

不同温度下 Si(001) 表面各种亚稳态结构的分子动力学模拟*

王昶清¹⁾ 贾瑜^{1)†} 马丙现¹⁾ 王松有²⁾ 秦臻¹⁾ 王飞¹⁾ 武乐可¹⁾ 李新建¹⁾

¹⁾ 郑州大学物理工程学院, 郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

²⁾ 复旦大学光科学与工程系, 先进光子学材料和器件国家重点实验室, 上海 200433)

(2005 年 1 月 4 日收到, 2005 年 2 月 23 日收到修改稿)

采用 Stillinger-Weber 势对不同温度下解理 Si(001) 表面的原子几何结构进行等温分子动力学模拟. 模拟结果表明 Si(001) 表面除主要的 1×1 结构之外, 较低温度下还会有双悬挂键的单原子结构存在, 较高温度下表面还会存在 2×2 和三聚体等亚稳态结构. 接近表面熔化温度时, 双悬挂键单原子、 2×2 和三聚体等亚稳态结构都消失, 表面只存在稳定的 1×1 结构.

关键词: 分子动力学模拟, 表面结构, Si(001) 表面, Stillinger-Weber 势

PACC: 7115Q, 6820

1. 引 言

理想 Si(001) 面上每个原子有两个悬挂键, 表面能量很高, 为了降低表面能量达到系统稳定结构, 表面原子会重新成键形成再构表面. 很多实验^[1-4]和理论^[5-8]讨论该表面的原子和电子结构, 认为对称的二聚体排为主和扭曲的二聚体排同时存在, 前者的晶胞是 1×1 结构, 后者的晶胞则可以是 1×2 或 2×2 结构. Cardillo 等^[9]用 He 原子衍射实验发现此表面除上述几种表面结构外还可能存在 2×2 结构. 这些理论计算和实验大都关注此表面的基态结构, 对在各种温度下解理这一表面后可能存在的结构很少有理论研究. Si(001) 表面不是硅的自然解理面, 一般来说制备很有序的表面比较困难. 表面原子排列的结构与表面热处理条件有很密切的关系. 不同的实验条件, 尤其是在不同的温度下解理该表面会得到不同的表面原子结构. 研究 Si(001) 表面不同温度下的表面结构对在此表面进行同质或者异质薄膜生长都有很重要的意义.

理论上, 对于 Si(001) 表面可能存在的结构, Ihm 等^[10]计算认为此表面可能存在 2×1 和 2×2 两

大家族结构. 对于 2×1 家族, 低温下可能形成 1×2 或 2×2 结构, 室温下这两种结构转变成 1×1 结构, 并预言转变温度在 250K 左右, 这与实验测得的数据 200K^[11]基本一致. 对于 2×2 家族, Ihm 等预言温度在 800K 左右, Si(001) 表面上会出现 1×1 到 2×2 结构转变. Numminen 等^[12]对此表面进行蒙特卡罗模拟表明在 116K 温度下此表面是对称的 1×1 和含两个悬挂键的单原子结构并存. 温度在 812K 时, 表面原子除上述两种结构外还会形成三聚体结构. 此外, Xie 等^[13]采用 Tersoff 势分子动力学模拟 Si(001) 表面在温度 1000K 时, 也出现这种三聚体结构.

精确的第一性原理量子力学方法局限于对几百个原子小系统的基态结构计算, 也难以考虑温度对结构的影响. 基于经验势的分子动力学模拟克服第一性原理计算的这一缺点, 能够模拟上万个原子大系统的分子动力学行为, 而且它还能够从原子层次模拟体系在不同温度下的表面结构变化过程、团簇与表面的相互作用过程^[14]. 本文采用 Stillinger-Weber(S-W) 势^[15]对不同温度下解理 Si(001) 表面进行分子动力学模拟, 给出不同温度下解理此表面可能存在的各种亚稳态结构, 分析表面可能发生的相

* 河南省自然科学基金(批准号: 200510459004)资助的课题.

