

Особенности двухкомпонентного распада молекул моносилана на поверхности кремния в условиях эпитаксиального процесса

© Н.Л. Ивина^{†‡}, Л.К. Орлов^{+*¶}

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

^{*} Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

[‡] Академия при Президенте Российской Федерации, РАНХ и ГС (кафедра информатики и информационных технологий), 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 9 сентября 2013 г. Принята к печати 25 сентября 2013 г.)

С использованием результатов технологических экспериментов на базе двухкомпонентной кинетической модели ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{SiH}$) определена область характерных частот распада радикалов молекул гидридов кремния, адсорбируемых поверхностью роста слоя в диапазоне температур 450–700°C, и оценена степень покрытия поверхности кремния радикалами SiH_j в условиях эпитаксиального роста. Определены характер температурных зависимостей степени заполнения поверхности отдельными фрагментами молекул и скорости их распада на поверхности кремния в различных режимах, соответствующих постоянству во всем температурном интервале отношения концентраций радикалов моносилана ($\text{SiH} = g \text{SiH}_3$), либо постоянству скоростей их распада ($\nu_{\text{SiH}_3} = \xi \nu_{\text{SiH}}$). Показано, что наблюдаемый вид температурной зависимости скорости распада молекул на поверхности роста не описывается простыми кривыми активационного типа, что связано с особенностями взаимодействия молекулярного пучка гидрида с поверхностью Si в условиях низкого и высокого уровней заполнения поверхностных связей водородом. Рассмотрено влияние на вид температурных зависимостей характера адсорбции атомов водорода и различных условий их перехода с молекулы на поверхность роста.

1. Введение

Эффекты взаимодействия молекулярных пучков гидридов с поверхностью кремния и сопутствующие им явления, протекающие на межфазной границе газ–твердое тело, лежат в основе метода молекулярно-пучковой эпитаксии, используемого для решения разнообразных задач микро- и наноэлектроники. В методе высоковакуумной слоевой эпитаксии наращивание слоев с применением в качестве молекулярных источников высокочистых химических соединений происходит в условиях заполнения поверхностных связей продуктами распада молекул рабочего газа в довольно широком интервале ростовых температур. В данных условиях процесс эпитаксиального роста тесно связан с механизмами захвата и особенностями пиролиза адсорбируемых эпитаксиальной поверхностью молекул. Очевидно, что достижение в технологии требуемого результата немислимо без детального понимания всей совокупности процессов, протекающих на ростовой поверхности. Поэтому в последние годы в литературе не только наблюдается повышенный интерес к чисто практическим вопросам, связанным с получением совершенных эпитаксиальных структур, но и значительное внимание уделяется анализу явлений, протекающих на ростовой поверхности пластины кремния, а также механизмам роста и легирования слоев [1–3]. Данная задача даже в простейшем случае однокомпонентной системы сильно усложняется при использовании источников молеку-

лярных потоков вследствие специфики и многообразия физико-химических процессов, протекающих в окрестности гетерофазной границы [4–6].

Ранее нами была построена однокомпонентная кинетическая модель распада молекул силана на поверхности кремния в условиях эпитаксиального роста слоев и определены характеристики основных кинетических констант, ответственных за скорость десорбции водорода с ростовой поверхности и скорость распада молекул на поверхности роста. Разработана относительно простая методика, позволяющая не только оценивать концентрации фрагментов молекул, адсорбируемых поверхностью, но и анализировать зависимость основных кинетических параметров от температуры и давления газов в реакторе [7–9]. При проведении кинетического анализа большинством авторов чаще всего используются максимально упрощенные мономолекулярные модели процесса пиролиза. Физико-химические и кинетические модели, основанные на этом приближении, не только обеспечивают вполне приемлемое понимание основных механизмов процессов и реакций, протекающих на поверхности пластины, но и допускают возможность определения наиболее важных кинетических констант и проведения уверенного анализа наблюдаемых температурных зависимостей. До настоящего времени, однако, полная ясность в путях прохождения реакций пиролиза, даже для таких хорошо изученных молекул, как молекулы моногидрида и дигидрида кремния, все еще отсутствует. Вследствие этого физико-химические модели, используемые при расчетах разными авторами, различаются по ряду принципиальных позиций [5–12], а

¶ E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

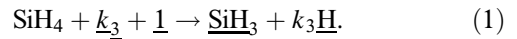
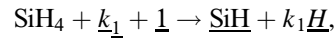
модели роста слоев, принимающие во внимание детали пиролиза молекул на поверхности роста с участием более одного радикала, захватываемого поверхностью на различных стадиях сорбционного процесса, в литературе практически отсутствуют. Трудности, возникающие при этом в описании однозначным образом соответствующих кинетических и температурных зависимостей, связаны чаще всего с необходимостью привлечения для анализа дополнительных экспериментальных данных, если таковые имеются, в частности по величинам поверхностных концентраций отдельных фрагментов молекул, адсорбируемых ростовой поверхностью. Проблемы в ряде случаев могут быть обусловлены и громоздкостью проводимых численных расчетов, основанных на численном анализе системы нелинейных кинетических уравнений, включающей большое число независимых параметров [13,14].

2. Уравнения кинетики пиролиза молекул гидрида кремния на поверхности кремниевой пластины

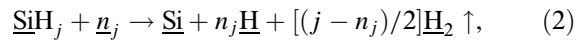
Целью настоящего исследования являлось получение на базе данных проводимых технологических экспериментов и уравнений кинетики соотношений, позволяющих рассчитывать поверхностные концентрации фрагментов молекул, адсорбируемых поверхностью кремния в процессе взаимодействия ее с молекулярным пучком. Важным представляется также установление взаимосвязи скорости распада адсорбируемых молекул с другими кинетическими коэффициентами и понимание того, как сильно выбор модели распада молекул влияет на характер температурных зависимостей соответствующих кинетических коэффициентов. В отличие от ранее рассмотренных моделей распада молекулы моносилана SiH₄ с одним устойчивым радикалом SiH_{*j*} (*j* = 1–3) на поверхности кремниевой пластины, в настоящей работе предполагается, что молекула гидрида распадается как минимум на два различных поверхностных радикала. Далее для молекулы моносилана мы рассмотрим вариант распада молекулы на фрагменты SiH_{*j*} с *j* = 3 и 1, что соответствует экспериментальным данным, полученным методами инфракрасной (ИК) спектроскопии [16,17] и масс-спектрометрии [18].

Совокупность физико-химических реакций, протекающих на ростовой поверхности кремния, в общем случае объединяют процесс захвата поверхностью газообразной молекулы и последующий ее распад на два радикала. Захват поверхностью водорода с молекулы гидрида осуществляется на двух стадиях: у поверхности пластины (в дальнейшем характеризуется индексом *k*) и непосредственно на поверхности роста (с этим процессом связан индекс *n*). Одновременно с процессами захвата и распада молекулы важную роль на поверхности кремния в условиях роста пленки играют процессы десорбции атомов

водорода H, захваченных поверхностью, и процессы встраивания адатомов Si в растущий кристалл кремния Si(cr). В соответствии со сказанным, общая схема бимолекулярных физико-химических реакций, протекающих на ростовой поверхности кремния и определяющих процесс пиролиза молекул моносилана, участвующих в ростовом процессе, может быть записана в виде



Подчеркивание означает наличие на поверхности свободной связи (*i*), либо появление фрагмента молекулы, связанного с поверхностью (*A*). Общий поток молекул моносилана F_{SiH_4} разделяется на две компоненты: $F_{\text{SiH}_4} = F^{(1)} + F^{(3)} = hF_{\text{SiH}_4} + (1 - h)F_{\text{SiH}_4}$, где коэффициенты *h* и (1 - *h*) отражают долю молекул моносилана в общем потоке, захватываемых поверхностью и распадающихся на радикалы SiH_{*j*} с соответствующим значением индекса *j*. Последующий распад радикалов молекул моносилана, захваченных поверхностью, на отдельные составляющие происходит по схеме



где *j* = 1, 3, *n_j* = 0 - *j*.

