

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325119

UDC _____

半导体硅表面有机官能团化的理论研究

厦门大学

硕士学位论文

半导体硅表面有机官能团化的理论研究

Theoretical Study on the Organic Functionalization
of the Silicon Surfaces

朱孟平

指导教师姓名: 吕 鑫 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2006 年 4 月

论文答辩日期: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

朱孟平

指导教师 吕鑫教授

厦门大学

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士

目 录

| | |
|--|-----------|
| 摘要 | I |
| Abstract | III |
| 第一章 研究背景与意义 | 1 |
| § 1.1 半导体硅表面结构 | 1 |
| § 1.1.1 Si(100)-2×1 面的结构和电子性质 | 2 |
| § 1.1.2 Si(111)-7×7 面的结构和电子性质 | 3 |
| § 1.2 典型的有机官能团化反应 | 6 |
| § 1.2.1 Si(100)-2×1 面 | 6 |
| § 1.2.2 Si(111)-7×7 面 | 7 |
| § 1.3 理论研究方法 | 8 |
| § 1.3.1 密度泛函 (DFT) 及杂化密度泛函 B3LYP 方法 | 8 |
| § 1.3.2 理论模型 | 12 |
| § 1.4 半导体表面化学理论研究的意义 | 15 |
| § 1.5 本论文的工作 | 15 |
| 参考文献 | 17 |
| 第二章 1,3-环己二烯在 Si(100)-2×1 面的吸附机理的研究 | 23 |
| § 2.1 研究背景 | 23 |
| § 2.2 计算方法与理论模型 | 26 |
| § 2.3 计算结果 | 27 |
| § 2.4 讨论 | 30 |
| § 2.4.1 自由基反应机理的证实 | 30 |
| § 2.4.2 热力学与动力学分析 | 31 |
| § 2.4.3 产物的重新分配 | 32 |
| § 2.5 结论 | 32 |
| 参考文献 | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 第三章 苯乙烯和苯乙炔在 Si(111)-7×7 面的反应机理研究 | 35 |
| § 3.1 研究背景 | 35 |
| § 3.2 计算方法与理论模型 | 36 |
| § 3.3 计算结果与讨论 | 37 |
| § 3.3.1 苯乙烯在 Si(111)面上的反应机理 | 37 |
| § 3.3.2 苯乙烯在 Si(111)面上的吸附产物的频率分析 | 40 |
| § 3.3.3 苯乙炔在 Si(111)面上的反应机理 | 42 |
| § 3.3.4 苯乙炔在 Si(111)面上的吸附产物的频率分析 | 44 |
| § 3.4 讨论 | 46 |
| § 3.5 结论 | 47 |
| 参考文献 | 49 |
| | |
| 第四章 一些含 N 有机分子在 Si(111)面的反应机理研究 | 51 |
| § 4.1 乙腈在 Si(111)面的反应机理 | 51 |
| § 4.1.1 研究背景 | 51 |
| § 4.1.2 计算方法和理论模型 | 53 |
| § 4.1.3 计算结果 | 53 |
| § 4.1.4 讨论 | 55 |
| § 4.2 丙烯腈在 Si(111)面上的反应机理 | 57 |
| § 4.2.1 研究背景 | 57 |
| § 4.2.2 计算方法和理论模型 | 58 |
| § 4.2.3 计算结果 | 58 |
| § 4.2.4 讨论 | 60 |
| § 4.3 结论 | 61 |
| | |
| 参考文献 | 62 |
| 在学期间发表论文情况 | 65 |
| 致谢 | 66 |

摘要

作为微电子技术领域的基础与核心, 半导体材料的发展倍受关注, 而其中半导体表面的化学修饰因其巨大的潜在应用价值成为一个非常热门的研究领域。当有机分子通过化学修饰连接到半导体表面时, 同时也赋予了半导体在光、电、机械等诸多方面上优异的性能。在半导体表面有机官能团化的研究过程中, 实验方面可以依据仪器观测结果分析吸附产物的种类, 然而对于整个反应的中间历程、反应机制了解的少之又少, 这对半导体材料的发展造成了阻碍, 而理论化学正好弥补了这个不足。本文采用簇模型方法和密度泛函理论计算方法, 从理论角度详细的探讨了一系列有机分子在 Si(100)-2×1 和 Si(111)-7×7 面的反应机理和选择性问题。研究结果如下:

