

## Al原子在Si表面扩散动力学的第一性原理研究

张恒 黄燕 石旺舟 周孝好 陈效双

### First-principles study on the diffusion dynamics of Al atoms on Si surface

Zhang Heng Huang Yan Shi Wang-Zhou Zhou Xiao-Hao Chen Xiao-Shuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 207302 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190783

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190783>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in  $\alpha$ -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

Al和O间隙原子对 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

NiTi(110)表面氧原子吸附的第一性原理研究

First-principles study on the adsorption of oxygen at NiTi (110) surface

物理学报. 2017, 66(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216801>

Ti<sub>3</sub>AC<sub>2</sub>相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti<sub>3</sub>AC<sub>2</sub> (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报. 2017, 66(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057102>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 66(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

## Al 原子在 Si 表面扩散动力学的第一性原理研究\*

张恒<sup>1)2)</sup> 黄燕<sup>1)</sup> 石旺舟<sup>2)</sup> 周孝好<sup>1)†</sup> 陈效双<sup>1)</sup>

1) (中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) (上海师范大学数理学院, 上海 200234)

(2019 年 5 月 22 日收到; 2019 年 8 月 23 日收到修改稿)

为了更好地在 Si 衬底上外延生长 GaN 薄膜, 需要先生长缓冲层 (如 AlN), 其中能否对起始的金属 Al 层实现可控生长, 将决定最终外延层的材料质量. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 理论上模拟计算了金属 Al 原子分别在清洁的、H 原子和 Cl 原子钝化的 Si(100) 及 Si(111) 表面的吸附及扩散动力学行为. 研究结果显示, 在清洁的 Si(100) 表面上, Al 原子易于吸附在沟槽中  $Tr$  位点, 沿沟槽呈曲折状扩散; 在 H 钝化、Cl 钝化的 Si(100) 表面上, Al 原子易于吸附在二聚体列顶部的  $H$  位置, 在二聚体列顶部沿直线扩散. 在不同方式处理的 Si(111) 表面, Al 原子的最稳定吸附位置相同, 均易吸附于第二层 Si 原子的  $Top$  位 ( $T_4$  位点), 扩散路径类似, 均沿  $T_4$  到  $H_3$  (空心位点) 的路径扩散. 无论是 Si(100) 还是 Si(111) 表面, H 钝化、Cl 钝化处理 Si 表面均有效降低 Al 原子的扩散能垒, 使 Al 原子更容易在二维表面上扩散, 并通过吸附能的比较以及差分电荷密度图分析, 讨论了不同 Si 表面状态对金属 Al 原子吸附和扩散行为调制的物理机制.

关键词: Si 表面, Al, 密度泛函理论, 吸附, 扩散

PACS: 73.61.Ey, 68.43.-h, 73.20.-r

DOI: 10.7498/aps.68.20190783

## 1 引言

GaN 是发光二极管、高频电子仪器、紫外波段探测器等半导体设备常用的材料, 具有宽带隙 ( $E_g = 3.4$  eV)、耐腐蚀等优点<sup>[1,2]</sup>. GaN 需要外延生长在异质结衬底上, 其中蓝宝石 ( $Al_2O_3$ )、碳化硅 (SiC) 和 Si 是常用的衬底<sup>[3,4]</sup>. 蓝宝石由于稳定性高而不能进行微加工, 碳化硅因为成本太高无法大面积应用<sup>[5]</sup>. 与这些衬底相比, Si 具有价格低、导热性好和技术成熟的优点, 因此被认为是一种最有前景的 GaN 外延衬底<sup>[6]</sup>. 然而, Si 和 GaN 之间存在晶格失配 (20%) 和热膨胀系数失配 (56%) 的问题, 阻碍了 Si 衬底上 GaN 外延生长<sup>[7]</sup>. 因此需要在 Si 衬底上先生长适当的缓冲层 (如 AlN) 来实现 Si 基 GaN 的高质量生长<sup>[6]</sup>. 最近实验报道在生

长 AlN 缓冲层之前, 通过控制预铺纯金属 Al 层的生长时间和温度, 可以使 GaN 晶体质量和表面形态得到改善<sup>[8-11]</sup>. 由于外延生长过程中很难在实验上对其微观反应机理进行表征, 因此, 为了更好地实现对 Si 基 GaN 材料的可控外延生长, 需要结合理论模拟等手段, 从原子尺度来理解该生长过程的微观机制. 近年来, 在二维材料研究中, 例如, 如何进一步拓展其功能的应用, 也需要从原子尺度去理解和认识其中的微观机理<sup>[12-14]</sup>.

借助于理论模拟计算, 可以分析预铺 Al 原子在 Si 表面的吸附几何位置、成键和电子转移等情况. 例如 Albao 等<sup>[15]</sup> 计算 Al 原子易于吸附在 Si(100) 沟槽中的  $Tr$  位点, 在 Si(100) 表面 Al 原子存在 5 条扩散路径, 在垂直和平行于 Si-Si 二聚体对应的最低扩散能垒分别是  $E_{\perp} = 0.466$  eV,  $E_{\parallel} = 0.305$  eV. Luniakov 等<sup>[16]</sup> 报道在 Si(111) 表

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0400102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhzhou@mail.sitp.ac.cn

面 Al 原子的稳定吸附位置为  $T_4$  位点, 微动弹性带 (nudged elastic band, NEB) 法优化的扩散路径是绕顶部 Si 原子, 从  $T_4$  位点到相邻  $T_4'$ , 扩散能垒约为 3.1 eV. 另外, Matsuo 等<sup>[17]</sup> 研究发现, 对 Si(111) 进行 H 钝化处理后, Ga 和 Al 原子的吸附能会随着 H 覆盖率的降低而增加, 表明 H 钝化能够抑制 Si 表面原子的吸附能. 上述研究清楚地表明不同的 Si 表面状态, 将会显著地影响其表面吸附原子的稳定构型以及扩散动力学等行为. 在本研究中, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算, 我们详细地研究了 Al 原子在不同的 Si 表面, 包括清洁、H 原子钝化、Cl 原子钝化的 Si(100) 和 Si(111) 表面的吸附和扩散动力学行为, 并通过吸附能、差分电荷密度分析了其背后的物理缘由. 该研究结果可以为实验上优化 Si 基外延生长 GaN 材料提供理论参考.

