

УДК 621.315.592

PACS number(s): 68.353Bs, 82.30.Wt

ДЕЯКІ ДЕТАЛІ ВЗАЄМОДІЇ АТОМАРНОГО ВОДНЮ З ПОВЕРХНЯМИ Si (100)

А. Ткаченко, С. Бабко, Г. Мікаєлян

*Запорізький національний університет
Жуковського 66, 69063 Запоріжжя, Україна
e-mail: avt@mail.zp.ua*

Головною метою дослідження поверхні напівпровідників є визначення закономірностей, від яких залежать властивості поверхні, важливо зрозуміти динаміку процесів на поверхні й навчитися ними керувати. Технологія сучасного виробництва напівпровідникових елементів потребує знання явищ і процесів, що відбуваються у найтонших шарах матеріалів. Взаємодія радикалів з поверхнею твердих тіл є одним з важливих процесів технологій мікроелектроніки. Ці явища досить складні й містять у собі різні елементарні акти, такі як адсорбція частинок на активних поверхневих центрах різного типу й, відповідно, зворотний процес – десорбція з цих центрів, дифузія частинок по поверхні, хімічна взаємодія адсорбованих атомів з атомами газової фази, а також з атомами поверхні твердого тіла. З'ясування механізмів адсорбції можливо лише у разі розшифровки деталей атомної й електронної будови кристалічних граней напівпровідникових адсорбентів.

Ключові слова: кластер, МЗДП, MNDO, дигідридна поверхня Si (100), моногідридна поверхня Si (100).

Атомарний водень є найпростішим адсорбатом і використовується в технологічних процесах: газофазному осадженні, епітаксії тощо. Питанням взаємодії водню з атомарно-чистими поверхнями напівпровідників висвітлені у значній кількості робіт [1, 2], але багато деталей механізмів процесів взаємодії залишаються нез'ясованими, енергії активації процесів, що розраховуються різними дослідниками [3, 4] суттєво відрізняються.

Метою цієї статті було вивчення процесів взаємодії атомарного водню з поверхнями Si (100)-2×1 з різним ступенем покриття воднем. Ми виконали моделювання процесів взаємодії атомарного водню з поверхнею Si (100)-2×1. Для розрахунків було обрано кластер Si₆₃H₅₆ (рис. 1), що моделює чисту впорядковану поверхню, характеристикою якої є низки асиметричних димерів [5]. Відомо, що великий за кількістю атомів кластер краще моделює вплив реконструкції, релаксації та інших процесів, але з іншої сторони великий за розміром кластер потребує суттєвого збільшення комп'ютерних ресурсів.

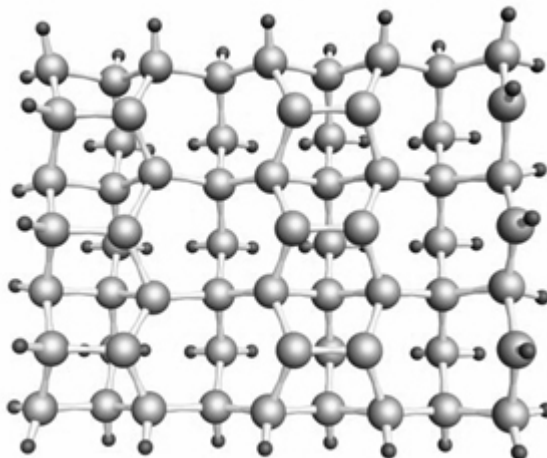


Рис. 1. Кластер $\text{Si}_{63}\text{H}_{56}$, що моделює упорядковану атомарно-чисту поверхню $\text{Si}(100) 2 \times 1$

Зазначимо, що при обраних розмірах кластера доцільно відтворюється надструктура 2×1 , що враховує реконструкцію в другому атомному шарі, що було б неможливо у разі обмеження розміру кластера. Отримані асиметричні димери на поверхні $\text{Si}(100)$ є іонними димерами, тобто на атомах одного димера локалізований різний за величиною заряд: $-1,3e$ і $+0,5e$.

Під час проведення досліджень було використано напівемпіричний метод квантово-хімічного моделювання МЗДП (модифікована зневага диференціальним перекриттям, MNDO), в основу якого покладено розв'язання рівняння Шредингера для кластера в наближенні Сартрі–Фока [6]. Цей метод орієнтований на коректне відтворення електронних, енергетичних характеристик і геометричних параметрів молекул (кластерів). Порівняно з методами *ab initio*, напівемпіричний метод MNDO набагато швидший і може бути застосований до більших за кількістю атомів систем. Завдяки параметризації для деяких класів сполук саме цей метод дає більш точніші результати.

