

ВЗАЄМОДІЯ ФОСФОРУ З АТОМАРНО-ЧИСТИМИ ПОВЕРХНЯМИ Ge(100)

П.Астаф'єв, О.Ананьїна

Запорізький державний університет,
кафедра твердотільної електроніки та мікроелектроніки,
вул. Жуковського, 66, Запоріжжя, 69063
e-mail: ananyina@zsu.zp.ua

У роботі представлено результати квантовохімічних розрахунків адсорбції фосфору на атомарно-чисті поверхні Ge(100). Описано структури, які може утворювати фосфор на Ge(100)-2x1. Обговорюються фізичні причини утворення димерів P-P і Ge-P на цих поверхнях. Розраховано адсорбційні бар'єри та енергії зв'язку адсорбованих атомів з поверхнею. Обговорюється вплив дефектів на механізм адсорбції і на електронний стан поверхні.

Вступ

Останнім часом поверхня напівпровідників викликає зростаючий інтерес дослідників. Властивості поверхонь, природу фізико-хімічних процесів, що протікають на ній, роль зовнішніх факторів до кінця ще не розкрито. Навчитися керувати властивостями поверхні – одне з першорядних завдань напівпровідникової промисловості.

Застосування методів фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням, дифракції повільних електронів, методу характеристичних втрат, термодесорбційної спектроскопії і т.д. дозволяє одержувати детальні відомості про положення адсорбованих атомів і молекул на поверхні, про їхню взаємодію і вплив на електронну структуру поверхні. Останнім часом виникли значні можливості для критичної перевірки шляхом співставлення з експериментом різних теоретичних розробок і модельних наближень, заснованих на методах квантової хімії, де поверхня моделюється за допомогою кластерів, що містять скінченне число атомів.

Поява адсорбованих часток на поверхні напівпровідника призводить до зміни його властивостей. Таким чином,

адсорбція являє собою той інструмент, за допомогою якого зовнішнє середовище впливає на властивості поверхні, а через неї і на деякі об'ємні властивості напівпровідника. Досить багато публікацій присвячено адсорбції фосфіну PH_3 на поверхні Si(100), Si(111) [1–3]. Взаємодія атомів фосфору з поверхнею Si(100) лежить в основі технології створення квантового комп'ютера [4]. Існує ряд проблем, пов'язаних з ростом кристалічних кремнієвих плівок на підкладках Si, легованих фосфором. Атоми фосфору сегрегуються на поверхні і є інертними ділянками для подальшої адсорбції, що перешкоджає росту кремнієвої плівки. Таким чином, для розв'язання проблеми потрібне детальне розуміння і вивчення механізмів адсорбції і десорбції фосфору [5]. У цій роботі методом термодесорбційної спектроскопії отримано дані про існування на поверхні Si(100), витриманої у фосфіні, трьох типів димерів: Si–Si, Si–P і P–P.

Становить інтерес моделювання адсорбції фосфору на атомарно-чисті поверхні Ge(100). Досліджень присвячених системі “P–Ge(100)” значно менше, однак і тут картина явищ адсорбції і десорбції залишається неясною. Із самого початку фізика поверхні була тісно пов'язана з

дослідженням германію. Однак з розвитком мікроелектроніки ситуація змінилася. Основна увага перемістилася з Ge на Si, на дослідження якого було спрямовано основні зусилля. Проте останнім часом інтерес до досліджень германію відроджується, хоча його прикладне значення залишається невеликим.

У даній роботі розглянуто механізм адсорбції фосфору на поверхню Ge(100), представлено результати квантовохімічних розрахунків (табл.1, 2) адсорбції фосфору на чисті упорядковані і дефектні поверхні Ge(100)-(2×1). Взаємодія фосфору з чистими поверхнями напівпровідників має важливе технологічне значення і розглядається як один із способів легування, як спосіб зміни адсорбційної активності поверхні.

