

分子动力学模拟 H 原子与 Si 的表面相互作用*

柯川¹⁾ 赵成利²⁾ 苟富均^{3)†} 赵勇¹⁾

1) (西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

2) (贵州大学理学院, 等离子体与器壁相互作用研究所, 贵阳 550025)

3) (四川大学原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2012年6月26日收到; 2013年4月18日收到修改稿)

通过分子动力学模拟了入射能量对 H 原子与晶 Si 表面相互作用的影响. 通过模拟数据与实验数据的比较, 得到 H 原子吸附率随入射量的增加呈先增加后趋于平衡的趋势. 沉积的 H 原子在 Si 表面形成一层氢化非晶硅薄膜, 刻蚀产物 (H_2 , SiH_2 , SiH_3 和 SiH_4) 对 H 原子吸附率趋于平衡有重要影响, 并且也决定了样品的表面粗糙度. 当入射能量为 1 eV 时, 样品表面粗糙度最小. 随着入射能量的增加, 氢化非晶硅薄膜中各成分 (SiH , SiH_2 , SiH_3) 的量以及分布均有所变化.

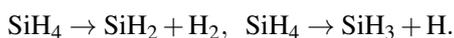
关键词: 分子动力学, 吸附率, 表面粗糙度, 氢化非晶硅薄膜

PACS: 52.65.Yy, 52.40.Hf, 52.77.Bn, 71.15.Qe

DOI: 10.7498/aps.62.165203

1 引言

在等离子体增强化学气相沉积法制备氢化非晶硅薄膜过程中, SiH_4 受到电子的碰撞会发生如下离解过程^[1,2]:



SiH_4 离解后生成大量 H 原子, 因此 H 原子与 Si 表面相互作用在氢化非晶硅薄膜沉积过程中起着至关重要的作用^[3,4]. 为了全面理解氢化非晶硅薄膜沉积机理, 有必要研究 H 原子在薄膜沉积过程的作用机制. 由于 SiH_4 等离子体本身的复杂性 (包括 H, SiH_x ($x = 1-3$), SiH_x^+ , 电子等粒子), 这些粒子将在表面发生大量复杂的物理和化学反应, 这些因素使我们仅从实验上难以对其沉积机制进行系统的分析^[5,6]. 为了解决类似问题, 人们采用多种方法和理论进行了研究^[7,8], 其中分子动力学方法是一种能克服实验困难并从原子量级上模拟等离子

体与材料表面相互作用的有力工具^[5,6,9,10], 例如贺平逆等^[9]、宁建平等^[10] 分别对低能 Cl 原子刻蚀 Si(100) 表面以及样品温度对 CF_3^+ 与 Si 表面的影响进行了分子动力学模拟, 发现随着入射能量的增加, Cl 对 Si 的刻蚀从化学刻蚀向物理刻蚀转变; 随着温度的升高, CF_3^+ 对 Si 的刻蚀也逐渐增强.

近些年, 分子动力学方法大量用于研究氢化非晶硅薄膜沉积机理. Ramalingam 等^[11] 采用分子动力学研究了 SiH 与 Si 表面的相互作用, 结果表明, 在氢化非晶硅薄膜中 H 原子主要集中在活性比较强的 Si 原子周围. Sriraman 等^[12] 等利用分子动力学模拟研究氢致非晶硅结晶的机制, 研究结果显示, H 原子扩散到薄膜中, 并嵌入 Si—Si 键上使非晶硅的结晶截止. 此外 Ramalingam 等^[13] 还研究了 SiH 自由基沉积到 Si 表面时, 由于沉积后表面的自由基含有大量悬键, H 原子主要是以 SiH 形式离开样品. Oura 等^[14,15] 采用高能离子束法研究 H 原子对 Si 样品表面改性作用, 他们通过弹性反冲探测分析和低能电子衍射, 发现在一个清洁的 Si(100)- 2×1 表面, H 原子的饱和范围覆盖约为 1.85 ± 0.18 个单层,

* 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项 (批准号: 2009GB104006) 和贵州省优秀青年科技人才培养计划 (批准号: 700968101) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: g.fujun@hotmail.com

其中 Si(100)- 2×1 表面层的 H 吸附率增长很快, 但是之后逐步变得非常缓慢, 基本表现为随 H 原子入射量的增加, 沉积在 Si 表面的 H 原子先增加后趋于平衡. 且通过实验结果估算室温下 H 原子的沉积率均小于 10%.

