

## Десорбция водорода с поверхности в условиях эпитаксиального наращивания слоев кремния из моносилана в вакууме

© Л.К. Орлов<sup>¶</sup>, Т.Н. Смылова\*

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

\* Всесоюзный научно-исследовательский институт экспериментальной физики,  
607190 Саров, Россия

(Получена 10 февраля 2005 г. Принята к печати 22 марта 2005 г.)

Впервые по экспериментальным данным, описывающим степень покрытия поверхности кремниевой пластины водородом непосредственно в процессе выращивания эпитаксиального слоя кремния из силана в вакууме, определен коэффициент десорбции водорода и энергия активации этого процесса. Проведено сопоставление данных величин с результатами других авторов, полученных в условиях низкотемпературного эксперимента, например, методом термодесорбционной спектроскопии. Найденные величины использованы для вычисления коэффициента кристаллизации и его зависимости от температуры роста и скорости распада моносилана на ростовой поверхности.

Влияние водорода на характеристики материалов в последние годы широко обсуждается в литературе в связи с развитием методов его обнаружения в кристалле и его ролью в формировании микродефектов в кремнии [1]. Особый интерес вызывает спектроскопия связанного в кристалле Si водорода и, в частности, спектроскопия расположенных в средней и дальней инфракрасной области спектра [2–4] вращательно-колебательных линий молекул SiH<sub>n</sub>, захваченных поверхностью, либо встроенных в кристалл кремния. Анализ свойств и характеристик водородных комплексов немыслим без разработки методов, пусть иногда весьма косвенных, определения их поверхностных или объемных концентраций и параметров их определяющих, в частности коэффициента десорбции водорода.

На практике появление водорода в эпитаксиальном кремнии связано с используемой технологией выращивания пленок из гидридов. Накопление водорода на поверхности в процессе роста ведет к его появлению и в слое, что приводит к пассивации оборванных связей на дефектах кристалла и улучшению его электрофизических характеристик, что наиболее отчетливо проявляется в гидрогенизированном аморфном кремнии. С другой стороны, пассивация поверхностных связей водородом в условиях низкотемпературного эпитаксиального процесса приводит к существенному снижению скорости роста пленок, ограничивая тем самым возможности использования гидридного вакуумного метода эпитаксии для выращивания многослойных, в том числе, квантово-размерных гетерокомпозиций.

В свете сказанного, развитие методов анализа характеристик поверхностного водорода непосредственно в условиях технологического эксперимента и определение его десорбционных характеристик, наряду с проблемой растворения водорода в кремнии, имеют наряду с прикладным, важное фундаментальное значение, так как позволяют лучше понять явления и изучать физико-химические процессы, протекающие на поверхности,

зачастую в условиях сильной неравновесности системы. В литературе, однако, имеется довольно значительный разброс данных по скорости десорбции водорода. Согласно, например, данным работы [5], в которой представлены температурные зависимости коэффициента десорбции водорода, полученные либо используемые в работах различных авторов, следует, что для конкретной температуры роста при одной и той же энергии активации процесса десорбции разброс параметра  $\chi$  составляет, по данным различных авторов, как минимум 2 порядка величины  $\chi_0 = 8 \cdot 10^{13 \pm 1} \text{ c}^{-1}$ . Далее, используя предлагаемую методику расчета и данные по десорбции водорода с поверхности кремния непосредственно в условиях ростового эксперимента [6], мы уточнили значение параметра десорбции в диапазоне температур 450–650°C, что позволило спрогнозировать его температурную зависимость на область более высоких температур.

В соответствии со сказанным целью настоящей работы заключалась в исследовании кинетики процесса распада при пиролизе гидридов на эпитаксиальной поверхности кремния для последующего определения поверхностной концентрации водорода, нахождения характеристик связи водорода с поверхностью, эффектов встраивания атомов водорода в кристалл и закономерности его растворения в кремнии. Особенность данной работы в отличие от других работ, где, в частности, для определения коэффициента десорбции водорода используются методы термодесорбционной спектроскопии [7,8], — мы использовали данные технологических экспериментов, по некоторым аспектам проблемы широко представленные в литературе.