Обговорення результатів

Розрахунки проводилися в рамках напівемпіричного методу MNDO (модифіковане нехтування диференціальним перекриттям) для двох кластерів Ge₃₃ і Ge₆₃, що моделюють атомно-чисті поверхні Ge(100)-(2×1), для яких характерною є надгратка з рядами асиметричних димерів. Кластери Ge₃₃ і Ge₆₃ було побудовано з атомів Ge, розташованих у чотири шари. Обірвані зв'язки в об'ємі насичувалися атомами водню (модель одновалентних псевдоатомів). Розраховувалися геометрія і повна енергія кластера, порядки зв'язків атомів, значення електронної густини на них, заселеності атомних орбіталей, молекулярні, локалізовані орбіталі. Методику проведення розрахунків докладно описано в роботах [6,7].

Досліджувалася реакція адсорбції фосфору на атоми поверхневих димерів. Координатою реакції була відстань між атомом фосфору й атомом поверхні Ge, при цьому їх орієнтація і положення всіх інших атомів оптимізувалися довільно, тобто за мінімумом повної енергії системи. У результаті розрахунків отримано величини бар'єрів адсорбції, енергії зв'яз-

ку «Р-поверхня» (теплот адсорбції), рівноважні геометрії поверхні з адсорбованим фосфором.

Адсорбційними центрами на чистій упорядкованій поверхні Ge(100) є атоми поверхневих асиметричних димерів. Утворення поверхні приводить до регібридації чотирьох sp^3 -орбіталей атомів димерної пари в три sp^2 - і одну високоенергетичну р-орбіталь (з низькою s-складовою). Значення s-складових р-орбіталей атомів димерів різне. Цим обумовлений перерозподіл електронної густини між ними ($-0.16e$, $-0.31e$ – заряди атомів димера). На атомах другого шару спостерігається зменшення електронної густини, а на поверхневих атомах – її збільшення. Довжина димерного зв'язку для Ge становить 2.28 Å [8]. При хемосорбції активні р-орбіталі поверхневих атомів беруть участь у створенні хімічного зв'язку з атомами адсорбата. Варто відносити атоми поверхневих димерів до адсорбційних центрів різних сортів, що відрізняються різними значеннями теплот адсорбції q_a (рис.1).

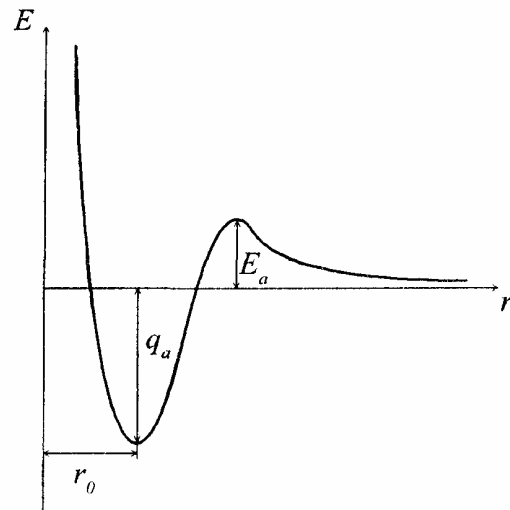


Рис. 1. Залежність енергії взаємодії поверхні з атомом Р від відстані між ними, $E(r)$.

Звичайно хімічна адсорбція є активованою, тобто потребує деякої попередньої витрати енергії (подолання адсорбційного

бар'єра) E_a . При адсорбції атомарних частинок (що не потребують дисоціації) на поверхню величина адсорбційного бар'єра характеризує енергію утворення адсорбційних центрів, пов'язану з розривом зв'язків на поверхні та зміною геометрії.

У результаті моделювання адсорбції P на атоми поверхневих димерів Ge отримано такі варіанти розташування атомів P.

Адсорбція атомів P на поверхні.

Атом фосфору може насичувати обірваний зв'язок поверхневого атома димера Ge (рис. 2а). Оцінювалася енергія зв'язку першого і другого атомів фосфору, послідовно адсорбованих на поверхневому димері, що склала 3.18 еВ і 3.01 еВ відповідно для «нижнього» і «верхнього» атомів димера Ge. При цьому виявилось, що спочатку фосфор насичує обірваний зв'язок (орбіталь) нижнього атома димера. Адсорбційний бар'єр становить $E_a=0.13$ еВ. Атом фосфору проявляє валентність рівну 1, витрачаючи на зв'язок з поверхневим атомом Ge р-електрон. На ньому локалізовано дві молекулярні орбіталі: одна низькоенергетична s-орбіталь і високоенергетична р-орбіталь. Адсорбований у такому стані атом фосфору є активним адсорбційним центром.

