

β -SiC(001)(2×1)表面结构的第一性原理研究*

徐彭寿† 李拥华 潘海斌

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

(2004 年 11 月 26 日收到,2005 年 6 月 30 日收到修改稿)

利用缀加平面波加局域轨道(APW+LO)的第一性原理方法计算了 β -SiC(001)(2×1)表面的原子及电子结构. 原子结构的计算结果表明,与Si(001)(2×1)表面的非对称性Si二聚体模型不同, β -SiC(001)(2×1)表面为对称性的Si二聚体模型,其二聚体的Si原子间键长也较大,为0.269 nm. 电子结构的计算结果表明,在费米能级处有明显的态密度,因此 β -SiC(001)(2×1)表面呈金属性. 在带隙附近存在四个表面态带,其中的两个占有表面态带已由价带的同步辐射光电子能谱实验得到证实.

关键词:碳化硅,缀加平面波加局域轨道方法,原子结构,电子结构

PACC:7115,7320A

1. 引言

SiC是一种极具潜力的第三代宽带隙半导体. 由于它具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率、高载流子饱和漂移速率等优点,在高温、高频、高压、高功率和抗辐射微电子器件中有着重要的应用^[1]. 随着理论研究的不断深入及实验技术的不断提高,对SiC表面原子和电子结构的理论和实验研究也引起了人们极大的兴趣^[2-5].

SiC是一种IV族化合物半导体,由于C原子和Si原子的电负性不同,从而导致Si原子和C原子之间的电荷转移. 因此,SiC与同属IV族的半导体Si或Ge不同,它具有较强的离子性. SiC有多种多型体存在,实验上和理论上都将注意力集中在SiC的立方 β 相和六方 α 相上.

β -SiC(001)表面每个Si原子层和C原子层沿(001)方向交替出现,其间隔为 $a_0/4$,其中 a_0 为体态晶格常数. 因此, β -SiC(001)表面是极性面. 它具有两种不同端面:一种是Si原子在最外层的称为Si端面(Si-terminated surface),另一种是C原子在最外层的称为C端面(C-terminated surface),这两种端面具有不同极性. 在 β -SiC(001)表面上至今已发现了多种重构现象,如(1×1)(2×1), $c(2\times 2)$ (3×2),

$c(4\times 2)$ 等. 文献中针对以上结构提出了很多的模型. 基于实验上的研究,Dayan^[6]最先提出Si端面的SiC(001)的表面原子是以Si二聚体的形式有序排列的. 对于Si端面的 β -SiC(001)(2×1)重构,Power等^[7]根据他们对低能电子衍射(LEED)实验数据的动力学计算提出了一个键长为0.231 nm的二聚体模型,他们认为SiC(001)(2×1)表面原子的重构类似于Si(001)(2×1)表面,二聚体的两个Si原子在 z 方向有一定间距,因此被称为非对称的二聚体模型. 但Sabisch等^[8]在关于SiC(001)(2×1)的第一性原理计算中,提出了与Power等不同的二聚体模型,其二聚体键长为0.273 nm,远大于文献[7]给出的0.231 nm的结果,而且二聚体的两个Si原子在 z 方向的间距基本为零,因此被称为对称的二聚体模型. 由此可见,对于SiC(001)(2×1)重构表面的原子结构,至今未有定论. 本文基于一种全新的第一性原理计算方法,计算了 β -SiC(001)(2×1)表面的重构问题,希望通过理论计算并与其他实验和理论结果进行比较,进一步确定其表面结构的正确模型.

2. 计算方法

在表面结构的第一性原理计算中,我们通常采用层晶超原胞模型. 但在使用层晶模型时,也会遇

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20030358054)资助的课题.

