

Si(001)表面硅氧团簇原子与电子结构的第一性原理研究*

杨 冲^{1,2)} 杨 春^{1,3)}

1) 四川师范大学可视化计算与虚拟现实四川省重点实验室, 成都 610068)

2) 四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610068)

3) 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2008 年 7 月 18 日收到, 2008 年 11 月 11 日收到修改稿)

在周期性边界条件下的 k 空间中, 采用基于密度泛函理论的第一性原理广义梯度近似方法, 对建立的规则对称型结构(A)、周期性非对称型结构(B)、周期性非对称型结构(C)、不规则型结构(D)四种可能的 Si(001)表面硅氧团簇的结构模型进行了优化计算. 结果表明优化后的表面结构呈无定形状, 并且优化后的 B、C、D 三种模型的表面结构具有类似 SiO_2 的四面体结构的几何特征. 此外, 通过电子局域函数图以及 Mulliken 布居分析发现硅氧团簇中的 Si—O 键既有明显的离子键成分, 也有一定的共价键成分.

关键词: Si(001)表面, 硅氧团簇, 密度泛函理论, 第一性原理

PACC: 3640B, 6185, 6820, 3120A

1. 引 言

随着 Si 基半导体工业的飞速发展, 器件尺寸不断减小, Si 表面上形成的超薄氧化层引起了众多材料科学和应用物理工作者的广泛关注. 近年来在 Si 基片上直接生长结构和性能良好的铁电薄膜, 广泛地应用于集成铁电微电子器件、集成光电子学以及集成光学器件, 而倍受人们的青睐. 这对于实现铁电薄膜功能材料与硅集成电路工艺的结合有重要的意义^[1,2]. 然而, 无论是采用激光脉冲沉积(PLD)、溶胶-凝胶(Sol-Gel)还是分子束外延(MBE)等制备技术, 在硅基片上直接生长铁电薄膜时, 界面处都会形成一层低介电常数的无定形界面氧化层. 实验表明, 界面无定形层的存在, 显著影响了 Si 基薄膜的介电性和铁电性, 并导致薄膜的漏电流增大和稳定性降低, 对于器件性能产生了诸多不利影响. 因而, 研究 O 在 Si 表面上的吸附与扩散和 Si 表面氧化层原子与电子的结构以及探索无定形界面层对薄膜物理性能的影响, 对改进现代半导体设备工艺、制造优质 Si 基电子设备有重要的现实意义.

当前用于薄膜材料的实验分析仪器, 包括组分、表面、结构分析设备如 X 射线光电子能谱仪(XPS)、俄歇能谱仪(AES)、电子能量损失谱仪(EELS)、原子力显微镜(AFM)以及扫描隧道显微镜(STM)等^[3-5], 无法直接获得表面吸附、界面扩散以及表面界面原子与电子的结构等精确的物理化学信息. 因此, 通过计算机模拟研究薄膜表面界面结构和生长机理与物理性质的关系^[6-9] 对研究薄膜生长中的表面界面控制, 提高薄膜器件性能具有十分重要的指导意义. 近年来, 许多理论工作者分别采用第一性原理计算、分子动力学、蒙特卡罗等方法开展了 Si 表面 O 吸附过程、O 扩散动力学过程以及 Si 表面氧化后的原子与电子结构等研究工作^[10-15]. 周明秀等^[16]采用第一性原理广义梯度近似方法对建立的四种 Si 表面吸附单层 O 结构模型进行了优化计算得到了精确的表面吸附 O 的结构并分析了表面结构的成键情况, 但对于 O 进一步扩散到 Si 内部形成的稳定结构没有深入讨论. Favaro^[17]建立了在硅表面二聚键和背键^[11,17]上插入 O 原子的第一氧化层结构模型, 采用半经验方法计算了 SiO_2/Si 团簇的原子结构, 得到 Si 表面氧化时产生的压力导致 Si 四面体旋转的结论, 并采用 Hartree-Fock 方法在周期性边界条件下得到

* 国家重点基础研究发展计划项目子课题(批准号: 61363Z01.3)和四川省青年科技基金(批准号: 07ZQ026-021)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yeyeyc@263.net