Соответствующая представленным выше физико-химическим уравнениям система кинетических уравнений для безразмерных поверхностных концентраций продуктов распада гидрида $\theta_i = n_i/n_s$ может быть записана, по аналогии с ранее принятой формой записи [8,9], в следующем виде:

$$\begin{aligned} (k_1 + 1)!(S_{\text{SiH}_4} F^{(1)}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k_1+1} &= (n_1 + 1)!v_{\text{SiH}}\theta_{\text{SiH}}(\theta_{\text{fr}})^{n_1}, \\ (k_3 + 1)!(S_{\text{SiH}_4} F^{(3)}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k_3+1} &= (n_3 + 1)!v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}(\theta_{\text{fr}})^{n_3}, \\ (n_3 + 1)!v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}(\theta_{\text{fr}})^{n_3} + (n_1 + 1)!v_{\text{SiH}}\theta_{\text{SiH}}(\theta_{\text{fr}})^{n_1} &= r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}}, \\ k_1(k_1 + 1)!(S_{\text{SiH}_4} F^{(1)}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k_1+1} + k_3(k_3 + 1)! & \\ \times (S_{\text{SiH}_4} F^{(3)}/n_s)(\theta_{\text{nbI}})^{k_3+1} + n_1(n_1 + 1)!v_{\text{SiH}}\theta_{\text{SiH}}(\theta_{\text{fr}})^{n_1} & \\ + n_3(n_3 + 1)!v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}(\theta_{\text{fr}})^{n_3} &= m!\chi_{\text{H}}\theta_{\text{H}}^m. \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее уравнение в (3) отражает баланс прихода и ухода атомов водорода с поверхности. Уравнения (3) необходимо также дополнить уравнением нормировки

$$\Sigma \theta_i = \theta_{\text{SiH}_3} + \theta_{\text{SiH}} + \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} = 1,$$

$$\theta_{\text{nbI}} = \theta_{\text{fr}} - 3\theta_{\text{SiH}_3} - \theta_{\text{SiH}} \quad (4)$$

и условием возможной блокировки поверхностных связей атомами водорода с адсорбируемой молекулы. Величины θ_i соответствуют концентрациям адсорбируемых поверхностью радикалов гидрида (θ_{SiH_j}), адатомов кремния (θ_{Si}), атомов водорода (θ_{H}), полному числу свободных (θ_{fr}), включающих заблокированные (θ_{bl}) и

неблокированные (θ_{nbl}) адсорбируемой молекулой, поверхностных „болтающихся“ связей, в общем случае подчиняющихся соотношению $\theta_{\text{f}} = \theta_{\text{bl}} + \theta_{\text{nbl}}$. Далее при вычислениях для концентрации адсорбционных центров на чистой поверхности Si(100) было принято $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, для концентрации атомов кремния в единице объема кристалла — $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Факториальные множители в уравнениях (3) соответствуют числу перестановок, т.е. числу возможных конфигураций мест двумерной поверхностной решетки, на которые можно разместить адсорбируемые молекулы и атомы. В дальнейшем в системе уравнений (3) мы исключим из рассмотрения уравнение, соответствующее балансу атомов водорода, так как далее будем предполагать концентрацию поверхностного водорода известной, т.е. определяемой из эксперимента. Данное уравнение позволяет определить только коэффициент десорбции водорода [9] и в конечной форме записи не содержит интересующие нас кинетические константы, отвечающие за скорость распада радикала соответствующей молекулы (v_{SiH_j}) и скорость встраивания атомов Si в растущий слой (r_{Si}). Коэффициент S_{SiH_4} соответствует адсорбционной способности поверхности кремния по отношению к молекулам моносилана.

Поверхностная концентрация адатомов кремния связывается через коэффициент встраивания r_{Si} со скоростью роста пленки V_{gr} (в $\text{Å}/\text{с}$) соотношением

$$V_{\text{gr}} = 10^{-8} (n_s/n_0) r_{\text{Si}} \theta_{\text{Si}}. \quad (5)$$

Заметим, что наблюдаемый в [19] температурный ход зависимости скорости роста слоя кремния V_{gr} при его выращивании из моносилана в большинстве случаев достаточно хорошо аппроксимируется формулой

$$V_{\text{gr}}(T_{\text{gr}}) = V_2(V_1 - V_2) / \{1 + \exp[(T_{\text{gr}} - T_{\text{cr}})/\Delta T]\} \quad (6)$$

со значениями коэффициентов $V_1, V_2, T_{\text{cr}}, \Delta T$, равными в соответствующих единицах $-0.0143, 0.2927, 555.32, 32.26$ при характерном значении рабочего газа в реакторе ростовой установки $P_{\text{SiH}_4} \approx 0.3 \text{ мТорр}$ [19].

При анализе температурной зависимости кинетических коэффициентов наряду с данными по скорости роста слоя будем одновременно использовать температурные данные по заполнению поверхностных связей атомарным водородом. В настоящее время разработано достаточное количество разнообразных методик, позволяющих определять степень покрытия эпитаксиальной поверхности атомарным водородом с достаточно большой точностью. Далее при проведении вычислений экспериментально определяемая зависимость величины θ_{H} от температуры [19] аппроксимировалась функцией Больцмана, отражающей с максимальной точностью специфику температурного поведения наблюдаемых кривых:

$$\theta_{\text{H}}(T_{\text{gr}}) = \theta_2 + (\theta_1 - \theta_2) / \{1 + \exp[(T_{\text{gr}} - T_{\text{cr}})/\delta T]\} \quad (7)$$

со значениями соответствующих параметров $\theta_1, \theta_2, T_{\text{cr}}$ ($^{\circ}\text{C}$), δT , равными: 1.158, $-0.0133, 494.66, 46.354$

для роста слоев Si из моносилана при давлении $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$. Далее с использованием указанных зависимостей (6), (7) разработана методика определения степени заполнения ростовой поверхности радикалами молекул двух типов и рассмотрен характер температурного поведения соответствующих кинетических коэффициентов.

Решение общей задачи по определению поверхностных концентраций продуктов распада молекулярного пучка гидрида, взаимодействующего с поверхностью, базируется на знании констант, входящих в систему кинетических уравнений. Наиболее детально с использованием различных экспериментальных методик на сегодняшний день изучено температурное поведение констант, отвечающих за процессы захвата адсорбируемых молекул [7,8,20] и десорбцию водорода с поверхности кремния [9,21,22], что связано с интересом, проявляемым к характеру температурного поведения скорости роста V_{gr} слоев Si при их выращивании в вакууме с использованием гидридов. К настоящему времени установлено, что для моносилана вполне приемлемым является выбор значения $S_{\text{SiH}_4} \approx 0.007$, не зависящего от температуры роста.

Для коэффициента встраивания адатомов кремния в решетку кристалла в условиях эпитаксиального процесса можно принять значение $r_{\text{Si}} \gg 1$. Будем полагать, что концентрация адатомов на поверхности кремния во всем исследуемом диапазоне температур мала, а коэффициент встраивания r_{Si} в соответствии с формулой (5) пропорционален скорости роста слоя, т.е. $r_{\text{Si}} \approx r_0 V_{\text{gr}}(T_{\text{gr}})$, с r_0 , определяемым давлением паров рабочего газа в реакторе и состоянием поверхности Si.