I. 1,3-环己二烯在 Si(100)-2×1 面的吸附机理的研究

- (1) 1,3-环己二烯在 Si(100)-2×1 面上的反应遵循自由基反应机理。
- (2) 1,3-环己二烯在 Si(100)-2×1 面上涉及到多条反应途径的竞争, 无论在动力学还是热力学上, 都是形成 intra[4+2]的反应最有利, 形成 inter[4+2]的反应次之, 形成 intra[2+2]的反应最不利。这一预测合理地解释了 STM 实验结果。

II. 苯乙烯和苯乙炔在 Si(111) 面的反应机理和选择性研究

- (1) 苯乙烯在 Si(111) 面上最有利的反应路径是利用环外双键和苯环共同参与的[4+2]环加成反应, 这条反应路径在热力学上和动力学上均最有利。
- (2) 苯乙炔利用环外乙炔基在 Si(111) 面上发生的[2+2]环加成反应在热力学上有利, 而利用乙炔基和苯环共同参与的[4+2]环加成反应在动力学上更有利。因而, 可以通过加热使之从动力学控制转变为热力学控制: 低温下反应主要受动力学因素控制, 产物主要为[4+2]环加成产物, 较高温下反应主要受热力学因素控制, 产物主要为[2+2]环加成产物。

III. 一些含 N 有机分子在 Si(111) 面的反应机理和选择性研究

- (1) 乙腈在 Si(111)-7×7 面上的氢解离吸附途径要比 CN[2+2]反应途径要更有优势, 主要反应产物为 H 原子与增原子成键的 Si_r-N=C=CH₂ 产物。
- (2) 丙烯腈在 Si(111)-7×7 面上的 CN[4+2]反应途径无论在热力学还是动力学

方面都最有利,因而主要反应产物为 N 原子与剩原子成键的 CN[4+2]环加成产物。

关键词: 化学修饰; 密度泛函理论; 硅表面

厦门大学博硕

Abstract

Chemical modification of semiconductor surface is of great interest because of its potential applications. A marriage of organics and semiconductors is expected to result in new device applications, including molecular electronics, sensors, nanotechnology and so on. Due to the limited resolution of experimental techniques, however, it is becoming apparent that the interplay between experimental and theoretical studies is crucial to better understanding of complex surface reactions. In this thesis, we report the results of density functional cluster model investigations on the mechanisms of a series of surface reactions between organic molecules and the Si(100)-2×1 and Si(111)-7×7 surfaces. The following conclusions can be drawn:

I . Mechanism for the attachment of 1,3-cyclohexadiene on Si(100)-2×1 surface

- (1) The adsorption of 1,3-cyclohexadiene on Si(100)-2×1 surface follows a diradical mechanism.
- (2) Among several possible pathways concerned, the intra[4+2] cycloaddition is the most favorable one both thermodynamically and kinetically, followed by the inter[4+2] and the intra[2+2]. This prediction accounts well for the previous STM observations.

II . Cycloaddition chemistry of styrene and phenylacetylene on Si(111)-7×7: selectivity, configuration and formation mechanism

- (1) Styrene favors a diradical [4+2] cycloaddition involving both the external C=C and an internal C=C of the phenyl ring with an adjacent adatom-rest atom pair, forming a 5-ethylidene-1,3-cyclohexadiene-like skeleton.
- (2) For the reaction of phenylacetylene with the surface, the [4+2]-like process is kinetically preferential, whereas the [2+2]-like process involving solely the acetylenic group and the surface adatom-rest atom pair thermodynamically preferential. Therefore, at low temperature, the kinetically preferential [4+2]-like addition occurs with formation of the [4+2]-like adspecies, whereas at high temperature, the thermodynamically preferential [2+2]-like addition takes place to afford the [2+2]-like adspecies.

III. Mechanism for the attachment of some N-containing organic molecules on Si surface

- (1) Acetonitrile can be readily chemisorbed on Si(111) surface via the H-dissociative pathway, which is more favorable than CN[2+2] pathway, and gives rise to a $\text{Si}_r\text{-N}=\text{C}=\text{CH}_2$ adspecies with the H atoms attached to the Si_a atom.
- (2) For the attachment of acrylonitrile on Si(111) surface, [4+2]-like addition is the most favorable both kinetically and thermodynamically, resulting in the [4+2]-like cycloaddition product with the N atom attached to the Si_r atom .