## 2 计算方法

本文计算采用基于密度泛函理论的第一性原理商业软件 VASP<sup>[18,19]</sup>. 首先沿着 (100) 和 (111) 方向分别建立 Si(100) 和 Si(111) 表面. 这两种表面均含有七层 Si 原子, 底部 Si 原子的悬挂键被 H 原子钝化. H 原子和底部四层 Si 原子被固定, 其余三层 Si 原子可以自由移动. Si 表面设置大于 10 Å 的真空层, 以防止相邻表面之间相互作用. 交换关联能采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式的广义梯度近似 (GGA)<sup>[20]</sup>. 选用的布里渊区采用  $(5 \times 5 \times 1)$  的  $K$  点取样, 平面波截断能为 350 eV. 静态计算时的收敛标准为自洽迭代的能量差小于  $1.0 \times 10^{-4}$  eV. 在原子结构弛豫过程中, 收敛标准为原子所受的力小于 0.01 eV/Å. 收敛条件满足后, 结构优化完成. 采用 NEB 方法搜索最小能量路径和确定过渡态结构<sup>[21-23]</sup>. 该方法在确定的始末两态之间引入一些过渡构型, 通过结构弛豫, 得到扩散的最小能量路径并计算出在已知扩散途径之间的扩散能垒.

通过计算 Al 原子的吸附能来表示其在 Si 表面的稳定性, 定义公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Al}} + E_{\text{substrate}} - E_{\text{system}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{Al}}$  表示 Al 原子吸附前的能量,  $E_{\text{substrate}}$  表示吸附前 Si 衬底的能量,  $E_{\text{system}}$  表示 Si 衬底吸附 Al 原子稳定后系统的总能量,  $E_{\text{ads}}$  为 Al 原子在

Si 表面的吸附能. 吸附能如果是正值, 表示吸附过程稳定. 吸附能越大, 吸附越稳定. 反之吸附能如果是负值, 表示该吸附过程不稳定, 不能自发进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al 原子在清洁 Si(100) 表面的吸附

在 Si(100) 表面, Si 原子与相邻的 Si 原子共用一对电子, 形成稳定的非对称二聚体, 此时体系能量最低. 如图 1 所示在清洁 Si(100) 表面会呈现  $(2 \times 2)$  的重构表面, Si-Si 二聚体处于同一高度呈交叉排布, 测量二聚体中 Si-Si 键的键长是 2.38 Å, 二聚体的倾斜角度是  $18^\circ$ , 计算结果与文献<sup>[24]</sup> 报道一致. 对 Si(100) 表面的悬挂键用 H 原子或者 Cl 原子钝化后, Si-Si 二聚体由交叉排列变成平行排列<sup>[25,26]</sup>. 为了方便观察 Si 表面二聚体排列变化, 我们分别用深蓝色和红色标记二聚体中较高和较低两种位置的 Si 原子. 通过对 Si(100) 表面 Si 原子的对称性分析, 我们选择  $Tr$  点 (沟槽部分第四层 Si 原子顶部)、 $T$  点 (第三层 Si 原子顶部)、 $M$  点 (二聚体列中 Si 原子的中间部分)、 $H$  点 (二聚体列的中心空位点) 以及  $B$  点 (Si-Si 二聚体的桥位) 作为 Al 原子的吸附位置, 对比研究了清洁的 Si(100) 表面和 H 钝化、Cl 钝化 Si(100) 表面后, Al 原子在这几个位置的吸附以及扩散情况.

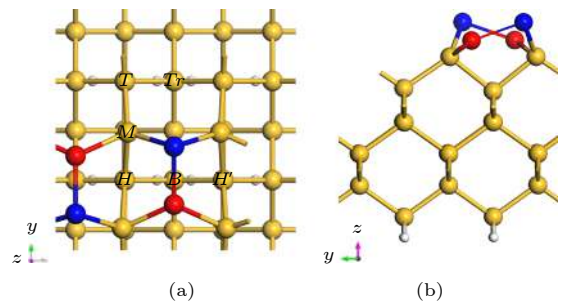


图 1 Si(100) 表面的几何结构, 其中深蓝色和红色用于标记 Si-Si 二聚体中高和低两种位置的 Si 原子 (a) 俯视图; (b) 侧视图

Fig. 1. The geometry of the Si(100) surface, in which dark blue and red are used to mark the Si atoms in the high and low positions in the Si-Si dimer: (a) Top view; (b) side view.

经计算 Al 原子在清洁的 Si(100) 表面能够稳定吸附在  $Tr$  点、 $M$  点和  $H$  点 (表 1), 对应的吸附能分别为 4.01, 3.96, 3.63 eV. 其中  $Tr$  位点为

Al 原子的最稳定吸附位点. 如图 2(a) 和图 2(b) 左图所示, 吸附在 *Tr* 位点的 Al 原子与相邻的两个

Si-Si 二聚体的 Si 原子成键, Al-Si 键长分别均为 2.45 Å. 形成的 Al-Si 键导致 Si-Si 二聚体中 Si 原子间距离延长并发生断裂 (距离为 2.77 Å), 同时位于低位的 Si 原子 (红色) 升高, 与高位的 Si 原子 (深蓝色) 水平. 从差分电荷密度图 (图 2(c) 左图) 同样可以看出, Al 原子周围为红色区域表现为 Al 原子失去电子, 与 Al 原子成键的 Si 原子得到电子, 表明二者能够形成极性共价键.

表 1 Al 原子吸附在清洁、H 钝化和 Cl 钝化 Si(100) 表面的吸附能  $E_{ad}$ (eV) 和结构参数; 其中 Si-Si 为二聚体 Si-Si 的键长, Si-Al<sub>adjacent</sub> 为 Al 原子与邻近 Si 原子之间的距离

Table 1. Adsorption energy  $E_{ad}$  (eV) and structural parameters of Al atom adsorbed on clean, H-terminate and Cl-terminate Si(100) surface; Si-Si is the bond length of dimer Si-Si, Si-Al<sub>adjacent</sub> is the distance between the Al atom and the adjacent Si atom.

