

# Вакуумная гидридная эпитаксия кремния: кинетика пиролиза моносилана на ростовой поверхности

© Л.К. Орлов<sup>¶</sup>, С.В. Ивин\*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 28 апреля 2010 г. Принята к печати 14 октября 2010 г.)

Получены аналитические выражения, связывающие скорость встраивания атомов кремния в растущий кристалл с характерной частотой пиролиза молекул силана на поверхности кремния в диапазоне ростовых температур. На основе данных выполненных на сегодняшний день экспериментов для наиболее широко используемых физико-химических моделей определена область характерных частот распада радикалов молекул гидрида, адсорбируемых поверхностью кремниевой пластины в интервале температур 450–700 °С. Показано, что выбор наиболее вероятной модели распада молекул может быть сделан на основе экспериментального изучения характера температурной зависимости скорости распада адсорбируемых молекул гидрида. Изменение скорости пиролиза молекул силана или скорости десорбции водорода с поверхности позволяет в принципе без дополнительного нагрева подложки увеличить скорость роста слоя Si в условиях низкотемпературной эпитаксии (450–550 °С), но не более чем в 2–3 раза в первом случае, и до двух порядков величины во втором. Проведенный анализ показывает, что более реалистичными являются физико-химические модели пиролиза, в которых захват поверхностью водорода осуществляется преимущественно на стадии процесса распада радикалов силана, адсорбированных поверхностью.

## 1. Введение

Выращивание гетерокомпозиций на основе элементарных полупроводников IV группы и их твердых растворов базируется сегодня главным образом на методе химической вакуумной эпитаксии, получившем широкое распространение за рубежом [1] при производстве полупроводниковых приборов и в исследовательских целях. Для выращивания сложных наноструктурированных гетерокомпозиций применяются как высоковакуумные газофазные технологические установки (UHVCVD) [2,3], так и установки молекулярно-лучевой эпитаксии с газовыми источниками рабочих веществ (GSMBE) [4–6]. Достоинством вакуумного оборудования является возможность проведения низкотемпературного (температуры роста  $T_{gr} < 600$  °С) эпитаксиального процесса со скоростями роста менее 1 Å/с, что особенно важно при выращивании многослойных гетерокомпозиций со слоями нанометровой толщины, требующих формирования сверхрезких интерфейсных областей (толщиной менее 0.1 Å). Как показывает опыт, вакуумная гидридная технология не только обладает существенно большей по сравнению с обычной молекулярно-лучевой эпитаксией производительностью, но и позволяет повысить однородность пленок по площади благодаря стабилизирующей роли адсорбируемого ростовой поверхностью водорода [7]. Однако использование гидридов в ряде случаев приводит и к определенным трудностям, связанным в основном с конечной скоростью распада молекул рабочего газа на поверхности пленки и с высокой степенью покрытия

поверхности кремния водородом в условиях низких ростовых температур ( $T_{gr} < 550$  °С).

Быстрое падение скорости роста пленок кремния при  $T_{gr} < 550$  °С обусловлено эффектом заполнения поверхностных связей водородом и особенностями распада адсорбированных молекул гидрида на ростовой поверхности. При этом использование более сложных химических соединений с меньшей энергией диссоциации молекул в большинстве случаев не решает указанную проблему. В настоящее время выращивание слоев при пониженных температурах чаще всего проводится с использованием каталитического влияния на десорбцию водорода самой поверхности [8], покрываемой монослоем атомов другого вещества, выступающего в качестве сурфактанта. Покрытие уменьшает энергию активации адсорбируемых веществ, приводя к ускорению процесса пиролиза и десорбции продуктов распада с ростовой поверхности. Привлекательной для проведения низкотемпературного роста остается процедура активации процессов пиролиза молекул путем использования в реакторе дополнительных горячих источников (метод „горячей проволоки“ [9]), формирующих наряду с молекулярными также и атомарные потоки вещества, что сближает вакуумный гидридный метод выращивания слоев с технологией традиционной молекулярно-пучковой эпитаксии. Весьма привлекательными для ускорения протекания физико-химических процессов на поверхности роста видятся методы резонансного возбуждения слоя адсорбируемых ростовой поверхностью молекул высокочастотным излучением, в частности среднего и дальнего инфракрасного (ИК) диапазонов длин волн. Данный метод не требует предварительной модификации свойств поверхности, что необходимо при ис-

<sup>¶</sup> E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

пользовании сурфактантов [10], и, кроме того, позволяет возбуждать адсорбируемые молекулы, направляя излучение как с лицевой, так и с обратной стороны пластины [11] вследствие низкого уровня поглощения мощности ИК излучения подложкой. Решение проблемы низкотемпературного роста пленок в установках вакуумной гидридной эпитаксии с использованием резонансных высокочастотных методов возбуждения молекул предполагает, однако, знание не только резонансных частот электронных переходов в адсорбируемых молекулах и знание энергий соответствующих активационных процессов, но и наличие информации о скоростях распада (временах жизни) молекул на поверхности роста и их поверхностных концентрациях.

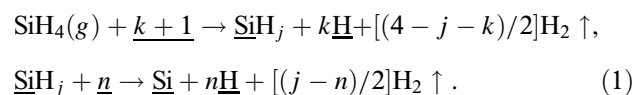
## 2. Уравнения кинетики и особенности пиролиза моносилана на поверхности кремния в условиях реального эпитаксиального процесса

Решение поставленных выше задач предполагает прежде всего необходимость получения информации о концентрациях адсорбируемых поверхностью продуктов пиролиза молекул, их энергиях активации и временах жизни в условиях реального ростового эксперимента. Данную информацию, в частности, можно получить, проводя кинетический анализ физико-химических процессов на поверхности роста. Теоретические основы кинетики роста слоев, равно как и экспериментальные методы анализа продуктов распада на ростовой поверхности, для газофазных вакуумных методов на сегодняшний день разработаны весьма слабо. Нет полной ясности в путях прохождения реакций распада гидридов на поверхности растущего слоя. Отсутствуют простые экспериментальные методы анализа поверхностных концентраций различных компонент продуктов пиролиза, применимые непосредственно к условиям ростового эксперимента. Получение необходимого знания предполагает развитие, наряду с экспериментом, и соответствующих моделей кинетики роста эпитаксиальных слоев из молекулярных пучков с последовательным учетом всех стадий пиролиза молекул гидридов, включая процесс хемосорбции молекул, блокировку вакантных адсорбционных центров молекулами, адсорбируемыми ростовой поверхностью, возможное взаимодействие радикалов на поверхности и их распад, закономерности десорбции продуктов пиролиза с поверхности, а также характер образования поверхностных адатомов и особенности встраивания их в растущий слой.