Keywords: Chemical Modification; Density Functional Theory; Si Surfaces

廈門大學博碩

第一章 研究背景与意义

自从 1947 年美国贝尔电话实验室发明第一只晶体管^[1]，微电子学便以令人惊叹的速度发展起来。时至今日，微电子技术产品几乎充斥于世界的各个角落，改变着社会的生产方式和人们的生活方式，微电子技术已经成为整个信息社会的基础与核心。尽管第一只晶体管是由锗材料所造^[1]，但是硅材料以其丰富的资源、优质的特性、日臻完善的工艺以及广泛的用途等综合优势而成为了微电子行业中应用最多的半导体材料。自 1968 年开始，与硅技术有关的学术论文数量已经超过了与钢铁有关的学术论文，因此有科学家认为人类继石器、青铜器、铁器时代之后正进入硅石时代。

半导体硅材料的发展与化学密不可分。即使是一块小小的芯片，它也是通过不断重复“氧化、化学气相沉积、微影成像、蚀刻、掺杂、扩散、溅镀”等基本制程和一两百道工序才被制造出来^[2]。目前表面化学已经成为半导体材料科学研究的一个重要领域。而微电子技术的发展取决于电子器件基底的小型化，根据摩尔定律^[3]，硅芯片上所集成的电路的数目每隔 18 个月就要翻一倍。半个多世纪以来，硅芯片上晶体管的数目已经从一个增加到将近 10 亿个，能动元件已接近分子尺寸，此时在半导体表面进行分子级别的化学修饰就成为了一个研究热点。在这个研究领域中，表面有机官能团化以其巨大的潜在应用价值占据了非常重要的地位。所谓的有机官能团化，就是通过干法或湿法将有机分子沉积到半导体表面^[4]。在引入有机分子的同时，也赋予了半导体器件一些新的特性，诸如光学、电学、机械性能以及化学和生物活性等，从而极大的促进了微电子技术向高水平方向发展。为了在半导体表面形成可控的有机分子吸附层，理解这些有机官能团化反应的过程和机理就显得尤为重要。尽管这是一个相对较新的研究方向，但在过去的几年里实验和理论方面都取得了较大的进步^[2,5-16]。下面简要介绍与此相关的研究背景。

§ 1.1 半导体硅表面结构

表面电子性质决定了表面的化学反应性能，因此理解硅表面结构是半导体表

面化学研究中的一个重要前提。目前研究比较多的是 Si(100)- 2×1 和 Si(111)- 7×7 两个晶面。下面将详细介绍这两个晶面的结构和电子性质。

§ 1.1.1 Si(100)- 2×1 面的结构和电子性质

Si(100)表面几乎是制造所有集成电路的起点，具有重要的工业价值，因此 Si(100)面是研究最多的晶面之一^[17]。沿硅单晶的(100)面切开之后，表面上每个 Si 原子带有两个悬挂键，极不稳定。1959 年，Schlier 等利用 LEED 首次研究了 Si(100)面，提出 Si(100)面会发生表面 2×1 重构，每个 Si 原子减少一个悬挂键，形成二聚体结构^[18]，如图 1.1。1981 年，Yin 等利用自洽势法对二聚体化进行了详细计算^[19]，得到每个二聚体形成时表面总能量可以降低 1.7eV，因此从能量的观点出发 Si(100)- 2×1 二聚体重构是合理的。1985 年 Tromp 等以其 STM 实验结果比较直观地验证了二聚体结构^[20]。二聚体中两原子间除形成 σ 键外，每个原子还剩一个悬挂键，这两个悬挂键可以发生部分轨道重叠，从而形成类似 π 键。与传统烯烃中的 π 键相比，该 π 键相对较弱，之前的研究结果表示传统 π 键的键能大致为 64kcal/mol^[21]，而该 π 键键能仅为 2-8kcal/mol^[22,23]。自旋配对的驱使和电子相关效应^[24,25]会导致二聚体结构发生翘曲，伴随着电荷由低端硅原子向高端硅原子转移，从而使二聚体具有双离子特性^[26]，如图 1.2。理论计算也表明非对称翘曲的二聚体更为有利^[27,28]。

