

氢吸附导致的 SiC 表面金属化*

常昊¹ 杨莉¹ 王丽君² 吴健¹ 段文晖^{1,†}

(1 清华大学物理系 北京 100084)

(2 井冈山学院 吉安 343000)

摘要 文章报道了最近对氢吸附导致 β -SiC(001)- 3×2 表面金属化的研究结果. 提出了 β -SiC(001)- 3×2 表面金属化的一种新机制. 通过形成氢桥键(Si-H-Si 复合结构)形成表面 n 型掺杂. 该复合结构通过氢桥键增强了沟槽底部的弱结合的 Si-Si 二聚体, 并向体系的导带提供电子.

关键词 金属化, 氢桥键

Hydrogen adsorption induced metallization of SiC surface

CHANG Hao¹ YANG Li¹ WANG Li-Jun² WU Jian¹ DUAN Wen-Hui^{1,†}

(1 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2 Jinggangshan Institute, Ji'An 343000, China)

Abstract We report our recent theoretical studies on the hydrogen-induced semiconductor surface metallization observed in β -SiC(001)- 3×2 surface. We show that the surface metallization arises from a novel mechanism of n-type doping of surface band via formation of hydrogen bridgebonds (i. e., Si-H-Si complex). The hydrogen strengthens the weak Si-Si dimers in the subsurface by forming hydrogen bridge bonds, and donates electron to the surface conduction band.

Keywords metallization, hydrogen bridgebond

Si 一直是整个电子工业的基础. SiC 以其高频、高压、高载流子迁移率和耐高温的特性而被认为具有比 Si 更好的应用前景. 但是由于很难生长出大块完整的 SiC 单晶, SiC 的发展受到了很大的限制. 最近 Nakamura 等人^[1]做出了很高质量的 SiC 晶片, 使得整个情况为之改观. 因此, 如何处理 SiC 的表面, 如何在这些 SiC 的表面上制造电路将是 SiC 工业的下一个重要环节.

一般说来, 半导体的表面由于表面悬挂键(未饱和键)的存在会在原来体结构的能隙内引入杂质态而导致金属特性. 通常, 一些单价原子比如氢原子可以用来饱和这些悬挂键. 因此, 在过去的研究工作中, 都认为在半导体表面上吸附氢原子可以使其金属性消失. 然而, Derycke 等人^[2]最近的实验发现, 氢原子吸附在 β -SiC(001)- 3×2 重构表面上会导致表面的金属化. 他们给出如下的推测性解释: 由于该表面结构存在一个沟槽, 氢原子吸附会切断表面沟槽底部 Si-Si 二聚体的键, 使二聚体的一个 Si 原子和 H 原子形成了极为稳定的 Si-H 键, 而另一个 Si 原子形成 Si 悬挂键. 由于这个沟槽空间狭小, 不可能再有额外的氢原子被吸附进来, 饱和剩下的一个

Si 悬挂键, 从而使得整个体系变成了金属性.

本文将简要介绍我们最近对这个问题所作的理论研究^[3]. 我们证实了 Derycke 等人实验中观察到的氢吸附导致的 SiC 表面金属化的现象^[2], 但是给出了不同的物理机理. 我们指出表面金属化是由于氢吸附在沟槽底部 Si-Si 二聚体上形成的 Si-H-Si 复合结构导致的. 这种 Si-H-Si 复合结构比原来弱耦合的 Si-Si 二聚体更稳定. 更重要的是, 它给原来的半导体表面导带提供电子. 因此, 这种表面金属化是由于 n 型掺杂效应引起的, 氢原子在这里通过形成氢桥键给体系贡献一个电子, 从而将费米能级推到原来的导带底部之上而并不显著改变体系的能带. 从能量的角度, 氢原子吸附并不容易如 Derycke 等人所提出的那样, 破坏 Si-Si 二聚体, 形成 Si 悬挂键, 从而导致金属化.

我们使用基于密度泛函理论的第一原理计算方

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA311153)、国家教育部全国优秀博士论文专项基金(批准号 200017)、国家自然科学基金(批准号:10325415, 10274038)资助项目

2005-11-11 收到初稿

† 通讯联系人. Email: dwh@phys.tsinghua.edu.cn

法(VASP软件包)^[4]对这个体系进行了模拟研究. 计算采用了超软赝势平面波^[5], PW91 交换关联势^[6]及共轭梯度近似^[7]. 我们沿 SiC(001)面选择六层 Si 和 C 的原子层加上顶表面两层 Si 原子层^[6]和 6.5 Å 的真空层作为一个超胞, 将最底部三层原子固定来模拟 SiC 衬底, 并用氢原子来饱和最底层 C 原子的悬挂键以消除表面效应. 氢吸附效应则用上表面加氢来模拟.

首先我们研究了体系的几何结构. 通过对总能优化的方法, 我们得到了清洁的 β -SiC(001)的 3×2 表面重构结构. 这种重构表面的最顶层形成 Si-Si 二聚体, 第三层, 即沟槽底部的 Si 原子也形成了一个较弱的 Si-Si 二聚体. 这个结果和前人的计算结果一致^[8]. 随着加入氢原子, 由于表面最顶端的 Si-Si 二聚体依然存在悬挂键, 所以非常容易吸附氢而被饱和. 计算表明, 开始的两个氢确实吸附在顶端的 Si-Si 二聚体上.

