

# Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

Павлова Татьяна Витальевна

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
НИУ ВШЭ



Основные **методы** исследований:

- сканирующая туннельная микроскопия (STM),
- расчеты на основе DFT

Основные **направления** исследований:

- Внедрение примесей в кремний с атомной точностью
- Изучение реакции эпоксидирования этилена на поверхности Ag в присутствии Cl
- Синтез двумерных материалов на поверхности металлов



Зав. отд.  
Ельцов К.Н.



Зав. лаб.  
Андрюшечкин Б.В.



Н.с.  
Шевлюга В.М.

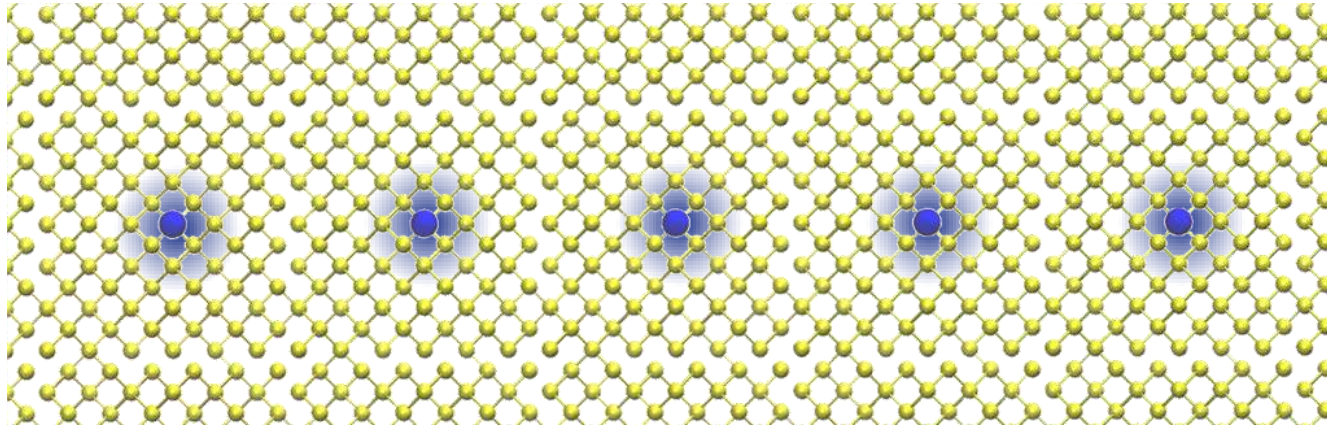


С.н.с.  
Павлова Т.В.

# План доклада

## Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

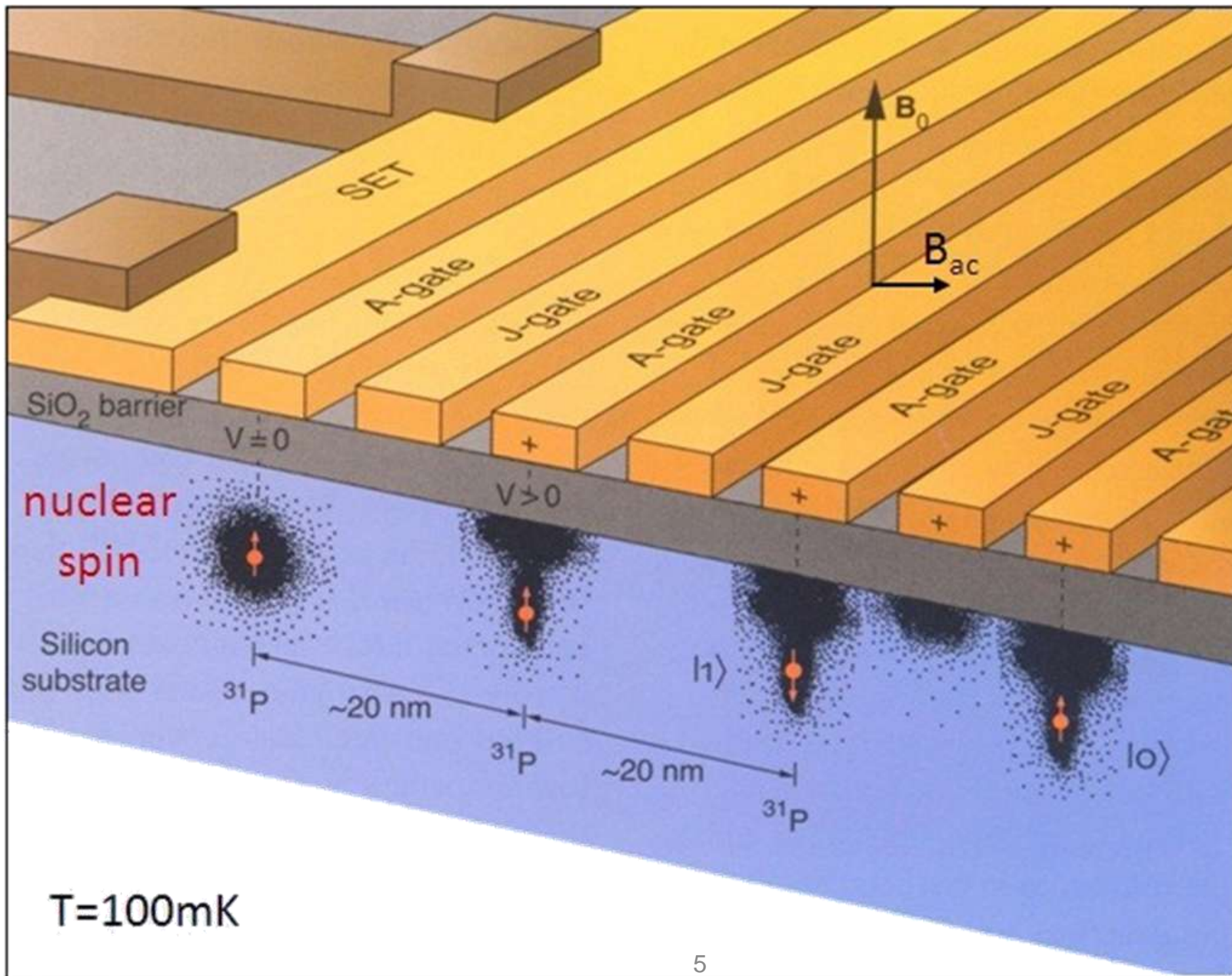
- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  на поверхность  $\text{Si}(100)$
  - взаимодействие  $\text{PBr}_3$  с  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - STM-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  в вакансии на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ 
    - влияние заряда в вакансии на реакцию
  - эпитаксия кремния на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение



## Применение:

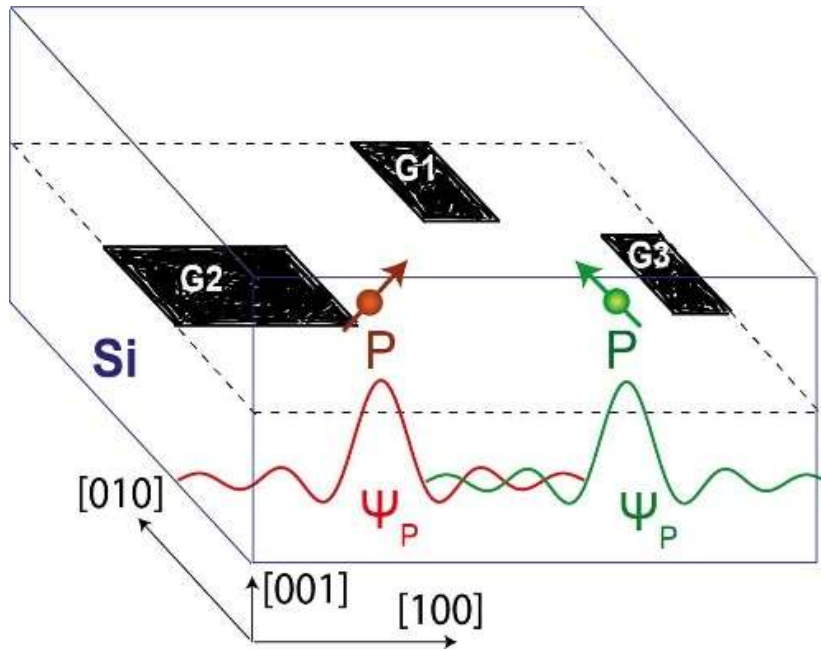
- Квантовые вычисления на примесных атомах в кремнии,
- Искусственные 2D материалы из атомов примеси в матрице кремния.