Рассмотрим систему кинетических уравнений, связывающих концентрации атомов и молекул, адсорбируемых ростовой поверхностью, с потоком моносилана, поступающего к нагретой подложке Si. Кроме поверхностных концентраций продуктов распада гидридов, наибольший интерес представляет характер связей между

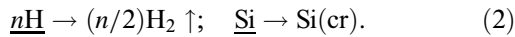
входящими в уравнения баланса кинетическими константами, несущих ответственность за скорость протекания того или иного процесса на поверхности роста. Выбор рабочей системы уравнений, используемой для анализа процесса пиролиза рабочих газов, определяется выбором конкретной схемы распада молекул и характером адсорбции водорода поверхностью. Система уравнений баланса, описывающая кинетику распада гидридов на поверхности эпитаксиальной пленки, строится по общей схеме, широко используемой при записи кинетических уравнений в физической химии [12]. В самом общем случае система содержит большое число уравнений, определяемых принимаемыми во внимание поверхностными реакциями. Использование полной системы кинетических уравнений для прогнозирования уровня поверхностных концентраций и характера поведения технологических зависимостей (чаще всего скорости роста пленки от температуры роста и давления газа в реакторе) в общем случае затруднено. Это связано с тем, что для ее решения необходимо знать как скорости распада каждого  $j$ -го радикала моносилана ( $v_{\text{SiH}_j}$ ) и величины коэффициентов адсорбции моносилана ( $S_{\text{SiH}_4}$ ) и десорбции водорода ( $\gamma_{\text{H}}$ ), так и вид зависимости коэффициентов встраивания атомов Si ( $r_{\text{Si}}$ ) от температуры и степени заполнения поверхности продуктами распада молекул. В настоящее время более или менее достоверно установлены только энергии активации некоторых из этих процессов. Численные значения указанных параметров, представленные в литературе на основе чаще всего косвенных данных, у разных авторов довольно сильно расходятся по величине.

Цель проводимого нами исследования заключалась в том, чтобы, используя данные выполненных на сегодняшний день технологических экспериментов, попытаться выявить связь между основными кинетическими коэффициентами системы и понять, насколько сильно влияет выбор используемой физико-химической модели процесса пиролиза молекул моносилана на характер изучаемых зависимостей. В дальнейшем при расчетах нами были использованы только упрощенные физико-химические модели, учитывающие присутствие на ростовой поверхности только одного наиболее долгоживущего радикала. Схема мономолекулярных физико-химических реакций на ростовой поверхности в простейшем случае может быть представлена в виде [13–16]



Процесс захвата поверхностью газообразной молекулы  $\text{SiH}_4(g)$  и ее пиролиз осуществляются на двух стадиях, описываемых соответственно первым и вторым уравнениями в системе (1). На первой стадии (первое уравнение) молекулы гидрида адсорбируются поверхностью с образованием радикала  $\underline{\text{SiH}}_j$  ( $j = 1-3$ , подчеркивание обозначает связь с поверхностью), а оторвавшиеся

от молекулы  $k$  атомов водорода,  $0 \leq k \leq (4 - j)$ , захватываются свободными незаблокированными поверхностными связями. Оставшиеся  $(4 - j - k)$  атомов водорода десорбируются в объем реактора и на рост слоя влияния не оказывают. Очевидно, что для прохождения данной реакции требуется наличие на поверхности  $k + 1$  свободных „болтающихся“ связей. На второй стадии (второе уравнение в системе (1)) происходит распад радикала  $\underline{\text{SiH}}_j$ , захваченного поверхностью. Высвободившиеся при этом  $n$  атомов водорода ( $0 \leq n \leq j$ ) адсорбируются  $n$  свободными поверхностными связями, тогда как оставшиеся  $(j - n)$  атомов водорода уходят в объем реактора. Одновременно с процессами адсорбции и пиролиза на поверхности кремния имеют место процессы десорбции поверхностного водорода  $\underline{\text{H}}$  и встраивания адатомов кремния  $\underline{\text{Si}}$  в растущий кристалл  $\text{Si}(\text{cr})$ :



Лимитирующей по времени здесь является реакция распада радикала  $\underline{\text{SiH}}_j$ , десорбция водорода с поверхности идет на обеих стадиях процесса ( $k, n \neq 0$ ). Согласно данным термодесорбционной спектроскопии, в условиях пониженных ростовых температур наиболее вероятен процесс с  $j = 3, k = 0$  [17]. Однако абсолютно достоверная информация о доминирующей роли того или иного типа радикала на поверхности в условиях реального эпитаксиального процесса на сегодняшний день отсутствует. Поэтому далее представленный анализ проведен в общем виде безотносительно к конкретному виду доминирующего радикала на поверхности роста.

Система кинетических уравнений (уравнений баланса) для безразмерных поверхностных концентраций продуктов распада силана  $\theta_i = n_i/n_s$  записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} 0 &= (k + 1)!(S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s)(\theta_{\text{nbl}})^{k+1} \\ &\quad - (n + 1)!v_{\text{SiH}_j}\theta_{\text{SiH}_j}(\theta_{\text{fr}})^n, \quad \theta_{\text{nbl}} = \theta_{\text{fr}} - j\theta_{\text{SiH}_j}, \\ 0 &= k(k + 1)!(S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s)(\theta_{\text{nbl}})^{k+1} \\ &\quad + n(n + 1)!v_{\text{SiH}_j}\theta_{\text{SiH}_j}(\theta_{\text{fr}})^n - \chi_{\text{H}}\theta_{\text{H}}, \\ 0 &= (n + 1)!v_{\text{SiH}_j}\theta_{\text{SiH}_j}(\theta_{\text{fr}})^n - r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}}, \\ \Sigma\theta_i &= \theta_{\text{SiH}_j} + \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} = 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  — концентрация адсорбционных центров на чистой поверхности  $\text{Si}$ . Индекс  $i$  означает  $\text{SiH}_j, \text{Si}, \text{H}, \text{fr}, \text{bl}, \text{nbl}$  и отвечает концентрациям адсорбируемых радикалов моносилана ( $\theta_{\text{SiH}_j}$ ), адатомов кремния ( $\theta_{\text{Si}}$ ), атомов водорода ( $\theta_{\text{H}}$ ), полному числу свободных ( $\theta_{\text{fr}}$ ), а также заблокированных ( $\theta_{\text{bl}}$ ) и неблокированных ( $\theta_{\text{nbl}}$ ) поверхностных „болтающихся“ связей. Три последние величины в общем случае связаны соотношением  $\theta_{\text{fr}} = \theta_{\text{bl}} + \theta_{\text{nbl}}$ . Факториальные множители соответствуют числу перестановок, т.е. числу возможных конфигураций мест, на которых можно

разместить адсорбируемые молекулы (атомы). Кинетические константы  $v_{\text{SiH}_j}, \chi_{\text{H}}, r_{\text{Si}}$ , входящие в уравнения системы (3), отвечают за скорость протекания соответствующего процесса (распад радикала моносилана, десорбция водорода, встраивание атомов  $\text{Si}$  в растущий слой) на поверхности роста. Величины  $F_{\text{SiH}_4}$  и  $S_{\text{SiH}_4}$  соответствуют потоку молекул, поступающих к поверхности, и коэффициенту их прилипания (адсорбции).