Більш міцний зв'язок з поверхнею утворюється при насиченні адсорбованим атомом P орбіталей двох або трьох (рис. 2 б, в) поверхневих атомів германію. При цьому енергія зв'язку атома P з поверхнею збільшується і становить відповідно 3.8 і 4.7 еВ. У стані, зображеному на рис. 2в, орбіталі атома P регібридизуються таким чином, що у зв'язках з атомами Ge беруть участь три орбіталі з s-складовими 30, 13 і 17%, а орбіталь з s-складовою 41% локалізована на атомі P. У такому стані атом P не буде настільки активним адсорбційним центром як у станах, що зображені на рис. 2 а, б, тобто для адсорбції на цей атом значення адсорбційного бар'єру повинно бути більшим.

На нашу думку, таке розташування адсорбованого атома P на поверхні має

місце при малих витримках (експозиціях) у середовищі, що містить фосфор, наприклад, у фосфіні. При малих покриттях поверхні фосфором описані стани можуть переходити один в один при нагріванні або опроміненні поверхні. Мінімуму повної енергії кластера відповідає стан, зображений на рис. 2в.

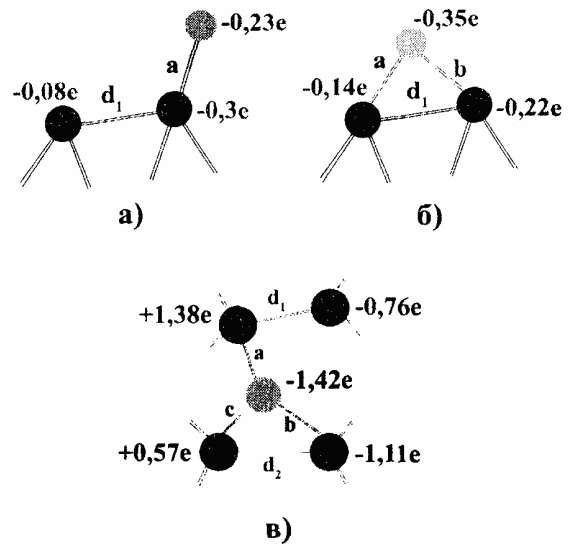


Рис. 2. Поверхневий димер германію з адсорбованим атомом P: а) атом P насичує зв'язок одного атома димера; б) атом P насичує зв'язок двох димерних атомів Ge; в) атом P насичує зв'язок трьох поверхневих атомів Ge. На всіх малюнках чорним кольором зображені атоми поверхневих димерів Ge-Ge, сірим – атоми фосфору.

Утворення димерів P–P на поверхні.

Адсорбований на поверхні Ge(100) атом фосфору (рис. 2а,б) є активним адсорбційним центром. При подальшій взаємодії поверхні з атомами P відбуваються зміни в розташуванні атомів на поверхні, що призводить до утворення димерних структур P–P різного типу (рис. 3, 4, табл. 2). Енергетичний бар'єр утворення вертикального димера P–P при подальшій адсорбції фосфору на стан, що зображений на рис. 2б, становить $E_a=1.25$ еВ. Утворення димерних структур P–P значно знижує повну енергію поверхні у порівнянні з іншими станами.

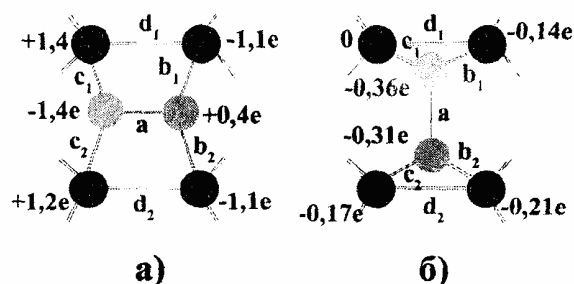


Рис. 3. Димерні структури P–P на поверхні Ge(100)-2×1: а) горизонтальний димер P–P; б) вертикальний димер P–P.