# Схема квантового компьютера на ядерных спинах $^{31}\text{P}$ в $^{28}\text{Si}$

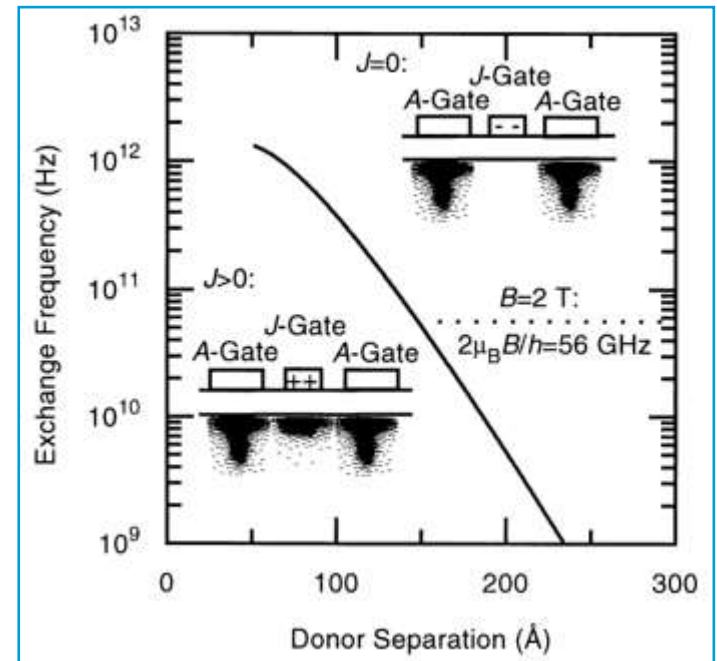




# Осцилляции обменного взаимодействия между двумя P в Si



M. Usman, Computational Material Science (2021)

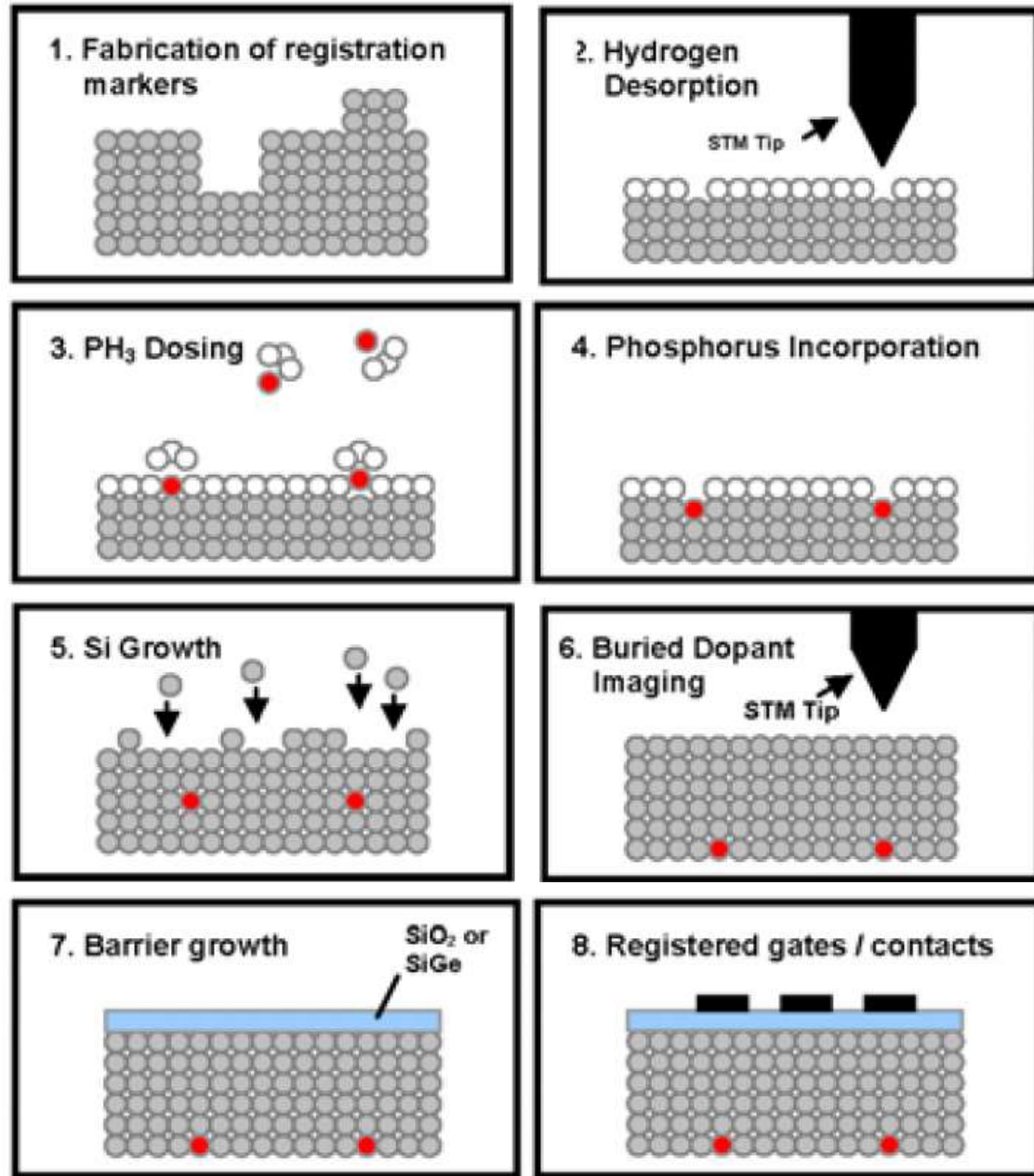
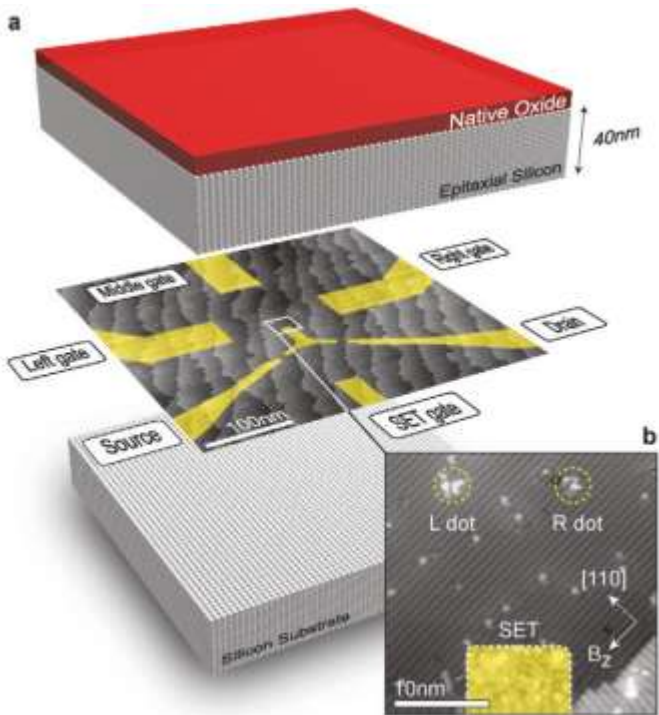


MRS Bulletin, 46, 607 (2021)

$$4J(r) \cong 1.6 \frac{e^2}{\epsilon a_B} \left( \frac{r}{a_B} \right)^{\frac{5}{2}} \exp \left( \frac{-2r}{a_B} \right)$$

B.E. Kane, *Nature* **393**, 133 (1998)

# Внедрение P в Si методом СТМ-литографии

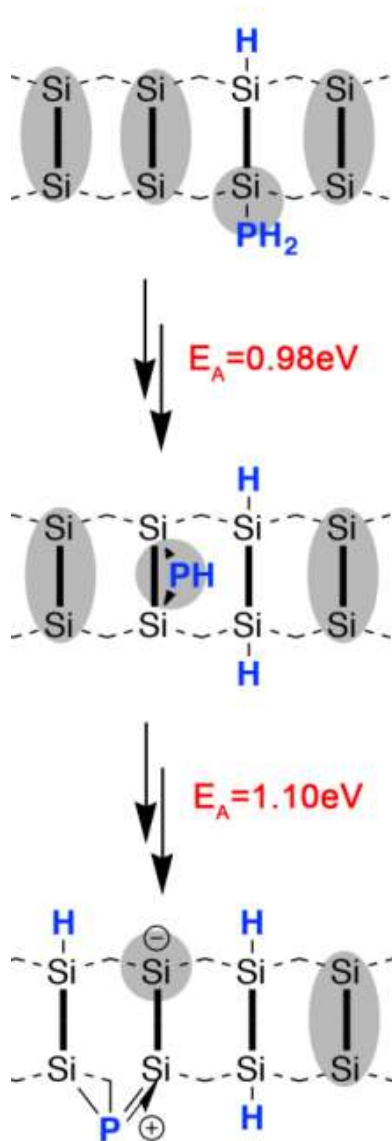


Adv. Mater. **32**, 2003361 (2020)

352 Int. J. Nanotechnol., Vol. 5, Nos. 2/3, 2008

**Atomic-scale silicon device fabrication**

M.Y. Simmons et al.



Если PH<sub>3</sub> диссоциирует не полностью, то при нагреве десорбируется.

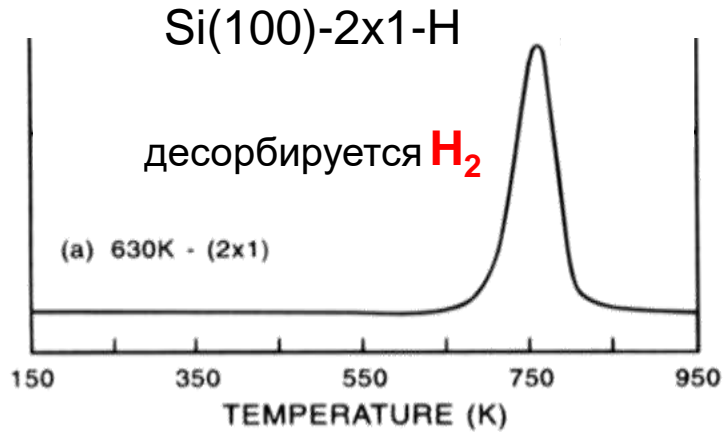
## Причины неопределенности:

- для полной диссоциации PH<sub>3</sub> нужно 6 свободных атомов Si, поэтому точность встраивания составляет около  $\pm 4 \text{ \AA}$ ;
- Неизвестно на место какого соседнего атома Si встроится атом P.
- атом P диффундирует при нагреве кремния (процессы встраивания P в Si и эпитаксии).

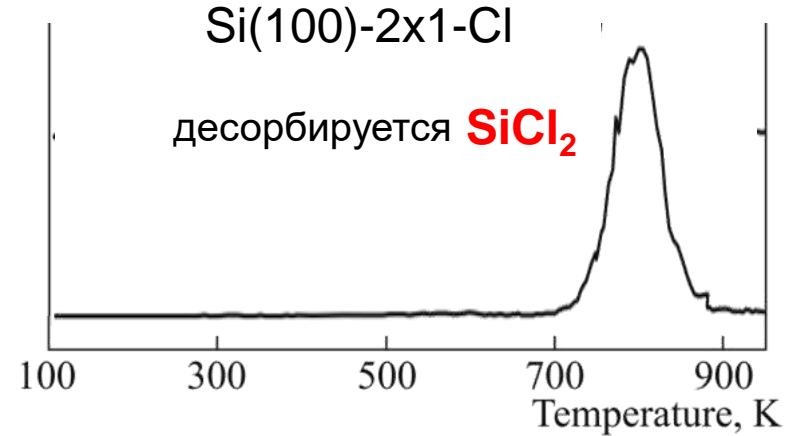


# Потенциальные преимущества резиста из монослоя галогенов для расстановки атомов Р в кремнии с атомной точностью

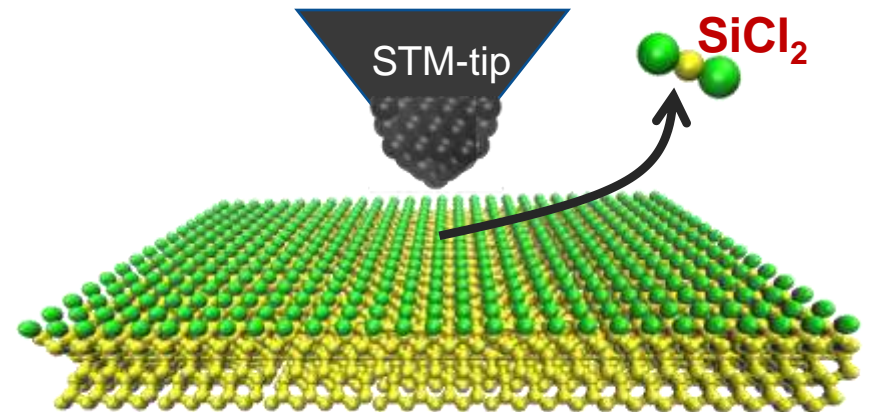
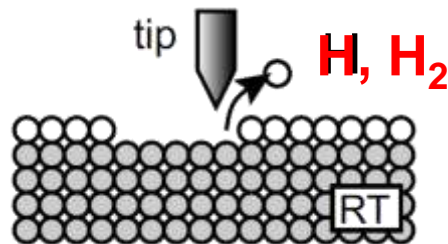
## Температурно-программируемая десорбция



Phys. Rev. B **43**, 4041 (1991)

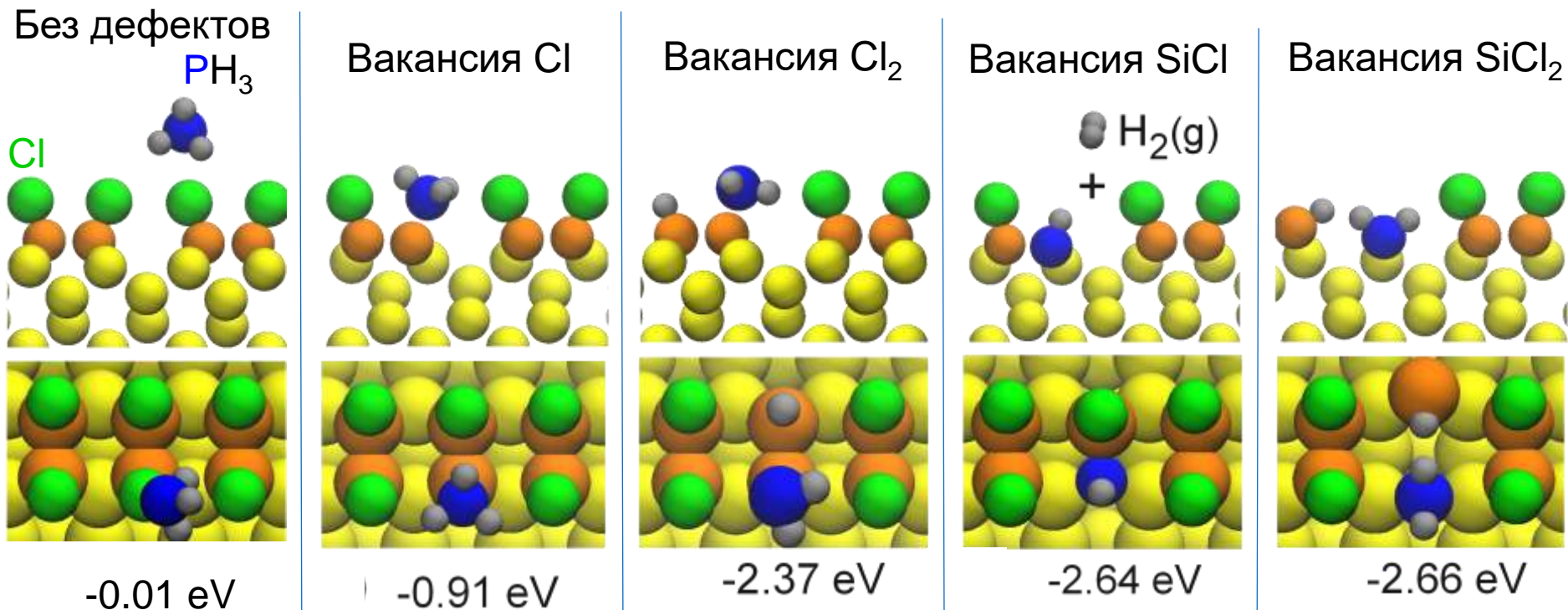


Phys. Wave Phen. **18**, 303 (2010)