Кинетика ростовых процессов обычно изучается методом численного анализа полученной системы кинетических уравнений. При этом решение задачи по определению поверхностных концентраций  $\theta_i$  продуктов распада гидридов базируется на знании констант, входящих в кинетические уравнения и ответственных за скорость протекания того или иного процесса на поверхности роста. Константы требуют своего доопределения независимыми способами и могут быть рассчитаны с определенной долей достоверности, например, методами квантовой химии. В настоящей работе предпринята попытка определить значения кинетических коэффициентов на основе данных технологических экспериментов, широко представленных для моносилана в литературе. Чтобы уменьшить число свободных кинетических коэффициентов, требующих доопределения независимым образом, введем в систему уравнений (3) дополнительное уравнение, связывающее поверхностную концентрацию адатомов кремния со скоростью роста пленки  $\tilde{V}_{\text{gr}}$ :

$$\tilde{V}_{\text{gr}} = (n_0/n_0)r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}}. \quad (4)$$

Здесь  $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  — концентрация атомов кремния в единице объема кристалла. Использование полученной выше системы уравнений и многочисленных (см., например, [5]) для роста пленок кремния из моносилана данных по температурной зависимости скорости роста,  $\tilde{V}_{\text{gr}}(T_{\text{gr}})$ , и одновременно измеряемой концентрации поверхностного водорода позволяет однозначно определить коэффициенты  $\chi_{\text{H}}$  и уменьшить число уравнений в системе (3). Рассматривая концентрацию адсорбированного водорода  $\theta_{\text{H}}$  в качестве определяемого из эксперимента параметра задачи и зная скорость роста пленки (см. таблицу), нетрудно найти значения коэффициента десорбции  $\chi_{\text{H}}$  для широкой области ростовых температур. Соотношение, связывающее параметр десорбции водорода с поверхностной концентрацией  $\theta_{\text{H}}$  и со скоростью роста пленки  $V_{\text{gr}}$  нетрудно получить, комбинируя уравнения системы (3) (простые вычисления дают  $\chi_{\text{H}}\theta_{\text{H}} = (k + n)r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}}$ ) с уравнением (4). Окончательное выражение для  $\chi_{\text{H}}$  записывается в следующем виде:

$$\chi_{\text{H}} = (n_0/n_s)(k + n)\tilde{V}_{\text{gr}}/\theta_{\text{H}} = (1/l_0)(k + n)V_{\text{gr}}/\theta_{\text{H}}, \quad (5)$$

где  $l_0 = 1.23 \text{ \AA}$ . Из (5) следует, что параметр десорбции водорода с поверхности определяется только общим количеством водорода, адсорбируемого поверхностью, и не зависит от того, на какой стадии процесса пиролиза происходит захват поверхностью водорода или его

Значения скорости роста пленок кремния из моносилана в зависимости от температуры роста при давлении в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$  и соответствующая данным температурам степень покрытия поверхности Si адсорбируемым водородом (по данным работы [5]).

$T_{\text{гр}}, ^\circ\text{C}$	700	650	625	600	575	550	525	500	475	450
$V_{\text{гр}}, \text{Å}/\text{с}$	0.289	0.279	0.26	0.237	0.186	0.136	0.079	0.045	0.021	0.009
$\theta_{\text{H}}$	0.001	0.026	0.057	0.091	0.164	0.253	0.394	0.544	0.684	0.839

десорбция. Рассчитанный на основе экспериментальных данных [5] в интервале температур 450–700°C параметр десорбции водорода  $\chi_{\text{H}}$  характеризуется энергией активации  $E_a(\text{H}) = 1.74 \text{ эВ}$  [18].

Рассмотрим общее решение системы уравнений (3) для стационарного случая. В качестве независимых параметров системы выберем коэффициенты

$$\alpha = V_{\text{гр}}/l_0, \quad \beta = \theta_{\text{nbl}}^{(k+1)} = \frac{\alpha}{(k+1)!S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s},$$

$$\gamma = 1 - \beta^{1/(k+1)} - \theta_{\text{H}}, \quad (6)$$

определяемые через значения технологических параметров  $F_{\text{SiH}_4}$  (поток молекул к поверхности) и  $T_{\text{гр}}$  (температура роста) и измеряемых в процессе роста величин  $V_{\text{гр}}$  и  $\theta_{\text{H}}$ . Считается, что скорость роста  $V_{\text{гр}}$  и степень покрытия пленки водородом могут быть измерены непосредственно в ходе проводимого технологического эксперимента (см., например, [5,19]). При вычислениях мы использовали значения  $V_{\text{гр}}$  и  $\theta_{\text{H}}$ , представленные для наиболее важного диапазона ростовых температур в этих работах (см. таблицу). Исключая из системы безразмерные концентрации  $\theta_i$  и предполагая известным коэффициент прилипания молекулы к поверхности  $S_{\text{SiH}_4}$ , нетрудно установить взаимосвязь между коэффициентом встраивания  $r_{\text{Si}}$  и скоростью распада молекул моносилана  $\nu_{\text{SiH}_j}$  на поверхности растущей пленки:

$$\nu_{\text{SiH}_j} = \frac{\{j(1+1/j)^{n+1}/(n+1)!\}\alpha}{(\gamma - \alpha/r_{\text{Si}})[\gamma + (1+1/j)\beta^{1/(k+1)} - \alpha/r_{\text{Si}}]^n}. \quad (7)$$

Характерный вид зависимости, отражающей связь коэффициента встраивания атомов кремния с частотой распада моносилана, и соответствующие значения поверхностных концентраций  $\theta_i$  для наиболее часто обсуждаемой модели  $(jkn) = (311)$  с доминирующим на поверхности радикалом  $\text{SiH}_3$  при условии захвата поверхностью половины атомов водорода с молекулы представлены на рис. 1. Кривые рассчитаны по формуле (7) в диапазоне температур 450–700°C для  $S_{\text{SiH}_4} = 0.007$  и давления газа в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$ . Давление  $P_{\text{SiH}_4}$  моносилана, находящегося в камере роста при комнатной температуре, связано с потоком молекул  $F_{\text{SiH}_4}$  простым соотношением  $F_{\text{SiH}_4} = 526.5P_{\text{SiH}_4}$ . Выражение (7) и рис. 1, а при заданной скорости роста пленки и заданной степени ее покрытия водородом однозначным образом устанавливают взаимосвязь