Si(100) surface	Site	$E_{ads}/eV$	Si-Si/Å	Si-Al <sub>adjacent</sub> /Å
Bare	<i>Tr</i>	4.01	2.77	2.45
	<i>M</i>	3.96	2.43	2.52
	<i>H</i>	3.63	2.45	2.45
H-terminate	<i>Tr</i>	1.54	2.41	2.69
	<i>T</i>	1.50	2.40	2.69
	<i>H</i>	1.37	2.40	2.98
Cl-terminate	<i>T</i>	2.03	2.42	2.87
	<i>M</i>	1.17	2.40	1.17
	<i>B</i>	2.04	2.42	4.09
	<i>H</i>	1.80	2.39	2.83

如图 2(a) 和图 2(b) 中图所示, 当 Si(100) 表面的 Si 原子被 H 原子或者 Cl 原子钝化以后, 发现表面的 Si-Si 二聚体会变成同一高度, 并且平行排列. 测量二聚体中 Si-Si 键长分别为 2.42 Å 和 2.44 Å, 比重构的清洁 Si 表面的二聚体键长分别缩了 0.04 Å 和 0.06 Å. 说明 H 钝化或 Cl 钝化 Si(100) 表面能够有效延长二聚体中 Si-Si 键长.

我们将 Al 原子放在 H 钝化 Si(100) 表面, 计算 Al 原子能够稳定吸附在 *Tr*, *T* 和 *H* 位点 (表 1), 对应的吸附能分别为 1.54, 1.50, 1.37 eV, 吸附能与 Al 原子在清洁的 Si(100) 表面稳定吸附位点的吸附能相比显著降低. 为了研究 H 钝化 Si(100) 表面对 Al 原子与 Si 原子相互作用的影响, 我们选择

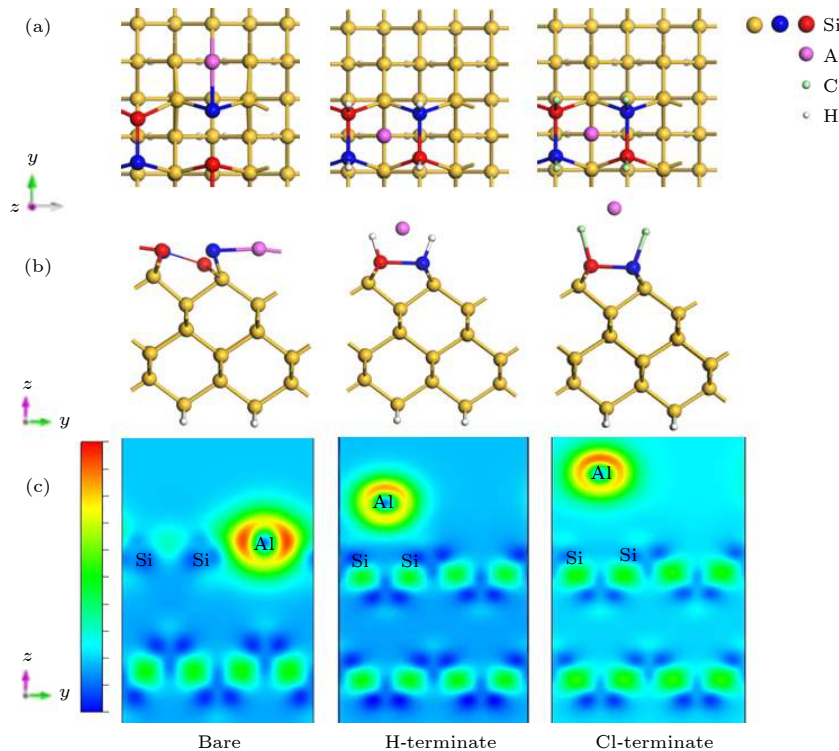


图 2 Al 原子吸附在清洁 Si(100) *Tr* 位点、H 钝化 Si(100) *H* 位点和 Cl 钝化 Si(100) 表面 *H* 位点 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) 差分电荷密度图

Fig. 2. Al atom adsorption on the clean Si (100) *Tr* site, H-terminate Si (100) *H* site and Cl-terminate Si (100) surface *H* site: (a) Top view; (b) side view; (c) differential charge density image.

靠近钝化层的  $H$  位点进行研究. 当 Al 原子稳定吸附在  $H$  位点时, 测量二聚体中 Si—Si 键长为 2.40 Å, 比吸附 Al 原子前键长短 0.02 Å. 从差分电荷密度图 (图 2(c) 中图) 同样可以看出, Al 原子失去电子, 但周围红色区域明显少于在清洁的 Si(100) 表面, 说明 Al 失电子减少, Al 原子和 Si 原子相互作用减弱.

同样地, 我们将 Al 原子放在 Cl 钝化 Si(100) 表面, 计算 Al 原子能够稳定吸附位点为  $T$ ,  $M$ ,  $B$ ,  $H$  四个位点 (表 1), 对应的吸附能分别是 2.03, 1.17, 2.04, 1.80 eV. 同样选择靠近钝化层的  $H$  位点进行研究. 当 Al 原子稳定吸附在  $H$  位点时, 二聚体中 Si—Si 键长为 2.39 Å, 与 Al 原子吸附前比, 键长缩短 0.05 Å. 同时形成的 Si—Cl 键长为 2.07 Å, 比 Si—H 键长 0.57 Å, 长的 Si—Cl 键使 Al 原子远离表面的 Si 原子. 从差分电荷密度图 (图 2(a) 和图 2(b) 右图) 同样可以看出, Al 原子位置明显高于在清洁的和 H 钝化 Si(100) 表面的位置, 但失电子转移情况却在二者之间, 是由于 Cl 原子电负性强能够吸引 Al 原子失去更多的电子所致. 这些结果说明 Cl 钝化 Si(100) 表面能够有效弱化 Al 原子与表面 Si 原子间的相互作用.