† E-mail: psxu@ustc.edu.cn

到一些问题. 如果所取层晶的上下表面具有相同的结构和组成, 这时只要层晶足够厚, 层晶模型一般能很好地模拟真实表面. 层晶中间部分的电势和电荷分布一般能接近理想的半无限的体态情况. 然而, 如果层晶的上下表面具有不同的结构和组成, 如对于 β -SiC(001), 上下表面就可能分别为 Si 端面 and C 端面. 这时, 由于电荷转移或极化电荷的存在会在层晶区内产生宏观电场, 体内存在势场梯度, 层晶的中间区域就不能很好地模拟真实体内的情况, 从而导致层晶模型的失败. 实际上, 在采用层晶模型时, 我们仅对其中处于真实表面的一个原子端面感兴趣, 而另一个原子端面实际处于体态原子的理想位置. 这样, 对于极性面的层晶模型, 我们通常采用 H 原子钝化方法^[9], 即将原本处于体态位置的原子端面由于截断而形成的悬键全部用 H 原子饱和, 这就避免层晶的上下表面之间产生极化场, 从而使体内的势场梯度尽量减小. 计算结果表明, 采用 H 原子钝化后的层晶模型可以模拟真实的极性表面.

我们采用缀加平面波加局域轨道(APW+LO)的第一性原理方法计算 β -SiC(001)(2×1)表面的原子及电子结构. 有关该方法的基本原理, 在文献[10, 11]中已有叙述. 由于该表面是极性面, 因此我们采用 H 原子饱和的层晶模型模拟真实表面, 共取 14 个原子层, 间隙区的厚度取为 1.2 nm. 在计算过程中, 我们先计算 β -SiC(001)(1×1)的表面, 并且采用较少的原子层. 这样计算量比较小, 由此可以摸清一些计算的参数. 我们先用 7 个原子层的模型, 用 H 原子钝化. 所谓钝化是指用 H 原子将层晶的一个 C 面饱和. 我们让 H 原子自由弛豫, 直到达到一个稳定的结构. 然后再保持 H 端面原子位置不变, 逐渐增加原子的层数, 直至 H 原子在间隙态中所占的比例为零. 这样就排除了上下两个不同表面之间的相互作用, 由此得到了一个 14 层的层晶模型.

在 APW+LO 方法中, 晶体分为糕模(muffin-tin, MT)势球区和间隙区. Si 和 C 的 MT 球半径分别取为 0.0952 和 0.0687 nm, 而用于钝化的 H 的 MT 球半径取为 0.0370 nm. 基函数在间隙区的平面波截断取 $k_{\max} = 5$. 每个 MT 球内波函数球谐基矢的角动量截断取为 $l = 10$, 非球谐部分的势场展开采用角动量截断 $l_{ns} = 4$. 交换相关势采用局域密度近似(LDA). 二维布里渊区采样采用 5×10 的 Monkhorst-Pack 特殊样点. 让最外层的 Si 原子和次外层的 C

原子自由弛豫, 当原子力收敛到 0.001 eV/nm(对应原子坐标的位置不确定性小于 0.002 nm)时弛豫终止, 最后得到弛豫的重构表面.