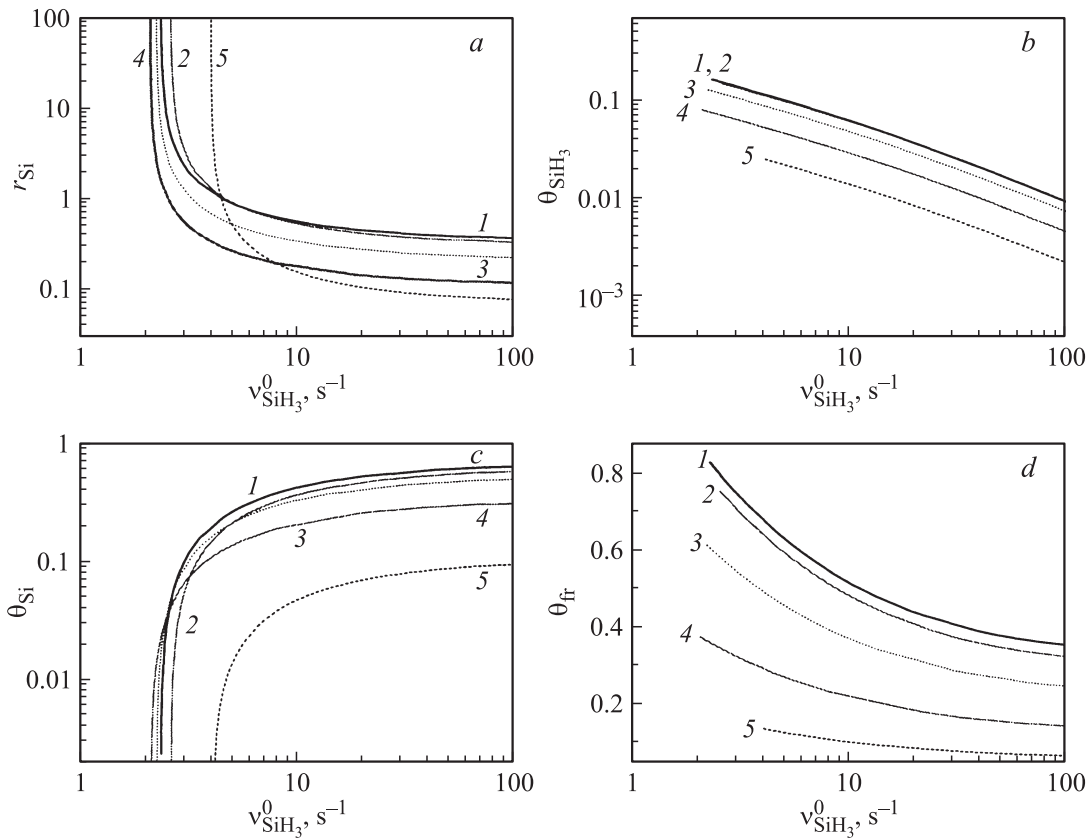
между коэффициентом встраивания атомов кремния и скоростью распада моногидрида на поверхности слоя. Кривые на рис. 1, b–d показывают характер зависимости поверхностных концентраций атомов Si и радикалов  $\text{SiH}_3$ , а также числа незаполненных поверхностных связей  $\theta_{\text{fr}}$  от скорости пиролиза молекул силана. Зависимость  $\theta_{\text{Si}}(\nu_{\text{SiH}_3})$ , как следует из рис. 1, c, носит пороговый характер и позволяет определить минимально возможное для рассматриваемой ситуации значение частоты пиролиза  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}$ .

Анализ формулы (7) показывает, что положение кривых на плоскости  $(r_{\text{Si}}, \nu_{\text{SiH}_j})$  для разных температур роста определяется как выбором основного типа адсорбируемого радикала (параметр  $j$ ), так и характером захвата водорода поверхностью (параметры  $k, n$ ). Расчеты показывают, что последний фактор значительно сильнее сказывается на положении кривых, чем выбор модели пиролиза молекулы. Исходя из вида формулы (7) нетрудно найти нижние предельные значения для скорости распада молекул силана,

$$\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j} = \frac{\{j(1+1/j)^{n+1}/(n+1)!\}\alpha}{\gamma[\gamma + (1+1/j)\beta^{1/(k+1)}]^n}, \quad (8)$$

соответствующие условию  $r_{\text{Si}} \rightarrow \infty$ . Нижняя граница  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}$  допустимых значений параметра  $\nu_{\text{SiH}_j}$  определяется как температурой пиролиза, так и путями распада процесса, на что указывает ее зависимость от выбора физико-химической модели процесса пиролиза.

Минимально допустимое значение коэффициента встраивания определяется условием  $\tilde{r}_{\text{Si}} = \alpha/\gamma$  или  $\tilde{r}_{\text{Si}} = \alpha/\{\gamma + [(j+1)/j]\beta^{1/(k+1)}\}$ . Как показывают расчеты, второе асимптотическое решение можно не принимать во внимание, так как оно приводит к нефизическим значениям концентраций продуктов распада или свободных связей на поверхности. Значения  $\tilde{r}_{\text{Si}}$  в интервале от 0.1 до 1 практически для всех типов моделей лишь опосредственно, через коэффициент  $0 \leq k \leq (4-j)$ , зависят от выбора доминирующего радикала на поверхности роста. С ростом температуры величина  $\tilde{r}_{\text{Si}}$ , как и следовало ожидать, растет (см. рис. 1, a) и слабо зависит от скорости пиролиза. Данная ситуация, соответствующая низким значениям параметра  $\tilde{r}_{\text{Si}}$ , вообще говоря, не характерна для кремниевой системы. Она более подходит, например, для описания распада на поверхности Si молекул  $\text{CH}_j$ , для которых низкие значения коэффициента встраивания атомов углерода в кремниевую матрицу являются более вероятными вследствие



**Рис. 1.** Общий вид зависимостей коэффициента встраивания  $r_{\text{Si}}$  (a), поверхностных концентраций  $\theta_{\text{SiH}_j}$  (b),  $\theta_{\text{Si}}$  (c) и  $\theta_{\text{fr}}$  (d) от префактора частоты распада молекул моносилана  $\nu_{\text{SiH}_j}^0$  для модели (311) и температур роста  $T_{\text{gr}} = 700$  (1), 600 (2), 550 (3), 500 (4), 450°С (5) при  $S_{\text{SiH}_4} = 0.007$  и давлении газа в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3$  мТорр. Соответствующие численные значения  $V_{\text{gr}}$  и  $\theta_{\text{H}}$ , взятые из [5], представлены в таблице,  $\nu_{\text{SiH}_j} = \nu_{\text{SiH}_j}^0 \exp(-E_a/k_B T_{\text{gr}})$ ,  $E_a = 0.08$  [8].

низкой эффективности растворения углерода в кремнии. Низкие значения коэффициента встраивания  $r_{\text{C}}$  соответствуют высокому уровню заполнения поверхностных связей адатомами углерода, т.е. накоплению углерода на поверхности пластины, и не связаны со скоростью распада радикалов молекул углеводорода.