Важным, но одновременно практически не изученным кинетическим коэффициентом до последнего времени остается такой параметр, как скорость распада v_{SiH_j} на поверхности кремния адсорбируемых радикалов гидридов, что связано со значительными трудностями измерения данного коэффициента, особенно в условиях ростового эксперимента. Для нахождения данного коэффициента рассмотрим общее решение системы уравнений (4)–(6), выбирая в качестве независимых параметров величины

$$\alpha = V_{\text{gr}}/l_0, \quad \tilde{\beta} = \theta_{\text{nbl}} = F\{\alpha, S_{\text{gas}}, F_{\text{gas}}\}, \quad \tilde{\gamma} = (1 - \tilde{\beta} - \theta_{\text{H}}), \quad (8)$$

зависящие только от значений таких величин, как $S_{\text{SiH}_4}, F_{\text{SiH}_4}, V_{\text{gr}}, \theta_{\text{H}}$, определяемых непосредственно в ходе проводимого технологического эксперимента. Как будет показано далее, величина $\tilde{\beta}$, имеющая для однокомпонентной системы довольно простой вид, $\tilde{\beta} = \alpha / (S_{\text{SiH}_4} F_{\text{SiH}_4} / n_s)$ [9], в двухкомпонентной системе также может быть выражена через указанные выше параметры, хотя и несколько более сложным образом. Как показывает проведенный анализ, использование в теоретической модели параметров, задаваемых выражениями (8), позволяет однозначным образом найти абсолютную величину скорости распада молекул на

поверхности роста слоя и установить характер ее температурной зависимости даже при учете нескольких типов радикалов молекулы, захватываемых адсорбционной поверхностью.

При использовании в уравнениях (3) в качестве измеряемых величин введенные выше независимые параметры и принимая во внимание, что $\theta_{Si} = \alpha/r_{Si}$, для безразмерных концентраций θ_i нетрудно получить соотношения, связывающие искомые поверхностные концентрации радикалов θ_{SiH_j} с концентрацией свободных связей на поверхности роста пленки:

$$\begin{aligned} \theta_{SiH} &= [3 + \tilde{\beta} - 4\theta_{fr} - 3\alpha/r_{Si} - 3\theta_H]/2, \\ \theta_{SiH_3} &= [-1 - \tilde{\beta} + 2\theta_{fr} + \alpha/r_{Si} + \theta_H]/2. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя полученные выражения в уравнения системы (3), (4) нетрудно выразить искомые скорости распада молекул моносилана через концентрацию свободных связей на поверхности роста θ_{fr} :

$$\begin{aligned} v_{SiH} &= C_0 - C_1 v_{SiH_3}, \quad C_0 = 2\alpha/M_1 \theta_{fr}^{n_1}, \\ C_1 &= (M_3/M_1) \theta_{fr}^{n_3-n_1}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} M_3 &= (n_3 + 1)!(-1 - \tilde{\beta} + 2\theta_{fr} + \alpha/r_{Si} + \theta_H), \\ M_1 &= (n_1 + 1)!(3 + \tilde{\beta} - 4\theta_{fr} - 3\alpha/r_{Si} - 3\theta_H). \end{aligned}$$

Выражение (10) показывает линейную взаимосвязь между частотами распада радикалов молекулы. Однако полученное решение не является однозначным, так как коэффициенты зависят от числа незаполненных поверхностных связей, требующего, наряду с параметром $\tilde{\beta}$, доопределения с привлечением еще одного дополнительного условия.

3. Общее решение системы кинетических уравнений, характер наблюдаемых температурных зависимостей

В качестве дополнительного условия для нахождения однозначного решения системы (3) выберем условие, которое легко может быть получено непосредственно в ходе ростового эксперимента. Очевидно, что наиболее просто в ходе проводимого эксперимента может быть найдено отношение поверхностных концентраций радикалов молекул, характеризующее параметром g :

$$\theta_{SiH} = g \theta_{SiH_3}. \quad (11)$$

Знание параметра g позволяет получить соотношения, требуемые для нахождения параметра $\tilde{\beta}$ и концентрации свободных связей на поверхности роста. Нужно помнить, однако, что при выборе параметра g не должно нарушаться неравенство $1 > \theta_{SiH} = g\theta_{SiH_3} > 0$. Искомое

уравнение для определения параметра $\tilde{\beta}$ нетрудно получить, комбинируя первое и второе уравнения исходной системы уравнений (3). Принимая во внимание, что h и g связаны соотношением $h = g/(1 + g)$ для $k_1 = 3$, $k_3 = 1$, получаем уравнение

$$\tilde{\beta}^4 + \tilde{\beta}^2/12g - G = 0, \quad G = \alpha(1 + g)/(24gS_{SiH_4}F_{SiH_4}/n_s).$$

Его решение имеет вид

$$\tilde{\beta} = \{[1/576g^2 + G]^{1/2} - 1/24g\}^{1/2}. \quad (12)$$

Соответствующее выражение, однозначным образом определяющее величину θ_{fr} , можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta_{fr} &= \{(3 + g) + (1 + g)\tilde{\beta} - (3 + g)\alpha/r_{Si} \\ &\quad - (3 + g)\theta_H\}/(4 + 2g), \end{aligned} \quad (13)$$

откуда, согласно (9), нетрудно найти и значения поверхностных концентраций θ_{SiH_j} .

Определение для заданных условий технологического эксперимента параметра $\tilde{\beta}$ и концентрации незаполненных поверхностных связей θ_{fr} позволяет однозначным образом не только связать кинетические константы v_{SiH_3} и v_{SiH} , определяемые соотношениями (10), но и непосредственно провести их вычисления. Комбинируя уравнения исходной системы уравнений (3) с учетом соотношений (5), (8), нетрудно найти выражения для v_{SiH_j} как функций температуры:

$$\begin{aligned} v_{SiH_3} &= (k_3 + 1)! \alpha \tilde{\beta}^{k_3+1} / 12Gg(n_3 + 1)! [-1 - \tilde{\beta} + 2\theta_{fr} \\ &\quad + \alpha/r_{Si} + \theta_H] (\theta_{fr})^{n_3}, \\ v_{SiH} &= (k_1 + 1)! \alpha \tilde{\beta}^{k_1+1} / 12G(n_1 + 1)! [3 + \tilde{\beta} - 4\theta_{fr} \\ &\quad - 3\alpha/r_{Si} - 3\theta_H] (\theta_{fr})^{n_1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь θ_{fr} определяется соотношением (13), а $\tilde{\beta}$ — выражением (12). Характер поведения этих зависимостей с температурой для роста слоя кремния в вакууме из моносилана с давлением газа в реакторе $P_{SiH_4} = 0.3$ мТорр [19] показан на рис. 1.

Из вида кривых, приведенных на рис. 1, следует, что уменьшение с ростом температуры концентрации водорода на поверхности кремния (рис. 1, *a*, кривая 4) ведет не только к росту числа незанятых связей (рис. 1, *a*, кривые 1–3), но и к росту концентрации радикалов молекулы, адсорбируемых поверхностью (рис. 1, *b*). Сохранение во всем температурном интервале постоянным отношения $g = \theta_{SiH}/\theta_{SiH_3}$ приводит к различному характеру поведения от температуры скоростей распада v_{SiH} и v_{SiH_3} фрагментов молекулы моносилана (рис. 1, *c, d*). В области повышенных температур, согласно расчетам, для разных фрагментов молекулы энергия активации распадного процесса характеризуется различным знаком. Энергия активации процесса пиролиза положительна для распада радикала молекулы SiH и отрицательна