3. 表面原子结构

图 1 是 β -SiC(001)(1×1)理想表面和(2×1)重构表面的顶视图和侧视图. 理想表面是(1×1)的, 弛豫后表面的 Si 原子一对一对的相互靠近, 成二聚体形式. 图 1(d)给出了表示原子结构的几个重要参数. d_1 表示二聚体原子之间的距离, d_2 表示二聚体原子在 z 方向的距离, d_3, d_4 表示表面 Si 原子与次表层 C 原子的距离. 表 1 列出了我们计算得到的 β -SiC(001)(2×1)表面的原子结构参数并与一些文献的计算结果和实验结果进行了比较. β -SiC(001)理想表面的两个 Si 原子之间的距离为 0.308 nm. 弛豫后, 表面的两个 Si 原子相互靠近, 形成 Si 二聚体, 它们的距离也缩短为 0.269 nm. β -SiC(001)(2×1)表面和 SiC(001)(2×1)表面的弛豫有相似之处, 如它们的表面都以 Si 二聚体的形式有序排列. 可是它们的结构并不完全相同. 首先, β -SiC(001)(2×1)表面 Si 二聚体的原子之间的距离为 0.269 nm, 要比 SiC(001)(2×1)表面 Si 二聚体的原子之间的距离 0.225 nm 大很多. 另外, 在 SiC(001)(2×1)表面, 两个 Si 原子在 z 方向的高度不一样, 即 d_2 为 0.036 nm, 而对于 β -SiC(001)(2×1)表面, 二聚体的两个 Si 原子在 z 方向的高度基本相等, 因此我们可以认为它们之间的键是对称性的, 而 SiC(001)(2×1)表面二聚体的两个 Si 原子由于高度不同, 它们之间的键是非对称性的. 我们知道, Si 的晶格常数为 0.543 nm, 而 SiC 的晶格常数为 0.308 nm. 因此, 对于 SiC(001)表面两个 Si 原子的运动自由度就要大很多, 亦即两个表面原子更容易相互靠近而成键. 另外, SiC 的离子性很强, 这样由表面 Si 原子到次表面 C 原子间会发生较大的电荷转移, 这样也会对表面键产生大的库仑排斥作用, 进一步阻碍两个表面 Si 原子相互靠近. 因此, 尽管 SiC(001)(2×1)表面和 SiC(001)(2×1)表面都会形成表面 Si 二聚体, 但它们的差异也是可以理解的.

从表 1 中可以看出, 我们得到的 β -SiC(001)(2×1)的表面结构参数与文献[8, 12]的理论计算结果非常接近, 而与文献[13—15]的理论计算结果以及文献[7]根据 LEED 实验进行的动力学计算所得结

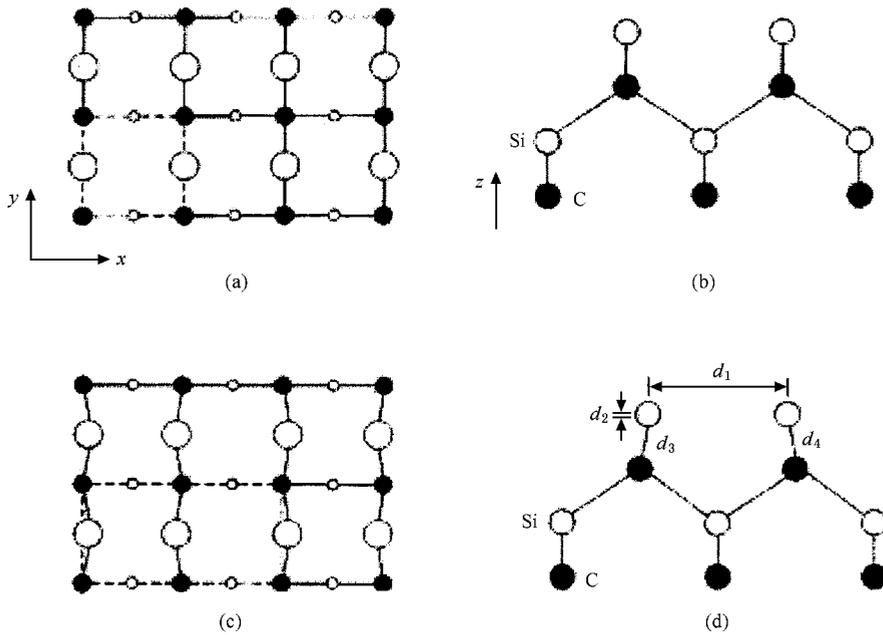


图 1 $\text{Si}(001)$ 理想表面的顶视图 (a)、理想表面的侧视图 (b)、 (2×1) 重构表面的顶视图 (c) 和 (2×1) 重构表面的侧视图 (d)