当所有顶端 Si-Si 二聚体全部被氢饱和后, 再沉积的氢原子将攻击系统中最弱的键. 进一步的模拟显示, 再吸附氢将会吸附在沟槽底部的 Si-Si 二聚体附近, 这个结论和 Deryke 等人^[2]的结果是一致的. 但是我们优化出的吸附结构和 Deryke 等人^[2]推测的结构存在很大的差异. 他们认为氢原子和沟槽底部那个较弱的 Si 原子二聚体作用, 把这个二聚体内 Si 原子之间的 Si-Si 键切断. 这样, 二聚体的一个 Si 原子和 H 原子形成极为稳定的 Si-H 键, 而另一个 Si 原子形成悬挂键, 这个悬挂键导致了表面的金属化. 而我们的模拟表明, 从能量角度来看, H 原子并不容易打开沟槽底部的 Si-Si 二聚体以形成一个 Si-H 键和一个 Si 悬挂键(需要花费约 0.56 eV 的能量), 而容易与该 Si-Si 二聚体共同形成 Si-H-Si 复合结构(放出约 2.51 eV 的能量). 这种复合结构使原来的 Si-Si 二聚体被削弱, 两个 Si 原子的间距由原来的 2.43 Å 增加到 3.06 Å, 但是同时形成两个 Si-H 键, 键长为 1.65 Å, 比通常的 Si-H 单键键长 1.48 Å 略大.

我们利用电子局域函数——ELF(如图 1)来看看这个沟槽底部的氢原子是如何与两个 Si 成键的. ELF 表示了电子的局域性质, 介于 0 和 1 之间, ELF 值越大, 表示电子越局域, 越具有成键特征. 从图 1 我们可以清楚地看出, 沟槽底部那个吸附的氢原子在两个 Si 原子的正中间, 确实和两个 Si 原子同时成键.

由于我们否定了 Si 悬挂键的存在, 那么 H 吸附导致的 SiC 表面金属化必然有不同于 Deryke 等人

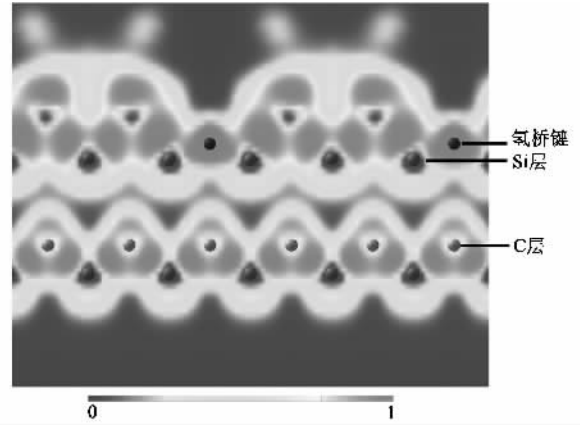


图1 计算得到的沟槽底部氢吸附的 $3C-\text{SiC}(001)-3 \times 2$ 表面 ELF(电子局域函数)图

提出的新的物理机理. 清洁的 β -SiC(001)- 3×2 重构表面是半导体性的, 具有两条很平的由顶端 Si-Si 二聚体的悬挂键引起的最低未占据带和最高占据带(杂质态), 带隙约 0.75 eV. 当顶端的 Si-Si 二聚体被氢饱和后, 那两条由悬挂键引起的带消失, 能隙增加为 1.15 eV, 体系仍然是半导体性的. 顶端 Si-Si 二聚体被氢饱和后, 氢吸附在沟槽底部 Si-Si 二聚体上, 形成 Si-H-Si 复合结构时体系的能带基本相似, 只是费米能级的位置不同: 费米能级位于能隙以上的导带底, 显示形成 Si-H-Si 复合结构后具有金属的特性. 所以正是这种 Si-H-Si 复合结构的形成导致了表面的金属化. 这种 Si-H-Si 结构并没有从本质上改变体系原来的导带和价带, 而是通过给体系贡献一个额外的电子使体系的费米能上移到导带底. 这种效应和半导体的 n 型掺杂相似.

总之, 氢吸附导致的 β -SiC(001)- 3×2 表面金属化是由于在表面的沟槽底部形成的 Si-H-Si 这种特殊复合结构导致的. 在 Si-H-Si 复合结构中的 H 扮演了施主的角色, 每个 H 会给表面能带贡献的一个电子, 从而将费米能级上移到导带底以上. 这种物理机制对其他半导体表面的研究也是非常重要的.

参考文献

- [1] Nakamura D *et al.* Nature (London), 2004 , 430 : 1009
- [2] Derycke V *et al.* Nat. Mater. , 2003 , 2 : 253
- [3] Chang H , Wu J , Gu B L *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 196803
- [4] Kresse G , Furthmuller J. Comput. Mater. Sci. , 1996 , 6 : 15
- [5] Vanderbilt D. Phys. Rev. B , 1990 , 41 : R7892
- [6] Perdew J P *et al.* Phys. Rev. B , 1992 , 46 : 6671
- [7] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 77 : 3865
- [8] Lu W , Krüger P , Pollmann J. Phys. Rev. B , 1999 , 60 : 2495