При электронно-стимулированной десорбции возможно удаление атома Si вместе с Cl

# Адсорбция фосфина на поверхность Si(100)-2×1-Cl с дефектами и без



Энергетически наиболее  
выгодные структуры

Активационные барьеры диссоциации: 0.25 eV

0.11 eV

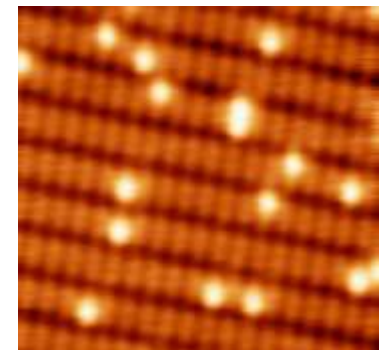
0.13 eV

# Потенциальные преимущества резиста из монослоя галогенов для расстановки атомов Р в кремнии с атомной точностью

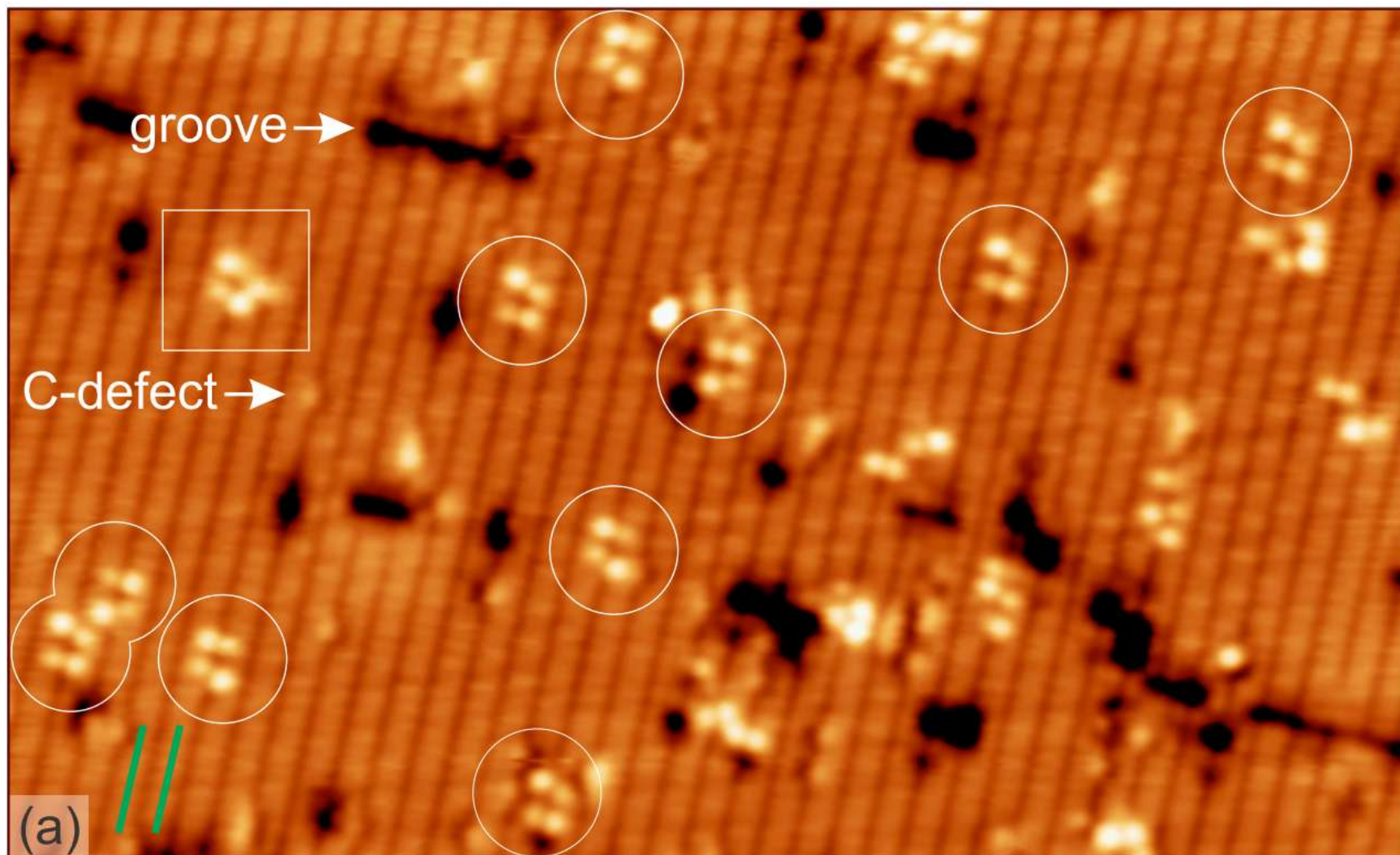
- За счет более сильной связи с кремнием галогенов по сравнению с водородом, возможно создание одиночных вакансий из атомов кремния для улучшения точности встраивания фосфора.
- Резист из галогенов лучше защищает поверхность кремния от нежелательного встраивания примесей.
- Сегрегация хлора и десорбция  $\text{SiCl}_2$  при осаждении кремния позволит уменьшить нагрев поверхности в процессе эпитаксии кристаллического кремния, что уменьшит диффузию примесей.
- Маска из галогенов совместима с галогенидами примесных атомов, такими как  $\text{BCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , для которых не существует гидридов.

Мы выбрали пару  $\text{PBr}_3$  и  $\text{Cl}/\text{Si}(100)$

Кoadсорбция  
Cl и Br на  $\text{Si}(100)$

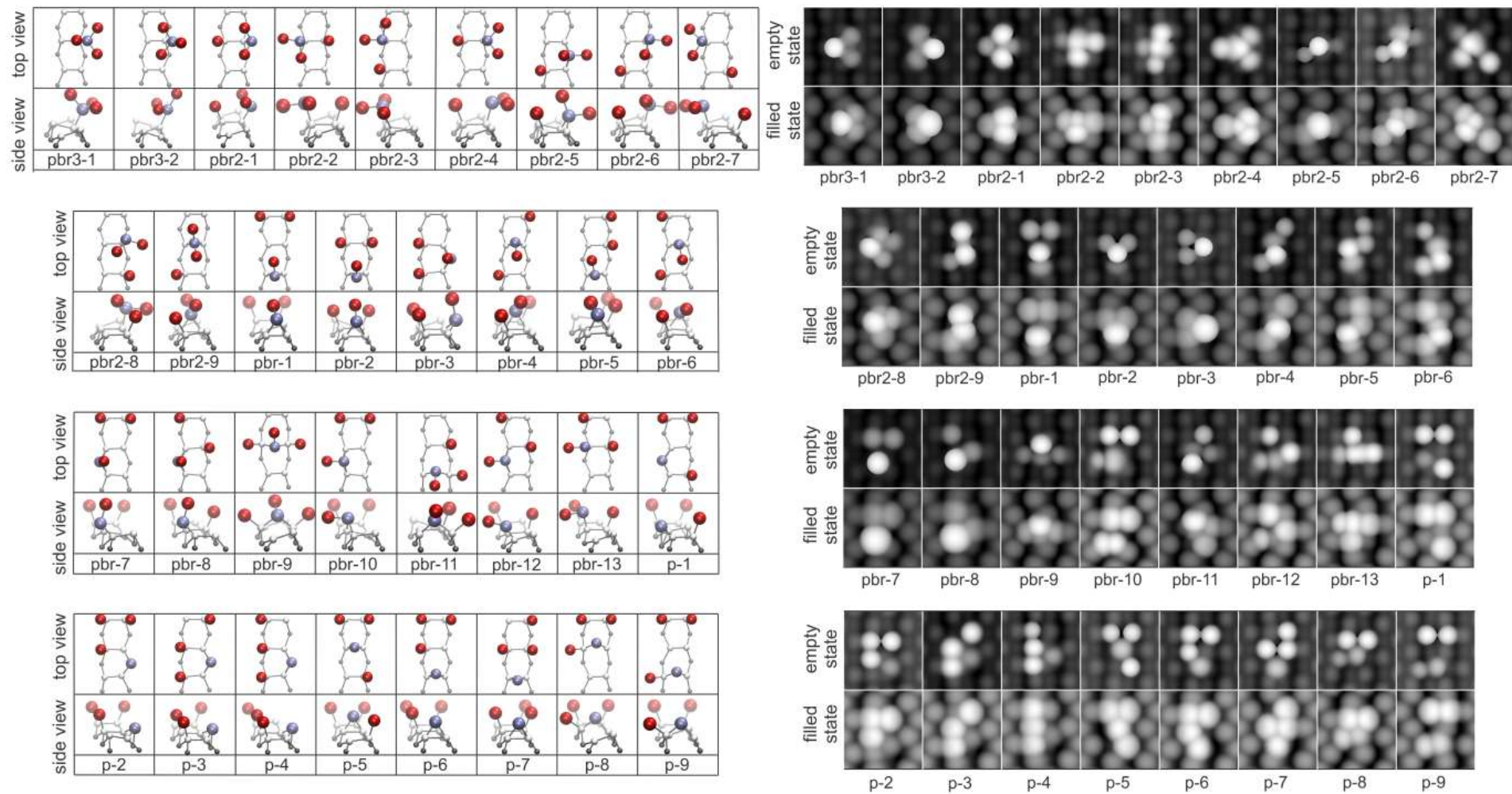


# Адсорбция $\text{PBr}_3$ на поверхность $\text{Si}(100)$





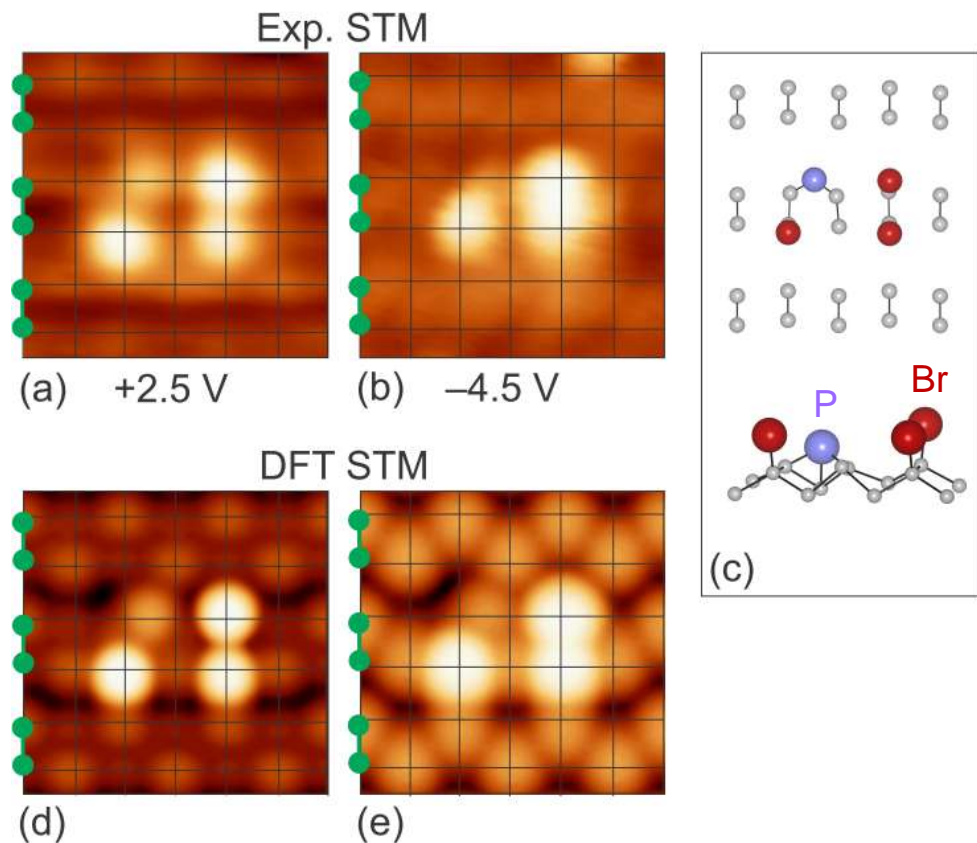
# DFT-расчет различных фрагментов молекулы PBr<sub>3</sub> на Si(100)



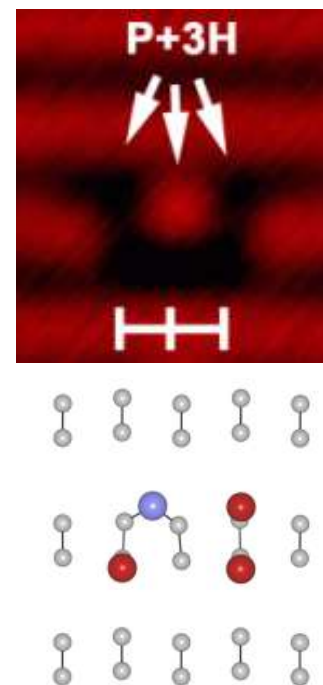


# Диссоциация PBr<sub>3</sub> на Si(100)

PBr<sub>3</sub> /Si(100)



