

УДК: 544.723: [539.196.3:539.1]: (546.41+546.28)

ISSN 1729-4428

О.Ю. Ананьїна, О.С. Яновський

Квантово-хімічне моделювання адсорбції силану SiH_4 на поверхні $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$

Кафедра ТЕМ, Запорізький національний університет, вул. Жуковського 66,
Запоріжжя, Україна, 69063, e-mail: ananayina@zsu.zp.ua

У роботі представлені результати квантово-хімічних розрахунків процесів адсорбції SiH_4 на поверхні $\text{Si}(100)$. Обговорюються можливі структури, які утворюють фрагменти дисоціації силану на поверхні $\text{Si}(100)$. Оцінюються енергетичні характеристики процесів утворення зв'язків між атомами кремнію адсорбованих фрагментів. Проводиться порівняння результатів моделювання з існуючими експериментальними даними та результатами розрахунків іншими методами.

Ключові слова: поверхня $\text{Si}(100)$, силан, димер, адсорбція, МОРАС.

Стаття постуила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Зараз великі зусилля спрямовані на розуміння процесів росту кремнієвих плівок на поверхнях $\text{Si}(100)$ методами CVD [1-5]. Силан найбільш часто використовується при низькотемпературному CVD рості. Цей газ має досить високий коефіцієнт прилипання до підкладки й низький активаційний бар'єр для молекулярного осадження. Осадження силану призводить до росту тонких плівок гідрогенізованого аморфного кремнію (a-Si:H), який широко використовується у виробництві сонячних елементів, фотовольтаїчних приладів, транзисторів. Властивості плівок, такі як мікроструктура, концентрація водню, густина обірваних зв'язків на поверхні, у значній мірі впливають на робочі характеристики електронних пристроїв, і у свою чергу залежать від механізму осадження продуктів дисоціації силану (H й SiH_x , $x = 1 - 3$) [2, 3]. Фундаментальне розуміння механізмів взаємодії подібних часток з поверхнею в процесі росту плівки необхідно для розробки ефективної стратегії в технологічному процесі, що гарантує ріст якісних плівок.

У роботах [4, 5] відзначається, що варіювання умов експерименту призводить до росту плівок від аморфних до полікристалічних. Причому істотно впливає на якість плівки концентрація й склад газової фази (як правило, суміш водню й силану; радикалів водню й продуктів розпаду силану) [5]. Однак експеримент не дає можливості простежити за наноскопічними фізико-хімічними процесами, що відбуваються на поверхні в процесі осадження. Такі можливості надає моделювання процесів взаємодії

силану SiH_4 з поверхнею $\text{Si}(100)$.

Нами здійснювались розрахунки у рамках напівемпіричного методу – МЗДП (MNDO) - модифікованого знехтування диференційним перекриттям програмного пакету МОРАС для кластера $\text{Si}_{63}\text{H}_{72}$. Методика проведення розрахунків описана в роботі [6].

I. Результати та їх обговорення

Прийнято вважати, що SiH_4 адсорбується дисоціативно (рис. 1 а), розпадаючись на фрагменти – тригідрид SiH_3 й атом водню [1-3]. При кімнатній температурі й низьких покриттях SiH_3 розпадається на один дигідрид (SiH_2) і один атом водню. Тому адсорбція силану відбувається за допомогою адсорбції його фрагментів – SiH_2 й атомів водню.

У результаті проведених розрахунків були отримані два можливих варіанти розташування фрагментів SiH_2 , при взаємодії силану з поверхнею $\text{Si}(100)$. (рис. 1 б,в): 1) SiH_2 -фрагмент насичує зв'язки двох атомів поверхневого димера Si3-Si4 , а два атоми водню насичують зв'язки атомів сусіднього поверхневого димера Si5-Si6 (модель 1, рис. 1б); 2) SiH_2 -фрагмент насичує зв'язок двох поверхневих атомів кремнію, що належать сусіднім димерам одного димерного ряду Si2 і Si4 , а атоми водню насичують обірвані зв'язки двох атомів кремнію Si1 і Si3 , що залишилися, у сусідніх димерах (модель 2, рис. 1 в). Модель 2 є найбільше енергетично вигідною. Повна енергія системи в стані, що відповідає моделі 2 на 0,18 еВ менше, ніж у стані, що відповідає моделі 1. Енергетичний бар'єр переходу

