

06;12

Особенности массопереноса в методе гидридной эпитаксии структур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ в условиях нестационарного процесса

© Л.К. Орлов, С.В. Ивин, А.В. Потапов, Н.Л. Ивина

Институт физики микроструктур РАН,
603600 Нижний Новгород, Россия
E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 12 мая 2000 г.)

Проведено численное моделирование нестационарной кинетики роста слоев твердого раствора из силана и германа для метода молекулярно-лучевой эпитаксии с газовыми источниками. Изучена кинетика роста и сделан сравнительный анализ эффективности расплывания профиля распределения атомов германия в окрестности границ в структурах $\text{Si-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ как при отсутствии атомарных потоков в реакторе, так и при их наличии (метод "горячей проволоки"). Показано, что технологический процесс с применением дополнительного горячего источника не только способствует повышению скорости роста, но и при давлении газа выше, чем 10^{-3} Торг (но с сохранением молекулярного течения газов), и температурах роста $T_{gr} < 600^\circ\text{C}$ может быть оптимален для минимизации ширины переходных областей в окрестности гетерограниц структуры.

Введение

В последнее десятилетие наблюдается переход от интенсивного изучения свойств гетероэпитаксиальных структур на базе кремния и германия к практическому использованию этих гетерокомпозиций в качестве активных элементов разнообразных полупроводниковых устройств. Массовое производство приборных гетероструктур требует освоения для их выращивания более технологичных газофазных методов эпитаксии с использованием гидридов и хлор-гидридов Si и Ge, как при нормальном, так и пониженном давлении в реакторе [1,2]. Газовые методы эпитаксии позволяют выращивать пленки высокой степени однородности на больших площадях и являются более производительными вследствие возможности размещения в камере роста одновременно нескольких подложек. Кроме того, выращивание пленок в разряженной водородной среде позволяет стабилизировать некоторые их свойства, а снижение скорости поверхностной диффузии атомов Si и Ge вследствие заполнения поверхностных связей продуктами распада гидридов уменьшает вероятность срыва двумерного роста, обуславливая тем самым лучшую планарность гетерограниц в напряженных структурах со слоями нанометровой толщины. Активное использование данного метода в практике выращивания сложных полупроводниковых структур сдерживалось, однако, до последнего времени чрезвычайно низкой скоростью роста слоев при пониженных температурах эпитаксии и проблематичностью получения резких (в пределах одного монослоя) гетерограниц, необходимых для формирования гетерокомпозиций со слоями субнанометровой толщины.

Для решения первой из этих проблем было предложено использовать в установках молекулярно-лучевой эпитаксии с газовыми источниками (ГФМЛЭ) наряду с молекулярными также атомарные потоки вещества,

которые могут быть сформированы на дополнительном нагретом элементе (вольфрамовая проволока [3–5], сублимирующий кремниевый брусок [6,7]), размещаемом внутри реактора. Особенности влияния дополнительных атомарных потоков на скорость встраивания атомов в растущий $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слой в методе "горячей проволоки" для различных вариантов газофазной МЛЭ анализировались в работах [8,9]. Задача настоящего исследования состояла в анализе влияния дополнительного горячего источника в реакторе установки на перемешивание состава сплава в окрестности границ структуры $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и сопоставлении профилей структур, выращиваемых в различных условиях, с целью нахождения оптимальных режимов получения напряженных гетероструктур с предельно резкими границами.

Решение поставленной выше задачи проведено нами методом численного решения системы кинетических уравнений, связывающих изменения концентраций Θ_i адсорбированных ростовой поверхностью атомов Ge, Si, H, SiH_3 , GeH_3 с атомарными и молекулярными потоками веществ, поступающих к подложке. Предварительно в работах [8–13] нами были рассмотрены кинетика распада гидридов на поверхности эпитаксиальной пленки и ее влияние на стационарный рост слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, поэтому ниже мы не будем обсуждать вид использованных уравнений. Заметим только, что применимость выбранной системы кинетических уравнений и схема поверхностных химических реакций ранее были апробированы нами путем анализа стационарных характеристик реального ростового процесса, откуда для разных условий технологического эксперимента нами были получены требуемые для последующих расчетов значения эффективных времен распада молекул гидридов [8,9].