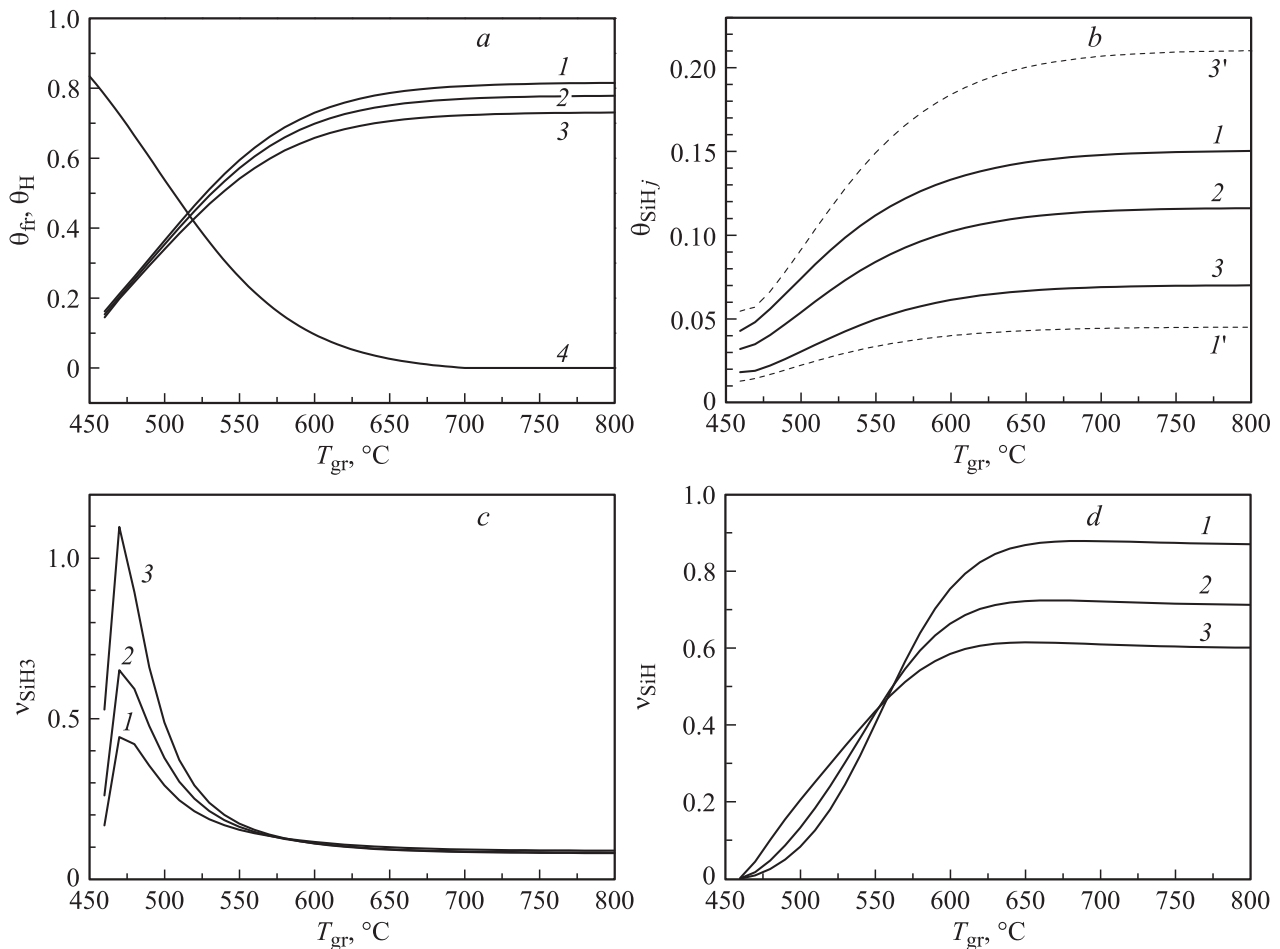


Рис. 1. Зависимости поверхностных концентраций θ_{SiH_3} (a, 1–3), θ_{SiH_2} [19] (a, 4), θ_{SiH_3} (b, 1–3), θ_{SiH_2} (b, 1', 3') и скоростей распада ν_{SiH_3} (c), ν_{SiH_2} (d) фрагментов молекулы моносилана SiH_4 ($P_{SiH_4} = 0.3$ мТорр) на поверхности кремния от температуры для $g = 0.3$ (1, 1'), 1 (2), 3 (3, 3').

для распада радикала молекулы SiH_3 . При этом данный вывод, как показано на рис. 1, не зависит от выбора абсолютной величины параметра g . Предельные случаи $g \rightarrow 0$ и $g \rightarrow \infty$ соответствуют однокомпонентной схеме распада и были подробно изучены ранее [8,23,24].

Преимущество выбора соотношения (11) в качестве условия для доопределения входящих в кинетические уравнения параметров связано с тем, что поверхностные концентрации радикалов либо их отношения могут быть относительно просто измерены в ходе технологического эксперимента. Однако нельзя исключить из внимания тот факт, что параметр g в принципе может меняться с температурой процесса. При этом, как следует из вида кривых на рис. 1, все искомые величины θ_{SiH_3} и ν_{SiH_3} также должны зависеть от величины параметра g , что может приводить к несколько иному характеру поведения наблюдаемых температурных зависимостей, их отличию по виду от кривых, представленных на рис. 1.

Выше для доопределения исходной системы кинетических уравнений мы выбрали дополнительное условие (11), накладывающее ограничения на отношение поверхностных концентраций адсорбируемых фрагментов

молекулы моносилана. Однако вполне резонно предположить возможность использования для доопределения кинетических коэффициентов и другого условия, накладывающего ограничения на скорости распада молекул:

$$\nu_{SiH_3} = \xi \nu_{SiH_2}. \quad (15)$$

Данное соотношение устанавливает связь между скоростями распада фрагментов молекулы с параметром $\xi = \text{const}$ во всем исследуемом диапазоне температур. Выполнение данного условия в этом случае позволяет не только отыскать искомые кинетические константы ν_{SiH_j} , но и определить характерные значения концентраций фрагментов распадающейся молекулы на поверхности роста, поддающиеся простому определению в эксперименте. При использовании условия (15) прежде всего нетрудно получить уравнения, устанавливающие взаимосвязь между параметрами β и h . Комбинируя уравнения (3), (5), (8) и (9), эту связь получаем в следующем виде:

$$\tilde{\beta}^{k_1+1} + (k_3 + 1)!(1 - h)\tilde{\beta}^{k_3+1}/(k_1 + 1)!h = G/h, \quad (16)$$

где $G = \alpha/[(k_1 + 1)!S_{SiH_4}F_{SiH_4}/n_s]$.

Отсюда для $k_1 = 3, k_3 = 1$ находим зависимость $\tilde{\beta}(h)$:

$$\tilde{\beta}^2 = (1 - 1/h)/24 + \{(1 - 1/h)^2/576 + G\}^{0.5}. \quad (17)$$

В простейшем случае, когда $k_1 = k_3 = k, \tilde{\beta}^{(k+1)} = G$.