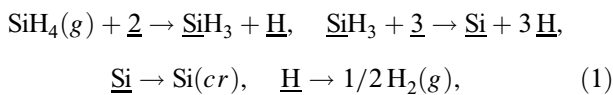
В качестве основного метода для решения поставленной задачи нами использована система кинетических уравнений, описывающая цепочку физико-химических процессов распада молекулы на горячей поверхности и связывающая изменения безразмерных концентраций  $\theta_i$  атомов и молекул, адсорбируемых ростовой поверхностью, с молекулярным потоком гидрида, поступающего к

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

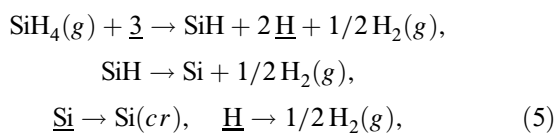
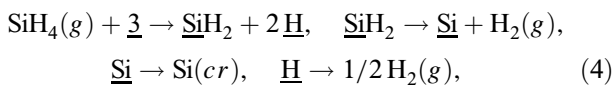
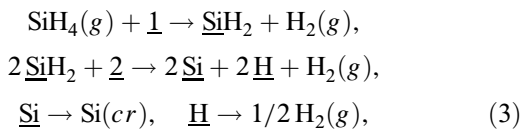
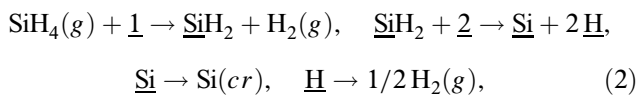
подложке [9]. Для адекватного решения задачи и вычисления поверхностных концентраций продуктов распада гидрида в большинстве случаев возникает необходимость определения либо уточнения констант, входящих в кинетические уравнения и ответственных за скорость протекания того или иного процесса на поверхности роста. Последние можно найти, если в число основных уравнений системы включить выражения, определяющие рост и состав растущего эпитаксиального слоя. Окончательный выбор рабочей системы уравнений, используемой для анализа процесса пиролиза и кристаллизации, определяется составом либо видом используемых газов, а также выбором конкретной схемы их распада.

Общая система уравнений, описывающая, в частности, влияние кинетики распада гидридов на поверхности эпитаксиальной пленки на стационарный рост слоя  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , была рассмотрена нами ранее в работах [10,11]. В самом общем случае система содержит большое число уравнений, задаваемых типом поверхностных реакций, включающих как мономолекулярную, так и бимолекулярную схемы распада, в подавляющем случае с неопределенными кинетическими коэффициентами. На данном этапе нами рассмотрена простейшая система с одним типом газа — моногидридом кремния, эксперименты по которому наиболее широко представлены в литературе.

В работе мы рассмотрели наряду с простейшей схемой (моделью) распада силана [10],



наиболее часто используемой при расчетах, также другие схемы (модели) распада молекулы  $\text{SiH}_4$ , предлагаемые в литературе (см., например, [12]):



В моделях (1)–(5) подчеркивание химического символа указывает на связь атома с поверхностью, подчеркнутая цифра — число свободных связей на поверхности, требуемых для протекания реакции.