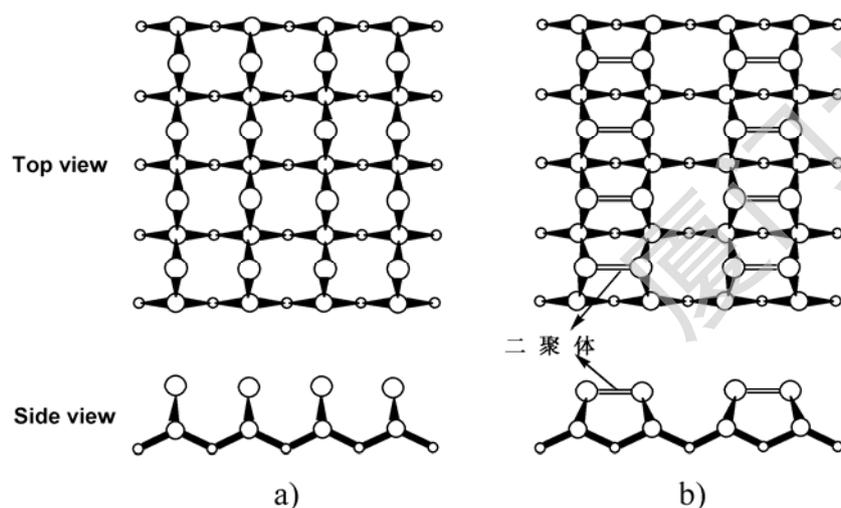


图 1.1 Si(100)面 2×1 重构前后的结构示意图^[18,29,30]: a) 重构前表面结构 b) 重构后表面结构

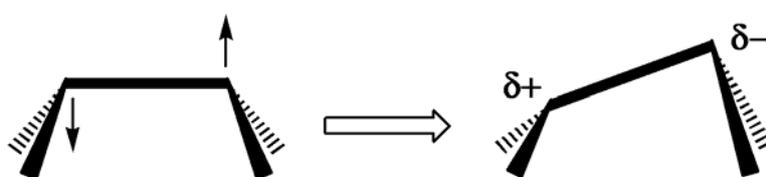
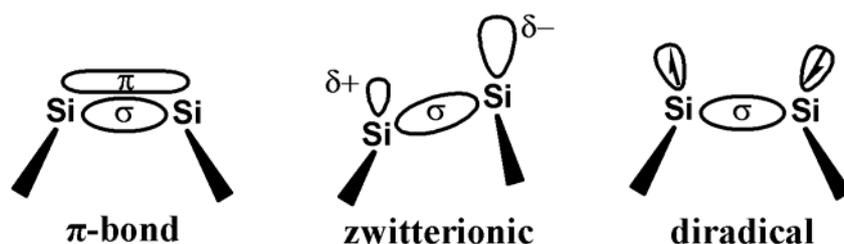


图 1.2 二聚体发生翘曲变形示意图

实验观测，不对称的二聚体结构只有在低温下才能稳定存在^[31]；而在室温下，二聚体表现为对称性构型^[31,32]。原因在于二聚体在两种能量简并的不对称构型之间经由一个对称的过渡态构型可互相转换，因此存在着一个动态转换的能垒，大致为几个 kcal/mol，低温下无法越过这个活化能垒，所以低温下二聚体的构型是不对称的，但当温度升至室温时，这两个不对称构型之间可以发生转换，而且速率非常快，以致于表观看起来 Si (100) 表面呈现对称的二聚体构型。

图 1.3 关于二聚体的电子性质的三种描述^[29]

虽然重构后的 Si (100) 面结构比较简单，但是对于表面二聚体的电子性质却不能简单的用共价双键来描述，因为它还包括一定的双自由基性质和双离子性质。只有综合考虑这三种因素才能对 Si (100) 面的电子性质有一个比较正确的了解^[11]，如图 1.3。同时，Si (100) 面电子性质的多样性也决定了在它表面上可以发生比较丰富的化学反应。

§ 1.1.2 Si (111)-7×7 面的结构和电子性质

Si(111)面是硅单晶的自然解理面，在 UHV 下辟裂 Si 单晶可得到较清洁有序的 Si 表面，因此 Si(111)面是一个研究 Si 表面的合适晶面^[17]。相对于 Si(100)面，Si(111)面的重构要复杂的多，而且对于 Si(111)面重构的认识也经历了一个长期的过程。Haneman 在 1961 年提出了 Si(111)-2×1 重构形成一个翘曲模型^[33]，这个模型在长达 20 年之久广泛地为大家所接受。但进一步的研究发现，以这个模型