При моделюванні адсорбції атомів водню на поверхні $\text{Si}(100)$, координатою реакції була відстань між атомом H та одним із атомів Si поверхні кластера (адсорбційним центром).

Унаслідок обчислень виявлено, що взаємодія атомарного водню з поверхнями $\text{Si}(100)$ різного ступеня покриття атомарним воднем можлива за механізмами, що описані нижче.

В атомарному стані H швидко адсорбується на всіх поверхнях Si . Адсорбція водню на чистій поверхні $\text{Si}(100)$ може призводити до утворення моногідридних або дигідридних станів (рис. 2), що потребує енергій активації відповідно $E_a=0$ (моногідридний стан) і $E_a \approx 1,5$ eV (дигідридний стан). Енергія зв'язку адсорбованого водню в моногідридному стані 2,6 eV (рис. 3), а в дигідридному стані 2,5 eV. Моногідридна поверхня виникає внаслідок насичення атомарним воднем вільних зв'язків поверхні кластера $\text{Si}(100)$. Дигідридна поверхня $\text{Si}(100)-1 \times 1$ – виникає унаслідок розриву під дією атомів H димерного зв'язку $\text{Si}-\text{Si}$ і приєднання двох атомів H до кожного поверхневого атому Si . Залежність

повної енергії системи поверхня – водень від відстані між атомом поверхні та атомом водню для моногідридної поверхні зображено на рис. 3.

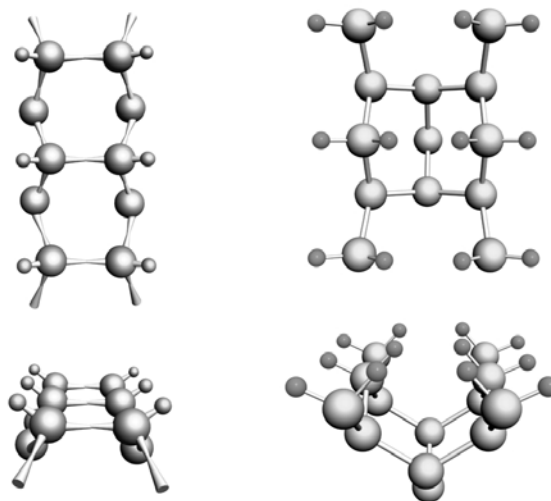


Рис. 2. Фрагмент кластеру, що моделює: *a* – моногідридну поверхню Si (100)-2×1; *b* – дигідридну поверхню Si (100)-1×1

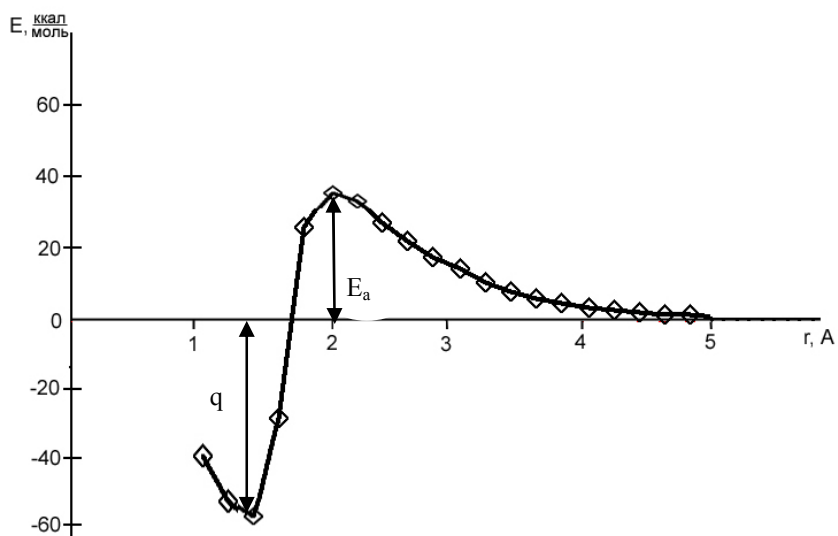


Рис. 3. Залежність повної енергії системи “моногідридна поверхня Si (100)–водень” від відстані між атомом поверхні та атомом водню: E_a – енергія активації; q – теплота утворення

