ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 3 (2008) С. 690-694

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 3 (2008) P. 690-694

УДК [546.27+546.28]:541.1:004.02

ISSN 1729-4428

О.Ю. Ананьїна, О.С. Яновський

Комп'ютерне дослідження процесів взаємодії атомів бору з чистими поверхнями Si(100)

Кафедра ТЕМ, Запорізький національний університет,
вул. Жуковського 66, Запоріжжя, 69600 Україна, email: ananyina@zsu.zp.ua

У роботі представлені результати квантово-хімічних розрахунків процесів адсорбції атомів бору на чистій впорядкованій поверхні Si(100)-2×1. Оцінюються енергетичні характеристики адсорбції, обчислені геометричні та електронні характеристики структур, що утворюють атоми бору при адсорбції на поверхні Si(100).

Ключові слова: поверхня Si(100), бор, димер, адсорбція, MOPAC.

Стаття поступила до редакції 22.01.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Кремній є однокомпонентним напівпровідником і базовим матеріалом твердотільної електроніки. Бор є типовою легуючою домішкою в кремнії. Адсорбція бору на поверхні Si(100) становить інтерес як перша стадія дифузії атомів та іонів бору в приповерхневі шари, і як спосіб зміни властивостей поверхні.

Процесам взаємодії бору з поверхнями Si(100)-2×1 присвячено ряд теоретичних та експериментальних робіт [1-4]. Заводинський В. і Куянов І. [1] за допомогою напівемпіричного методу AM1 розраховували енергетичні характеристики процесів заміщення бором атомів поверхні кремнію. В роботі робиться висновок про те, що атомам бору найбільш енергетично вигідним є положення у другому шарі кластерів, що моделюють чисті поверхні. Розрахунки із перших принципів [2, 3] станів, які може утворювати бор на поверхні кремнію, вказують на перевагу процесу імплантації атомів та іонів бору в приповерхневі шари, ніж осадження на поверхні. Автори ж роботи [4] в межах квантово-хімічного моделювання вказують на можливість існування на поверхнях Si(100) димерних структур B-B. Таким чином, вивчення процесів взаємодії атомів бору з поверхнями кремнію мають велике теоретичне та прикладне значення. До того ж залишаються нез'ясованими деталі механізмів процесів взаємодії (адсорбції, міграції), значення енергетичних характеристик цих процесів. В сучасній літературі не наводяться електронні характеристики поверхонь Si(100) з адсорбованими частинками бору, які б пояснювали зміну адсорбційних властивостей поверхонь. Метою роботи було обчислення геометричних і електронних характеристики структур, що утворюють атоми бору при адсорбції на поверхні Si(100); розрахунок значень енергій активації адсорбції, енергій зв'язку адсорбованих частинок з поверхнею (теплоти адсорбції); виявлення ролі точкових дефектів у процесах адсорбції.

Для моделювання фізико-хімічних процесів на поверхні кремнію були побудовані кластери різного розміру Si_{33}, Si_{47} і Si_{63}, що моделюють поверхні Si(100)-(2×1), характеристикою атомарно-чистої грані яких, є надгратка з рядами асиметричних димерів. Розрахунки проводилися в рамках напівемпіричного методу MNDO (модифікована зневага диференціальним перекриттям) програмного пакету MOPAC. Методика побудови кластерів і проведення розрахунків детально описана в роботах [5, 6]. Кластери складалися з атомів Si, розташованих у чотири атомних шари. Обірвані зв'язки, що не виходять на поверхню, насичувалися атомами водню (модель одновалентних псевдоатомів). Значення геометричних параметрів поверхонь Si(100)-2×1 найбільш добре відтворюються (в порівнянні з даними експериментів і розрахунків, що проведені за іншими методами) на кластері Si_{63} [6], який надалі використовувався в розрахунках, як базовий.

При дослідженні реакції адсорбції атомів бору на чистій впорядкованій поверхні Si(100) координатою реакції була відстань між атомом бору і атомом поверхні, при цьому їхня орієнтація і положення всіх інших атомів оптимізувалися вільно.

