指数面。每一表面元胞中象 Si(113) 面上一样具有台面原子和台阶原子, 所不同的是其台面原子由 Si(113) 上的一种变为两种, 图 1 所示为其包含有三个元胞周期的表面结构简图。与 Si(113) 面的这一差别, 使得其表面变得更为复杂, 相应地, 此表面上也显示出一些奇特的性质, 如表面结构不稳定^[2] 和表面功函数值较大^[3] 等。

Si(112) 表面复杂的结构特点, 给我们用原子集团模型模拟其表面性质带来了困难。我们不能企求用几个或十几个原子就能模拟其表面性质。具体用多大的集团才行? 这是我们要探讨的问题之一。当然我们可以做一个很大的原子集团, 让 Si(112) 表面元胞处于一个较理想的环境中, 但集团太大, 给计算带来困难。其一是计算量过大, 其二是所占计算空

* 国家自然科学基金资助课题。

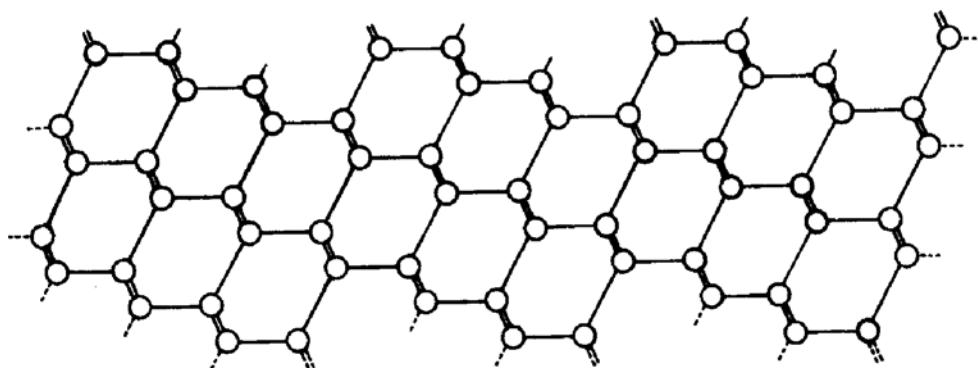


图 1 包含三个表面元胞周期的 Si(112)高密勒指数晶面侧视图

间过大,这都是我们所不期望的.因此本文的目的之一就是找一个较为合适的原子集团模型来模拟 Si(112)表面和研究其性质.

表面电荷分布性质可以反映出表面电子结构特点.在对 Si(113)表面的研究中我们发现,表面原子及其原子轨道上有较强的净电荷集居,由此解释了一些实验结果.在这里,我们仍计算表面电荷分布,探讨表面电子结构特点.

这里面临的问题是大原子集团计算,因此只能使用近似性较大的理论方法才能处理,本文仍采用 CNDO 理论方法^[4].

二、计算模型与参数化方案

本文分别用四个不同的模型来模拟 Si(112)表面,图 2a、b、c 和 d 分别是这四个模型的侧视简图,图中大圆表示 Si 原子位,小黑点为饱和边界悬键的氢原子.图中还给出了各模型中 Si 原子的编号,每个平面原子位右上角上的数字即分别是纸面向纸内方向上原子的编号.

图 2a 为较简单的 Si(112)模型,原子集团为 $\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$,表面元胞被放置于一由较少原子模拟的简单环境中,其中表面元胞中的两台面原子和一个台阶原子分别在相邻表面元胞中的台面和台阶原子的包围之中.

图 2b 为进一步简化的 Si(112)表面模型 $\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$,此模型中,表面元胞中的表面原子