† E-mail: jiaiyu@zzu.edu.cn

变.发现低温下 $S\sqrt{001}$ 表面是比较有序的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构和双悬挂键的单原子结构并存.较高温度下,部分单原子与二聚体结构结合成三聚体结构,部分 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构转变成 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构.温度升高到接近表面熔化温度时, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 和三聚体等亚稳态结构都消失,表面只存在稳定的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构.

2. 模型与计算方法

分子动力学模拟的核心是为系统选取恰当的原子间相互作用势函数.本文进行分子动力学模拟时选取 S-W 势^[15].相比硅的其他经验势如 Tersoff2, Tersoff3 势等, S-W 势能够较好地给出晶体硅的体性质^[15,16]、 $S\sqrt{001}$ 表面几何结构性质^[16-18].

S-W 势给出体系原子间相互作用势能表示为

$$\Phi = \sum_{i < j} v_2(i, j) + \sum_{i < j < k} v_3(i, j, k), \quad (1)$$

式中包含两体和三体相互作用势能项.其中,两体相互作用势能项为

$$v_2(i, j) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma), \quad (2)$$

三体相互作用势能项为

$$v_3(i, j, k) = \epsilon f_3(r_{ij}/\sigma, r_{ik}/\sigma), \quad (3)$$

式中 r_{ij} , r_{ik} 分别为 i, j 和 i, k 原子间距离.当系统分别以 ϵ, σ 作为能量和长度的单位时, f_2 的函数形式为

$$f_2(y) = \begin{cases} A \left(\frac{B}{y^p} - \frac{1}{y^q} \right) \exp\left(\frac{1}{y-b} \right) & y < b \\ 0 & \text{其他} \end{cases}, \quad (4)$$

而 f_3 的函数形式为

$$f_3(y_1, y_2) = \begin{cases} \lambda \exp\left[\left(\frac{\gamma}{y_1-b} \right) + \left(\frac{\gamma}{y_2-b} \right) \right] \left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 & y_1, y_2 < b \\ 0 & \text{其他} \end{cases}, \quad (5)$$

(2)–(5)式中的 $\epsilon, \sigma, A, B, p, q, b, \lambda$ 和 γ 等参数取值见文献^[15].这里 θ_{ijk} 是由 i, j, k 三个原子所形成的 ij 与 ik 键之间的夹角.

模拟过程中,取 x, y, z 轴向分别沿晶向 $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[001]$.其中沿 x, y 方向具有周期性边界条件, z 方向有一自由面.每一温度下都采用同样的周期性单元 $8\sqrt{2}a_0 \times 4\sqrt{2}a_0 \times 16a_0$ (a_0 为晶格常数),每层含有 128 个硅原子,沿 z 方向取 64 层.模拟开始时所有原子按理想体结构作为模拟的初始位置,

预先设定体系温度,体系原子的初始速度遵从二维麦克斯韦分布.模拟过程中最下面四层原子固定在体结构位置不变,采用速度标度算法使体系保持在一定温度.分子动力学时间步长取为 0.5fs,体系模拟时间为 150ps 后认为系统达到平衡,最后再对系统淬火得到系统最终的平衡结构.

考虑到表面尺寸大小和有限厚度对模拟结果的影响,选取不同大小的周期性单元,如 $10\sqrt{2}a_0 \times 5\sqrt{2}a_0 \times 16a_0$ 和 $8\sqrt{2}a_0 \times 4\sqrt{2}a_0 \times 8a_0$ (a_0 为晶格常数)等,进行同样的模拟,模拟结果与本文给出的结果基本一致.这表明我们所选取的周期性单元的大小是合适的.