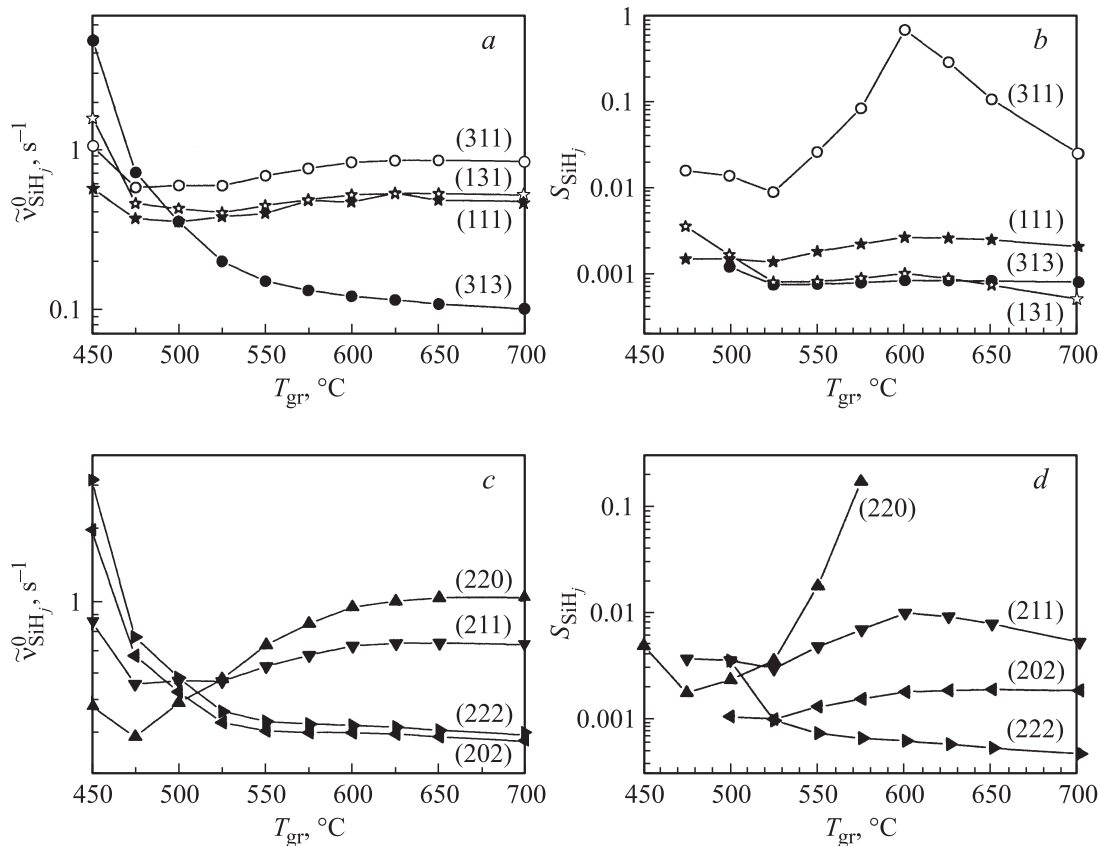
Наличие связи между параметрами  $r_{\text{Si}}$  и  $\nu_{\text{SiH}_j}$  позволяет легко определить значения поверхностных концентраций атомов кремния  $\theta_{\text{Si}}$ , радикалов молекулы силана  $\theta_{\text{SiH}_j}$  и концентрацию свободных связей на поверхности  $\theta_{\text{fr}}$  как функций частоты распада  $\nu_{\text{SiH}_j}$ :

$$\begin{aligned} \theta_{\text{Si}} &= \alpha/r_{\text{Si}}, & \theta_{\text{SiH}_j} &= (\gamma - \theta_{\text{Si}})/(j + 1), \\ \theta_{\text{fr}} &= 1 - \theta_{\text{SiH}_j} - \theta_{\text{Si}} - \theta_{\text{H}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Характер покрытия поверхности кремния продуктами распада моносилана для модели (311) показан на рис. 1, b–d. Видно, что изменение соотношения между скоростью распада молекул и частотой встраивания атомов кремния в растущий слой в пользу последней приводит к накоплению молекул  $\text{SiH}_j$  и появлению значительного числа незанятых связей  $\theta_{\text{fr}}$  на поверхности роста при одновременном резком уменьшении концентрации адатомов кремния  $\theta_{\text{Si}}$ . Рост числа незанятых

поверхностных связей способствует ускорению процесса диффузии адатомов Si по поверхности, увеличивая тем самым скорость встраивания  $r_{\text{Si}}$ . В настоящей работе мы не учитываем возможный эффект растворения водорода в кремнии, вследствие чего поверхностная концентрация атомов водорода не зависит от скорости пиролиза молекул силана и определяется только десорбционными свойствами поверхности.

Эффективность ростового процесса определяется частотой распада моносилана и скоростью десорбции водорода с ростовой поверхности. Скорость пиролиза молекул силана, равно как и скорость десорбции водорода с поверхности, можно увеличить, возбуждая связи атомов в молекуле, например, электромагнитным излучением резонансной частоты. При этом повышение эффективности пиролиза не требует сильного дополнительного разогрева молекулы из-за относительно низкой энергии активации процесса распада силана на поверхности кремния (для моносилана  $E_a \approx 0.08$  эВ [8]). Расчеты (рис. 1, 2) показывают, что характерное значение частоты пиролиза моносилана  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}$  для модели  $(jkn) = (311)$  и заданного значения коэффициента адсорбции  $S_{\text{SiH}_j} = 0.007$  в интервале темпера-



**Рис. 2.** Температурные зависимости минимального значения префактора  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}^0$  (*a, c*), соответствующего  $r_{\text{Si}} \rightarrow \infty$ , при заданном значении коэффициента прилипания молекул к поверхности  $S_{\text{SiH}_j} = 0.007$ , и коэффициента адсорбции  $S_{\text{SiH}_j}$  (*b, d*) при заданном значении префактора  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}^0 = 2$  для разных моделей пиролиза (*jkn*) и разных условий захвата водорода поверхностью, определяемых индексами *k, n*.

тур 450–700°C лежит в диапазоне 0.6–1 с<sup>-1</sup>. При этом изменение температуры от 450 до 500°C приводит к падению параметра  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}$  почти в 2 раза, в то время как активационный множитель  $\sim \exp(-eE_a/kT_{\text{gr}})$ , хотя незначительно (на ~ 10%), но растет. В температурном интервале 500–700°C с повышением температуры роста для данной модели наблюдается уменьшение времени жизни радикалов молекул силана на ростовой поверхности с 2 с при 500°C до 1 с при  $T_{\text{gr}} = 700^\circ\text{C}$ . Увеличение времени жизни радикалов молекул силана на ростовой поверхности с повышением температуры роста от 450 до 500°C, как будет показано далее, является специфической особенностью большинства используемых моделей. В этом диапазоне температур измерения скорости роста пленки, однако, сильно затруднены вследствие чрезвычайно низких их значений, что не исключает и возможность появления заметных погрешностей при оценке величины кинетических коэффициентов.

Существование хорошо выраженной (рис. 1, *a*) температурной зависимости префактора  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}^0$  требует проведения более тщательного анализа зависимости  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}^0(T_{\text{gr}})$  с использованием более широкого круга моделей пиролиза молекул на ростовой поверхности. Результаты расчета

температурных зависимостей  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}(T_{\text{gr}})$  для  $j = 3, 2, 1$  и разных значений параметров *k* и *n* представлены на рис. 2, *a, c*. В области повышенных ростовых температур ( $T_{\text{gr}} > 550^\circ\text{C}$ ), где скорость роста определяется в основном величиной потока к поверхности молекул рабочего газа, частота пиролиза слабо растет. Из сравнения кривых на рис. 2 видно, что  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}$  для большинства предложенных к рассмотрению моделей, за исключением моделей (313), (202), (222), при  $T_{\text{gr}} > 600^\circ\text{C}$  растет с ростом температуры, принимая значения в диапазоне частот 0.5–2 с<sup>-1</sup>. Префактор  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_j}^0$  соответственно меняется в интервале от 1 до 3 с<sup>-1</sup>.

