

Особенности начальной стадии гетероэпитаксии слоев кремния на германии при их выращивании из гидридов кремния

© Л.К. Орлов^{1,2}, Н.Л. Ивина³, В.А. Боженкин⁴

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

³ Кафедра информатики и информационных технологий Нижегородского института управления РАНХ и ГС, 603950 Нижний Новгород, Россия

⁴ Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2018 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2018 г.

Принята к публикации 25 декабря 2018 г.

Представлены данные по зависимости скорости роста слоев Si, осаждаемых гидридным методом на Ge(111), от их толщины на начальной стадии гетероэпитаксии. Показано влияние подложки Ge в пределах 10 наращиваемых кремниевых монослоев на скорость роста пленки Si. На основании полученных данных проведен расчет кинетических коэффициентов, ответственных за скорости протекания основных физико-химических процессов, связанных с взаимодействием молекулярных пучков гидридов с ростовой поверхностью. Анализ вероятности захвата и скоростей пиролиза адсорбируемых молекул гидрида Si (Ge) на чистых поверхностях Ge (Si) показал зависимость их поведения от толщины наращиваемого слоя. Из сопоставления полученных при росте слоя Si на Ge результатов обнаружено, что чистая поверхность германия по отношению к молекулам силана обладает более высокими адсорбционной и каталитической способностями, чем чистая поверхность Si. По отношению к молекулам гидридов Ge более высокими адсорбционными и каталитическими характеристиками обладает чистая поверхность ненапряженного кремния.

Ключевые слова: кремний, германий, гетероэпитаксия, начальная стадия роста, поверхность, гидриды, пиролиз, кинетика распада.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47880.8973

1. Введение

Среди широкого круга гетероструктур, обсуждаемых с середины 80-х годов, одними из наиболее привлекательных и перспективных представляются псевдоморфные гетерокомпозиции Si/Ge, включающие короткопериодные сверхрешетки с толщинами слоев Si и Ge от нескольких монослоев до нескольких нанометров. Проведенные исследования особенностей применения атомно-слоевой эпитаксии для выращивания планарных структур Ge/Si показали, однако, срыв механизма слоевого роста пленок уже на толщинах порядка нескольких монослоев и формирование на поверхности массива островков. При этом, если рост слоев Ge на кремнии обычно шел исключительно по механизму Странского–Крастанова [1–3], при выращивании пленок Si на германии основным механизмом роста являлся механизм Вольмера–Вебера [3–5]. Поэтому в предшествующие годы внимание исследователей было сосредоточено в основном на характеристиках гетероструктур с двумерными массивами чаще всего германиевых, изредка кремниевых, квантовых точек, выращиваемых из атомарных пучков в высоком вакууме.

Методы химической, в частности гидридной, эпитаксии применительно к системе Ge/Si использовались, главным образом, с целью поиска условий выращивания плоскостойких напряженных гетероструктур для транзисторной электроники. Предотвращение срыва механизма двумерного слоевого роста и выращивание как тонких слоев германия на кремнии [6], так и тонких слоев кремния на германии [7,8] в установках с гидридными источниками обеспечивалось применением низких температур (< 450°C) в присутствии поверхностного атомарного водорода, выступающего при росте структур в качестве сурфактанта [9]. Нужно отметить, что для выращивания плоскостойких гетероструктур Si/Ge с резкими планарными границами сегодня используется не только высоковакуумное ростовое оборудование с газовыми источниками (ultra high vacuum chemical vapor deposition — UHVCVD) [10], но и более простые газофазные установки проточного типа (low pressure chemical vapor deposition — LPCVD) [11,12], работающие при пониженном давлении. В связи с интенсивными исследованиями механизма роста квантовых точек Ge на поверхности Si в предыдущие годы наиболее

активно изучалась преимущественно начальная стадия гетероэпитаксии напряженных „сжатием в плоскости“ слоев германия на кремнии. Для ряда приложений интерес представляют также характеристики начальной стадии роста напряженных „растяжением в плоскости“ слоев кремния на германии. Данные слои Si активно используются как при формировании короткопериодных квантовых сверхрешеток Si/Ge, так и в структуре дырочного полевого транзистора в качестве верхнего слоя, покрывающего напряженный двумерный поверхностный транспортный канал Ge и обеспечивающего формирование совершенной границы с подзатворным диэлектриком. В связи с этим значительный интерес вызывает характер зависимости скорости осаждения из гидридов пленок кремния [5,8] и германия [13,14] не только от температуры ростового процесса, но и от толщины наращиваемого слоя. Изучение морфологии поверхности и кристаллической структуры пленок Si (Ge) разной толщины на начальной стадии гетероэпитаксии позволяет не только проследить возможную смену механизма роста и изучить особенности проявления морфологического перехода от двумерного к трехмерному росту ($2D \rightarrow 3D$), но и проанализировать влияние каталитических свойств подстилающего слоя Ge (Si) на процессы термического поверхностного распада молекул гидридов, участвующих в эпитаксиальном процессе. На данный момент, однако, несмотря на обилие публикаций по росту квантовых точек Ge на поверхности Si, исследования особенностей взаимодействия с ростовой поверхностью молекулярных пучков как гидридов Si, так и гидридов Ge на начальной стадии гетероэпитаксии в литературе представлены лишь единичными работами.