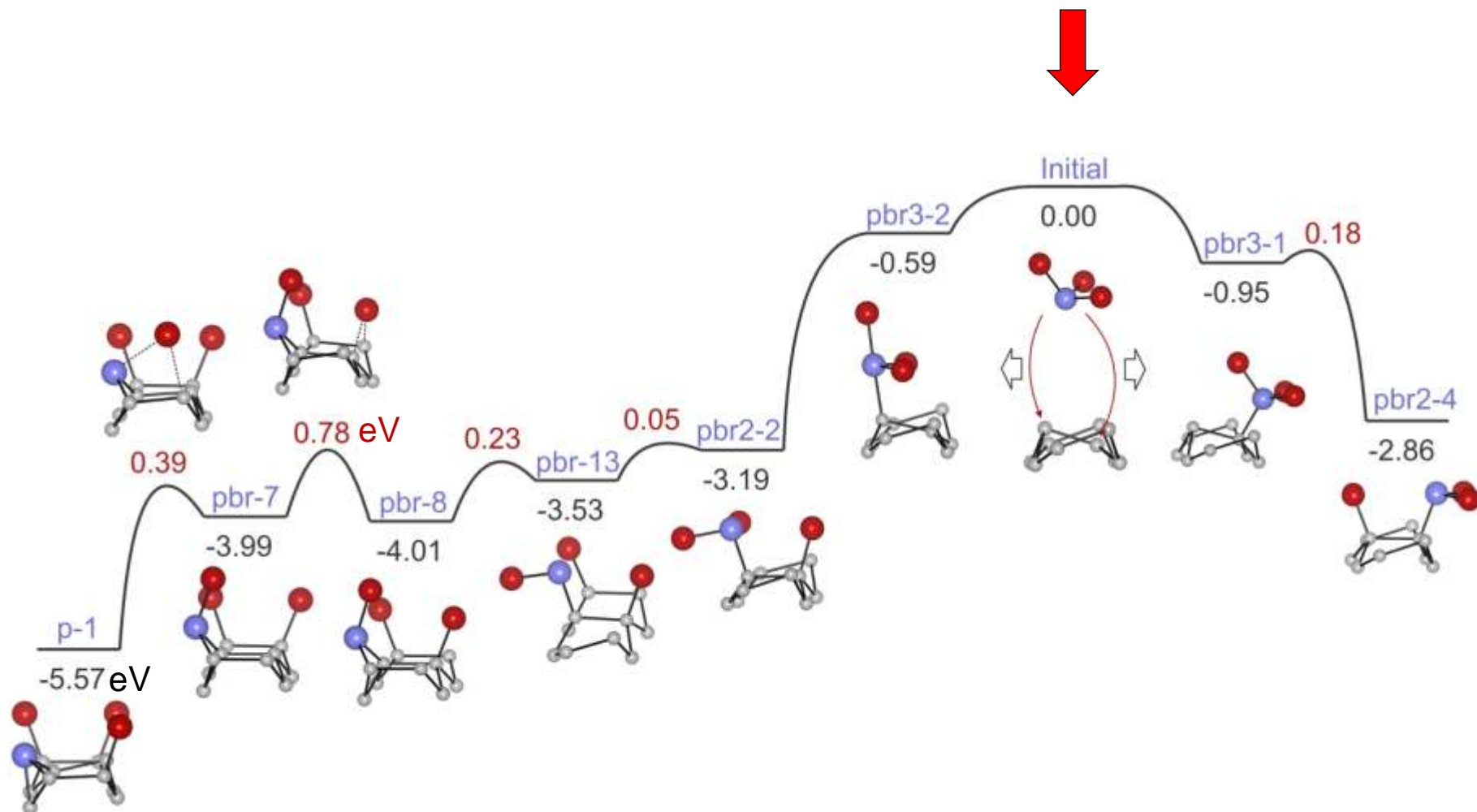
PH<sub>3</sub> /Si(100)



J. Chem. Phys. **144**, 014705 (2016)

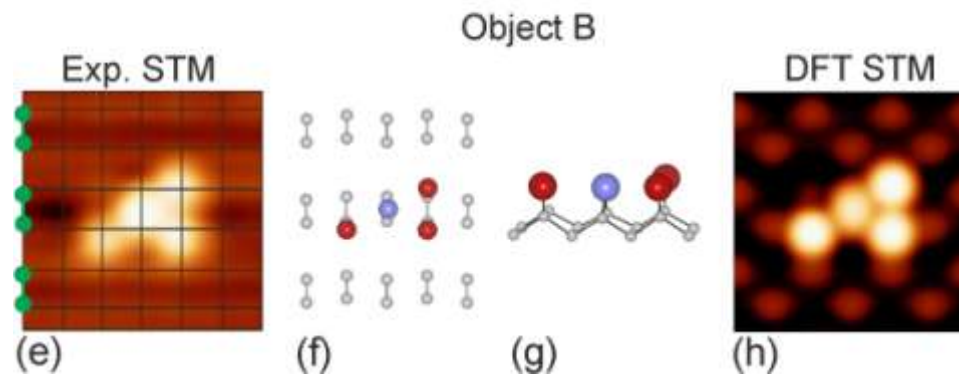
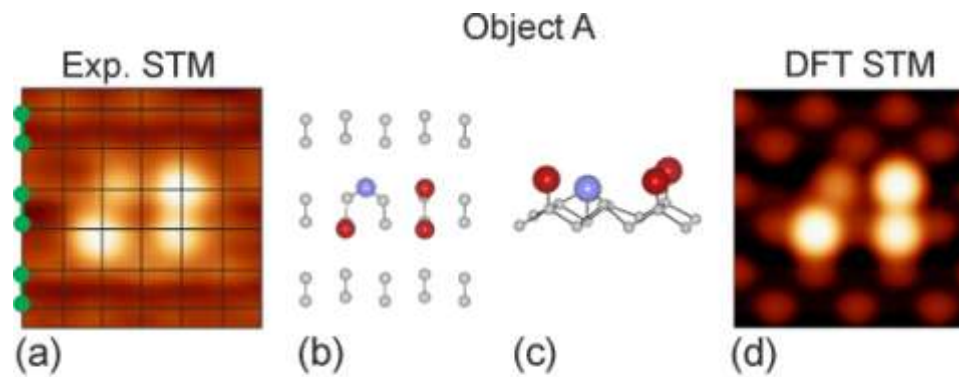
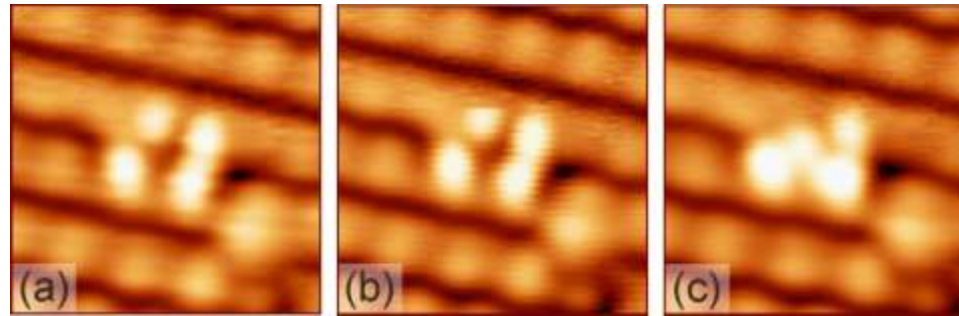
При адсорбции PBr<sub>3</sub> при комнатной температуре происходит полная диссоциация молекулы на шести атомах Si.

# DFT-расчет диссоциации $\text{PBr}_3$ на $\text{Si}(100)$



При адсорбции  $\text{PBr}_3$  при комнатной температуре полная диссоциация молекулы происходит примерно за 10 с.

# Диффузия фосфора на Si(100)

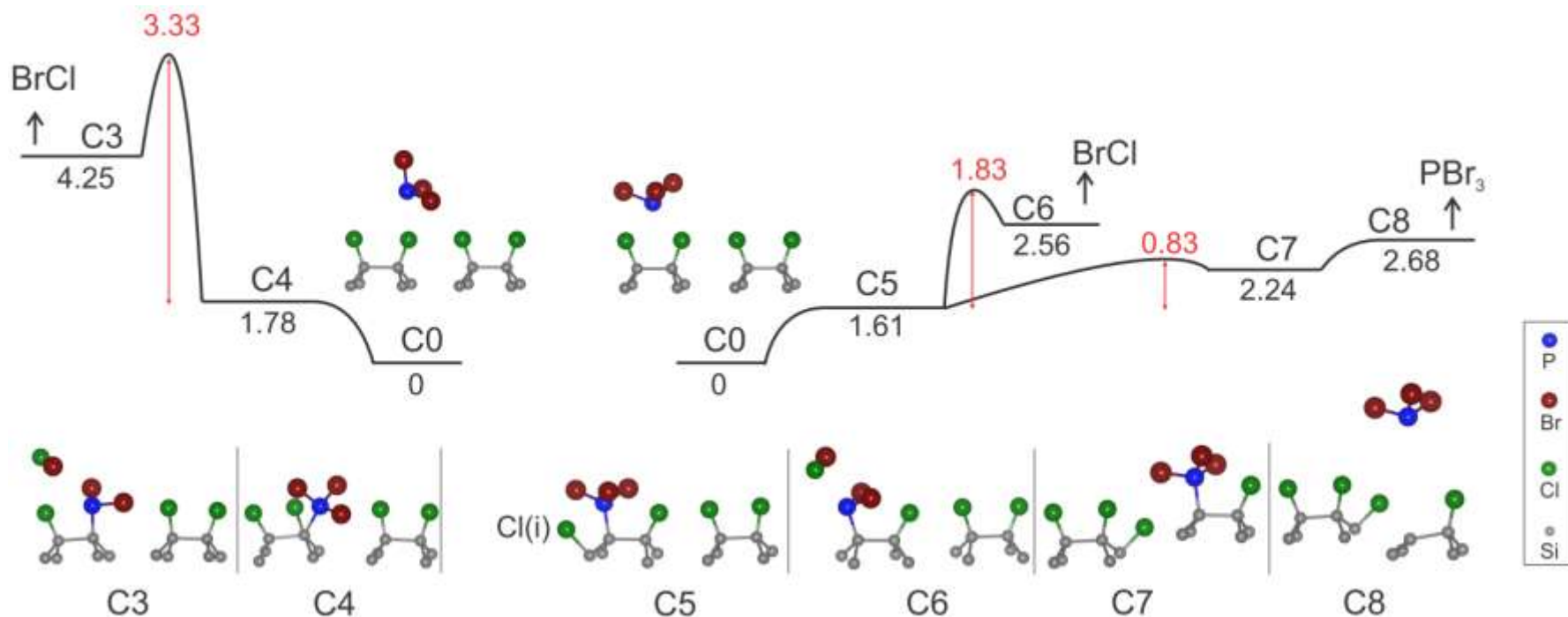


# План доклада

## Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  на поверхность  $\text{Si}(100)$
  - взаимодействие  $\text{PBr}_3$  с  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - STM-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  в вакансии на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ 
    - влияние заряда в вакансии на реакцию
  - эпитаксия кремния на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение

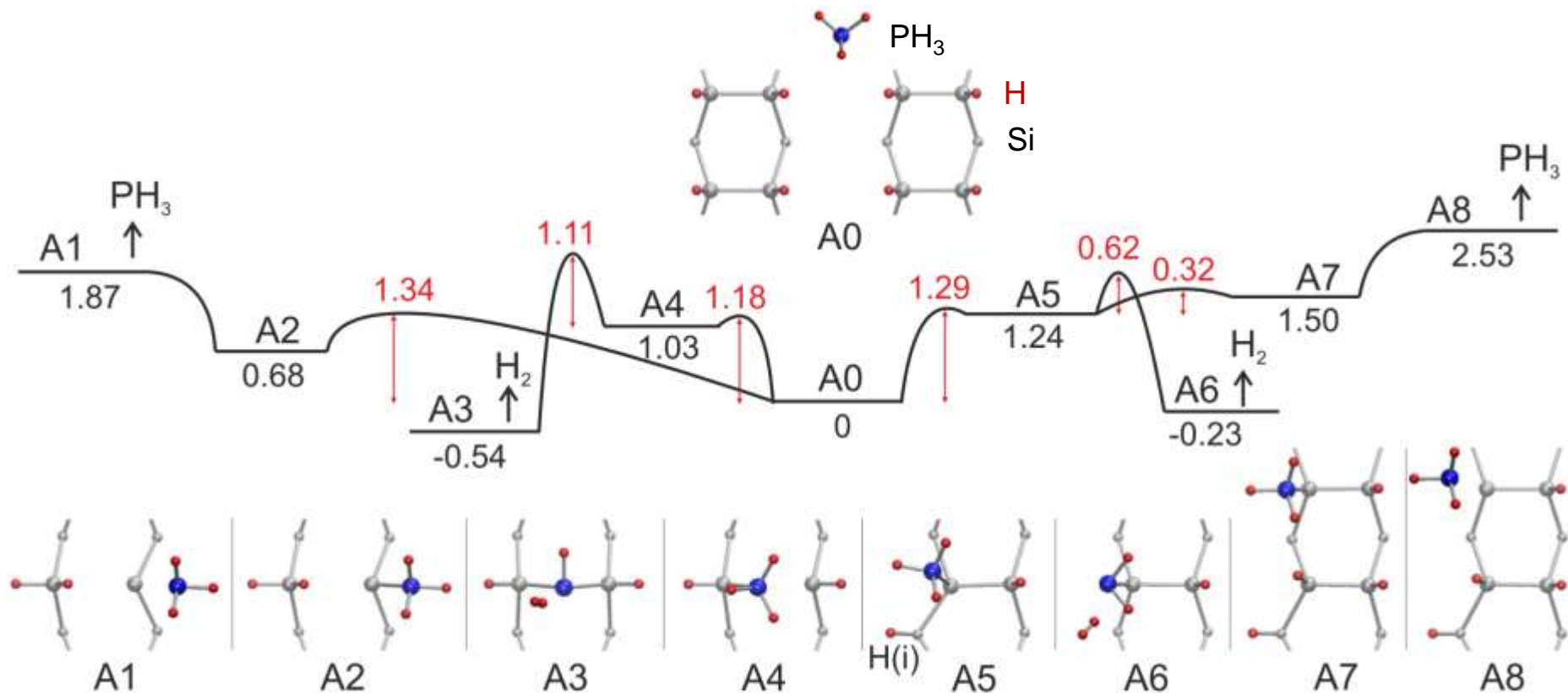
# Адсорбция $\text{PBr}_3$ на монослой Cl на Si(100)



Активационные барьеры встраивания  $\text{PBr}_3$  через монослой Cl достаточно высокие, следовательно хлор – хороший резист для СТМ-литографии



# Адсорбция $\text{PH}_3$ на монослой H на Si(100)



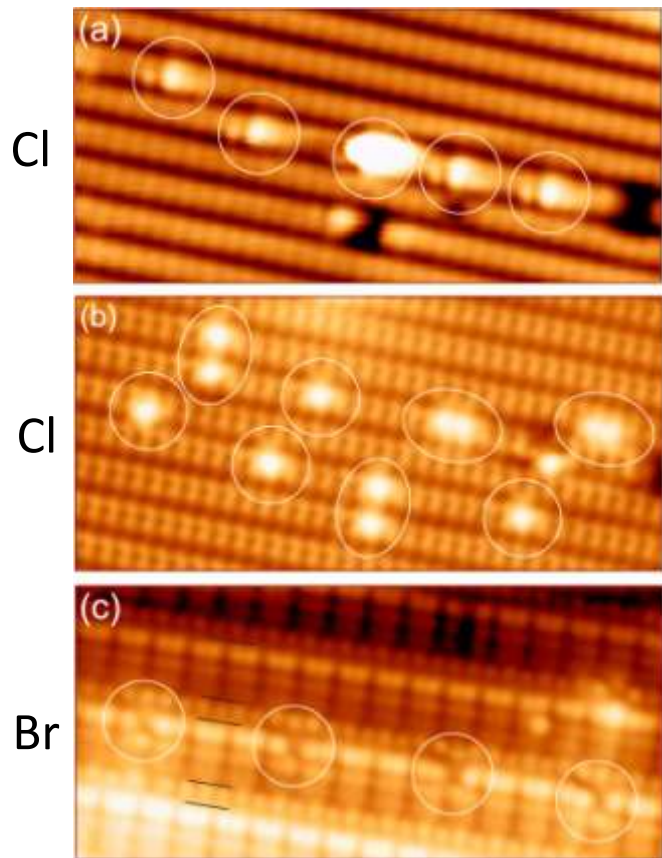
Surface	Molecule	$E_b$ , eV
Si(100)-2×1-H	$\text{PH}_3$	1.86
Si(100)-2×1-Cl	$\text{PH}_3$	1.38
Si(100)-2×1-Cl	$\text{PCl}_3$	3.71
Si(100)-2×1-Cl	$\text{BCl}_3$	3.69

# План доклада

## Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

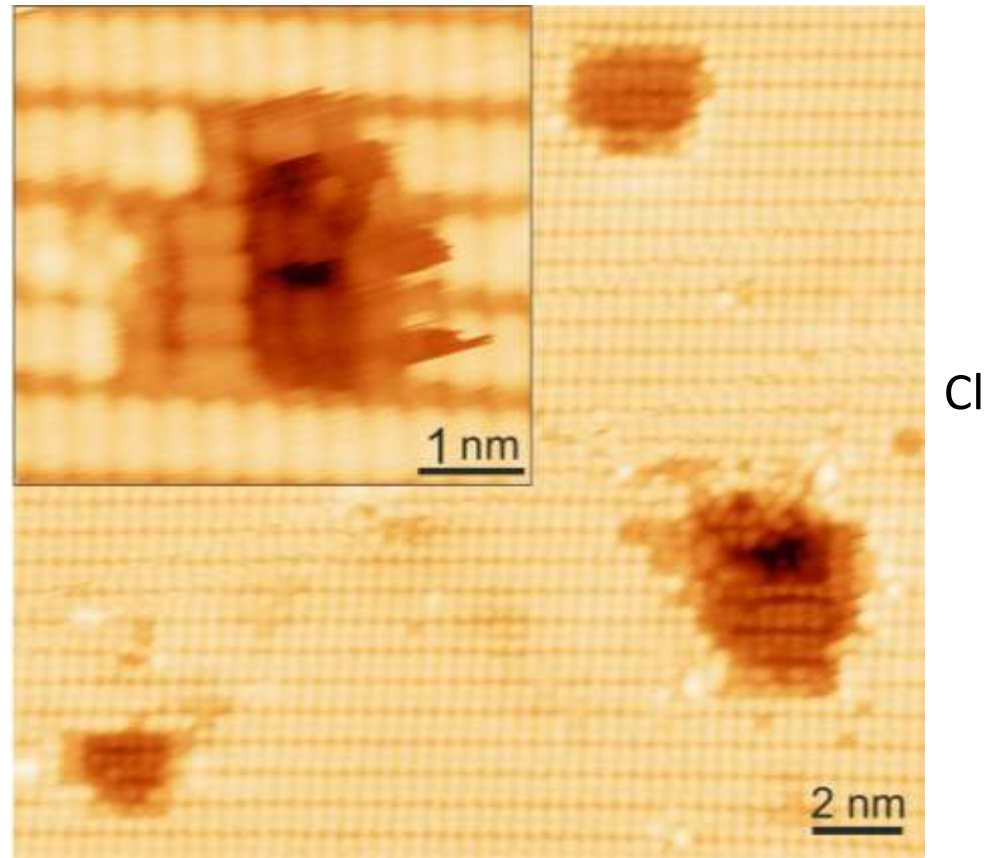
- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  на поверхность  $\text{Si}(100)$
  - взаимодействие  $\text{PBr}_3$  с  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - STM-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  в вакансии на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ 
    - влияние заряда в вакансии на реакцию
  - эпитаксия кремния на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение

## Вакансии из галогена



TP, V.M. Shevlyuga,  
B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov,  
Appl. Surf. Sci., 591, 153080 (2022)

## Ямки в несколько слоев кремния

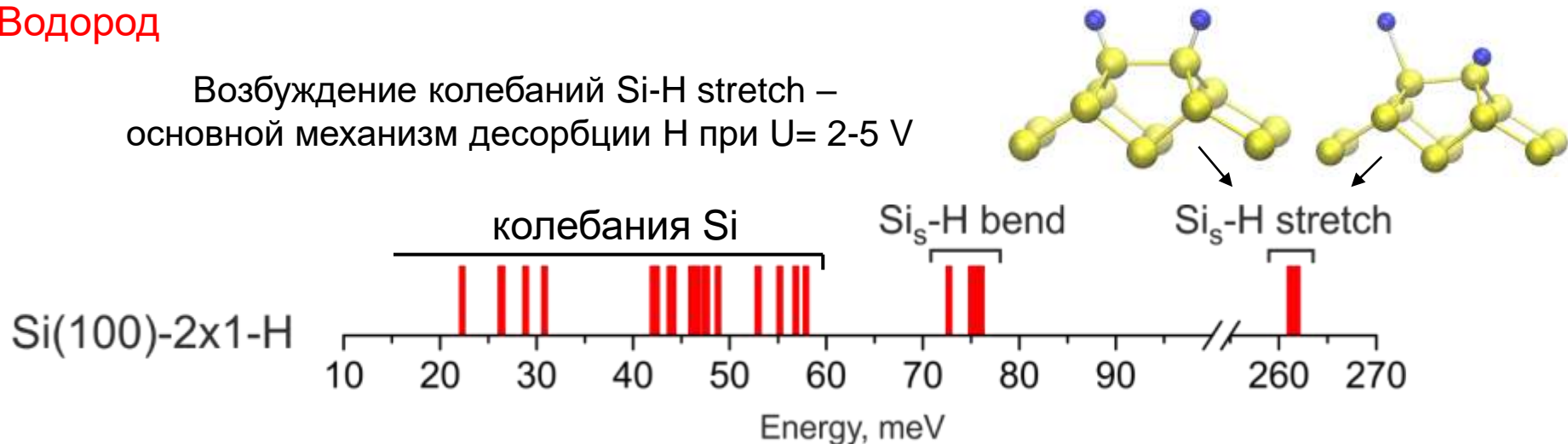


TP, V.M. Shevlyuga, B.V. Andryushechkin,  
G.M. Zhidomirov, K.N. Eltsov,  
Appl. Surf. Sci., 509 (2020) 145235

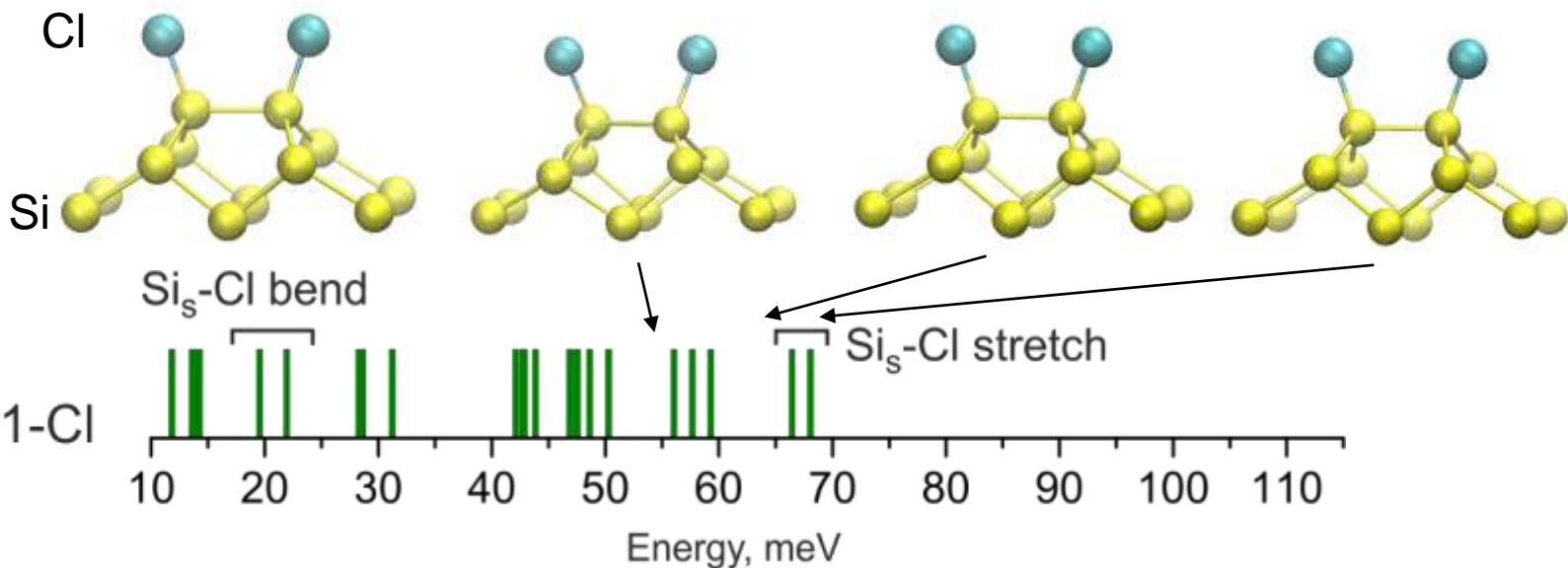
# Десорбция атомов через возбуждение колебаний электронами СТМ-иглы