了可信赖的体系能量和态密度,而没有对其他可能的 Si 表面第一氧化层硅氧团簇的精细结构进行讨论。

O 原子在 Si 表面有多种吸附位置如桥位、顶位、空位等^[18-21]。表面研究结果表明, Si 表面存在着原子重构现象^[22],部分相邻的表面 Si 原子偏离了理想的晶格位置靠近形成了二聚键,并且发现 O 在形成二聚键间的短桥位吸附最为稳定^[18],虽然吸附点的研究有大量的报道涉及,但大面积的 Si 表面氧化精细结构却极少研究。我们以 O 原子在弛豫后稳定的 Si(001)表面短桥位吸附为例,对 O 原子插入 Si 表面顶层 Si 原子的背键时的几种可能的 Si 表面硅氧团簇的结构模型进行了研究。本文采用了基于密度泛函理论的第一性原理广义梯度近似(GGA)方法研究了建立的四种可能的 Si(001)表面第一氧化层硅氧团簇结构模型,得到了硅氧团簇精确的微观结构,并且通过 Mulliken 布居分析以及电子局域函数分布图对表面结构的成键情况进行了讨论。

2. 物理模型与计算方法

2.1. 计算的物理模型

在表面结构的第一性原理计算中,我们通常采用薄片(slab)超晶胞模型,本文采用由八层 Si 原子

和真空层组成的 Si(001)薄片(2×2)超晶胞模型来模拟 Si 晶体真实表面,真空层厚度取为 1.3 nm,提供 Si 晶体真实环境,模型最下面六层原子固定,对 Si(001)表面结构模型进行了几何优化计算,得到了稳定的表面结构。在 Si(001) (2×2)超晶胞模型结构内将 O 原子置于表面高度为 1.3 nm 的真空空腔中,并依据 SiO₂ 结构的特点以及结合文献报道^[16-21, 23]的 Si—O 键长、键角的取值,分别设定了 O 原子在硅表面短桥位、背键上的位置并置入其间。根据背键上 O 原子位置的不同分别搭建了四类不同的具有典型代表性的模型。整个体系共由 32 个 Si 原子和 12 个 O 原子组成。模型 A 为规则对称型结构,模型 B 和 C 都是周期性非对称型结构,只是背键上 O 原子的位置不同,模型 D 为不规则型结构,其他的表面结构的模型尚未考虑,表面两层 O 原子和两层 Si 原子自由弛豫,四种模型表面结构中键长、键角的初始取值见表 1。表 1 中 S(1)为表面顶层 Si 原子, S(2)为第二层 Si 原子; α 表示 $\angle O-Si-O$, β 表示 $\angle Si-O-Si$ 。搭建的表面结构模型如图 1、图 2 所示。较大黑色实球代表表层 O 原子,较大灰色球代表表层 Si 原子,较小黑色球代表背键位置的 O 原子,较小灰色球代表表层以下 Si 原子。