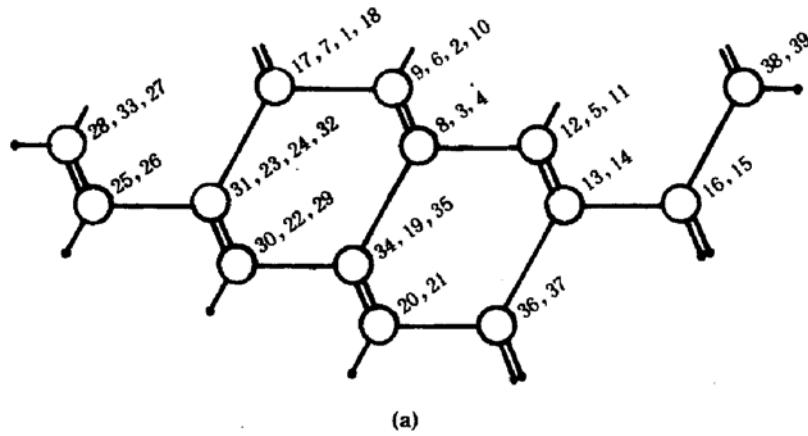
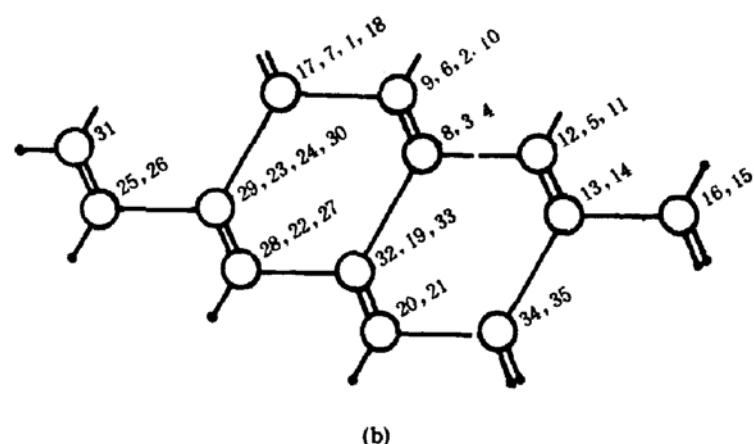
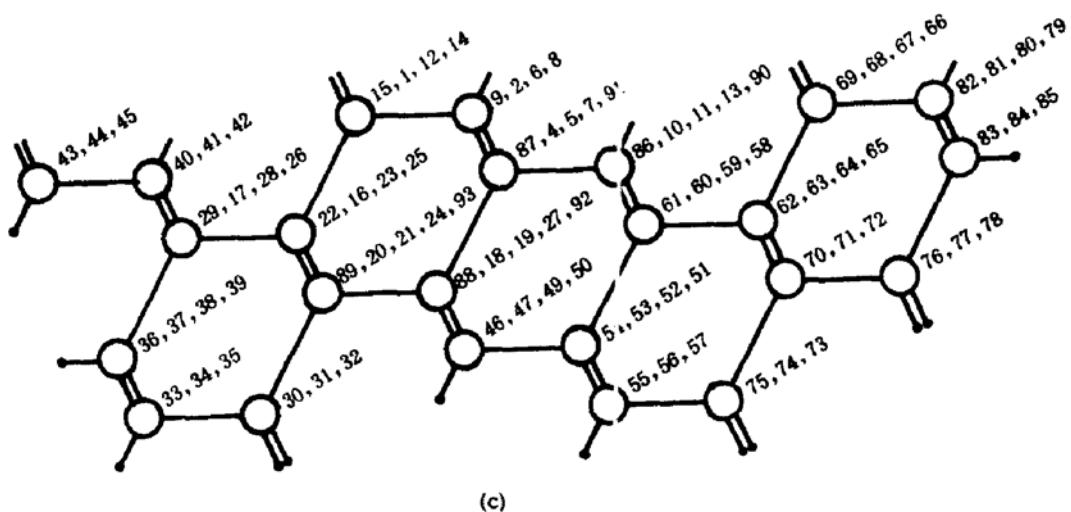
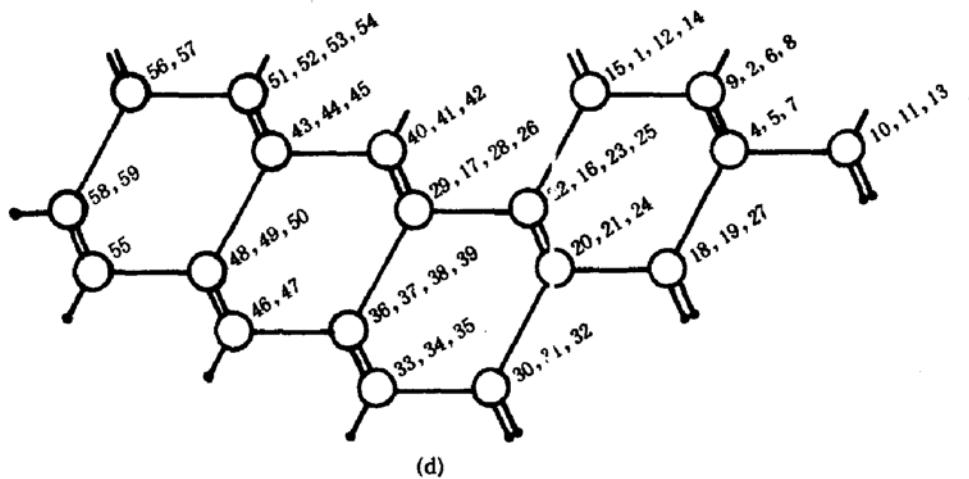