由于实验和测试条件的限制, 到目前很难得到 H 原子对 Si 表面影响的微观结构上的详细数据. 本文采用分子动力学方法模拟不同入射能量的 H 原子与 Si 表面的相互作用, 讨论 H 原子吸附率随入射能量的变化; 从氢化非晶硅薄膜的微观结构探讨原子密度随样品深度的变化, 并探讨不同入射能量下生成产物对薄膜表面粗糙度的影响.

2 模拟方法介绍

本文采用由 Ohira 等^[16] 扩展的 Tersoff^[17-19] Si-H 系统势能函数. 系统势能 U 可表示为

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [a_{ij}V_r(r_{ij}) + b_{ij}V_a(r_{ij})]f_c(r_{ij}), \quad (1)$$

(1) 式中 r_{ij} 表示为 i, j 原子间的距离; a_{ij} 和 b_{ij} 为原子间键合强度, 能够体现多提效应的重要因子; $V_r(r_{ij})$ 为原子间的相互排斥能, $V_a(r_{ij})$ 为原子间的相互吸引能, $V_r(r_{ij})$ 和 $V_a(r_{ij})$ 表达式为

$$V_r(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij}r_{ij}), \quad (2)$$

$$V_a(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij}r_{ij}), \quad (3)$$

(2) 和 (3) 式中 $A_{ij}, B_{ij}, \lambda_{ij}$ 和 μ_{ij} 是参数, 而 (1) 式中 $f_c(r_{ij})$ 为截断函数, 表示为

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right] & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0 & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (4)$$

(4) 式中 R_{ij} 和 S_{ij} 分别表示为截断内半径和截断外半径. 当 r_{ij} 从 R_{ij} 增加到 S_{ij} 时, 相应的 $f_c(r_{ij})$ 的值从 1 平滑地衰减到 0.

在本次模拟中, 采用单晶 Si(100)- 2×1 和 Si(111) 样品. 单晶 Si(100) 尺寸为 $4 \times 4 \times 6$, 高度为 32.61 Å, 表层面积为 472.7 Å², 其中 Si 原子总数为 768, 其中底部两层原子被固定, 被固定原子数为 160. 单晶 Si(111) 尺寸 $4 \times 4 \times 4$, 高度为 37.64 Å,

表层面积为 409.2 Å², 其中 Si 原子总数为 768, 其中底部两层原子固定, 被固定原子数为 192. 并且单晶 Si 在 X 和 Y 方向采用周期性边界条件^[20,21]. H 原子的入射方向为法线方向, 其初始位置在 X 和 Y 方向上根据系统随机设定, Z 方向上要距离样品表面截断半径 (大约为 3 Å) 之上. 在模拟过程中, 为了保持温度为 300 K 不变, 采用 Berendsen 热浴对系统温度进行控制^[22], 热浴上升时间为 0.01 ps. 单个 H 原子与样品作用时间为 0.5 ps, 而时间步长选择为 0.0005 ps. 初始入射 H 原子的能量有 0.3, 1, 3, 5, 7 和 9 eV 等不同值. H 原子的总入射量为 $2.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$.