Представленные реакции основаны на иных предположениях относительно состава атомов водорода и радикалов гидрида на поверхности, которые играют наиболее

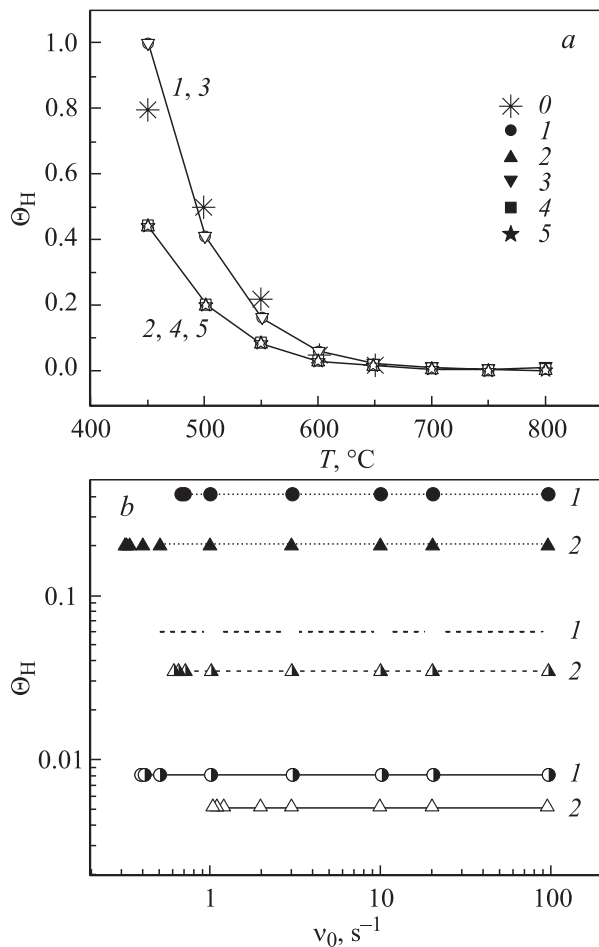
$T_{gr}, ^\circ\text{C}$	$V_{gr}, \text{Å}/\text{с}$	$\theta_{\text{H}} = n_{\text{sH}}/n_{\text{s}}$
800	0.39	
750	0.373	
700	0.328	
650	0.250	0.02
600	0.183	0.05
550	0.109	0.22
500	0.049	0.5
450	0.0167	0.8

важную роль в протекающих на поверхности процессах. Выбор соответствующей молекулы в (1)–(5) связан с предположением наибольшей длительности процесса ее распада на ростовой поверхности.

Основными параметрами, подлежащими определению в данной задаче, являются поверхностные безразмерные концентрации атомов  $\theta_{\text{Si}}$ ,  $\theta_{\text{H}}$  и молекул  $\theta_{\text{SiH}_n}$ , отнесенные к концентрации поверхностных связей  $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , частота распада гидрида  $\nu = \nu_0 \exp(-E_{\text{SiH}_n}^a/kT)$ , скорость десорбции водорода  $\chi = \chi_0 \exp(-E_{\text{H}}^a/kT)$  и коэффициент кристаллизации атомов кремния  $r(\theta_j, T)$ . Некоторые свободные параметры задачи, в частности, такие как  $r$  и  $\chi$ , могут быть доопределены путем использования экспериментальных данных, например, по температурным зависимостям скорости роста пленки  $V_{gr} = (n_s/n_0)r \cdot \theta_{\text{Si}}$  и концентрации поверхностного водорода. Здесь  $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

В таблице представлены соответствующие данные, полученные на основе анализа многочисленных публикаций по определению скорости роста пленок кремния (см., например, [13]) и работ по измерению концентрации поверхностного водорода в процессе роста [6,14,15]. Данные в таблице выбраны в соответствии с наиболее часто используемым давлением силана в реакторе  $P_{\text{SiH}_4} \approx 0.3 \text{ мТорр}$ . Соответствующие таблице экспериментальные значения величины  $\theta_{\text{H}}$ , взятые из работы [6], представлены на рис. 1, *a* (символ  $\theta$ ).