算出来的电子表面能带结构^[34-36]与光电子谱实验结果^[37,38]不符合。60 年代初，LEED 实验已经证明存在 Si(111)- 7×7 重构，但对于这个十分大的元胞重构长期以来有很多争议。但经过多年努力，Si(111)- 7×7 重构不仅已证明是一个本征结构，同时也解决了结构模型问题。Takayanagi 等根据透射电子衍射 (TED) 实验结果提出了 DAS (Dimer-Adatom-Stacking Fault) 模型^[39]，即二聚体-增原子-层错模型，如图 1.4，这个模型得到 X 射线衍射^[40]，ISS^[41,42]，STM^[43]等实验的支持，目前已是大家普遍接受的一个模型。

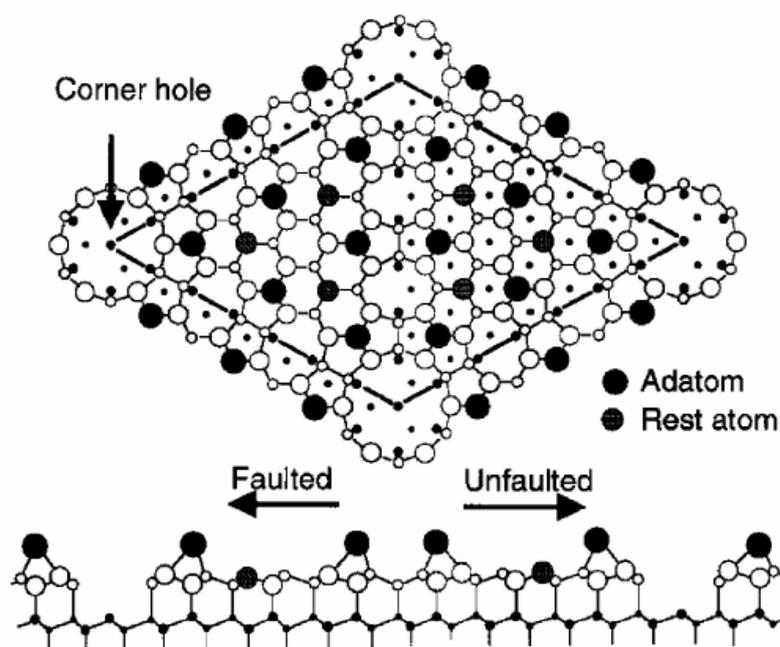


图 1.4 重构后的 Si(111)- 7×7 面结构示意图^[39,44,45]

DAS 模型是一个很复杂的结构，由三层原子组成。它是一个具有菱形形状的 7×7 原胞，可以用短对角线把它分为两个等边三角形的亚原胞。在右边的亚原胞 (unfaulted half) 中，硅原子按正常方式逐层堆积，而在左边的亚原胞 (faulted half) 中原子的堆积方式不同，这个亚原胞中的第二层形成一个层错排列区域。在铺满原子的表面层上有 12 个增原子 (adatom)。这 12 个原子分别与下面第一层的 3 个原子成键，因而每个增原子都有一个未饱和的悬挂键。在第一层原子中，除了 36 个原子与增原子成键外，还剩下 6 个未成键的原子，称为剩原子 (rest atom)。一半剩原子在有层错的亚原胞中，另一半在无层错的亚原胞中。由于缺少最上层原子，菱形的边上和顶角形成深空位，菱形的四边和短对角线上各形成

三个二聚体，因边上的三个二聚体为两个原胞所共用，所以整个原胞含有 9 个二聚体。而菱形的每个顶角上各有一个深陷的角原子 (corner hole)，但每个角原子为四个原胞共用，因此一个原胞含有 1 个角原子。总体来看，经过 7×7 重构以后，原本 49 个悬挂键已经减少到 19 个 (12 个增原子+6 个剩原子+1 个角原子)。

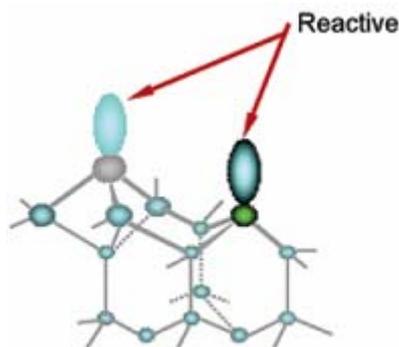


图 1.5 Si(111)- 7×7 面的反应位 (增原子-剩原子对)