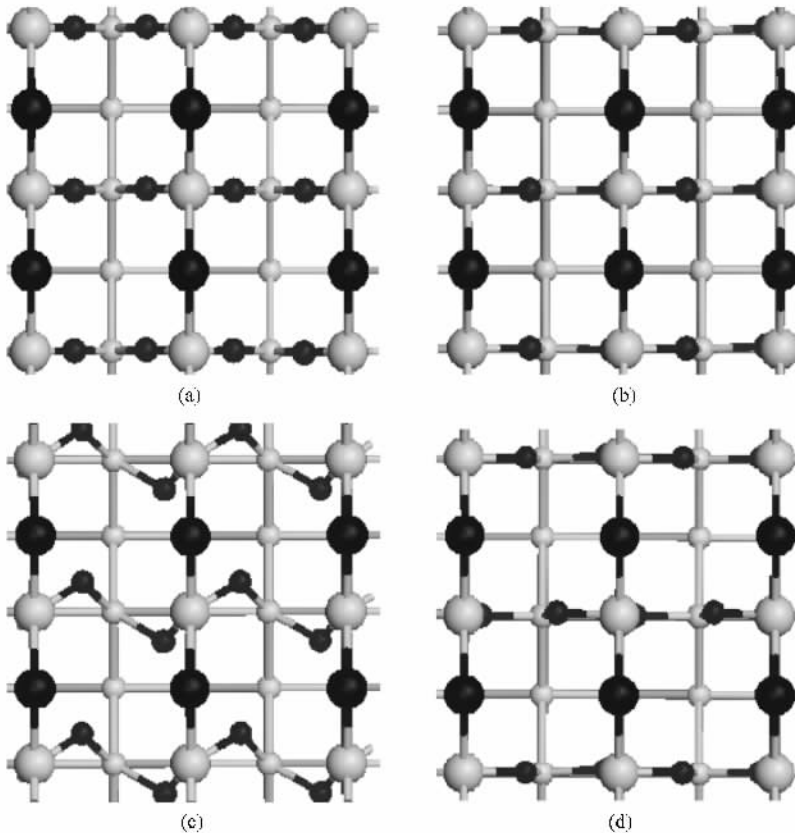


图 1 优化前四种结构模型的俯视图 (a)模型 A (b)模型 B (c)模型 C (d)模型 D

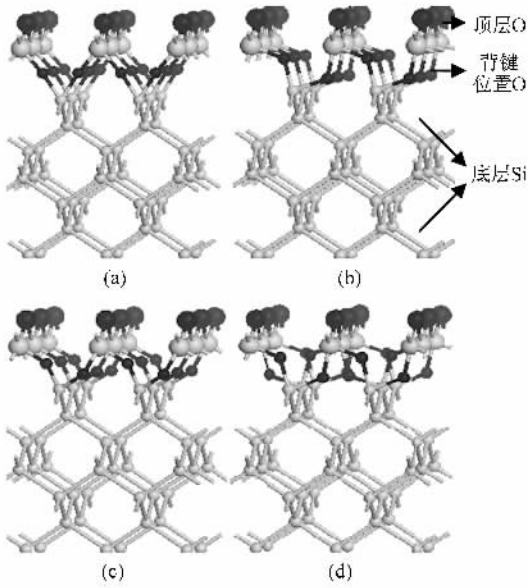


图2 优化前四种结构模型的侧视图 (a)模型 A (b)模型 B, (c)模型 C (d)模型 D

2.2. 计算方法

文中的计算工作都是由 Material studio 4.0 中的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 软件包完成的. CASTEP 软件包是一个基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的从头算量子力学^[24]程序. 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似或广义梯度近似进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法. 本文计算采用基于密度泛函理论的超软赝势法^[25] (ultrasoft pseudopotential, USP) 描述离子实与价电子之间的相互作用, 对电子交换关联项的计算用 Perdew 等^[26, 27] 提出的广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 修正方法的 PW91 形式. 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案^[28]来选择 k 空间

表1 优化前四种结构模型中的键长、键角参数

模型	O 原子位置	Si ⁽¹⁾ —O 键长/nm	Si ⁽²⁾ —O 键长/nm	α ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)		
A	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.2242—0.2279	—	109.343—110.199	—	
		背键位置、背键位置	0.1635—0.1660	—	78.300—78.801	—	
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	116.300—118.857	—	
		背键位置、表面桥短位	—	—	114.967—116.593	—	
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.2242—0.2279	—	—	109.183—110.878	
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1634—0.1669	—	170.533—172.853	
	B	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.2233—0.2278	—	109.597—110.486	—
			背键位置、背键位置	0.1647—0.1668	—	78.625—78.661	—
O—Si(1)—O		表面短桥位、背键位置	—	—	123.709—126.677	—	
		背键位置、表面桥短位	—	—	102.340—102.983	—	
Si(1)—O—Si(1)		表面短桥位	0.2233—0.2278	—	—	109.309—110.772	
Si(1)—O—Si(2)		背键位置	—	0.1630—0.1675	—	122.329—127.171	
C		O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.2233—0.2278	—	109.597—110.486	—
			背键位置、背键位置	0.1644—0.1667	—	92.266—93.179	—
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	96.044—97.104	—	
		背键位置、表面桥短位	—	—	85.933—86.825	—	
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.2233—0.2278	—	—	109.309—110.772	
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1634—0.1651	—	119.046—122.181	
	D	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.2233—0.2278	—	109.597—110.486	—
			背键位置、背键位置	0.1628—0.1659	—	78.661—79.902	—
O—Si(1)—O		表面短桥位、背键位置	—	—	102.340—105.882	—	
		背键位置、表面桥短位	—	—	123.550—125.900	—	
Si(1)—O—Si(1)		表面短桥位	0.2233—0.2278	—	—	109.309—110.772	
Si(1)—O—Si(2)		背键位置	—	0.1630—0.1675	—	122.329—128.202	

网格点, 布里渊区 k 点设置的是 $3 \times 3 \times 1$. 基态能量计算应用了 Pulay 密度混合法^[29], 能量收敛精度设为 2×10^{-5} eV/atom, 价电子平面波函数截断能量 $E_{\text{cut}} = 300$ eV, 迭代过程中的收敛精度为 2×10^{-6} eV. 在对模型的结构优化与电子密度计算中, 应用了 BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb and Shanno) 算法^[30].