Розрахунки показують, що на обох атомах фосфору у вертикальному димері локалізовані низькоенергетичні орбіталі з високими s-складовими (84 і 83%). Орбіталі з високими значеннями р-складової (92, 96, 96%) беруть участь у трьох зв'язках кожного атома фосфору. В горизонтальному димері P–P електронний стан атомів фосфору суттєво різняться. На одному з атомів P склалася гібридизація орбіталей зі значно більшою s-складовою, ніж на другому, чим і обумовлений значний перерозподіл заряду між атомами поверхні. Треба відзначити, що автори роботи [9] за допомогою СТМ спостерігали подібні димери вісмуту на поверхні Si(100)-2×1. Горизонтальні димери вони називають А-димерами, вертикальні – Б-димерами. Димери, розташовані над димерними рядами Si, і можуть перетворюватися один на один і дифундувати по поверхні.

Можливе існування на поверхні Ge(100) структур P–P, які розташовані між димерними рядами германію. Утворення такого типу горизонтальних структур (рис. 4) проходить через стадію насичення зв'язків поверхневих атомів германію атомами P (рис. 2а) і наближення атомів P, пов'язаних з атомами Ge, що належать до сусідніх димерних рядів на поверхні, один до одного. При цьому повна енергія поверхні, в порівнянні з поверхнею, де адсорбовані атоми P не утворюють зв'язку P–P, знижується на 3.8 еВ/димер.

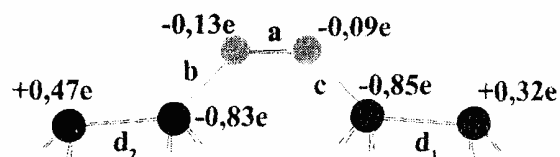


Рис. 4. Димер P–P на поверхні Ge(100)-2×1, розташований між димерними рядами германію.

Про існування димерів індію між димерними рядами основного матеріалу на поверхні Ge(100) говорять автори роботи [10], які провели розрахунки взаємодії індію з поверхнею Ge(100) методом функціоналу густини. Але на відміну від фосфору, кожен з атомів індію, окрім зв'язку між собою, утворює зв'язки ще з двома атомами Ge, що належать сусіднім димерам: $\text{Ge}_2\text{-In-In-Ge}_2$. Атоми фосфору на Ge(100) в структурі P–P утворюють зв'язок тільки з одним атомом Ge: Ge–P–P–Ge. Це обумовлено тим, що довжина зв'язків P–P та Ge–P менша за довжини подібних зв'язків In–In та Ge–In.

У таких димерних структурах атоми фосфору проявляють валентність, рівну 3. Низькоенергетичні орбіталі з високими s-складовими (88% і 84.5%) локалізовані на атомах фосфору. Зв'язок P–P є подвійним, причому більш низькоенергетичні орбіталі (р-складові 92 і 91%) утворюють σ -зв'язок, а високоенергетичні р-орбіталі (р-складові 99 і 99%) – π -зв'язок. Такі P–P структури можна розглядати як активні адсорбційні центри.

Утворення димерів Ge–P на поверхні.

Атом фосфору посідає місце одного з атомів поверхневого димеру Ge–Ge, перетворюючи його на поверхневий димер Ge–P (рис. 5а). Утворення такої структури на поверхні потребує значної енергії, що витрачається на утворення вакансії на місці одного з поверхневих атомів Ge, який підіймається над атомами першого поверхневого шару. Атом фосфору адсорбується на область вакансії. Таким чином маємо на поверхні димер Ge–P і атом

Ge над поверхнею. Енергетичний бар'єр утворення димеру Ge–P становить 1.63 eV, енергія зв'язку адсорбованого атома P з поверхнею 6.8 eV.