3 结果分析

图 1 为不同入射能量下 H 原子在样品 Si(100) 和 Si(111) 表面吸附率的动态变化. 由图可见, 随 H 原子入射数量的增加, 在 Si(100) 和 Si(111) 表面的 H 原子吸附率均表现为先增加后趋于稳定, 这因为 H 原子在沉积的过程中, 还同时发生 H 原子的溅射和对 Si 原子刻蚀. 溅射主要通过形成 H₂ 而离开样品, 而 Si 原子刻蚀是通过生成 SiH_{*x*} ($x = 1-4$) 产物从而带走一部分 H 挥发出去, 这两个现象都会影响 H 原子的沉积率. 在沉积初期, 因为 H 原子首先与 Si 表面的悬空键结合, 这时的刻蚀量很小, 沉积速度大于刻蚀速度, 因此沉积率不断增长. 当入射量达到一定值后, 沉积的 H 原子与溅射和刻蚀带出的 H 原子达到一个比较平衡的状态, 从而表现为沉积率的小范围波动. 图 1 中还可以看到, H 原子吸附率随入射能量增加而增加, 且达到稳定时需要的 H 量也随入射能量增大而更多, 低能条件下 H 的吸附率会更快达到平衡. 主要因为随着入射能量的增加, H 原子的动能越大, 能更深地注入到 Si 表面内, 破坏内部的 Si-Si 键形成 H-Si 键, 因此沉积率更高, 但对刻蚀的影响也更大, 因此在图中表现为沉积率的波动更大. 对比不同表面的样品, 相同条件下的沉积率差别并不太大, 如当入射能量为 0.3 eV, Si(100) 表面 H 原子吸附率为 0.12, Si(111) 表面 H 原子吸附率为 0.11; 而当入射能量为 9 eV, Si(100) 表面 H 原子吸附率为 0.39, Si(111) 表面 H 原子吸附率为 0.42. 可见 H 原子的沉积率主要由其入射能量的大小影响, 不同晶面的悬空键密度虽有不同, 但是影响有限.

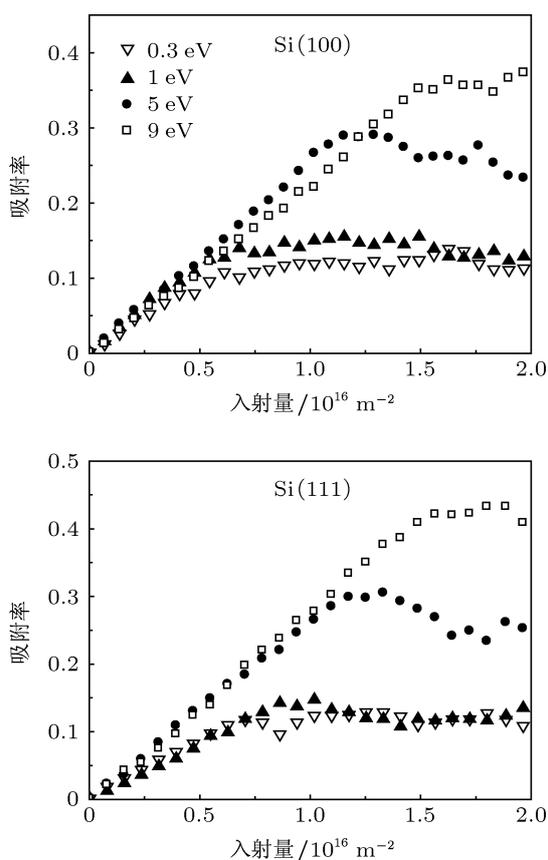


图1 不同入射能量下 H 原子吸附率的变化

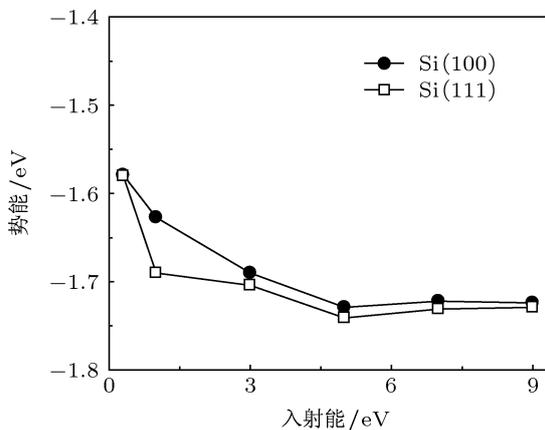


图2 不同能量下沉积 H 原子在样品中势能变化

图2为在不同入射能量下沉积的 H 原子受 Si 原子的势能影响的变化. 图中可以看到 H 原子在样品 Si(100)-2 × 1 和 Si(111) 中的势能变化的趋势一致且相差不大, H 原子受到的势能为负, 并随入射能量的增加而先减小后保持稳定. 这说明 H 原子受到 Si 原子的吸附力随入射能量的增加, 先变大后基本不变. 当入射能量为 0.3 eV 时, 沉积 H 原子在