Численное моделирование нестационарной кинетики роста и анализ переходных областей

Анализ процессов пиролиза гидридов и исследование особенностей формирования переходных областей в окрестности гетерограниц структуры проведем, используя следующую схему технологического эксперимента. Рассмотрим рост слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в установке молекулярно-лучевой эпитаксии с газовыми источниками в условиях, когда на постоянный молекулярный поток силана накладывается импульсный (в момент времени между t_0 и t_1) поток молекул германа с предельно резкими фронтами. Допустимость такой модели основывается на реально существующей возможности практически мгновенного переключения потоков в современных технологических установках. Распределение состава в выращиваемом $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слое имеет, однако, практически всегда далеко не прямоугольную форму (рис. 1). Расчет профиля распределения состава здесь проведен нами для двух случаев: а) атомарные потоки в системе отсутствуют ($g = 0$) и б) при росте пленки использован метод "горячей проволоки", когда атомарные потоки в реакторе установки игнорируют весьма заметную роль ($g \neq 0$). Здесь и ниже при анализе процессов роста выбирались следующие значения технологических параметров, близкие к наиболее часто используемым в эксперименте: $T_{\text{gr}} = 500^\circ\text{C}$, $x = 0.35$, $k = r_{\text{Ge}}/r_{\text{Si}} = 1$; $P_{\text{GeH}_4} = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr, $P_{\text{SiH}_4} = 3.45 \cdot 10^{-5}$ Torr. Здесь T_{gr} — температура подложки, $r_{\text{Ge}(\text{Si})}$ — константы скорости кристаллизации адсорбированных поверхностью атомов Ge(Si), $P_{\text{GeH}_4}(\text{SiH}_4)$ — парциальные давления гидридов в реакторе установки. Значения r в общем случае зависят от степени заполнения поверхности продуктами распада гидридов, что учитывалось нами при вычислениях. Ха-

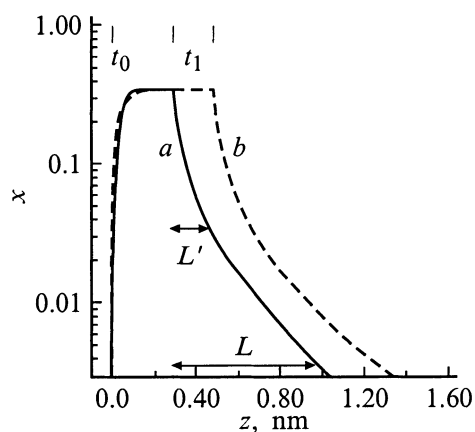


Рис. 1. Распределение германия в слоях $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ гетероструктуры $\text{Si-Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}\text{-Si}$ при импульсном (в интервале времени t_0-t_1) включении потока германа. $P_{\text{GeH}_4} = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr; $g = 0$ (a), 0.037 (b); $P_{\text{SiH}_4} = 3.45 \cdot 10^{-5}$ Torr; $T_{\text{gr}} = 500^\circ\text{C}$, $x = 0.35$, $k = 1$.

рактерные величины r_{Si} для разных температур роста и давлений газов приведены в работе [8].