图 2a Si(112)表面 $\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$ 原子集团结构侧视简图

图 2b Si(112) 表面 $\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$ 原子集团结构侧视简图图 2c Si(112) 表面 $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ 原子集团结构侧视简图图 2d Si(112) 表面 $\text{Si}_{58}\text{H}_{46}$ 原子集团结构侧视简图

周围未能满足其基本的表面配位.

图 2c 中的 $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ 模型中, 表面元胞的台阶和台面原子被放置于一较好的环境中, 元胞内表面原子周围都由多个表面原子包围, 较真实地反映了近邻元胞的影响.

图 2d 是另一较复杂的 $\text{Si}_{58}\text{H}_{46}$ 原子集团模型, 这个模型中环境包围的台面和台阶原子分处不同的表面元胞。此模型中, 台阶和台面原子所处环境也较真实。该模型特点是台阶位于集团的中央附近, 我们认为此模型反映的台阶附近行为较为真实。此模型也用来同图 2c 模型进行比较, 以验证图 2c 的可靠性。

参数化方案同前文^[1], 在此不再赘述。

三、计算结果与讨论

图 2 四个模型的电荷分布计算结果分别列于表 1 中, 对应每个模型选取包含了 7 个不同的原子的情况, 分别对应一个双悬键原子、两个单悬键原子和四个不同位置的体内原子。为对比方便, 不同模型中取对应位的原子(表 1 中对应图 1d 模型的原子选取略有不同, 详情请对照模型简图)。

计算发现, 从图 2a 模型我们得不到一个收敛的结果。表 1 对应该模型给出的是迭代 12 次达到一虚假收敛的计算结果。由此虚假收敛结果看到, 表面原子上所集居的电荷异常显著, $\text{Si}5$ 原子上高达 3.058a.u. 的正电荷, 体内原子上也有非常大的电荷集居。这个很不合理的结果主要是计算的不收敛和模型的简单所致。计算不收敛的原因, 我们认为, 主要是模型不紧凑, 导致 Fock 矩阵奇异。即使在这个不成功的结果中, 我们仍可以看到, 双悬键原子由于夺取电子的能力强而带负电荷^[1]。各表面原子在其悬键方向较多地集居电荷, 且在台面原子上这一现象显得明显($\text{Si}5$ 除外), 具有类似于 $\text{Si}(113)$ 面的特征。

图 2b 模型的计算收敛很快, 应归功于去掉了棱角上的部分原子, 使模型变得较为紧凑, 但这却导致此模型偏离了 $\text{Si}(112)$ 表面元胞的基本环境要求。用此模型, 我们可以考查表面性质是否是主要由局域原子结构决定, 即环境的影响是否重要。表 1 对应各代表性原子上的荷电性质同图 2a 模型相应计算结果趋势一致, 但这里每个原子上的荷电量已下降了很多, 荷电量最高的仍是 $\text{Si}5$, 为 0.627a.u., 所列各体内原子所带电荷均在 0.115a.u. 以下, 但仍较大, 略显异常。要得到一可靠的结果仍需考虑模型的可靠性, 尽管我们已得到收敛性很好的结果。这是我们还要建造图 2c 和 d 模型的原因。从这个计算结果, 我们仍能够得到, 双悬键台阶原子上携带负电荷, 表面原子特别是台面原子上电荷趋向集居的结论。这里, 台面原子的趋向集居较图 2a 模型明显地多, 且两台面原子都是这样。我们从以上两个模型的计算结果可以归结出: 表面原子在悬键方向存在电荷的趋向集居, 这一性质对台面原子尤为明显; 这一性质是由表面原子的结构特点决定的, 因此, 用较小的计算模型, 我们即可以得到这一性质。

图 2c 的 $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ 大规模原子集团较真实地考虑了表面元胞所处的环境。此模型包含了 155 个原子, 计算中使用 428 个原子轨道线性组合成集团的分子轨道。计算发现, 此模型下计算收敛也很快, 计算结果也列于表 1 中, 从中可见计算结果已较合理: 首先, 表面原子上所带净电荷相对较小, 但比体内原子明显荷电; 其次, 双悬键台阶原子夺取电子而带负电^[1], 靠近它的单悬键台面原子由于被夺取电子而带正电; 另外, 一个值得注意的现象是, 远离台阶的台面单悬键原子 $\text{Si}11$ (对应图 2a 和 b 中的 $\text{Si}5$) 上却带较多的负电荷, 与图 2a 和 b 中的 $\text{Si}5$ 原子荷电恰为反号, 究其原因, 我们认为, 此台面原子远离台阶, 与另一元胞