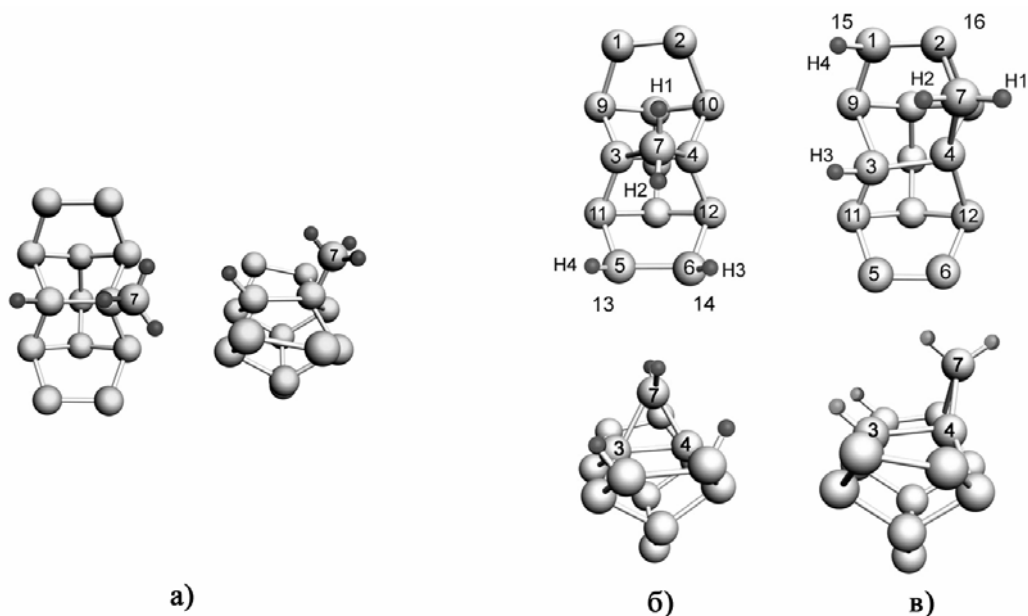


Рис. 1. Результат адсорбції SiH₄ на поверхню Si(100)-(2×1): а) SH₃-фрагмент та Н атом насичують зв'язки двох атомів поверхневого димера; б) модель 1; в) модель 2.

моделі 1 у модель 2 приблизно 1,2 еВ.

Скануюча тунельна мікроскопія [7] поверхні Si(100) обробленої в силані показує, що SiH₂-фрагменти розташовуються тільки відповідно до моделі 1. Експериментальні роботи [8] з використанням інфрачервоної спектроскопії у вивченні адсорбції силану на поверхнях Si (100) підтверджують присутність на поверхні структур, що

відповідають моделі 2. Теоретичні розрахунки авторів [9], проведені з використанням методу функціонала густини, показують, що адсорбція SiH₂-фрагментів, відповідно до моделі 2, енергетично більш вигідна, ніж відповідно до моделі 1. Але ab initio квантово-хімічні розрахунки, проведені авторами [10] показують, що енергетично більше вигідною є модель 1. Тому структури, утворені при

Таблиця 1

Параметри, отримані при розрахунках адсорбції силану на поверхні Si(100)-(2×1) (модель 1, рис. 1б). Позначення в таблицях 1, 2: N, M – номер атома в кластері; Q_N, – заряд на атомі N; P_{NN}, – валентність атома N; R_{NM} – міжатомна відстань; P_{NM} – порядок зв'язку атомів N і M.

N	Q _N , e	P _{NN}	M	P _{MM}	Q _M , e	P _{NM}	R _{NM} , Å	s-склад. LO _N , %	s-склад. LO _M , %
4	-1,73	2,7	12	2,3	+2,37	0,55	2,12	24,9	55,2
			10	2,0	+2,57	0,50	2,16	19,3	59,2
			3	2,6	-1,97	0,89	2,16	27,1	31,7
			7	2,6	+2,09	0,53	2,13	13,4	49,4
3	-1,97	2,6	9	2,5	+2,16	0,58	2,08	26,8	52,4
			11	2,2	+2,42	0,51	2,12	17,5	56,0
			4	2,7	-1,73	0,89	2,16	31,7	27,1
			7	2,6	+2,09	0,44	2,15	8,1	47,1
7	+2,09	2,6	1	2,7	-1,73	0,53	2,13	49,4	13,4
			2	2,6	-1,97	0,44	2,15	47,1	8,1
			H1	0,83	-0,41	0,76	1,40	49,8	100
			H2	0,84	-0,39	0,77	1,40	50,6	100
6	-0,86	3,6	12	2,3	+2,37	0,68	2,18	24,7	57,4
			14	2,8	+1,88	0,71	2,19	23,6	49,7
			5	3,5	-0,96	0,98	2,23	23,1	22,9
			H3	0,99	-0,04	0,99	1,43	23,8	100
5	-0,96	3,5	11	2,2	+2,42	0,67	2,16	24,3	59,2
			13	2,8	+1,91	0,69	2,18	22,7	49,5
			6	3,6	-0,86	0,98	2,23	22,9	23,1
			H4	0,99	-0,02	0,99	1,43	23,8	100