3. 模拟结果与讨论

首先,考虑到晶体随着温度变化引起晶格常数的变化,在进行不同温度下分子动力学模拟之前,采用 $8a \times 8a \times 8a$ (a 是模拟计算时采用的参考长度标度)周期性单元计算出了不同温度下硅的晶格常数,如图 1 所示.在进行不同温度下的分子动力学模拟时,体系的晶格常数取相应温度下的硅的体晶格常数.

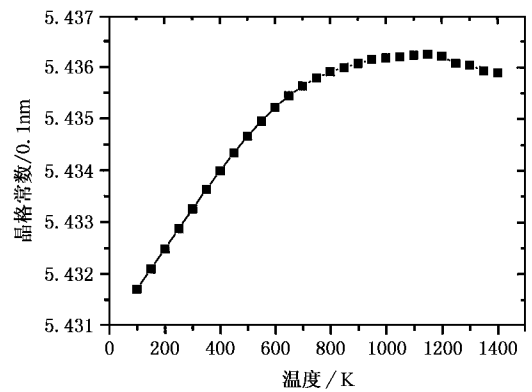


图 1 不同温度下晶体硅的平衡晶格常数

图 2 分别给出温度 100K, 500K, 1000K 下原子平均总能量随时间的变化.由图可以看出,模拟的最后 120ps 时间段内原子的平均总能量在某一定值附近做很小的波动.这可以说明系统保持一定的动态平衡,原子结构处于相对稳定的亚稳态.此外,低温时 (100K) 原子位形达到平衡需要的时间较长;高温时 (1000K) 体系达到平衡需要时间较短.这主要是因为低温下原子热运动弱,系统达到平衡需要时间长.随着温度的升高,原子热运动加剧,系统达到平衡需要

的时间较短。

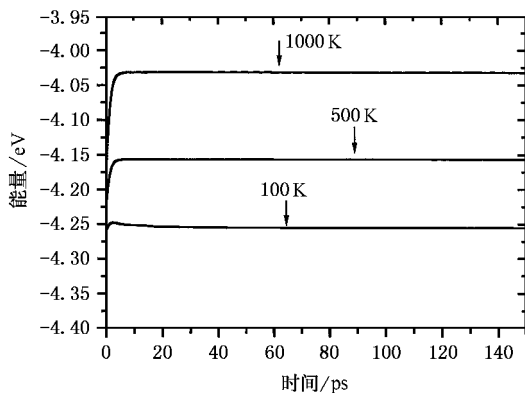


图2 分别是 100K,500K,1000K 温度下原子平均总能量随时间的变化趋势图

3.1. 低温下的 Si(001) 表面结构

低温下选取 100K,150K 解理 Si(001) 表面后的平衡结构进行模拟。两个温度下的最终平衡结构基本一样,只有二聚体和一些双悬挂键单原子结构存在。图 3 给出 100K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构。可以看出表面硅原子按比较有序的 $\sqrt{2} \times 1$ 结构排列,二聚体键长 $0.240 \pm 0.005 \text{ nm}$,与已有的实验和理论结果一致^[1-8]。对于表面的硅原子,形成二聚体键的势垒约为 0.03 eV ^[19],这一势垒对于表面能量很高的双悬挂键单原子来说是很容易克服的,因此表面原子在很低的温度下就可以形成二聚体。一旦在表面形成一个二聚体,它就会带动周围原子成键形成二聚体排。然而,由于原子热运动的随机性,会出现与一个硅原子相邻的同一排的两个硅原子分别向相反的方向与其相邻的原子结合成二聚体,这样就在表面留下一孤立原子。要使这种双悬挂键单原子结构转变成 $\sqrt{2} \times 1$ 结构,需要拆开相邻的二聚体键形成新的二聚体键,这样需要一定大小的能量才能达到。因此这种双悬挂键单原子亚稳态结构在一定温度下是能够稳定存在的。

3.2. 中间温度下的 Si(001) 表面结构

在 200—450K 温度范围内,温度每增加 50K 分别对系统模拟一次。图 4 给出 350K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构。同 100K 温度下的表面原子结构相比,在这一温度区间内表面结构最明显的特征就是表面原子的无序度较高,原子成键的随机性变大,双悬挂键单原子结构增多。由于随着温