样品中势能绝对值最小, 在 Si(100)-2 × 1 和 Si(111) 中势能均为 -1.58 eV. 当入射能量大于 5 eV 时, 沉积 H 原子在样品中势能基本达到平衡, 在 Si(100)-2 × 1 和 Si(111) 中平均势能分别为 -1.726 eV 和 -1.734 eV. 说明入射能量对 H—Si 键能有影响, H 原子的入射能越大, 吸附形成的 H—Si 键间吸引力越大越难断裂, 也加强了沉积率随入射能增加而更高的解释.

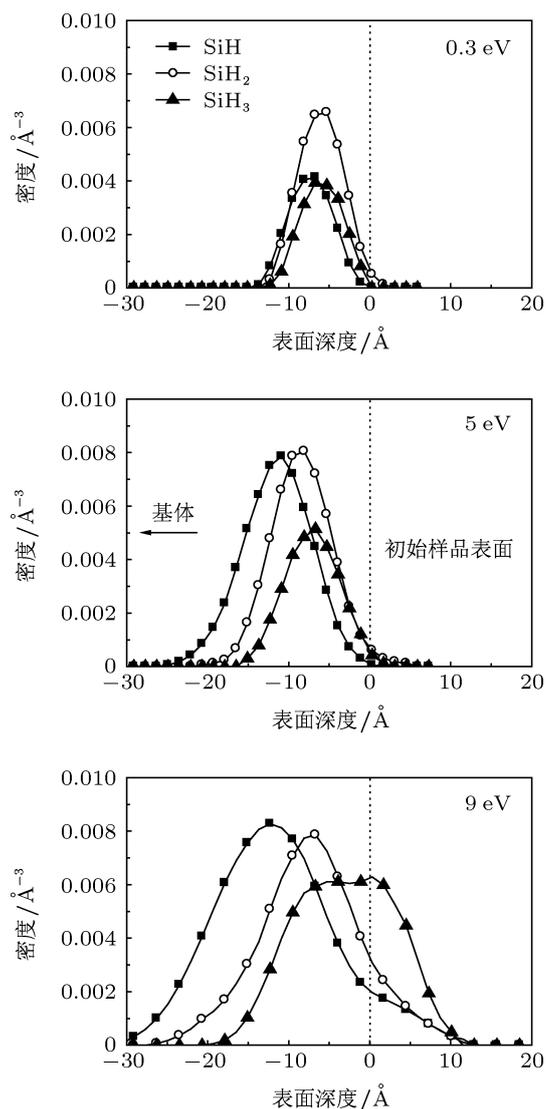


图3 不同入射能量下氢化非晶硅薄膜成分在样品中的分布

随着 H 原子在 Si 表面的不断沉积而形成了一层氢化非晶硅薄膜, 薄膜的成分可能有 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 的形式 [23,24]. 图3为入射能量为 0.3, 5, 9 eV 的 H 原子与 Si(100) 表面相互作用后, 氢化非晶硅薄膜中 SiH, SiH₂, SiH₃ 密度随样品深度的变化, 图中样品深度 0 Å 表示原始样品表面, 负值区域