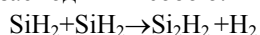
Таблиця 2

Параметри, отримані при розрахунках адсорбції сілана на поверхні Si(100)-(2×1)
(модель 2, рис. 1в).

N	Q _N , e	P _{NN}	M	P _{MM}	Q _M , e	P _{NM}	R _{NM} , Å	s-склад. LO _N , %	s-склад. LO _M , %
3	-0,04	3,5	9	2,9	+1,76	0,85	2,21	30,1	46,2
			11	2,3	+2,33	0,72	2,26	29,2	55,5
			4	2,3	-2,42	0,67	2,24	24,9	37,6
			H3	0,98	-0,16	0,96	1,42	26,0	100
4	-2,42	2,3	12	2,4	+2,19	0,57	2,09	24,9	56,3
			10	2,0	+2,65	0,39	2,11	6,6	57,4
			3	3,5	-0,04	0,67	2,24	37,6	24,9
			7	2,5	+2,14	0,44	2,20	11,1	50,7
7	+2,14	2,5	1	2,3	-2,42	0,44	2,20	50,7	11,1
			5	2,3	-2,40	0,45	2,20	50,5	6,8
			H1	0,84	-0,41	0,76	1,40	50,0	100
			H2	0,83	-0,42	0,75	1,41	49,9	100
1	+0,14	3,6	9	2,9	+1,76	0,86	2,22	31,0	46,2
			15	3,0	+1,64	0,84	2,22	30,2	47,0
			2	2,3	-2,40	0,69	2,21	26,6	47,7
			H4	0,96	-0,19	0,95	1,42	26,1	100
2	-2,40	2,3	10	2,0	+2,65	0,44	2,07	15,5	59,1
			16	2,5	+2,11	0,51	2,17	12,2	54,0
			1	3,6	+0,14	0,69	2,21	47,7	26,6
			7	2,5	+2,14	0,45	2,20	6,8	50,5

адсорбції SiH₂-фрагментів на поверхні Si (100) є відкритим питанням для вивчення й обговорення. Пояснення деталей різних стадій адсорбції було б вигідно для розуміння дисоціативної адсорбції молекул сілану.

Відомо [11], що адсорбовані на поверхні SiH₂-фрагменти можуть утворювати димерні структури внаслідок взаємодії між собою:



Нами було проведено моделювання процесу димеризації SiH₂-фрагментів на поверхні. SiH₂ частки, адсорбовані на сусідніх поверхневих димерах, утворюючи зв'язок між собою, можуть скласти ад-димери Si7H-Si8H як паралельно поверхневим димерам підкладки, так і перпендикулярно поверхневим димерам. В обох випадках ад-димери (димери, утворені адсорбованими частками) розташовані над димерними рядами поверхні (кластера).

Якщо димер утворюють SiH₂-фрагменти адсорбовані на сусідні димери одного поверхневого ряду відповідно моделі 1 (рис. 2а), то ад-димер буде перпендикулярним до поверхневих димерів. Утворення такого ад-димера потребує подолання енергетичного бар'єру 2,5 еВ, значення якого пояснюється енергетичними витратами на десорбцію молекули водню і зміну геометричних та електронних характеристик поверхні. У стані, показаному на рис. 2 б, повна енергія системи на 1,5 еВ вища, ніж у стані, показаному на рис. 2 а, тобто до димеризації. Це пояснюється виникненням механічних напруг на поверхні, зміною положень ад-

атомів кремнію Si7 і Si8 порівняно з тими положеннями, які вони займали до димеризації. Положення ад-атомів кремнію до димеризації були близькими до розташування в ідеальній структурі об'єму (рис. 2 а).

