

Особенности пиролиза молекул на эпитаксиальной поверхности при росте слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ из гидридов в вакууме

© Л.К. Орлов[¶], С.В. Ивин

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

(Получена 5 мая 2006 г. Принята к печати 19 мая 2006 г.)

В рамках кинетического приближения на основе данных ростового эксперимента рассмотрены особенности пиролиза молекул при росте пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ из гидридов в вакууме. Для схемы распада моногидридов Si и Ge с доминирующей ролью в процессе пиролиза радикалов SiH_2 и GeH_2 изучен характер решений кинетической задачи в зависимости от значений параметров системы. Впервые показано, что в рассматриваемой системе могут существовать по крайней мере два типа решений, принципиально отличающихся друг от друга скоростью встраивания атомов в растущий слой и степенью заполнения поверхностных состояний продуктами пиролиза молекул. Тип решения, характерный для реального эксперимента, определен из условия сегрегационного накопления атомов Ge на поверхности роста пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. На основании проведенного численного анализа в зависимости от ростовой температуры получена оценка скорости распада моногидридов на ростовой поверхности и значений коэффициентов встраивания адатомов Si и Ge в кристалл. Для моносилана оценка характерного времени распада в условиях ростовых температур 450–700°C соответствует величине 3–4 с, для моногермана — порядка 2 с.

PACS: 68.35.-p, 82.30.Fi, 82.20.Wt

В настоящее время развитие кремниевой электроники идет по пути использования полупроводниковых наноразмерных гетерокомпозиций, выполненных на основе всей гаммы элементов IV группы. Наиболее яркие достижения на сегодняшний день связываются с использованием твердых растворов на основе кремния и германия, позволивших в течение относительно короткого времени существенно расширить динамический и частотный диапазоны важнейших элементов кремниевой электроники. В плане дальнейшего развития технологии активно обсуждается перспектива применения углерода в качестве одной из компонент сплавов $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$. При выращивании гетероэпитаксиальных структур наиболее востребованными на сегодняшний день являются методы газофазной, в частности, гидридной эпитаксии при пониженном либо ультранизком давлении газов в реакторе [1–3]. Однако технологические методы, использующие пиролиз молекулярных потоков в вакууме, наталкиваются в ряде случаев на значительные трудности. Последние связаны в основном с высокой степенью покрытия поверхности кремния водородом, что обуславливает чрезвычайно низкую скорость наращивания слоев при пониженной температуре роста ($T_{\text{gr}} < 500^\circ\text{C}$) [4–6] методами UHVCVD [2] и GSMBE [3]. В то же время ряд наиболее интересных задач микро- и нанoeлектроники требуют использования именно низкотемпературных ростовых методов. К таким задачам, в частности, относятся проблема гетероэпитаксии двойных и тройных сплавов на основе Si, Ge и C в условиях, исключающих эффект карбидообразования в пленках, и задача по выращиванию однородных массивов квантовых точек Ge ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) на Si без перемешивания компонент соседних слоев в окрестности гетерограниц.

В настоящее время проблема повышения скорости роста слоев в условиях относительно низких температур эпитаксиального процесса решается различными способами. Наиболее активная работа ведется в направлении использования более сложных соединений, в том числе элементорганических, с пониженными значениями энергии связей атомов в молекуле. Анализируется возможность использования каталитического влияния на процессы роста как самой поверхности [7], так и атомов легирующих добавок, адсорбируемых поверхностью. Привлекательной остается процедура активации процессов пиролиза молекул в реакторе путем применения дополнительных горячих источников (метод „горячей проволоки“) [8–10] либо путем фотовозбуждения молекул, в том числе непосредственно на ростовой поверхности, с использованием лазеров оптического и инфракрасного диапазонов [11,12], источников синхротронного излучения [13] и низкоэнергетической СВЧ плазмы [14].

Особенно привлекательной для реализации указанных выше целей видится идея использования инфракрасного излучения [12], главным образом в длинноволновой части спектра. Именно в этой части спектрального диапазона лежат наиболее характерные линии колебательного и колебательно-вращательного спектров большинства молекул, участвующих в эпитаксиальном процессе и адсорбируемых ростовой поверхностью. Сам кристалл вне областей собственного поглощения фоновыми модами характеризуется относительно малым коэффициентом экстинкции. В связи с этим резонансные методы активации высокочастотным излучением адсорбируемой поверхностью слоя молекул могут сыграть весьма полезную роль в решении задач повышения эффективности

[¶] E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

десорбции водорода с поверхности и ускорения процесса пиролиза в условиях пониженных ростовых температур.

Очевидно, что первой задачей, которую необходимо решить в цепочке задач, составляющих общую проблему, является выявление типа химических реакций, протекающих на горячей поверхности, и определение состава продуктов распада на всех стадиях процесса пиролиза молекул. При этом важно знать не только поверхностные концентрации и скорости распада отдельных радикалов молекул, но и скорости ухода адатомов из связанных состояний на поверхности в связанные состояния в объеме кристалла либо в свободные состояния в объеме реактора.

Другой проблемой при построении как кинетических, так и численных, на базе метода Монте-Карло, моделей при росте пленок в вакууме из газовой фазы является чрезвычайно высокое число параметров модели, включающих как скорости распада молекул, частоты десорбции и коэффициенты поверхностной диффузии различных компонент распадающихся молекул, так и константы взаимодействия их между собой. До конца не поняты остаются и пути распада молекул на поверхности роста, особенно для высокомолекулярных соединений. Для адекватного описания процессов на поверхности, для прогнозирования роста пленок и правильного вычисления поверхностных концентраций продуктов распада с целью объяснения вида технологических кривых требуется проведение дополнительных экспериментов по определению этих параметров и их зависимости от условий ростового эксперимента. Во многих случаях даже уже найденные для простейших газов константы, такие, например, как коэффициенты десорбции водорода, скорости распада и энергии активации молекул, и особенно коэффициенты кристаллизации адатомов, зависящие как от температуры, так и степени заполнения поверхностных состояний продуктами распада молекул, требуют во многих случаях их доопределения и уточнения на базе более сложных и полных моделей.

Цель данной работы — рассмотреть в кинетическом приближении с учетом накопившихся за последние годы экспериментальных данных особенности пиролиза моногидридов кремния и германия. Основной упор при этом делается на анализе кинетических коэффициентов, ответственных за процессы пиролиза, десорбции и встраивания атомов в растущий слой. Расчеты и последующий анализ, направленный на выявление наиболее вероятных долгоживущих элементов цепочки распада гидридов на ростовой поверхности, проводились одновременно на базе нескольких различных, наиболее употребительных физико-химических моделей распада.

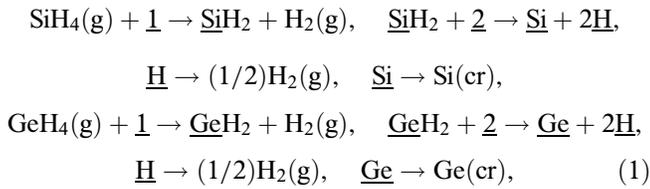
Использованная при расчетах кинетическая модель базируется на общепринятых представлениях и включает в себя различные стадии ростового процесса в условиях молекулярного течения газов: адсорбцию молекул ростовой поверхностью, их пиролиз и процессы десорбции, процессы кристаллизации и сегрегации. Решение задачи проводилось методом численного решения

системы кинетических уравнений, связывающих изменения безразмерных концентраций атомов и молекул θ_i , адсорбируемых ростовой поверхностью, с атомарными и молекулярными потоками веществ, поступающих к подложке, и температурой последней. Для достижения поставленных выше целей наибольший интерес представляет определение поверхностных концентраций продуктов распада гидридов, а также нахождение либо уточнение значений констант, входящих в кинетические уравнения и ответственных за скорость протекания того или иного процесса на поверхности роста. Некоторые из этих констант можно найти, если в число основных уравнений системы включить выражения, определяющие скорость роста и состав пленки в зависимости от температуры процесса. Окончательный выбор рабочей системы уравнений, используемой для анализа процесса пиролиза и кристаллизации, задается составом используемых газов, а также выбором конкретной схемы их распада.