Целью настоящей работы являлось изучить влияние подстилающей эпитаксиальной поверхности германия на рост при выращивании из моносилана пленки кремния (псевдоморфные слои Si толщиной $< 1-2$ нм) на начальной стадии гетероэпитаксии. Для сравнения анализируется также противоположная ситуация роста слоев Ge на кремнии. В отличие от ранее представленных публикаций других авторов, особенностью выполненной нами работы является использование структур, выращенных при повышенных температурах ($> 550^\circ\text{C}$) и более высоких давлениях рабочих газов в реакторе, что обеспечивало более высокие скорости роста отдельных слоев. Для гидридного метода эпитаксии при нормальном давлении водорода в реакторе впервые проанализирована зависимость скорости роста на Ge(111) слоя Si от его толщины. В методе химической эпитаксии характер протекающих на ростовой поверхности физико-химических процессов зависит не только от структуры конкретной эпитаксиальной поверхности, но и от ее каталитических свойств. Поэтому весьма важным является понимание того, как толщина наращиваемого слоя влияет на процессы захвата и последующий пиролиз адсорбируемых молекул гидридов, используемых в эпитаксиальном процессе. Анализ процессов захвата и пиролиза адсорбируемых ростовой поверхностью Ge (Si)

молекул гидридов Si (Ge) на начальной стадии роста слоя Si (Ge), однако, до последнего времени никем не проводился, в том числе из-за отсутствия данных по значениям соответствующих кинетических коэффициентов. И это несмотря на то, что особенности поверхностного распада молекул гидридов, как показывает опыт, существенным образом сказываются не только на скорости роста слоя, но и на морфологии его поверхности, а в конечном счете на структурных характеристиках выращиваемой пленки. В соответствии с этим одной из первостепенных задач данной работы было проведение с использованием полученных экспериментальных зависимостей количественных оценок ряда основных кинетических коэффициентов, ответственных за скорости захвата и поверхностного пиролиза молекул гидридов Si (Ge) на начальном этапе роста соответствующего слоя на подложках Ge (Si), и анализ зависимостей указанных параметров от толщины наращиваемого слоя.

2. Начальная стадия роста из моносилана слоев Si на Ge(111)

Как уже отмечалось, первые работы по изучению механизмов роста слоев кремния на германии были выполнены на базе высоковакуумных установок молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) с атомарными пучками еще в конце 80-х годов [3,4] в связи с попытками реализации короткопериодных квантовых сверхрешеток Si–Ge. Исследования структуры тонких пленок Si (десятки монослоев), выращиваемых на подложках как Ge(111) [3], так и Ge(100) [4], выявили нарушенную кристаллическую структуру пленок Si, растущих на начальной стадии гетероэпитаксии по механизму Вольмера–Вебера, а не по механизму Странского–Крастанова, как это имеет место для пленок Ge, выращиваемых на кремнии. Использование гидридов Si при выращивании слоев методом высоковакуумной газофазной эпитаксии показало очевидные преимущества последней и позволило продемонстрировать для температур $< 500^\circ\text{C}$ [5,8] слоевой рост тонких пленок Si в условиях их гетероэпитаксии на подложки Ge(100). Возможность выращивания тонких планарных слоев Si на Ge(111) гидридным методом эпитаксии при более высоких температурах ($600-700^\circ\text{C}$) впервые была показана в работе [15] на примере сверхрешеток Si/Ge с предельно тонкими для выбранного метода эпитаксии напряженными слоями Si.

В настоящей работе на базе выращенных на Ge(111) гидридным методом (chemical vapor deposition, CVD) периодических структур Si/Ge впервые рассматривается влияние толщины предельно тонких для газофазного метода эпитаксии пленок Si на скорость их наращивания. С использованием полученных из ростовых экспериментов данных проведен анализ кинетических коэффициентов, отвечающих за скорости захвата и последующего распада молекул, адсорбируемых поверхностью на