Введение дополнительного горячего источника (рис. 1, штриховая кривая) не меняет содержания компонент в сплаве, но существенно увеличивает скорость роста, изменяя толщины отдельных слоев гетерокомпозиции по сравнению со случаем $g = 0$ (сплошная кривая). Кривые на рис. 1 демонстрируют ярко выраженную асимметрию профиля распределения состава в структуре, связанную с неодинаковой ролью различных механизмов, принимающих участие в формировании переходных областей в области гетерограниц. Здесь и ниже мы сознательно исключили из рассмотрения эффекты, связанные с возможной сегрегацией атомов, обусловливаемой, в частности, разницей в коэффициентах встраивания атомов германия и кремния в растущий слой и играющей важную роль в области более высоких температур роста. В окрестности нижней границы слоя ($t \geq t_0$) расплывание границы определяется скоростью накопления атомов германия на поверхности растущей пленки; в окрестности верхней границы ($t \geq t_1$) — релаксационными процессами, связанными с конечной скоростью пиролиза гидридов на поверхности и конечной скоростью встраивания атомов в растущий слой.

Для лучшего понимания процессов, протекающих на ростовой поверхности в момент подачи в объем реактора импульса потока германа, на рис. 2 показаны зависимости поверхностных концентраций радикалов гидридов GeH_3 (c) и SiH_3 (d), атомов Si, Ge, H (a, b, e) и зависимость скорости роста пленки (f) от времени. В данной работе мы не анализируем конкретные пути распада молекул на поверхности пленки, объединив все промежуточные химические реакции с образованием радикалов $\text{Si}(\text{Ge})\text{H}_2$ и $\text{Si}(\text{Ge})\text{H}$ в одну, характеризуемую эффективными временами полного распада молекул $\text{Si}(\text{Ge})\text{H}_3$. Эти времена оценены в работах [8,9] из стационарных зависимостей состава растущего слоя и скорости его роста от основных технологических параметров эпитаксиального процесса. Из приведенного рисунка видно, что с появлением в реакторе потока молекул германа резко возрастает плотность как молекул GeH_3 (c), так и атомов германия (a) на растущей поверхности пленки, и одновременно наблюдается резкий спад поверхностных концентраций для всех остальных компонент (b, d, e). В частности, появление атомов германия на поверхности кремния сильно понижает степень покрытия последней атомами водорода (рис. 2, e), вследствие более низкой энергии десорбции его с атомов Ge [1,8]. Разность в скоростях распада гидридов и скорости десорбции водорода, а также разница в энергиях связи атомов Si друг с другом и с атомами Ge ($E_{\text{bond}}(\text{Si-Si}) > E_{\text{bond}}(\text{Si-Ge})$) позволяют легко понять немонотонное поведение поверхностной концентрации адатомов Si и скорости роста в моменты включения и выключения молекулярного потока германа. Чрезвычайно низкая степень покрытия поверхности молекулами SiH_3 при росте слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ объясняется