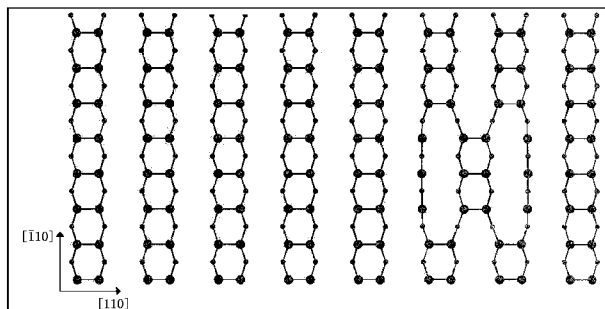


图3 100K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构(其中大的实心圆代表上面一层原子,小的实心圆代表第二层原子,以下表面原子结构图同)

度的升高表面原子热运动变得剧烈,原子间形成二聚体键的随机性变大,导致表面的规则性减少,有更多的单原子不能形成二聚体。再加上原子热运动的能量又不足以使单原子与二聚体结合成三聚体,所以双悬挂键的单原子增多,表面原子排列较无序。但总体来讲,表面原子大部分还是按 $\sqrt{2} \times 1$ 结构排列。这一结果可能对应实验^[11]测得此表面在 200K 温度附近有一个有序到无序的相变。

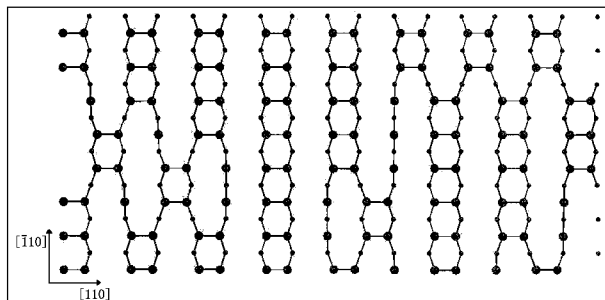


图4 350K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构

在 500—700K 温度区间内,除上述两种表面原子结构外,表面开始出现另外一种亚稳态结构:三聚体。三聚体比二聚体键长较长,一般在 0.260 nm 左右,比二聚体键弱。图 5 给出 500K 时 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构。部分双悬挂键单原子与邻近的二聚体结合,形成三聚体结构(图中虚线方框中所示)。这表明在较高温度下,三聚体结构比一个双悬挂键单原子和一个二聚体结构稳定。这是因为单原子和二聚体结合成三聚体时减少一个悬挂键,从能量上来讲是有利于形成更加稳定的结构。但由于形成三聚体结构需要多个表面原子和次表面原子的协调运动,因此需要克服一个较高的势垒。因此,在较低温度下,原子热运动的能量不能够越过这一势

垒,表面原子也就不能够形成这种三聚体结构.需要指出的是,除文献 12 蒙特卡罗模拟和文献 13 采用 Tersoff 势分子动力学模拟研究预言三聚体结构外,目前还没有见到有关这种结构的实验报道.