3. 结果与讨论

3.1. 表面结构分析

理想硅晶体的晶格结构属于金刚石型结构(正四面体结构), 晶格常数为 0.543 nm, 对硅的晶格结构进行了优化, 得到的晶格常数 0.537 nm 与实验值相比计算误差在 2% 以内, 因而表明了计算参数和近似方法是正确的. 根据上文设定的参数对四种模型结构进行优化计算, 采用 BFGS 算法进行了多次结构优化, 通过计算体系总能的方法, 使自洽精度与体系能量都较好地收敛, 体系总能量达到最小, 整个体系趋于稳定, 从而获得表面模型的稳定结构. 表 2 所示为四种模型结构优化前后体系的总能量, 优化过程中计算精度都较好的达到了收敛标准, 从优化前的大小不等的总能 -8715.34—-8730.67 eV, 到优化后的总能都稳定保持在 -8748.20 eV 左右, 优化后稳定的结构体系总能达到了最小值, 并且总能量大小相差不大, 表明优化后得到的模型结构均可能存在.

表 2 四种模型结构优化前后体系的总能量(单位为 eV)

模型	优化前	优化后
A	-8715.34	-8747.63
B	-8730.67	-8748.04
C	-8730.15	-8748.25
D	-8730.54	-8748.22

优化后的四种结构模型如图 3 A 所示, 较大黑色实球代表表层 O 原子, 较大灰色实球代表表层 Si 原子, 较小黑色实球代表背键位置的 O 原子, 较小灰色实球代表表层以下 Si 原子. 对比优化前后的四种模型的表面结构, 优化后的表面结构中原子之间发生了扭转, 原子之间的相对位置发生了显著的变化, 表面结构均呈现为无定形的原子无序层, 与 Watanabe 等^[4]、田焕芳等^[5]在实验中得到的结果以

及其他理论工作者计算得出的结论^[17]一致. 从图 4 中可见, 优化后的 A 模型的表面结构最外层并非完全是氧终止的表面, 而优化后模型 B, C, D 中的表面结构最外层显然都是氧终止的, 从表面电荷转移机制来看, 氧终止的表面更加稳定, 因此表面终止为 O 的优化后 B, C, D 模型的结构的可能性大于优化后的 A 模型的结构. 并且优化后总能量较低的 B, C, D 三种模型的表面结构具有一些极为相似的结构特征, 如表面上的某些 O 原子与两个 Si 原子键合成为氧桥, 某些 O 原子只和一个 Si 原子键合, 形成的表面硅氧几何结构非常相似呈无定形状, 并且表面上几乎都形成了以表面 Si 原子为中心, 周围四个 O 原子位于四个顶角的类似 SiO₂ 结构类型的四面体结构.

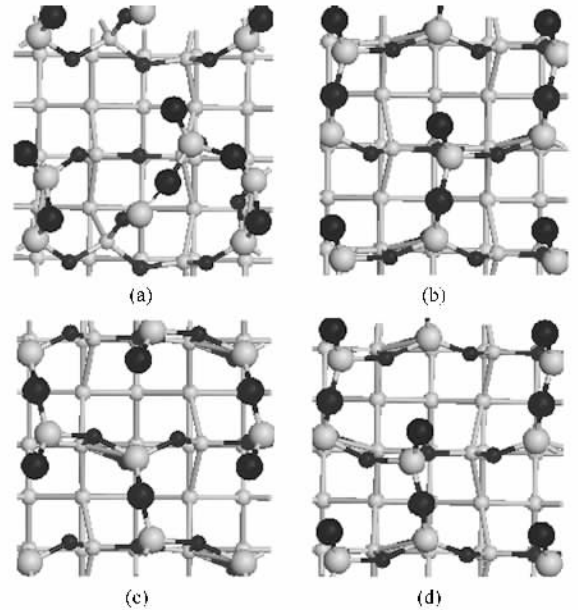


图 3 优化后的四种结构模型的俯视图 (a)模型 A (b)模型 B, (c)模型 C (d)模型 D

表 3 列出了优化后的四种模型结构的键长和键角值, 对比优化前后表面结构的参数可知优化过程中键长、键角值均发生一定变化, 经过统计分析发现, 优化后结构中的键长和键角仍然具有一定的规律性. 初始表面为规则对称的模型 A, 优化后系统的能量最高, 表面 Si—O 键长值为 0.1512—0.1667 nm, 与文献[16]中计算所得的 Si—O 键长值基本一致. 背键位置的 Si—O 键长为 0.1584—0.1683 nm, 其 Si—O 键长计算值与实验值(0.162 nm)^[31]比较接近. 其表面 α 为 106.395°—116.993°, β 为 92.290°—169.638°, 表面结构呈无序状, 得到的表面构型与初始构型相差很大, 虽然出现了类似二氧化硅结构类