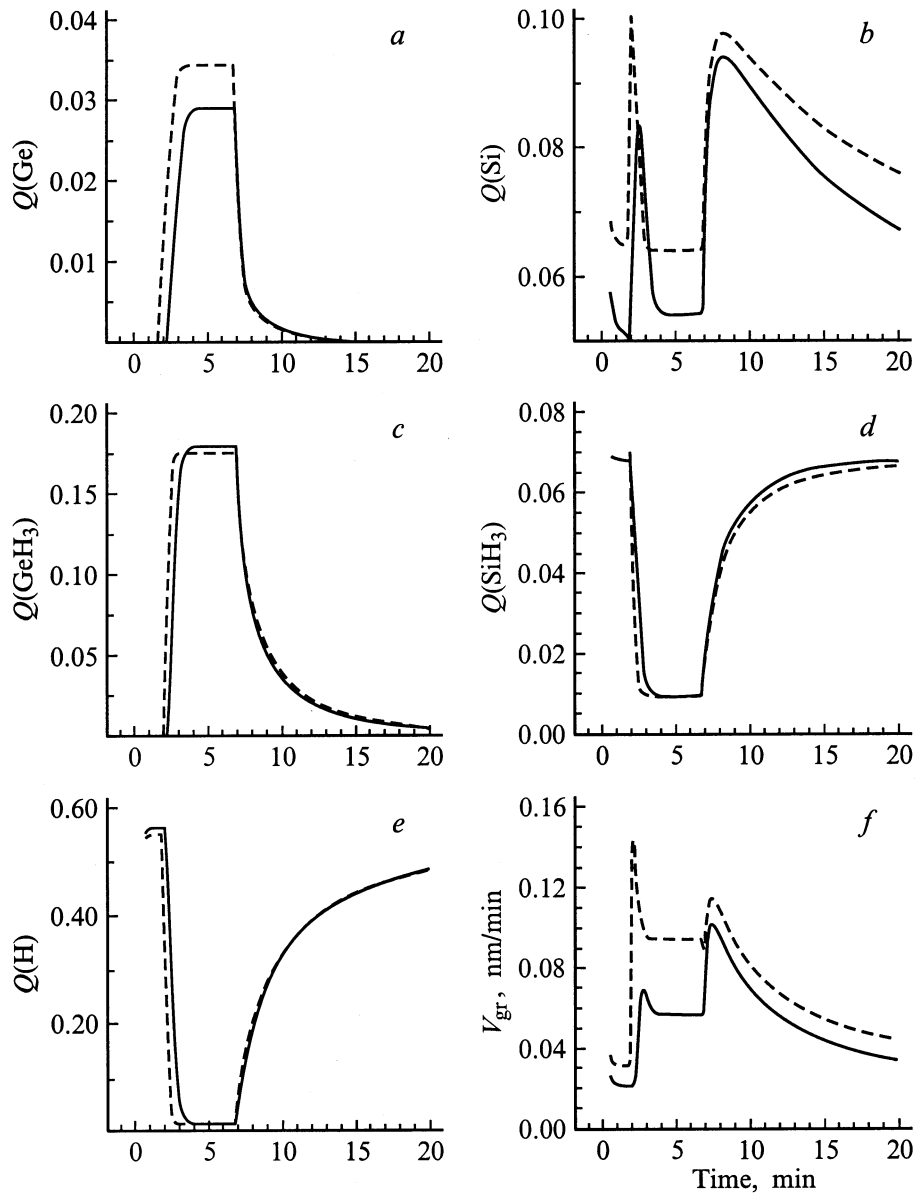


Рис. 2. Временные зависимости скорости роста слоя $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ и поверхностных концентраций Q при $T_{gr} = 500^\circ\text{C}$, $k = 1$; $P_{\text{SiH}_4} = 3.45 \cdot 10^{-5}$ Torr, $P_{\text{GeH}_4} = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr, $g = 0$ (сплошные кривые), 0.037 (штриховые).

примерно на порядок большей по сравнению с GeH_3 скоростью распада.

Ниже ограничимся рассмотрением переходных процессов только в окрестности верхней границы слоя, введя ширину диффузного расплывания профиля на гетерогранице L' на уровне $0.1x$ и L — на уровне $0.01x$. Характерные зависимости этих величин от давления моногермана в реакторе для $g = 0$ и $g = 0.037$ приведены на рис. 3, *b* (соответствующие значения давления моносилана можно определить из кривой *1* на рис. 3, *a*). Из рисунка видно, что для выбранных значений параметров и в допльно широком диапазоне давлений газов при $g = 0$ величина L' равна 2 \AA , L — порядка $7\text{--}9 \text{ \AA}$. Скорость роста слоя твердого раствора при этом остается

очень малой (порядка одного ангстрема в минуту — сплошная кривая 2 на рис. 3, *a*), хотя, возможно, именно такие скорости могут оказаться наиболее удобными для выращивания, например, Si_1Ge_1 гетерокомпозиций, где борьба идет за качество отдельных монослоев в пределах элементарной ячейки кристалла. Чрезвычайно низкие скорости роста, однако, создают большие трудности при использовании данного метода для выращивания структур, пригодных для практического использования.