I. Результати та їх обговорення

Адсорбційними центрами на чистих упорядкованих поверхнях Si(100) є атоми поверхневих асиметричних димерів. Адсорбція атомарного бору відбувається переважно на нижній атом поверхневих димеров Si-Si і не потребує енергії активації (рис. 1а). Високоенергетична ненасичена орбіталь "нижнього" атома Si поверхневого димера з низкою s-складовою, бере участь в утворенні зв'язку з адсорбованим атомом бору. У атома бору в утворенні зв'язку бере участь p-орбіталь. Енергія зв'язку атома бору з поверхнею становить 4,2 еВ. У результаті адсорбції відбувається значний перенос заряду між атомами оточення й у сусідніх поверхневих димерах Si-Si.

Адсорбований атома бору може мігрувати по поверхні, переходячи з димера на димер через стан, показаний на рис. 1.б. Цей стан можна розглядати як квазірівноважний. Електронні орбіталі бору гібридизуються у дві низькоенергетичні орбіталі з високою *s*-складовою і в одну високоенергетичну орбіталь з високою *p*-складовою. Енергія зв'язку адсорбованого атома з поверхнею Si(100) становить 4,0 еВ. Енергія активації такого міграційного переходу бору з димера на димер (з атома Si2 на атом Si4) в межах одного димерного ряду невеликий і становить 0,5 еВ.

Міграція атома бору можлива й при його переході з одного на інший атом того ж самого димера через стан, показаний на рис. 1.в. В цьому стані атом бору насичує зв'язки двох поверхневих атомів димера поверхні, при цьому димерний зв'язок руйнується. Орбіталі атома бора гібридизуються в одну низькоенергетичну орбіталь із високою s-складовою (95%) і у дві високоенергетичні орбіталі з високою p-складовою. Молекулярні орбіталі атомів кремнію поверхневого димера приймають різну гібридизацію: у атома Si2 вона близька до sp^3-типу, а у Si1 - три sp^2- і одна p-орбіталь. Енергія активації такого переходу становить 1,2 еВ.

Адсорбований атом може заміщувати один з поверхневих атомів кремнію, тим самим руйнувати поверхневий димер (рис. 2). Енергія активації адсорбції бору з утворенням такого стану становить 4,5 еВ. Енергія зв'язку атома бору з поверхнею становить 6,4 еВ. Гібридизація орбіталей атома бору близька до sp^2-типу, хоча крім атомів найближчого оточення, бор бере участь у слабких зв'язках з атомами Si1, Si10, Si4. Витиснутий атом кремнію Si2 піднімається над поверхнею, він, утворює подвійний зв’язок з атомом Si1, обумовлений перекриттям низькоенергетичних атомних орбіталей з високою s-складовою (σ-зв’язок) і високоенергетичних орбіталей з високою p-складовою (π-зв’язок), але π-зв’язок не досить міцний, тому атоми Si1 і Si2 можна вважати потенційними адсорбційними центрами. Значний перерозподіл електронної густини між атомами Si1 і Si2 призводить до виникнення сильного кулонівського зв'язку між ними. Потрібно зазначити, що сила димерного зв'язку атомів Si3-Si4 зменшилася, а атомів Si5-Si6 збільшилася.

При міграції адсорбованих атомів бору можливе утворення на поверхні Si(100) структур різних видів (рис. 3). Атоми бору можуть насичувати обірвані зв'язки атомів кремнію поверхні (модель1), атом бору може зв'язуватися з іншим атомом бору, адсорбованим на поверхні як показано на рис. 3.б. (модель2), атоми бору можуть утворювати димерну структуру B1-B2 над димерними рядами кремнію (модель3) і між димерними рядами кремнію (модель4). Найбільш енергетично вигідним станом системи „кластер-адсорбат”, є стан, що відповідає моделі 3. Зв'язок між атомами бору в димері B1-B2 розташований ні паралельно, ні перпендикулярно відносно до димерних зв'язків Si-Si. Потрібно відзначити, що над димерними рядами кремнію бор утворює тільки один тип димерів B1-B2, показаний на рис. 3.в. (таб. 1), на відміну від поверхонь Ge(100)-2×1, де атоми бору утворюють два типи димерів, в яких зв’язок B1-B2 розташований вертикально або горизонтально відносно димерів Ge-Ge [7]. Очевидно, пояснення цьому лежить у значеннях