В области пониженных ростовых температур ( $T_{\text{gr}} < 500^\circ\text{C}$ ), где скорость роста пленки лимитируется адсорбируемым поверхностным водородом, характер температурной зависимости сильно зависит от характера поверхностных распадных процессов. Сравнение кривых на рис. 2, *a, c* показывает, что для всех случаев характерным является падение скорости распада молекул в области низких температур эпитаксиального процесса (менее 500°C). При этом наклон соответствующей кривой возрастает по мере увеличения параметра *n*, т. е. с возрастанием доли адсорбируемого поверхностью

водорода на второй стадии процесса пиролиза. Ряд моделей (313), (222), (202), как следует из рис. 2, *a, c*, допускают, вследствие более сильной по сравнению с активационным множителем температурной зависимости префактора, только падение скорости пиролиза радикалов молекулы силана во всем диапазоне рассматриваемых температур. Данная ситуация маловероятна, поэтому с высокой степенью уверенности эти модели пиролиза могут быть исключены из рассмотрения. Нужно, однако, заметить, что только прямые измерения и определение характера температурной зависимости скорости распада молекул на поверхности роста могут позволить отдать предпочтение окончательному выбору той или иной модели рассматриваемого процесса.

Выше при расчетах мы предполагали, что коэффициент прилипания  $S_{\text{SiH}_4}$  остается постоянным во всем исследуемом температурном интервале, вследствие чего все особенности температурного поведения измеряемых величин ( $V_{\text{gr}}$  и  $\theta_{\text{H}}$ ) проявляются только в отклонении зависимости  $v_{\text{SiH}_4}(T_{\text{gr}})$  от стандартного поведения. Очевидно, если предположить, что зависимость  $v_{\text{SiH}_4}$  от  $T_{\text{gr}}$  является, как это обычно принято считать, чисто активационной с энергией активации  $E_a = 0.08$  эВ и префактором  $v_{\text{SiH}_4}^0 = \text{const}$ , особенности поведения кинетических коэффициентов, связанные с отклонением их температурной зависимости от экспоненциального вида, будут перенесены на коэффициент адсорбции  $S_{\text{SiH}_4}$ . Выбирая на основании рис. 2, *a, c* наиболее характерное значение  $v_{\text{SiH}_4}^0 = 2$  (в интервале температур  $T_{\text{gr}} = 700\text{--}450^\circ\text{C}$  частота  $v_{\text{SiH}_4}$  принимает значения от 0.7 до  $0.5\text{ c}^{-1}$  соответственно), нетрудно на основании формул (6), (8) проанализировать характер температурного поведения параметра  $S_{\text{SiH}_4}$ . Температурные зависимости коэффициента прилипания молекул моносилана к поверхности для различных кинетических моделей представлены на рис. 2, *b, d*. Из приведенного рисунка следует, что для большинства используемых моделей коэффициент  $S_{\text{SiH}_4}$  принимает значения в интервале 0.001–0.01, не сильно меняясь с изменением температуры. В области пониженных температур ( $T_{\text{gr}} < 500^\circ\text{C}$ ) практически для всех кинетических моделей наблюдается рост коэффициента адсорбции и резкое увеличение частоты  $\tilde{v}_{\text{SiH}_4}^0$ . Отсутствие точек на ряде температурных зависимостей коэффициента адсорбции  $S_{\text{SiH}_4}$  указывает на более высокие значения префактора,  $\tilde{v}_{\text{SiH}_4}^0 > 2$ , допустимые в области соответствующих температур роста.

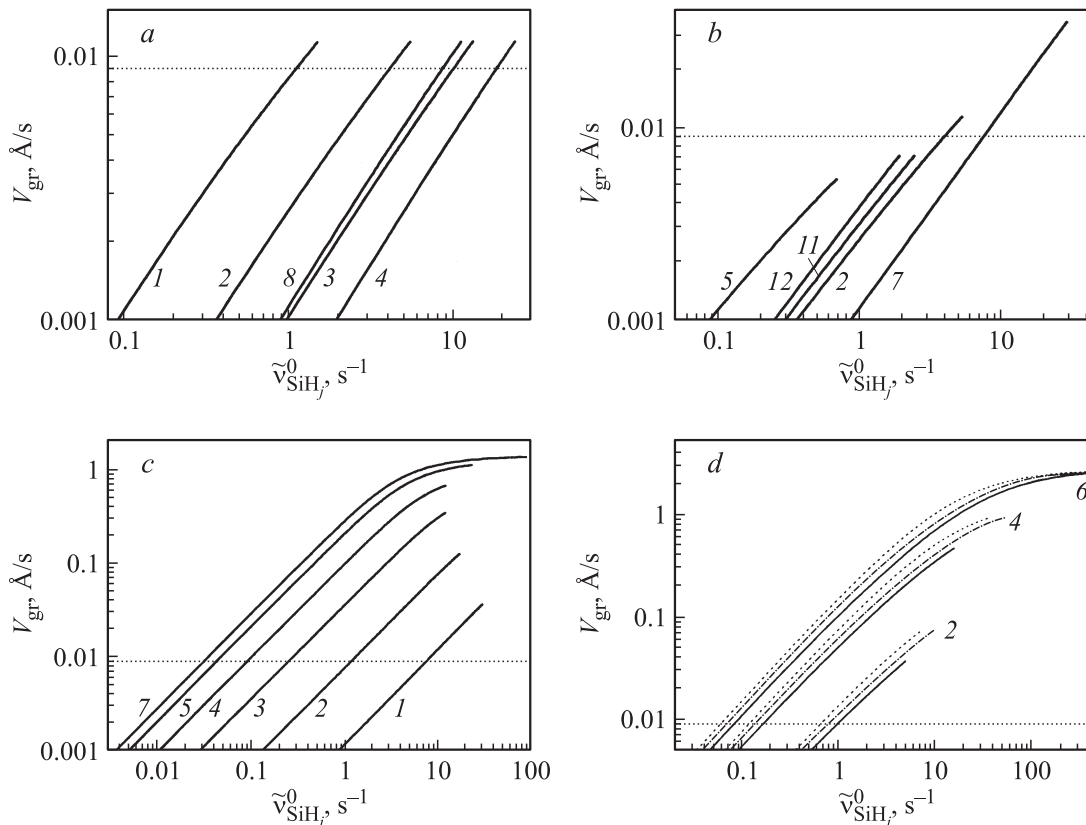
Таким образом, результаты анализа кинетических уравнений с учетом экспериментальных данных реальных технологических экспериментов позволяют установить взаимосвязь параметра встраивания атомов кремния, поверхностных концентраций продуктов распада, числа поверхностных свободных связей со скоростью распада молекул на поверхности в условиях ростового эксперимента. На основе анализа характера температурных зависимостей скорости распада поверхностных

молекул можно указать физико-химические модели процесса пиролиза, которые с наибольшей степенью вероятности отвечают реальному эксперименту. На основании проведенных расчетов нами оценены характерные времена жизни радикалов молекулы моносилана на поверхности кремния и значения коэффициента адсорбции, а также показана явная зависимость префактора частоты пиролиза от температуры, наиболее ярко проявляющаяся в области низких ростовых температур.

