

Влияние локальных колебаний на концентрацию атомов H и D на поверхности Si

© И.П. Ипатова, О.П. Чикалова-Лузина, К. Хесс*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

*Университет штата Иллинойс, Институт Бекмана, Урбана, США

(Получена 1 марта 1999 г. Принята к печати 2 марта 1999 г.)

Вычислены равновесные поверхностные концентрации пассивирующих адатомов для кристалла кремния, находящегося в равновесии с газом водорода H₂ или D₂. Различие поверхностных концентраций адатомов H и D определяется разницей их поверхностных локальных колебаний. Равновесные поверхностные концентрации дейтерия оказываются на порядок больше поверхностных концентраций водорода.

В настоящей работе выполнен расчет поверхностных концентраций атомов водорода H (или дейтерия D) на поверхности кремния, которая находится в равновесии с газом молекул H₂ (или D₂). Для описания равновесия необходимы химические потенциалы H (или D) на поверхности и химические потенциалы H (или D) в газе. Наряду с электронным вкладом химический потенциал адатома H (или D) имеет колебательный вклад, который определяется динамикой кристаллической решетки с примесями. Химический потенциал H (или D) в газе известен из термодинамики двухатомных газов. Условие равенства химического потенциала адатома химическому потенциалу H (или D) в газе в термодинамическом равновесии позволяет найти равновесную поверхностную концентрацию H (или D). Показано, что поверхностная концентрация D-адатомов на порядок больше поверхностной концентрации H-адатомов. Для простоты рассматривается нереконструированная поверхность кремния (100), имеющая симметрию простой квадратной решетки. Мы считаем, что адатом с массой M^H (или M^D) расположен над поверхностным атомом кремния, имеющим массу M, и связан с ней силовой константой γ. При низкой концентрации адатомов в приближении ближайших соседей можно получить следующее характеристическое уравнение для определения частот локальных колебаний адатомов [1]:

$$1 - \frac{\gamma\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} G(\omega^2) = 0, \quad (1)$$

где $\omega_0^2 = \gamma/M^{(H,D)}$, $G(\omega^2)$ — диагональный элемент матрицы функций Грина для полубесконечного кристалла [2].

При численных расчетах частот локальных колебаний из уравнения (1) считалось, что силовая постоянная γ с хорошей точностью равна эффективной силовой постоянной для центральных сил в связи Si–Si на поверхности, т.е. $\gamma = 8.8 \cdot 10^4$ дин/см. Далее используются экспериментально измеренные значения частот поверхностных колебаний адатомов $\omega_{loc}^{(H)} = 3.96 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, $\omega_{loc}^{(D)} = 2.83 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ [4], которые несколько отличаются от частот, рассчитанных по уравнению (1).

Из колебательной части статистической суммы кристалла с адатомами, записанной через функцию распределения частот, получаются следующие химические потенциалы для адатомов H и D:

$$\mu_{surf}^{(H,D)} = T \ln n^{(H,D)} + 3T \ln \left[2 \sin h \frac{\hbar\omega_{loc}^{(H,D)}}{2T} \right] + \varepsilon_{(H,D)}. \quad (2)$$

Здесь $n^{(H,D)}$ — равновесные поверхностные концентрации адатомов H или D. Так как энергии связи изотопов равны, т.е. $\varepsilon_H = \varepsilon_D$, разность химических потенциалов для H и D возникает из-за различных частот их локальных колебаний, $\omega_{loc}^{(H)} \neq \omega_{loc}^{(D)}$.