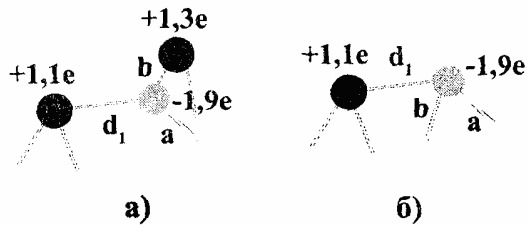


Рис. 5. Димери Ge–P на поверхні Ge(100): а) атом P заміщує атом Ge в поверхневому димері, атом Ge підіймається над поверхнею; б) димер Ge–P, що утворився при адсорбції фосфору на область вакансії на поверхні.

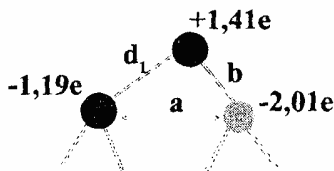


Рис.6. Кластер Ge₃₃, що моделює чисту поверхню Ge(100) з вакансійним дефектом.

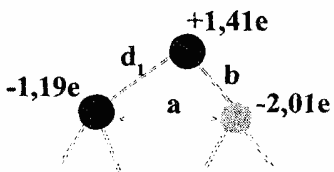


Рис. 7. Атом P замістив поверхневий атом Ge, не утворюючи димера Ge–P.

Якщо поверхня має вакансійний дефект (на реальних поверхнях завжди присутні дефекти), атом фосфору може адсорбуватися на область вакансії (рис. 5б). Нами проводилося моделювання адсорбції атома P на вакансійний дефект, що

моделювався за допомогою кластера Ge₃₂ (рис.6). Відсутність одного з поверхневих атомів призводить до утворення зв'язку між атомами другого шару в області вакансії. Значення адсорбційного бар'єру визначається витратами на руйнування зв'язку між атомами другого шару в області вакансії і становить приблизно 0.7 eV. Енергія зв'язку адсорбованого атома P з поверхнею(рис. 5б) становить 9.8 eV.

Стан, показаний на рис. 7, відповідає мінімальній енергії кластера, для якого проводилося моделювання (Ge₃₃). При цьому атом фосфору заміщує поверхневий атом Ge, який підіймається над поверхнею, руйнується поверхневий димер Ge–Ge, хоча зв'язок Ge–Ge залишається подвійним. Відбувається перерозподіл електронної густини і перенос заряду від атомів другого шару до атомів P і Ge, що піднявся над поверхнею. Адсорбційний бар'єр складає 1.29 eV, теплота адсорбції 8.68 eV. Саме з цього стану активніше відбувається дифузія атома P в приповерхневі шари германію. Дифузія відбувається за вакансійним механізмом, коли атом приповерхневого шару германію переходить у міжвузля, а атом фосфору посідає його місце. Енергія активації дифузії за приблизними оцінками сягає 4 eV. При дифузії атома P у приповерхневі шари, димери Ge–Ge на поверхні відбудовуються. Стани, зображені на рис.5 і рис. 7, можуть реально існувати на поверхні, їх можна вважати відправними для дифузії фосфору у приповерхневі шари.

Висновки

У результаті обчислень показано, що адсорбція атомів фосфору на поверхню Ge(100)-(2x1) може призводити до утворення на поверхні германію димерних структур типу Ge–P, P–P. При утворенні структур Ge–P важливу роль відіграють поверхневі вакансійні дефекти, які є центрами для адсорбції атомів фосфору.

Таблиця 1.

Структурні і енергетичні параметри для атома Р, адсорбованого на Ge(100)-2×1 (до рис. 2, 5, 6).

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	E_a, eV	q_a, eV
Рис.2а	2.15	-	-	2.50	-	0.13	3.18
Рис.2б	2.23	2.29	-	2.41	-	0.17	3.81
Рис.2в	2.18	2.31	2.17	2.44	2.49	-	4.7
Рис.5а	2.10	2.15	-	2.18	-	1.63	6.8
Рис.5б	2.50	2.49	-	2.03	-	0.7	9.8
Рис.6	3.39	2.15	-	2.44	-	1.29	8.68

Таблиця 2.

