

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.

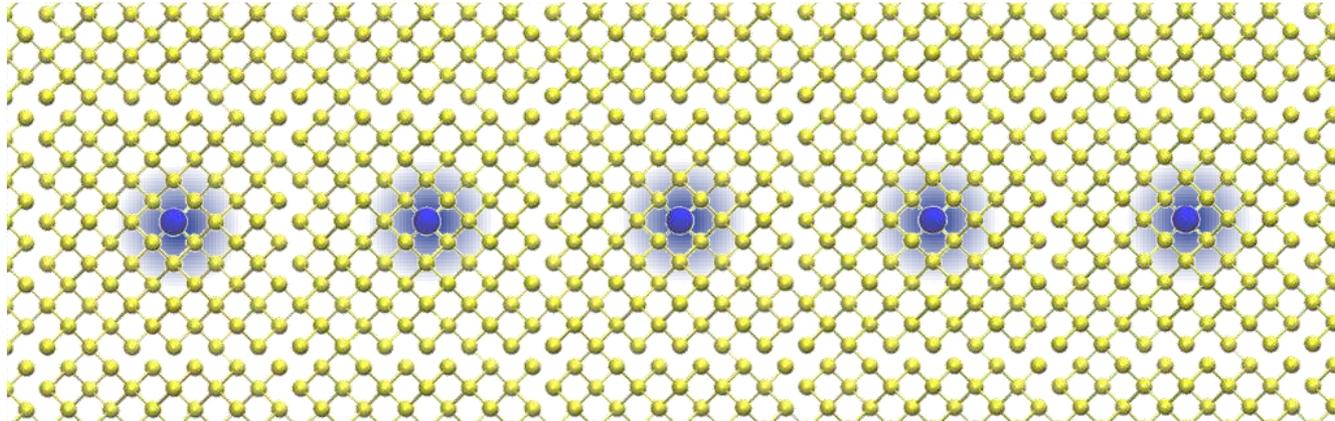


С.н.с.
Павлова Т.В.

План доклада

Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

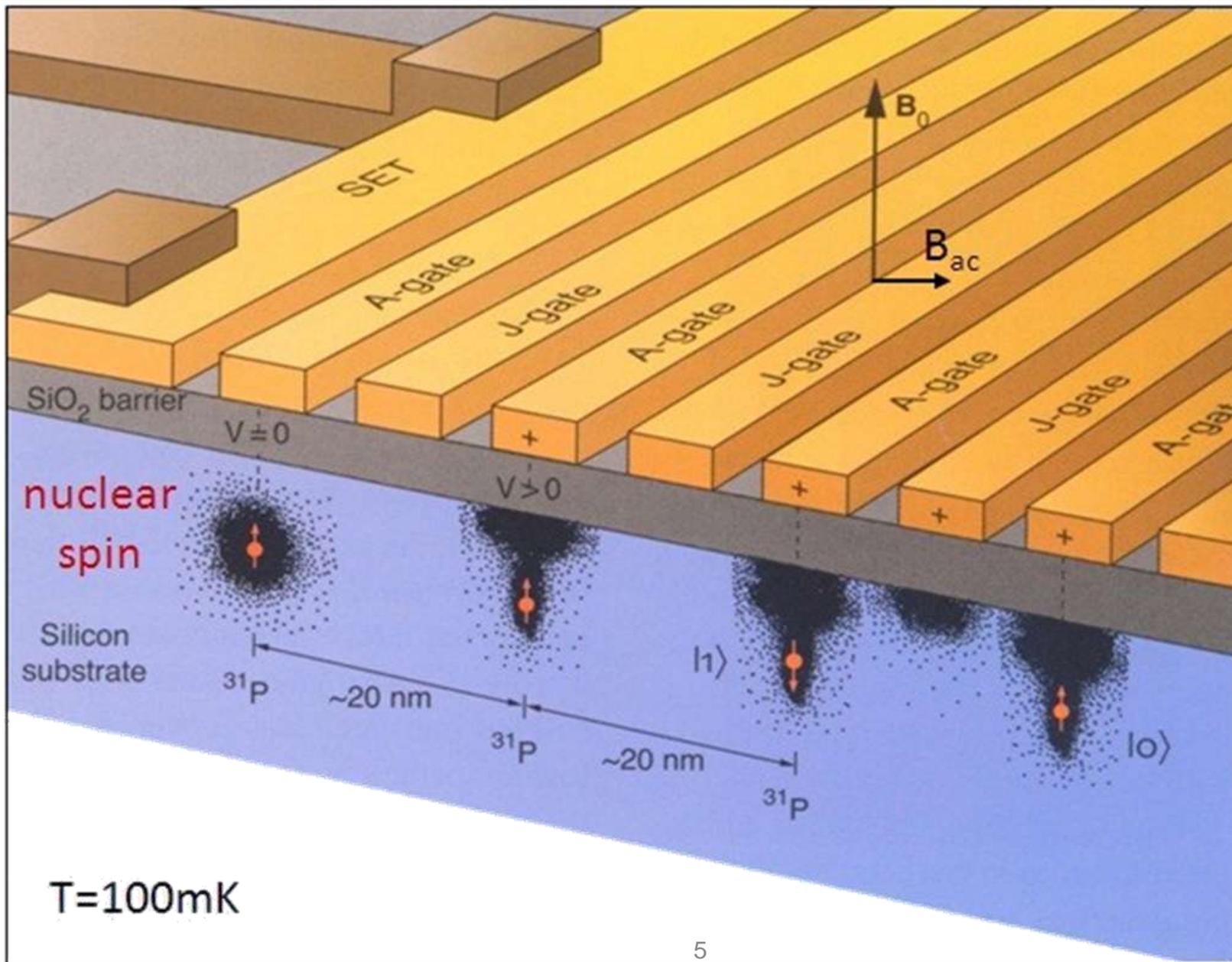
- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
 - адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$
 - взаимодействие PBr_3 с $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - STM-литография на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - адсорбция PBr_3 в вакансии на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - влияние заряда в вакансии на реакцию
 - эпитаксия кремния на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение



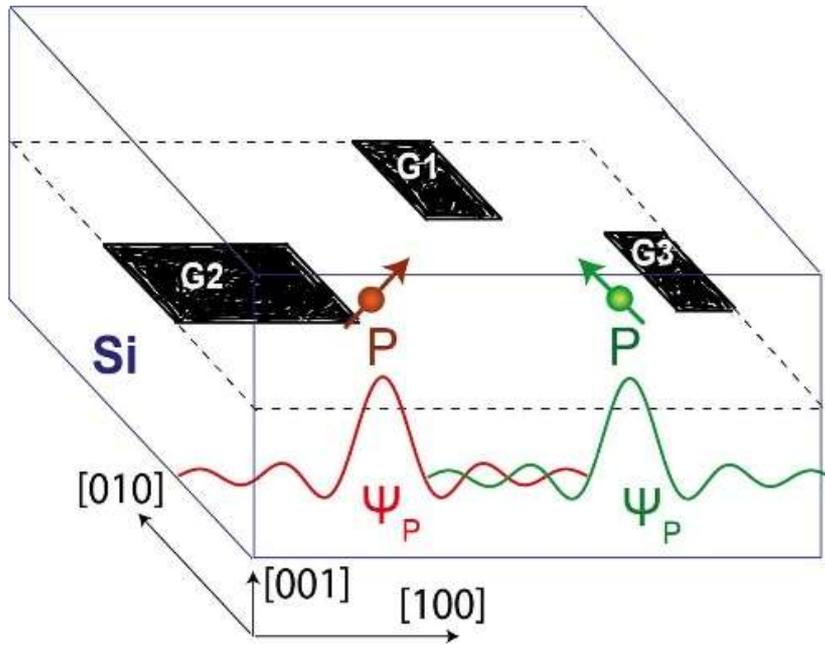
Применение:

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

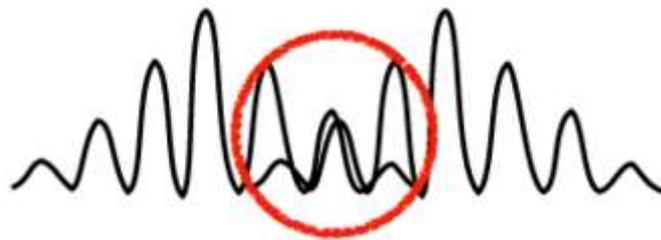
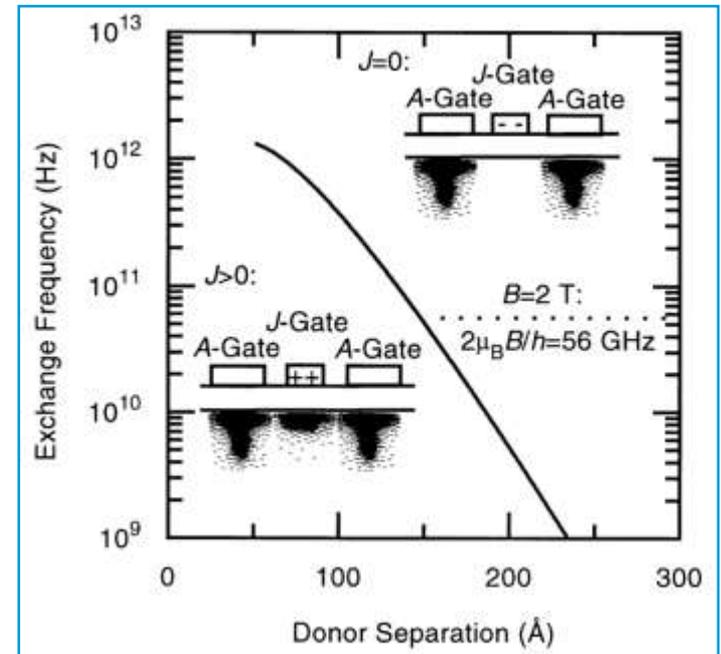
Схема квантового компьютера на ядерных спинах ^{31}P в ^{28}Si