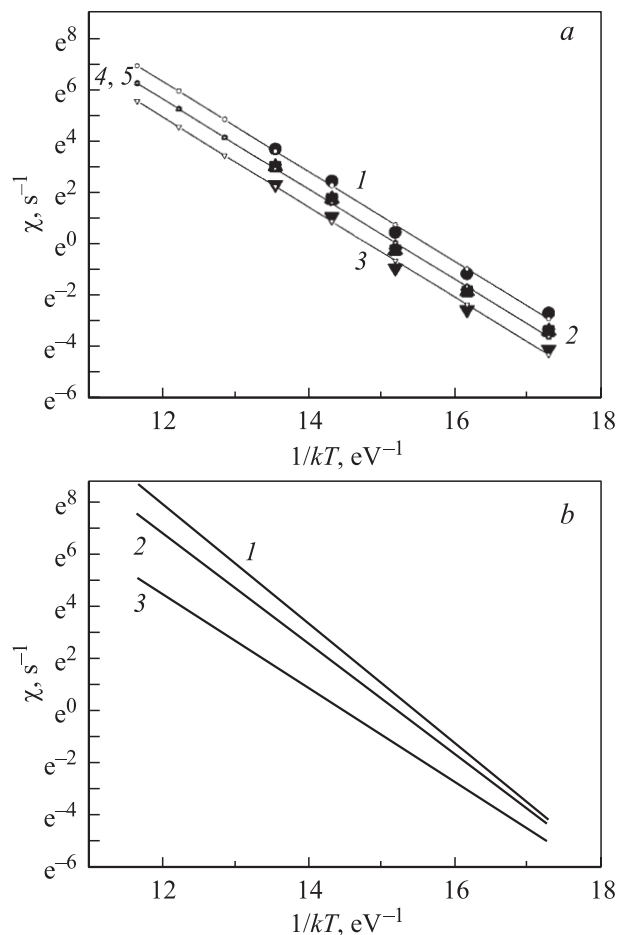
Для решения поставленной задачи в кинетических уравнениях, записанных для указанных выше ростовых моделей, величина  $\chi$  была выбрана в качестве искомой функции. Концентрация адсорбированного водорода  $\theta_{\text{H}}$  рассматривалась как параметр задачи. Используя данные значения  $\theta_{\text{H}}$  в качестве одного из основных параметров задачи, нетрудно на основе соответствующей системы кинетических уравнений определить значения коэффициента десорбции  $\chi$  для всех представленных в таблице значений температуры роста. Указанная процедура вычислений оказывается возможной для однозначного определения коэффициента десорбции водорода вследствие полной независимости поверхностной концентрации водорода от скорости распада моносилана  $\nu$ , для различных моделей распада и широкого диапазона ростовых температур, как это следует из рис. 1, *b*. Рассчитанные на основе экспериментальных данных в рамках используемых моделей значения параметра десорбции водорода  $\chi$  представлены на рис. 2, *a* сплош-