разных стадиях гетероэпитаксии. Определены концентрации фрагментов молекул гидридов, захватываемых эпитаксиальной поверхностью. Нарастивание слоев Si и Ge в исследуемых гетерокомпозициях проводилось в диапазоне температур 600–700°C путем последовательного наложения потоков моносилана 1–5 мл/мин и моногермана 10–50 мл/мин на поток водорода в реакторе установки [15]. При выращивании структур методом APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) при нормальном давлении водорода в реакторе изначально предполагалось, что повышенное содержание водорода на поверхности пластины, характерное для установок проточного типа, сможет помочь преодолеть температурное ограничение режима слоевого роста ($\lesssim 500^\circ\text{C}$), характерное для высоковакуумных ростовых систем [5,8]. Для получения структур с максимально резким профилем состава в интервалах между подачей очередной порции гидридов в эксперименте осуществлялось кратковременное прерывание процесса роста с продувкой реактора водородом. Измерению малых толщин осаждаемых слоев Si (от 2 до 10 монослоев) помогает использование многослойных структур с периодическим чередованием слоев. Параметры выращенных сверхрешеток (СР) с периодами от 20 до 60 нм и общим числом периодов от 30 до 40 оценивались как по данным рентгеновского дифракционного анализа, так и путем анализа снимков, полученных методом высококонтрастной просвечивающей электронной микроскопии. Технология ростового процесса и структурные характеристики выращенных псевдоморфных сверхрешеток (Si/Ge)/Ge(111) с тонкими слоями кремния толщиной $d_{\text{Si}} < 2$ нм и с достаточно толстыми, чтобы исключить образование сетки дислокаций несоответствия, слоями германия представлены в работе [15].

При изучении начальной стадии роста с участием молекулярных пучков в условиях повышенных ростовых температур прежде всего представляется необходимым оценить степень возможного нарушения планарности и резкости гетерограниц в рассматриваемых структурах. Опыт прошлых лет по выращиванию слоев Si на Ge и слоев Ge на Si, а также СР (Si/Ge) [1–5,15–18] показал весьма незначительное влияние механизма межслоевой диффузии атомов Si и Ge на ширину расплывания гетерограниц практически во всем применяемом сегодня диапазоне ростовых температур. Обычно толщина промежуточного между слоями Si и Ge слоя твердого раствора не превышала величину в 1 монослой (1 ML, $\sim 1.63 \text{ \AA}$). Размытие гетерограницы, связанное с накоплением на поверхности одной из компонент системы (эффект поверхностной сегрегации) вследствие разности скоростей распада молекул силана и германа и скоростей встраивания атомов Si и Ge в растущий кристалл, снижалось путем использования методики кратковременного прерывания процедуры роста между моментами подачи в реактор потоков силана и германа.

Толщины отдельных слоев Ge и Si в сверхрешетке оценивались путем анализа дифракционного спектра

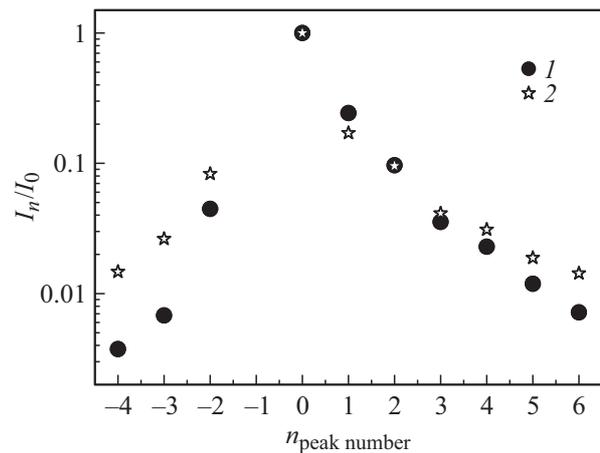


Рис. 1. Интенсивности дифракционных пиков высоких порядков (I_n) сверхрешетки Ge/Si ($d_{\text{SL}} = d_{\text{Ge}} + d_{\text{Si}} = 18$ нм), отнесенные к интенсивности нулевого пика (I_0). 1 — данные, определенные из рентгеновских измерений, 2 — расчет с использованием прямоугольной модели сверхрешетки.

сверхрешетки с использованием кинематического приближения теории дифракции рентгеновских лучей и модели ступенчатого профиля состава структуры. В качестве примера на рис. 1 приведены данные по амплитудам дифракционных пиков от сверхрешетки с периодом $d_{\text{SL}} = 18$ нм и амплитуды соответствующих гармоник, найденные в модели СР с прямоугольным профилем состава. Отличия интенсивностей наблюдаемых пиков высоких порядков от рассчитываемых значений объясняются, с одной стороны, отклонением структуры от строгой периодичности, которая не была выдержана при выращивании многослойной структуры, а также существованием на каждой гетерогранице между слоями Ge и Si даже для предельно резких интерфейсов межплоскостного расстояния, не равного межплоскостному расстоянию в слоях Ge и Si. Поскольку основу дифракционного контраста в СР Ge/Si составляет модуляция межплоскостных (межатомных) расстояний, на основе использованной дифракционной модели можно сделать вывод, что каждая гетерограница в структуре включает как минимум один монослой твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с некоторой промежуточной концентрацией сплава.