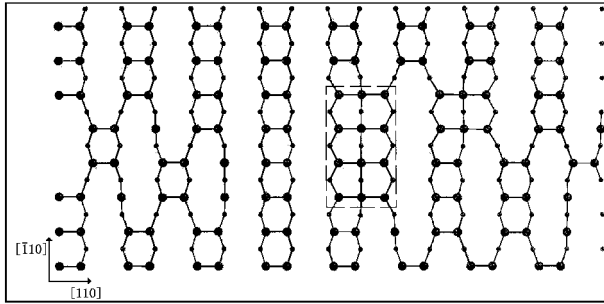


图 5 500K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构

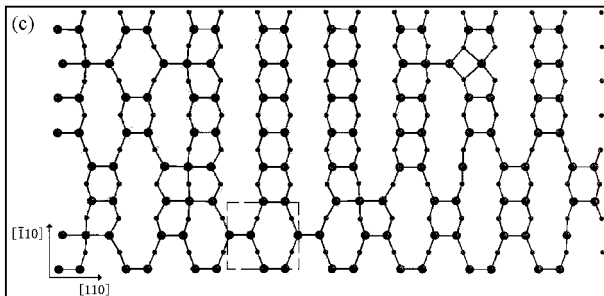
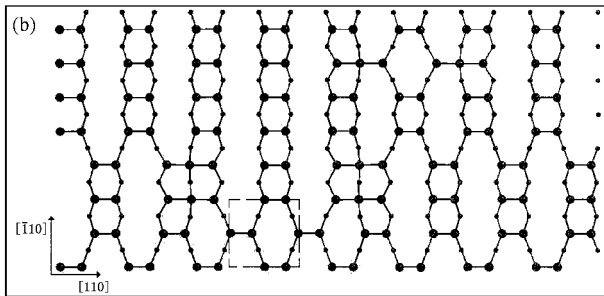
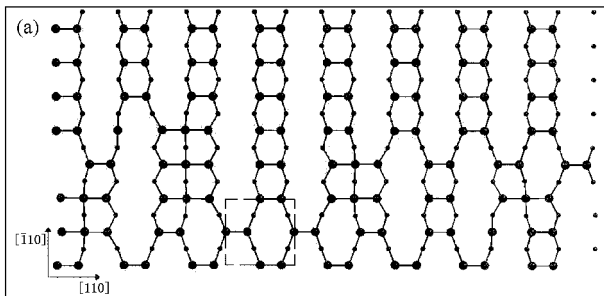


图 6 分别是 750K (a), 850K (b), 1000K (c) 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构

当温度在 750—1000K 区间时, Si(001) 表面除

$\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 和三聚体结构之外, 开始出现另外一种亚稳态结构: $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构. 图 6 (a) (b) (c) 分别给出的是 750K, 850K, 1000K 温度下此表面两层原子的最终平衡结构. 在这个较高温度范围内, 有部分硅原子按 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构排列 (图中虚线方框内所示). 这一结果与 Ihm 等^[10] 预言温度在 800K 左右 Si(001) 表面原子会有 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 到 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构的相变基本一致. 表面原子由 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 转变成 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构需要打破原来的二聚体键形成新的二聚体键, 所以需要一定的温度、原子热运动能量达到一定程度才能使 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 转变成 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构. 文献 10] 计算也表明 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构具有较高能量, 所以 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构是体系表面原子在更高温度下的一种亚稳态结构. 一旦在 Si(001) 表面形成 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构, 它就会在一定温度范围内稳定地存在着, 要想破坏这种结构同样也需要一定的能量克服一定的势垒.

3.3. 高温下的 Si(001) 表面结构

图 7 给出在 1150K 温度时对 Si(001) 表面结构进行模拟得到的结果. 温度在 1000—1200K 区间范围内, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构消失, 只有 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 和三聚体结构存在, 如图 7. 这说明 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构只是一种亚稳态结构, 温度升高到一定程度, 原子热运动能量达到足以破坏这种结构的程度, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构就转变成 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构.

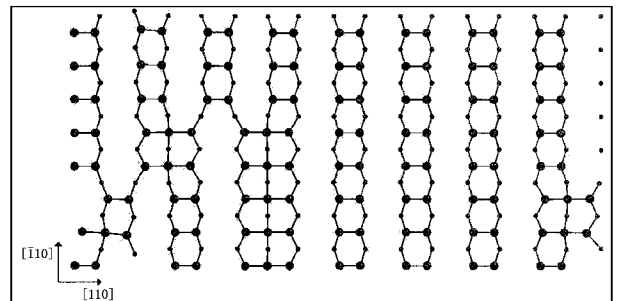


图 7 1150K 温度下 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构

当温度高于 1200K 时, 表面开始进入非完全熔化阶段. 图 8 给出 1300K 温度下的 Si(001) 表面两层原子的最终平衡结构. 可以看出有部分二聚体在表面扩散形成增二聚体, 同时在表面留下一个二聚体空位, 表面各种亚稳态结构已不存在, 只有二聚体结构存在着.

