

06;12

## Особенности кинетики роста слоев твердого раствора кремний–германий из силана и германа при наличии в вакуумной камере дополнительного нагретого элемента

© Л.К. Орлов, А.В. Потапов, С.В. Ивин

Институт физики микроструктур РАН,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 18 мая 1999 г. В окончательной редакции 1 декабря 1999 г.)

С целью изучения распада молекул гидридов на поверхности растущего слоя и их влияния на скорость эпитаксиального процесса рассматривается модель кинетики роста слоев твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  из силана и германа в методе молекулярно-пучковой эпитаксии с газовыми источниками  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$ . Путем сопоставления данных численного моделирования с экспериментально установленными зависимостями изучена стационарная кинетика роста и сделан сравнительный анализ эффективности вхождения атомов Ge(Si) в растущий слой как при наличии атомарных потоков Si и Ge в реакторе (метод "горячей проволоки"), так и при их отсутствии. Проведено сопоставление скоростей роста в данном методе эпитаксии и в одном из его вариантов с сублимирующим бруском кремния в качестве дополнительного нагретого элемента. Выявлены и объяснены особенности в поведении зависимости скорости роста слоя от его состава.

### Введение

В последние годы в связи с перспективой использования гетероструктур на основе твердых растворов в устройствах микро- и СВЧ электроники наблюдается повышенный интерес как к совершенствованию технологий роста структур, так и к созданию физико-химических и математических моделей, адекватно описывающих эпитаксиальный процесс. Большинство основополагающих работ по выращиванию напряженных Si–Ge гетероструктур выполнено на сегодняшний день традиционным методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В последнее десятилетие, однако, в связи с потребностями практики начали интенсивно развиваться вакуумные методы эпитаксии с газовыми источниками (ГМЛЭ), использующие гидриды кремния и германия. Данный метод роста, обладающий существенно большей по сравнению с МЛЭ производительностью, позволяет улучшить однородность пленок по площади и не уступает традиционной МЛЭ по возможности формирования резких гетерограниц, что важно при выращивании структур нанометрового масштаба.

В настоящее время в литературе уже имеется достаточно большое число экспериментальных работ по вакуумной гидридной эпитаксии слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [1–5] с использованием как молекулярных, так и атомарных потоков в реакторе. Теоретические основы данного метода развиты, однако, на сегодняшний день недостаточно [1,2,6–11], вследствие чего плохо поняты пути прохождения реакций распада гидридов на поверхности растущего слоя и имеются слабые представления о поверхностных концентрациях различных компонент продуктов распада и их взаимодействии друг с другом. Основная сложность моделирования кинетики роста слоев из гидридов связана с наличием нескольких промежуточных реакций распада и нескольких путей прохождения этих реакций [3,12], приводящих к появлению в кинетических

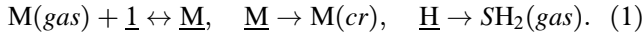
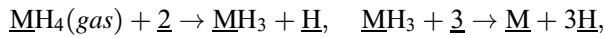
уравнениях большого числа неопределенных кинетических констант.

В настоящей работе развивается стационарная физико-химическая модель кинетики роста слоев из атомарных потоков кремния и германия и молекулярных потоков силана и германа [9]. Модель является обобщением результатов работ [6–8,10,11] на случай смеси двух газов и содержит минимальное число свободных параметров, требующих своего определения из эксперимента. Численное моделирование технологических процессов на основе предложенной модели проведено в широком интервале параметров роста как при наличии в реакторе дополнительных атомарных потоков (метод "горячей проволоки"), так и в их отсутствие. Проведен сравнительный анализ скоростей роста в методе ГМЛЭ с аналогичными характеристиками изученного нами ранее гибридного Si–GeH<sub>4</sub> МЛЭ метода роста слоев [6–8,10]. Последний является вариантом метода ГМЛЭ с дополнительным горячим источником в виде бруска кремния вместо традиционно используемой вольфрамовой проволоки. Применение сублимирующего источника кремния, приводя к некоторым ограничениям в технологии, позволяет, однако, получать в камере роста атомарные потоки кремния без использования источника молекулярного силана. Модельный анализ процессов на поверхности позволил для различных вариантов технологии понять природу проявляющегося в разнообразных экспериментах нетривиального поведения зависимостей скорости роста слоя от его состава.