表 1 $\beta\text{-Si}(001)(2 \times 1)$ 表面的结构参数

结构参数	本文结果	文献 [8]	文献 [12]	文献 [13]	文献 [14]	文献 [15]	文献 [7]
d_1/nm	0.269	0.273	0.275	0.226	0.233	0.216	0.231
d_2/nm	0.000	0.000	0.000	0.005	0.020		0.020
d_3/nm	0.189	0.189			0.178		
d_4/nm	0.189	0.189			0.185		

果差别较大。Kackell 等^[12]用第一性原理的 LDA 采用平面波基函数和平滑的 Troullier-Martins 赝势得到一个对称的二聚体结果,且表面二聚体 Si 原子之间的距离为 $d_1 = 0.275 \text{ nm}$, 和我们的结果非常接近。相反, Craig 等^[14]采用基于经验参数的 MINDO 分子轨道方法,得到表面 Si 原子二聚体的键长为 $d_1 = 0.233 \text{ nm}$, 键的扭曲 $d_2 = 0.020 \text{ nm}$ 。而 Yan 等^[13]通过第一性原理计算得到的二聚体的键长为 $d_1 = 0.226 \text{ nm}$, 键的扭曲 $d_2 = 0.005 \text{ nm}$ 。文献 [14] 在计算表面的时候采用计算体态的一些经验参数。我们知道, 表面的原子与体态的原子有很大的不同, 直接将体态的经验参数应用到表面不是很合适。因此, 我们认为它不能合理地给出表面的定量信息。对于文献 [13] 的结论, 我们认为与他们所采用的布里渊区的 k 点数较少有关。在计算表面原胞时他们只用 Γ 来

进行布里渊区采样。而在我们的计算中, 则采用了 5×10 的 k 点。Power 等^[7]根据 LEED 实验进行的动力学计算研究 $\beta\text{-Si}(001)(2 \times 1)$ 表面得到表面 Si 原子二聚体的键长 $d_1 = 0.231 \text{ nm}$ 及其扭曲 $d_2 = 0.020 \text{ nm}$ 。在此之前人们对 $\text{Si}(001)(2 \times 1)$ 表面研究得比较多, 并在此表面发现了 Si 原子非对称的二聚体模型。这样文献 [7] 得到的结构参数可能会受到一些 $\text{Si}(001)(2 \times 1)$ 表面结构模型的影响。因此仅凭文献 [7] 根据 LEED 实验进行的动力学计算的结果很难判断 $\beta\text{-Si}(001)(2 \times 1)$ 表面重构的正确模型。由于缺乏其他实验数据比较, 对 $\beta\text{-Si}(001)(2 \times 1)$ 表面的重构模型还不能做出可靠的判断。但由于表面电子结构对表面原子的弛豫非常敏感, 因此我们希望通过表面电子结构的研究来进一步确定 $\beta\text{-Si}(001)(2 \times 1)$ 表面再构的结构模型。

4. 表面电子结构

我们采用的层晶模型中需要用 H 原子钝化其中的一个表面。使用 H 原子钝化的目的就是让其中一个面的悬键饱和, 饱和的键不会在带隙中产生表面带, 因此可以从 H 原子的态密度图上来判断 H 原子钝化的那个表面是否饱和。图 2 就是从层晶模型的计算中得到钝化的 H 原子的分态密度。从 H