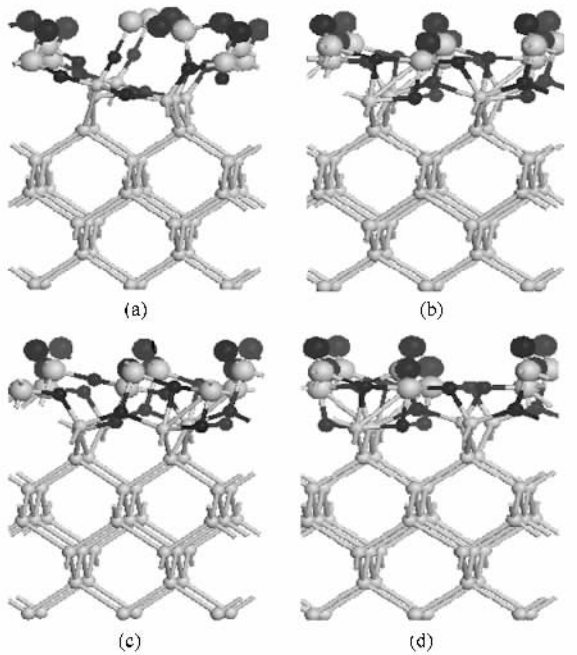


图4 优化后的四种结构模型的侧视图 (a)模型A (b)模型B, (c)模型C (d)模型D

型的四面体结构,但因其 β 键角变化幅度很大,优化后的表面结构与正四面体的二氧化硅结构仍存在

较大差别. B, C, D 三种模型中表面 Si—O 键长集中在 0.1485—0.1638 nm 之间, O 在背键位置的 Si—O 键长变为 0.1598—0.1792 nm, 其中除出现了 Si—O 键长为 0.1792 nm 的最大值和 0.1485 nm 的最小值之外, 其中绝大多数表面 Si—O 键长值与实验值相接近, 在背键位置的 Si—O 键长值与其他理论计算值^[17, 19]较为一致, 而这三种模型中的 α , β 键角差别不大, 表面上的 α , β 键角分布在 124.544°—128.658°, 143.758°—146.353°, 误差均小于 3.25%, O 在背键位置处的 α 键角均在 84.392°—97.554°之内, 其中表面上的键角值与文献[16]中的报道的计算值符合得相当好, 同时表面上的 β 键角也与文献[19]中计算的部分 β 键角值符合, 并且这三种模型优化后的表面结构大致相似, 为不定形的四面体结构, 与文献[19]中得到的部分表面氧化结构类似, 表面结构的键长、键角与晶体 SiO₂ 中的键长(0.161 nm), 键角(石英 α 为 109°, β 为 143.633°)相比虽然有一定的差别, 但综合表面结构的构型、键长和键角分析, 这三种模型优化后的硅氧团簇结构是硅表面氧化过程中 SiO₂/Si 界面结构形成初期最有可能的结构形式.

表3 优化后四种结构模型中的键长、键角

模型	O 原子位置	Si ⁽¹⁾ —O 键长/nm	Si ⁽²⁾ —O 键长/nm	α (°)	β (°)	
A	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.1512—0.1667	—	106.395—116.993	—
		背键位置、背键位置	0.1584—0.1683	—	—	—
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	86.621—130.068	—
		背键位置、表面桥短位	—	—	100.941—115.278	—
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.1512—0.1667	—	—	92.290—169.638
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1571—0.1624	—	119.906—166.330
B	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.1486—0.1632	—	124.544—128.549	—
		背键位置、背键位置	0.1605—0.1792	—	85.734—96.574	—
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	98.182—118.544	—
		背键位置、表面桥短位	—	—	109.431—114.074	—
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.1486—0.1632	—	—	145.013—145.061
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1677—0.1843	—	99.701—122.876
C	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.1487—0.1638	—	126.634—128.323	—
		背键位置、背键位置	0.1598—0.1791	—	85.926—96.275	—
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	98.314—118.407	—
		背键位置、表面桥短位	—	—	106.042—114.751	—
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.1487—0.1638	—	—	143.758—144.988
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1674—0.1840	—	99.441—123.701
D	O—Si(1)—O	表面短桥位、表面短桥位	0.1485—0.1613	—	128.225—128.658	—
		背键位置、背键位置	0.1598—0.1777	—	84.392—97.554	—
	O—Si(1)—O	表面短桥位、背键位置	—	—	97.807—119.462	—
		背键位置、表面桥短位	—	—	104.220—114.827	—
	Si(1)—O—Si(1)	表面短桥位	0.1485—0.1613	—	—	144.565—146.353
	Si(1)—O—Si(2)	背键位置	—	0.1681—0.1835	—	101.082—126.658