### Модель физико-химических процессов на поверхности слоя

Для описания кинетики роста слоев твердого раствора используем подход, предложенный в [6–8,10] для Si–GeH<sub>4</sub> МЛЭ. Схему распада молекул силана и германа

как на подложке, так и на дополнительном горячем источнике с целью уменьшения произвола в выборе кинетических констант и ограничения их числа рассмотрим в следующем упрощенном виде, используя понятие эффективной частоты (скорости)  $\nu_{\text{МН}_3}$  полного распада молекул  $\text{МН}_3$ :



Здесь  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}$ , черта снизу обозначает связь атома с поверхностью. Возможные промежуточные пути протекания реакции распада молекулы  $\text{МН}_3$  обсуждались в [3,12]. Их учет необходим при исследовании термодесорбционных спектров [11]. В настоящей работе детали распада молекул  $\text{МН}_2$  не рассматриваются. Ниже для мономолекулярной адсорбции ( $\Theta_{\text{Si}} + \Theta_{\text{Ge}} + \Theta_{\text{H}} + \Theta_{\text{SiH}_3} + \Theta_{fr} = 1$ ) приведена соответствующая система кинетических уравнений, позволяющая рассчитать средние по поверхности концентрации адчастиц  $\Theta_i = n_i/n_s$  ( $i = \text{МН}_3, \text{M}, \text{H}$ ;  $n_i$  — концентрация  $i$ -го сорта частиц,  $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  — концентрация адсорбционных центров на поверхности [1]), и вакантных адцентров  $\Theta_{fr} = \Theta_{bl} + \Theta_{nbl}$  как заблокированных молекулами  $\text{МН}_3$  ( $\Theta_{bl} = 3\Theta_{\text{SiH}_3} + 3\Theta_{\text{GeH}_3}$ ), так и неблокированных  $\Theta_{nbl}$

$$\begin{aligned} d\Theta_{\text{МН}_3}/dt &= 2(S_{\text{МН}_4}F_{\text{МН}_4}/n_s)\Theta_{nbl}^2 - 24\nu_{\text{МН}_3}\Theta_{\text{МН}_3}\Theta_{fr}^3, \\ d\Theta_{\text{H}}/dt &= \sum_M \left\{ 2(S_{\text{МН}_4}F_{\text{МН}_4}/n_s)\Theta_{nbl}^2 + 72\nu_{\text{МН}_3}\Theta_{\text{МН}_3}\Theta_{fr}^3 \right\} \\ &\quad - \nu_{\text{H}}(x)\Theta_{\text{H}} - r_{\text{H}}\Theta_{\text{H}}, \\ d\Theta_{\text{M}}/dt &= 24\nu_{\text{МН}_3}\Theta_{\text{МН}_3}\Theta_{fr}^3 + g(S_{\text{МН}_4}F_{\text{МН}_4}/n_s)\Theta_{fr} \\ &\quad - \nu_{\text{M}}\Theta_{\text{M}} - r_{\text{M}}\Theta_{\text{M}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $F_{\text{МН}_4(\text{M})}$  — плотность соответствующего молекулярного (атомарного) потока к подложке,  $S_{\text{МН}_4}$  — коэффициент захвата молекулы  $\text{МН}_4$  при нулевом покрытии и поверхностной температуре подложки  $T$ , коэффициент захвата атомов  $\text{M}$  полагается равным единице,  $\nu_{\text{M}(\text{H})}$  — частота десорбции атомов  $\text{M}(\text{H})$  с поверхности ( $\nu_{\text{Si}} = \nu_{\text{Ge}} = 10^{13} \exp(-2.3/kT)$  [13]),  $r_{\text{M}(\text{H})}$  — частота кристаллизации,  $g$  — коэффициент переноса атомов от дополнительного горячего источника к подложке. Здесь мы предполагаем, что водород на поверхность заносится только молекулами гидридов вследствие эффективной отдачи его из объема реактора и малой величины его коэффициента захвата поверхностью по сравнению с  $S_{\text{МН}_4}$  ( $S_{\text{H}_2} \approx 0.01 \cdot S_{\text{МН}_4}$  [1]). Ниже будем полагать также, что удаление водорода с поверхности идет в основном за счет его десорбции ( $\nu_{\text{H}}(x) \gg r_{\text{H}}$ ), а концентрация встраиваемого в решетку водорода существенно ниже концентрации атомов основного вещества ( $r_{\text{M}}\Theta_{\text{M}} \gg r_{\text{H}}\Theta_{\text{H}}$ ). Третье уравнение системы (1) учитывает атомарные потоки от дополнительного нагретого элемента в камере

роста (метод ”горячей проволоки”). Знание поверхностных концентраций  $\Theta_i$  позволяет легко вычислить определяемые из эксперимента скорость роста

$$V_{gr} = (r_{\text{Si}}\Theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}}\Theta_{\text{Ge}})n_s/n_0 \quad (3)$$

и средний состав осаждаемого эпитаксиального слоя  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

$$x = r_{\text{Ge}}\Theta_{\text{Ge}}/(r_{\text{Si}}\Theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}}\Theta_{\text{Ge}}). \quad (4)$$

Здесь  $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  — концентрация атомов твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в единице объема. Величина коэффициента захвата  $S_{\text{GeH}_4}$  оценена в работах [8,10] на основании имеющихся в литературе экспериментальных данных. Значение для  $S_{\text{SiH}_4}$  найдено в [1]. Ниже коэффициент захвата  $S_{\text{GeH}_4}$  бы выбран равным  $S_{\text{GeH}_4} = 3S_{\text{SiH}_4} = 2 \cdot 10^{-2}$  и не зависящим от температуры (в интересующем нас температурном интервале 550–750°С) и состава поверхности.