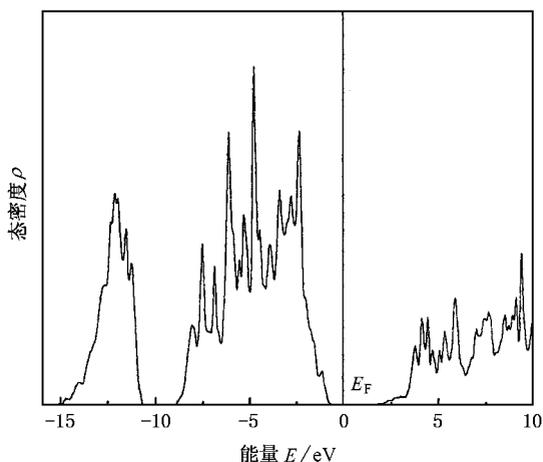


图2 层晶模型中H原子的态密度

原子态密度图中可以看出明显的价带、导带,但不存在带隙态,这说明被钝化的表面C原子和H原子都已饱和,从而表明我们的H钝化是成功的.由于在费米能级处的态密度为零,这就保证了我们计算结果的准确性.图3是 β -SiC(001)(2×1)表面Si,C原子态密度曲线.从图3(a)可以看出,费米能级处有非常明显的态密度,这说明 β -SiC(001)(2×1)表面具有典型的金属性质.从图3(b)(c)可以进一步看出,费米能级附近的态密度主要由表面Si原子和C原子构成.从图3(b)可以看出表面的Si在带隙及带隙附近有四个明显的表面态带,一个正好位于费米能级处,还有一个位于费米能级以上3 eV处,处

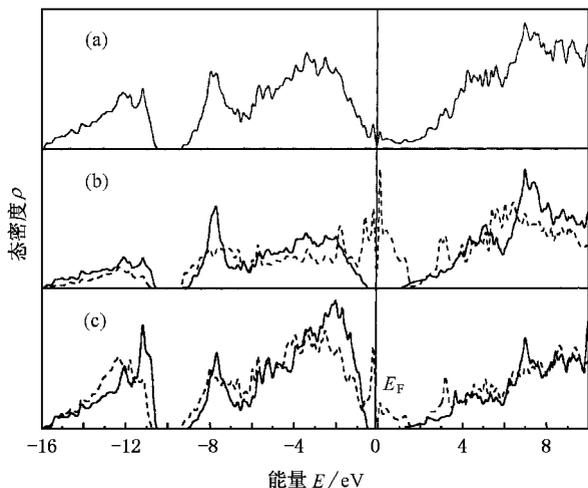


图3 β -SiC(001)(2×1)表面Si,C原子态密度 (a)总态密度;(b)Si原子态密度,实线是表面以下第九层Si原子态密度,虚线是表面Si原子的态密度;(c)C原子态密度,实线是表面以下第十层C原子态密度,虚线是表面以下第二层C原子态密度

于导带中,另两个位于费米能级以下,其中一个位于价带顶附近,另一个处于价带中,这两个带相差1 eV左右.

从同步辐射光电电子能谱(SRPES)实验^[16]所得到的 β -SiC(001)(2×1)表面的价带谱(如图4所示)可以看出,在价带顶附近有一个非常明显的表面态峰 V_1 ,从文献^[17]知,当入射光子能量改为65 eV时,还可以在 V_1 以下1 eV处发现另一个表面态峰 V_2 ,这和我们的理论计算结果基本符合.图5为表面原子的分态密度图.从图5可以看出,费米能级处的那个表面带主要由Si的s电子和p电子构成,位于费米能级以上3 eV处的表面带主要由Si的p电子和C的p电子构成,而位于价带顶附近和价带顶以