Реальным выходом из создавшейся ситуации без перехода к более высоким температурам роста и более высоким давлениям гидридов является применение метода "горячей проволоки" (штриховая кривая 2 на рис. 3, *a*), т.е. использование в реакторе наряду с молекулярными

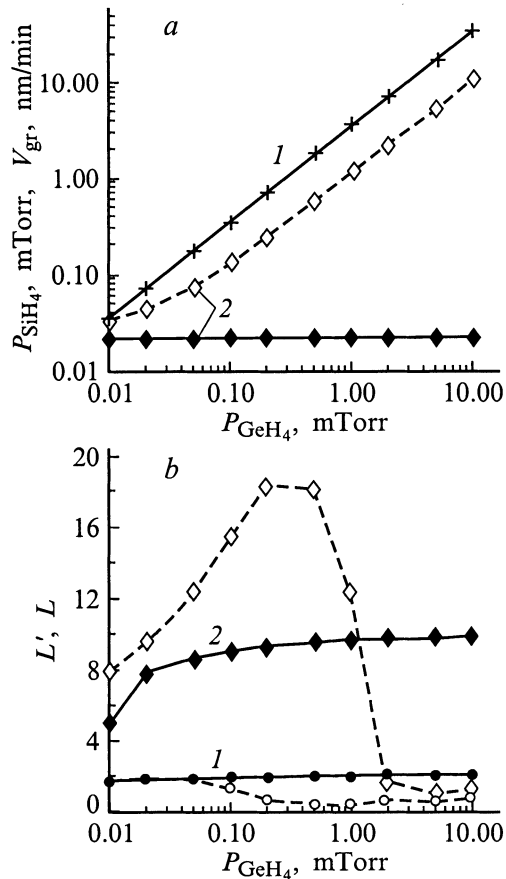


Рис. 3. Зависимости (а) давления силана в реакторе (1), скорости роста слоя $Si_{0.65}Ge_{0.35}$ (2) и (b) характерных величин L' (1) и L (2) перемешивания состава в окрестности верхней гетерограницы слоя от давления германия при $x = 0.35$, $T_{gr} = 500^\circ C$, $k = 1$; $g = 0$ (сплошные кривые), 0.037 (штриховые).

атомарных потоков (штриховая кривая 2 на рис. 3, b), что легко позволяет поднять скорость роста слоев в несколько раз. Однако расплывание профиля состава в методе "горячей проволоки" увеличивается и составляет в наиболее часто используемом диапазоне давлений (0.1–1 mTorr) величину уже порядка 10–20 Å (штриховая кривая 2 на рис. 3, b), несмотря на то, что на начальном участке спада концентрации германия в слое $Si_{1-x}Ge_x$ профиль распределения германия может стать более резким (штриховая кривая 1 на рис. 3, b). Расчеты показывают, что наибольшая резкость границы ($L \sim 1 \text{ \AA}$) достигается в области достаточно высоких давлений и высоких скоростей роста, что связано с доминирующим влиянием механизма роста слоя из атомарных пучков с горячего источника. В этом случае система становится максимально приближенной к традиционной МЛЭ с твердофазными источниками Si и Ge.

На рис. 4, b представлены зависимости величины L от эффективности горячего источника для двух давлений газов в реакторе: при высоком (сплошная кривая) —

в ростовом процессе доминируют атомарные потоки с горячей проволоки, при низком (штриховая кривая) — доминирующими являются молекулярные потоки и ростовой процесс связан в основном с пиролизом гидридов на подложке. На рис. 4, c для лучшего понимания причин различного поведения кривых 1 и 2, приведенных на рис. 4, b, мы показали соответствующие зависимости поверхностных концентраций атомов и молекул от эффективности горячего источника g . Видно, что с ростом g все поверхностные компоненты быстро выходят на на-