综合上述分析说明,硅表面第一氧化层硅氧团簇结构与晶体二氧化硅的结构是有差别的,并且形成的表面硅氧团簇结构的形式并不是单一的无定形结构,优化后的 B、C、D 三种模型结构是硅表面氧化初期过程中最有可能存在的表面氧化结构,我们认为这些硅氧团簇结构是 SiO_2/Si 界面结构的雏形。

3.2. Mulliken 布居分析

在分子体系中,为了考察电子在不同原子周围的分布情况,Mulliken 原子轨道线性组合方法描述分子轨道的方法被广泛应用^[32]。从上文可知优化后的 B、C、D 三种结构模型的表面结构特征相似最有可能存在,我们以优化后的模型 B 结构为例分析,由表 4 可知与顶层 Si 原子结合成键的四个氧原子的 O2p 轨道布居数和负净电荷增加,硅原子的 3s、3p 轨道布居数下降,正净电荷显著增加,表明 Si 原子上的电子较多地转移到 O 原子的 2p 轨道上,形成的 Si—O 键具有明显的离子性。我们知道,半导体材料 Si、Ge 原子等^[33]组合成晶体靠的是共价结合,它们的晶格结构与金刚石结构类似都是每个原子周围有四个最近邻的原子组成的正四面体结构,每个原子和周围四个原子组成四个共价键,共价键是以一个 s 态和三个 p 态组成的 sp^3 杂化轨道为基础形成的,如图 3 A 所示以及前文所述,优化后的表面结构形成了类似 SiO_2 结构的四面体结构, Si 的 3s 轨道同周围相邻的 O 的 2p 轨道杂化趋向于 sp^3 杂化,便于形成类似于 SiO_2 晶体中的四面体配位,四个 sp^3 杂化轨道的取向指向四面体的四个顶角,有利于形成更加稳定的体系,优化后的结构中 O 原子的 2p 轨道电子占据数都在增加,表明 O 的 2p 轨道杂化不断加强,因而表面硅氧团簇结构中的 $\text{Si}(3s)-\text{O}(2p)$ 键不但具有离子键特性,而且具有一定的共价键特性。

3.3. 表面电子密度与成键情况

采用由 Becke 和 Edgecombe 提出的一种计算原子分子局域电子分布法,被称为电子局域函数(electron localization function, ELF)^[34],用于图示原子分子电子核外分布,分析体系电子近核区、结合成键区、以及孤电子对。该方法广泛应用于固体中大量原子、分子价电子局域分布情况,进一步分析化学键的性质与类型,诸如金属键、离子键、共价键、悬挂键等^[35,36]。

表 4 表面 Si 原子与周围 O 原子优化前后各原子的布居数和净电荷

原子	2s	2p	3s	3p	净电荷
O	1.97 ¹⁾	4.69 ¹⁾			-0.66 ¹⁾
	1.83 ²⁾	5.32 ²⁾			-1.15 ²⁾
O	1.97 ¹⁾	4.70 ¹⁾			-0.67 ¹⁾
	1.91 ²⁾	5.20 ²⁾			-1.11 ²⁾
O	1.85 ¹⁾	5.19 ¹⁾			-1.03 ¹⁾
	1.84 ²⁾	5.22 ²⁾			-1.07 ²⁾
O	1.86 ¹⁾	5.21 ¹⁾			-1.04 ¹⁾
	1.84 ²⁾	5.23 ²⁾			-1.08 ²⁾
Si			1.07 ¹⁾	1.20 ¹⁾	1.73 ¹⁾
			0.62 ²⁾	1.08 ²⁾	2.16 ²⁾