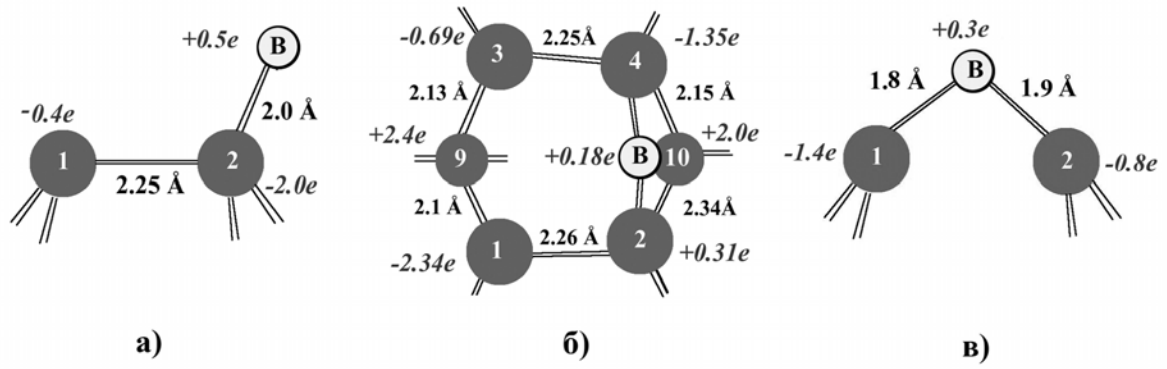

Рис. 1. Фрагмент кластера, що моделює чисту впорядковану поверхню Si(100) з адсорбованим атомом бору: а) атом бору насичує зв'язок одного з атомів поверхневого димера Si-Si; б, в) квазірівноважні стани адсорбованого бора при міграції по поверхні. На рисунку атоми 1-2, 3-4 – атоми поверхневих димерів; 9,10 – атоми другого шару кластера.

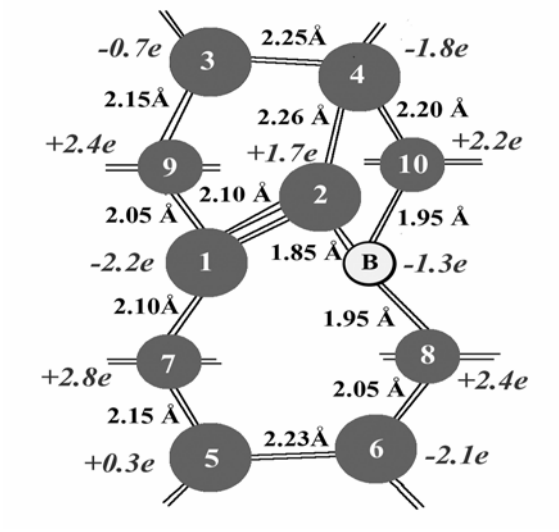

Рис. 2. Атом бору заміщує поверхневий атом кремнію.

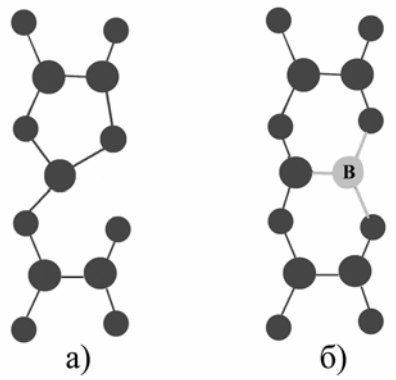

Рис. 4. а) Фрагмент кластера Si_{63} з вакансійним дефектом; б) фрагмент кластера Si_{63} з гетеродимером Si-B.