代表样品内部区域. 由图可知, 随入射能量的增加, 薄膜成分 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 分布变宽, 密度变大. 当初始入射能量为 0.3 eV 时, 氢化非晶硅薄膜成分都趋于集中在表面下, 薄膜成分 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 峰值都在 -7 Å 处, 最深扩散到样品内部 15 Å 左右. 当入射能量为 5 eV 时, 薄膜成分在样品正值区域的量以及分布同 0.3 eV, 变化不大, 但在向样品内部的分布中, 薄膜成分 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 密度均加大, 且分布相比 0.3 eV 更向内部深入, 峰值分别处于 -8, -10 和 -6 Å, 最深扩散到样品内部 25 Å 左右. 而入射能量增大为 9 eV 时, 薄膜成分的密度进一步增加, 且分布明显向样品表面的内外扩展, 尤其是 SiH₃, 相对于 5 eV 时, SiH₃ 在样品内外的区域分布和密度都明显变广变大. 由于 SiH₃ 含有 3 个 H 原子, 它的增加也说明了图 1 中 9 eV 较 5 eV 的 H 原子沉积率由 0.23 增加到 0.39 的原因. 9 eV 时氢化非晶硅薄膜成分向样品内部进一步扩散到 30 Å, 而在样品表面外更是有了 10 Å 的扩散. 其原因与图 1 相同, 即入射 H 原子的动能越大, 越容易注入样品, 但随着能量的逐渐消耗, 较难破坏 Si—Si 键形成 H—Si 键, 这也说明了为什么越向内主要以 SiH 为主, 而在表面以 SiH₃ 为主. 9 eV 时样品表面外开始有较大范围的氢化薄膜, 高能量的 H 使得原本网状的 Si—Si 断裂变成链状, 被占位或由于吸引向表面外移动扩散.

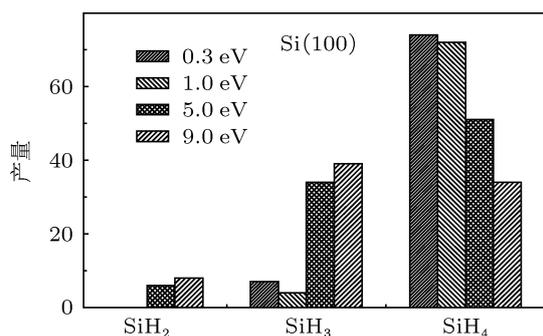


图 4 不同入射能量下刻蚀产物 SiH₂, SiH₃, SiH₄ 的变化

图 4 描述了入射能量为 0.3, 1, 5, 9 eV 时在样品 Si(100) 中刻蚀产物 SiH_x (x=1—4) 量的变化. 样品 Si(111) 时, 不同能量下产生刻蚀产物的类型均与 Si(100) 相同, 产量差别也不大; 除了在 9 eV 下样品 Si(100) 有一个 SiH (图中未标出), 所有能量条件下均未产生 SiH, 且当入射能量为 0.3 和 1 eV 时, 没有 SiH₂ 刻蚀产物. 随入射能量的增加, 刻蚀产物

SiH₂ 和 SiH₃ 的量增加, 而刻蚀产物 SiH₄ 的量减少. 说明低能条件下产生的刻蚀主要以 SiH₄ 的形式为主, 而高能条件下更容易产生 SiH₂ 和 SiH₃.

图 5 为不同入射能量下氢化非晶硅表面粗糙度的变化. 表面粗糙度计算公式为选取样品表面原子的最高点和最低点, 求出平均值:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2) / 2, \quad (5)$$

(5) 式中 x_1 为样品表面最低点, x_2 为样品表面最高点, 求出方差:

$$S = \sqrt{\frac{1}{2} [(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2]}. \quad (6)$$