为了更好地理解金属 Al 原子在清洁、氢化、氯化 Si(100) 相互作用, 我们分别计算了三种 Al 原子在 Si(100) 表面稳定吸附 Al 原子的 Bader 电荷转移, 如图 3 所示, 其中 Al 原子在清洁、H 化、

Cl 化 Si(100) 表面吸附的位点分别为  $Tr$ ,  $H$ ,  $H'$  位置.

图 3 中红色区域表示电子耗散区, 绿色区域代表电子聚集区, 在清洁 Si(100) 表面的 Al 原子会转移 1.10e 给邻近的 Si 原子, 表示 Al 原子与 Si(100) 表面的 Si 原子发生了强烈的相互作用, 同时也印证了正是由于 Al 与二聚体当中 Si 的相互作用使得二聚体中的 Si—Si 键断裂. 当表面被 H 钝化或者 Cl 钝化以后, 由于 Al 与 Si 原子的距离相对变长, 使得 Al 与 Si 之间的相互作用更弱, 相当于 H 或者 Al 原子对 Si 衬底起了一定的保护作用, 对应 H 化和 Cl 化 Si(100) 表面, Al 原子分别转移了 0.52e 和 0.81e. 与 Al 原子在 H 化或 Cl 化 Si 表面的吸附能的大小变化非常相符, 对应的吸附能分别是 1.37 eV 和 1.80 eV. 正是因为 Al 原子在 Cl 化 Si(100) 表面转移的电子多, 释放的能量也就越多, 但仍然比清洁 Si(100) 表面的吸附能要小, 转移的电子要少, 即 H 或者 Cl 化 Si(100) 表面有效地减弱了 Al 与 Si 之间的相互作用. Al 原子吸附在清洁、H 化、Cl 化 Si(100) 表面时, 都会把电子转移给邻近的 Si 原子. 从几何位置上来看 Al 原子在 H 化、Cl 化 Si(100) 表面吸附的稳态位置相同, 而 Al 原子在清洁 Si(100) 表面吸附时, 会稳定吸附在沟槽的位置.

### 3.2 Al 原子在 Si(100) 表面的扩散

如图 4(a) 所示, 在清洁的 Si(100) 表面 Al 原子是从沟槽中的  $Tr$  位点绕相邻二聚体中的 Si 原子弯曲扩散到  $M$  位点, 即 Al 原子绕着相连 Si 原子顺时针移动了  $1/4$  的圆. Al 原子在扩散路径上的竖直高度一直处于上升的状态, 吸附在  $M$  位点的 Al 原子高度比吸附在初始位置  $Tr$  位点升高 0.039 Å. 而在 H 钝化和 Cl 钝化 Si(100) 表面 Al 原子扩散的路径为从二聚体的空心位置  $H$  位点沿直线扩散到相邻对称位置的  $H'$  位点. Al 原子在扩散路径上的竖直高度出现先升高后降低的趋势, 吸附在鞍点时竖直高度最高, 分别比吸附在初始位置  $H$  位点高 0.025 Å 和 0.018 Å. 图 4(b) 是 Al 原子在 Si(100) 表面扩散的能垒图, 黑线是 Al 原子在清洁的 Si(100) 表面的扩散. 计算发现 Al 原子无法稳定吸附在沟槽中的  $T$  位点, 由于 Al 原子从沟槽中的  $Tr$  位点扩散到对称的  $Tr'$  位点需要克服巨大的势垒, 因此 Al 原子最不容易吸附在沟槽中

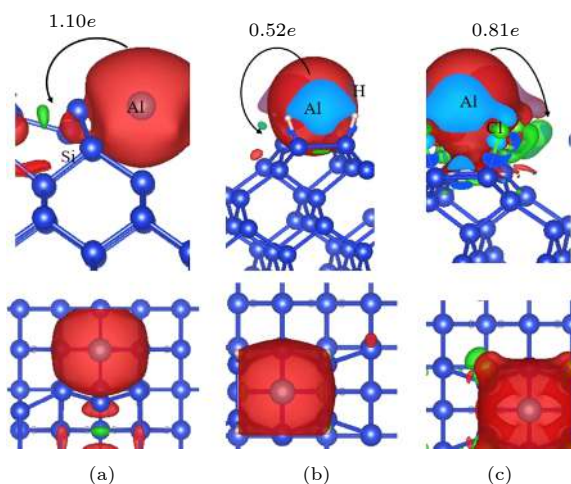


图 3 Al 原子吸附在 (a) 清洁、(b) 氢化、(c) 氯化 Si(100) 表面后差分电荷图和 Bader 电子转移情况

Fig. 3. Bader charge transfer for Al atom adsorption on (a) the clean Si (100)  $Tr$  site, (b) H-terminate Si (100)  $H$  site and (c) Cl-terminate Si (100) surface  $H$  site.

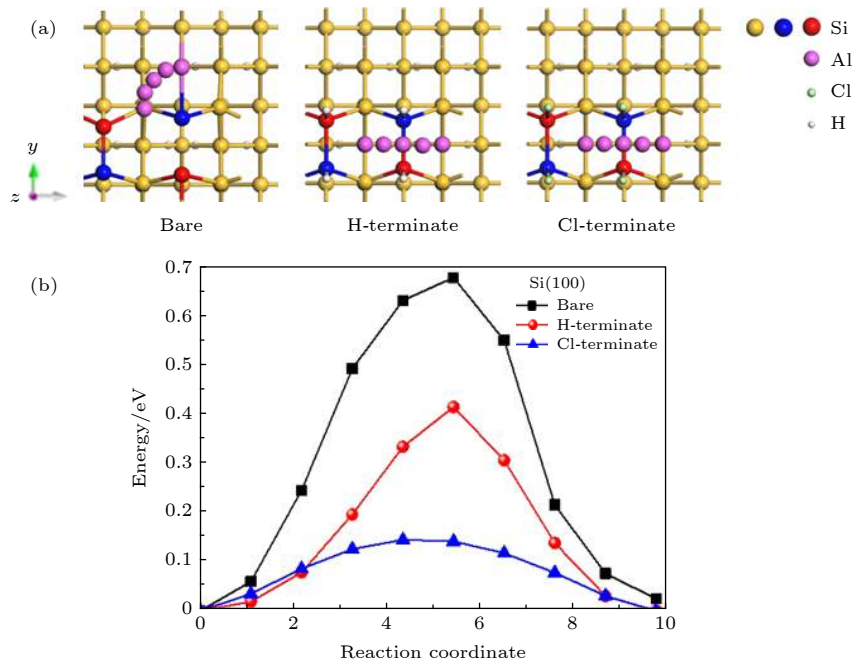


图 4 Al 原子在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(100) 表面 (a) 扩散路径和; (b) 扩散能垒

Fig. 4. Al atoms on clean, H-terminate and Cl-terminate Si(100) surfaces: (a) Diffusion paths; (b) diffusion barriers.