Осцилляции обменного взаимодействия между двумя P в Si



M. Usman, Computational Material Science (2021)

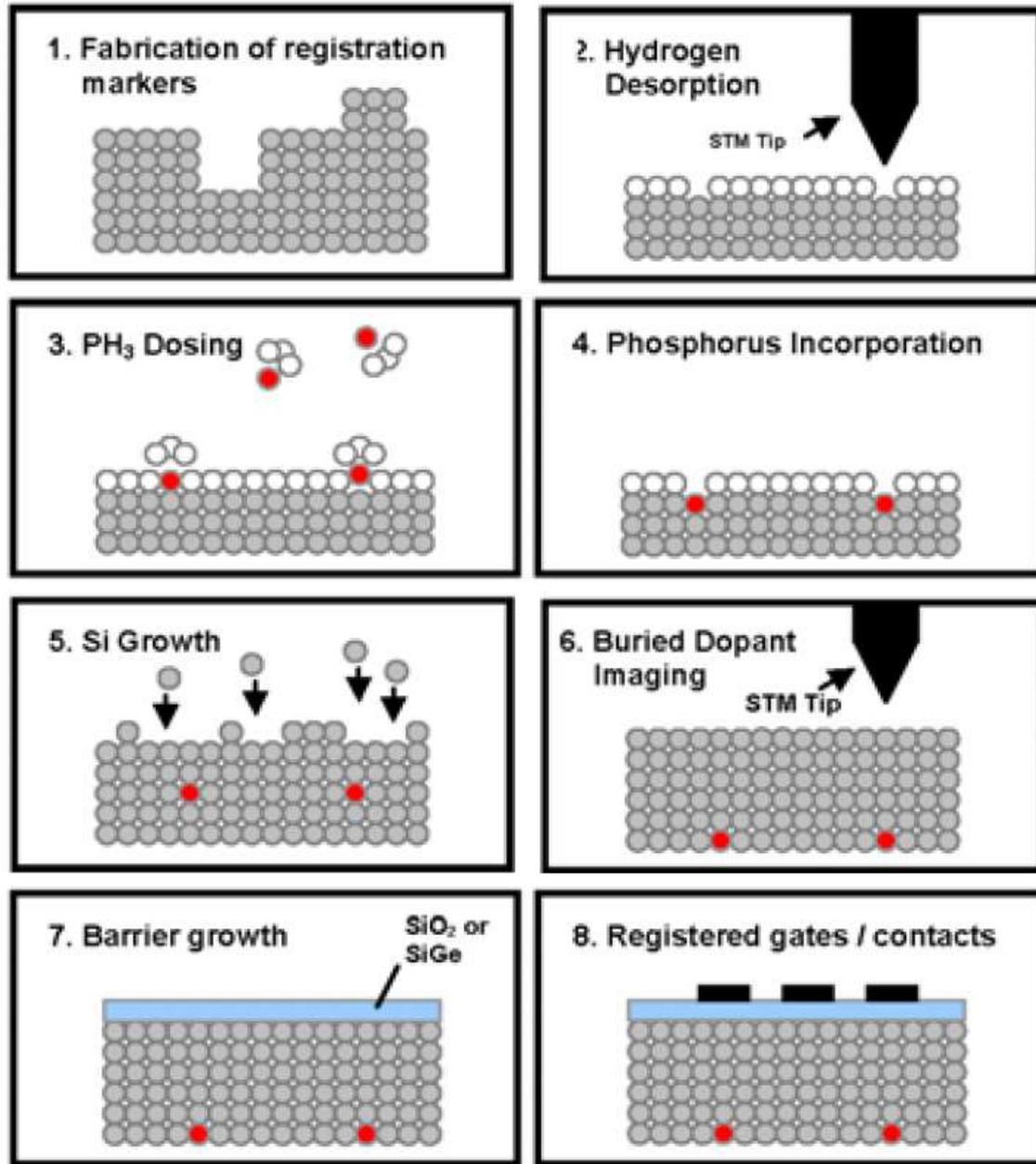
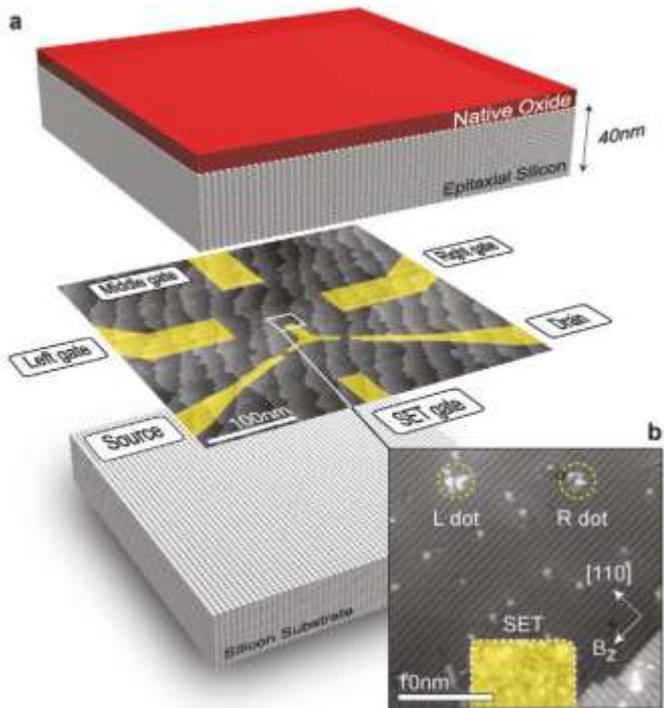


MRS Bulletin, 46, 607 (2021)

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

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

Внедрение P в Si методом СТМ-литографии

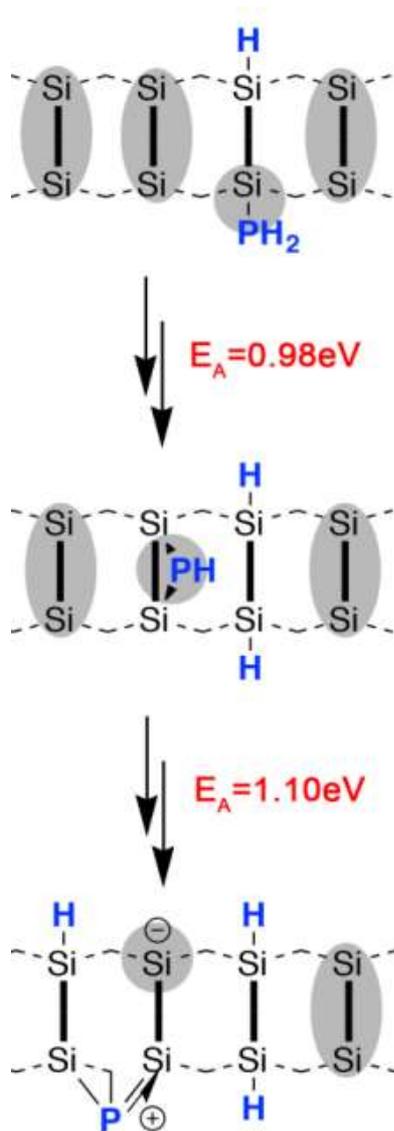


Adv. Mater. **32**, 2003361 (2020)

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

Atomic-scale silicon device fabrication

M.Y. Simmons et al.



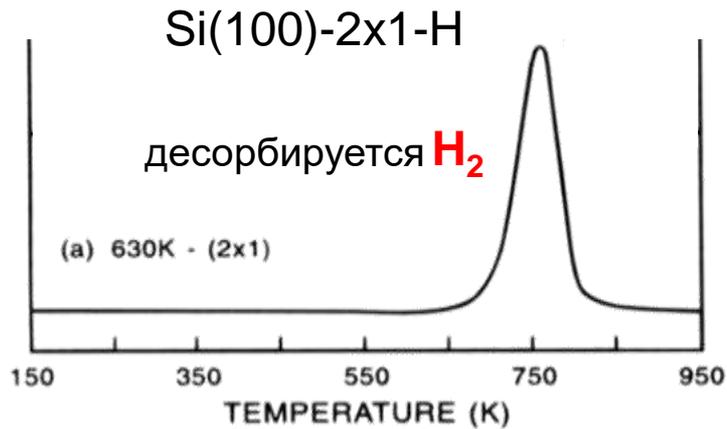
Если PH₃ диссоциирует не полностью, то при нагреве десорбируется.

Причины неопределенности:

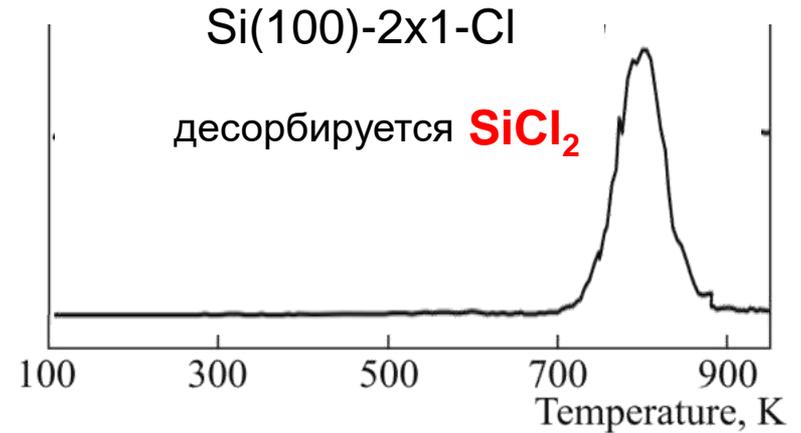
- для полной диссоциации PH₃ нужно 6 свободных атомов Si, поэтому точность встраивания составляет около $\pm 4 \text{ \AA}$;
- Неизвестно на место какого соседнего атома Si встроится атом P.
- атом P диффундирует при нагреве кремния (процессы встраивания P в Si и эпитаксии).

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

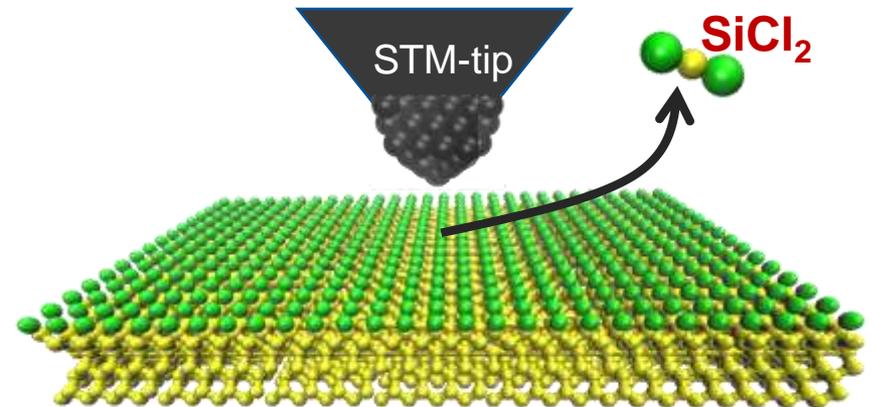
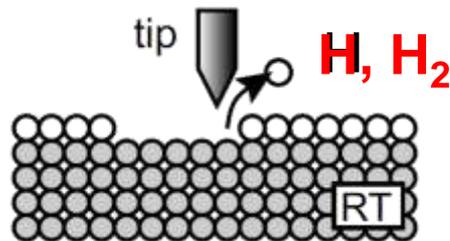
Температурно-программируемая десорбция



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

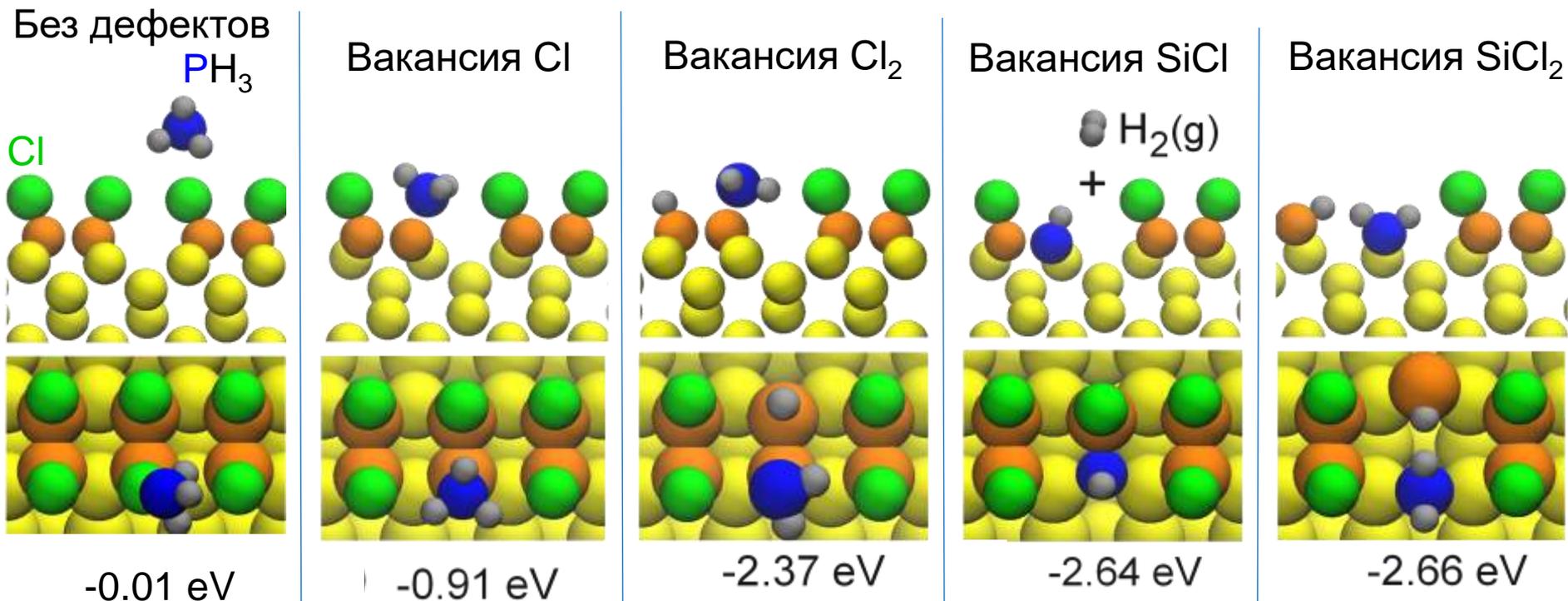


Phys. Wave Phen. **18**, 303 (2010)