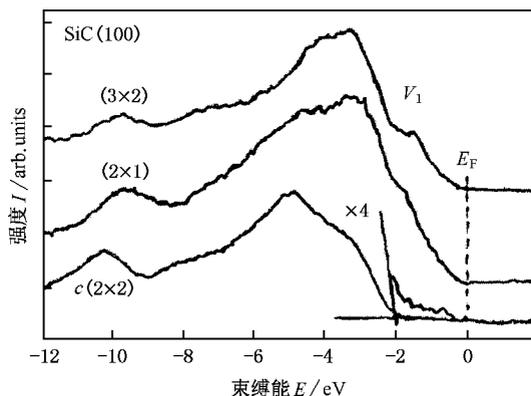


图4 SiC(100)不同重构表面上价带的SRPES $h\nu = 130$ eV. V_1 为表面态, E_F 为费米能级

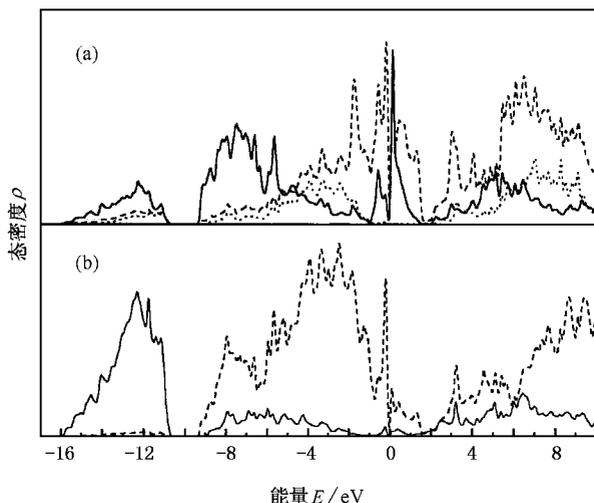


图5 β -SiC(001)(2×1)表面原子的分态密度 (a)表面Si原子的分态密度,(b)次表面C原子的分态密度.实线为s态,虚线为p态,点线为d态.费米能级 E_F 在 $E = 0$ 处

下的两个表面带主要由 Si 的 p 电子构成。

图 6 为层晶模型所得到的能带结构。从图 6 可以看出,费米能级和表面能带相交,因此 β -SiC(001)(2×1)表面呈金属性。在带隙及带隙附近我们发现了四个明显的表面能带(如图 6 中虚线所示)。从上到下依次是 σ^* , σ , π^* , π 。上面两个带为空态,由 σ 键构成的成键态和反键态。下面两个带为 π 键构成的成键态和反键态。我们发现这四个表面能带和图 3(b)中的四个明显的表面峰一一对应。我们的 β -SiC(001)(2×1)表面能带色散曲线与 Kackell 等^[18]用准粒子自能(GW)近似方法计算的能

带结构基本一致。只是他们计算得到的带隙要比我们的宽。这是由于 GW 方法能够给出准确的激发态能级位置。但是我们计算得到的占据态和他们得到的占据态是可以比较的。在他们的计算中同样得到了 σ^* , σ , π^* , π 等四个表面能带,其中 π^* , π 这两个占据的表面能带相对于价带顶的位置和我们的结果完全一致。他们用角分辨光电子能谱实验测量了 Γ - J' 区间的表面带的色散,发现与 π^* 的色散基本符合。这也进一步证明了我们进行的第一性原理计算的结果基本是正确的。

5. 结 论

本文用 APW + LO 的第一性原理方法计算了 β -SiC(001)(2×1)表面的原子及电子结构。与 Si(001)(2×1)不同,我们得到的是对称性的表面 Si 二聚体模型。二聚体的 Si 原子之间的距离也较大,为 0.269 nm。本文的结果与 Kackell 等的第一性原理计算结果一致,而与 Power 等由 LEED 实验进行的动力学计算结果以及其他的经验计算方法相差较大。本文的计算结果表明,在费米能级处有明显的态密度。 β -SiC(001)(2×1)表面呈金属性。在带隙附近存在四个表面态,其中处于价带顶以下两个相距 1 eV 的表面峰和 SRPES 观测到的两个表面峰相对应。计算的表面能带色散结果也与 Kackell 等用 GW 方法计算的结果一致。