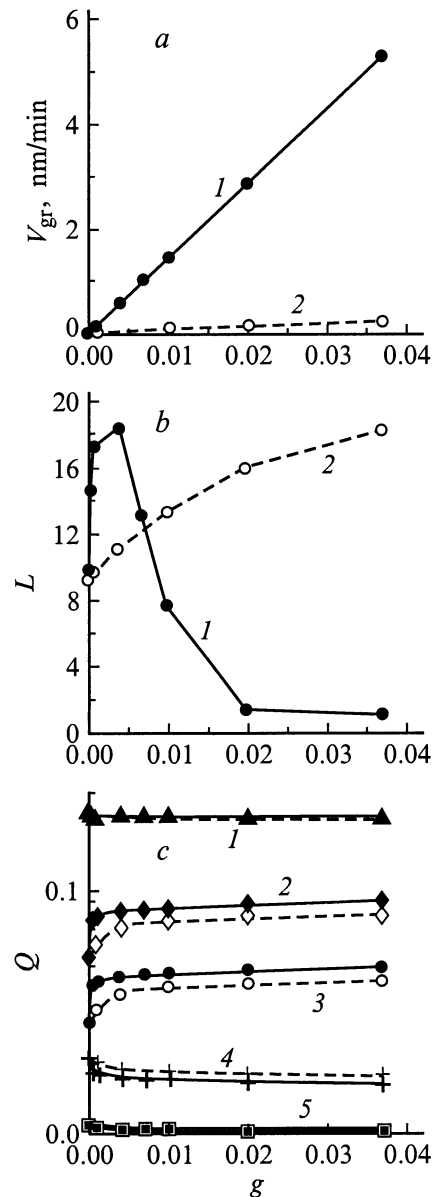


Рис. 4. Зависимость параметров эпитаксиального процесса (а — скорости роста, b — величины расплывания верхней границы слоя для $x = 0.35$, $T_{gr} = 500^\circ C$, $k = 1$, $P_{GeH_4}(SiH_4) = 5 \cdot 10^{-3} (1.72 \cdot 10^{-2})$ Torr — сплошные кривые, $2 \cdot 10^{-4} (6.9 \cdot 10^{-4})$ Torr — штриховые, поверхностные концентрации Q атомов и молекул (с) (1 — GeH_3 , 2 — Si, 3 — Ge, 4 — H, 5 — SiH_3) как функции эффективности g горячего источника для тех же давлений газов.

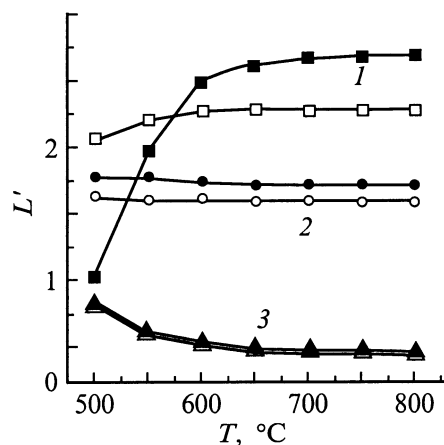


Рис. 5. Величина L' , как функция температуры роста $P_{SiH_4}/P_{SeH_4} = 5$; P_{SiH_4} , Torr: 1 — $1 \cdot 10^{-3}$, 2 — $1 \cdot 10^{-4}$, 3 — $1 \cdot 10^{-5}$. Светлые значки — $g = 0$, темные — 0.1 (метод горячей проволоки).

сыщение и основной причиной различного поведения кривых на рис. 4, *b* является конкуренция различных механизмов массопереноса (рост из атомарных либо молекулярных пучков). Возрастание кривой 1 на ее начальном участке и рост кривой 2 во всем диапазоне значений g связаны с монотонным возрастанием скорости наращивания при доминирующем механизме роста из молекулярных пучков (рис. 4, *a*). Последующее резкое уменьшение величины L с выходом на практически стационарное (в пределах $1-2 \text{ \AA}$) значение диффузного расплывания гетерограницы (кривая 1 на рис. 4, *b*) связано со сменой механизма массопереноса. Доминирующую роль в ростовом процессе в этой области значений параметра g играют уже атомарные потоки Si и Ge с горячего источника.