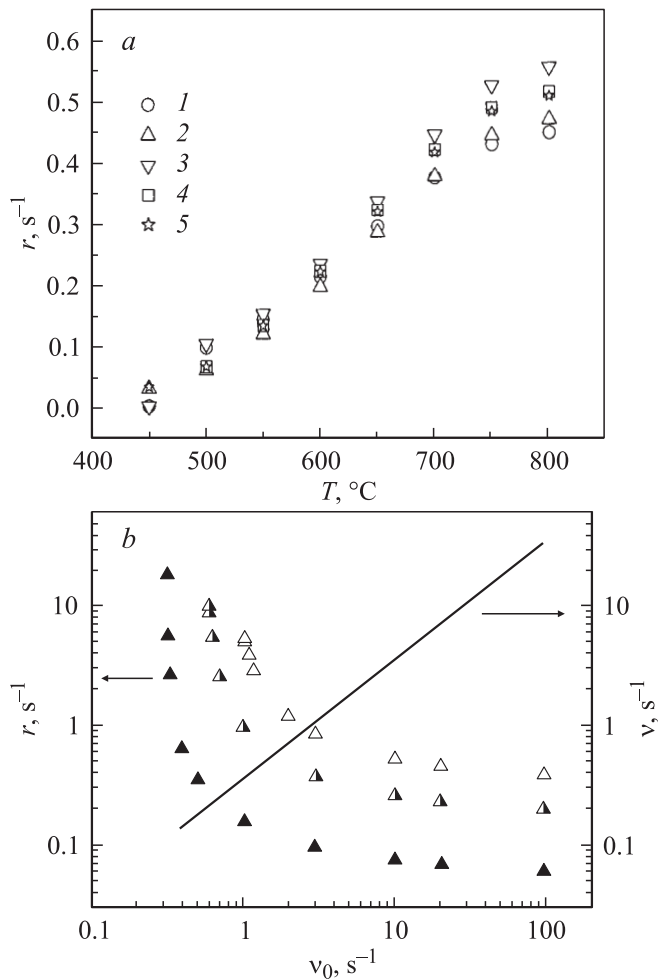
**Рис. 1.** Зависимости поверхностной концентрации водорода от температуры (а) и от частоты распада моносилана (б). а — символ 0 — экспериментальные данные работы [6], линии — расчетные кривые 1–5, полученные в рамках моделей 1–5 для  $\nu_0 = 96 \text{ c}^{-1}$  и  $\chi_0, \text{ c}^{-1}$ : 1 —  $8 \cdot 10^{11}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{11}$ , кривые 2, 4, 5 —  $4 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ; б — зависимости, рассчитанные в рамках моделей 1 (кривая 1,  $\chi_0 = 8 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ) и 2 (кривая 2,  $\chi_0 = 4 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ) при трех значениях температуры, °C: 700 — сплошные линии, открытый символ; 600 — штриховые линии, заполненный наполовину символ; 500 — пунктирная линия, сплошной символ. При расчетах использовались значения:  $P = 0.3 \text{ мТорр}$ ,  $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08 \text{ эВ}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 1.755 \text{ эВ}$ .

ными символами. В рамках активационной зависимости коэффициента десорбции водорода  $\chi = \chi_0 \exp\{-E_{\text{H}}^a/kT\}$ , используя, например, метод сопряженных градиентов, нетрудно подобрать значения параметров  $\chi_0$  и  $E_{\text{H}}^a$  и построить зависимости  $\chi(T)$ , наилучшим образом совпадающие со значениями  $\chi$ , полученными на основе экспериментальных данных. Соответствующие зависимости представлены на рис. 2, а (прямые линии, открытые символы). Для всех моделей была получена приблизительно одинаковая энергия активации  $E_{\text{H}}^a = 1.75\text{--}1.76 \text{ эВ}$ , и определен предэкспоненциальный множитель, равный  $8 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  для модели 1,  $4 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  для моделей 2, 4, 5 и  $2 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  для модели 3. На рис. 2, б для сравнения представлены активационные зависимости ко-

эффициента десорбции водорода, полученные отличными от использованного в настоящей работе способами другими авторами. Сопоставление кривых показывает, что результаты работ [5,16] наилучшим образом совпадают по абсолютной величине коэффициента  $\chi$  с результатами наших расчетов, проведенных в рамках моделей 1, 2, 4, 5, но имеют большие различия в энергиях активации данного процесса. Результаты расчетов, проведенных в рамках модели 3, близки к результатам работ [7,17] как по значению энергии активации, так и по величине предэкспоненциального множителя. Проведенные расчеты и сопоставительный анализ позволяет сделать вывод в пользу значения коэффициента десорбции водорода с поверхности кремния с энергией активации, близкой к величине  $E_a \approx 1.7\text{--}1.8 \text{ эВ}$ , и предэкспоненциальным множителем  $\chi_0$  в интервале значений  $(2\text{--}4) \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента десорбции водорода  $\chi$ . а — расчет по модели 1 (кривая 1,  $\chi_0 = 8 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ), по моделям 2, 4, 5 (кривая 2, символы 2, 4, 5,  $\chi_0 = 4 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ), по модели 3 (кривая 3,  $\chi_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ) на основе экспериментальных данных работы [6] при  $P = 0.3 \text{ мТорр}$ ,  $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08 \text{ эВ}$ ,  $\nu_0 = 96 \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 1.755 \text{ эВ}$ ; б — экспериментальные данные различных авторов, соответствующие  $\chi_0 = 2.1 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 2.28 \text{ эВ}$  [16] — кривая 1;  $\chi_0 = 8 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 2.1 \text{ эВ}$  [5] — кривая 2;  $\chi_0 = 2.2 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 1.8 \text{ эВ}$  [17] — кривая 3.