的  $T$  位点, 即 Al 原子扩散时鞍点位于远离  $T$  位点附近的空心位. 红线和蓝线分别是 Al 原子在 H 钝化和 Cl 钝化 Si(100) 表面扩散的能垒图, 鞍点位于 H 钝化或 Cl 钝化 Si(100) 表面的  $B$  位点. 有趣的是, 我们发现 Al 原子会吸附在 Cl 钝化 Si(100) 表面  $B$  位点, 而  $B$  位点却是 Al 原子在清洁的和 H 钝化 Si(100) 表面的不稳定位点. 分析原因是 Si(100) 被 Cl 处理后, 形成 Si—C 比 Si—H 键长, 形成的 Si—Cl 键为极性共价键, 对 Al 原子有强的吸引作用所致. 从表 3 可知, Al 原子在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(100) 表面扩散的能垒分别为 0.60, 0.38, 0.13 eV. 很明显在 Si(100) 表面的 Si 原子被 H 或者 Cl 钝化以后, 表面的扩散能垒显著降低. 特别是 Al 原子在 Cl 原子钝化 Si(100) 表面上扩散, 扩散能垒比清洁的 Si(100) 表面降低了 0.47 eV. 同时扩散路径也表明, 在 Si(100) 表面, Si 原子被 H 或者 Cl 钝化以后, 改变了 Al 原子在 Si(100) 表面的扩散路径. 扩散路径都是从表面的  $H$  点(空位点) 扩散到相邻的空位点, 而不再是在沟槽部分进行扩散. 这使得 Al 原子的扩散变得更加容易, 有利于在 Si 基 GaN 的实际生产中预铺平整的 Al 原子.

### 3.3 Al 原子在 Si(111) 表面的吸附

在 Si(100) 表面, 由于 Si-Si 二聚体的形成会

导致 Si 表面重构, 但是在 Si(111) 不会出现这种现象. 在 Si(111) ( $2 \times 2$ ) 表面每一个 Si 原子都有一个悬挂键, 会与金属 Al 原子产生强烈的相互作用. 为了饱和悬挂键, 我们分别用 H 或者 Cl 钝化 Si(111) 表面. 如图 5 所示, 为了方便观察 Al 原子与表面 Si 原子成键情况, 我们分别用浅蓝色和粉红色标记第二层和第四层 Si 原子. 通过几何对称性分析, 我们选择  $T_1$  (第一层 Si 原子的 top 位置)、 $B_2$  (Si—Si 键的桥位)、 $H_3$  (表面 Si 的六元环的空位部分) 以及  $T_4$  (第二层 Si 原子的 top 位置) 几

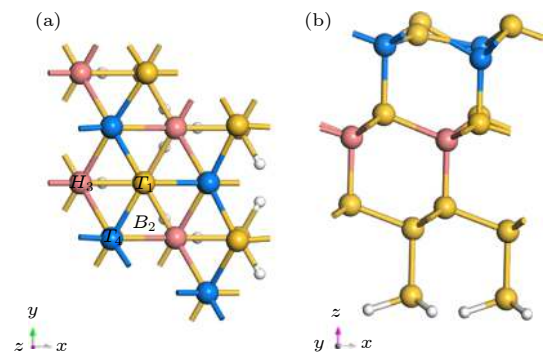


图 5 (a) 和 (b) 分别为清洁 Si(111) 表面俯视图和侧视图  $T_1$ ,  $B_2$ ,  $H_3$  和  $T_4$  为 Al 原子在 Si(111) 表面的吸附的四个高对称位

Fig. 5. (a) and (b) are the top and side views of the clean Si(111) surface, respectively;  $T_1$ ,  $B_2$ ,  $H_3$  and  $T_4$  are the four highly symmetric sites of adsorption of Al atoms on the Si(111) surface.

个高对称点作为 Al 原子的吸附位置, 对比研究了清洁的 Si(111) 表面和 H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 表面后, Al 原子在这几个位置的吸附以及扩散情况.

计算结果显示如表 2 所列, Al 原子在清洁的 Si(111) 表面, 最稳定的吸附位置在第二层 Si 原子的 top 位置 ( $T_4$  位点), 与 Luniakov 等 [15] 报道的最稳定位置一致, 对应的吸附能最大是 4.51 eV,  $H_3$  位点是亚稳态吸附位点, 对应的吸附能是 4.35 eV. 在  $T_4$  位点, Al 原子会饱和掉三个位于

$T_1$  位点 Si 原子的悬挂键, 形成键长为 2.55 Å 的化学键, 数据与文献 [13] 报道一致. 从图 6(c) 左图的差分电荷密度可以看出, Al 原子失去电子, 邻近 Si 原子得到电子.