Данное соотношение прежде всего устанавливает взаимосвязь параметра $\tilde{\beta}$ с величиной потока молекул моносилана. Используя далее третье уравнение в системе (3) и соотношения (9), с учетом уже найденной зависимости $\tilde{\beta}^2$ от h нетрудно получить уравнение для определения концентрации свободных поверхностных связей θ_{fr} . Это уравнение в общем случае имеет вид

$$\begin{aligned} & 2(k_1 + 1)!(n_3 + 1)!\xi h \tilde{\beta}^{k_1 - k_3} \theta_{fr}^{n_3 + 1 - n_1} \\ & + (k_1 + 1)!(n_3 + 1)!\xi h \tilde{\beta}^{k_1 - k_3} [-1 - \tilde{\beta} + \alpha/r_{Si} + \theta_H] \theta_{fr}^{n_3 - n_1} \\ & + 4(k_3 + 1)!(n_1 + 1)!(1 - h)\theta_{fr} \\ & - (k_3 + 1)!(n_1 + 1)!(1 - h)[3 + \tilde{\beta} - 3\alpha/r_{Si} - 3\theta_H] = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Полученное кубическое уравнение легко решается путем перехода к его канонической форме $y^3 + 3py + 2q = 0$, где

$$\theta_{fr} = y + [1 + \tilde{\beta} - \alpha/r_{Si} - \theta_H]/6,$$

$$p = -[-1 - \tilde{\beta} + \alpha/r_{Si} + \theta_H]^2/36$$

$$+ 2(1 - h)(k_3 + 1)!(n_1 + 1)!/3(k_1 + 1)!(n_3 + 1)!\xi h \tilde{\beta}^{k_1 - k_3},$$

$$\begin{aligned} q = & [-1 - \tilde{\beta} + \alpha/r_{Si} + \theta_H]^3/216 - [-1 - \tilde{\beta} + \alpha/r_{Si} + \theta_H] \\ & \times (k_3 + 1)!(n_1 + 1)!(1 - h)/6(k_1 + 1)!(n_3 + 1)!\xi h \tilde{\beta}^{k_1 - k_3} \\ & - (k_3 + 1)!(n_1 + 1)!(1 - h)[3 + \tilde{\beta} \\ & - 3\alpha/r_{Si} - 3\theta_H]/4(k_1 + 1)!(n_3 + 1)!\xi h \tilde{\beta}^{k_1 - k_3}. \end{aligned} \quad (19)$$

Для выбранных значений параметров, определяемых главным образом давлением газа в реакторе установки, коэффициент p , входящий в уравнение (19), в интервале рассматриваемых ростовых температур $700 > T_{gr} > 460^\circ\text{C}$ положителен ($p > 0$), вследствие чего искомое решение уравнения (19) имеет относительно простой вид и выражение для концентрации свободных связей на поверхности роста примет вид

$$\begin{aligned} \theta_{fr} = & \text{sign}(-q)2p^{1/2} \text{sh}\{\text{arcsh}[q/p^{3/2}]\}/3 \\ & + [1 + \tilde{\beta} - \alpha/r_{Si} - \theta_H]/6. \end{aligned} \quad (20)$$

Неопределенность, связанная с зависимостью θ_{fr} от величины h , устраняется путем использования соотношений (14), (15). Соотношение (15) не только позволяет однозначным образом связать число поверхностных связей θ_{fr} с параметром h , но и найти искомые величины ν_{SiH_j} и θ_{SiH_j} , определяемые формулами (9), (14).

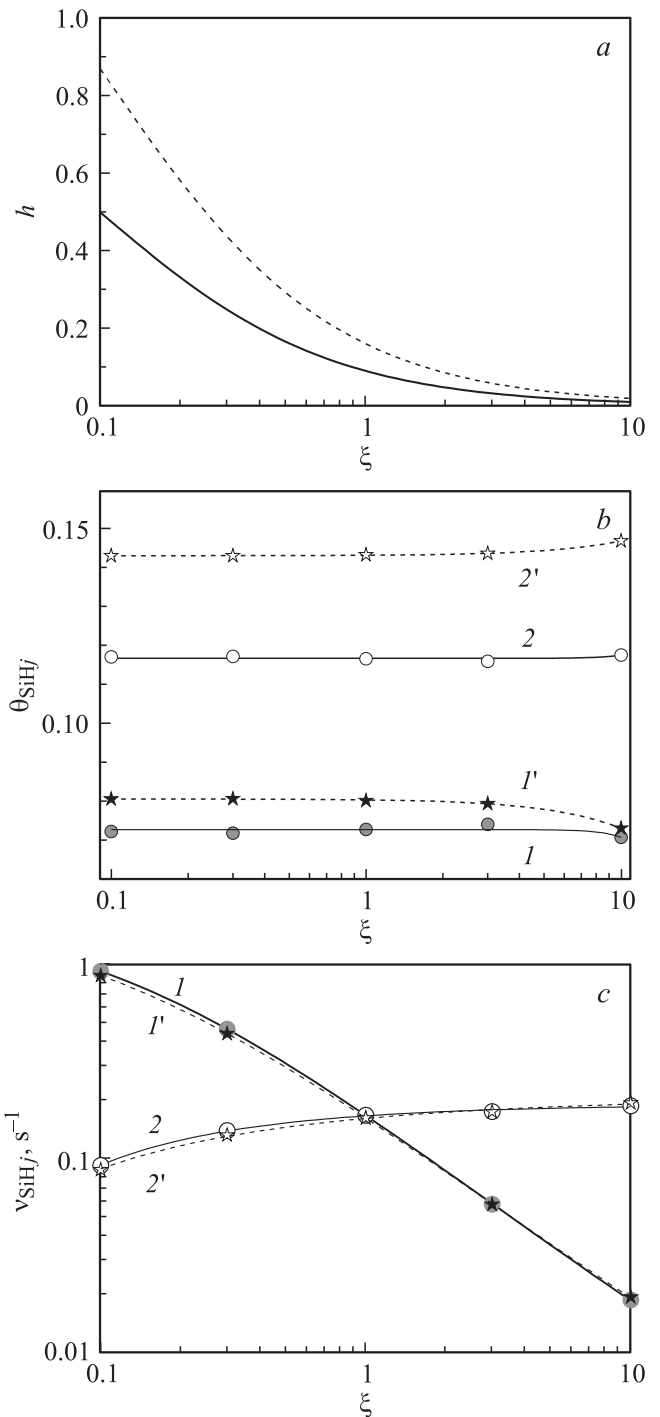


Рис. 2. Зависимости параметра h (а), поверхностных концентраций θ_{SiH_j} (b) и скоростей распада ν_{SiH_j} (c) фрагментов молекулы θ_{SiH_j} моносилана SiH_4 ($P_{SiH_4} = 0.3$ мТорр) на поверхности кремния от величины параметра ξ для $T_{gr} = 600^\circ\text{C}$ в моделях с параметрами $(k_3 k_1 n_3 n_1)$: (1331) — сплошные линии, (0031) — штриховые линии. (1, 1') — $j = 1$, (2, 2') — $j = 3$.

Характер зависимости указанных величин ($h, \theta_{SiH_j}, \nu_{SiH_j}$) от величины параметра ξ для температуры роста 600°C и двух моделей пиролиза, отличающихся значениями параметра k , показан на рис. 2.