Для правильного описания ростового процесса необходимо учесть зависимость частоты кристаллизации (вообще говоря, нелинейную) от концентрации конденсирующихся на поверхности адатомов. Приближенно зависимость  $r_{\text{Si}}(\Theta_{\text{Si}}, T)$  можно получить, анализируя процесс роста слоев кремния в методе МЛЭ. Решая уравнения баланса для атомов кремния, нетрудно получить следующие выражения, связывающие  $r_{\text{Si}}$  и  $\Theta_{\text{Si}}$  [10],

$$\begin{aligned} r_{\text{Si}} &= (F_{\text{Si}} + \nu_{\text{Si}}n_s)V_{gr}n_0/(F_{\text{Si}} - \nu_{\text{Si}}n_0)n_s; \\ \Theta_{\text{Si}} &= (F_{\text{Si}} - \nu_{\text{Si}}n_0)/(F_{\text{Si}} + \nu_{\text{Si}}n_s). \end{aligned} \quad (5)$$

Характерный вид зависимостей  $r_{\text{Si}}(\Theta_{\text{Si}})$  от  $\Theta_{\text{Si}}$ , рассчитанный для нескольких значений температур с использованием эмпирических зависимостей величины потока атомов  $\text{Si}$  и скорости роста эпитаксиальных слоев  $\text{Si}$  от температуры источника и подложки, приведен в работах [9,10] (например, при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $\Theta_{\text{Si}} = 10^{-4} - 10^{-2}$   $r_{\text{Si}} \sim 1$ ). Из-за отсутствия аналогичных данных для германия ниже в расчетах мы полагали  $r_{\text{Ge}} = r_{\text{Si}}$  и, следовательно, пренебрегли эффектом поверхностной сегрегации германия и кремния.

Десорбция водорода существенным образом влияет на скорость роста эпитаксиальных слоев, особенно при низких температурах. Для твердого раствора скорость десорбции водорода будет зависеть также и от состава поверхности, так как энергии активации десорбции водорода с кремния  $E_{\text{H-Si}} = 2.08 \text{ eV}$  и германия  $E_{\text{H-Ge}} = 1.56 \text{ eV}$  отличаются достаточно сильно [2]. Обычно для вычислений используют линейную аппроксимацию, полученную в предположении, что адатомы водорода распределены по  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$  адцентрам равновероятно [2]. Однако поверхностная миграция может заметно изменить распределение адатомов по узлам решетки из-за различия в энергиях связи  $\text{Si-H}$  и  $\text{Ge-H}$ . Мигрируя по поверхности, адатом большую часть времени будет находиться на узлах с большей энергией связи. Поэтому следует ожидать, что эффективная частота десорбции будет меньше. Причем наиболее сильное отклонение,

вероятнее всего, должно иметь место при малых  $x$ . Устранить данный недостаток нетрудно, если учесть указанный фактор хотя бы в приближении быстрой подвижности частиц [9]. В этом случае для частоты десорбции водорода с поверхности твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нетрудно получить

$$\nu_{\text{H}}(x) = \nu_{\text{H-Ge}}\Theta_{\text{H-Ge}}(x) + \nu_{\text{H-Si}}\Theta_{\text{H-Si}}(x),$$

$$\Theta_{\text{H-Si}}(x) = \{-\beta + (\beta^2 + 4\alpha(1-\gamma)\Theta_{\text{H}})^{0.5}\}/2(1-\gamma),$$

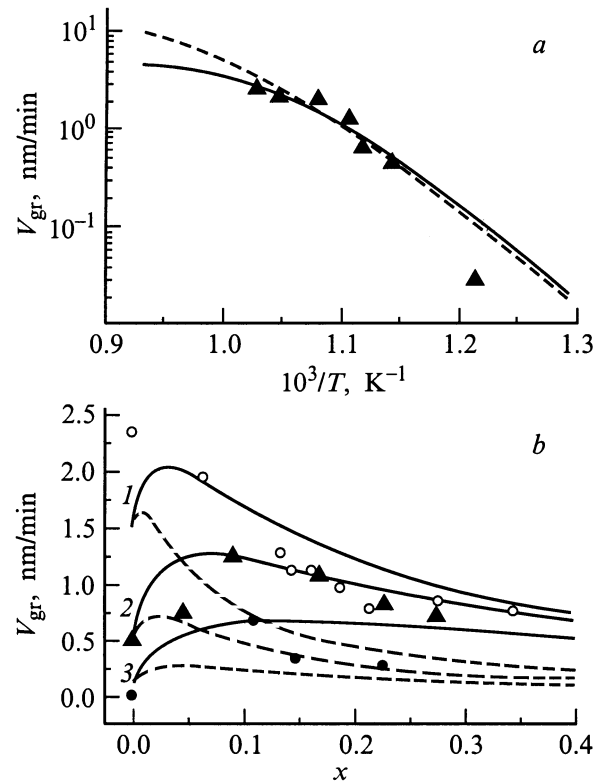
$$\alpha = \gamma(1-x)(1-\theta_z), \quad \beta = \alpha + x(1-\Theta_z) - (1-\gamma)\Theta_{\text{H}},$$