Довжини зв'язків для структур Р-Р на поверхні Ge(100)-2×1 (до рис. 3, 4).

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$		$c, \text{Å}$		$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$
		b_1	b_2	c_1	c_2		
Рис.3а	1.97	2.38	2.38	2.22	2.21	2.46	2.46
Рис.3б	2.00	2.31	2.31	2.28	2.30	2.40	2.44
Рис.4	1.80	2.27		2.29		2.44	2.50

До активних адсорбційних центрів, що утворюються на поверхні при взаємодії з фосфором можна віднести: 1) атом фосфору, який при адсорбції на поверхню насичує одну або дві активні орбіталі атомів поверхневих димерів Ge (рис. 2а,б); 2) димерні структури Р-Р, розташовані між димерними рядами германію (рис. 4); 3) атом Ge, що піднявся над поверхнею, при утворенні димеру Ge-Р на чистій упорядкованій поверхні (рис. 5а).

Структури Р-Р, розташовані над димерними рядами германію (рис. 3), на нашу думку, знижують адсорбційну активність поверхні. Вони можуть бути центрами для фізичної адсорбції.

Треба відзначити, що димери Р-Р на поверхні Si(100) [5] розташовані між ди-

мерних рядів кремнію, на відміну від подібних структур на поверхні Ge(100), адсорбційними центрами не є. Така суттєва різниця в адсорбційних властивостях Р-Р структур пояснюється різницею в значеннях параметрів ґратки і довжин димерного зв'язку на поверхнях Ge і Si(100).

Отримані за допомогою розрахунків поверхневі структури, які утворює фосфор при адсорбції, можуть бути об'єктом для моделювання процесів подальшої адсорбції, десорбції, дифузії фосфору. Розрахункові результати, що прогнозують зміни адсорбційної активності поверхні Ge(100) при взаємодії її з фосфором, потребують перевірки за допомогою експериментальних досліджень.

Література

1. Y.Tsukidate, M.Suemitsu, Applied Surface Science, 130-132, 282 (1998).

2. Y.Tsukidate, M.Suemitsu, Applied Surface Science, 151, 1-2,148 (1999).

3. N.Maity, L.-Q.Xia, S.E.Roadman, J.R.Engstrom, *Surface Science*, 344, 3, 203 (1995).
4. T.Hadjersi, *Applied Surface Science*, 185, 1-2, 140 (2001).
5. F.Hirose, H. Sakamoto, *Surface Science*, 430, 540 (1999).
6. A.S. Yanovsky, A.P. Kotlyarov, *Вісник ЗДУ*, 2, 198 (1999).
7. А.Яновский, С.Коломоец, *Поверхность. Фізика, химия, механіка*, 11, 36 (1997).
- 8 О.Ю.Ананьина, А.С.Яновский, А.П.Котляров, в сб.: *Вакуумные Технологии и Оборудование* (Харьков, 2003), с. 8-10.
9. С.Ю.Булавенко, И.Ф.Коваль, П.В.Мельник, Н.Г.Находкин, *Изв. РАН. Сер. физ.*, 66, 1, 117 (2002).
10. M.Çakmak, Y.Ö.Çiftci, G.P.Srivastava, K.Çolako, In.: *21-st European Conference on Surface Science*, Ed. By B.Flodgren (Malmö, 2002).

PHOSPHORUS INTERACTION WITH CLEAN Ge(100) SURFACES

P.Astaphyev, O.Anan'yina

Zaporizhzhya State University,
Solid-State Electronics and Microelectronics Department,
Zhukovsky str. 66, Zaporizhzhya, 69063
e-mail: ananyina@zsu.zp.ua

The results of quantum-chemical simulation of phosphorus adsorption on clean Ge(100) surfaces are presented. Possible structures which phosphorus can form on Ge(100)-2×1 are described. The physical reasons of P-P and Ge-P dimer formation on these surfaces are discussed. Adsorption barriers and binding energies of the adsorbed atoms with the surface are calculated. The influence of defects on the adsorption mechanism and the surface electronic state is discussed.