

3C-SiC(001)(2×1)表面原子与电子结构研究*

刘 福 周继承† 谭晓超

(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)
(2008 年 11 月 12 日收到,2009 年 4 月 13 日收到修改稿)

采用广义梯度近似的密度泛函理论方法计算了 3C-SiC(001)(2×1)表面的原子及电子结构.计算结果表明,3C-SiC(001)(2×1)表面为非对称性的 Si 二聚体模型,其二聚体的 Si 原子间键长为 0.232 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 3C-SiC(001)(2×1)表面呈金属性.在带隙附近存在四个表面态带,一个位于费米能级附近,一个位于费米能级以上 5 eV 处,另外两个位于费米能级以下的价带中.

关键词:碳化硅,密度泛函理论计算,原子结构,电子结构

PACC:7115,7320A

1. 引 言

SiC 材料是一种宽带隙半导体材料,具有禁带宽度大、击穿电压高、电子饱和和漂移速率高、电子迁移率高、热导率高、介电常数小、抗辐射能力强、化学稳定性好等优良的物理化学性质,以及与硅集成电路工艺兼容等特点,成为制造高温、高频、大功率、抗辐射、不挥发存储器件及光电集成器件的优选材料^[1,2].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^[3].

SiC 是具有独特性质的 IV 族化合物半导体:沿着 Si-C 键存在电荷极化使得 SiC 是具有极化性质的半导体,而其极化性质介于 GaAs 和 ZnSe 之间;四面体的 SiC 存在着数百种的多型体,使得其具有广泛应用前景;此外,由于其具有宽带隙和高硬度,SiC 被认为是最为适合在高温和高压下工作的电子器件材料.SiC 与氮化物的晶格失配比较小,也是一种很好的用来生长氮化物的基底材料.

在 3C-SiC(001)表面上至今已发现了多种重构现象,如(1×1)(2×1),c(2×2)(3×2),c(4×2)等.Kaplan 在其开创性的工作^[4]中指出,在 1000 K 的 Si 熔融物中,会形成这样一个可逆的结构循环:

从(1×1)的 C 终结的表面(类似石墨),变成 c(2×2)的 C 终结的重构结构,继而成为 c(4×2)或者 p(2×1)的 Si 终结的重构结构,最后是富含 Si 的(3×2)几何形态.基于实验上的研究,Dayan^[5]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 3C-SiC(001)(2×1)重构,Power 等^[6]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 3C-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^[7]在关于 3C-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,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.徐彭寿等^[8]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 3C-SiC(001)(2×1)表面原子结构,其二聚体键长为 0.269 nm, Si 原子在 z 方向上的间距为零,得出了对称的二聚体模型.由此可见,对于 3C-SiC(001)(2×1)重构表面的原子结构,至今未有定论.本文基于广义梯度近似的密度泛函理论,计算了 3C-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.

* 国家自然科学基金(批准号:60371046),湖南省科技重大专项资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: jicheng@mail.csu.edu.cn

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胞模型.3C-SiC(001)上下表面分别为 Si 端面 and C 端面,这样的层晶上下表面具有不同的结构组成.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^[9],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.为了克服以上的不足,Shiraishi^[10]提出了一个用 H 钝化的层晶模型,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能很好地计算极性面的原子和电子结构.

我们采用的第一性原理计算是在密度泛函理论(DFT)局域密度近似(LDA)的框架下进行的.计算采用 Wang 和 Perdaw 提出的广义梯度近似来描述交换关联势,平面波截断能取 500 eV.二维布里渊区采用 7×11 的 Monkhorst-Pack 特殊样点来计算原子结构弛豫,而电子结构计算采用 11×17 的 Monkhorst-

Pack 特殊样点.在计算过程中,用 H 原子饱和的层晶模型模拟真实表面.SiC 晶格常数取理论优化值 3.075 Å.层晶模型取 8 个原子层,真空层厚度取为 1.0 nm.层晶模型底面的 C 面用 H 原子饱和,并让 H 原子和表面 4 层的 Si 和 C 自由弛豫,由此得到了一个 8 层的层晶模型.