$$\gamma = \nu_{\text{GeSi}}/\nu_{\text{SiGe}}, \quad \Theta_{\text{H}} = \Theta_{\text{H-Si}} + \Theta_{\text{H-Ge}}, \quad (6)$$

$\Theta_z = 1 - \Theta_{\text{H}} - \Theta_v$ ,  $\Theta_v$  — концентрация вакантных адцентров на поверхности,  $\nu_{ij}$  — частота переходов адатома водорода с узла  $i$ -го типа на узел  $j$ -го типа.

### Определение эффективной скорости распада гидридов на поверхности роста по наблюдаемым зависимостям ростового процесса

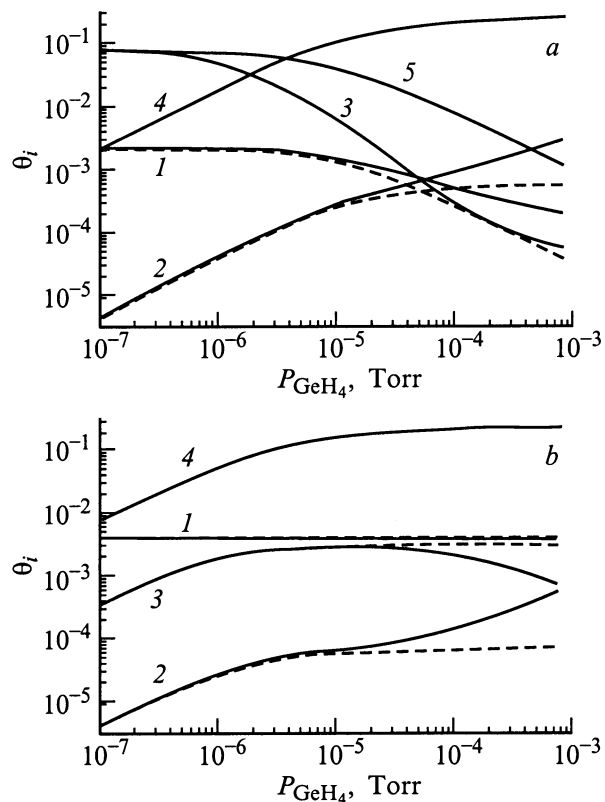
Выше мы обсудили значения некоторых кинетических коэффициентов, входящих в рассматриваемую систему уравнения (2). Нахождение эффективной скорости распада молекул гидридов  $\text{MH}_3$  на поверхности наряду с уточнением других параметров модели требует сопоставления теоретических расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Наиболее легко может быть получено выражение для частоты полного распада молекул силана на поверхности роста путем сопоставления рассчитанных кривых с температурными зависимостями скорости роста слоев кремния из силана, широко представленными в литературе (см., например, [4]). Характерная зависимость  $V_{gr}(T)$  для кремния приведена на рис. 1, *a*, откуда следует, что удовлетворительное согласие теории (сплошная линия) и эксперимента достигается для  $\nu_{\text{SiH}_3} = \nu_0 \exp(-E_{\text{SiH}_3}(\text{eV})/kT) \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\nu_0 = 0.7 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{SiH}_3} = 0.08 \text{ eV}$  (при  $T = 600^\circ\text{C}$   $\nu_{\text{SiH}_3}^{-1} \approx 5 \text{ s}$ ). Изменение наклона кривой  $V_{gr}(T)$  связано с тем, что при  $T < 600^\circ\text{C}$  скорость роста ограничивается увеличением степени покрытия поверхности водородом (при расчетах мы выбирали  $E_{\text{H-Si}} = 2.08 \text{ eV}$ ), при  $T > 600^\circ\text{C}$  — скоростью распада поверхностных гидридов. Здесь и ниже мы выбирали значения параметров процесса  $\nu_0$  и  $E_{\text{SiH}_3}$ , совпадающие с данными работы [12] для скорости реакции  $\text{SiH}_3 + \underline{1} \rightarrow \text{SiH}_2 + \underline{\text{H}}$ . Это позволяет утверждать, что при температуре роста выше  $550^\circ\text{C}$  скорость распада поверхностных радикалов гидрида может лимитироваться этой реакцией. В работе [11] приведены данные анализа состава поверхности, полученные методом масс-спектрометрии и подтверждающие основную вклад данной реакции в эффективное время распада молекулы  $\text{SiH}_3$  (концентрация молекул  $\text{SiH}_3$  на поверхности роста существенно превосходит концентрацию молекул  $\text{SiH}_2$ , быстрый распад последних предположительно идет