Общая система уравнений, описывающая влияние кинетики распада гидридов на поверхности эпитаксиальной пленки на стационарный рост слоя $Si_{1-x}Ge_x$, была рассмотрена нами ранее в работе [15]. В самом общем случае система содержит большое число уравнений, задаваемых типом поверхностных реакций, включающих как мономолекулярную, так и бимолекулярную схемы распада [16], с чаще всего неизвестными кинетическими коэффициентами. Проводимый анализ основывался на предположении, что лимитирующим полное время распада молекулы является процесс пиролиза ее радикалов только одного типа (SiH_n , GeH_n , $n = 1-3$) с одним конкретным значением n . Всеми остальными процессами и взаимодействиями на поверхности роста при этом пренебрегалось. Выбор данного приближения, равно как и выбор конкретного типа радикала, основывался на анализе термодесорбционных спектров, позволяющих с некоторой достоверностью судить по крайней мере о начальных стадиях процесса. Несмотря на многочисленные исследования, ход протекания реакций пиролиза гидридов на ростовой поверхности продолжает оставаться неоднозначным, вследствие чего по данному вопросу до сих пор нет единого мнения у разных авторов. При обсуждениях часто предлагаются самые разнообразные как мономолекулярные, так и бимолекулярные схемы распада гидридов.

Расчеты, проводимые нами ранее в рамках кинетического приближения [15] с доминирующим на поверхности радикалом SiH_3 , не дают полной уверенности в правильности выбора исходной модели. Так, в рамках используемой в [15] схемы распада вычисляемые значения поверхностной концентрации силена SiH_3 практически при всех допустимых значениях параметров системы превышают концентрацию незаблокированных свободных связей. Принятие этого факта требует отказа от условий блокировки поверхностных состояний всеми атомами водорода в адсорбированной молекуле, общепринятых на сегодняшний день. Поэтому

далее нами детально рассмотрена схема пиролиза смеси силан–герман, основанная на иных физико-химических реакциях



и системе кинетических уравнений, определяющих поверхностные концентрации θ_i при росте пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$,

$$\begin{aligned} S_{\text{SiH}_4} F_{\text{SiH}_4} \theta_{\text{nbl}} - 6\nu_{\text{SiH}_2} \theta_{\text{SiH}_2} \theta_{\text{fr}}^2 &= 0, \\ S_{\text{GeH}_4} F_{\text{GeH}_4} \theta_{\text{nbl}} - 6\nu_{\text{GeH}_2} \theta_{\text{GeH}_2} \theta_{\text{fr}}^2 &= 0, \\ 6\nu_{\text{SiH}_2} \theta_{\text{SiH}_2} \theta_{\text{fr}}^2 - r_{\text{Si}} \theta_{\text{Si}} &= 0, \\ 6\nu_{\text{GeH}_2} \theta_{\text{GeH}_2} \theta_{\text{fr}}^2 - r_{\text{Ge}} \theta_{\text{Ge}} &= 0, \\ 12(\nu_{\text{SiH}_2} \theta_{\text{SiH}_2} + \nu_{\text{GeH}_2} \theta_{\text{GeH}_2}) \theta_{\text{fr}}^2 - \chi_{\text{H}} \theta_{\text{H}} &= 0, \\ \theta_{\text{SiH}_2} + \theta_{\text{GeH}_2} + \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{Ge}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} &= 1, \\ 1.23(r_{\text{Si}} \theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}} \theta_{\text{Ge}}) - V_{\text{gr}} &= 0; \\ \theta_{\text{nbl}} = \theta_{\text{fr}} - 2\theta_{\text{SiH}_2} - 2\theta_{\text{GeH}_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

В реакциях (1) подчеркивание химического символа указывает на связь атома с поверхностью; подчеркнутая цифра — число свободных связей на поверхности, требуемых для протекания реакции; (g) — газообразная форма, (cr) — кристаллическая. В соотношениях (2): S_{SiH_4} и S_{GeH_4} — коэффициенты захвата поверхностью молекул SiH_4 и GeH_4 ; F_{SiH_4} и F_{GeH_4} — потоки молекул SiH_4 и GeH_4 ; θ_i — безразмерные концентрации, отнесенные к концентрации поверхностных связей $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; θ_{fr} — концентрация свободных „болтающихся“ связей; θ_{nbl} — концентрация неблокированных связей; ν_{SiH_2} , ν_{GeH_2} — частоты распада радикалов гидридов; r_{Si} , r_{Ge} — коэффициенты встраивания атомов в растущий слой, где E_{Si} , E_{Ge} — энергии активации соответствующих процессов распада [7], ν_i^0 — множители, слабо зависящие от температуры; χ_{H} — коэффициент десорбции водорода с поверхности пленки; V_{gr} — скорость роста пленки.

Мы предполагаем, что лимитирующей по времени является реакция распада радикала $\underline{\text{SiH}}_2$; десорбция водорода с поверхности идет как на первой, так и последней стадиях процесса; для радикала $\underline{\text{SiH}}_2$ выполняются условия блокировки поверхностных состояний атомами водорода (последнее уравнение в (2)), аналогичные условиям блокировки состояний молекулами $\underline{\text{SiH}}_3$. Использование физико-химических реакций другого типа, отличающихся от рассматриваемой модели только способом перевода водорода в газообразное состояние, не приводит к заметным отличиям в виде изучаемых зависимостей [17]. Схеме распада в форме (1) отдает предпочтение большинство исследователей, несмотря

на то что анализ состава адсорбируемых продуктов распада моносилана, проводимый с использованием методов температурно-программируемой десорбции водорода [18] либо Фурье-спектроскопии [19], показывает большую вероятность накопления на поверхности, по крайней мере в этих экспериментах, радикалов $\underline{\text{SiH}}_3$ либо даже $\underline{\text{SiH}}$. К сожалению, любые методы мониторинга состава молекул, адсорбируемых поверхностью, выполненные в условиях, отличающихся, а по большей части даже весьма далеких от условий ростового процесса, не дают полной уверенности в правильности выбора модели, основанной на результатах измерений этими методами. Более того, анализ распада дигидридов M_2H_6 ($\text{M} = \text{Si}$ или Ge) показывает [20], что в качестве первого звена в цепочке реакций распада может выступать как реакция $\text{M}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\underline{\text{MH}}_3$, так и реакция $\text{M}_2\text{H}_6 \rightarrow \underline{\text{MH}}_2 + \text{MH}_4$. Поэтому теоретический анализ ростового процесса на основе всех возможных схем распада молекул может быть полезен для выявления особенностей, которые могли бы помочь идентифицировать характер протекания физико-химических реакций на поверхности роста пленки.