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

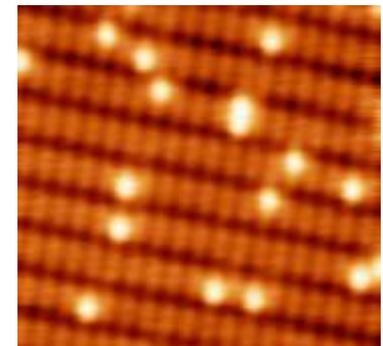
0.13 eV

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

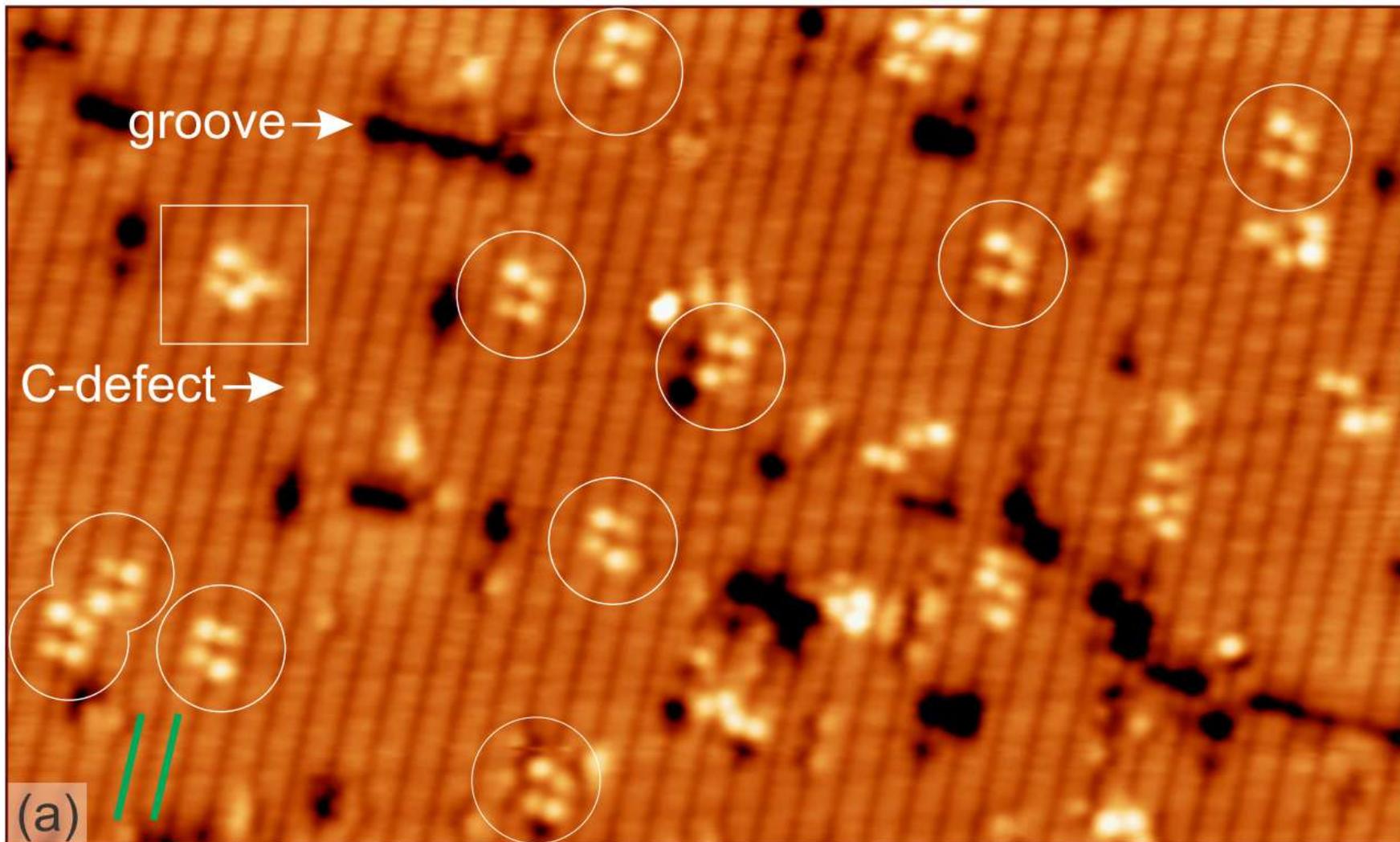
- За счет более сильной связи с кремнием галогенов по сравнению с водородом, возможно создание одиночных вакансий из атомов кремния для улучшения точности встраивания фосфора.
- Резист из галогенов лучше защищает поверхность кремния от нежелательного встраивания примесей.
- Сегрегация хлора и десорбция 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 BCl_3 и AlCl_3 , для которых не существует гидридов.

Мы выбрали пару PBr_3 и $\text{Cl/Si}(100)$

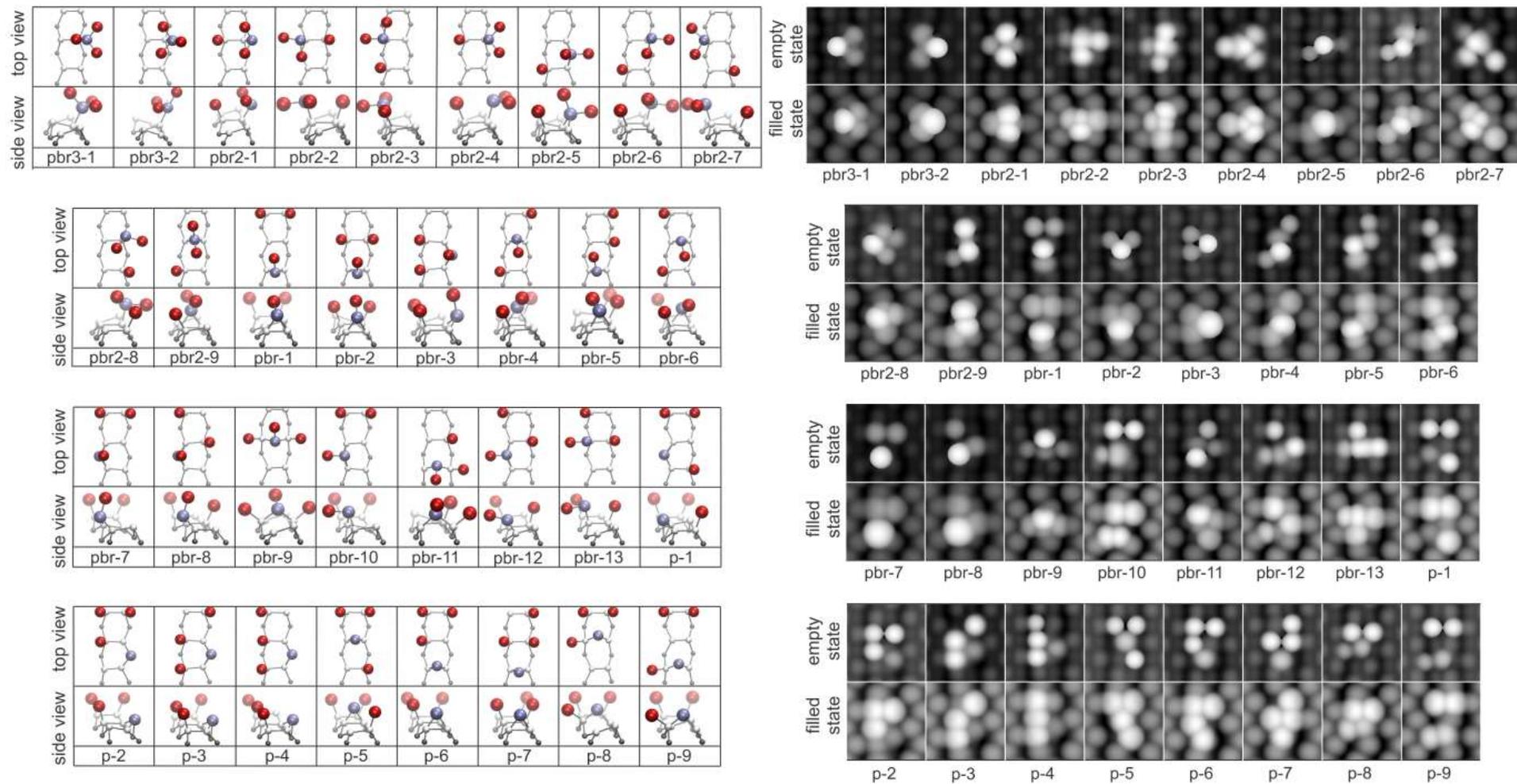
Кoadсорбция
Cl и Br на $\text{Si}(100)$



Адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$

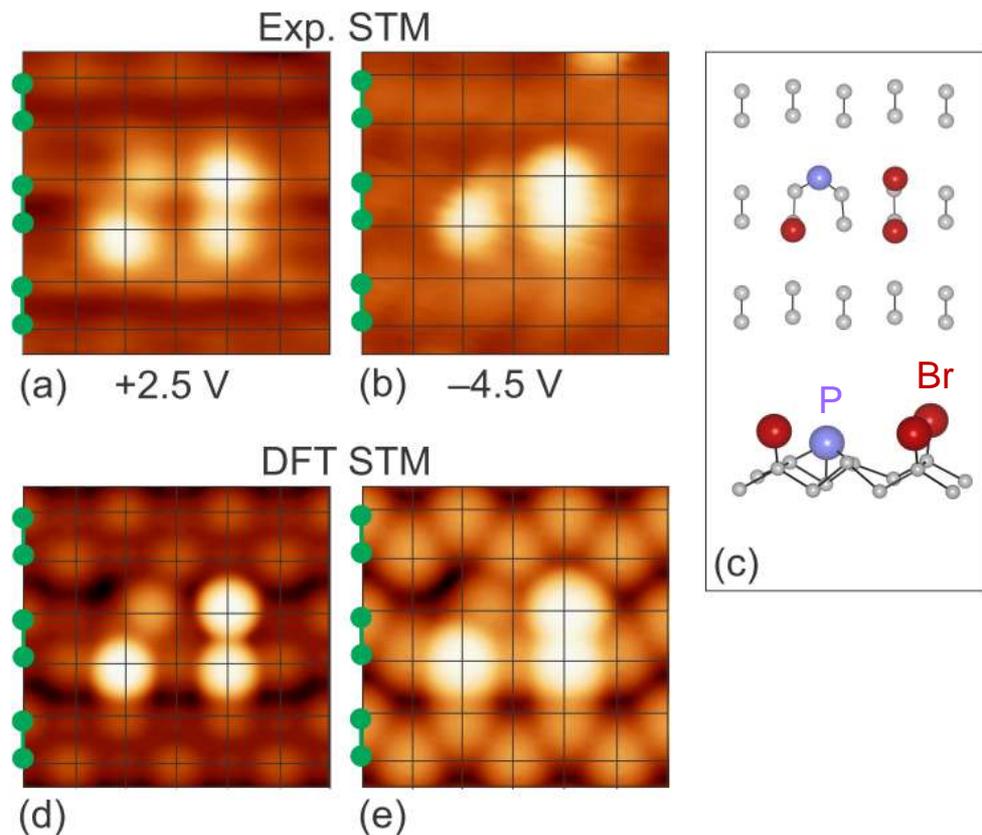


DFT-расчет различных фрагментов молекулы PBr₃ на Si(100)