当表面第一层 Si 原子被 H 和 Cl 处理后, Si(111) 表面的 Si 原子的悬挂键被 H 原子或 Cl 原子饱和掉. 从表 2 可知, Al 原子在 H 钝化和 Cl 钝化 Si(111) 表面的最稳定吸附位置与清洁的 Si(111) 表面相同, 都在  $T_4$  位点, 对应的吸附能分

表 2 Al 原子吸附在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 的几何位点, 其中  $E_{\text{ads}}$  为对应位点的吸附能,  $d_1, d_2, d_3$  为 Al 原子与邻近三个 Si 原子之间的距离,  $h$  为竖直方向 Al 原子与邻近 Si 原子之间的距离

Table 2. Al atom adsorption in the clean, H-terminate, Cl-terminate Si (111) geometric site, where  $E_{\text{ads}}$  is the adsorption energy of the adjacent site;  $d_1, d_2$  and  $d_3$  are the distance between the Al atom and the adjacent three Si atoms,  $h$  is the distance between the Al atom and the adjacent Si atom in the vertical direction.

Si(111) surface	Site	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$d_1/\text{Å}$	$d_2/\text{Å}$	$d_3/\text{Å}$	$h/\text{Å}$
Bare	$T_4$	4.51	2.55	2.55	2.55	2.57
	$H_3$	4.35	2.52	2.52	2.52	5.37
H-terminate	$T_4$	1.36	3.09	3.06	3.05	2.71
	$H_3$	1.13	2.93	2.95	2.92	5.76
Cl-terminate	$T_4$	2.03	4.27	4.28	4.26	4.38
	$H_3$	1.99	4.08	4.14	4.18	7.35

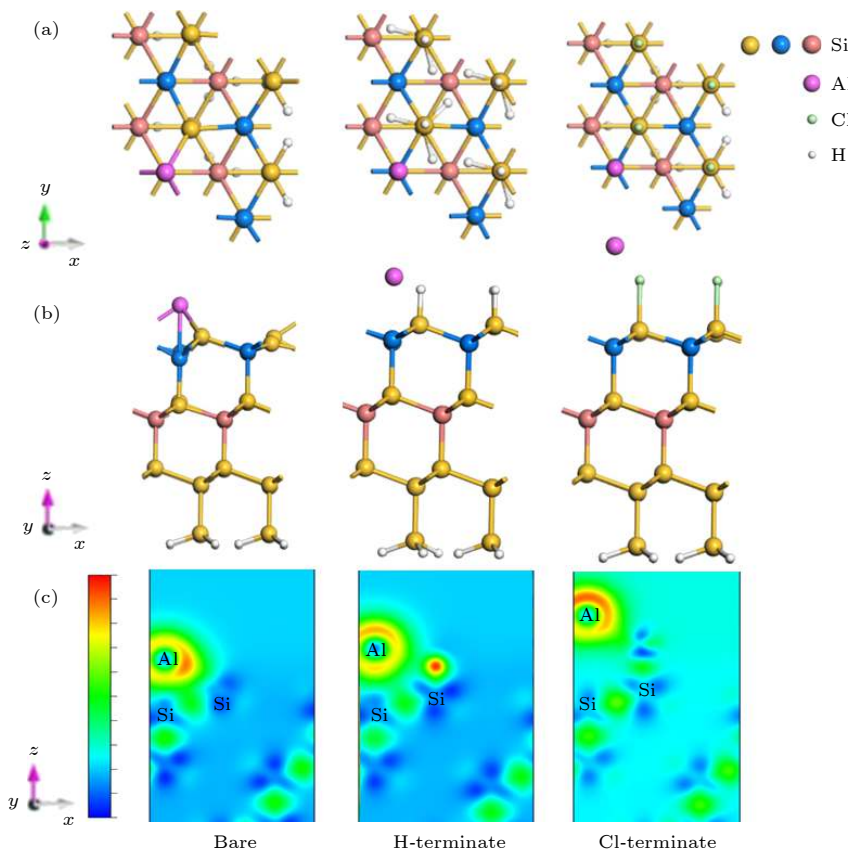


图 6 Al 原子吸附在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 表面的 (a) 俯视图, (b) 侧视图, (c) 差分电荷密度图

Fig. 6. Al atom adsorbed on clean, H-terminate, Cl-terminate Si(111) surface: (a) Top view; (b) side view; (c) differential charge image.

别是 1.36 eV 和 2.03 eV. 亚稳态吸附位点均为  $H_3$  位点, 对应的吸附能分别为 1.13 eV 和 1.99 eV. 由于 H 或者 Cl 处理 Si 表面后钝化了 Si(111) 表面的悬挂键后, Al 原子与第一层 Si 原子的距离相对清洁的 Si(111) 表面延长了 0.54 Å 和 1.72 Å, 垂直方向的高度相对升高了 0.14 Å 和 1.81 Å, 因此 Al 原子不能与表面邻近的 Si 原子成键. 从图 6(c) 中图的差分电荷密度可以看出, H 钝化的 Si(111) 表面, Al 原子失电子转移给了邻近的 Si 原子, 但是相对于清洁的 Si(111) 表面, 电子转移的数量减少了, 弱化了 Al 与 Si 之间的相互作用; 在 Cl 钝化的 Si(111) 表面, 由于 Cl 原子的电负性强, Al 原子会转移一部分电子给 Cl 原子, 因此转移的电子会比吸附在 H 钝化 Si(111) 表面的电子多. 这些结果表明, 在 Si(111) 表面做 H 或 Cl 的钝化处理可以弱化 Si 和 Al 原子之间的相互作用, 有利于 Al 原子在 Si 表面的二维扩散. 这也证实了 Matsuo 等<sup>[16]</sup>

研究发现 H 钝化能够抑制 Si(111) 表面原子吸附能的结果.