## Водород

Возбуждение колебаний Si-H stretch – основной механизм десорбции H при  $U = 2-5$  V



## Хлор



# План доклада

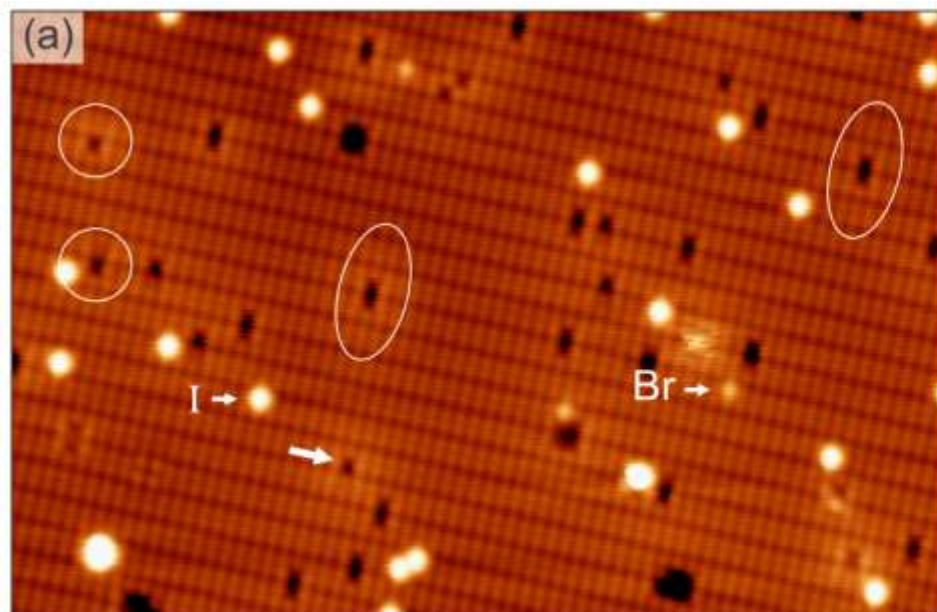
## Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  на поверхность  $\text{Si}(100)$
  - взаимодействие  $\text{PBr}_3$  с  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - STM-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  в вакансии на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ 
    - влияние заряда в вакансии на реакцию
  - эпитаксия кремния на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение

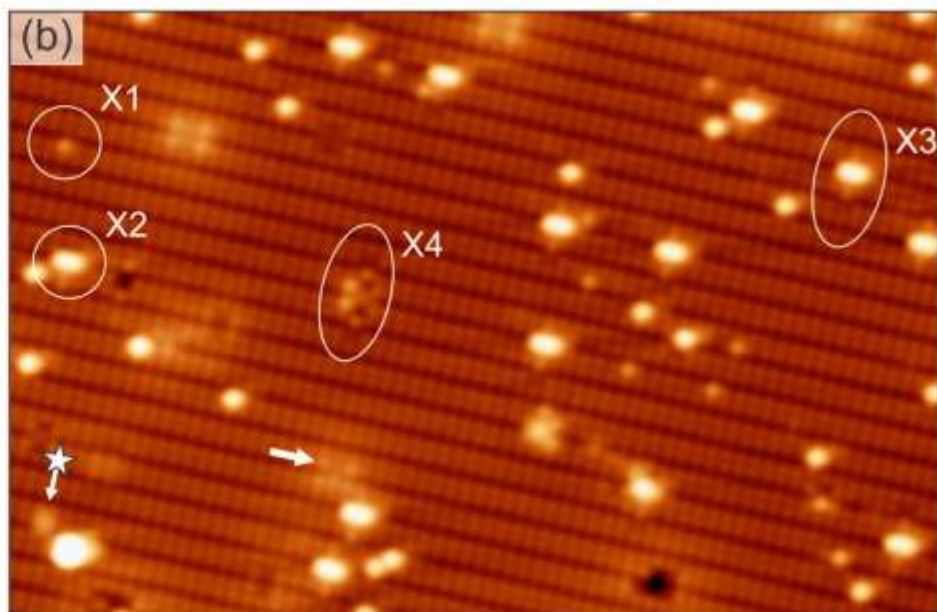


# Адсорбция $PBr_3$ на $Si(100)-2\times 1-C1$ с моно и бивакансиями

До адсорбции

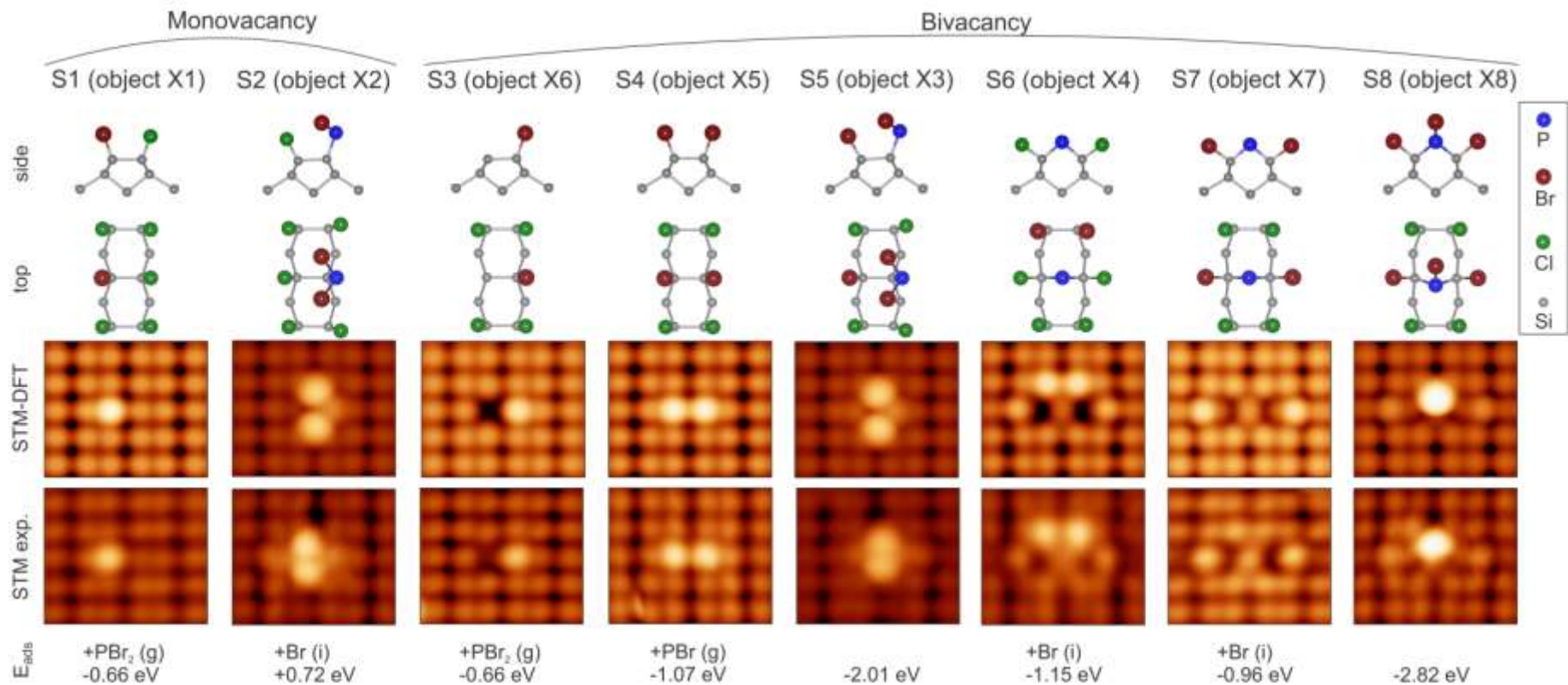


После адсорбции



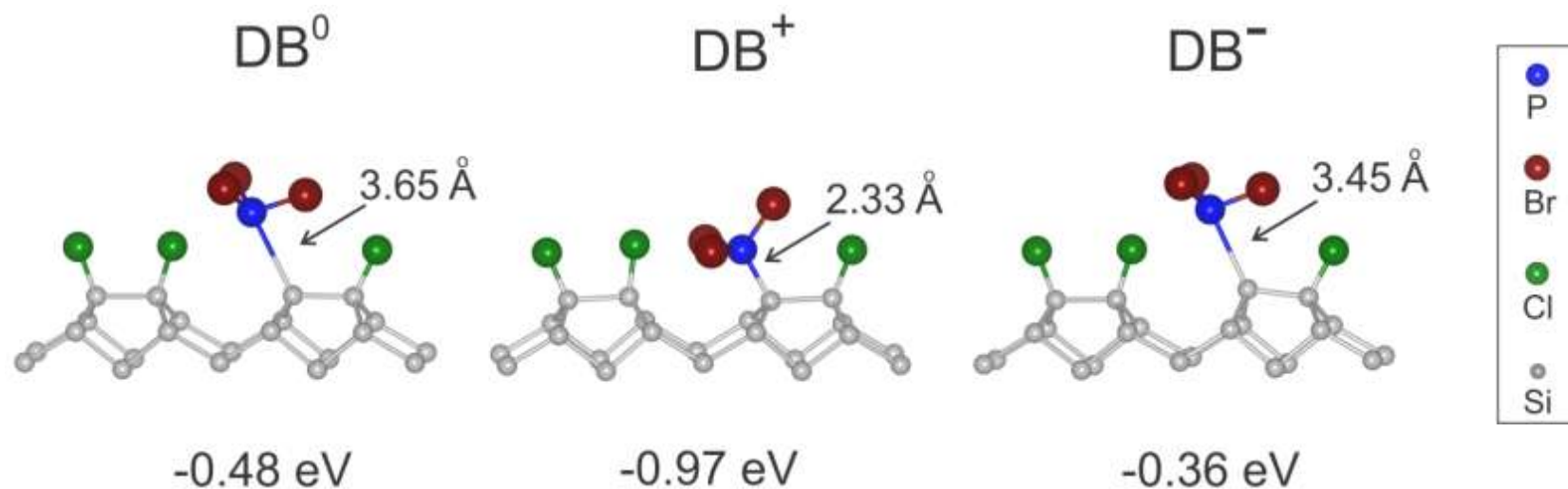
TP, V.M. Shevlyuga, J. Chem. Phys. 160, 054701 (2024)

# Адсорбция $\text{PBr}_3$ на $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1\text{-Cl}$ с моно и бивакансиями



TP, V.M. Shevlyuga, J. Chem. Phys. 160, 054701 (2024)