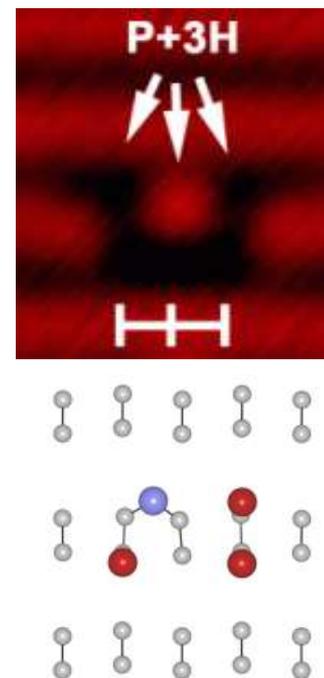


Диссоциация PBr_3 на $\text{Si}(100)$

$\text{PBr}_3 / \text{Si}(100)$



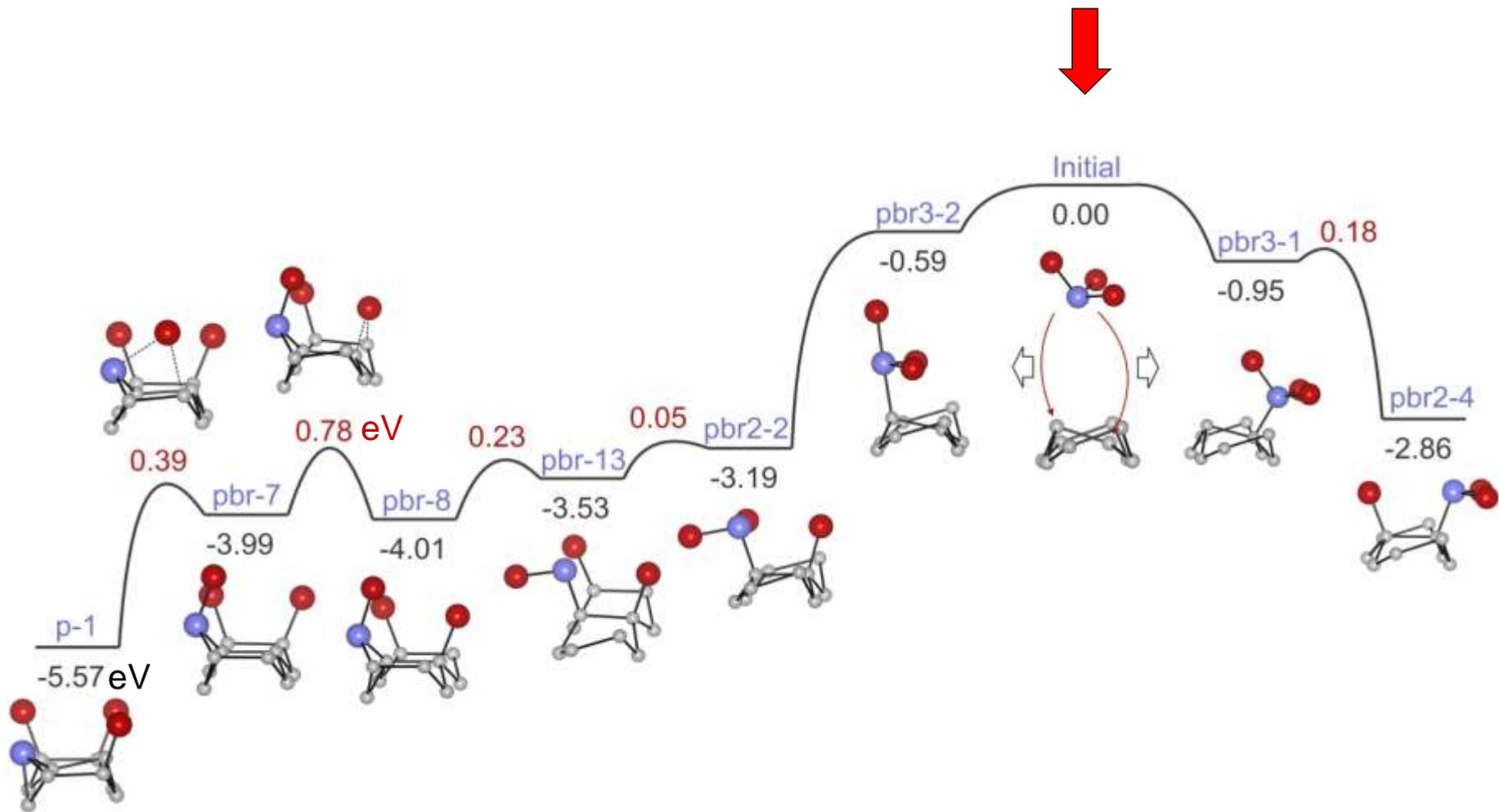
$\text{PH}_3 / \text{Si}(100)$



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

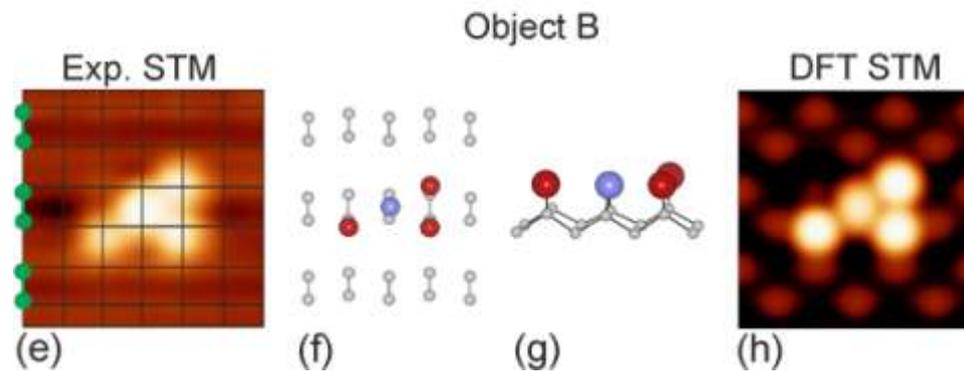
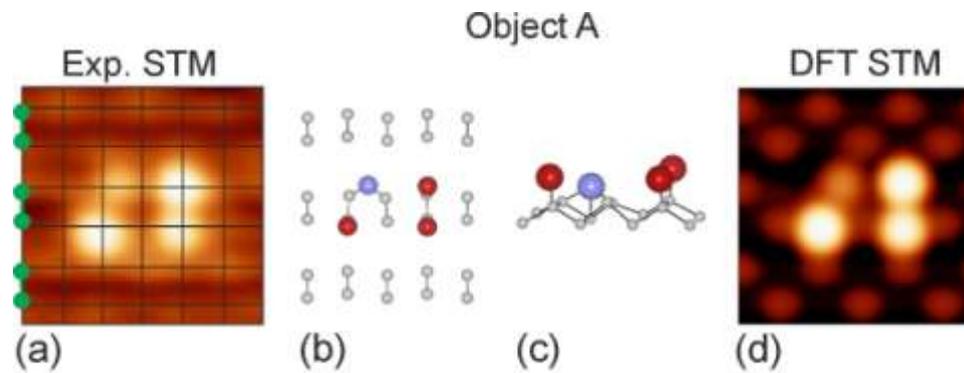
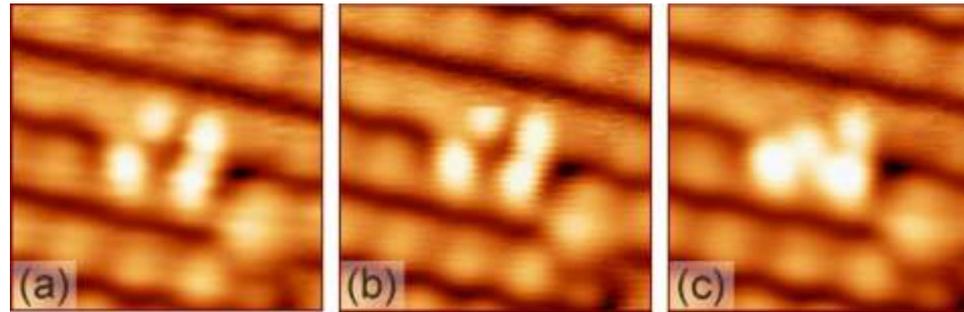
При адсорбции PBr_3 при комнатной температуре происходит полная диссоциация молекулы на шести атомах Si.

DFT-расчет диссоциации PBr_3 на $\text{Si}(100)$



При адсорбции PBr_3 при комнатной температуре полная диссоциация молекулы происходит примерно за 10 с.

Диффузия фосфора на Si(100)