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента кристаллизации  $r$  от температуры (а) и от частоты распада моносила (b): а — расчетные кривые, полученные для  $\nu_0 = 96 \text{ с}^{-1}$  на основе зависимости  $\chi = \chi_0 \exp(-E_{\text{H}}^a/kT)$  в рамках моделей: 1 с  $\chi_0 = 8 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  — символ 1; 3 с  $\chi_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  — символ 3; 2, 4, 5 с  $\chi_0 = 4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  — символы 2, 4, 5 соответственно; б — зависимости, рассчитанные в рамках модели 2 с  $\chi_0 = 4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  при трех значениях ростовой температуры, °С: 700 — открытый символ 2; 600 — заполненный наполовину символ 2; 500 — сплошной символ,  $\nu = \nu_0 \exp(-E_{\text{SiH}_3}^a/kT)$ . При расчетах использовалось  $P = 0.03 \text{ мТорр}$ ,  $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08 \text{ эВ}$ ,  $E_{\text{H}}^a = 1.755 \text{ эВ}$ . Прямая линия показывает взаимосвязь между  $\nu$  и  $\nu_0$ .

Используя найденные значения коэффициента десорбции водорода и учитывая независимость  $\theta_{\text{H}}$  от частоты распада силана, нетрудно решить обратную задачу и рассчитать в рамках рассматриваемых моделей температурную зависимость поверхностной концентрации водорода во всем диапазоне наиболее интересных для технологии температур роста (рис. 1, а). Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными точками показывает наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетными кривыми, полученными в рамках моделей 1, 3 в области температур выше 500 °С. Из рис. 1, в частности, видно, что именно в области темпе-

ратур ниже 500 °С заполнение поверхности водородом приближается к верхнему пределу  $\theta_{\text{H}} \approx 1$ . Заметим, что отсутствие какой-либо зависимости поверхностного покрытия водородом от скорости распада моносила никак не связано с возможной значительной разницей в скоростях протекания каждого из этих процессов. Это, например, видно из сравнения зависимости  $\chi(T)$  на рис. 2 с зависимостью  $\nu(\nu_0, T)$ , представленной на рис. 3, б. Видно, что в широком диапазоне температур указанные величины имеют сопоставимые значения.

Другим важным параметром системы, сильно зависящим от покрытия поверхности водородом, является коэффициент кристаллизации атомов кремния. Последний, однако, в отличие от  $\theta_{\text{H}}$  весьма чувствителен как к температуре процесса, так и к частоте распада гидрида на горячей поверхности. На рис. 3, а в качестве примера представлена зависимость  $r(T)$  для разных схем распада моногидрида при  $\nu = \nu_0 \exp\{-E_{\text{SiH}_3}^a/kT\}$  с  $\nu_0 = 96 \text{ с}^{-1}$  [18] и  $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08 \text{ эВ}$  [19]. Для выбранных значений параметров характерная скорость распада  $\nu \approx 36 \text{ с}^{-1}$  существенно превосходит скорость кристаллизации  $r$ . В диапазоне температур  $T_{gr} = 500\text{--}800 \text{ °С}$  величина  $r$ , согласно рис. 3, б, меняется в диапазоне значений  $r = 0.05\text{--}0.5$ . Уменьшение предэкспоненциального множителя  $\nu_0$  до величины  $\leq 1$  приводит к значительному росту коэффициента кристаллизации вследствие увеличения концентрации свободных связей на ростовой поверхности.