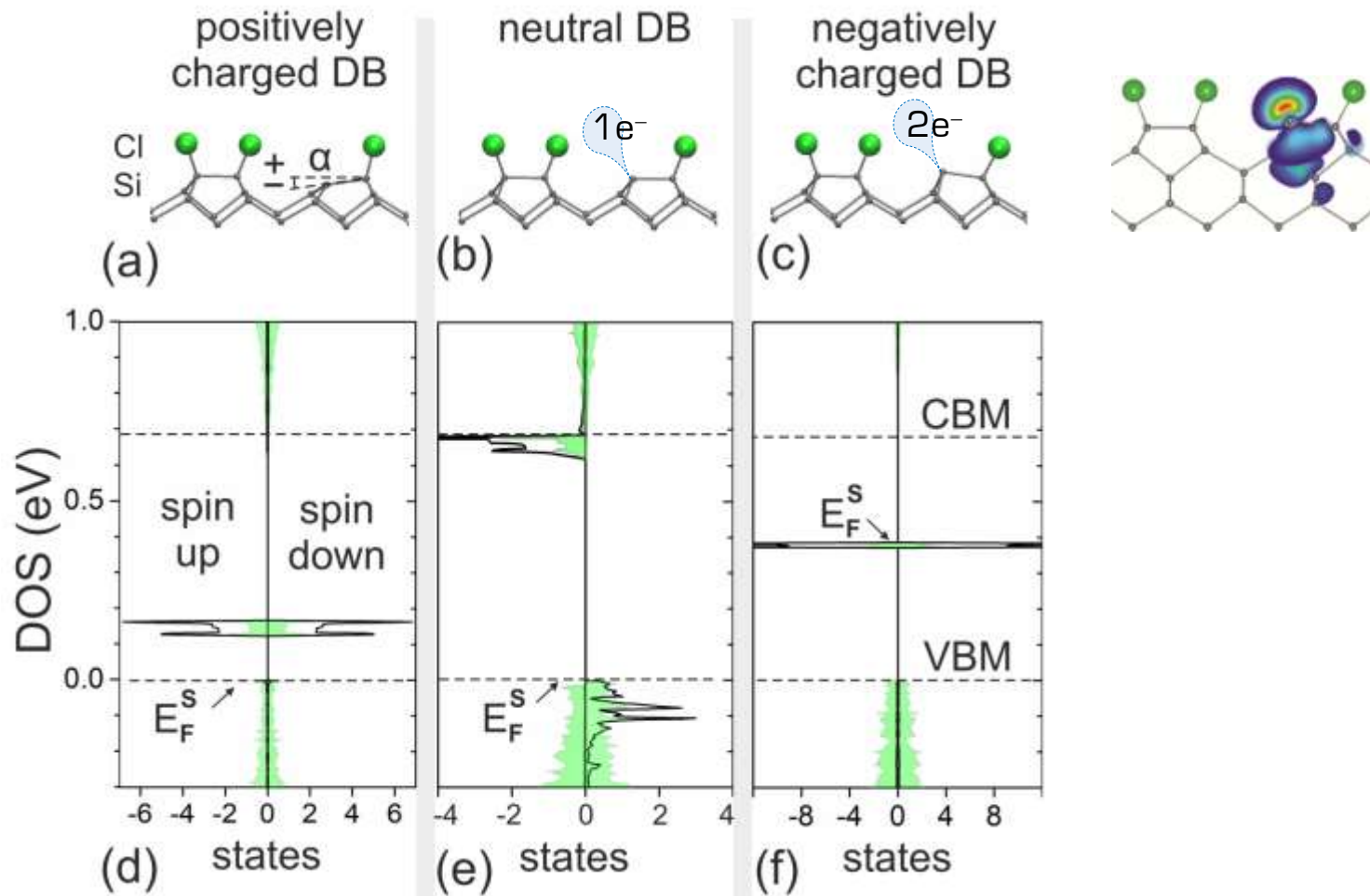
# Внедрение P в одиночную вакансию с заряженной DB



Идея: улучшить встраивание примесей в поверхность кремния за счет использования заряженных оборванных связей Si (DB).

Согласно DFT расчетам, положительно заряженная DB будет способствовать адсорбции PBr<sub>3</sub> (PH<sub>3</sub>).

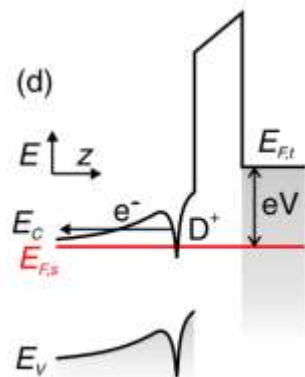
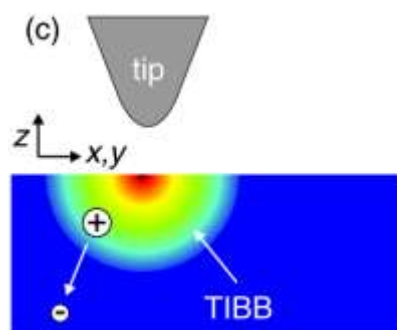
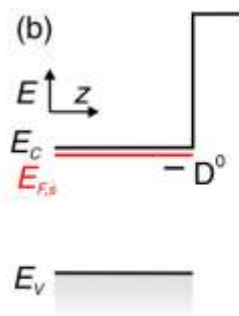
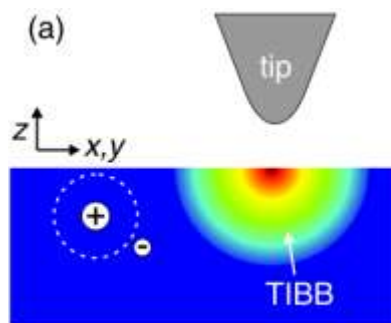
# Оборванная связь кремния на поверхности Si(100)-2x1-Cl



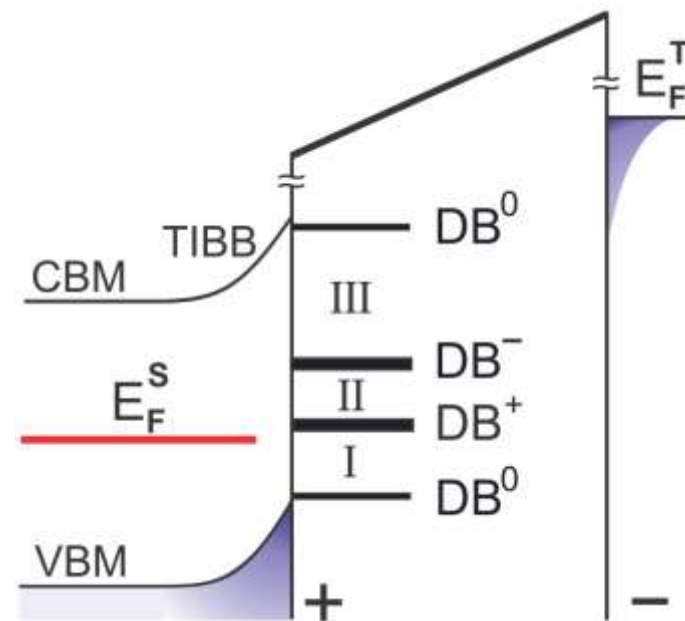
# Изменение заряда при искривлении зон иглой

(TIBB – tip induced band bending)

примесь



DB



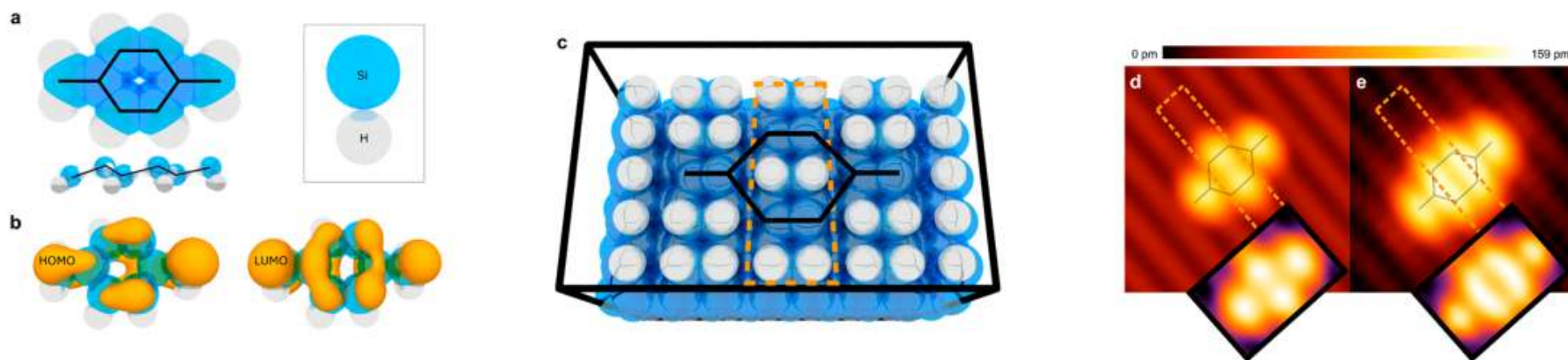
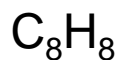


## Atom-by-Atom Construction of a Cyclic Artificial Molecule in Silicon

Jonathan Wyrick,<sup>\*,†,‡</sup> Xiqiao Wang,<sup>†,‡</sup> Pradeep Namboodiri,<sup>†</sup> Scott W. Schmucker,<sup>†,§</sup> Ranjit V. Kashid,<sup>†</sup> and Richard M. Silver<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Nanoscale Device Characterization Division, National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899, United States

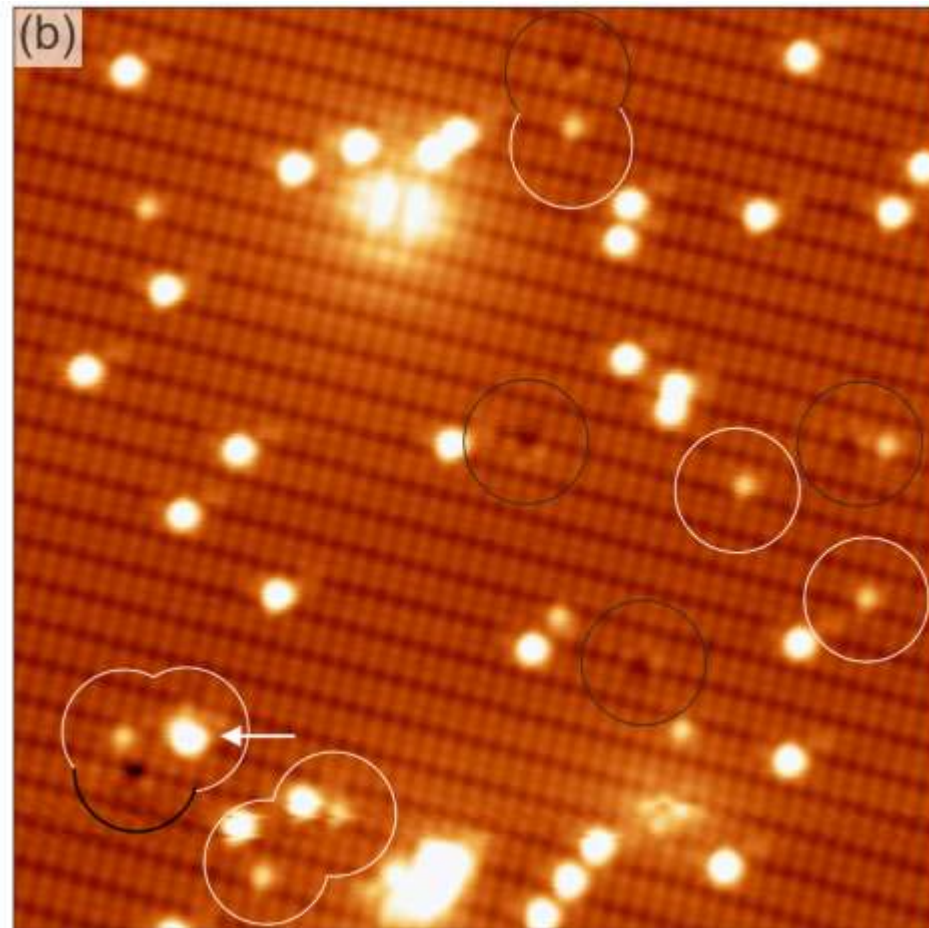
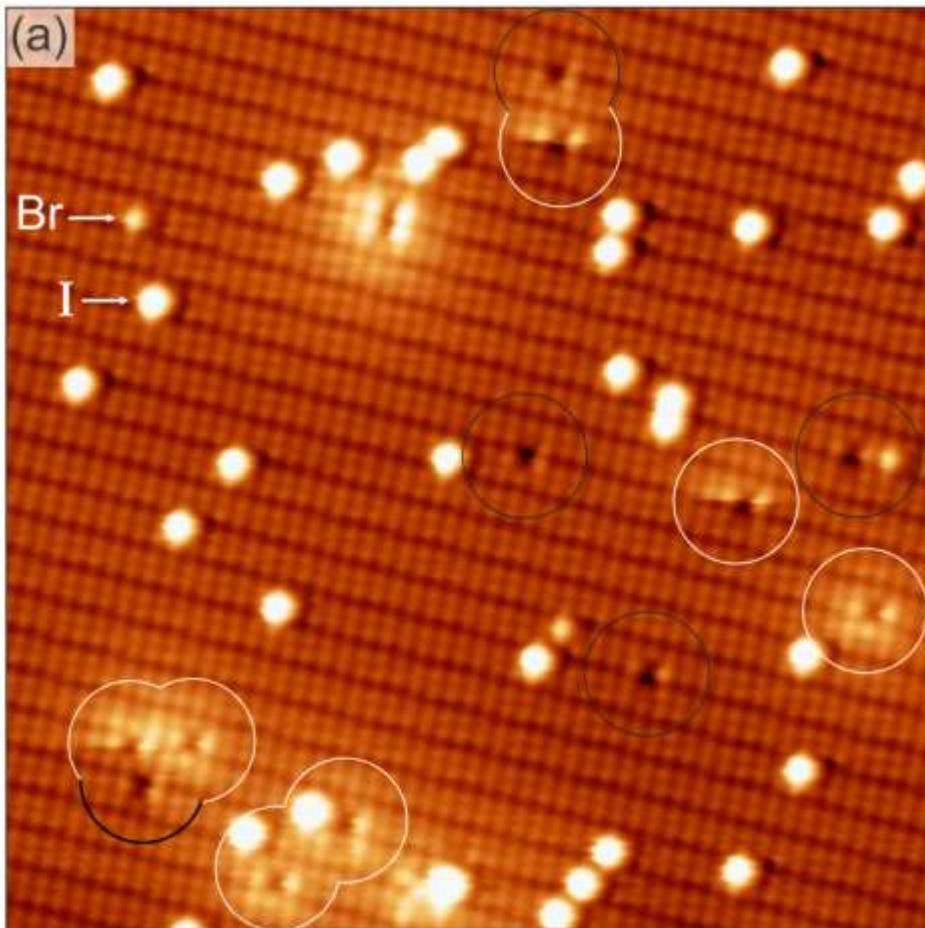
<sup>‡</sup>Chemical Physics Program and <sup>§</sup>Joint Quantum Institute, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, United States