На рис. 3 показаний шлях утворення димеру Si7H-Si8H паралельного димерам підкладки (наприклад Si3-Si4) внаслідок димеризації двох SiH₂-фрагментів, адсорбованих на атомах кремнію двох сусідніх поверхневих димерів, відповідно моделі 2. Утворення такого димера потребує подолання енергетичного бар'єра в 3,2 еВ, причому повна енергія системи у кінцевому стані (поверхня з паралельним ад-димером SiH-SiH) на 1,1 еВ вища, ніж у початковому. При утворенні адсорбованими SiH₂-фрагментами димера (рис. 3), як і у попередньому випадку, відбувається десорбція молекули водню H₂.

Якщо порівнювати повні енергії кластерів з паралельним і з перпендикулярним ад-димерами, то з'ясується, що утворення перпендикулярного ад-димера є більш енергетично вигідним. Повна енергія системи з перпендикулярним димером на 2 еВ нижча ніж повна енергія системи з паралельним димером. Необхідно зазначити, що димеризація SiH₂-фрагментів відповідно моделі 2 може призводити до утворення ад-димерів між димерними рядами поверхневих димерів. Це можливо, якщо ад-димер утворюють SiH₂ фрагменти, адсорбовані на димерах сусідніх димерних рядів. Але утворення таких ад-димерів, на нашу думку, є малоімовірним, тому що це потребує значної зміни положень атомів першого і

другого шару поверхні, до того ж зв'язок між атомами Si а подібних ад-димерах є слабким.

Подібні, описані нами ад-димерні структури спостерігалися авторами робіт [7, 12], які вивчали

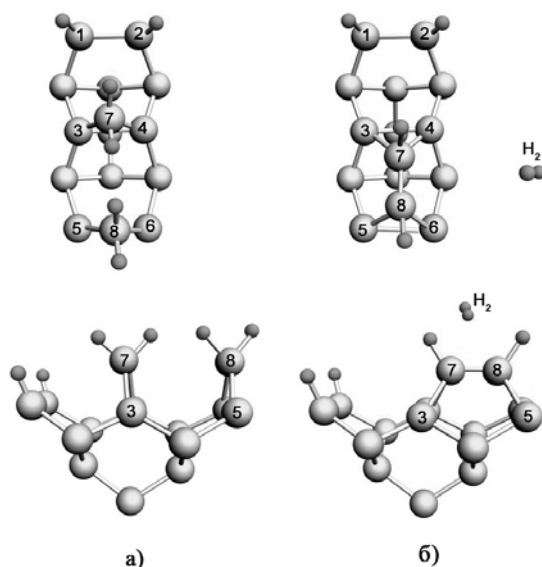


Рис. 2. Ділянка кластера з двома частками SiH₂, адсорбованими відповідно моделі 1, види зверху та збоку: а) до утворення димерної структури; б) після утворення димерної структури.

адсорбцію силану на поверхню за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. Автори роботи [11] за допомогою розрахунків методами молекулярної динаміки оцінювали енергетичні характеристики процесів утворення ад-димерів SiH₂-SiH₂ з двох SiH₂ фрагментів, що не супроводжується десорбцією молекули водню. Проведені нами розрахунки не призводять до утворення димерів такого типу. Для утворення димерного зв'язку між адсорбованими SiH₂ - фрагментами необхідно утворення ненасиченого зв'язку у кожному SiH₂ - фрагменті, що можливо тільки при відриві атому водню від SiH₂-фрагментів, і як наслідок, десорбції молекули водню.

Висновки

В результаті розрахунків адсорбції силану SiH₄ на поверхні Si(100)-(2×1) отримані енергетичні та геометричні характеристики станів адсорбованих

часток. При адсорбції силан дисоціює на тригідрид (SiH₃) та атом водню. Стани, з адсорбованим SiH₃-фрагментом є нестабільними і з рештою SiH₃ дисоціює на дигідрид (SiH₂) та атом водню,

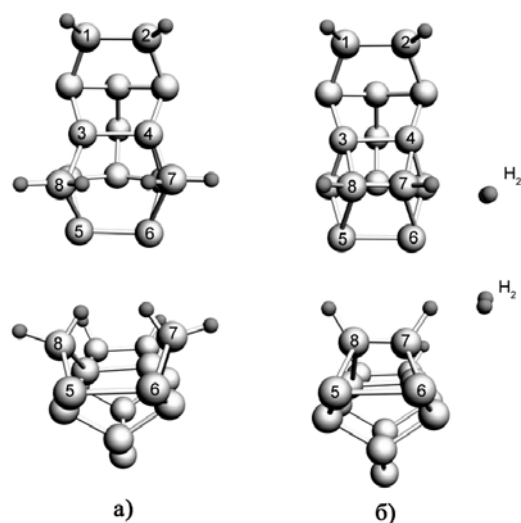


Рис. 3. Ділянка кластера з двома частками SiH₂ адсорбованими відповідно моделі 2, види зверху та збоку: а) до утворення димерної структури; б) після утворення димерної структури.