Si(100)面的反应基团为整齐排列的二聚体结构单元，而 Si(111)面的反应基团则为相邻的增原子和剩原子所形成的原子对，如图 1.5。对于 Si(111)- 7×7 表面的电子性质，传统的观点^[46-50]认为 19 个悬挂键电子会发生重新分配，电荷会由增原子转移至剩原子和角原子，从而造成 6 个剩原子和 1 个角原子满占据，而剩下的 5 个电子由 12 个增原子共同拥有，从而使得相邻的增原子-剩原子对具有双离子性质。而最近的研究结果表明，增原子-剩原子对应该看成具有双自由基特性^[51-53]，图 1.6 描述了这两种电子性质。

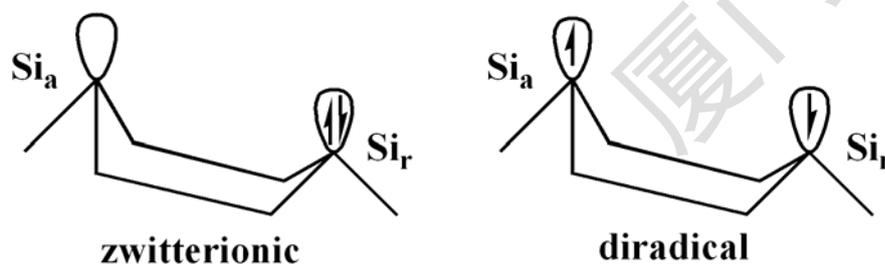


图 1.6 原子对的双离子性质和双自由基性质

Si(111)面含有至少 6 种化学环境不同的硅原子，两个亚原胞中的增原子由于所在亚原胞堆积方式的不同而不同，而即使在同一个亚原胞中的增原子也不尽相

同，一组为中心的三个增原子(center adatom)，另一组为靠近亚原胞顶角的三个增原子(corner adatom)，另外还有 6 个剩原子和 1 个角原子。STM 实验结果^[6]表明，就电荷密度而言，有层错的亚原胞的增原子大于无层错的亚原胞的增原子，而 corner adatom 则大于 center adatom，因此在本论文中所应用的模型为包含有层错的亚原胞的 corner adatom 和相邻剩原子的簇模型。

§ 1.2 典型的有机官能团化反应

§ 1.2.1 Si(100)-2×1 面

Si-Si 二聚体类似于传统烯烃中的 C=C 双键，因此同样可以发生经典烯烃所具有的反应，如 Diels-Alder 加成反应^[54-60]，1,3-偶极加成反应^[61-66]。图 1.7 描述了二聚体与共轭二烯烃反应的前线轨道相互作用。

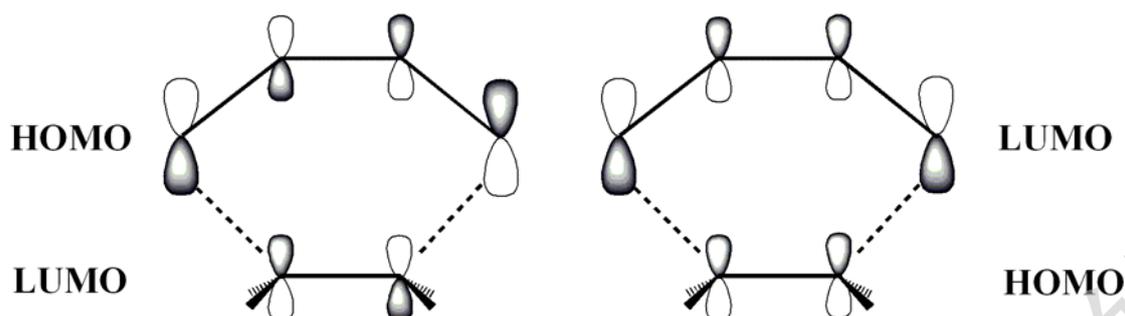


图 1.7 共轭二烯烃与二聚体反应的前线轨道相互作用示意图

令人惊讶的是，实验证实乙烯在 Si(100)面可以非常容易的发生[2+2]环加成反应^[67-71]，通过这一反应可在表面构筑极为致密有序的单层有机分子膜，但这一反应表观上与伍德沃德-霍夫曼 (Woodward-Hoffmann) 规则相悖。因此，人们进行了大量实验研究。吕鑫教授运用量子化学簇模型方法对上述反应进行了详细的理论探讨^[72]，明确指出该反应依次经过 π 络合物前驱体和单重态双自由基中间体，如图 1.8。其结果合理地解释了该表面反应尽管并非立体专一性但仍具有较高立体选择性的原因。