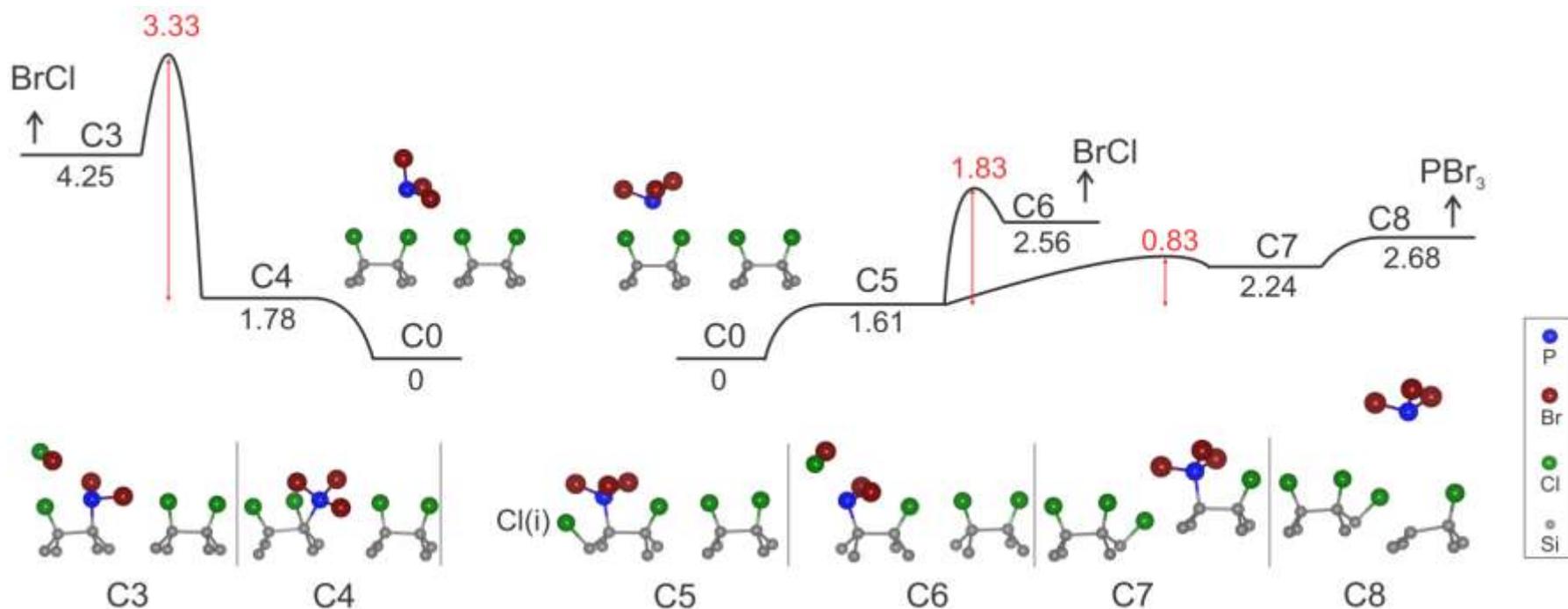


План доклада

Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

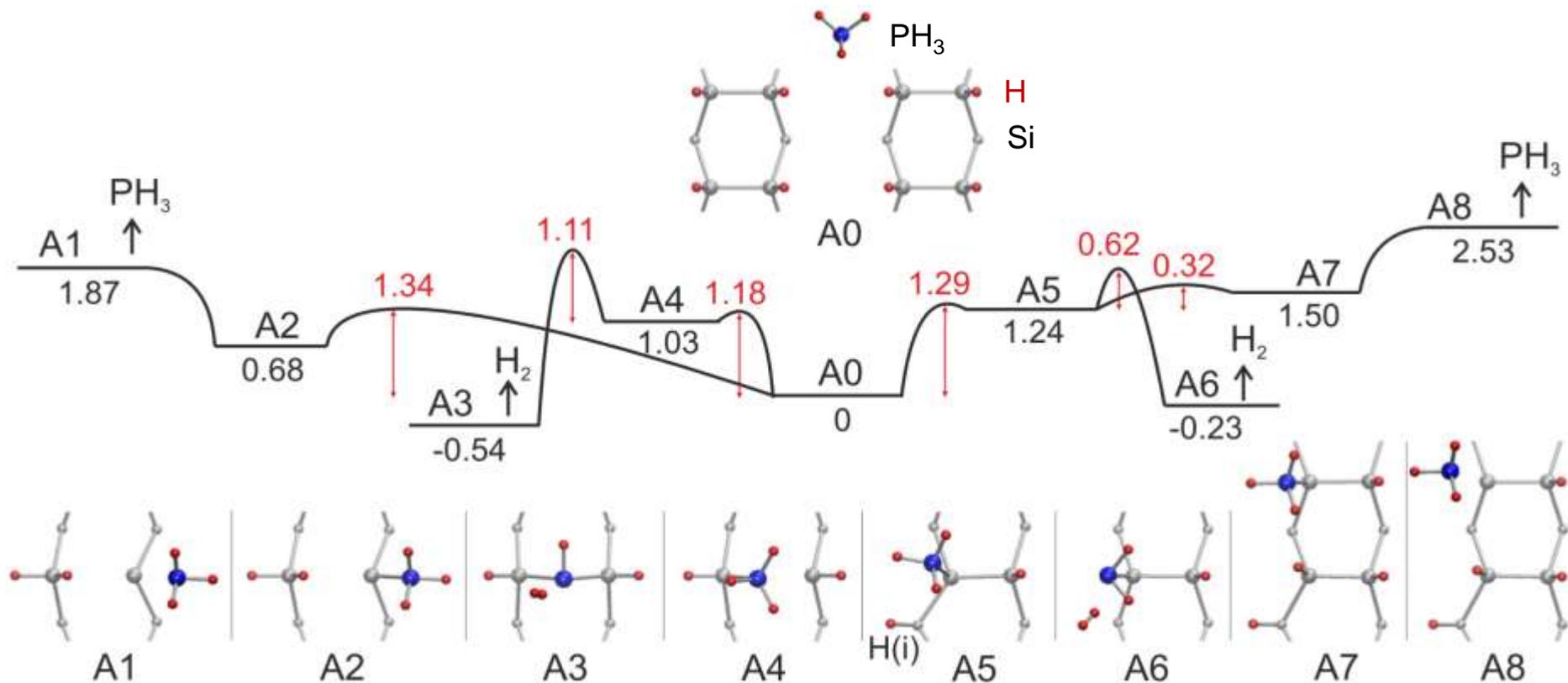
- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
 - адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$
 - взаимодействие PBr_3 с $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - STM-литография на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - адсорбция PBr_3 в вакансии на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - влияние заряда в вакансии на реакцию
 - эпитаксия кремния на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
- Заключение

Адсорбция PBr_3 на монослой Cl на Si(100)



Активационные барьеры встраивания PBr_3 через монослой Cl достаточно высокие, следовательно хлор – хороший резист для СТМ-литографии

Адсорбция PH_3 на монослой H на Si(100)



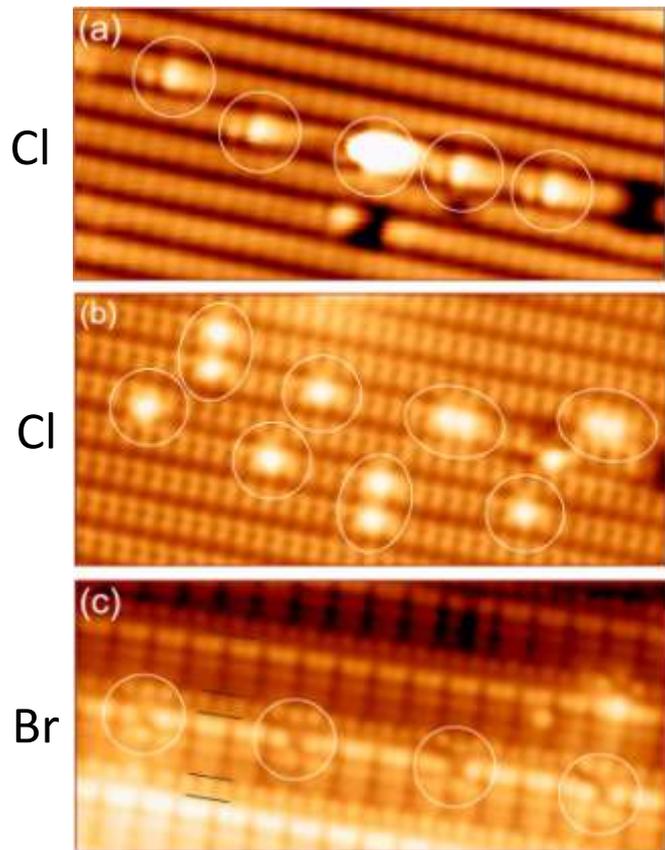
Surface	Molecule	E_b , eV
Si(100)-2×1-H	PH_3	1.86
Si(100)-2×1-Cl	PH_3	1.38
Si(100)-2×1-Cl	PCl_3	3.71
Si(100)-2×1-Cl	BCl_3	3.69

План доклада

Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

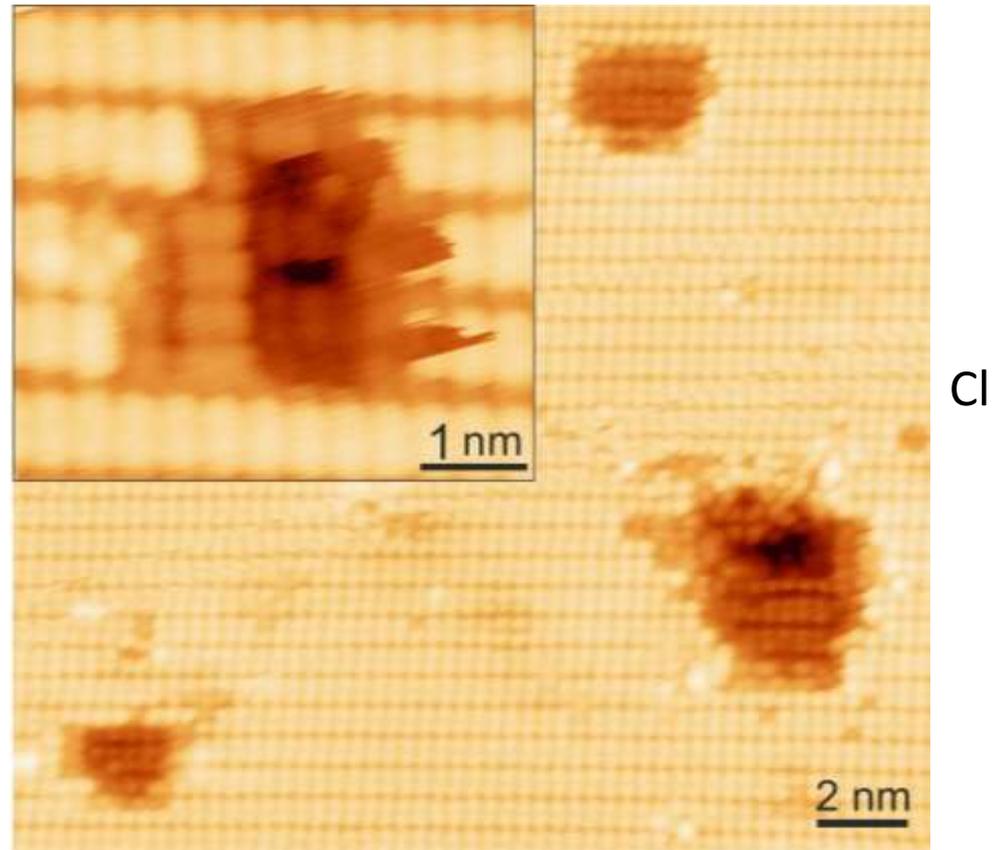
- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
 - адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$
 - взаимодействие PBr_3 с $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - STM-литография на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - адсорбция PBr_3 в вакансии на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - влияние заряда в вакансии на реакцию
 - 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

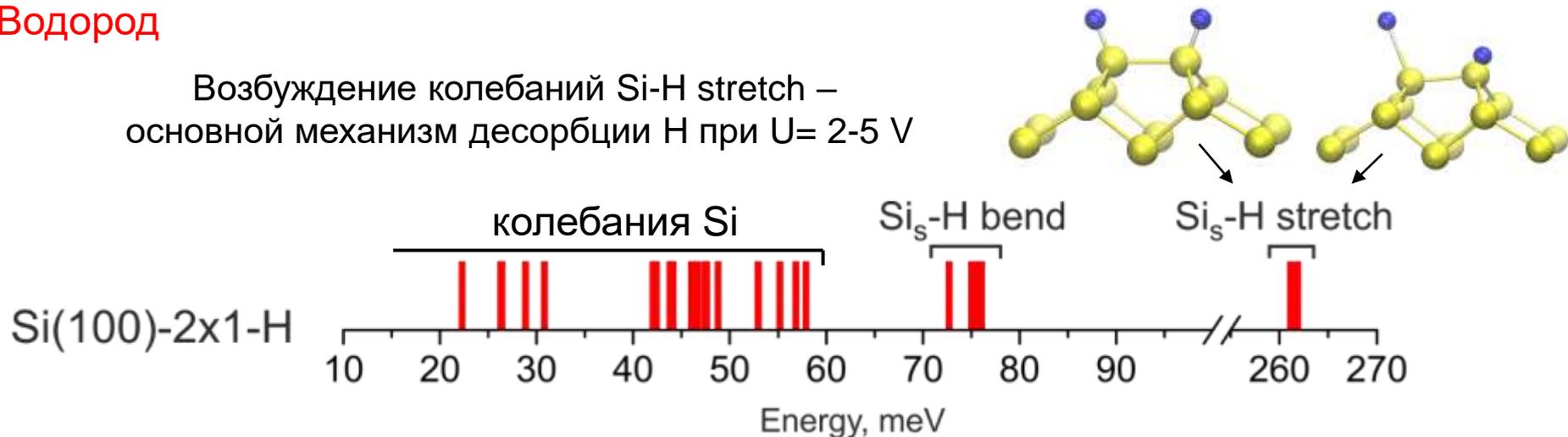


TP, V.M. Shevlyuga, B.V. Andryushechkin,
G.M. Zhidomirov, K.N. Eltsov,
Appl. Surf. Sci., 509 (2020) 145235

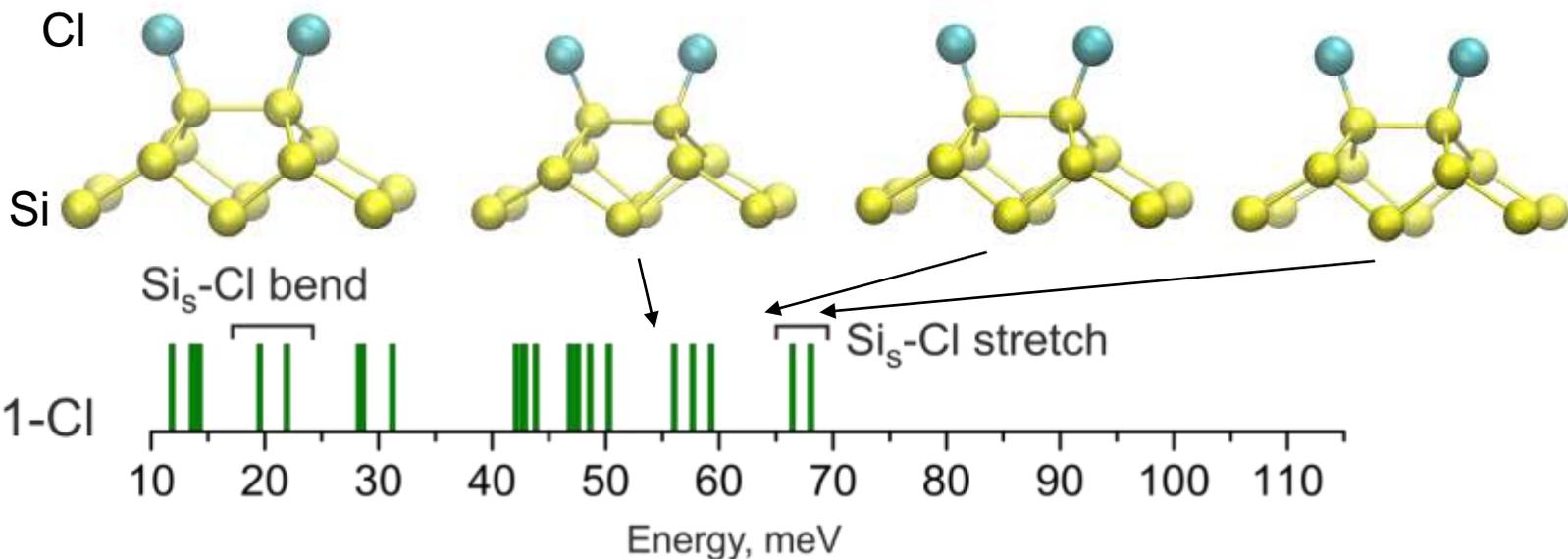
Десорбция атомов через возбуждение колебаний электронами STM-иглы