### 3. Зависимость скорости роста пленки Si от скорости распада молекул силана

Выше при расчетах мы задавали скорость роста пленки исходя из результатов технологического эксперимента (таблица). Очевидно, что, меняя каким-либо способом скорость распада молекул на поверхности, можно влиять на скорость эпитаксиального процесса. Повышение скорости наращивания монокристаллических пленок в условиях пониженных ростовых температур является сегодня одной из наиболее важных задач в газофазной вакуумной технологии кремниевых гетероструктур. Кажущееся на первый взгляд простое решение проблемы низкотемпературной эпитаксии кремния из гидридов путем ускорения процесса пиролиза молекул на поверхности, как видно из рис. 1, приводит к уменьшению коэффициента встраивания  $r_{\text{Si}}$  при сохранении низких значений скорости роста слоя. Данное обстоятельство связано с резким нарастанием концентрации адатомов кремния на поверхности пленки при одновременном снижении числа свободных поверхностных связей. Концентрация атомов водорода на поверхности при заданной температуре роста определяется десорбционными свойствами поверхности и практически не зависит от скорости распада молекул силана. Поэтому при низкой температуре роста степень и характер заполнения поверхности водородом, наряду с его десорбцией, являются главными факторами, определяющими скорость эпитаксиального процесса.

Для высоких значений коэффициента встраивания ( $r_{\text{Si}} \gg 1$ ) частота  $v_{\text{SiH}_j}$  принимает свое минимальное значение, равное  $\tilde{v}_{\text{SiH}_j}$ . Величина  $\tilde{v}_{\text{SiH}_j}$  является функцией всех параметров задачи и зависит как от выбора модели распада моносилана, так и от характера заполнения поверхности водородом. Измеряя величину  $\tilde{v}_{\text{SiH}_j}$ , можно однозначно определить, какая схема распада молекул гидрида в наибольшей степени отвечает изучаемому процессу пиролиза. Согласно формуле (8), частота  $\tilde{v}_{\text{SiH}_j}$  однозначным образом связана со скоростью роста слоя Si, как это показано, в частности, на рис. 3. Кривые на рис. 3 получены для температуры  $T_{\text{gr}} = 450^\circ\text{C}$  и разных моделей пиролиза безотносительно к характеру температурных зависимостей, представленных на рис. 2. Пунктирные линии на рис. 3 соответствуют значению скорости роста пленки  $V_{\text{gr}} = 0.009 \text{ \AA}/\text{c}$ , оцененному из



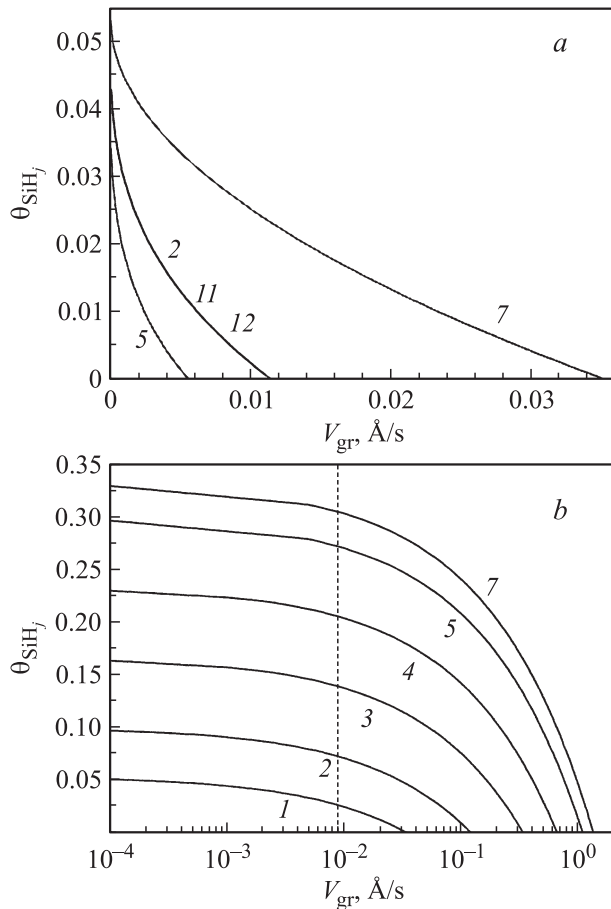
**Рис. 3.** Зависимости скорости роста пленки Si от частоты распада моносилана при  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$ ,  $S_{\text{SiH}_3} = 0.007$ ,  $T_{gr} = 450^\circ\text{C}$  для разных моделей пиролиза, определяемых совокупностью индексов  $(jkn)$ , и разных  $\theta_{\text{H}}$ . *a, b*: 1 — (310), 2 — (311), 3 — (312), 4 — (313), 5 — (220), 7 — (202), 8 — (212), 11 — (211), 12 — (111);  $\theta_{\text{H}} = 0.839$ . *c, d*:  $\theta_{\text{H}} = 0.839$  (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.3 (4), 0.1 (5), 0.01 (6), 0.001 (7); *c* — модель (202); *d* — модели (311) (сплошная линия), (211) (штрихпунктирная), (111) (штриховая). Пунктирные горизонтальные линии соответствуют реально наблюдаемым (в отсутствие активации процесса пиролиза) значениям скорости роста  $V_{gr} = 0.009 \text{\AA}/\text{с}$ .

эксперимента (см. таблицу). Данному значению скорости роста соответствует частота  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}$ , попадающая в диапазон значений  $1\text{--}10 \text{ с}^{-1}$  при переходе от одной модели к другой. Проведенные расчеты показывают, что поведение изучаемых кривых зависит как от выбора доминирующего радикала на поверхности роста, так и от характера захвата атомов молекулярного водорода поверхностью. Максимально возможное увеличение скорости роста за счет ускорения процесса пиролиза, согласно рис. 3, *a, b*, лишь незначительно превышает наблюдаемое в реальном эксперименте значение и не может быть сделано более  $V_{gr}^{\text{max}} \approx 0.3 \text{\AA}/\text{с}$ .