Химические потенциалы для газа H и D получаются из условия равновесия для реакции диссоциации H₂ = 2H (или D₂ = 2D) и из химического потенциала молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, [5]:

$$\mu_{gas}^{(H,D)} = \frac{1}{2} \left[T \ln P_{(H_2,D_2)} - c_p T \ln T - \zeta_{(H_2,D_2)} T + \frac{\hbar\omega^{(H_2,D_2)}}{2} + \varepsilon_0 \right]. \quad (3)$$

Здесь P_{H_2} и P_{D_2} — давление соответствующих газов, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении,

$$\zeta_{H_2} = \ln \left[\frac{I_{H_2}}{\hbar^5} \left(\frac{M_{H_2}}{2\pi} \right)^{3/2} \right],$$

$$\zeta_{D_2} = \ln \left[\frac{I_{D_2}}{\hbar^5} \left(\frac{M_{D_2}}{2\pi} \right)^{3/2} \right]$$

— химические постоянные газов водорода и дейтерия соответственно; I_{H_2} и I_{D_2} — моменты инерции молекул H₂ и D₂, $\omega^{(H_2)}$ и $\omega^{(D_2)}$ — частоты колебаний этих молекул, ε_0 — энергия связи молекулы в газе. Подстановка химических потенциалов (2) и (3) в условие термодинамического равновесия

$$\mu_{surf}^{(H)} = \mu_{gas}^{(H)}, \quad (4)$$

$$\mu_{surf}^{(D)} = \mu_{gas}^{(D)}, \quad (5)$$

дает уравнение для определения поверхностных концентраций $n^{(H)}$ и $n^{(D)}$. Так как частоты локальных колебаний

$\omega_{\text{loc}}^{(\text{H})}$ и $\omega_{\text{loc}}^{(\text{D})}$ удовлетворяют условию $\hbar\omega_{\text{loc}}^{(\text{H})}, \hbar\omega_{\text{loc}}^{(\text{D})} > T$ и так как $I_{\text{H}_2}/I_{\text{D}_2} = M_{\text{H}_2}/M_{\text{D}_2}$, отношение концентраций адатомов имеет вид

$$\frac{n^{(\text{D})}}{n^{(\text{H})}} = \left(\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{D}_2}}\right)^{5/4} \exp\left[\frac{3\hbar[\omega_{\text{loc}}^{(\text{H})} - \omega_{\text{loc}}^{(\text{D})}]}{2T}\right] \times \exp\left[\frac{\hbar\omega^{(\text{D}_2)} - \hbar\omega^{(\text{H}_2)}}{4T}\right]. \quad (6)$$

Основной вклад в это выражение дается первым экспоненциальным множителем, который содержит разность частот локальных колебаний H и D. Так как $\omega_{\text{loc}}^{(\text{H})} > \omega_{\text{loc}}^{(\text{D})}$, концентрация дейтерия существенно превосходит концентрацию водорода. Наш расчет показал, что при типичных для технологии температурах $T = (600-700)$ К это отношение порядка 10. Вполне вероятно, что различие в динамике колебаний изотопов H и D является одним из факторов, объясняющих большой изотопический эффект в МОП–транзисторах. Этот эффект наблюдался в работе [6], где пассивация поверхности кремния водородом была заменена на пассивацию дейтерием.

Авторы И.П. Ипатова и О.П. Чикалова-Лузина приносят благодарность Российской государственной программе, код 0.12, "Поверхностные атомные структуры"; Российской государственной программе "Ведущие научные школы", грант 96.15-96.348; Российскому фонду фундаментальных исследований, грант 98-02-18295.

Список литературы

- [1] S.L. Cunnigham, L. Dobrzynski, A.A. Maradudin. Phys. Rev. B, 7, 4643 (1997).
- [2] E.W. Montroll, A.A. Maradudin, G.H. Weiss, I.P. Ipatova. *Theory of Lattice Dynamic* (Academic Press, N. Y.–London, 1971).
- [3] L. Miglio, P. Ruggerone, G. Benedek. Physica Scripta 37, 768 (1988).
- [4] V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachary, S.B. Christman, Appl. Phys. Lett., 53, 998, (1988).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (М., Наука, 1976) т. V, гл. IX.
- [6] I.C. Kizilyalli, J.W. Lyding, K. Hess. IEEE Electron Dev. Lett., 18, 81 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of local oscillations on the H and D concentrations on Si surface

I.P. Ipatova, O.P. Chikalova-Lusina, K. Hess*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

* Beckman Institute, University of Illinois,
Urbana, USA.