Водород

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



Хлор



План доклада

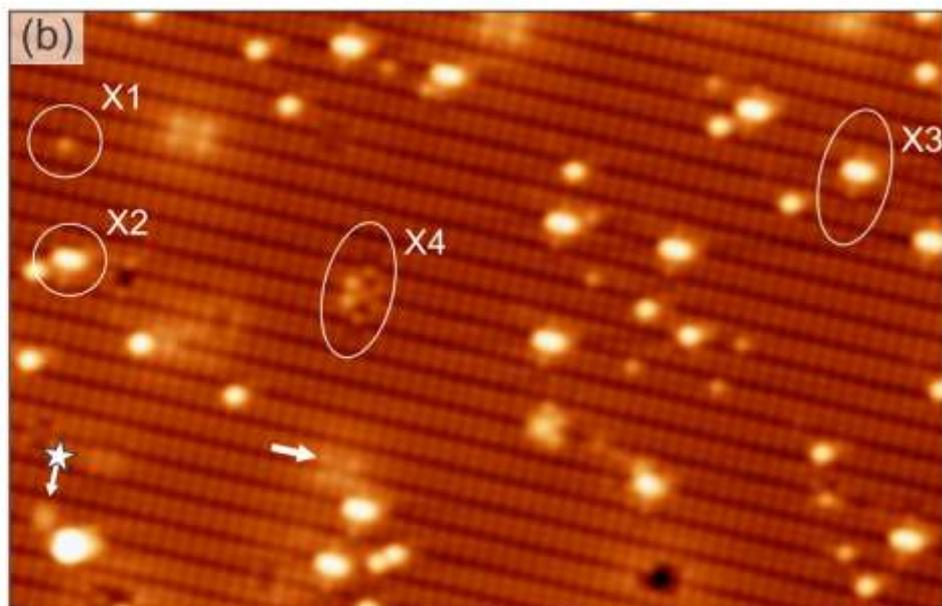
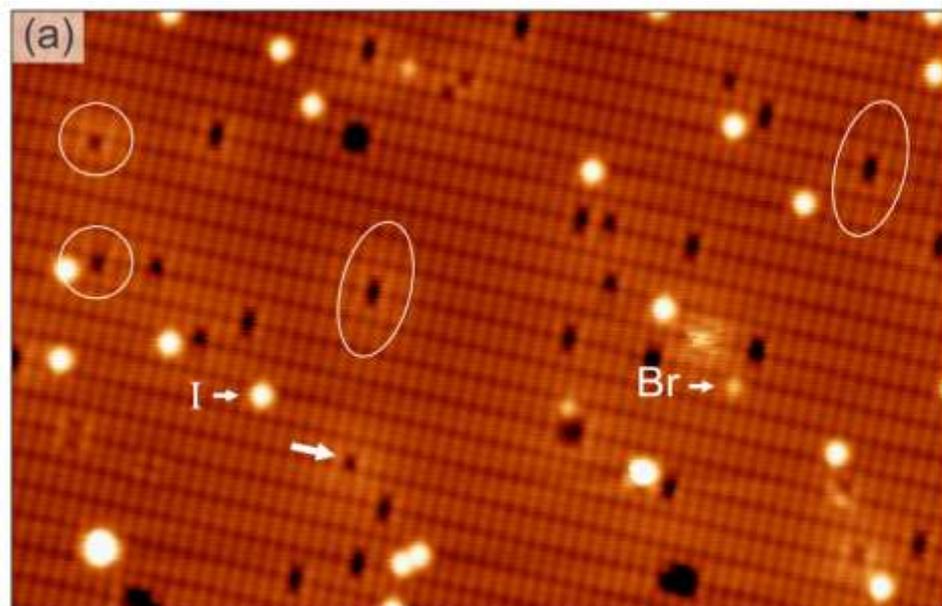
Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
 - адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$
 - взаимодействие PBr_3 с $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - STM-литография на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - адсорбция 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

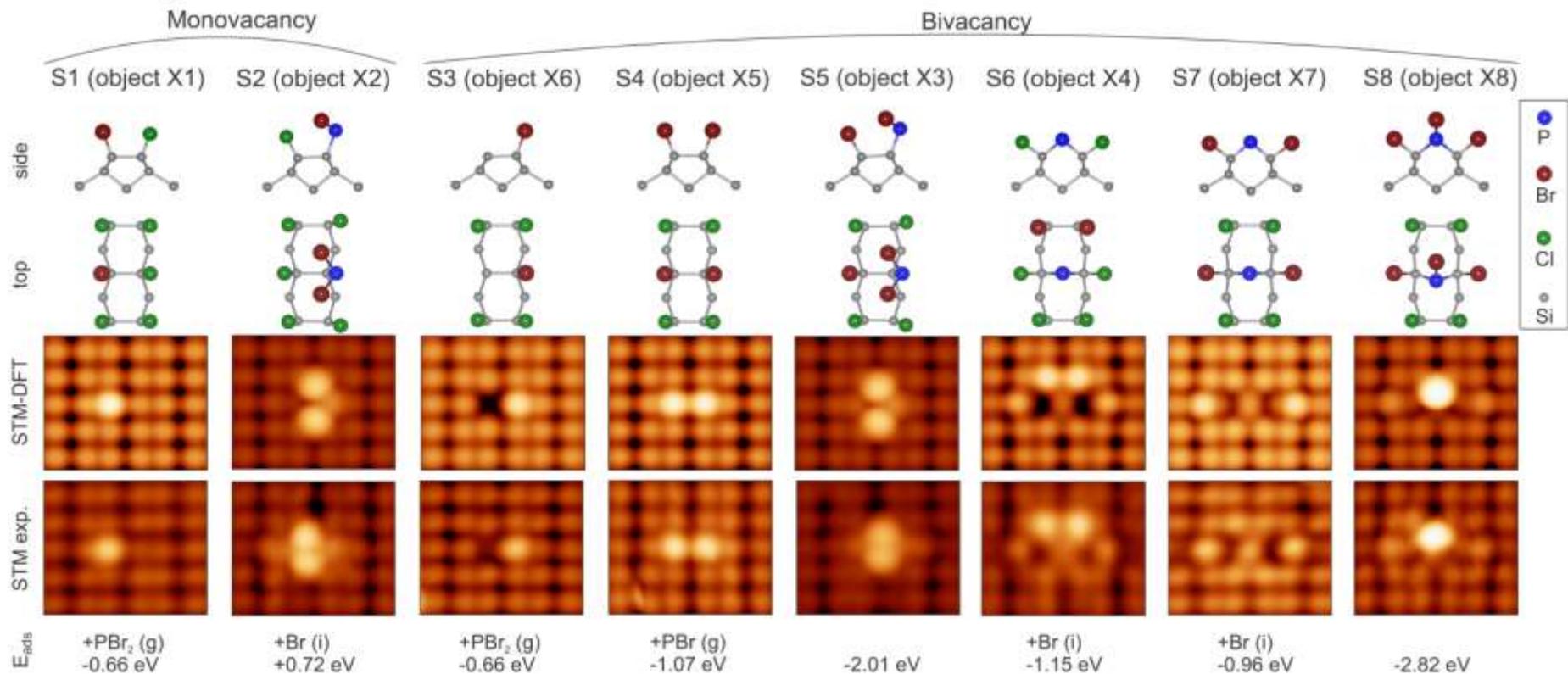
До адсорбции

После адсорбции



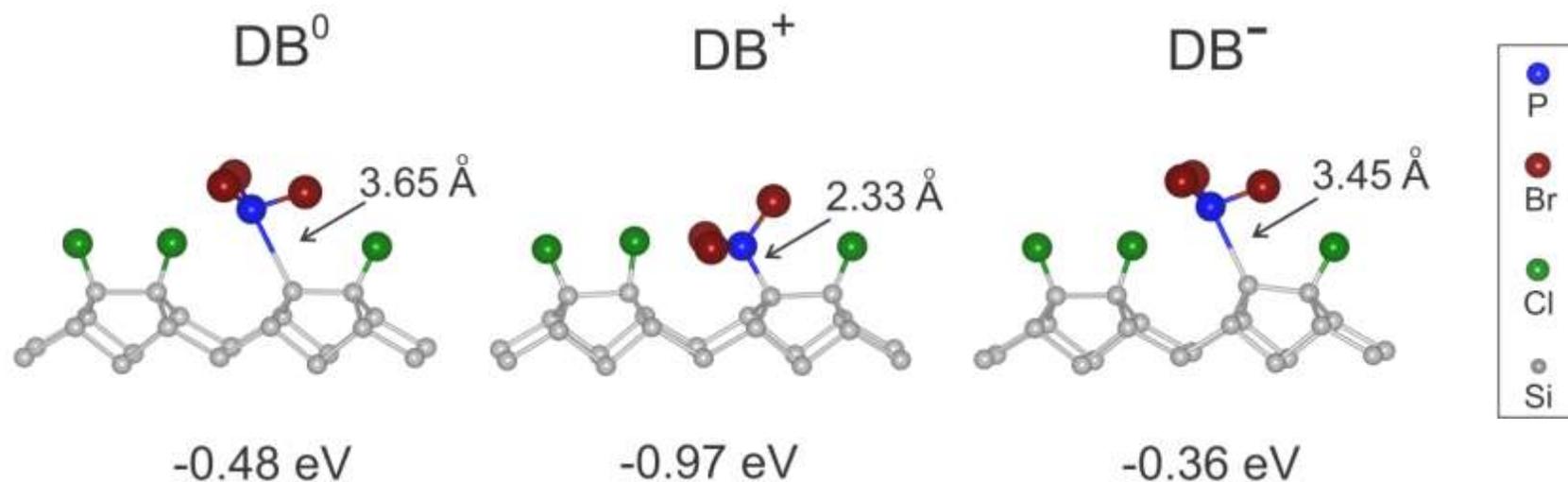
TP, V.M. Shevlyuga, J. Chem. Phys. 160, 054701 (2024)

Адсорбция 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)