Используя схему расчета (1), проанализируем характеристики системы в условиях роста пленок твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ из двухкомпонентной смеси силан–герман, определив исходные параметры модели следующим образом:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{SiH}_2} &= \nu_{\text{SiH}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{Si}}}{kT_{\text{gr}}}\right), & E_{\text{Si}} &= 0.08 \text{ эВ}; \\ \nu_{\text{GeH}_2} &= \nu_{\text{GeH}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{Ge}}}{kT_{\text{gr}}}\right), & E_{\text{Ge}} &= 0.04 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Рассмотрим следующие конкретные условия ростового эксперимента: давление силана в камере $P_{\text{SiH}_4} = 0.3 \text{ мТорр}$; поток молекул силана к подложке, отнесенный к плотности поверхностных состояний n_s , связан с давлением газа формулой

$$F_{\text{SiH}_4} [\text{с}^{-1}] = 526.5 P_{\text{SiH}_4}.$$

Для молекул моногермана соответственно имеем

$$F_{\text{GeH}_4} [\text{с}^{-1}] = 341.6 P_{\text{GeH}_4}.$$

Коэффициенты захвата поверхностью молекул силана и германа выберем равными $S_{\text{SiH}_4} = 0.007$ и $S_{\text{GeH}_4} = 0.02$. Следует заметить, что выбор конкретных значений коэффициентов прилипания молекул к поверхности несколько произволен, так как его величина зависит от условий роста и, в частности, от состояния эпитаксиальной поверхности в реальном эксперименте. Однако известно, что коэффициент захвата молекул германа поверхностью кремния примерно в 3 раза превосходит соответствующий коэффициент для молекул силана [21].

Таблица 1. Экспериментальные значения скорости роста V_{gr} пленок и поверхностных концентраций водорода θ_H , взятые из работы [5], а также соответствующие им значения параметра десорбции водорода χ_H , рассчитанные по формуле (3) для рассматриваемого диапазона ростовых температур

$T_{gr}, ^\circ\text{C}$	Параметр	$x = 0$	$x = 0.008$	$x = 0.026$
450	θ_H	0.839	0.639	0.416
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.009	0.009	0.022
	χ_H, c^{-1}	0.01745	0.0226	0.086
500	θ_H	0.544	0.308	0.141
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.045	0.078	0.151
	χ_H, c^{-1}	0.1355	0.4001	1.74
550	θ_H	0.253	0.117	0.054
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.136	0.189	0.22
	χ_H, c^{-1}	0.875	2.625	6.85
600	θ_H	0.091	0.02	0.02
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.237	0.271	0.243
	χ_H, c^{-1}	4.235	22.45	19.75
650	θ_H	0.026	0.004	0.004
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.279	0.3	0.247
	χ_H, c^{-1}	17.45	127	100.5
700	θ_H	0.001	0.001	0.001
	$V_{gr}, \text{Å}/\text{c}$	0.289	0.317	0.248
	χ_H, c^{-1}	470	515	403.25

Кроме того, для вычисления некоторых параметров модели, в частности коэффициента десорбции водорода, воспользуемся результатами имеющихся в литературе экспериментов [5]. В экспериментальной работе [5] представлены результаты измерения скорости роста пленки и концентрации поверхностного водорода для всего диапазона значений рабочих температур (450–700°C) и нескольких составов слоя ($x = 0, 0.008, 0.026$). Пленки твердого раствора выращивались из моногидридов (силан, герман) примерно при тех же условиях, что были использованы при расчетах.

Рассмотрим прежде всего температурные зависимости параметра десорбции водорода для рабочего диапазона температур (450–700°C). С этой целью используем данные работы [5] (см. табл. 1) по скорости роста пленки и зависимости концентрации поверхностного водорода от температуры. Тогда из системы уравнений (2) нетрудно получить соотношение

$$\chi_H [\text{c}^{-1}] = 1.625 \frac{V_{gr} [\text{Å}/\text{c}]}{\theta_H}, \quad (3)$$

показывающее, что параметр десорбции водорода напрямую не связан со скоростью распада гидридов на эпитаксиальной поверхности.

Введение германия в слой в процессе низкотемпературной эпитаксии слоев твердого раствора заметным образом сказывается на концентрации поверхностного водорода. Изменение десорбционных характеристик

системы при этом чаще всего связывают с пропорциональным заполнением атомами водорода свободных „болтающихся“ связей поверхностных атомов германия и кремния, имеющих энергии активации E_{Ge}^a и E_{Si}^a соответственно. Наиболее простая и чаще всего используемая в литературе зависимость коэффициента десорбции водорода с поверхности слоя Si_{1-x}Ge_x от состава (от x) и температуры роста T_{gr} имеет вид [22]

$$\chi_H = \chi_H^0 [x \exp(-E_{Ge}^a/kT_{gr}) + (1-x) \exp(E_{Si}^a/kT_{gr})], \quad (4)$$

где значения $E_{Ge}^a = 1.56$ эВ, $E_{Si}^a = 1.755$ эВ и $\chi_H^0 = 5.7 \cdot 10^{11} \text{c}^{-1}$ получены на основе анализа данных по распаду моносилана [23].

Проведенные нами расчеты показали, однако, более сильную температурную и концентрационную (от состава пленки) зависимости предэкспоненциальных множителей, что приводит к заметному отклонению скорости десорбции водорода с поверхности твердого раствора от общепринятых представлений. Далее представлены графики, полученные путем анализа имеющихся экспериментальных зависимостей на базе разработанных те-

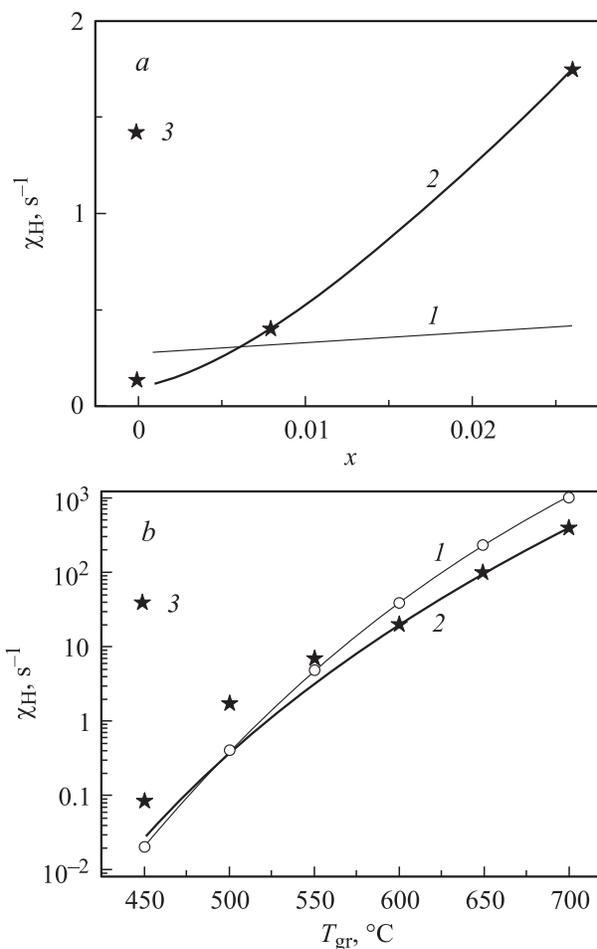


Рис. 1. Зависимости коэффициента десорбции водорода: *a* — от состава поверхности Si_{1-x}Ge_x при $T_{gr} = 500^\circ\text{C}$; *b* — от температуры роста T_{gr} для $x = 0.026$. Кривые рассчитаны по формулам: 1 — (4), 2 — (6), 3 — значения χ_H из табл. 1.