параметрів решітки й довжин зв'язків між поверхневими атомами кремнію й германія.

При утворенні димера B1-B2 на поверхні Si(100)-2×1 орбіталі кожного з атомів бору гібридизуються у дві низькоенергетичні орбіталі з високою s-складовою (зв'язки B1-B2, B1-Si2, B2-Si5), і одну високоенергетичну орбіталь із високою p-складовою (зв'язки B1-Si1, B2-Si6). Атоми бору проявляють валентність рівну 3. Між атомами димерів кремнію відбувається значний перерозподіл заряду (таб. 1). Орбіталі атомів Si2 й Si5, Si1 й Si6, гібридизуються таким чином: у атомів Si2 й Si5 гібридизація орбіталей близька до sp^3-типу, а у атомів Si1 й Si6 гібридизація трьох орбіталей близька до sp^2-типу й одна високоенергетична p-орбіталь бере участь у зв'язку з атомом бору. Утворення димерів B1-B2 знижує адсорбційну активність поверхні у порівнянні із чистими поверхнями Si(100).

Утворення на поверхні структури, що відповідає моделі 2 підвищує повну енергію системи на 1 еВ в порівнянні з моделлю 3. Атом B2 має валентність 1, у зв'язку з атомом B1 бере участь його p-орбіталь. Помічено утворення слабких зв'язків атома B2 з атомами кремнію Si1 й Si2. У атома B1 низькоенергетична орбіталь із високою s-складовою бере участь у створенні зв'язку з атомом B2, а дві