# Адсорбция $PBr_3$ на $Si(100)$ - $2 \times 1$ -Cl с заряженными вакансиями

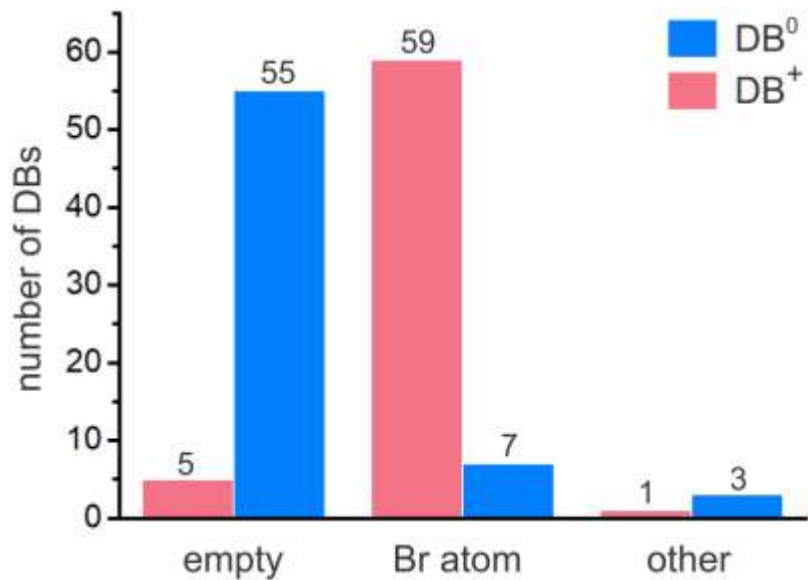
До адсорбции

После адсорбции

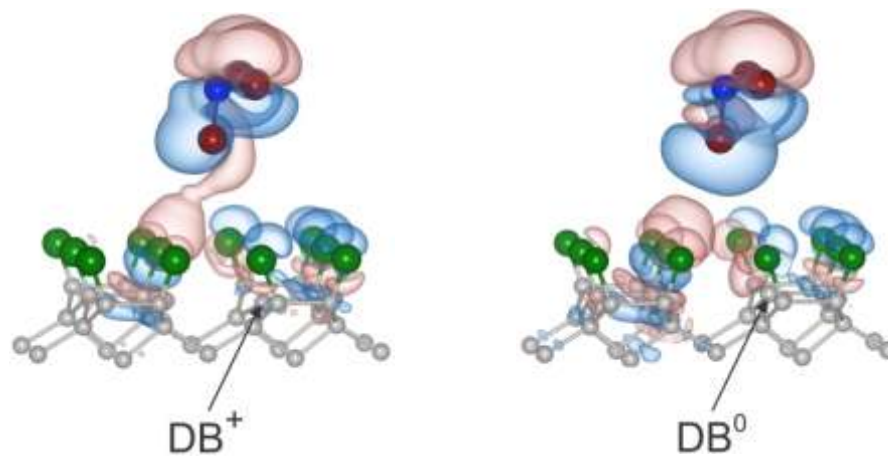


TP, V.M. Shevlyuga, J. Chem. Phys. 159, 214701 (2023)

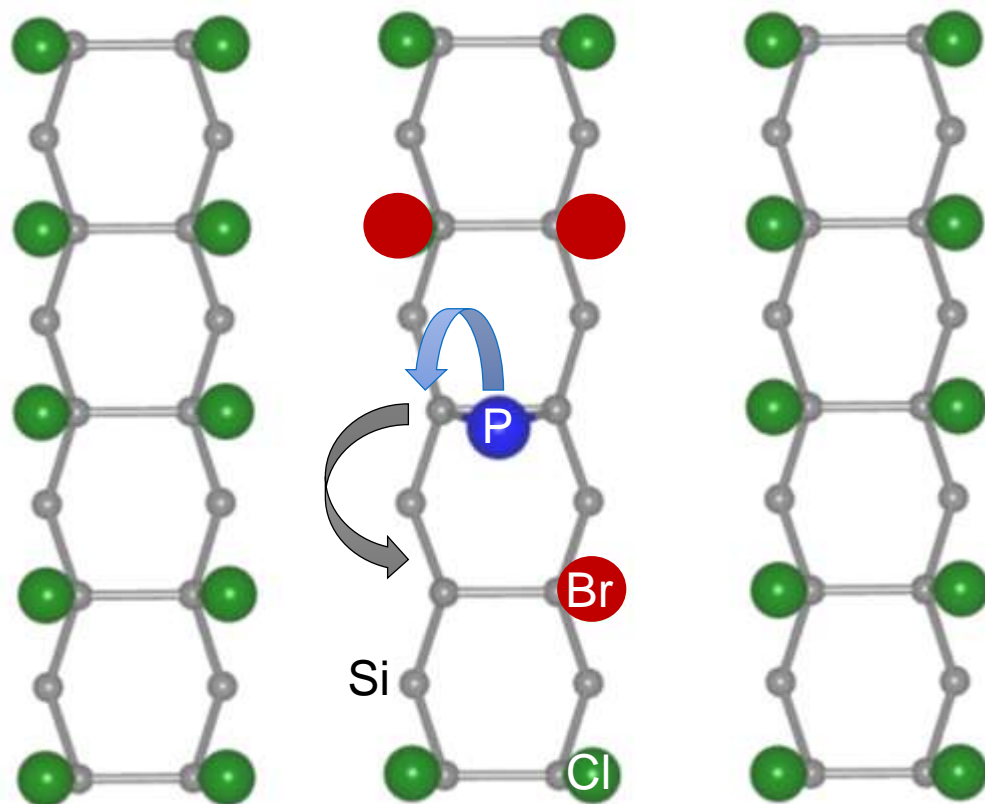
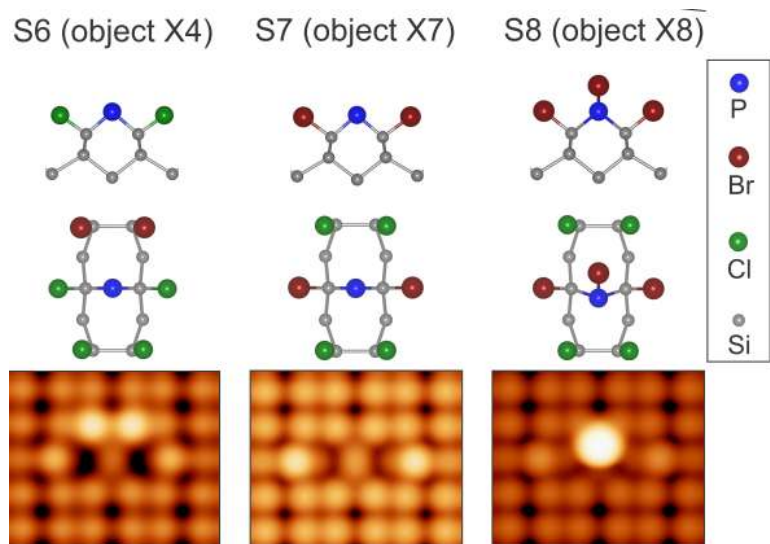
## Заполнение $DB^+$ бромом



## Charge density difference plots



# Детерминистический обмен P с Si





# План доклада

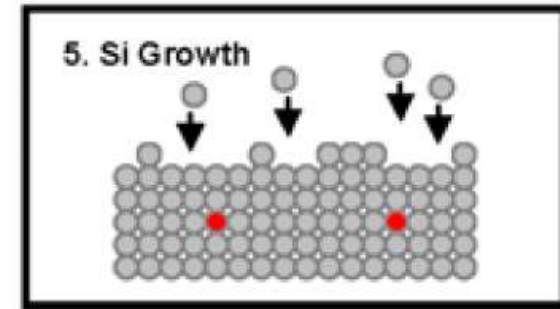
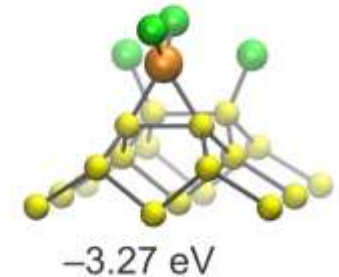
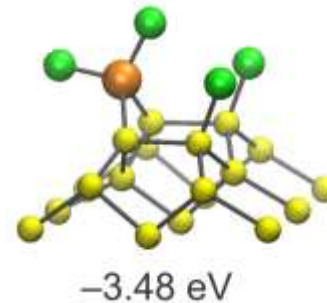
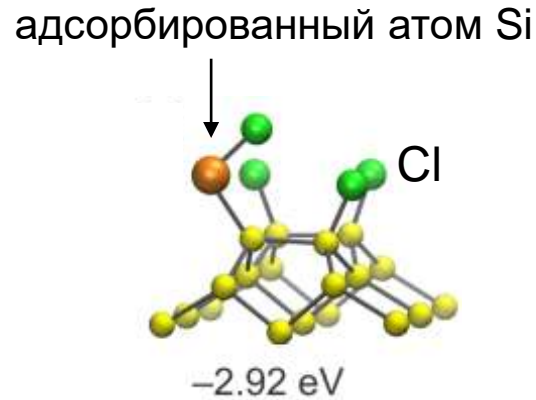
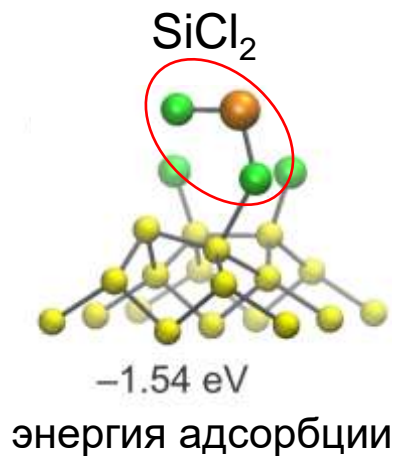
## Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  на поверхность  $\text{Si}(100)$
  - взаимодействие  $\text{PBr}_3$  с  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - STM-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
  - адсорбция  $\text{PBr}_3$  в вакансии на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ 
    - влияние заряда в вакансии на реакцию
  - эпитаксия кремния на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение



# Si эпитаксия на Si(100)-2×1-Cl

DFT-расчет: наиболее выгодные структуры при адсорбции Si на Si(100)-2×1-Cl



При адсорбции Si атомы хлора сегрегируют на поверхность или слетают в виде SiCl<sub>2</sub>. Можно проводить эпитаксию Si на Si(100)-2x1-Cl не удаляя Cl.

Эксп.: Appl. Surf. Sci. 589 (2022) 152877

## Заключение

Для улучшения точности внедрения предложено использовать реакцию  $\text{PBr}_3$  с поверхностью  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$ .

Продемонстрирована СТМ-литография на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$

Установлено, что

- $\text{PBr}_3$  адсорбируется диссоциативно на  $\text{Si}(100)$  при RT
- монослой хлора защищает  $\text{Si}(100)$  от внедрения P из  $\text{PBr}_3$
- фосфор преимущественно встраивается в бивакансию Cl
- положительный заряд в вакансии Cl приводит к внедрению Br из  $\text{PBr}_3$
- при эпитаксии Si на  $\text{Si}(100)\text{-Cl}$  хлор сегрегирует на поверхность.

Предварительные DFT расчеты показывают, что атомно-точный обмен P с Si возможен.