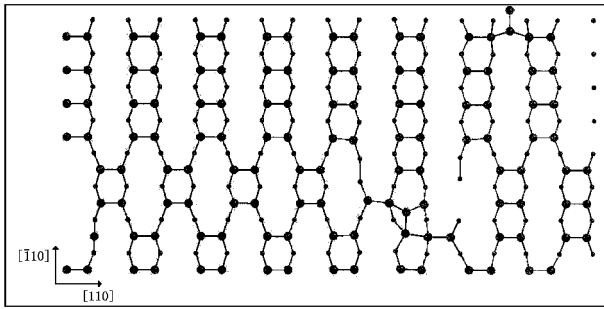


图 8 1300K 温度下 Si(001) 表面最上面两层原子的最终平衡结构

3.4. 双悬挂键单原子、二聚体、三聚体结构在 Si(001) 表面的原子密度

为了进一步说明 Si(001) 表面上的双悬挂键单原子、二聚体、三聚体等三种结构随温度的变化情况, 定性地模拟得到的这三种结构在此表面的原子密度统计在图 9 中. 虽然这种统计随着模拟选取的周期性单元不同稍有变化, 但定性地来讲这种变化趋势是存在的. 图中实心方框、实心圆、实心菱形分别代表二聚体、双悬挂键单原子、三聚体结构在此表面的原子密度. 原子密度是根据这三种结构表面原子数目占表面原子总数目之比而得到的, 它反映这三种表面结构占这一表面的多少. 由图 9 可以看出, 二聚体原子密度明显大于其他两种亚稳态结构的原子密度, 这说明此表面主要是二聚体结构. 从三聚体原子密度随温度变化曲线图上可以看出: (1) 温度在 500K 左右, 表面开始出现三聚体结构. 温度在 500—650K 区间范围内, 随着温度的升高三聚体原子密度增加; 同时, 二聚体和双悬挂键的单原子的原子密度减少. 这可以说明, 在 500—650K 这一温度区间内, 二聚体结构与双悬挂键单原子结构结合形成三聚体结构. (2) 650—950K 温度区间内三聚体数目由极大值减少到极小值. 在这一温度区间内, 由 $\sqrt{2 \times 1}$ 结构转变成 $\sqrt{2 \times 2}$ 结构的过程中, 原子热运动打破一部分三聚体键形成 $\sqrt{2 \times 2}$ 结构. 因此,

三聚体结构减少. (3) 在 1000—1200K 温度区间内, $\sqrt{2 \times 2}$ 亚稳态结构转变成 $\sqrt{2 \times 1}$ 结构. 在转变的过程中由于原子成键的随机性导致部分单原子与二聚体结合形成三聚体结构. 因此, 在这一温度区间内三聚体结构原子密度增加.