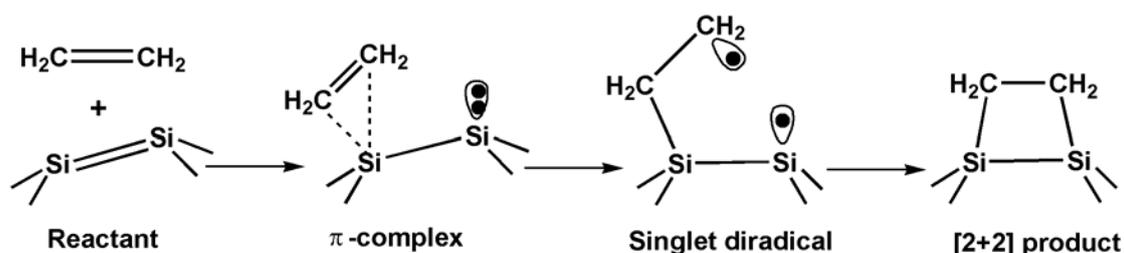
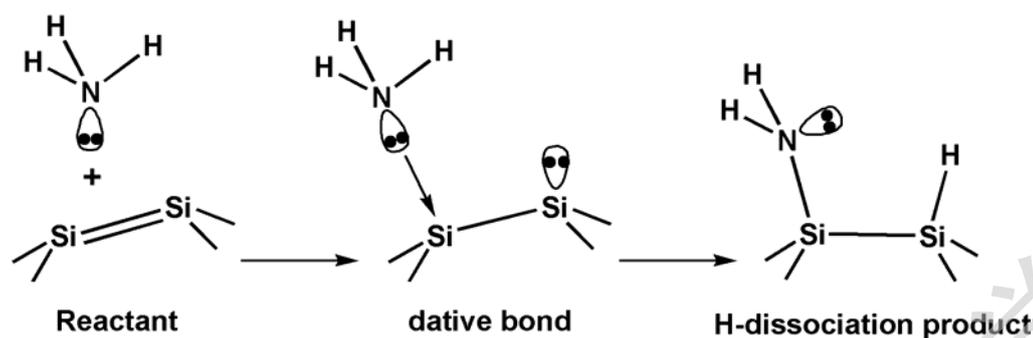


图 1.8 乙烯在 Si(100)面上的自由基反应路径

除环加成反应外，有机分子还可以在 Si(100)面发生亲电加成或亲核反应，这是由于二聚体的双离子特性所造成的，主要表现在形成配位键并发生氢解离的反应，比较典型的是 N-H^[73-80]，O-H 解离^[81-83]。图 1.9 以 NH₃ 在 Si(100)面上的反应为例，说明该反应类型的作用过程。首先 N 原子利用它的孤电子对进攻二聚体中低端 Si 原子（缺电子），形成配位键中间体，然后由于高端 Si 原子具有富电子性质会把 H 拉过来，生成氢解离产物。

图 1.9 NH₃ 在 Si(100)面上的 H 解离反应路径

§ 1.2.2 Si(111)-7×7 面

Si(111)-7×7 面含有一系列化学环境不同的表面硅原子，因此在其表面上的化学反应种类比较丰富。Si(100)面的基本反应位为具有类似 π 键的二聚体，而 Si(111)面的基本反应位为相邻的增原子和剩原子形成的原子对，尽管二者在结构和电子性质上面差别非常大，但二者和芳香性化合物^[45,51,84,85]、共轭烯烃^[29,45]、乙烯^[45,86]、乙炔^[45,87,88]甚至胺类化合物等的反应方式却极为相似，而且这些反应在室温下均比较容易地发生。应当指出，共轭烯烃在 Si(111)面所发生的类[4+2]环加成反应有别于其在 Si(100)面上的[4+2]环加成反应，后者为典型的 Diels-Alder 反应，是一个协同过程，而前者不具备发生 Diels-Alder 反应的条件，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