3. 表面原子结构

图 1 是 3C-SiC(001)-(2×1)理想表面和重构表面的顶视图和侧视图.图中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 , d_3 表示表面 Si 原子与次表层 C 原子的距离, Δd 表示二聚体原子在 z 方向的距离.从表 1 的计算结果可知,3C-SiC(001)(2×1)理想表面的两个 Si 原子之间的距离为 0.3075 nm.弛豫后,表面的两个 Si 原子相互靠近并形成 Si-Si 键二聚体,其键长为 0.232 nm. d_2 为 0.182 nm, d_3 为 0.188 nm, Δd 为 0.011 nm,可知 3C-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.我们认为表面 Si 存在悬挂键,是极性表面,形成非对称的二聚体,这与 Si(001)(2×1)表面重构结构

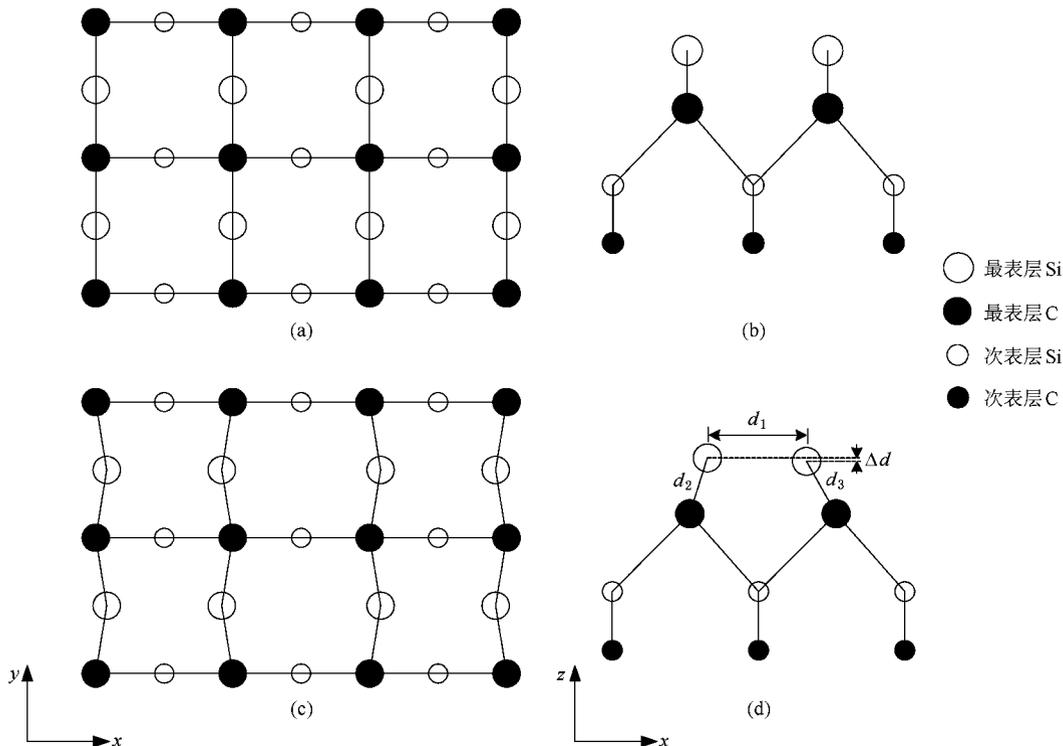


图 1 SiC(001)(2×1)理想表面的顶视图(a),理想表面的侧视图(b),(2×1)重构表面的顶视图(c),(2×1)重构表面的侧视图(d)

类似.