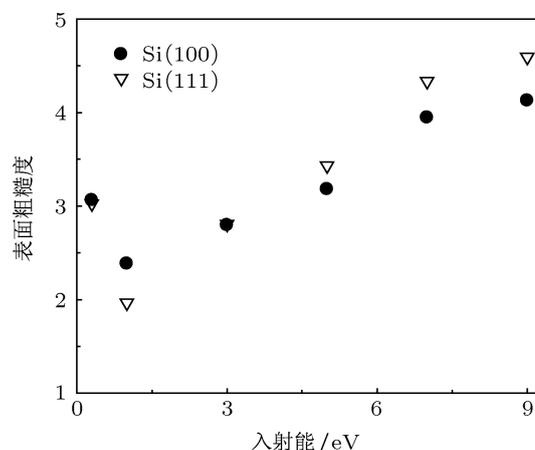


图 5 氢化非晶硅表面粗糙度随入射能量的变化

由图可知, 样品表面粗糙度随入射能量的增大呈先减小后增大的趋势. 当入射能量为 1 eV 时, 样品 Si(100) 和 Si(111) 表面粗糙度最小, 分别为 2.42 和 2.04; 当入射能量为 9 eV 时, 样品表面粗糙度最大, 分别为 4.14 和 4.62. 可能的原因是: 当 H 原子与吸附大量 H 原子的 Si 样品作用时, 入射的 H 原子与沉积的 H 原子会发生自溅射现象和解吸附现象^[4], 进而产生 H₂. 当入射 H 原子与样品表面相互作用时, 入射 H 原子的能量一部分将转化为在表面上的迁移能. 随着 H 原子入射能量的增加, 沉积 H 原子的迁移能增加, 就容易移动到 Si 表面较低的位置, 并主动占据 Si 周围的悬空键, 形成 Si—H 键, 使氢化非晶硅薄膜表面粗糙度减小; 当沉积的 H 原子完全占据悬空键后, 再次入射的 H 原子与样品表面作用时, 就会以自溅射或解吸附的形式形成 H₂ 挥发出去, 也会减小样品表面粗糙度, 如图 5 中 1 eV 的位置. 同时自溅射也可以解释为什么图 1 中

0.3 eV 和 1 eV 的吸附率差距不大. 当入射能量继续增加, H 原子对 Si 样品表面晶格结构破坏增强, 就导致氢化非晶硅薄膜表面粗糙度增加. 同时吸附在样品表面的 H 原子会与 Si 原子形成可挥发性的硅氢化合物 SiH_x ($x = 1-4$) 离开样品. 样品中 Si 原子的刻蚀, 也会对其造成不同程度的损伤, 随入射能量的增加, Si 原子刻蚀越严重, 样品表面表面粗糙度越大, 如图 5 中 9 eV 的位置.

本次模拟中得到 H 原子在 Si 表面的吸附率随入射量增加呈先增加后平衡的趋势, 这与 Oura 等^[14,15] 通过实验得到 H 原子在 Si 表面吸附率的结果相符合. 并且比试验更进一步地模拟出了氢化薄膜的成分和分布. 但是模拟结果中平衡处 H 原子吸附率要比 Oura 等实验得到 H 原子吸附率大两倍. 可能的原因: 1) 实验中的样品在 H 与表面相互作用之前不可能是完全清洁的, 总有一些原子或者分子吸附在表面, 并且表面很难有悬空键; 2) 模拟中使用的势函数还需要进一步优化; 3) 硬件条件所限, 无法给出更大体积的样品, 使得计算模拟结果波动

较大, 也导致 Si(100) 和 Si(111) 表面的差别不明显.

4 结论

本文主要讨论 H 原子在 Si(100) 和 Si(111) 表面吸附率的变化, 并且将模拟结果与实验结果进行比较, 均得到随着入射量的增加, H 原子吸附率先增加后趋于平衡的结果. 虽然由于两个表面的悬空键密度不同, 吸附率略有不同, 但差别不大, 吸附率主要由入射能的大小决定. H 原子吸附率的动态平衡主要受生成产物 H_2 , SiH_x ($x = 1-4$) 的控制. 样品分别为 Si(100) 和 Si(111) 时, 不同能量下生成产物 H_2 , SiH_2 , SiH_3 和 SiH_4 的变化一致, 且随着入射能量的加大, 氢化非晶硅薄膜的生长更向样品内部扩展并变厚. 产物 H_2 , SiH_2 , SiH_3 和 SiH_4 离开样品对样品表面粗糙度有一定影响, 入射能较低时主要以自溅射形成 H_2 控制 H 原子吸附率平衡, 其样品表面粗糙度小; 而入射能较高时主要以刻蚀产物形式达到 H 原子吸附率平衡, 其样品表面粗糙度大.