Таблица 2. Значения параметров в формуле (5), аппроксимирующей значения скорости десорбции водорода для разных температур роста

$T_{gr}, ^\circ C$	a_H	n	b_H	m
450	10.811	2.361	0	1.815
500	2.843	1.552	0.939	0.945
550	0.416	1.038	1.0088	1.0
600	0.0419	0.208	37.518	0.493
650	0.123	0.245	86.961	0.514
700	1.063	0.0686	285.337	0.0782

оретических моделей. В частности, на рис. 1, *a* показан вид зависимости коэффициента десорбции водорода от состава сплава при температуре роста $T_{gr} = 500^\circ C$. Значения коэффициента десорбции водорода с поверхности χ_H , представленные в табл. 1, на рисунке изображены точками 3. Кривая 1, довольно плохо согласующаяся с экспериментом, соответствует общепринятому выражению, описываемому формулой (4).

Используя полученные в табл. 1 дискретные значения параметра χ_H , аппроксимируем зависимость параметра десорбции водорода с поверхности слоя $Si_{1-x}Ge_x$ следующей формулой:

$$\chi_H [c^{-1}] = 9.43 \cdot 10^{11} \times \left[a_H x^n \exp\left(-\frac{1.39}{kT_{gr}}\right) + \left(1 - b_H x^m\right) \exp\left(-\frac{1.82}{kT_{gr}}\right) \right], \quad (5)$$

отличающейся от традиционно используемой в литературе предэкспоненциальными множителями (a_H, b_H — численные коэффициенты). Множители модифицированы таким образом, чтобы добиться наилучшего согласия с экспериментальными температурными зависимостями в широком диапазоне составов. В соотношении (5) использованы значения энергии связи водорода с атомами германия $E_d(Ge-H) = 1.39$ эВ и кремния $E_d(Si-H) = 1.82$ эВ. Значения коэффициентов и показателей степеней в формуле (5), найденные для приведенных в табл. 1 значений температуры роста T_{gr} , представлены в табл. 2. Соответствующая зависимость, полученная путем аппроксимации экспериментальных данных на основе формулы (5), представлена на рис. 1, *a* кривой 2.

Температурная зависимость коэффициента десорбции водорода для состава $x = 0.026$ поверхности $Si_{1-x}Ge_x$ приведена на рис. 1, *b*. Данные 3 соответствуют скорости десорбции водорода, наблюдаемой в эксперименте (табл. 1). Кривая 1 соответствует зависимости (4) с $\chi_H^0 = 4.65 \cdot 10^{12} c^{-1}$, кривая 2 — зависимости

$$\chi_H [c^{-1}] = 1.31 \cdot 10^{11} [4.65x^{1.55} \exp(-1.4/kT_{gr}) + (1-x) \exp(-1.755/kT_{gr})]. \quad (6)$$

Температурный ход зависимости параметра десорбции водорода, наиболее близко согласующийся с экспери-

ментальными данными, соответствует активационному типу. Как и в случае концентрационных зависимостей, предэкспоненциальные множители имеют более сложный, чем в (4), вид, что необходимо учитывать при проведении оценок. Другой способ вычисления предэкспоненциальных множителей в выражении для десорбции водорода с поверхности слоя $Si_{1-x}Ge_x$, основанный на формуле, учитывающей миграцию водорода по поверхности и разность энергий связей Si-H и Ge-H, предложен в работе [15], однако применение его на практике не является простой задачей.

Знания коэффициента десорбции водорода с поверхности недостаточно для решения системы уравнений (2). Поэтому прежде необходимо оценить значения коэффициента встраивания атомов кремния r_{Si} в слой для разных значений скорости распада моносилана. При оценке будем исходить из уравнений, соответствующих росту слоя чистого кремния ($x = 0$). Однако простое использование результатов, полученных для случая роста слоя чистого кремния [17,23], приводит при построении, например, температурных зависимостей поверхностных концентраций для слоя $Si_{1-x}Ge_x$ к ряду проблем. Очевидно, что введение германия в слой меняет не только скорость роста слоя, но и поверхностную концентрацию водорода вследствие заметной разницы энергий связей Si-H (1.8 эВ) и Ge-H (1.4 эВ). Это в свою очередь несомненно должно сказаться на эффективности встраивания атомов кремния в растущий слой. Поэтому в системе уравнений, описывающей рост слоя кремния из моносилана и используемой для расчета зависимости коэффициента встраивания r_{Si} от скорости распада моносилана v_{SiH_2} , представляется разумным использовать данные табл. 1 (θ_H, V_{gr}) для $x \neq 0$, но не для $x = 0$.

В качестве примера, демонстрирующего характерный вид зависимости $r_{Si}(v_{SiH_2})$, на рис. 2, *a* для значений параметров $T_{gr} = 700^\circ C$, $x = 0.026$, $v_{SiH_2}^0 = v_{GeH_2}^0$ приведены кривые, соответствующие положительным решениям рассматриваемой системы уравнений. Вне этих областей параметр r_{Si} принимает отрицательные либо комплексные значения. Анализ кривых 1, 1' на рис. 2, *a* при изменении скорости роста слоя и степени поверхностного покрытия водородом, обусловленных введением атомов германия в слой, показывает существенное отклонение вида рассматриваемых зависимостей от ранее полученных решений [17,23] для роста слоя Si из моносилана. На зависимости r_{Si} от скорости распада моносилана на поверхности появляется несколько областей положительных решений, внутри которых поведение изучаемых кривых также различно. Для $v_{SiH_2} \geq 1$ (кривая 1) с ростом частоты пиролиза величина r_{Si} монотонно падает, оставаясь близкой к 1. В левой области разрешенных значений параметра r_{Si} ($v_{SiH_2} < 1$) значение r_{Si} (кривая 1') существенно превосходит 1.¹

¹ На всех рисунках кривые под номерами i и i' (со штрихом), описывающие поведение соответствующей переменной, отвечают различным ветвям многозначного, в общем случае комплексного, решения данной

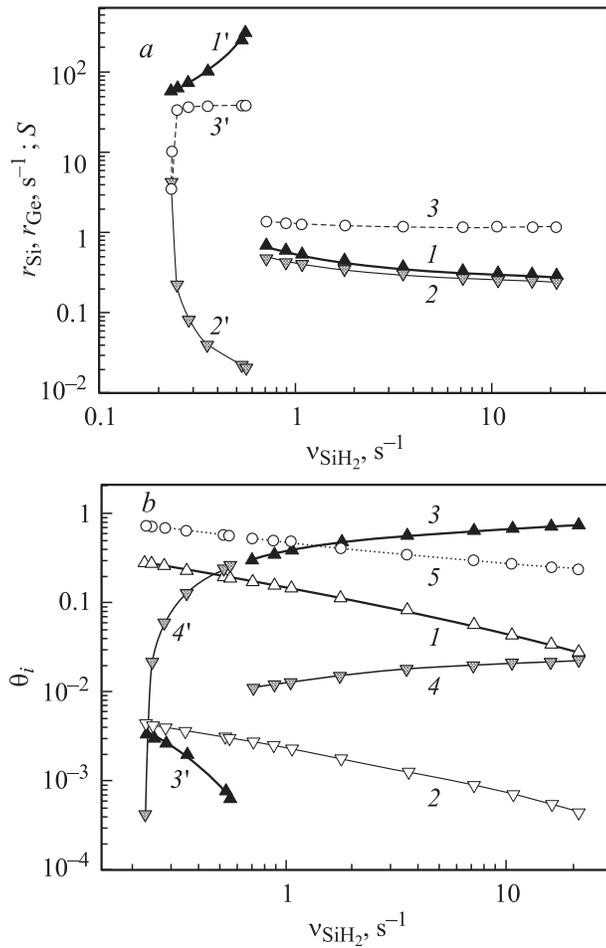


Рис. 2. Зависимости от частоты распада моносила ν_{SiH_2} при $T_{\text{gr}} = 700^\circ\text{C}$, $x = 0.026$, $\nu_{\text{SiH}_2}^0 = \nu_{\text{GeH}_2}^0$: *a* — коэффициентов встраивания r_{Si} (1, 1'), r_{Ge} (2, 2') и коэффициента сегрегации S (3, 3'); *b* — поверхностных концентраций: 1 — θ_{SiH_2} , 2 — θ_{GeH_2} , 3, 3' — θ_{Si} , 4, 4' — θ_{Ge} , 5 — θ_{H} . Кривые под номерами со штрихами и без штрихов отвечают различным ветвям многозначного решения системы уравнений.