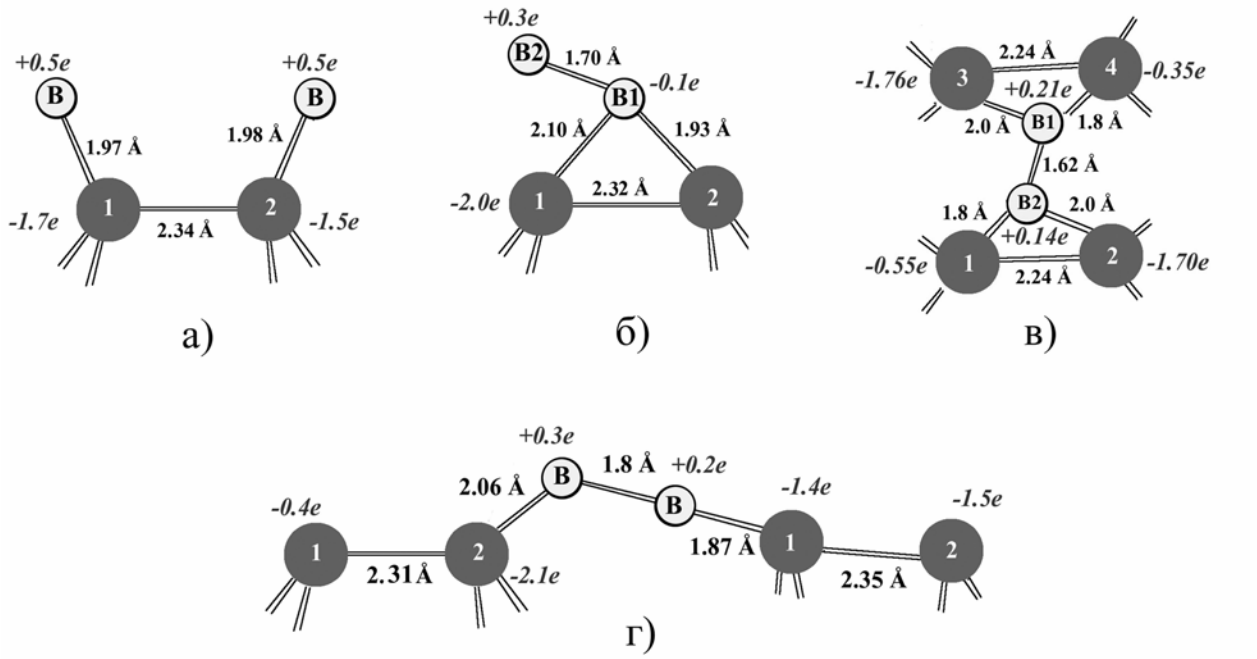

Рис. 3. Моделі розташування адсорбованих атомів бору на чистій упорядкованій поверхні Si(100): а) атоми бору насичують зв'язку поверхневих атомів димера Si-Si, модель 1; б) модель 2; в) утворення димера B1-B2 над димерними рядами Si-Si, модель 3; г) димери B-B між димерними рядами Si-Si, модель 4.

Таблиця 1

Геометричні та електронні характеристики поверхні Si(100) з димером B1-B2 (рис, 3,в), Позначення в таблиці: N, M – номер атома в кластері; Q_N, Q_M – заряд на атомі; P_{NN}, P_{MM} - валентність; R_{NM} – міжатомна відстань; P_{NM} – порядок зв'язку між атомами N і M; s-склад, ЛО - s-складова локалізованої орбіталі

N	Q_N, e	P_{NN}	M	P_{MM}	Q_M, e	P_{NM}	R_{NM}, A	s-склад, LO_N, %	s-склад, LO_M, %
2	-0,2	3,3	1	2,7	-2,0	0,61	2,27	12,3	41,6
			12	2,3	+2,3	0,62	2,22	27,2	51,4
			10	2,2	+2,4	0,62	2,18	37,9	54,6
			B1	2,8	+0,13	1,09	1,8	22,7	73,9
1	-2,0	2,7	2	3,3	-0,2	0,61	2,27	41,6	12,3
			9	2,5	+2,1	0,63	2,01	27,9	55,5
			11	2,3	+2,4	0,54	2,0	16,7	55,2
			B1	2,8	+0,13	0,58	2,04	0	13,2
6	-1,9	2,8	12	2,3	+2,3	0,59	2,0	25,6	55,6
			5	3,5	-0,4	0,72	2,25	38,9	12,3
			14	2,6	+2,0	0,59	2,09	22,7	54,4
			B2	2,9	+0,17	0,62	2,03	0	13,8
5	-0,4	3,5	6	3,5	-1,9	0,72	2,25	12,3	38,9
			11	2,3	+2,4	0,63	2,17	26,1	53,1
			13	2,9	+1,8	0,68	2,13	25,9	46,3
			B2	2,9	+0,17	1,08	1,80	22,3	67,9
B1	+0,13	2,8	B2	2,9	+0,17	0,91	1,60	44,4	53,2
			2	3,3	-0,2	1,09	1,8	73,9	22,7
			1	2,7	-2,0	0,58	2,04	13,2	0
B2	+0,17	2,9	B1	2,8	+0,13	0,91	1,60	53,2	44,4
			6	2,8	-1,9	0,62	2,03	13,8	0
			5	35	-0,4	1,08	1,80	67,9	22,3

орбіталі з високою p-складовою беруть участь у зв’язках з атомами кремнію. Найменш енергетично вигідним є утворення на поверхні структури, що відповідає моделі 1. Частково заповнена низькоенергетична s-орбіталь локалізована на атомах бору, високоенергетичні орбіталі з високою p-складовою беруть участь в утворенні зв'язків з атомами кремнію.

Енергія активації переходу системи зі стану, що відповідає моделі 1 у стан, що відповідає моделі 2 становить 0,17 еВ. Енергія активації переходу системи зі стану, що відповідає моделі 2 у модель 3 становить 0,34 еВ. Це значення пояснюється витратами на регібридизацію орбіталей атомів бору та кремнію і на зміну положень атомів поверхні.

Можлива міграція димера B1-B2 (модель 3) по поверхні уздовж димерного ряду Si-Si, через стан, що відповідає моделі 2. Енергія активації такого переходу становить 1,5 еВ.