Отметим, что в проведенном анализе в кинетических уравнениях в члене, описывающем уход водорода с поверхности, мы рассматривали только десорбционную составляющую, полностью пренебрегая возможным встраиванием атомов водорода в растущий слой. Опыт показывает, однако, что концентрация водорода в кремнии достаточно велика. Возможно, что учет этого эффекта может помочь снять разногласия в определении коэффициента десорбции водорода данным методом и методом термодесорбции спектроскопии.

В заключение авторы выражают признательность канд. физ.-мат. наук А.В. Потапову за обсуждение результатов работы и полезные замечания, а также С.А. Никиотиной за оказанную помощь при проведении расчетов.

Работа выполнялась в рамках проекта МНТЦ № 2372.

## Список литературы

- [1] V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinson. *Proc. 4th Int. Conf. Single crystal growth and heat & mass transfer* (Obninsk, Russia, 2001) v. 1, p. 205.
- [2] G. Weirauch, A. Campargue, H. Burger, *J. Mol. Spectrosc.*, **218** (2), 256 (2003).
- [3] M.C. McCarthy, P. Thaddeus. *J. Mol. Spectrosc.*, **222** (2), 248 (2003).
- [4] M. Shinohara, T. Kuwano, Y. Kimura, M. Niwano. *Thin Solid Films*, **435**, 13 (2003).
- [5] C.M. Greenlief, M. Lier. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 601 (1994).

- [6] K.J. Kim, M. Suemitsu, M. Yamanaka, N. Miyamoto. Appl. Phys. Lett., **62**, 3461 (1993).
- [7] R.W. Price, E.S. Tok, J. Zhang. J. Cryst. Growth, **209**, 306 (2000).
- [8] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu, A. Morris. J. Chem. Phys., **102**, 1034 (1995).
- [9] D.W. Greve. Mater. Sci. Eng. B, **18**, 22 (1993).
- [10] A.V. Potapov, L.K. Orlov, S.V. Ivin. Thin Solid Films, **336**, 191 (1999).
- [11] Л.К. Орлов, С.В. Ивин, А.В. Потапов, Т.Л. Ивина. ЖТФ, **71** (4), 53 (2001).
- [12] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach. J. Chem. Phys., **93**, 7493 (1990).
- [13] E.V. Thomsen, C. Christensen. Thin Solid Films, **294**, 72 (1997).
- [14] K. Sakamoto, H. Matsuhata, K. Miki, T. Sakamoto. J. Cryst. Growth, **157**, 295 (1995).
- [15] S.M. Gates, S.K. Kilkarni. Appl. Phys. Lett., **60**, 53 (1992).
- [16] U. Höfer, L. Li, T.F. Heinz. Phys. Rev. B, **45**, 9485 (1992).
- [17] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, jr., K.C. Janda. Phys. Rev. Lett., **62**, 567 (1989); J. Chem. Phys., **92**, 5700 (1990).
- [18] T.R. Bramblett, Q. Lu, T. Karasawa, M.A. Hasan, S.K. Jo, J.E. Greene. J. Appl. Phys., **76**, 1884 (1994).
- [19] A. Vittadini, A. Selloni. Phys. Rev. Lett., **75**, 4756 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

## Surface hydrogen desorption at epitaxial vacuum growth of Si layer from monosilane

L.K. Orlov, T.N. Smyslova\*

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

\* Russian Research Institute of Experimental Physics,  
607190 Sarov, Russia

**Abstract** For the first time we find the coefficient of a hydride desorption and its activation energy using experimental data which describe the surface covering of Si plate by hydrogen in vacuum process of epitaxial Si-layer growth from monosilane. We compared these results with other authors' results which have been obtained in low temperature experiments, *e.g.* by the thermodesorption spectroscopy method. These data have been used for calculating the crystallization coefficient *vs.* the growth temperature and monosilane disintegration rate determination on the growth surface.