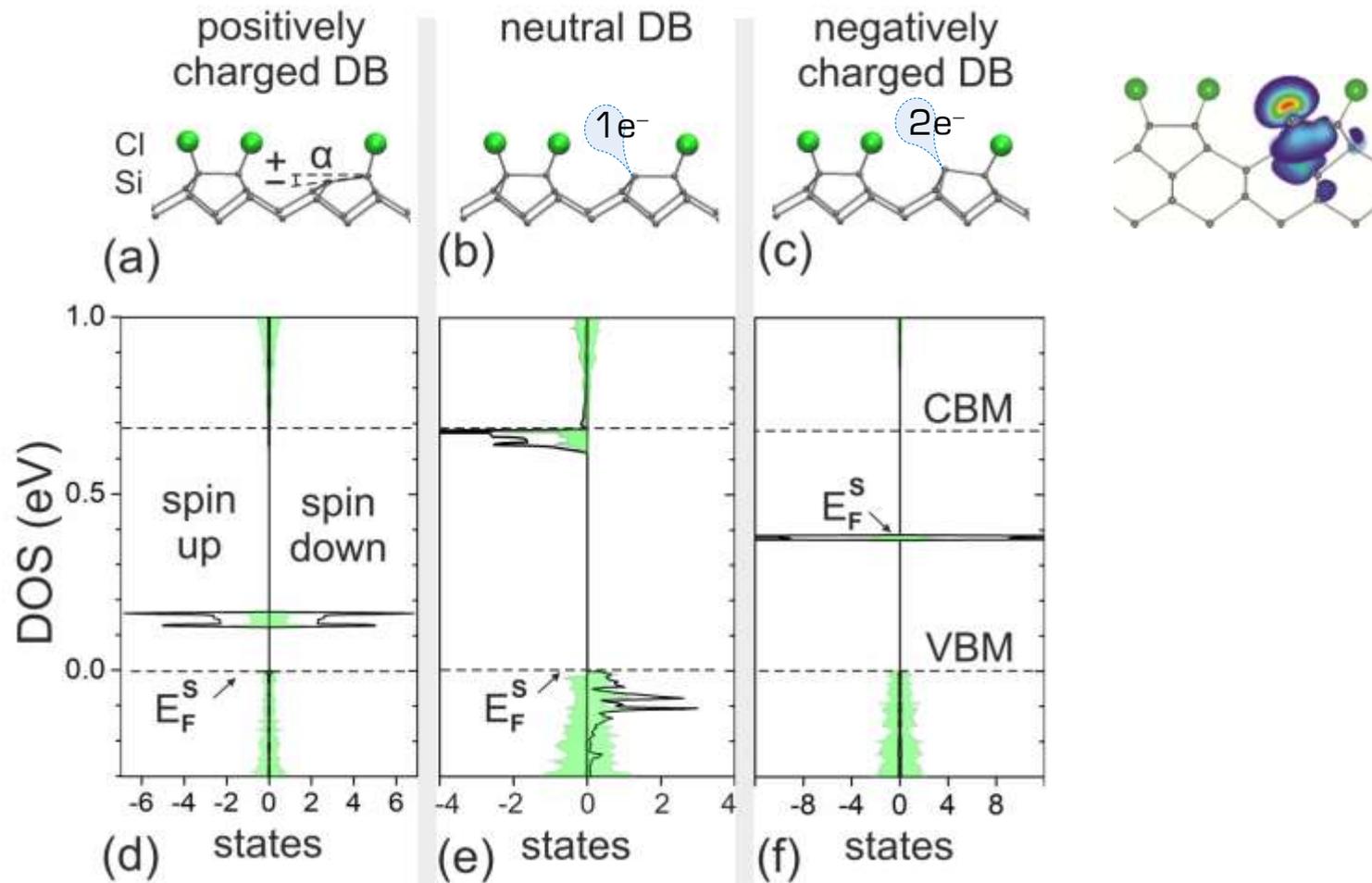
Внедрение P в одиночную вакансию с заряженной DB



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

Согласно DFT расчетам, положительно заряженная DB будет способствовать адсорбции PBr₃ (PH₃).

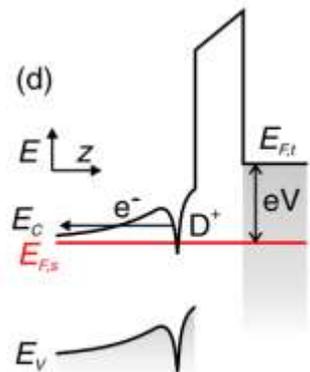
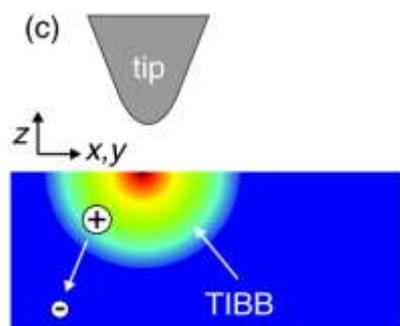
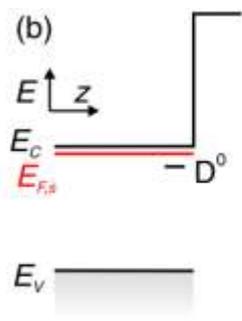
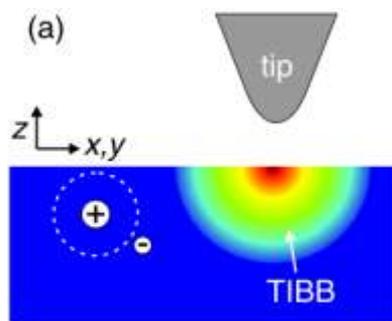
Оборванная связь кремния на поверхности Si(100)-2x1-Cl



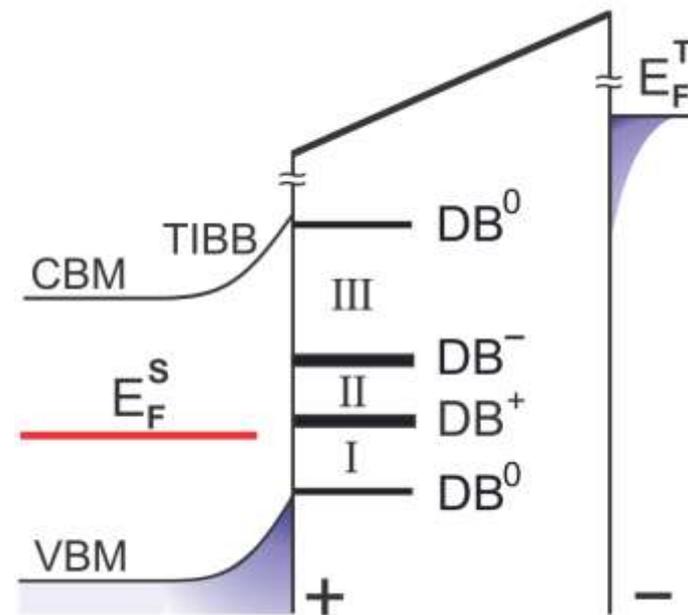
Изменение заряда при искривлении зон иглой

(TIBB – tip induced band bending)

примесь



DB

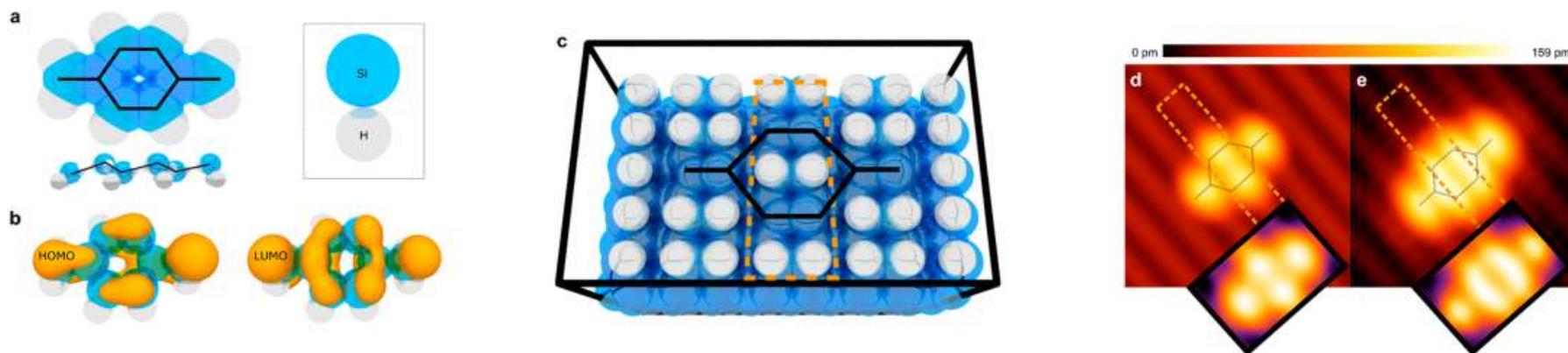


Atom-by-Atom Construction of a Cyclic Artificial Molecule in Silicon

Jonathan Wyrick,^{*,†,‡} Xiqiao Wang,^{†,‡} Pradeep Namboodiri,[†] Scott W. Schmucker,^{†,§} Ranjit V. Kashid,[†] and Richard M. Silver^{*,†}

[†]Nanoscale Device Characterization Division, National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899, United States

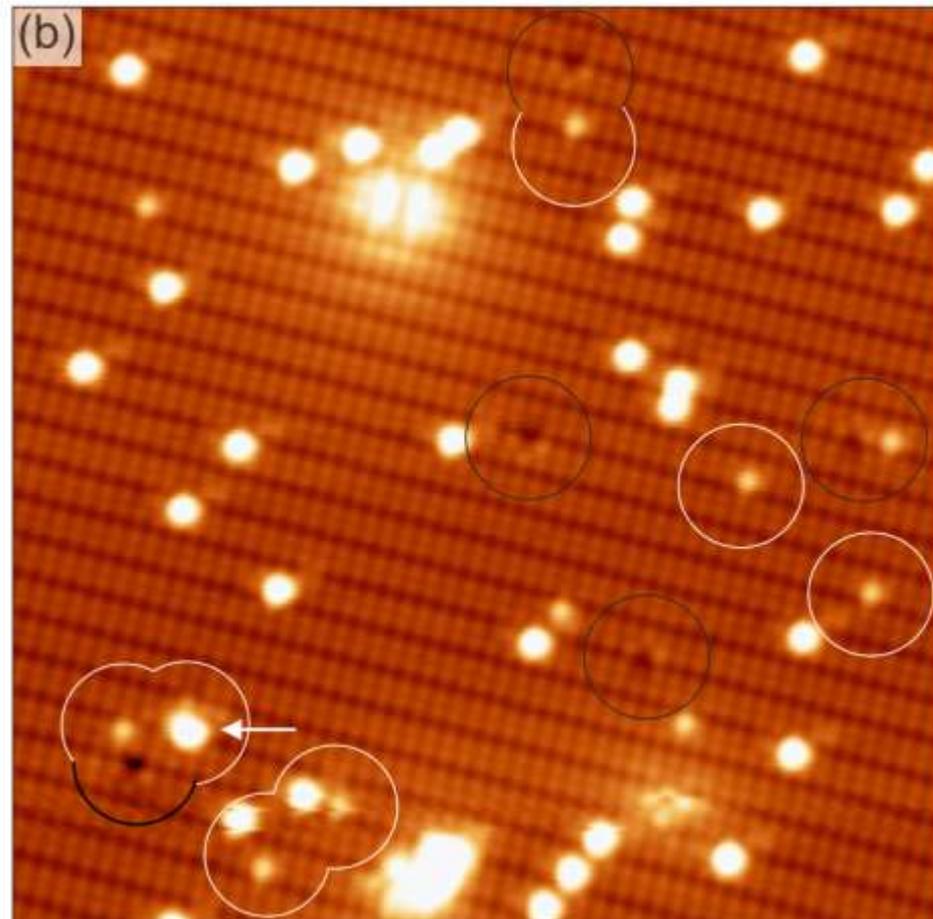
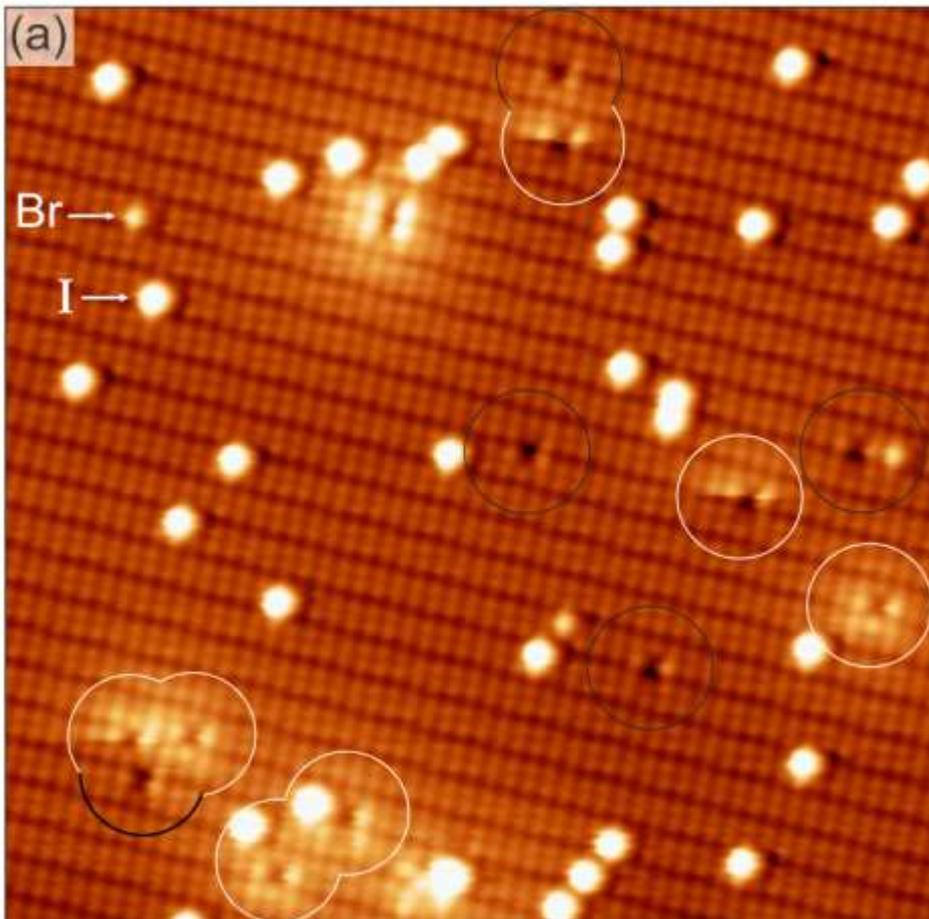
[‡]Chemical Physics Program and [§]Joint Quantum Institute, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, United States