Более наглядно рассматриваемые области допустимых решений проявляются на плоскостях $(\nu_{\text{SiH}_2}, \nu_{\text{GeH}_2})$, изображенных на рис. 3 для нескольких значений температур роста и для двух составов слоя. Здесь же изображены линии (штриховые), соответствующие условию $\nu_{\text{SiH}_2}^0 = \nu_{\text{GeH}_2}^0$, при котором отношение частот распада моносила и моногермана отвечает реализуемому на практике условию $\nu_{\text{SiH}_2} < \nu_{\text{GeH}_2}$ при всех допустимых значениях ν_{SiH_2} . Границы области существования решений определялись исходя из условия неотрицательности значений поверхностных концентраций θ_{Si} и θ_{Ge} . Внутри областей I, II значения параметра V_{gr} и поверхностная концентрация водорода θ_{H} в слое твердого раствора сохранялись неизменными.

Чтобы понять причины разрыва функции $r_{\text{Si}}(\nu_{\text{SiH}_2})$ на рис. 2 и появление независимых областей на рис. 3,

системы уравнений (для используемой модели — соответствующего рассматриваемой переменной кубического уравнения).

перейдем от системы уравнений (2) к уравнениям более высокого порядка относительно каждой переменной. Проводя элементарные преобразования, нетрудно получить уравнение, связывающее, например, только параметры r_{Si} и ν_{SiH_2} и исключающее все остальные независимые переменные. Это кубическое уравнение вида

$$ar_{\text{Si}}^3 + br_{\text{Si}}^2 + cr_{\text{Si}} + d = 0 \quad (7)$$

с коэффициентами

$$a = \gamma^3 + \beta\gamma^2 + \frac{\beta^2\gamma}{4} - \frac{\alpha}{24\nu_{\text{SiH}_2}},$$

$$b = \alpha \left(\gamma^2 - \frac{\beta^2}{12} - \frac{2\beta\gamma}{3} \right), \quad c = \frac{\alpha^2(\beta/3 - \gamma)}{3},$$

$$d = -\frac{\alpha}{27}, \quad \alpha = \frac{V_{\text{gr}}}{1.23},$$

$$\beta = \frac{\alpha}{S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}}, \quad \gamma = \frac{1 - \beta - \theta_{\text{H}}}{3}.$$

Здесь величины V_{gr} и θ_{H} выступают в качестве задаваемых параметров задачи. Решение уравнения (7) в общем случае является многозначной функцией, и способы нахождения его хорошо известны. Каждое отдельное решение в зависимости от знака детерминанта может быть как действительной, так и комплексной функцией. В рассматриваемом случае (рис. 3) каждому разрешенному интервалу значений частоты ν_{SiH_2} (области I либо II) соответствует одно действительное положительное решение для r_{Si} , меняющее на границах областей знак либо переходящее в комплексную плоскость с отличной от нуля мнимой частью.

При расчетах мы исходили из двух моделей. В первой модели предполагалось, что скорость встраивания атомов кремния в кристалл слабо зависит от содержания в пленке атомов германия, т.е. величина r_{Si} может быть определена из уравнений, описывающих рост пленки чистого кремния. Значения V_{gr} и θ_{H} при расчетах, однако, выбирались нами равными значениям V_{gr} и θ_{H} на поверхности твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (а не Si). Задаваемое несколько меньшее содержание водорода на поверхности Si определяет соответственно большую скорость роста пленки, характерную для скорости роста твердого раствора при заданной температуре роста.

Во второй модели предполагалось, что скорость встраивания атомов кремния в кристалл не зависит от содержания в пленке атомов германия и определяется величинами, соответствующими росту пленки чистого кремния из моносила. Пренебрежение влиянием состава слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на скорость встраивания атомов кремния в растущий слой выглядит, на первый взгляд, вполне логичным при малых x . Расчет коэффициента встраивания r_{Si} по данной схеме приводит, однако, к ряду несоответствий при анализе других характеристик системы. В частности, возникает трудность построения температурных зависимостей параметров системы из-за несовместимости областей допустимых решений на плоскости $(\nu_{\text{SiH}_2}, \nu_{\text{GeH}_4})$ для разных температур роста.