1)代表吸附前 2)代表吸附后。

Si—O 键的电子密度分布,描述了表层 Si 同周围四个最近的 O 的成键情况,其中图 5(a)是表层硅原子与两个表层氧原子的 Si—O 键的电子密度分布,图 5(b)是顶层硅原子与两个背键位置上的氧原子的 Si—O 键的电子密度分布。从 ELF 图中可以直观地看到价电子局域分布,其中 ELF 值在 0.000—1.000 之间,灰色区域为电子密度稀少区域,黑色区域为电子密度较大的区域,图中等高线间隔为 0.002 左右,硅氧键之间的 ELF 值在 0.72 左右,由图 5(a)和(b)可见,电子云密集在 Si、O 两原子之间,且明显偏向于 O 原子方向,表明表面结构 Si 原子失去了电子,有效电荷为正值, O 原子得到了电子,有效电荷为负值,因而可以判定, Si—O 键既有明显的离子键成分,也具有一定的共价键成分。

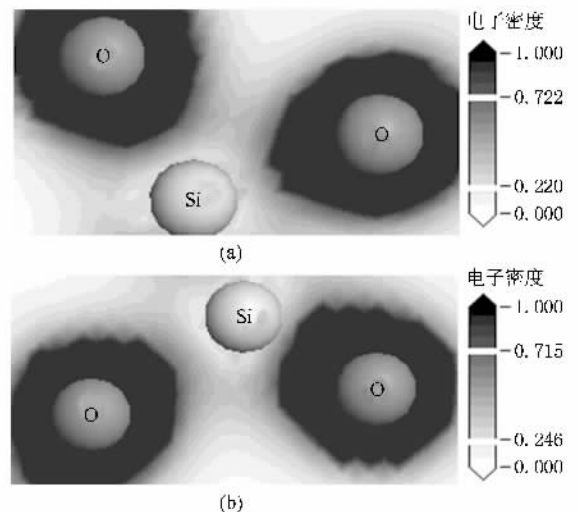


图 5 模型 B 中不同 Si—O 键的电子密度分布

图 5 是优化后的模型 B 表面硅氧团簇结构中

4. 结 论

本文对建立了四种可能的 Si(001)表面硅氧团簇结构模型进行了优化计算,优化后的总能量相近,优化得到的模型结构均可能存在.优化过程中表面结构中原子发生剧烈扭转,表面从规则有序结构均向无定形结构发展,优化后的 B、C、D 三种模型表面结构几何特征极为相似,形成了以硅原子为中心,周围的四个氧原子位于四个顶角类似二氧化硅结构的四面体结构.其中 Si—O 键长值可分为两类,分别为表面结构中 Si—O 键长集中在 0.1485—0.1638 nm

之间以及 O 在背键位置时的 Si—O 键长变为 0.1598—0.1792 nm. 表面上的 α 、 β 分布在 124.544° — 128.658° , 143.758° — 146.353° 内,误差均小于 3.25%,与文献 [16] 中的报道的计算值基本一致. O 在背键位置时的 α 均在 84.392° — 97.554° 之内.因而,本文对优化后的模型结构分析得到的精确的微观信息进一步印证了硅表面氧化初期形成的硅氧团簇是无定形结构的氧化层,我们认为这些结构是 SiO₂/Si 界面结构的雏形.此外,从原子布居数和表面原子电子密度分布图分析发现 Si(001)表面硅氧团簇结构中的 Si—O 键既有明显的离子键成分,也具有一定的共价键成分.