Кривые на рис. 3, *b* отражают зависимость положения кривых  $V_{gr}(\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}^0)$  от того, на какой стадии процесса пиролиза происходит захват поверхностью водорода. Количество водорода, уходящего с молекулы на поверхность, во всех выбранных моделях одинаково. Их сравнение показывает, что выбор основного типа поверхностного радикала слабо сказывается на положении кривых (рис. 3, *b*, кривые 2, 11, 12), в отличие от того, каким образом и на какой стадии процесса водород адсорбируется поверхностью. Повы-

шение эффективности захвата водорода поверхностью на второй стадии процесса пиролиза смещает кривые (ср. кривые 5, 2, 7 на рис. 3, *b*) в сторону больших значений  $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}^0$ . Как следствие, при низкой скорости пиролиза ( $\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}^0 < 0.5 \text{ с}^{-1}$ ) наибольшие скорости роста пленки достигаются при уходе водорода с молекулы на поверхность в момент ее захвата (рис. 3, *b*, кривая 5), т. е. на первой ступени распада молекулы. Для достижения больших скоростей эпитаксии за счет увеличения скорости распада адсорбируемых молекул более выгодной является ситуация ухода водорода с молекулы на поверхность в момент развала поверхностного радикала (рис. 3, *b*, кривая 7). Для всех рассматриваемых моделей с ростом скорости распада молекул имеет место ограничение зависимости  $V_{gr}(\tilde{\nu}_{\text{SiH}_3}^0)$ , связанное с необходимостью одновременного выполнения условия  $0 < \theta_{\text{SiH}_3} < 1$ . В соответствии с поведением кривых на рис. 4, *a* резкое падение концентрации радикалов силана на поверхности кремния является основным фактором, ограничивающим верхнее значение частоты распада и соответственно значение максимально возможной в системе скорости роста слоя. Анализ приведенных на рис. 3, *a, b* зави-





**Рис. 4.** Степень заполнения поверхностных связей радикалами силана в зависимости от скорости роста пленки при  $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$ ,  $S_{\text{SiH}_3} = 0.007$ ,  $T_{\text{гр}} = 450^\circ\text{C}$  для разных моделей пиролиза, определяемых совокупностью индексов ( $jkn$ ). *a*: 2 — (311), 5 — (220), 7 — (202), 11 — (211), 12 — (111);  $\theta_{\text{H}} = 0.839$ . *b*: модель (202),  $\theta_{\text{H}} = 0.839$  (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.3 (4), 0.1 (5), 0.001 (7).

симостей показывает, что более реалистичными являются физико-химические модели пиролиза с  $n \geq 1$ , в которых захват поверхностью водорода осуществляется преимущественно на стадии процесса распада радикалов силана, адсорбированных поверхностью.

Более эффективно можно управлять скоростью роста, возбуждая связи поверхностного водорода и ускоряя его десорбцию с поверхности кремния. Возрастание скорости роста при очистке поверхности от водорода связано не только с увеличением числа свободных поверхностных связей, но и с повышением при заданных значениях  $\tilde{v}_{\text{SiH}_3}$  и  $T_{\text{гр}}$  концентрации адсорбируемых на поверхности радикалов моносилана (рис. 4, *b*). Из рис. 3, *c, d* следует, что при изменении степени покрытия поверхности водородом при заданных температуре и частоте распада моносилана скорость роста пленки может существенно возрасти, приближаясь к ее высокотемпературным значениям. Максимально допустимая скорость роста (рис. 3, *c*) на 2 порядка (при переходе

от кривой 1 к кривой 7) может превысить наблюдаемое в стандартном технологическом эксперименте значение  $V_{\text{гр}} = 0.009 \text{ \AA/s}$ .

Таким образом, увеличить скорость роста пленки можно как увеличивая частоту распада радикалов силана, так и повышая скорость десорбции водорода с поверхности. Проведенный анализ показывает, что использование второго фактора, а именно увеличения десорбции водорода с поверхности, приводит к более заметному эффекту. При фиксированной частоте распада молекул силана и заданном типе основного адсорбируемого радикала, соответствующего  $j = \text{const}$ , скорость роста пленки существенно разная для случаев, когда адсорбция водорода поверхностью осуществляется только на начальной стадии процесса, т.е. при  $n = 0$ , и когда водород адсорбируется поверхностью только на конечной стадии процесса, т.е. при  $k = 0$ . При фиксированных значениях параметров  $k$  и  $n$  скорость роста пленки слабо зависит от выбора модели, т.е. от изменения параметра  $j$ . Причина такого различия связана с тем, что в первом случае ( $n = 0$ ) поверхность покрывается водородом, обуславливая при заданной скорости роста низкие значения поверхностной концентрации  $\theta_{\text{SiH}_3}$  (рис. 4, *a*, кривая 5) и соответственно низкие значения скорости пиролиза молекул. Во втором случае ( $k = 0$ ) молекулы гидрида садятся на чистую поверхность пленки, обеспечивая изначально высокие значения поверхностной концентрации  $\theta_{\text{SiH}_3}$  (рис. 4, *a*, кривая 7), отвечающие для той же скорости роста высоким значениям частоты распада молекул  $\text{SiH}_3$ .

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проектам № 08-02-00065 и 08-02-97017р-„поволжье“.

## Список литературы

- [1] D.W. Greve. *Mater. Sci. Engin.*, **B18**, 22 (1993).
- [2] B.S. Meyerson. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 797 (1986).
- [3] T.P. Chen, T.F. Lei, H.C. Lin, C.Y. Chang, W.Y. Hsieh, L.J. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1853 (1994).
- [4] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura, N. Aizaki. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2213 (1987).
- [5] K.J. Kim, M. Suemitsu, M. Yamanaka, N. Miyamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3461 (1993).
- [6] B.A. Joyce, J.M. Fernandez, M.H. Xie, J. Zhang, A. Matsumura, A.G. Taylor. *J. Cryst. Growth*, **164**, 214 (1996).
- [7] B. Cunningham, J.O. Chu, S. Akbar. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3574 (1991).
- [8] A. Vittadini, A. Selloni. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4756 (1995).
- [9] R. Chelly, J. Werckmann, T. Angot, P. Louis, D. Bolmont, J.J. Koulmann. *Thin Sol. Films*, **294**, 84 (1997).
- [10] M.I. Larsson, W.X. Ni, K. Joellsson, G.V. Hansson. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1409 (1994).
- [11] Y. Pauleau, D. Tonneau. *J. Appl. Phys.*, **91**, 1553 (2002).
- [12] Ю.К. Товбин. *Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело* (М., Наука, 1990).
- [13] L.K. Orlov, A.V. Potapov, S.V. Ivin. *Sol. St. Phenomena*, **69–70**, 221 (1999).

- [14] Л.К. Орлов, А.В. Потапов, Н.Л. Ивина, С.В. Ивин. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 3, 62 (2002).
- [15] Л.К. Орлов, Т.Н. Смылова. ФТП, **40**, 45 (2006).
- [16] Л.К. Орлов, Т.Н. Смылова. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 11, 99 (2005).
- [17] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach. J. Chem. Phys., **93**, 7493 (1990).
- [18] Л.К. Орлов, Т.Н. Смылова. ФТП, **39**, 1320 (2005).
- [19] Л.К. Орлов, С.В. Ивин. ФТП, **41**, 56 (2007).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Vacuum hydride epitaxy of silicon: kinetics of monosilane pyrolysis on a growth surface**

*L.K. Orlov, S.V. Ivin\**

Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhnii Novgorod, Russia

\* Nizhnii Novgorod State Technical University,  
603950 Nizhnii Novgorod, Russia