**Рис. 1.** Зависимости (а) скорости роста слоев кремния от температуры в методе МЛЭ и скорости роста слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  от их состава (давления германа в реакторе) в методе ГМЛЭ (b) при постоянном давлении силана  $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ . Значки — экспериментальные данные [4]:  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 550 —  $\bullet$ , 600 —  $\Delta$ , 650 —  $\circ$ ; кривые — расчет при  $\nu_0 = 0.7 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{SiH}_3} = 0.08 \text{ eV}$  (сплошные);  $\nu_0 = 500 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{SiH}_3} = 0.6 \text{ eV}$  [6] (штриховые).

по формуле  $2\text{SiH}_2 \rightarrow 2\text{SiH} + \text{H}_2$  [12]). Из рис. 1, *a* видно, в частности, что величина энергии активации молекулы  $\text{SiH}_3$  заметно влияет на наклон кривых в области низких температур. Использование при расчетах других значений параметров процесса ( $\nu_0 = 500 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{SiH}_3} = 0.6 \text{ eV}$  [5]), связанных с иным, более длительным путем распада молекул  $\text{SiH}_2$  на поверхности ( $\text{SiH}_2 + \underline{1} \rightarrow \text{SiH} + \underline{\text{H}}$  [12]) и иногда используемых при анализе экспериментальных данных [6,10], приводит в рассматриваемой ситуации к несовпадению теоретических и экспериментальных зависимостей (рис. 1, штриховые кривые).

Для определения значения  $\nu_{\text{GeH}_3}$  и уточнения некоторых других параметров системы воспользуемся экспериментальной зависимостью скорости роста слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  от их состава (рис. 1, *b*) [4]. Численное моделирование (сплошные кривые) показало, что скорость распада молекул  $\text{GeH}_3$  отвечает за величину скорости роста слоя при постоянном давлении силана. В нашем случае она равна  $\nu_{\text{GeH}_3} = 0.03 \exp(-0.04(\text{eV})/kT) \cdot \text{s}^{-1}$  (при  $T = 600^\circ\text{C}$   $\nu_{\text{GeH}_3}^{-1} \approx 1 \text{ min}$ ). Здесь и ниже мы выбрали для скорости распада силана следующие значения параметров:  $\nu_0 = 0.75 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{SiH}_3} = 0.08 \text{ eV}$ . Наличие



**Рис. 2.** Зависимости поверхностных концентраций продуктов распада гидридов от давления германа в реакторе, *a* — при  $P_{SiH_4} = 10^{-4}$  Торр,  $T = 700^\circ C$ ,  $g = 0, 0.1$  в методе ГМЛЭ; *b* — при  $J_{Si} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 700^\circ C$ ,  $g = 0, 0.037$  в Si–GeH<sub>4</sub> МЛЭ;  $g = 0$  — штриховые кривые,  $g > 0$  — сплошные. 1 —  $\Theta_{Si}$ , 2 —  $\Theta_{Ge}$ , 3 —  $\Theta_H$ , 4 —  $\Theta_{GeH_3}$ , 5 —  $\Theta_{SiH_3}$ .

максимума на кривой  $V_{gr}(x)$  связано с зависимостью скорости десорбции водорода от состава поверхности. В области малых  $x$  скорость роста возрастает с увеличением концентрации германия, так как усиливается десорбция водорода с поверхности ( $E_{H-Ge} < E_{H-Si}$ ) и увеличивается концентрация вакантных адцентров. Дальнейшее повышение  $x$  за счет увеличения давления германа приводит к заполнению поверхности продуктами его распада и, следовательно, к падению скорости роста. Ход кривой легко понять анализируя зависимости поверхностных концентраций различных продуктов распада гидридов от концентрации германа в объеме реактора (рис. 2, *a*). Видно, что при малых давлениях германа ( $P_{GeH_4} < 10^{-5}$  Торр) его возрастание приводит к резкому уменьшению концентрации водорода на поверхности, при повышенном давлении германа ( $P_{GeH_4} > 10^{-5}$  Торр) наблюдается падение концентрации атомов кремния.