Актові десорбції може передувати дифузія адсорбованого водню, що створює умови, необхідні для десорбції водню. Енергія активації дифузії в реальних кристалах тісно пов'язана з енергією, потрібною для відриву з його положення у

гратці. Вона виявляється найменшою для переходу атома у вакансію, сусідню з ним. При цьому атом повинен розірвати зв'язки із сусідніми атомами, але в наступний момент енергія повернеться в систему завдяки тому, що після стрибка атом знаходить таке ж оточення. За час життя на поверхні адсорбований атом Н може робити перескоки з однієї адсорбційної ями в іншу (міграція по поверхні та дифузія в об'єм). Висота потенційних бар'єрів, що відокремлюють потенційні ями одна від іншої, повинна бути меншою від енергії адсорбції й не перевищувати висоти бар'єра для десорбції.

Ступінь покриття поверхонь Si (100) моногідридними станами впливає на механізм його десорбції з поверхні. Десорбція водню з моногідридних центрів на поверхні Si (100) може відбуватися через так званий "симетричний" або "асиметричний" перехідні стани. На механізм десорбції і на значення енергії її активації впливає ступінь покриття поверхні воднем (для малих покриттів $E_d=2,1$ eV, для великих – $E_d=2,4$ eV). Малі покриття моделювалися відсутністю водню на атомах сусідніх димерів, великі – цілком насиченими моногідридними центрами на поверхні [7].

Під час взаємодії сусідніх атомів Н дигідридної поверхні спочатку відбувається відрив по одному з атомів Н від поверхневих центрів SiH_2 насичених двома атомами водню. Тому кожен поверхневий атом Si залишається зв'язаний лише з одним хемосорбованим атомом Н: $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH-H-H-Si} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2 + \text{SiH}$. Механізм десорбції не залежить від ступеня покриття поверхні дигідридними станами, але від цього залежать значення величини енергії активації десорбції (відповідно, для малих покриттів $E_d=1,4$ eV і для великих $E_d=1,5$ eV). Малі покриття моделювалися моногідридними станами на атомах сусідніх димерів, великі – дигідридними станами на поверхні [7].

Також можлива десорбція молекулярного водню у разі взаємодії атома Н дигідридної поверхні та атомом Н газової фази. Утворення молекул H_2 відбувається у безпосередній близькості від поверхні, а енергія, що виділяється при цьому передається твердому тілу. Значення енергії активації десорбції для цієї реакції становить 0,7 eV.

Існує ще одна можливість утворення поверхневих атомів із двома розірваними зв'язками: такі атоми з'являються у дефектних областях унаслідок видалення частини поверхневих атомів Si під час корозійного впливу атомів Н та призводять до утворення летучих силанів Si_nH_m .

Можливою стадією взаємодії атомарного водню з дигідридною поверхнею Si (100) є руйнування зв'язків атомів Si поверхні з атомами другого приповерхневого шару (потребує енергії активації 1,7 eV) та насичення обірваного зв'язку воднем. Унаслідок цього відбувається ослаблення зв'язків атома Si із кристалічною граткою, що полегшує відрив від неї молекули SiH_3 (рис. 4). Кремнієві зв'язки розриваються з утворенням реакційноздатних радикалів, які виконують у цьому випадку роль центрів адсорбції. Наступні насичення поверхні кремнію атомарним воднем спричинює насичення обірваного зв'язку поверхневого атома кремнію. Подальша взаємодія тригідриду з атомарним воднем призводить до розірвання зв'язку тригідрид–поверхня (енергія активації становить 1,8 eV) та утворення молекули силану SiH_4 (рис. 5).