В заключение обсудим характерные зависимости толщины переходной области L' от температуры роста и давления газов в реакторе (рис. 5). На рисунке хорошо видно значительное различие в значениях L' в присутствии горячего источника в камере роста и без него. Величина L' растет с увеличением давления газов вследствие возрастания скорости роста слоя. Ширина переходной области при одинаковом времени распада адсорбированных на поверхности пленки молекул тем больше, чем больше V_{gr} . По той же причине резкость границ в структуре ухудшается при использовании в реакторе дополнительного нагретого элемента. Исключением являются случаи предельно низких давлений газов (рис. 5, кривые 3), в этом случае атомарные потоки с горячего источника незначительны, и случаи высоких давлений газов и температур роста $T_{gr} > 600^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривые 1). Легко видеть, что резкое уменьшение ширины переходной области в окрестности границ возможно лишь в последнем случае, когда используются относительно высокие давления газов, низкие температуры роста $T_{gr} < 600^\circ\text{C}$ и атомарные потоки при использовании

метода горячей проволоки $g \neq 0$ вносят основной вклад в формирование слоя твердого раствора.

Выводы

Выделим основные причины, оказывающие определяющее влияние на величину расплывания профиля состава в окрестности гетерограниц структуры при изменении технологических параметров роста. Одна из них связана с уменьшением времени жизни молекул, адсорбированных поверхностью, при возрастании температуры подложки. Другая обусловлена перераспределением роли атомарных и молекулярных потоков в массопереносе вещества к растущей поверхности. В области сравнительно высоких давлений второй фактор оказывает более сильное влияние на ширину переходных областей. Технологический процесс с применением метода "горячей проволоки" при сохранении молекулярного течения газов способствует повышению скорости роста и при давлении газов выше, чем 10^{-3} Torr, и температуре роста ниже 600°C может быть оптимален для минимизации ширины переходных областей в окрестности гетерограниц структуры.

Работа выполнена при поддержке грантов "Университеты России" (№ 992849) и ИНТАС (№ 96-0580).

Список литературы

- [1] Greve D.W. // Materials Science and Engineering. 1993. Vol. B18. P. 22.
- [2] Vinh L.T., Aubry-Fortuna V., Zheng Y. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 294. P. 59.
- [3] Thiesen J., Iwaniczko E., Jones K.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 992.
- [4] Brogueira P., Conde J.P., Arecat S., Chu V. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 3776.
- [5] Chelly R., Werckmann J., Angot T. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 294. P. 84.
- [6] Orlov L.K., Tolomasov V.A., Potapov A.V. et al. // IEEE SIMC-9/ Ed. C. Fontaine. 1996. P. 215.
- [7] Толomasов В.А., Орлов Л.К., Потанов А.В. и др. // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 535.
- [8] Potapov A.V., Orlov A.V., Ivin C.V. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 336. P. 191.
- [9] Орлов Л.К., Потанов А.В., Ивин С.В. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 102.
- [10] Orlov L.K., Potapov A.V., Ivin S.V. // Proc. 3^d Intern. Conf. "Single Crystal Growth, Strength Problems, and Heat Mass Transfer". Obninsk, 1999. P. 78.
- [11] Orlov L.K., Potapov A.V., Ivin S.V. // Sol. St. Phenomena. 1999. Vol. 69–70. P. 221.
- [12] Орлов Л.К., Потанов А.В., Рубцова Р.А., Орлова Н.И. // Изв. РАН. 1999. Т. 53. С. 267.
- [13] Орлов Л.К., Толomasов В.А., Потанов А.В., Вдовин В.И. // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. 1998. № 2. С. 30.