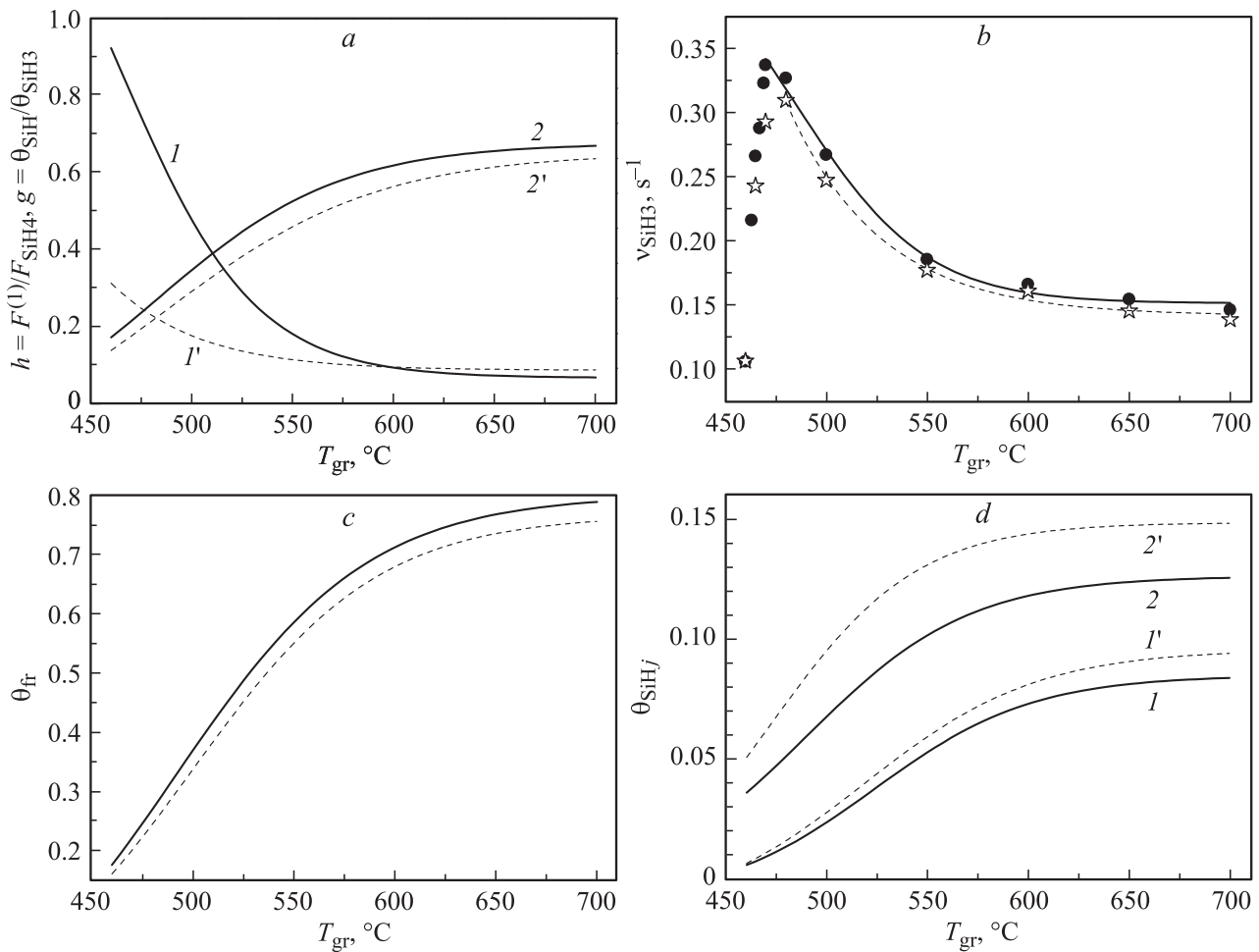


Рис. 3. Температурные зависимости параметров h (a, 1, 1') и g (a, 2, 2'), скоростей распада v_{SiH_j} (b) радикалов молекулы моносилана SiH_4 ($P_{\text{SiH}_4} = 0.3$ мТорр) на поверхности кремния, поверхностных концентраций θ_{fr} (c) и θ_{SiH_j} (d) для $\xi = 1$ и двух моделей ($k_1 k_2 n_1 n_2$) пиролиза: (1331) — сплошные линии, (0031) — штриховые линии. (1, 1') — $j = 1$, (2, 2') — $j = 3$.

Из рис. 2 следует, что изменение параметра ξ сказывается только на величине параметра h (т.е. на отношении молекулярных потоков, обуславливающих появление соответствующих радикалов на поверхности) и на скорости распада молекул. Из рис. 2, b также следует, что в области стандартных ростовых температур отношение $\theta_{\text{SiH}_3}/\theta_{\text{SiH}_2}$ близко к 3, что согласуется с экспериментальными данными работы [18]. Проведенные расчеты для случаев, когда весь водород с молекулы, захваченной поверхностью, переходит в процессе распада радикала на поверхность роста ($n_1 = 1$, $n_3 = 3$), независимо от характера сорбции водорода на стадии захвата молекулы поверхностью, т.е. независимо от значений параметра k , допускают возможность прохождения процесса пиролиза для значений параметра ξ , как больших, так и меньших единицы. При этом значения параметра g остаются меньшими единицы, слабо зависящими от отношения соответствующих частот распада молекул.

Более детально характер температурных зависимостей рассматриваемых величин показан на рис. 3. Со-

гласно представленным на этом рисунке расчетам, концентрация радикалов θ_{SiH_3} во всем рассматриваемом температурном интервале превосходит концентрацию радикалов θ_{SiH_2} . Их отношение представлено кривыми 2, 2' на рис. 3, a. Данная кривая показывает, что введенный выше параметр g , связывающий фрагменты распадающейся молекулы, в общем случае зависит от температуры, а его падение с понижением температуры максимально в области, соответствующей максимальной степени покрытия поверхности водородом. Изменение поверхностных концентраций θ_{SiH_j} , как с температурой, так и с параметром ξ связано с изменением доли молекул (параметр h), распадающихся по приведенным выше схемам на соответствующие фрагменты. При этом, хотя доля молекул $F^{(1)}$ и растет с понижением температуры, поверхностная концентрация θ_{SiH_2} падает довольно сильно вследствие резкого нарастания скорости пиролиза, вероятнее всего, вследствие изменения механизма перехода атома водорода с молекулы на поверхность.