Адсорбция PBr_3 на $Si(100)$ - 2×1 -Cl с заряженными вакансиями

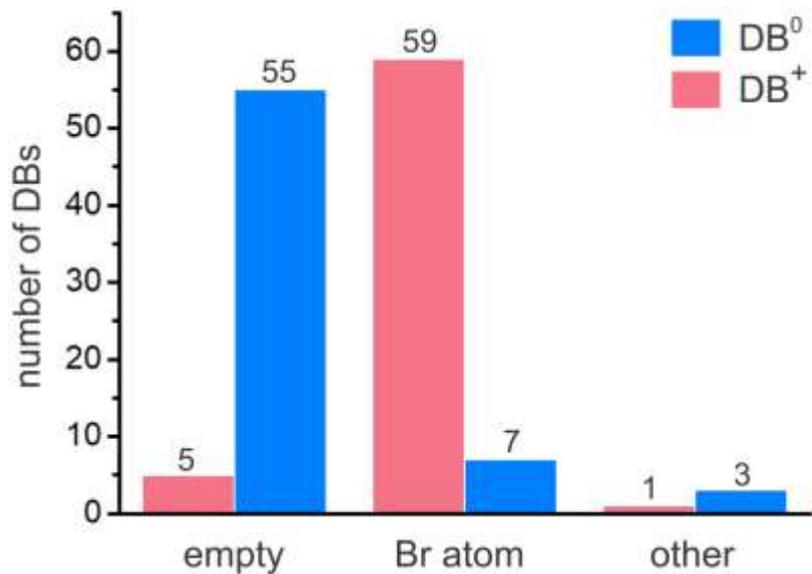
До адсорбции

После адсорбции

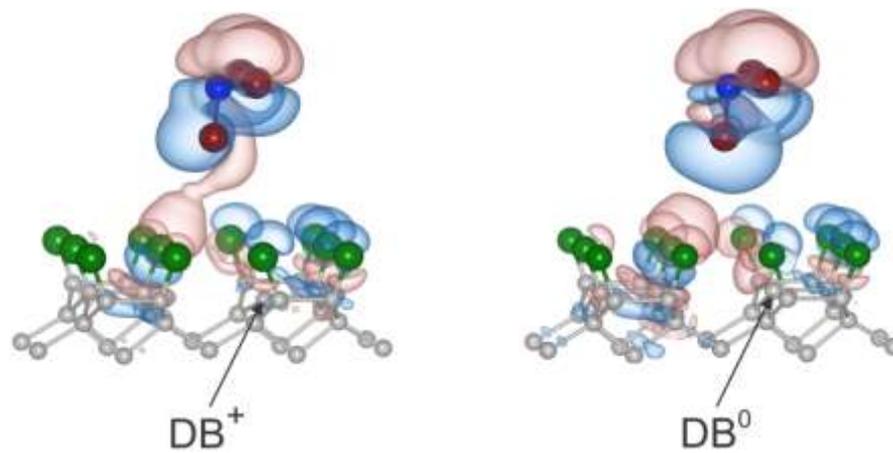


TP, V.M. Shevlyuga, J. Chem. Phys. 159, 214701 (2023)

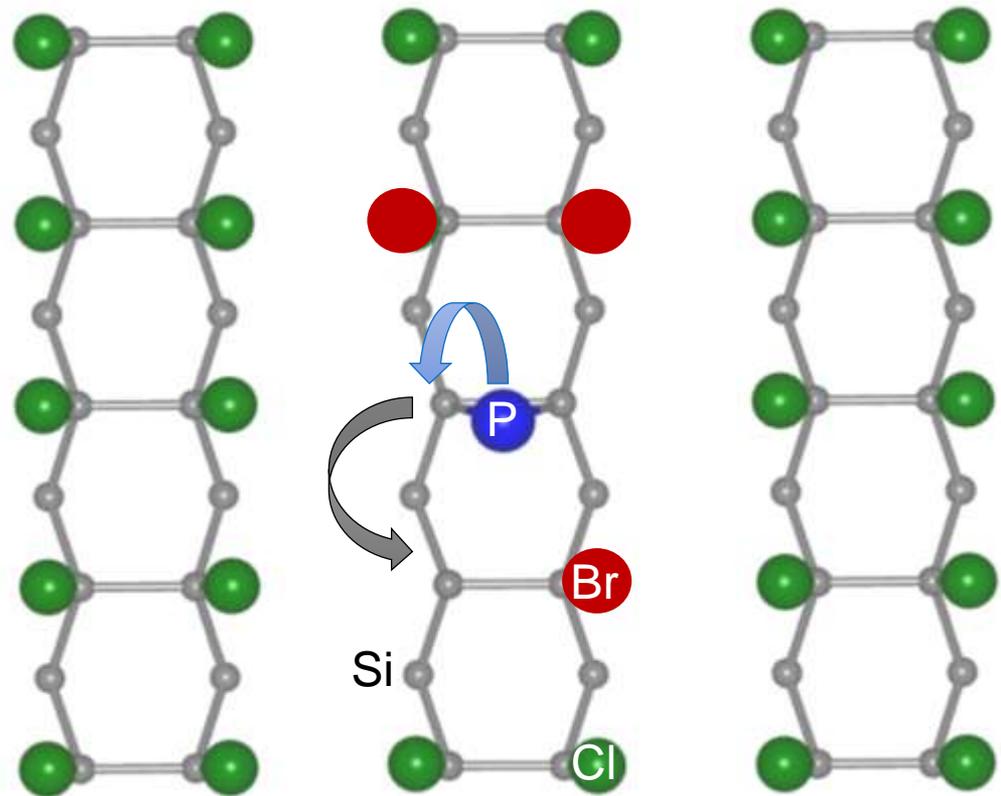
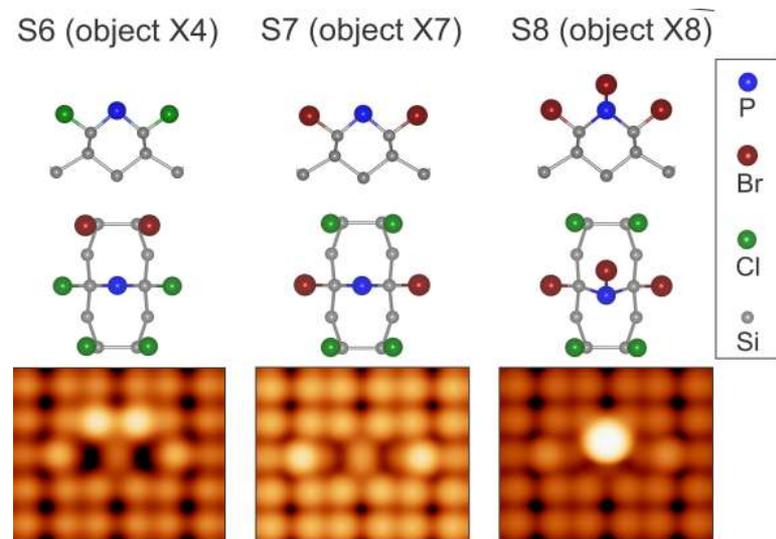
Заполнение DB^+ бромом



Charge density difference plots



Детерминистический обмен P с Si



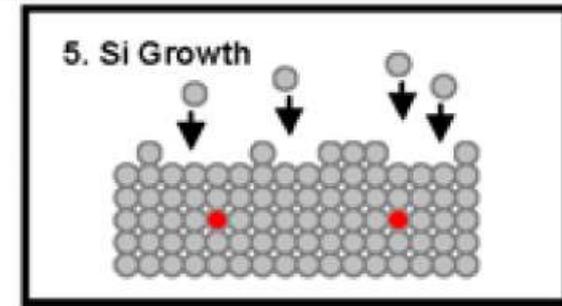
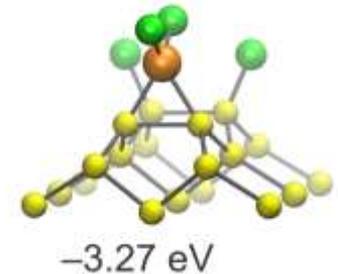
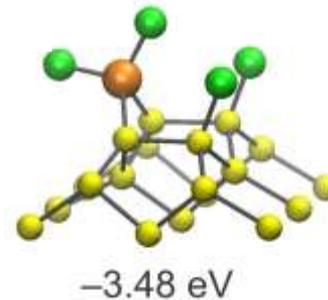
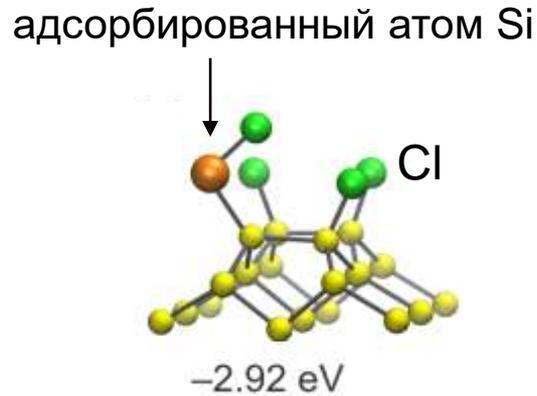
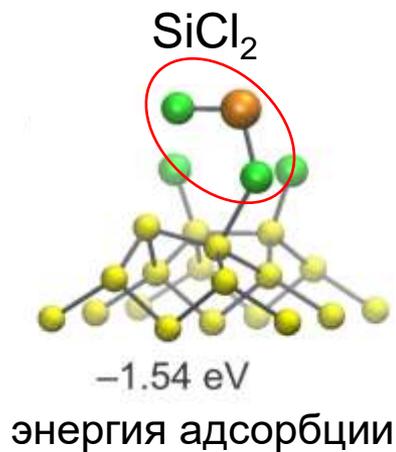
План доклада

Атомно-точное внедрение фосфора в кремний

- Мотивация
- Изучение процесса внедрения примесей
 - адсорбция PBr_3 на поверхность $\text{Si}(100)$
 - взаимодействие PBr_3 с $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - STM-литография на $\text{Si}(100)\text{-Cl}$
 - адсорбция 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 SiCl₂. 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 PBr_3 с поверхностью $\text{Si}(100)\text{-Cl}$.

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

Установлено, что

- PBr_3 адсорбируется диссоциативно на $\text{Si}(100)$ при RT
- монослой хлора защищает $\text{Si}(100)$ от внедрения P из PBr_3
- фосфор преимущественно встраивается в бивакансию Cl
- положительный заряд в вакансии Cl приводит к внедрению Br из 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.