从表 1 中可以看出,我们得到的 3C-SiC(001)(2×1)的表面结构参数与 Yan 等^[11]的理论计算结果以及 Power 等根据 LEED 实验进行的动力学计算所得结果比较接近,与 Sabies 等理论计算结果以及徐彭寿等缀加平面波加局域轨道的第一性原理计算差别较大. Yan 等通过第一性原理计算得到的二聚体的键长 d_1 为 0.226 nm,键的扭曲 Δd 为 0.005 nm. Power 等根据 LEED 实验进行的动力学计算研究 3C-SiC(001)(2×1)表面得到表面 Si 原子二聚体的键长 d_1 为 0.231 nm,键的扭曲 Δd 为 0.020 nm. 本文计算出 Δd 为 0.011 nm,表明 3C-SiC(001)(2×1)表面为非对称性的 Si 二聚体模型. Sabiesh 等理论计算表面 Si 原子二聚体的键长 d_1 为 0.273 nm,键的扭曲 Δd 为 0 的对称性 Si 二聚体模型. 徐彭寿等通过缀加平面波加局域轨道的第一性原理计算,表面 Si 原子二聚体的键长 d_1 为 0.269 nm,键的扭曲 Δd 为 0,得出对称性的 Si 二聚体模型. Sabiesh 等与徐彭寿等都是通过一样的理论计算方法,势中 Si, C 原子间相互作用势更强,得到对称二聚体模型. Craig 等^[12]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 d_1 为 0.233 nm,键的扭曲 $\Delta d = 0.020$ nm. Craig 等计算表面的时候采用了计算体态的一些经验参数,我们认为直接将体态的经验参数应用到表面不是很准确. 表面电子结构对表面原子的弛豫非常敏感,下面通过表面电子结构的研究来进一步确定 3C-SiC(001)(2×1)表面再构的结构模型.

表 1 3C-SiC(001)(2×1)的表面结构参数

结构参数	本文结果	文献 6]	文献 7]	文献 11]	文献 12]	文献 8]
d_1/nm	0.232	0.231	0.273	0.226	0.233	0.269
d_2/nm	0.182		0.189		0.178	0.189
d_3/nm	0.188		0.189		0.185	0.189
$\Delta d/\text{nm}$	0.011	0.020	0.000	0.005	0.020	0.000

4. 表面电子结构

图 2,图 3 分别是 3C-SiC(001)(2×1)表面 Si, C 原子态密度曲线,图 4 是表面总态密度图.从图 4 可以看出,费米能级处有非常明显的态密度,这说明 3C-SiC(001)(2×1)表面具有典型的金属性质.从

图 2,图 3 可以进一步看出,底层 Si, C 原子有明显的带隙宽度,具有典型的非金属性质,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 2 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附近,一个位于费米能级以上 5 eV 处,处于导带中,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.图 5,图 6 为表面 C, Si 原子的分态密度图.从图中可以看出,费米能级附近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 5 eV 处的表面带主要由 Si 的 p 电子和 C 的 p 电子构成,而位于价带顶以下的两个表面带主要由 Si 的 p 电子构成.

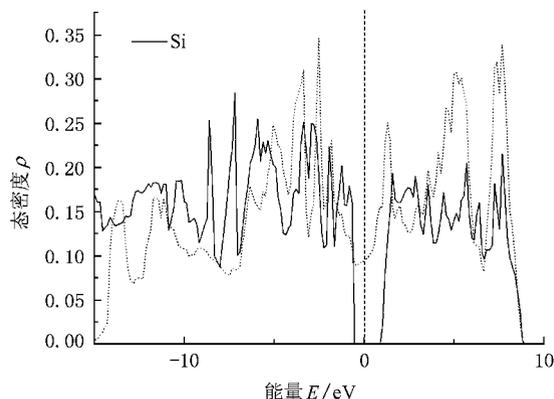


图 2 3C-SiC(001)(2×1)表面 Si 原子态密度图(虚线是表面 Si 原子态密度,实线是表面以下第 7 层 Si 原子态密度,0 点对应费米能级)

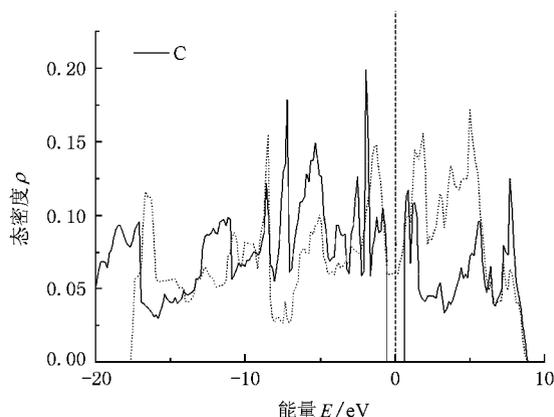


图 3 SiC(001)(2×1)表面 C 原子态密度图(虚线是表面 C 原子态密度,实线是表面以下第 8 层 C 原子态密度,0 点对应费米能级)