- [1] Luo W B, Zhang Y, Li J L, Zhu J, Ai W Y, Li Y R 2005 *J. Funct. Mater.* **36** 1919 (in Chinese) [罗文博、张 鹰、李金陵、朱 俊、艾万勇、李言荣 2005 功能材料 **36** 1919]
- [2] Shao T Q, Ren T L, Li C X, Zhu J 2002 *Solid State Electron.* **22** 312 (in Chinese) [邵天奇、任天令、李春晓、朱 钧 2002 固体电子学 **22** 312]
- [3] Watanabe H, Ichikawa M 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 4185
- [4] Watanabe H, Kato K, Uda T, Fujita K, Ichikawa M, Kawamura T, Terakura K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 345
- [5] Tian H F, Yang H X, Yu H C, Zhang H R, Li Y, Zhou Y Q, Li H B, Li J Q 2006 *J. Chin. Electron. Microsc. Soc.* **25** 214 (in Chinese) [田焕芳、杨槐馨、虞红春、张怀若、李 莹、周玉清、吕惠宾、李建奇 2006 电子显微学报 **25** 214]
- [6] Yang C, Li Y R, Xue W D, Tao B W, Liu X Z, Zhang Y, Huang W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268 (in Chinese) [杨 春、李言荣、薛卫东、陶伯万、刘兴钊、张 鹰、黄 玮 2003 物理学报 **52** 2268]
- [7] Yang C, Li Y R, Yan Q L, Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2364 (in Chinese) [杨 春、李言荣、颜其礼、刘永华 2005 物理学报 **54** 2364]
- [8] Ni J G, Liu N, Yang G L, Zhang X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4434 (in Chinese) [倪建刚、刘 诺、杨果来、张 曦 2008 物理学报 **57** 4434]
- [9] Song J J, Zhang H M, Dai X Y, Hu H Y, Xuan R X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5918 (in Chinese) [宋建军、张鹤鸣、戴显英、胡辉勇、宣荣喜 2008 物理学报 **57** 5918]
- [10] Uchiyama T, Tsukada M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7917
- [11] Uchiyama T, Uda T, Terakura K 2001 *Surf. Sci.* **474** 21
- [12] Stoneham A M, Szymanski M A, Shluger A L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 241304
- [13] Tu Y H, Tersoff J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 086102
- [14] Bongiorno A, Pasquarello A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 086102
- [15] Bongiorno A, Pasquarello A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195312
- [16] Zhou M X, Yang C, Deng X Y, Yu W F, Li J S 2006 *Chin. J. Struct. Chem.* **25** 647 (in Chinese) [周明秀、杨 春、邓小燕、郁卫飞、李金山 2006 结构化学 **25** 647]
- [17] Favaro L 2001 *Comp. Mater. Sci.* **21** 488
- [18] Xu Z D, Ding J C, Du Z Q, Chen W X 1995 *Chin. J. Chem. Phys.* **8** 457 (in Chinese) [徐铸德、丁继成、杜志强、陈万喜 1995 化学物理学报 **8** 457]
- [19] Yeo J N, Jee G M, Yu B D, Kim H, Chung C H, Yeom H W, Lyo I W, Kong K J, Miyamoto Y, Sugino O, Ohno T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115317
- [20] Uchiyama T, Uda T, Terakura K 1999 *Surf. Sci.* **433** 896
- [21] Batra I P, Bagus P S, Hermann K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 384
- [22] Zhu Z Z, Shima N, Tsukada M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11868
- [23] Hemeryck A, Richard N, Este 've A, Rouhani M D 2007 *Surf. Sci.* **601** 2339
- [24] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [27] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [31] Bayliss S C, Hutt D A, Zhang Q, Harris P, Phillips N J, Smith A 1995 *Thin. Solid. Films.* **255** 128
- [32] Yang C, Li Y R, Xue W D, Li J S, Liu Y H 2004 *Sci. China G* **34** 300 (in Chinese) [杨 春、李言荣、薛卫东、李金山、刘永华 2004 中国科学 **G** **34** 300]
- [33] Liu E K, Zhu B S, Luo P S 1994 *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defence Industry Press) p1 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗普生 1994 半导体物理学(北京:国防工业出版社)第 1 页]
- [34] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [35] Tsirelson V, Stash A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 142
- [36] Santis D L, Resta R 2000 *Surf. Sci.* **450** 126

First-principles study of atomic and electronic structures of the silicon oxide clusters on Si(001) surfaces^{*}

Yang Chong^{1,2)} Yang Chun^{1,3)†}

¹⁾ Visual Computing and Virtual Reality Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

²⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

³⁾ State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Device, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 18 July 2008; revised manuscript received 11 November 2008)

Abstract

The possible models of the silicon oxide clusters on Si(001) surface, including the regular symmetric structure (A), the periodic asymmetric structure (B), the periodic asymmetric structure (C) and the irregular structure (D), have been fully optimized using the first-principles general gradient approximation method based on density-functional theory. The results show that all the optimized surface structures are amorphous. The optimized surface structures of the B, C and D models have the similar geometric character as the tetrahedron structure of SiO₂. Furthermore, the coalescence between the Si and O atoms of the silicon oxide clusters includes significant ionic bond and certain covalent bond as shown by employing the Mulliken population analysis and the graphics of electron localization function.

Keywords: Si(001) surface, silicon oxide clusters, density functional theory, first-principles

PACC: 3640B, 6185, 6820, 3120A

^{*} Project supported by the Sub-project of the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 61363Z01.3) and the Science and Technology Foundation for Young Scientists of Sichuan Province, China (Grant No. 07ZQ026-021).

[†] Corresponding author. E-mail: ycyyc@263.net