Якщо поверхня має вакансійний дефект (на реальних поверхнях завжди присутні дефекти), атом бору може адсорбуватися на область вакансії (рис. 4). Значення енергії активації адсорбції визначається витратами на регібридизацію орбіталей атомів бору й кремнію в області вакансії і становить приблизно 0,2 еВ. Енергія зв'язку адсорбованого бора з поверхнею становить 6,9 еВ.

Висновки

Таким чином адсорбція атомів бору на поверхні Si(100)-(2×1) призводить до значних змін електронного стану поверхні і її адсорбційної активності. Результати моделювання показують, що адсорбований атом бору може впроваджуватися в поверхню кремнію, що знижує повну енергію поверхні. Однак значення енергії активації для адсорбції атомарного бору із впровадженням в поверхню значно більше (4,5 еВ), ніж для адсорбції на поверхню і міграції адсорбованого бору по поверхні (0.5 - 1.2 еВ). У результаті міграції по поверхні, атоми бору можуть утворювати димерні структури B-B, що призводить до зменшення повної енергії системи, у порівнянні зі станами, в яких два адсорбованих на поверхні атома не утворюють зв'язку між собою. Димери B-B, розташовані над димерними рядами підкладки (модель 3) є більш стійким утворенням у порівнянні із димерами B-B, розташованими між димерними рядами Si-Si (модель 4).

При утворенні гетероструктур Si-B важливу роль відіграють поверхневі вакансійні дефекти, які є активними центрами для адсорбції атомів бору. На чистій впорядкованій поверхні Si(100)-(2×1) адсорбція атомів бору не призводить до утворення гетеродимерів Si-B.

Ананьїна О.Ю. – виконуючий обов’язки доцента кафедри ТЕМ;
Яновський О.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедрою ТЕМ.

[1] V.G. Zavodinsky, I.A. Kuyanov, E.N. Chukurov. Computer study of boron segregation at the Si(100)-2×1 and Si(111)-√3×√3 surfaces // *J. of Vacuum Science & Technology A,* **17**(5), pp. 2709-2712 (1999).
[2] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. First-principles calculations of interstitial boron in silicon // *Phys. Rev. B*, **61,** pp 8155-8161 (2000).
[3] M.W. Radny, P.V. Smith. An ab initio Hartree-Fock study of the B/Si(001)-2×1 adsorption system // *Vacuum,* **46**(5-6), pp. 419-423 (1995).
[4] A.M. Mazzone. Boron segregation on a vicinal Si(100) surface // *Computational Materials Science*, **22**(3-4), pp. 213-220 (2001).
[5] А.Н. Горбань, А.С. Яновский, С.В. Коломоец. Взаимодействие водорода с упорядоченными и дефектными поверхностями Si(100) и Ge(100) // *Изв. РАН, сер физическая*, **63(**6), сс. 1253-1265 (1999).
[6] О. Ананьїна, С. Бабко, І.О. Яновський, Моделювання поверхонь Ge(100) і Si(100) за допомогою кластерів // *Вісник Львівського університету, Серія фізична,* **39**, сс. 10-16 (2006).
[7] O.Y. Anan'yina, O.S. Yanovs'ky. Quantum-chemical modelling of boron interaction with Ge(100)-(2×1) surfaces // *Праці четвертої Міжнародної конференції молодих вчених з прикладної фізики, Київ,* сс. 155-156. (2004).

O. Anan'yina, A. Yanovs'ky.

Computational Study of Interaction Processes of Boron Atoms With Clean Ordered Si(100) Surfaces

SSEM Department, Zaporizhzhya National University, Zhukovsky Str. 66,
Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: ananyina@zsu.zp.ua

The results of quantum-chemical calculations of boron atoms adsorption on Si(100)–(2×1) surface are presented in the work. Possible structures formed by boron atoms during adsorption on Si surfaces are discussed. Energy characteristics of boron adsorption have been estimated.