图 7 为层晶模型所得到的能带结构.从图中可以看出,有 2 条能带与费米能级相交,这 2 条能带与

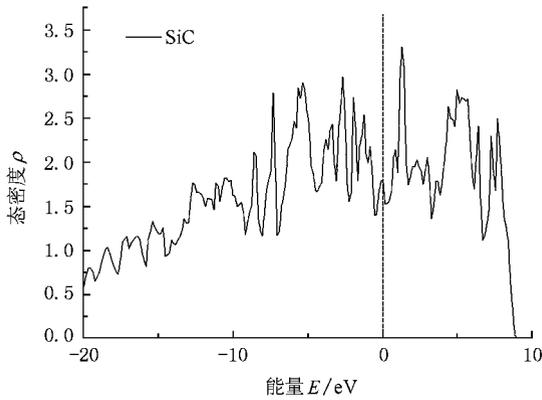


图4 SiC(001)(2x1)表面总态密度图(0点对应费米能级)

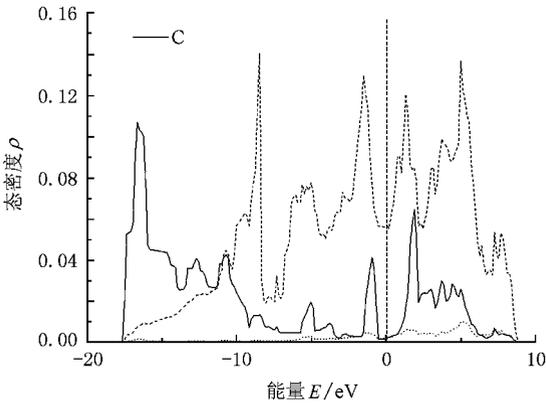


图5 3C-SiC(001)(2x1)表面C原子分态密度图(实线为s态,虚线为p态,点线为d态,0点对应费米能级)

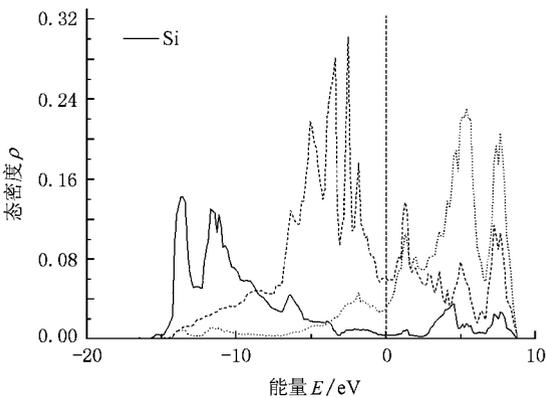


图6 3C-SiC(001)(2x1)表面Si原子分态密度图(实线为s态,虚线为p态,点线为d态,0点对应费米能级)

其他能带纠缠,杂化,并没有显著的带隙,导致3C-SiC(001)(2x1)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,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

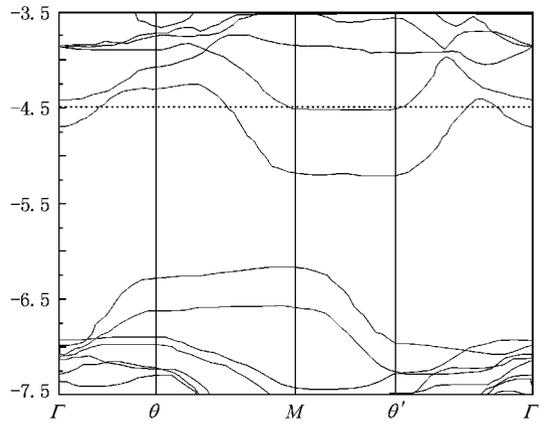


图7 层晶模型的3C-SiC(001)(2x1)表面能带图(虚线对应费米能级)