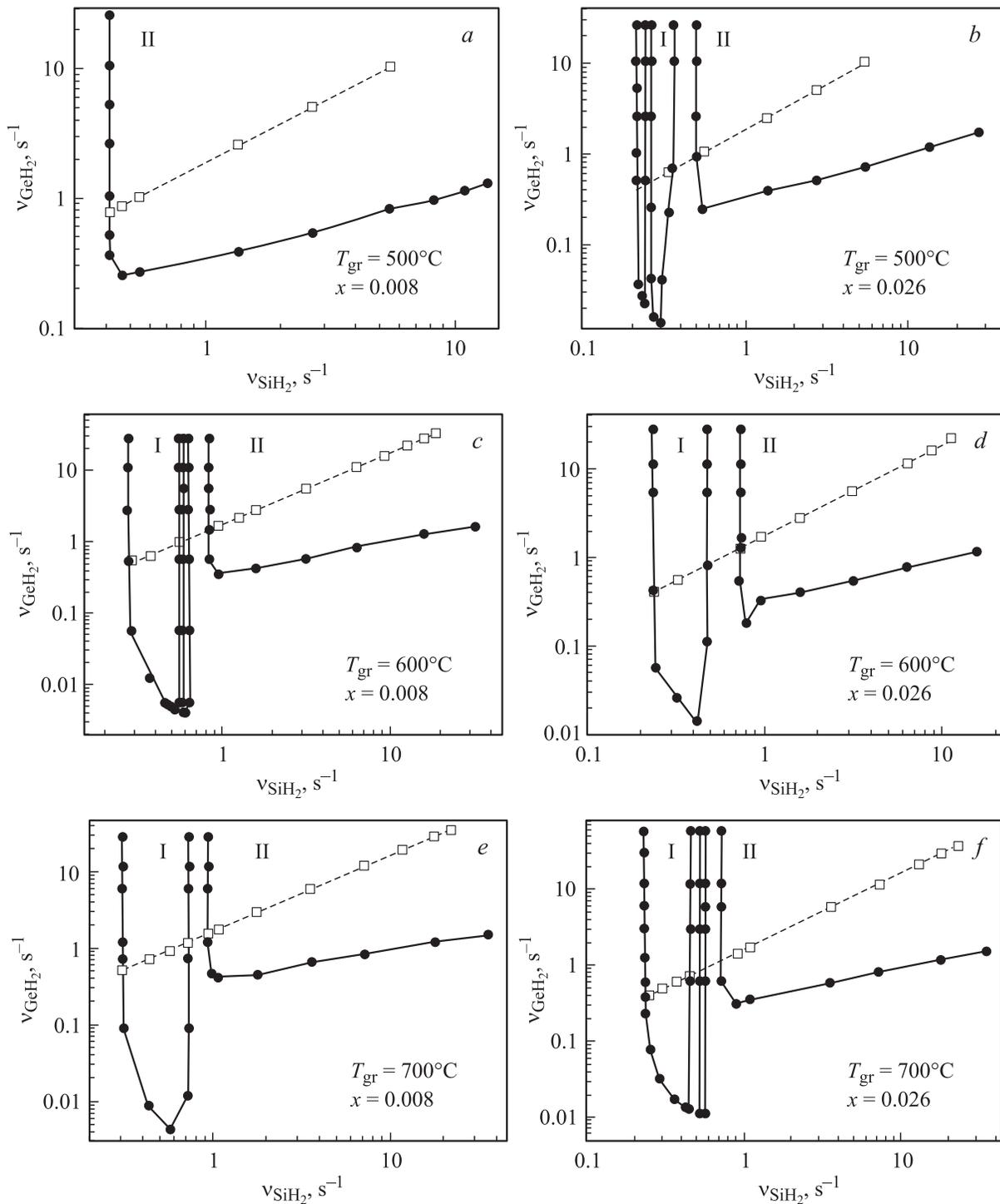


Рис. 3. Области допустимых действительных положительных решений системы уравнений (2) на плоскости параметров (v_{SiH_2} , v_{GeH_2}) для T_{gr} , °C: 500 (a, b), 600 (c, d), 700 (e, f); $x = 0.008$ (a, c, e), 0.026 (b, d, f). Штриховые линии соответствуют условию $v_{\text{SiH}_2}^0 = v_{\text{GeH}_2}^0$. Области I и II соответствуют различным решениям уравнений (2) при заданных значениях V_{gr} и χ_{H} в соответствии с табл. 1.

Конкретизация значений параметра r_{Si} и выбор скоростей распада гидридов внутри областей I либо II на рис. 3 позволяют решить систему уравнений (2) и определить как поверхностные концентрации продуктов пиролиза гидридов, так и коэффициент встраивания

атомов германия r_{Ge} в растущий слой. Последний рассматривается здесь как независимая переменная. Величина отношения коэффициентов встраивания с учетом данных по сегрегации атомов германия при росте пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (обычно $r_{\text{Si}}/r_{\text{Ge}} \gg 1$) может служить до-

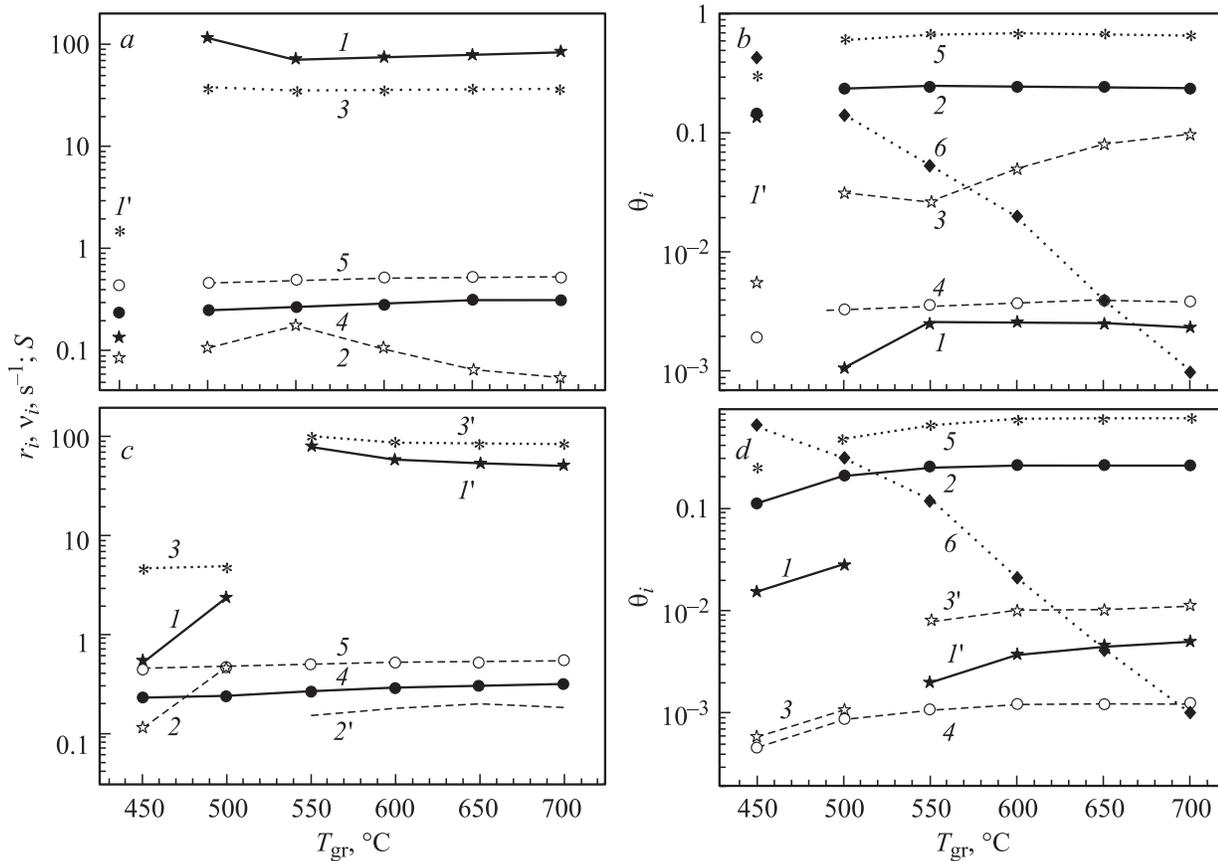


Рис. 4. Температурные зависимости параметров системы (a, c) и поверхностных концентраций (b, d). На рис. a, c: 1 — r_{Si} , 2 — r_{Ge} , 3 — S , 4 — ν_{SiH_2} , 5 — ν_{GeH_2} . На рис. b, d: 1, 1' — θ_{Si} , 2, 2' — θ_{SiH_2} , 3, 3' — θ_{Ge} , 4 — θ_{GeH_2} , 5 — θ_{fr} , 6 — θ_H . Расчет выполнен при $\nu_{SiH_2}^0 = \nu_{GeH_2}^0 = 0.89$. Содержание Ge в пленке x : a, b — 0.026; c, d — 0.008. Кривые под номерами со штрихом — то же, что и на рис. 2.

полнительным критерием выбора физического решения системы уравнений (2).

Характер поведения других характеристик системы можно проследить на рис. 2 для частного случая равенства предэкспоненциальных множителей частот распада силана и германа $\nu_{SiH_2}^0 = \nu_{GeH_2}^0$. Выбор данного условия не принципиален, так как расчеты показывают весьма слабую зависимость решений системы (2) от значений параметра $\nu_{GeH_2}^0$. Из рис. 2 видно, что немонотонный характер поведения параметра r_{Si} при переходе от одного решения системы (области I на рис. 3) к другому (области II) аналогичным образом сказывается и на поведении параметра r_{Ge} (рис. 2, a), и на поведении концентраций адатомов кремния θ_{Si} и германия θ_{Ge} на поверхности растущего слоя (рис. 2, b). Поверхностные концентрации радикалов гидридов (θ_{SiH_2} , θ_{GeH_2}) и концентрация свободных „болтающихся“ связей θ_{fr} монотонно возрастают с уменьшением скорости распада моносилана во всем допустимом диапазоне изменений параметра ν_{SiH_2} .