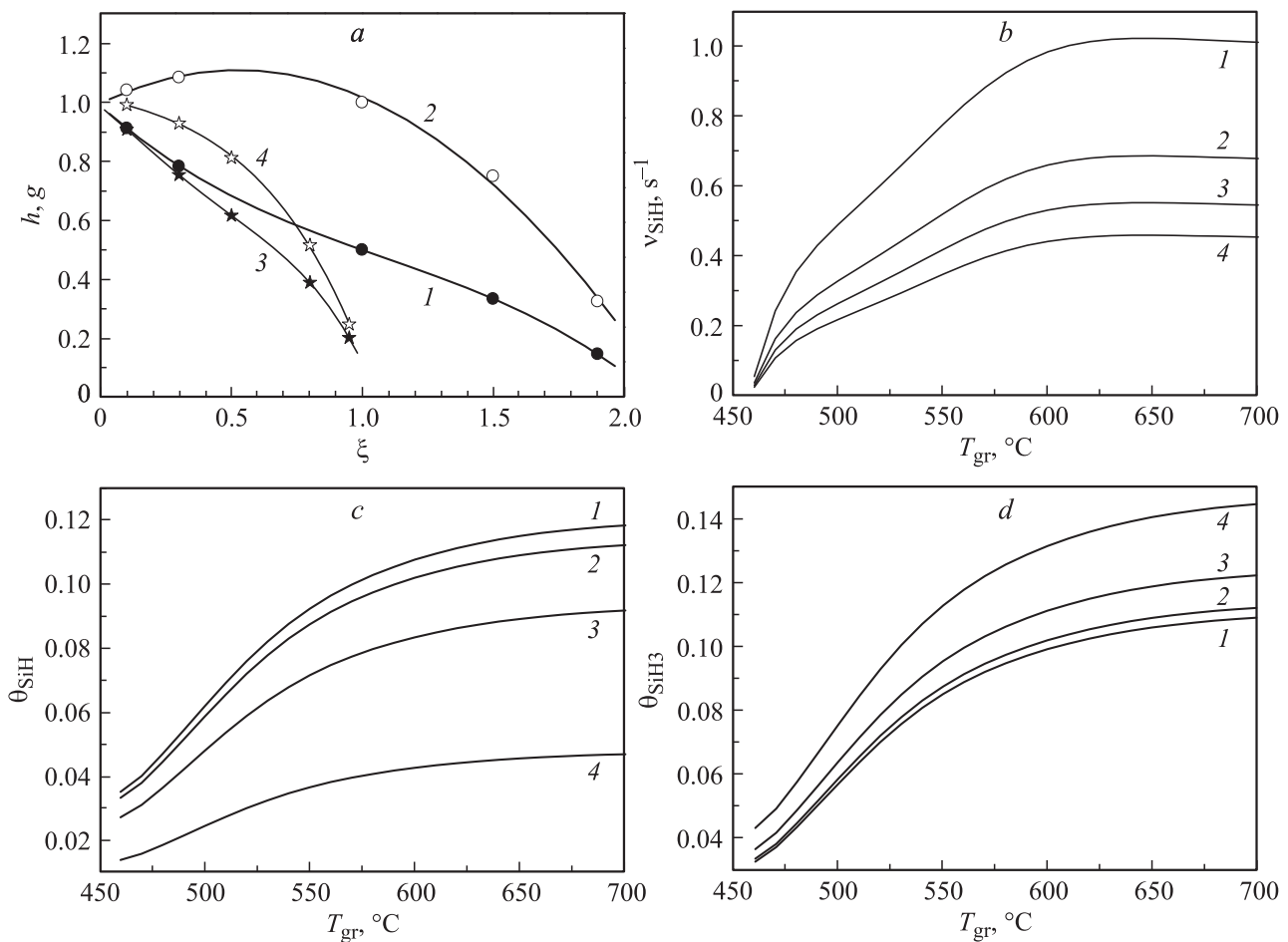


Рис. 4. *a* — зависимости параметров h (1,3), g (2,4) от величины параметра ξ при $T_{gr} = 600^\circ\text{C}$ для моделей $(k_1k_2n_1n_2)$: (1111) — 1,2; (1300) — 3,4. (*b-d*) — температурные зависимости скорости распада v_{SiH_4} (*b*) молекулы моносилана SiH_4 ($P_{\text{SiH}_4} = 0.3$ мТорр) на поверхности кремния и поверхностных концентраций θ_{SiH} (*c*), θ_{SiH_3} (*d*) для значений параметра $\xi = 0.3$ (1), 1 (2), 1.5 (3), 1.9 (4) в модели с $k_1 = k_2 = n_1 = n_2 = 1$.

4. Особенности температурного поведения характеристик системы для различных вариантов захвата водорода поверхностью

Далее будут рассмотрены модели, соответствующие захвату радикалов SiH_j поверхностью при разных способах перевода водорода с молекулы на поверхность. Ранее в мономолекулярном приближении [8] было обнаружено, что в температурном поведении скорости распада молекул наблюдаются существенные различия в том случае, если переход водорода с молекулы на поверхность и его захват поверхностью происходят на разных стадиях процесса пиролиза молекулы. В частности, при захвате фрагмента молекулы моносилана SiH_3 основное число атомов водорода переходит на поверхность с уже адсорбированной молекулы. В то же время при захвате фрагмента молекулы моносилана SiH основная масса атомов водорода может адсорбироваться на поверхность только из предемсорбционного состояния ($k = 3$) и

только один атом ($n = 1$) переходит на поверхность с захваченного ею радикала SiH .

Рассмотрим поведение изучаемых температурных зависимостей от числа атомов водорода, переходящих с молекулы на поверхность на различных стадиях процесса пиролиза. Проведенные для различных моделей пиролиза расчеты соответствующих кривых представлены на рис. 2–5. Общей чертой рассмотренных здесь кинетических моделей является одинаковое количество водорода, адсорбируемого с молекулы на поверхность роста. Однако способы захвата поверхностью водорода с молекулы могут быть совершенно разными, что соответствует выбору используемых для расчета значений параметров k и n . Для простоты нами проведено сравнение моделей, общей чертой которых является только общее (50% от максимально возможного) количество водорода, поставляемого на поверхность молекулами гидридов. Однако способ доставки при этом может быть совершенно различным. Весь адсорбируемый водород может переходить на поверхность или только на второй стадии процесса пиролиза с уже захваченных поверх-

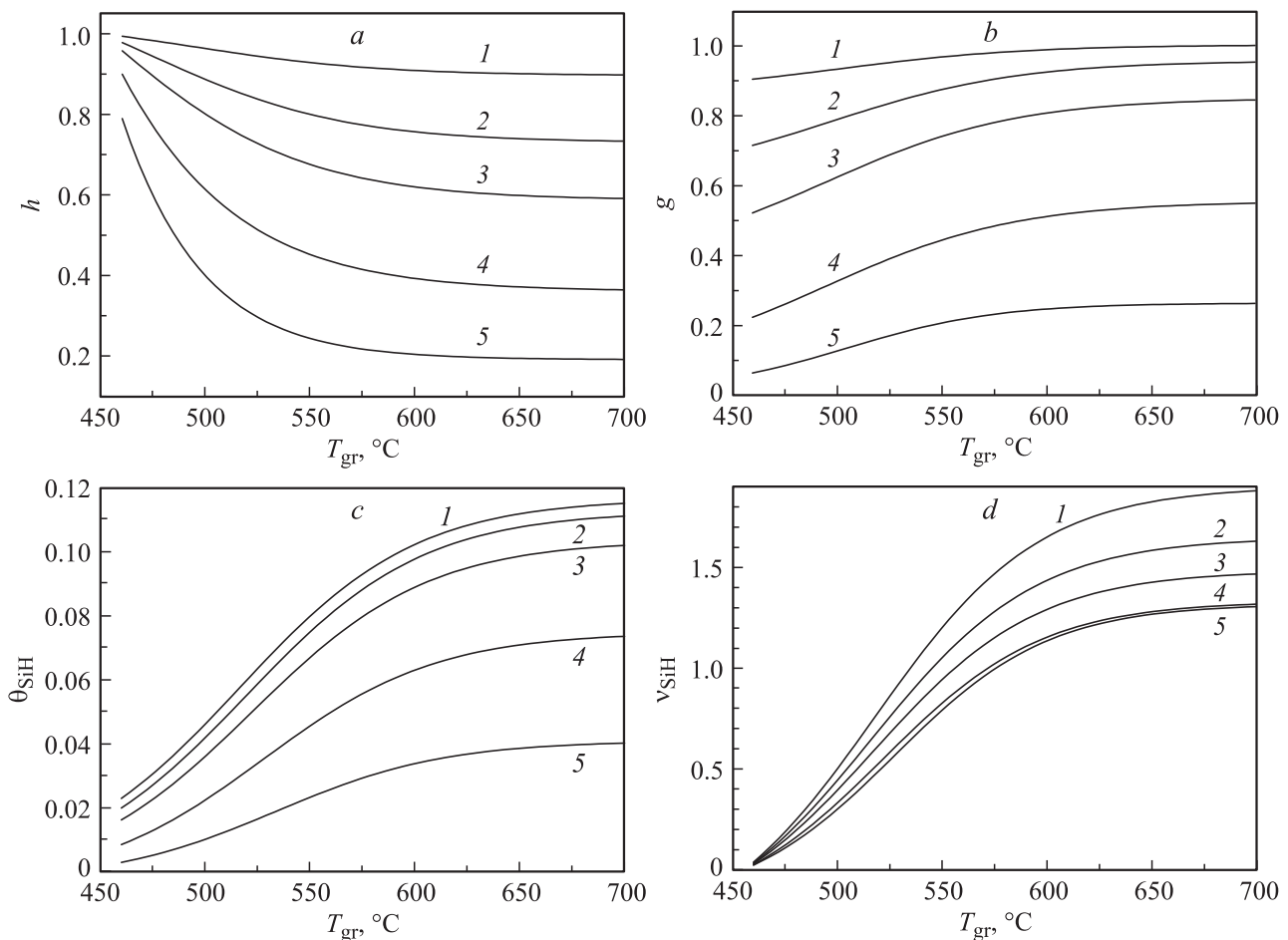


Рис. 5. Зависимости параметров h (a), g (b), поверхностной концентрации θ_{SiH} (c) и скорости распада v_{SiH} (d) радикала молекулы моносилана SiH_4 ($P_{\text{SiH}_4} = 0.3$ мТорр) на поверхности кремния от температуры для значений параметра $\xi = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 0.95 (5) в модели $(k_1 k_2 n_1 n_2) = (1300)$.