态和反键态.下面两个带为 π 键构成的成键态和反键态.在 θ 与 M 区间 σ^* , σ 由理想3C-SiC(001)(2x1)表面的Br能带分裂而成; π^* , π 由理想3C-SiC(001)(2x1)表面的D能带分裂而成.这四个表面能带与理想表面的Br能带和D能带明显不同,但对称中心没变^[13].这四个表面能带和图2中的四个明显的表面峰一一对应.我们的3C-SiC(001)(2x1)表面能带色散曲线与Kackell等^[14]用GW方法计算的能带结构基本一致.他们用角分辨光电子能谱实验测量了区间的表面带的色散,发现和 π^* 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

本文采用广义梯度近似的密度泛函理论方法计算了3C-SiC(001)(2x1)表面的原子及电子结构.计算结果表明3C-SiC(001)(2x1)表面为非对称性的Si二聚体结构,二聚体Si原子间键长为0.232 nm,键的扭曲为0.011 nm.这与Power等由LEED实验进行的动力学计算结果以及Yan等的理论计算结果一致,与其他的理论计算方法有所差别.计算结果表明,在费米能级处有明显的态密度,3C-SiC(001)(2x1)表面呈金属性.在带隙附近存在四个表面态,一个位于费米能级附近,一个位于费米能级以上5 eV处,另外两个位于费米能级以下的价带中.在带隙及带隙附近我们发现了四个明显的表面能带,分别由 σ 键构成的成键态和反键态, π 键构成的成键态和反键态组成.

- [1] Lei Y M , Yu Y H , Ren C X , Zou S C , Chen D H , Wong S P , Wilson I H 2000 *Thin Solid Films* **365** 53
- [2] Sha Z D , Wu X M , Zhuge L J. 2005 *Vacuum* **79** 250
- [3] Bermudez V M 1997 *Phys. Stat. Sol. (b)* **202** 447
- [4] Kaplan R 1989 *Surface Science* **215** 111
- [5] Dayan M 1986 *J. Vac. Sci. Tech. A* **4** 38
- [6] Power J M , Wander A , Van Hove M A *et al* 1992 *Surf. Sci.* **260** L7
- [7] Sabisch M , Kruger P , Mazur A *et al.* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 13121
- [8] Xu P S , Pan H B , Li Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5824 (in Chinese) [徐彭寿、李拥华、潘海斌 2005 物理学报 **54** 5824]
- [9] Xie C K , Xu P S , Xu F Q , Pan H B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2804 (in Chinese) [谢长坤、徐彭寿、徐法强、潘海斌 2002 物理学报 **51** 2804]
- [10] Shiraishi K 1990 *Phys. Soc. Jpn.* **59** 3455
- [11] Yan H , Smith A P , Jonsson H 1995 *Surf. Sci.* **330** 265
- [12] Craig B I , Smith P V. 1990 *Surf. Sci.* **233** 255
- [13] Jiang Z Y , Xu X H , Wu H S , Zhang F Q , Jin Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese) [姜振益、许小红、武海顺、张富强、金志浩 2002 物理学报 **51** 1586]
- [14] Kackell P , Bechstedt F , Husken H *et al* 1997 *Surf. Sci.* **391** L1183

First-principles study on 3C-Si(001)(2 × 1) surface atomic structure and electronic structure *

Liu Fu Zhou Ji-Cheng[†] Tan Xiao-Chao

(School of Physical Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 , China)

(Received 12 November 2008 ; revised manuscript received 13 April 2009)

Abstract

We calculate the atomic and electronic structure of 3C-Si(001)(2 × 1) using density functional calculations within the generalized gradient approximation. The calculated results show that the atomic structure of 3C-Si(001)(2 × 1) surface can be described by dissymmetrical Si dimmer model. The bond length of Si dimmer of 3C-Si(001)(2 × 1) surface is 0.232 nm. The calculated results of electronic structure show that a prominent density of states exists at the Fermi level, so the 3C-Si(001)(2 × 1) surface has the characteristics of metal. There are four surface state bands in the gap, one of which is located near the Fermi level, another at 5 eV above Fermi level, and the others in the valence bands below Fermi level.

Keywords : SiC , density functional calculation , atomic structure , electronic structure

PACC : 7115 , 7320A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60371046) and the Hunan Province Grand Science and Technology Special.

[†] Corresponding author , E-mail : jicheng@mail.csu.edu.cn