В интервале значений скорости распада силана $\nu_{SiH_2} < 1$, соответствующих областям значений парамет-

ров I на рис. 3, расчеты показывают значительную разницу в величинах коэффициентов встраивания r_{Si} и r_{Ge} . Это в свою очередь обуславливает существенное различие поверхностных концентраций адатомов кремния и германия. Выполняемое в этом диапазоне значений частот распада ν_{SiH_2} условие $\theta_{Si} \ll \theta_{Ge}$ отвечает результатам экспериментов, обнаруживающим проявление эффекта накопления атомов германия на поверхности роста пленок $Si_{1-x}Ge_x$ [24]. В пределах областей II, хотя и выполняется условие $r_{Si} > r_{Ge}$, оба эти параметра остаются близкими к 1, приводя к выполнению обратного соотношения $\theta_{Si} \gg \theta_{Ge}$ во всем диапазоне изменения параметра ν_{SiH_2} .

Неоднозначность выбора значений параметров системы, связанная с неопределенностью выбора решения системы уравнений (2), требует привлечения дополнительной экспериментальной информации. В качестве такого критерия, конкретизирующего выбор, например, значения частоты распада моносилана, мы рассмотрели поведение коэффициента сегрегации S , определяемого отношением

$$S = \frac{x_s}{x}$$

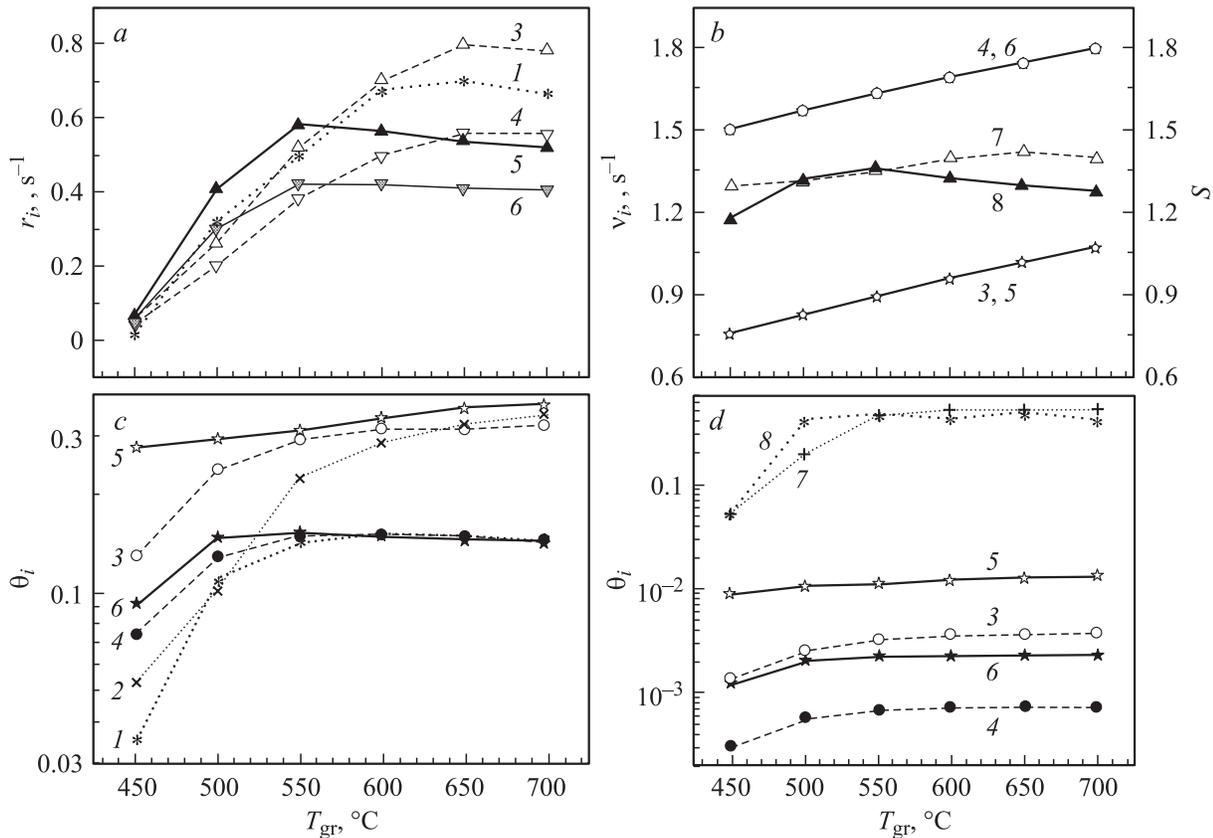


Рис. 5. Температурные зависимости параметров системы (*a, b*) и поверхностных концентраций (*c, d*). Расчет выполнен при $v_{\text{SiH}_2}^0 = v_{\text{GeH}_2}^0 = 3$. На рис. *a*: 1, 3, 5 — r_{Si} ; 4, 6 — r_{Ge} . На рис. *b*: 3, 5 — v_{SiH_2} ; 4, 6 — v_{GeH_2} ; 7, 8 — S . На рис. *c*: 1, 3, 5 — θ_{Si} ; 2, 4, 6 — θ_{SiH_2} . На рис. *d*: 3, 5 — θ_{Ge} ; 4, 6 — θ_{GeH_2} ; 7, 8 — θ_{fr} . Содержание Ge в пленке (на рис. *a-d*) x : 1, 2 — 0; 3, 4, 7 — 0.008; 5, 6, 8 — 0.026.

Здесь

$$x = \frac{r_{\text{Ge}} \theta_{\text{Ge}}}{r_{\text{Si}} \theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}} \theta_{\text{Ge}}}$$

— объемная концентрация германия в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$,

$$x_s = \frac{\theta_{\text{Ge}}}{\theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{Ge}}}$$

— поверхностная концентрация атомов германия. Характерная зависимость коэффициента сегрегации германия от частоты пиролиза силана изображена на рис. 2, *a* (кривые 3, 3'). Сопоставление решений при $v_{\text{SiH}_2} < 1$ и $v_{\text{SiH}_2} > 1$ показывает, что выбор значений параметра v_{SiH_2} в областях I приводит к результатам, более соответствующим опыту. Известно [24,25], что коэффициент сегрегации в зависимости от состава выращиваемого слоя, используемого технологического метода и конкретных условий эксперимента варьируется в диапазоне значений 20–80. Таким образом, реальное время распада моносилана в условиях ростового эксперимента, согласно рис. 3, составляет величину от 1.5 до 3 с. Анализ кривых на рис. 2, 3 тем не менее показывает, что в системе можно добиться уменьшения коэффициента сегрегации германия путем простого увеличения скорости

пиролиза гидридов на ростовой поверхности. Переход от одного решения, соответствующего малым значениям v_{SiH_2} , к другому, с высокими скоростями пиролиза молекул, необходимо проводить, однако, в соответствии с условиями задачи, т.е. с сохранением скорости роста пленки и степени заполнения ее поверхности водородом.

Проведенные расчеты позволяют провести качественное рассмотрение температурных зависимостей других характеристик системы, включая поверхностные концентрации продуктов распада гидридов. Некоторые представления о характере изменения этих величин в диапазоне рабочих температур дают зависимости, представленные на рис. 4, 5. При расчетах предполагалось, что отношение частот распада молекул силана и германия определяется только энергиями активации соответствующих процессов, что предполагает равенство соответствующих им предэкспоненциальных множителей $v_{\text{SiH}_3}^0 = v_{\text{GeH}_3}^0$.