- [1] Michael A L, Allan J L 2007 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Beijing: Science Press) pp481-501 (in Chinese) [迈克尔 A. 力伯曼, 阿伦 J. 里登伯格 2007 等离子体放电原理与材料处理 (北京: 科学出版社) 第 481—501 页]
- [2] Zhao H Q 1993 *Plasma Chemistry and Processing* (Hefei: Press of University of Science and Technology of China) pp73-89 (in Chinese) [赵化侨 1993 等离子体化学与工艺 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 73—89 页]
- [3] Boland J J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 3325
- [4] Pangal K, Sturm J C, Wagner S, Büyüklımanlı T H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1900
- [5] Gou F, Neyts E, Eckert M, Tinck S, Bogaerts A 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113305
- [6] Gou F, Chuanliang M, Zhouling Z T, Qian Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8517
- [7] Zhang Z, Dai Y, Yu L, Guo M, Huang B, Whangbo M H 2012 *Nanoscale* **4** 1592
- [8] Zhang Z, Dai Y, Huang B, Whangbo M H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 062505
- [9] He P N, Ning J P, Qin Y M, Zhao C L, Gou F J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045209 (in Chinese) [贺平逆, 宁建平, 秦尤敏, 赵成利, 苟富均 2011 物理学报 **60** 045209]
- [10] Ning J P, Lü X D, Zhao C L, Qin Y M, He P N, Bogaerts A, Gou F J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7225 (in Chinese) [宁建平, 吕晓丹, 赵成利, 秦尤敏, 贺平逆, Bogaerts A, 苟富均 2010 物理学报 **59** 7225]
- [11] Ramalingam S, Maroudas D, Aydil E S 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3895
- [12] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S, Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62
- [13] Ramalingam S, Maroudas D, Aydil E S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 578
- [14] Oura K, Yamane J, Umezawa K, Naitoh M, Shoji F, Hanawa T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1200
- [15] Oura K, Naitoh M, Shoji F, Yamane J, Umezawa K, Hanawa T 1990 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **45** 199
- [16] Ohira T, Ukai O, Adachi T, Takeuchi Y, Murata M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8283
- [17] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [18] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9902
- [19] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [20] Gou F, Chen L Z T, Meng C, Qian Q 2007 *Appl. Phys. A* **88** 385
- [21] Gou F, Gleeson M A, Kleyn A W 2007 *Surf. Sci.* **601** 4250
- [22] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [23] Gou F, Meng C L, Zhouling Z T, Qian Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8517
- [24] Lu X, Ning J, Qin Y, Qiu Q, Chuanwu Z, Ying Y, Ming J, Gou F 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 3242

Molecular dynamics study of interaction between the H atoms and Si surface*

Ke Chuan¹⁾ Zhao Cheng-Li²⁾ Gou Fu-Jun³⁾† Zhao Yong¹⁾

1) (*Key Laboratory of Advanced Technology of Materials, Ministry of Education, Superconductivity and New Energy Research and Development Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

2) (*Institute of Plasma Surface Interactions, College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

3) (*Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 26 June 2012; revised manuscript received 18 April 2013)

Abstract

In this paper, molecular dynamics simulation is used to study the interactions between H atoms and the crystalline Si surface when H atoms bombard the Si surface in different incident energies. The results show that the adsorption rate of H atoms first increases and then reaches an equilibrium value with the increase of incident energy, which is consistent with the experimental results. The results also reveal that the H atoms are deposited on the Si surface, forming hydrogenated amorphous silicon film. The etching products (H_2 , SiH_2 , SiH_3 and SiH_4) influence the adsorption rate of H atoms, and determine the surface roughness of the hydrogenated amorphous silicon film. The surface roughness reaches a minimal value when the incident energy is 1 eV. However, both the yield and the distribution of the composition (SiH , SiH_2 , SiH_3) in the hydrogenated amorphous silicon film change with the increase of incident energy.

Keywords: molecular dynamics, adsorption rate, hydrogenated amorphous silicon film, roughness

PACS: 52.65.Yy, 52.40.Hf, 52.77.Bn, 71.15.Qe

DOI: 10.7498/aps.62.165203

* Project supported by International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) Program (Grant No. 2009GB104006) and the Outstanding Young Scientific and Technological Personnel Training Program of Guizhou Province, China (Grant No.700968101).

† Corresponding author. E-mail: g.fujun@hotmail.com