Нужно, однако, заметить, что использование при расчетах  $V_{gr}(x)$  модели, не учитывающей влияние поверхностной миграции частиц на распределение адатомов водорода на поверхности, приводит к смещению максимума теоретической кривой в область  $x = 0.02 - 0.04$  [2], в то время как максимумы на экспериментальных зависимостях соответствуют значениям  $x \approx 0.1$  при

$T_{gr} = 550 - 600^\circ C$  (рис. 1, *b*). Учет поверхностной миграции адатомов H (6) позволяет существенно улучшить совпадение теоретических и экспериментальных кривых (рис. 1, *b*).

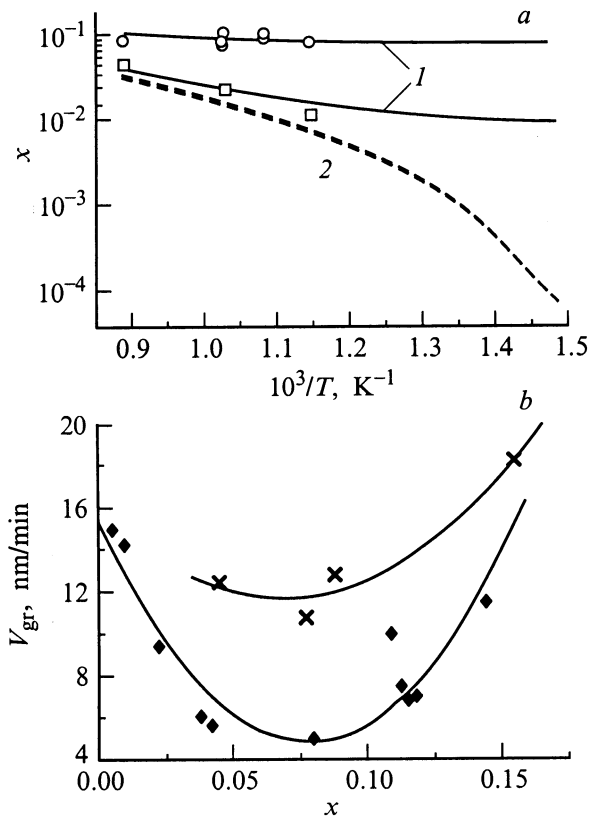
Максимум зависимости  $V_{gr}(x)$  существует только в температурном интервале от 500 до 700°C. Выше этого интервала скорость роста монотонно падает, а ниже его монотонно растет [1]. Это связано с тем, что при высоких температурах десорбция водорода с поверхности кремния идет достаточно эффективно и добавление германа приводит только к уменьшению числа вакантных адцентров. При низких температурах роста вклад кремниевой компоненты в скорость роста незначителен и добавление германа приводит к монотонно возрастающей  $V_{gr}(x)$ .

### Влияние дополнительного нагретого элемента в камере роста на скорость эпитаксиального процесса

Одним из недостатков МЛЭ с газовыми источниками является чрезвычайно низкая скорость роста слоев, что в ряде случаев становится препятствием на пути создания структур приборного типа. При использовании моносилана и моногермана ее максимальное значение не превышает 2–3 nm/min (рис. 1). Скорость роста может быть повышена за счет использования дигермана и дисилана, однако в обоих случаях она экспоненциально уменьшается с понижением температуры, что обусловлено самой природой термически активируемых физико-химических процессов на поверхности роста.

Одним из наиболее простых методов ускорения процесса пиролиза в реакторе является метод "горячей проволоки" [14], суть которого состоит в помещении перед подложкой разогретого до высокой температуры элемента, в качестве которого может выступать свитая в спираль, например, вольфрамовая проволока, нагреваемая до температуры 1200°C электрическим током. Такой элемент может играть и самостоятельную роль источника атомарного потока, если вместо вольфрамовой проволоки использовать сублимирующий брусок кремния, как это имеет место в методе гибридной Si–GeH<sub>4</sub> МЛЭ [6–8,10]. На нагретой до температуры свыше 1000°C поверхности эффективно протекает процесс распада молекул гидридов кремния и германия. Образующиеся при этом атомы Si и Ge десорбируют и попадают на подложку. Данный путь доставки атомов растущего материала опосредствованно через увеличение степени покрытия поверхности слоя позволяет заметно поднять скорость роста, при этом последняя не будет зависеть от температуры подложки.