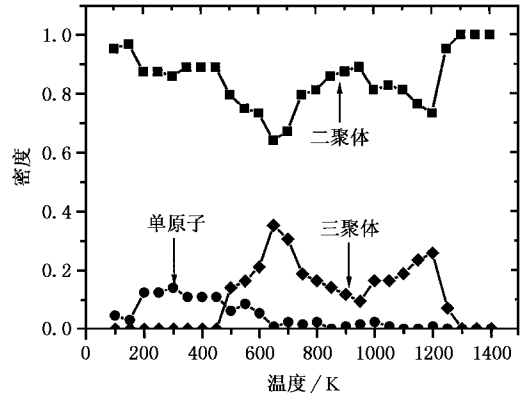


图 9 双悬挂键单原子、二聚体、三聚体结构在 Si(001) 表面原子密度随着温度变化趋势图

4. 结 论

本文对不同温度下解理 Si(001) 表面结构进行等温分子动力学模拟, 给出不同温度下解理 Si(001) 表面出现的各种亚稳态结构. 分析了 Si(001) 表面在 100—1400K 温度区间内的各种亚稳态结构的相变. 模拟结果表明 Si(001) 表面主要是 $\sqrt{2 \times 1}$ 结构, 高温解理 Si(001) 表面还会存在 $\sqrt{2 \times 2}$ 和三聚体等亚稳态结构. 温度在 200K 左右表面会由有序到无序的相变, 在 750K 温度左右表面会有 $\sqrt{2 \times 1}$ 到 $\sqrt{2 \times 2}$ 结构的相变. 研究结果对实验研究这一表面提供了可以参考的依据.

感谢郑州大学物理工程学院霍裕平先生对本工作的关心.

[1] Enta Y, Suzuki S and Kono S 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2704
 [2] Wolkow R A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2636
 [3] Tochihara H, Amakusa T and Iwatsuki M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12262
 [4] Kondo Y, Amakusa T, Iwatsuki M *et al* 2000 *Surf. Sci.* **453** L318

[5] Zhu Zizhong, Shima N and Tsukada M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11868
 [6] Low K C and Ong C K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5352
 [7] Shkrebtii A I, Fecce Di R, Bertoni M C *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11201

- [8] Fritsch J and Pavone P 1995 *Surf. Sci.* **344** 159
- [9] Cardillo M J and Becker G E 1980 *Phys. Rev. B* **21** 1497
- [10] Ihm J ,Lee D H ,Joannopoulos J D *et al* 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1872
- [11] Tabata T ,Aruga T and Murata Y 1987 *Surf. Sci.* **179** L63
- [12] Nurminen L ,Tavazza F ,Landau D P *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035405
- [13] Xie X P ,Liang M H ,Choo Z M *et al* 2001 *Surf. Rev. Lett.* **5** 471
- [14] Xu Y ,Pan Z Y and Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 (in Chinese) 徐 毅、潘正瑛、王月霞 2001 物理学报 **50** 88]
- [15] Stillinger F H and Wener T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [16] Araham F F and Batra I P 1985 *Surf. Sci.* **163** L752
- [17] Khor K E and Sarma S D 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7733
- [18] Balamane H ,Halicioglu T and Tiller W A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2250
- [19] Weakliem P C and Carter E A 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 3240

Molecular dynamics simulations of various metastable structures on $S\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (001) at different temperatures^{*}

Wang Chang-Qing¹⁾ Jia Yu^{1)†} Ma Bing-Xian¹⁾ Wang Song-You²⁾
Qin Zhen¹⁾ Wang Fei¹⁾ Wu Le-Ke¹⁾ Li-Xin-Jian¹⁾

¹⁾*School of Physics and Engineering , Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)*

²⁾*Department of Optical Science and Engineering , State Key Laboratory of Advanced Photonic Materials and Devices , Fudan University , Shanghai 200433 , China)*

(Received 4 January 2005 ; revised manuscript received 23 February 2005)

Abstract

By using Stillinger-Weber potential , we have carried out the constant temperature molecular dynamics simulations of surface structures on $S\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (001) at different temperatures. Our results show that the dimers rearranged into $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ cell are the primary structure on $S\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (001) surface. Besides this , trimers and (2×2) metastable structures as well as two-dangling-bond single atoms are observed on the surface at different temperatures. Up to the surface melting temperature , these metastable structures disappear and the simple $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure remains on the surface.

Keywords : molecular dynamics simulation , surface structure , $S\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (001) , Stillinger-Weber potential

PACC : 7115Q , 6820

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province , China (Grant No. 200510459004).

[†] E-mail : jiayu@zzu.edu.cn