### 3.4 Al 原子在 Si(111) 表面的扩散

如图 7(a) 所示, 将 Al 原子吸附在最稳定的  $T_4$  位点作为初始状态, 吸附在  $H_3$  位点作为最终状态, 做 NEB 扩散研究. 在清洁的 Si(111) 表面, Al 原子吸附在  $T_4$  位点时, 与位于三个  $T_1$  位点的 Si 原子成键, Al-Si 键长为 2.55 Å (表 2), 此时 Al 原子被 3 个 Al-Si 键牢牢固定, 因而在  $T_4$  位点的 Al 原子的吸附能最大, 状态最稳定; 随着 Al 原子扩散迁移, Al 原子与反方向  $T_1$  位点的键出现了断裂; 当 Al 原子迁移到鞍点位置时, Al 原子与邻近的两个  $T_1$  位点的 Si 原子成键, 键长为 2.56 Å, 比初始状态的 Al-Si 键短了 0.06 Å, 此时扩散的能垒最大为 0.65 eV (表 3), Al 原子最不容易扩散迁移. Al 原子在扩散路径上的垂直高度基本保持

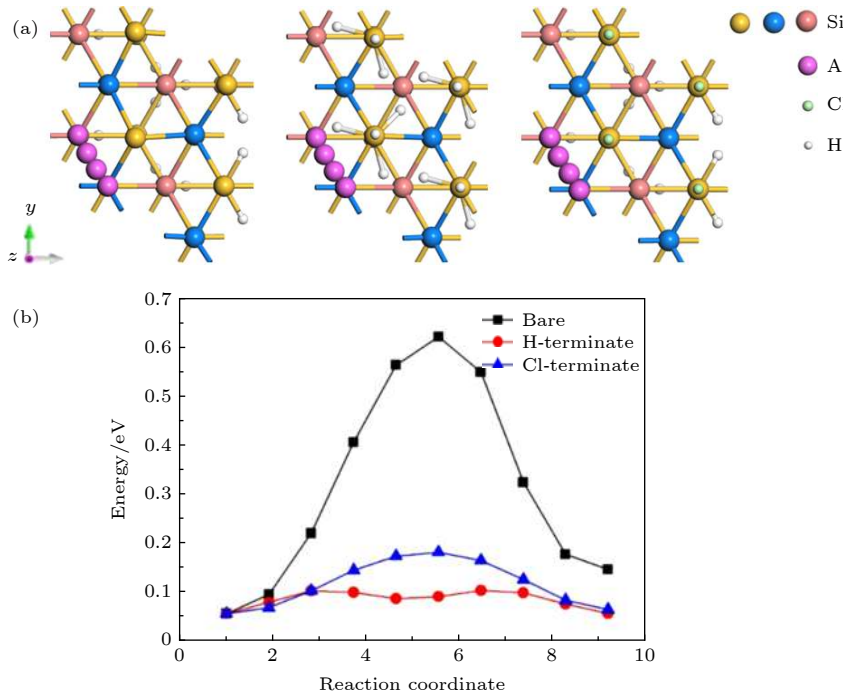


图 7 Al 原子在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 表面 (a) 扩散路径; (b) 扩散能垒

Fig. 7. Al atoms on clean, H-terminate, and Cl-terminate Si(111) surfaces: (a) Diffusion paths; (b) diffusion barriers.

表 3 Al 原子吸附在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(100) 和 Si(111) 表面的扩散路径和扩散能垒

Table 3. Diffusion path and diffusion energy of Al atom adsorbed on clean, H-terminate, Cl-terminate Si(100) and Si(111) surfaces.

Type	Si(100)			Si(111)		
	Bare	H-terminate	Cl-terminate	Bare	H-terminate	Cl-terminate
Path	$T_r \rightarrow M$	$H \rightarrow H'$	$H \rightarrow H'$	$T_4 \rightarrow H_3$	$T_4 \rightarrow H_3$	$T_4 \rightarrow H_3$
$E_{ads}/eV$	0.60	0.38	0.13	0.65	0.05	0.14



不变, 其中吸附在  $H_3$  位点的 Al 原子只比吸附在初始位置  $T_4$  位点的 Al 原子在竖直高度上低 0.003 Å. 通过图 6(a) 和图 6(b) (中图, 右图) 可见, 在 H 钝化和 Cl 钝化 Si(111) 表面, 由于 H 原子或者 Cl 原子饱和了 Si 表面的悬挂键, Al 原子未与表面 Si 原子成键, 扩散能垒明显降低. 从表 3 可知, Al 原子在清洁的、H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 表面扩散的路径均为从  $T_4$  位点沿直线到  $H_3$  位点, 并非绕顶部 Si 原子. Al 原子在 H 钝化 Si(111) 表面扩散路径上的竖直高度呈下降趋势, 吸附在最低处  $H_3$  位点的 Al 原子比吸附在初始位置时低 0.007 Å. Al 原子在 Cl 钝化 Si(111) 表面扩散路径上的竖直高度出现先上升后下降的趋势, 最高点位于鞍点, 比吸附在初始位置时高 0.004 Å. 从  $T_4$  位点直接到相邻  $T_4'$ <sup>[15]</sup>, 扩散能垒分别为 0.65, 0.05, 0.14 eV. 因此, H 原子或者 Cl 原子处理 Si(111) 表面均有效地降低了 Al 原子的扩散能垒, 使 Al 原子在 Si 表面的扩散变得更加容易.

## 4 总 结

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 我们从原子尺度研究了 Si 表面在 H 或 Cl 钝化处理后, 对单个 Al 原子在其表面的吸附和扩散行为的影响. 通过 NEB 过渡态搜索的计算, 获得了最优化的 Al 原子的迁移路径和不同钝化表面的扩散能垒. 计算结果表明: 1) 在不同方式处理的 Si(100) 表面, Al 原子吸附的最稳定位置不同、扩散路径也不同, 清洁表面上, Al 易于吸附在沟槽中的  $Tr$  位点, 沿沟槽呈曲折状扩散; H 钝化、Cl 钝化的表面上, Al 易于吸附在二聚体列顶部的  $H$  位置, 在二聚体列顶部沿直线扩散; 2) Al 原子在清洁、H 钝化、Cl 钝化 Si(111) 表面稳定吸附位点相同均为  $T_4$  位点, 扩散路径完全相同, 均从 Si(111) 表面  $T_4$  位点扩散到  $H_3$  位点; 3) 无论是 Si(100) 还是 Si(111) 表面, H 钝化、Cl 钝化处理均有效降低 Al 原子的扩

散势垒. 本研究结果有助于理解不同 Si 表面状态对外延生长的调控机制, 尤其是为利用金属 Al 层作为缓冲层生长外延氮化物的工艺优化提供理论支撑.