Наличие дополнительных атомарных потоков может повлиять как на вид кривых  $V_{gr}(x)$ , так и на величину эффективной скорости распада молекул гидридов на растущей поверхности. Данное утверждение мы проверили на примере простейшей технологии, использующей только один источник газообразного германа и дополнительный



**Рис. 3.** *a* — экспериментальные (значки) и теоретические для  $g = 0.037$  (линии 1),  $g = 0$  (линии 2) зависимости содержания германия в слоях  $Si_{1-x}Ge_x$  от температуры роста при  $P_{GeH_2}$ , Torr:  $\circ$  —  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\square$  —  $5 \cdot 10^{-5}$ ; *b* — скорость роста слоев  $Si_{1-x}Ge_x$  как функция состава твердого раствора при  $T$ ,  $^\circ C$ :  $\blacklozenge$  — 700,  $\times$  — 850, кривые — полиномиальные аппроксимации;  $J_{Si} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

горячий источник сублимирующего монокристаллического кремния ( $Si-GeH_4$  МЛЭ [6–8,10,15]). Нагретый электрическим током брусок кремния является источником атомарных потоков кремния и германия одновременно. Для данной технологии единственный неизвестный параметр модели  $\nu_{GeH_3}$  может быть определен путем подгонки расчетных зависимостей  $x(T, P_{GeH_3})$  к экспериментальным (рис. 3, *a*), полученных непосредственно с нашим участием [15]. Основываясь на зависимости  $x(T)$  мы нашли, что для  $Si-GeH_4$  МЛЭ наилучшее согласие теории и эксперимента достигается при  $\nu_{GeH_3} = 2 \exp(-0.47 \text{ (eV)/kT}) \cdot \text{s}^{-1}$ . Близкое значение  $\nu_{GeH_3}$  получается и из анализа зависимости  $x(P_{GeH_3})$  [7]. Видно, что энергия активации распада молекулы  $GeH_3$  в рассматриваемой ситуации существенно отличается от значения, полученного нами выше для метода ГМЛЭ. Это можно объяснить лимитирующим влиянием процесса распада молекулы  $GeH_2 \rightarrow GeH + H$ . Определяющая роль различных химических реакций в разных методах роста, возможно, связана как с влиянием атомарных потоков на скорость протекания химических реакций на поверхности, так и с зависимостью скорости протекания

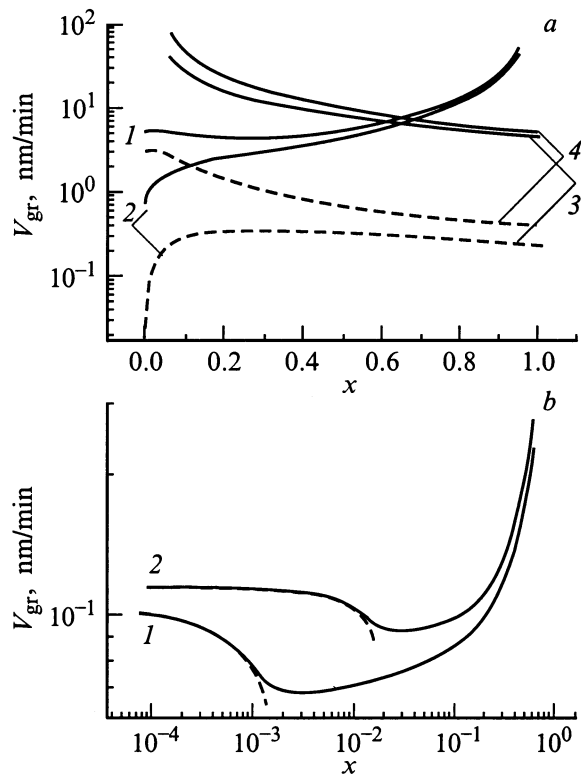
этих реакций от концентраций реагентов. Низкая концентрация молекул  $GeH_2$  на поверхности роста не позволяет последним распадаться по более быстрой бимолекулярной реакции  $2GeH_2 \rightarrow 2GeH + H_2(gas)$ .

Различный в разных условиях роста вклад атомарных и молекулярных потоков в реакторе может сильно повлиять и на вид зависимости  $V_{gr}(x)$ . Указанные кривые при постоянном потоке атомов кремния от сублимирующего источника Si в методе  $Si-GeH_4$  МЛЭ [6,7] представлены на рис. 3, *b*. Видно, что характер поведения кривых на рис. 1, *b* и 3, *b* различается весьма значительно. Причины поведения кривых на рис. 1, *b* обсуждались выше, причины поведения кривых на рис. 3, *b* будут рассмотрены ниже.

### Сравнительный анализ поведения зависимостей ростового процесса в методе ГМЛЭ при наличии и отсутствии атомарных потоков в реакторе

Определив значения кинетических коэффициентов, можно рассчитать зависимость скорости роста слоя от его состава в более общем случае для широкого круга технологических параметров. Вид кривых в свою очередь позволяет судить о роли различных физико-химических процессов на поверхности роста применительно к условиям данного технологического эксперимента. Рассмотрим прежде всего случай ГМЛЭ с источниками газообразного силана и германа. Использование для роста только молекулярных потоков ( $g = 0$ ) приводит к теоретическим зависимостям  $V_{gr}(x)$  (рис. 4, *a*), аналогичных кривым на рис. 1, *b*). Причины поведения кривых при постоянном парциальном давлении силана уже обсуждались выше. Причины, обуславливающие специфический вид кривых при постоянном парциальном давлении германа, аналогичны. Сопоставление кривых с  $g = 0$  (сплошные линии) и  $g \neq 0$  (штриховые линии) на рис. 4, *a* показывает, что введение горячего источника существенным образом сказывается на величине скорости роста, особенно в области составов с малым содержанием одной из компонент твердого раствора. Включение дополнительных атомарных потоков с ростом давления изменяющейся компоненты  $GeH_4(SiH_4)$  заметно меняет значения эффективных скоростей распада гидридов (рис. 4, *a*) вследствие увеличения концентрации конденсирующихся адатомов  $\Theta_{Ge}$  и  $\Theta_{Si}$  (рис. 2, *a*).