中的台阶原子间也由两类体内原子相隔,因此尽管它本身电子云排布已不具有四面体刚性,但已不是台阶原子最直接、最容易地夺取电子的对象,故而此原子将主要显示其本身固有的性质(带有一条悬键,需要电子来饱和^[1]),即显示夺取电子的性质,从周围表面或体内原子上夺取部分电子而带负电荷。用此模型我们验证了图 2a 和 b 模型下所得的结论,即表面原子上尤其是台面原子上表面电荷的趋向集居是由表面原子的结构特点所决定的,因为在此模型下,尽管远离台阶的台面原子 Si11 荷电由前两模型的正电转变为负电,但所有表面原子上电荷在悬键方向上的趋向集居性质是一致的(注:图 2c 模型中台阶原子已明显表现出沿悬键反方向的趋向集居)。

表 1 还给出了图 2d Si₅₈H₄₆ 原子集团模型的计算结果,这个计算也收敛很快。此模型同图 2c 模型一样都较真实地考虑了表面元胞所处环境的影响,所不同的是,此模型中表面元胞的环境没有用图 2c 模型那样多的原子去模拟。而且我们在这里将一个元胞中的两台面原子与相邻元胞中的近邻台阶原子放到模型中央,这样可以考虑拐角处的真实情况。从这个计算结果,我们仍得到与图 2c 模型结果性质相同的表面原子电荷分布,即,台阶双悬键原子带负电,靠近台阶的台面原子带正电,而远离台阶的台面原子(拐角附近)带负电,相应原子上所带电荷总量与图 2c 的结果也相差不多,这一点说明计算结果已接近稳定可靠,同时也证明图 2c 模型已足够合理。在这个计算里,我们同样可以看到,表面原子上净电荷趋向集居,尤其在台面原子上表现明显,其中又以靠近台阶的台面原子为强,而台阶原子是沿悬键反方向趋向集居。

应该注意的是,图 2c 和 d 两稳定可靠的模型下,虽然靠近台阶的台面原子同所列体内原子荷电量相近,但仔细分析其各轨道集居的电荷可以发现,两者有根本的差别,此台面原子各轨道上荷电较多,致使其偏离 sp^3 杂化程度很大,但体内各原子上的各原子轨道集居电荷量都很小,基本保持 sp^3 杂化原则。

对比表 1 四个模型计算结果,我们注意到,远离台阶的台面原子表现出的性质最为特殊:首先它的荷电随模型尺寸的增加由正电转变为负电;其次,无论对这四个模型中哪一个来讲,此原子上的荷电量总是最大的;另外,从原子各轨道上集居的电荷性质及量上看,一旦计算收敛,其悬键方向上净电荷的集居变得明显,无论是它荷正电还是负电。这一性质与近台阶的台面原子不同,在那里,无论计算收敛与否,原子各轨道上集居的电荷总是沿悬键方向趋向集居,表现出偏离 sp^3 杂化的程度很大。远离台阶的台面原子性质受环境的影响灵敏地变化,或许是此表面表现出的不稳定性的起因,这值得我们进一步研究。

四、结 论

根据以上四种模型的 CNDO 计算我们得出:

1. 表面元胞所处环境对表面原子的荷电量及性质有根本的影响;
2. Si(112) 表面需要采用 Si₉₁H₄₄ 大规模原子集团才能较好地模拟;
3. 表面原子上净电荷的趋向集居性质是由表面原子的结构决定的,不受原子集团尺寸的影响,但是,其趋向集居的方向及各方向集居电荷的性质是受元胞所处环境的改变而改变的,其中台阶双悬键原子的趋向集居性质由简单模型中的不明显转变为较大原子集团

模型下沿悬键反方向的趋向集居;近台阶台面原子是趋向集居最显著的原子,无论模型尺寸大小如何,都显示出沿悬键方向的电荷集居;远离台阶的台面原子趋向集居随原子净电荷符号的变化而由小模型时沿悬键方向集居正电荷转变为大模型时的负电荷集居;