Рассмотрим прежде всего ситуацию, соответствующую высоким (порядка 30–50) значениям коэффициента сегрегации S (рис. 2, *a*, кривая 3') и отвечающую реальным условиям эксперимента [25]. На рис. 4 время жизни молекул силана на поверхности в диапазоне температур 450–700°C выбрано близким к 3–4 с, моногермания —

порядка 2 с. Значения коэффициентов встраивания атомов кремния r_{Si} и германия r_{Ge} , а также температурная зависимость коэффициента сегрегации S представлены на рис. 4, а, с. Сопоставление кривых на рисунках показывает, что снижение температуры роста может приводить к изменению типа решения, сопровождающемуся уменьшением сегрегационного накопления атомов германия на поверхности роста. Коэффициент сегрегации также падает и с увеличением потока моногермана к поверхности (с ростом x).

При пониженных температурах роста $T_{gr} < 600^\circ C$ скорость роста пленки $Si_{1-x}Ge_x$ выше, чем скорость роста пленки Si, что связано с более низким уровнем заполнения водородом поверхностных состояний слоя $Si_{1-x}Ge_x$. Меньшее содержание водорода на поверхности обуславливает увеличение подвижности адатомов кремния, определяющих скорость роста пленки. При температурах роста выше $600^\circ C$ снижение концентрации водорода компенсируется ростом поверхностной концентрации атомов германия, что в свою очередь приводит к более низким скоростям роста пленки $Si_{1-x}Ge_x$ по сравнению со скоростью роста пленки Si.

Выбор решений системы уравнений (2), соответствующих низким значениям времени распада молекул гидридов ($\nu_{SiH_2} > 1$), приводит, как уже говорилось выше, к относительно низким значениям как коэффициентов встраивания атомов кремния, так и значений поверхностной сегрегации. Сопоставление кривых 3, 5 на рис. 5, с, d показывает отсутствие накопления атомов германия на поверхности во всем температурном интервале $\theta_{Si} > \theta_{Ge}$, что входит в противоречие с имеющимися экспериментальными данными. Однако существование подобного решения интересно тем, что в принципе появляется возможность избежать проявления эффекта поверхностной сегрегации путем простого увеличения скорости протекания процесса пиролиза молекул гидридов на ростовой поверхности.

Анализ температурных зависимостей на рис. 4, 5 показывает, что если даже предположить чисто активационный характер зависимостей $\nu_{SiH_2}(T_{gr})$, $\nu_{GeH_2}(T_{gr})$, температурный ход коэффициентов встраивания оказывается более сложным. Характер поведения коэффициентов встраивания с температурой легко проследить по кривым, представленным на рис. 4, 5. Рост поверхностной концентрации адатомов германия с ростом температуры сопровождается уменьшением r_{Ge} . В логарифмических координатах зависимости $r_{Si}(T_{gr})$, $r_{Ge}(T_{gr})$ имеют нелинейный вид, при этом возможен не только их рост, но и падение с повышением температуры процесса (рис. 4, а, 5, а).

Другие кривые на рис. 4, 5 позволяют проанализировать температурные зависимости остальных параметров системы и поверхностных концентраций продуктов пиролиза, а также зависимость последних от состава пленки. Известно, что зависимость $V_{gr}(x)$ (см., например, табл. 1) показывает существование хорошо выраженного

максимума, смещающегося в сторону уменьшения процентного содержания германия в слое с повышением температуры роста. Данный факт многократно обсуждался ранее в различных работах [15,22] и отражается, в частности, в росте коэффициентов встраивания с увеличением x при низкой температуре эпитаксии и, наоборот, в их падении — при высокой T_{gr} .

Таким образом, проведенный анализ показывает, что выбор исходных параметров системы, в частности, скорости распада гидридов на поверхности, чему часто не уделяется особого внимания при расчетах, может приводить к принципиально различным типам решений, отличающихся значениями коэффициента сегрегации адатомов германия на поверхности роста.

Данная работа выполнялась при поддержке МНТЦ в рамках проекта № 2372.

Авторы выражают благодарность Т.Н. Смысловой и С.А. Никитиной за помощь, оказанную при проведении численных расчетов, а также доц. А.В. Потапову, прочитавшему рукопись и сделавшему ряд ценных замечаний.

Список литературы

- [1] D.W. Greve. Mater. Sci. Engin., **B18**, 22 (1993).
- [2] B.S. Meyerson. Appl. Phys. Lett., **48**, 797 (1986).
- [3] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura, N. Aizaki. Appl. Phys. Lett., **51**, 2213 (1987).
- [4] Le Thanh Vinh, V. Aubry-Fortuna, Y. Zheng, D. Bouchier, C. Guedj, G. Hincelin. Thin Sol. Films, **294**, 59 (1997).
- [5] K.J. Kim, M. Suemitsu, M. Yamanaka, N. Miyamoto. Appl. Phys. Lett., **62**, 3461 (1993).
- [6] S.Y. Park, J. D'Arcy-Gall, D. Gall, J.A.N.T. Soares, Y.W. Kim, H. Kim, P. Desjardins, J.E. Greene, S.G. Bishop. J. Appl. Phys., **91**, 5716 (2002).
- [7] A. Vittadini, A. Selloni. Phys. Rev. Lett., **75**, 4756 (1995).
- [8] R. Chelly, T. Angot, P. Louis, D. Bolmont, J.J. Koulmann. Appl. Surf. Sci., **115**, 299 (1997).
- [9] C. Mukherjee, H. Seitz, B. Schroder. Appl. Phys. Lett., **78**, 3457 (2001).
- [10] Л.К. Орлов, А.В. Потапов, С.В. Ивин. ЖТФ, **70** (6), 102 (2000).
- [11] A. Santoni, J. Lancok, S. Loreti, I. Menicucci, C. Minarini, F. Fabbri, D. Della Sala. J. Cryst. Growth, **258**, 272 (2003).
- [12] Y. Pauleau, D. Tonneau. J. Appl. Phys., **91**, 1553 (2002).
- [13] H. Akazawa, Yu. Utsumi. J. Appl. Phys., **78**, 2725 (1995).
- [14] J.L. Rogers, P.S. Andry, W.J. Varhue, P. McGaughea, E. Adams, R. Kontra. Appl. Phys. Lett., **67**, 971 (1995).
- [15] A.V. Potapov, L.K. Orlov, S.V. Ivin. Thin Sol. Films, **336**, 191 (1999).
- [16] А.В. Потапов. Кристаллография, **49**, 271 (2004).
- [17] Л.К. Орлов, Т.Н. Смылова. ФТП, **40**, 45 (2006).
- [18] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach. J. Chem. Phys., **93**, 7493 (1990).
- [19] Hiroyuki Fujiwara, M. Kondo, A. Matsuda. J. Appl. Phys., **91**, 4181 (2002).
- [20] Y. Suda, N. Hosoya, D. Shiratori. J. Cryst. Growth, **237–239**, 1404 (2002).

- [21] T.R. Bramblett, Q. Lu, N.E. Lee, N. Taylor, M.A. Hasan, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1504 (1995).
- [22] D.J. Robbins, J.L. Gasper, A.G. Cullis, W.J. Leong. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3729 (1991).
- [23] Л.К. Орлов, Т.Н. Смыслова. *ФТП*, **39**, 1320 (2005).
- [24] A.M. Lam, Y.J. Zheng, J.R. Engstrom. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2027 (1998).
- [25] Л.К. Орлов, Н.Л. Ивина. *ФТП*, **36**, 199 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

**Distinctive features of the molecule
pyrolysis on an epitaxial surface under
 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ growth from hydrides in vacuum**

L.K. Orlov, S.V. Ivin

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