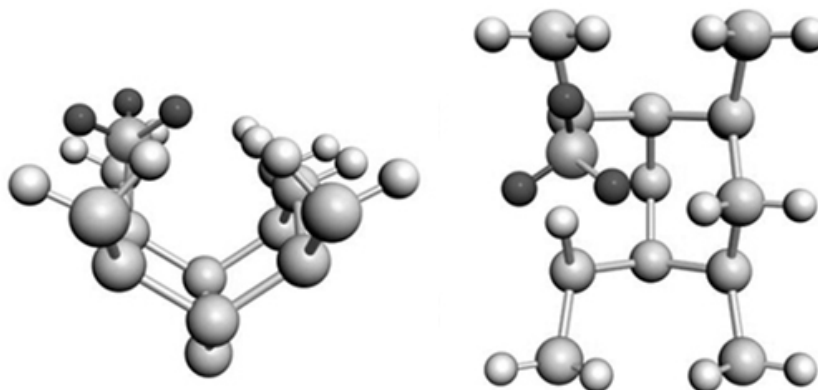
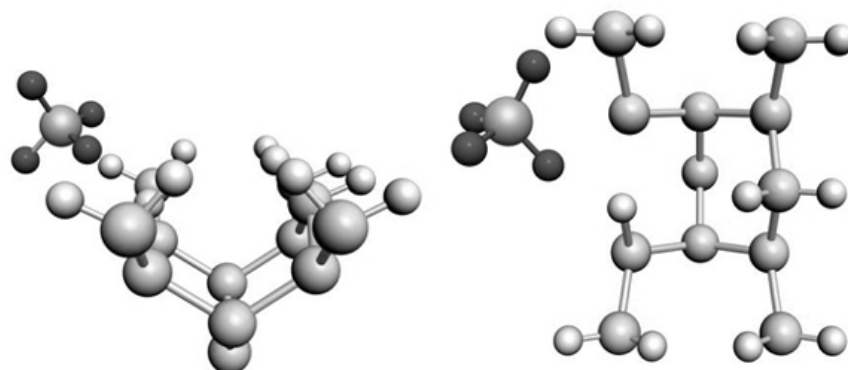


Рис. 4. Адсорбція водню на дигідридній поверхні Si (100) з утворенням тригідриду

Рис. 5. Адсорбція водню на дигідридній поверхні Si (100) з утворенням молекули силану SiH₄

Отож, унаслідок розрахунків з'ясовано, що залежно від покриття воднем, його взаємодія з поверхнею Si (100) може призводити до дифузії атомарного водню у приповерхневі шари, та найбільш імовірно – до адсорбції H або до десорбції молекулярного водню. Розраховані енергетичні характеристики процесів взаємодії водню з поверхнями Si (100) з різним ступенем упорядкованості добре узгоджуються з експериментальними даними [8]. Визначено, що адсорбція водню на дигідридній поверхні Si (100) може призводити до утворення летючих силанів. Імовірність такого процесу є меншою за ймовірність десорбції молекулярного водню, оскільки утворення силанів потребує подолання більшої за значенням енергії активації. Утворення силанів можливе у разі взаємодії поверхонь Si (100) з високоенергетичними атомами H та при підвищених температурах підкладки.

1. *Апельбаум Дж., Хамман Д.* Хемосорбция на поверхности полупроводников // Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. С. 60–101.
2. *Кисельов В.Ф., Козлов С.Н.* Основы физики поверхности твердого тела. М.: МГУ, 1999. 284 с.
3. *Thirstrup C., Sakurai M., Nakayama T., Stokbro K.* Surface Sci. 1999. Vol. 424 - P. L329–L334.
4. *Gorban A.N., Yanovsky A.S., Kolomoets S.V.* Phys. Low-Dim. Struct. - 1998. - Vol. 9/10. P. 65–76.
5. *Ананьїна О., Бабко С., Яновський І.О.* Моделювання поверхонь Ge(100) і Si(100) за допомогою кластерів. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2006. № 39. С. 10–16.
6. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 336 с.
7. *Shane S.F., Kolansky K.W., Zare R.N.* Internal – state distribution of H₂ desorbed from mono – and dihydride species on Si(100) // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. N 5. P. 3704–3710.
8. *Thirstrup C., Sakurai M., Nakayama T., Stokbro K.* Temperature suppression of STM – induced desorption of hydrogen on Si(100) surfaces // Surface Sci. 1999. Vol. 424. P. L329–L334.

SOME DETAILS OF INTERACTION OF ATOMIC HYDROGEN WITH Si (100) SURFACES

A. Tkachenko, S. Babko, G. Mikaelyan

*Zaporozhye National University
Physics Department Zhukovsky Str., 66, UA-69063 Zaporozhye, Ukraine
e-mail: avt@mail.zp.ua*

The purpose of the given work was the studying of atomic hydrogen interaction with Si (100)2x1 surfaces. It was revealed, that interaction of atomic hydrogen with the surfaces Si (100) can result in diffusion of atomic hydrogen on the surface, to desorption of molecular hydrogen and to destruction of bounds between Si atoms and silane formation. As a result of the system full energy dependences calculations on the reaction coordinate of conditions cluster have been received at interaction with atomic hydrogen. Research of the mechanism of elementary acts of adsorption represents one of the ways of the free surface physical model specification.

Key words: cluster, MNDO, dihydride surface, monodihydride surface, silane

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008