утворюючи структури, що відповідають моделям 1, 2 (рис. 1б,в).

Результати розрахунків процесу димеризації адсорбованих SiH₂-фрагментів вказують на те, що при утворенні ад-димерів повна енергія системи зростає, тобто кінцевий стан системи є менш енергетично вигідний, ніж попередній. Але процес росту кремнієвих плівок на поверхнях Si (100) неможливий без утворення зв'язків між атомами кремнію адсорбованих фрагментів, тому вивчення процесів утворення зв'язків між ад-атомами кремнію є важливим і необхідним при розумінні механізмів вирощування плівок різної якості.

Ананьїна О.Ю. – асистент кафедри ТЕМ Запорізького НУ;
Яновський О.С. – канд. фіз-мат. наук, доцент, зав. кафедрою ТЕМ Запорізького НУ.

- [1] Noboru Takeuchi. First principles calculations of the local arrangement of silicon hydrides on the Si(001)-c(2×4)surface // *Surface Science*, **529**, pp. 274-280, (2003).
- [2] S. Sriraman, E.S. Aydil, D. Maroudas. Growth and characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films from SiH₂ radical precursor: Atomic-scale analysis // *Journal of Applied Physics*, **95**(4), pp.567-573 (2004).
- [3] A.R. Brown and D.J. Doren. Dissociative adsorption of silane on the Si(100)-(2×1) surface // *The Journal of Chemical Physics*, **110**(5), pp. 2643-2651, (1999).
- [4] F. Hirose, M. Suemitsu, and N. Miyamoto. Silane adsorption on Si(001)2×1 // *Journal of Applied Physics*, **70**(10), pp. 5380-5384, (1991).
- [5] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram and M. C. M. van de Sanden. On the growth mechanism of a-Si:H // *Thin Solid Films*, **383**(1-2), pp. 154-160, (2001).

- [6] А.Н. Горбань, А.С. Яновский, С.В. Коломеец. Взаимодействие водорода с упорядоченными и дефектными поверхностями Si(100) и Ge(100) // *Изв. РАН, сер физическая*, **63**(6), с. 1253-1265 (1999).
- [7] M.J. Bronikowski, Y. Wang, M.T. McEllistrem, D.Chen, R.J.Hamers. Adsorption and dissociation of disilane on Si(001) studied by STM // *Surface Science*, **298**, pp. 50-55, (1993).
- [8] M. Shinohara, Y. Kimura, M. Saito, M. Niwano. Infrared spectroscopy study of adsorption of silane on Si(001) // *Surface Science*, **96**, pp. 502–503 (2002).
- [9] S. Hong, M.Y. Chou. Role of hydrogen in SiH₂ adsorption on Si(100) // *Phys.Rev. B*, **58**, pp. R13363-R13166, (1998).
- [10] M.Cakmak, G.P.Srivastava. Dissociative adsorption of Si₂H₆ on the Si(001) surface // *Phys.Rev. B*, **61**, pp. 10216-10222, (2000).
- [11] S Sriraman, P. Mahalingam, E.S. Aydil and D. Maroudas. Mechanism and energetics of dimerization of SiH₂ radicals on H-terminated Si(001)-(2×1) surfaces // *Surface Science*, **540**(2-3), pp. L623-L630 (2003).
- [12] Y. Wang, M.J. Bronikowski, R.J. Hamers. An atomically resolved scanning tunneling microscopy study of the thermal decomposition of disilane on Si(001) // *Surface Science*, **11**, pp. 64-100 (1994).

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

Quantum-chemical simulation of SiH₄ adsorption on Si(100)–(2×1) surfaces

*SSEM Department, Zaporizhzhya National University, Zhukovsky Str. 66,
Zaporizhzhya, 69063 Ukraine, e-mail: anan'yina@zsu.zp.ua.*

The results of quantum-chemical calculations of SiH₄ adsorption on Si(100)–(2×1) surface, are presented in the work. Possible structures formed by silane during adsorption on Si surfaces are discussed. Energy characteristics of bond formation between Si atoms of adsorbed fragments have been estimated. Simulation results were compared with experimental data and other calculations.