ностью молекул SiH_3 и SiH , что соответствует значениям параметров $(k_3 k_1 n_3 n_1) = (0031)$ (рис. 2, 3), или только на первой предхемосорбционной стадии процесса пиролиза для значений параметров $(k_3 k_1 n_3 n_1) = (1300)$ (рис. 5). Возможен и промежуточный случай, когда доставка водорода на поверхность идет одновременно на двух стадиях в равной пропорции $(k_3 k_1 n_3 n_1) = (1111)$ (рис. 4), аналогично первому из рассмотренных нами вариантов $(k_3 k_1 n_3 n_1) = (1331)$ (рис. 2, 3).

Сопоставление моделей (1111, 3100) с моделями (1331) и (0031) показывает зависимость допустимого диапазона значений параметра ξ от выбора модели пиролиза. Проведенный анализ показал, что в моделях, где переход водорода с молекулы на поверхность активно происходит на второй стадии процесса пиролиза (рис. 2), параметр ξ может меняться в довольно широком интервале. При этом изменение параметра ξ сказывается только на значениях частот распада (рис. 2, c), практически не меняя поверхностные концентрации продуктов пиролиза моносилана (рис. 2, b). Уменьшение доли водорода, адсорбируемого поверхностью на второй стадии процесса пиролиза при сохранении общего числа атомов

водорода, переходящего с молекулы на поверхность, приводит к ограничению допустимых значений параметра ξ до величины $\xi \leq 2$ в модели (1111) и $\xi \leq 1$ в модели (1300) (см. рис. 4, a). Естественно предположить, что ожидаемое время жизни радикала молекулы SiH_3 на поверхности будет больше времени жизни радикала молекулы SiH , что соответствует наиболее вероятным значениям параметра $\xi \leq 1$.

На рис. 3–5 показан ход температурных зависимостей поверхностных концентраций и частот распада радикалов молекулы SiH_4 для принципиально разных по характеру захвата водорода поверхностью моделей. С ростом температуры поверхностные концентрации θ_{SiH_j} растут, обуславливая увеличение скорости роста пленки, а характер их температурного поведения слабо зависит от выбора используемой для расчетов модели. Практически для всех наиболее важных случаев, в соответствии с существующими физическими и численными экспериментами [13,18], концентрация молекул SiH_3 превышает концентрацию радикалов SiH на поверхности роста, а их отношение (величина g) растет с ростом температуры поверхности.

Наиболее интересным является поведение температурных кривых частоты распада молекул в зависимости от выбора модели пиролиза. Как следует из рис. 3, *b*, для моделей (1331) зависимости $\nu_{\text{SiH}_j}(T_{\text{gr}})$, аналогично случаю $\nu_{\text{SiH}_3}(T_{\text{gr}})$ для фиксированного значения параметра g (рис. 1, *c*), имеют довольно необычный вид и характеризуются отрицательными значениями энергии активации в широкой области температур. Вид кривых слабо меняется, если модель (1331) заменить моделью (0031), в которой все атомы водорода с молекулы на предхемосорбционной стадии процесса десорбируются в объем реактора, т.е. $k_1 = k_2 = 0$. Возможные механизмы формирования наблюдаемой зависимости на примере распада молекул дисилана обсуждались нами ранее в работах [9,25].

Смена механизма перехода атомов водорода с молекулы гидрида на поверхность, т.е. переход от модели (0031) к модели (3100), соответствующей десорбции водорода с захваченного поверхностью радикала в объем реактора, меняет и принципиальный характер температурного поведения частоты пиролиза моносилана (см. рис. 5, *d*). Соответствующие кривые $\nu_{\text{SiH}_j}(T_{\text{gr}})$ растут с ростом температуры, а их вид в этих моделях приближается к активационному. Таким образом, в соответствии с проведенными на рис. 3–5 расчетами, уменьшение числа атомов водорода, захватываемых поверхностью на второй стадии процесса пиролиза молекулы гидрида, приводит вследствие принципиальной разницы механизмов перехода водорода с молекулы на поверхность на первой и второй стадиях процесса распада к изменению вида температурных зависимостей. В области пониженных ростовых температур для всех рассмотренных моделей пиролиза имеет место неактивационный характер поведения обсуждаемых зависимостей. В области повышенных температур процесс пиролиза характеризуется весьма малыми значениями энергии активации, в соответствии с механизмом, предложенным в работе [26].

Работа выполнялась в рамках проекта федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, шифр заявки (2012-1.2.1-12-000-2013-095), и РФФИ (грант 14-03-00364).

Список литературы

- [1] D.V. Brunev, A.N. Karpov, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz, Z.Sh. Yanovitskaya. *Int. J. Nanosci.*, **3**, 9 (2004).
- [2] A.K. Myers-Beaghton, D.D. Vvedenski. *Phys. Rev. B*, **42**, 9720 (1990).
- [3] И.Л. Алейнер, Р.А. Сурис. *ФТТ*, **34**, 1522 (1992).
- [4] K. Werner, S. Butzke, S. Radelaar, F. Balk. *J. Cryst. Growth*, **136**, 338 (1994).
- [5] R.D. Sardon, G.P. Srivastava. *J. Chem. Phys.*, **123**, 174 703 (2005).
- [6] R.Q.M. Ng, E.S. Tok, H.C. Kang. *J. Chem. Phys.*, **131**, 044 707 (2009).
- [7] A.V. Potapov, L.K. Orlov, S.V. Ivin. *Thin Sol. Films*, **336**, 191 (1999).
- [8] Л.К. Орлов, С.В. Ивин. *ФТП*, **45**, 566 (2011).
- [9] Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. *ЖТФ*, **82**, 83 (2012).
- [10] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, K.C. Janda. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 567 (1989).
- [11] C.M. Greenlief, M. Lier. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 601 (1994).
- [12] R.W. Price, E.S. Tok, J. Zhang. *J. Cryst. Growth*, **209**, 306 (2000).
- [13] A.V. Potapov, L.K. Orlov. *Phys. Status Solidi C*, **195**, 853 (2003).
- [14] А.В. Потапов. *Кристаллография*, **49**, 271 (2004).
- [15] J. Shi, E.S. Tok, H.C. Kang. *J. Chem. Phys.*, **127**, 164 713 (2007).
- [16] M. Shinohara, A. Seyama, Y. Kimura, M. Niwano. *Phys. Rev. B*, **65**, 075 319 (2002).
- [17] A. Yoshigoe, K. Mase, Y. Tsusaka, T. Urisu, Y. Kobayashi, T. Ogino. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2364 (1995).
- [18] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach. *J. Chem. Phys.*, **93**, 7493 (1990).
- [19] K.J. Kim, M. Suemitsu, M. Yamanaka, N. Miyamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3461 (1993).
- [20] B.A. Ferguson, C.T. Reeves, D.J. Safarik, C.B. Mullins. *J. Phys. Chem.*, **113**, 2470 (2000).
- [21] U. Hofer, L. Li, T.F. Heinz. *Phys. Rev. B*, **45**, 9485 (1992).
- [22] Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. *ФТП*, **39**, 1320 (2005).
- [23] Л.К. Орлов, С.В. Ивин, Т.Н. Смыслова. *Хим. физика*, **30**, 88 (2013).
- [24] Л.К. Орлов, Н.Л. Ивина, Т.Н. Смыслова. *ЖОХ*, **83** (12), 1952 (2013).
- [25] Н.Л. Ивина, Т.Н. Смыслова. *Хим. физика*, **32**, 42 (2013).
- [26] A. Vittadini, A. Selloni. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4756 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of two-component decomposition of monosilane molecule on the silicon surface at epitaxy process conditions

N.L. Ivina^{†‡}, L.K. Orlov^{†*}

[†] Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,

603950 Nizhny Novgorod, Russia

^{*} Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

[‡] Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration (RANEPA), 603950 Nizhny Novgorod, Russia