## 参考文献

- [1] Bak S J, Mun D H, Jung K C, et al. 2013 *Electron. Mater. Lett.* **9** 367
- [2] Semond F 2015 *MRS Bull.* **40** 412
- [3] Liu X Y, Li H F, Uddin A, et al. 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 114
- [4] Cheng K, Leys M, Degroote S, et al. 2006 *J. Electron. Mater.* **35** 592
- [5] Yuan Y, Zuo R, Mao K, et al. 2018 *Appl. Surf. Sci.* **436** 50
- [6] Cordier Y, Comyn R, Frayssinet E, et al. 2018 *Phys. Status Solidi A* **215** 1700637
- [7] Zhao D, Zhao D 2018 *J. Semicond.* **39** 033006
- [8] Wang X, Li H, Wang J, et al. 2014 *Electron. Mater. Lett.* **10** 1069
- [9] Liu B T, Ma P, Li X L, et al. 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 058101
- [10] Novák T, Kostelník P, Konečný M, et al. 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **5** SC1018
- [11] Lee S J, Jeon S R, Ju J W, et al. 2019 *J. Nanosci. Nanotech.* **19** 892
- [12] Cao M S, Shu J C, Wang X X, et al. 2019 *Ann. Phys.* **531** 1800390
- [13] Cao M S, Wang X X, Zhang M, et al. 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807398
- [14] Zhang M, Wang X X, Cao W Q, et al. 2019 *Adv. Opt. Mater.* **1900689**
- [15] Albao M A, Hsu C H, Putungan D B, et al. 2010 *Surf. Sci.* **604** 396
- [16] Luniakov Y V 2011 *Surf. Sci.* **605** 1866
- [17] Matsuo Y, Kangawa Y, Togashi R, et al. 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 66
- [18] Kresse G 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Stadler R, Podloucky R, Kresse G, et al. 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4088
- [21] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [22] Sheppard D, Terrell R, Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 134106
- [23] Sheppard D, Henkelman G 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1769
- [24] Ly D Q, Paramonov L, Makatsoris C 2009 *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** 185006
- [25] Kepenekian M, Robles R, Rurali R, et al. 2014 *Nanotechnology* **25** 465703
- [26] Hsieh M F, Lin D S, Tsay S F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045304

# First-principles study on the diffusion dynamics of Al atoms on Si surface\*

Zhang Heng<sup>1)2)</sup> Huang Yan<sup>1)</sup> Shi Wang-Zhou<sup>2)</sup>Zhou Xiao-Hao<sup>1)†</sup> Chen Xiao-Shuang<sup>1)</sup>

1) (*State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*)

2) (*School of Mathematics and Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China*)  
( Received 22 May 2019; revised manuscript received 23 August 2019 )

## Abstract

Density functional theory is used to calculate the adsorption and diffusion behavior of Al atoms on clean, H-terminate, Cl-terminate Si(100) and Si(111) surfaces. The most stable position of Al atom adsorption and the diffusion path are different on Si(100) surface terminated by different methods. On the surface of clean Si(100), the *Tr* site is the most stable site for Al atom with an adsorption energy of 4.01 eV, and the *H* and *M* sites are the sub-stable sites with the adsorption energies of 3.51 eV, and 3.63 eV, respectively. When the Al atom is adsorbed at the *Tr* site on the clean Si(100) surface, it bonds with the Si atom to destroy the Si–Si bond in the dimer. Therefore Al is easily adsorbed at the *Tr* site of the trench and diffuses in a zigzag pattern along the trench. On the H-terminate and Cl-terminate Si(100) surface, Si–Si bonds in the dimer column are changed from cross to parallel. Al is easily adsorbed at the *H* position at the top of the dimer column, and diffuses along the line at the top of the dimer. The differential charge density shows that the Al atom transfers electrons to the Si atoms on the surface, and the surface H-terminate and Cl-terminate weaken the interaction between Al atoms and Si, and reduces the diffusion energy barrier of Al atoms.

The Si(111) surface terminated by different methods has the same stable position ( $T_4$  site) for the adsorption of Al atoms. When Al atom adsorbs at the  $T_4$  site on the clean Si(100) surface, it bonds to Si atom, which located at the three  $T_1$  site, then Al atom is firmly fixed by the three Al–Si bonds with a bond length of 2.55 Å. Thus Al atom can has the largest adsorption energy and form the most stable state at the  $T_1$  site. With the diffusion and migration of Al atom, the bond between Al atom and the  $T_1$  site in the opposite direction appears to be broken. When Al atom migrating to the saddle point position is the most unstable. Here Al atom bonds to the Si atoms of the two adjacent  $T_1$  sites to form a bond with a length of 2.49 Å, which is 0.06 Å shorter than the initial Al–Si bond (2.55 Å). What's more, the diffusion energy barrier of Al atom at this position is 0.65 eV, which impede Al atom to diffuse and migrate. When Al atom migrates to the *H* site, it rebonds to the three Si atoms on the adjacent surface and forms a bond with a length of 2.52 Å, which is 0.03 Å shorter than the Al–Si bond (2.55 Å) at the initial position. On the H-terminate and Cl-terminate Si(111) surface, Al atom doesn't bond with Si atom for the H or Cl saturates the dangling bonds on the Si surface. The Si(111) surface terminated by different methods has the same stable position for adsorption of Al atoms. The diffusion paths of Al atoms are similar, and they are easy to be adsorbed to the top position ( $T_4$  site) of the second Si atom, and the path along  $T_4$  to  $H_3$  is diffused. Similarly, the H-terminate or Cl-terminate of Si(111) surface weakens the electron transfer between Al and Si atoms and reduces the diffusion energy barrier of Al atoms. Regardless of the Si(100) or Si(111) surface, the H-terminate and Cl-terminate Si surfaces are effective in reducing the diffusion barrier of Al atoms.

**Keywords:** Si surfaces, Al, density functional theory, adsorption, diffusion

**PACS:** 73.61.Ey, 68.43.-h, 73.20.-r

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190783

\* Project supported by National Key Research and Development Project of China (Grant No. 2016YFB0400102).

† Corresponding author. E-mail: xzhzhou@mail.sitp.ac.cn