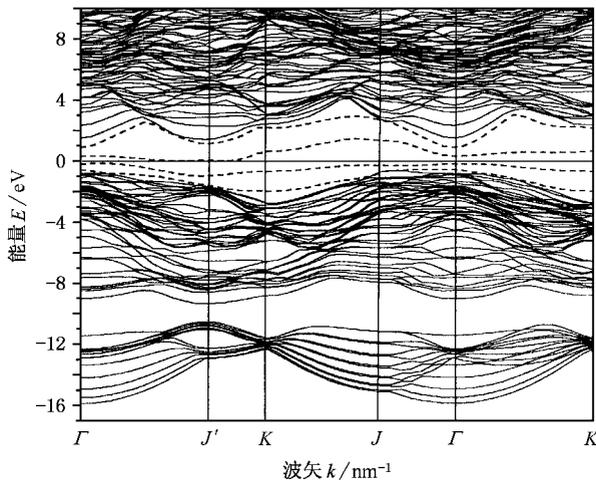


图 6 层晶模型得到的 β -SiC(001)(2×1)表面的能带 图中虚线为带隙中的几个表面带

- [1] Hao Y, Peng J, Yang Y T *et al* 2000 *The SiC Wide Band-gap Semiconductor Technology* (Beijing : Science and Technology Press) p1 (in Chinese) [郝 跃、彭 军、杨银堂等 2000 碳化硅宽带隙半导体技术 (北京 : 科学技术出版社) 第 1 页]
- [2] Bermudez V M 1997 *Phys. Stat. Sol. (b)* **202** 447
- [3] Xie C K, Xu P S, Xu F Q *et al* 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 804
- [4] Xie C K, Xu P S, Xu F Q *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2804 (in Chinese) [谢长坤、徐彭寿、徐法强等 2002 物理学报 **51** 2804]
- [5] Xu P S, Xie C K, Pan H B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [6] Dayan M 1986 *J. Vac. Sci. Tech. A* **4** 38
- [7] Power J M, Wander A, Van Hove M A *et al* 1992 *Surf. Sci.* **260** L7
- [8] Sabisch M, Kruger P, Mazur A *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 13121
- [9] Shiraishi K 1990 *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** 3455
- [10] Li Y H, Xu P S, Pan H B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 311 (in Chinese) [李拥华、徐彭寿、潘海滨等 2005 物理学报 **54** 311]
- [11] Li Y H, Xu P S, Pan H B *et al* 2004 *J. Univ. Sci. Tech. China* **34** 638 (in Chinese) [李拥华、徐彭寿、潘海滨等 2004 中国科学技术大学学报 **34** 638]
- [12] Kackell P, Furthmuller J, Bechstedt F 1995 *Proceeding of the Fifth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces* (New Jersey : Princeton Press)
- [13] Yan H, Smith A P, Jonsson H 1995 *Surf. Sci.* **330** 265
- [14] Craig B I, Smith P V 1990 *Surf. Sci.* **233** 155
- [15] Mehandru S P, Anderson A B 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9040
- [16] Bermudez V M, Long J P 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 475
- [17] Shek M L, Miyano K E, Dong Q Y *et al* 1994 *J. Vac. Sci. Tech. A* **12** 1079
- [18] Kackell P, Bechstedt F, Husken H *et al* 1997 *Surf. Sci.* **391** L1183

First principle study on β -SiC(001)(2×1) surface structure^{*}

Xu Peng-Shou[†] Li Yong-Hua Pan Hai-Bin

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(Received 26 November 2004; revised manuscript received 30 June 2005)

Abstract

We calculate the atomic and electronic structure of β -SiC(001)(2×1) using augmented plane wave and local orbital (APW+LO) method. The calculated results show that the atomic structure of β -SiC(001)(2×1) surface can be described by symmetrical Si dimer model, which is different from the asymmetrical Si dimer model of Si(001)(2×1) surface. The bond length of Si dimer of β -SiC(001)(2×1) surface is 0.269 nm, which is larger than that of Si(001)(2×1) surface. The calculated results of electronic structure show that a prominent density of states exists at the Fermi level, so β -SiC(001)(2×1) surface has the characteristics of metal. There are four surface state bands in the gap. Among them, two occupied surface state bands have been confirmed by valence band spectra of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy.

Keywords : SiC, augmented plane wave and local orbital method, atomic structure, electronic structure

PACC : 7115, 7320A

^{*} Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20030358054).

[†] E-mail : pssxu@ustc.edu.cn