Сопоставим полученные зависимости с аналогичными кривыми, рассчитанными для метода  $Si-GeH_4$  МЛЭ с одним газовым источником германа и сублимирующим горячим источником кремния (рис. 4, *b*). Характер кривых на рис. 4, *b* легко понять, если заметить, что при нулевом значении  $P_{GeH_4}$  все кривые  $V_{gr}(x)$  должны сходиться в точке  $V_{gr}(Si)$ , соответствующей росту слоя чистого кремния. Роль водорода при этом в ростовом процессе в отличие от предыдущего



**Рис. 4.** Рассчитанные зависимости скорости роста  $V_{gr}(x)$  слоев  $Si_{1-x}Ge_x$  как функции состава в отсутствие ( $g \neq 0$ ) (штриховые линии) и при наличии ( $g = 0.1$  (a),  $0.037$  (b)) дополнительного горячего источника (пунктирные линии) в ростовой камере. a: 1, 2 — ГМЛЭ при постоянном давлении силана; 3, 4 — при постоянном давлении германа  $P_{SiH_4, GeH_4} = 10^{-4}$  (1, 4),  $10^{-3}$  (2, 3) Торр, парциальное давление второй газовой компоненты менялось от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  Торр, b — метод Si–GeH<sub>4</sub> МЛЭ при  $J_{Si} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $600^\circ\text{C}$  (1),  $700^\circ\text{C}$  (2);  $P_{GeH_4} = 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-2}$  Торр.

случая полностью исключена. По мере повышения давления  $GeH_4$  растущая поверхность начинает заполняться продуктами распада германа (рис. 2, b), что приводит к уменьшению концентрации адсорбированных атомов Si, а следовательно, к падению скорости роста. При этом чем ниже температура подложки, тем заметнее уменьшение скорости роста (рис. 3, b и 4, b). Дальнейшее увеличение давления германа и соответственно состава слоя приводит к росту величины потока атомов Ge от горячего источника и концентрации адатомов Ge на поверхности роста (рис. 2, b). Поэтому скорость роста увеличивается (рис. 3, b, 4, b).

Авторы благодарят фонды Межотраслевой научно-технической программы России "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 97-2023) и INTAS (грант № 96-0580) за финансовую поддержку работы.

## Список литературы

- [1] Greve D.W. // Mat. Sci. Eng. 1993. Vol. B18. P. 22–51.
- [2] Robbins D.J., Glasper J.L., Cullis A.G. et al. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 3729–3732.
- [3] Cunningham B., Chu J.O., Akbar S. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. P. 3574–3576.
- [4] Vinh L.T., Aubry-Fortuna V., Zheng Y. et al. // Thin Solid Films. 1997. 1997. Vol. 294. P. 59–63.
- [5] Bramblett T.R., Lu Q., Lee N.E. et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 1504–1513.
- [6] Orlov L.K., Tolomasov V.A., Potapov A.V. et al. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1997. N 155. Ch. 3. P. 205–208.
- [7] Орлов Л.К., Толомасов В.А., Потанов А.В. и др. // Изв. вузов. Сер. Мат. электр. техн. 1998. Т. 2. С. 30–34.
- [8] Orlov L.K., Tolomasov V.A., Potapov A.V. et al. // IEEE SIMC-9. 1996. P. 215–218.
- [9] Potapov A.V., Orlov L.K., Ivin S.V. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 336. N 1–2. P. 191–195.
- [10] Орлов Л.К., Потанов А.В., Толомасов В.А. и др. // Тр. 2-го Российского симпозиума "Процессы теплопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур" / Под ред. В.П. Гинкина. Обнинск, 1997. С. 288–302.
- [11] Potapov A.V., Orlov L.K. // Proc. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg. 1998. P. 487–490.
- [12] Gates S.M., Greenlief C.M., Beach D.B. et al. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 7493–7503.
- [13] Abbink H.C., Broudy R.M., McCarthy G.P. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 4673–4681.
- [14] Brogueira P., Conde J.P., Arekat S. et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 3776–3783.
- [15] Толомасов В.А., Орлов Л.К., Светлов С.П. и др. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 535–540.