表 1 四个 Si(112) 表面集团模型中部分原子及其轨道上的净电荷

模 型	原 子 编 号	净 电 荷 (a. u.)	原子轨道上集居的净电荷(a. u.)							
			3s		3p _x		3p _y		3p _z	
			I	II	I	II	I	II	I	II
$\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$	1	-1.594	-0.548		-0.494		-0.364		-0.188	
	2	1.456		0.098		0.691		0.352		0.315
	5	3.058		0.519		0.880		0.821		0.838
	3	1.743	0.184	0.184	0.523	0.352	0.636	0.691	0.400	0.516
	14	2.500	0.239	0.239	0.765	0.709	0.733	0.783	0.763	0.769
	24	-2.074	-0.681	-0.681	-0.443	-0.329	-0.683	-0.754	-0.267	-0.310
	19	0.350	0.034	0.034	0.055	0.011	0.269	0.267	-0.008	0.038
$\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$	1	-0.517	-0.436		-0.018		-0.050		-0.013	
	2	0.336		-0.100		0.492		-0.028		-0.027
	5	0.627		-0.060		0.462		0.160		0.065
	3	0.179	0.030	0.030	0.098	0.109	-0.077	-0.087	0.128	0.127
	14	0.115	0.043	0.043	-0.035	0.112	0.033	0.014	0.074	-0.054
	24	-0.035	0.0	0.0	-0.011	0.046	-0.069	-0.089	0.045	0.008
	19	0.092	0.021	0.021	0.003	0.065	0.028	0.014	0.040	-0.008
$\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$	1	-0.144	-0.393	-0.393	-0.078	0.099	0.011	-0.166	0.316	0.316
	2	0.092		-0.127		0.241		-0.050		0.028
	11	-0.377		-0.255		-0.424		0.148		0.154
	5	0.097	0.015	0.015	-0.091	0.096	0.108	-0.079	0.065	0.065
	59	0.062	0.015	0.015	0.029	0.101	0.087	0.015	-0.069	-0.069
	16	0.089	0.001	0.001	-0.009	0.049	0.049	-0.009	0.048	0.048
	19	0.039	0.005	0.005	0.006	0.033	0.026	-0.001	0.002	0.002
$\text{Si}_{58}\text{H}_{46}$	1	-0.211	-0.410	-0.410	-0.051	0.072	-0.040	-0.163	0.289	0.289
	52	0.058		-0.179		0.262		-0.023		-0.002
	41	-0.230		-0.223		-0.196		0.112		0.078
	44	0.094	0.020	0.020	-0.059	0.074	0.098	-0.034	0.035	0.035
	17	0.037	0.012	0.012	0.019	0.101	0.090	0.009	-0.085	-0.085
	16	0.156	0.014	0.014	0.002	0.040	0.046	0.008	0.054	0.054
	49	0.001	0.006	0.006	0.000	-0.002	0.001	0.002	-0.004	-0.004

注: I 坐标系: x 方向选在 Si1 原子的一条悬键方向上;

II 坐标系: x 方向选在单悬键表面原子的悬键方向上.

4. 远离台阶的台面原子的性质受元胞的环境的变化灵敏地变化,此表面的不稳定性或许与这种性质相关,这值得引起人们的注意.

参 考 文 献

- [1] 张瑞勤,王家俭,戴国才,吴汲安,张敬平,邢益荣,半导体学报,10,645(1989);Chinese J. Semicond., 10, 327 (1989).
- [2] 邢益荣,未发表.
- [3] W. Ranke, Y. R. Xing(邢益荣),*Phys. Rev.*, B31,2246(1985).
- [4] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).

Theoretical Study of Si(112) High-Miller-Index Surface

Zhang Ruiqin

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

Wu Ji'an

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

Xing Yirong

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

and National Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 7 January 1992; revised manuscript received 11 May 1992)

Abstract

Large cluster models of $\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$, $\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$, $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ and $\text{Si}_{58}\text{H}_{46}$ are used to simulate the Si(112) surface, respectively. The net charge and its distribution of these systems are calculated by means of semiempirical CNDO-SCF method. The results indicate that the cluster models $\text{Si}_{39}\text{H}_{32}$ and $\text{Si}_{35}\text{H}_{30}$ are not large enough to simulate the Si(112) surface, and the cluster of $\text{Si}_{91}\text{H}_{64}$ is a reasonable one for modeling Si(112) surface. We also found that the net charges existing at surface atoms were concentrated in the direction (or in the opposite direction) of the corresponding dangling bonds—this property is determined by the atomic structure of the surface.

PACC: 6820, 7320, 3120N