Дополнительную информацию о морфологии и степени размытия гетерограниц можно получить из анализа снимков поперечного сечения структуры со сверхрешеткой Si/Ge, полученных методом высококонтрастной просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM). Соответствующее изображение поперечного среза структуры с периодом $d_{\text{SL}} = d_{\text{Si}} + d_{\text{Ge}} \approx 5 \text{ \AA} + 60 \text{ \AA}$ по данным рентгено-дифракционного анализа (XRD) представлено на рис. 2, a, b. Согласно снимкам HRTEM, средняя толщина слоя кремния в рассматриваемом случае составляла величину $d_{\text{Si}} \approx 4 \text{ ML}$ без нарушения планарности границ, характерной для СР Ge/Si, выращиваемых на кремнии. Размытие отдельных границ в

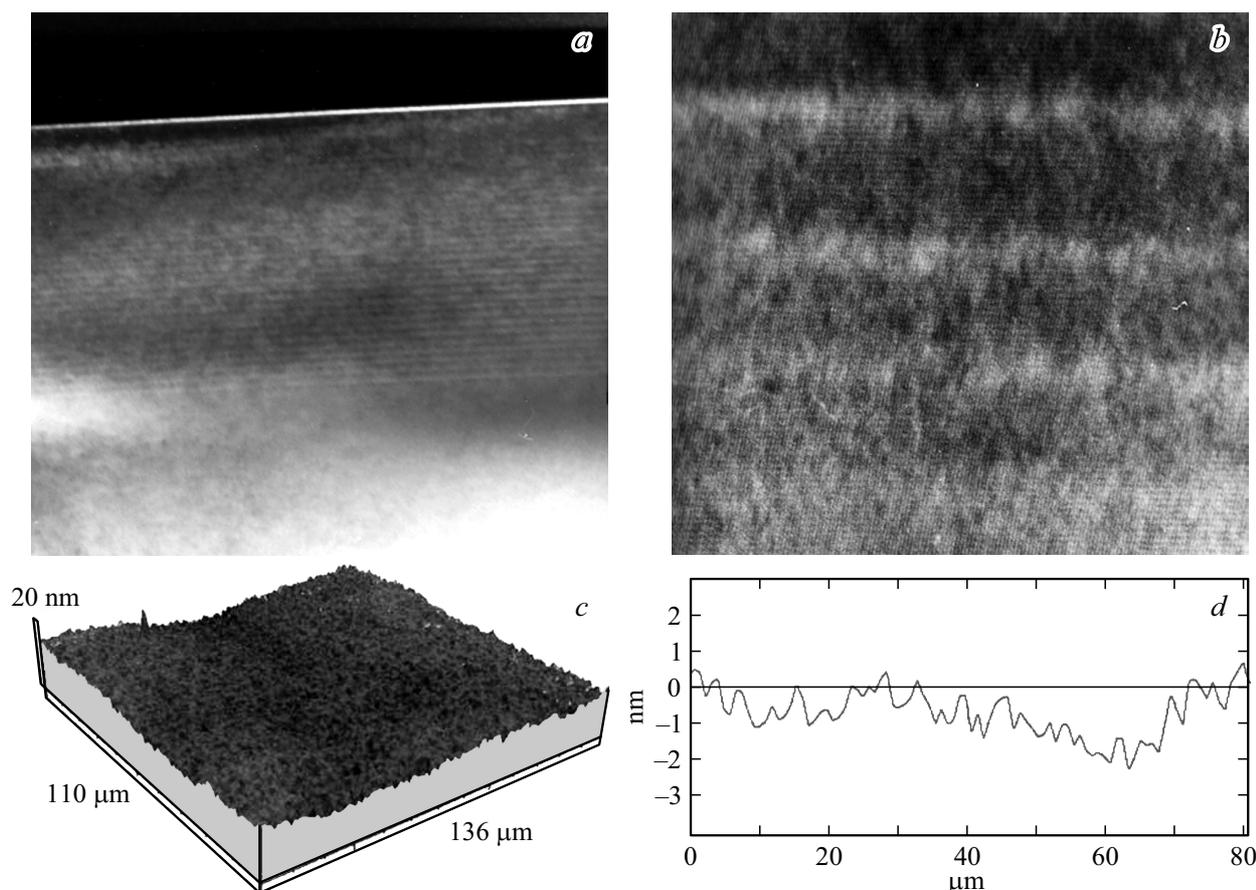


Рис. 2. Общий вид поперечного сечения структуры со сверхрешеткой (Si/Ge)/Ge(111) (*a*), изображение фрагмента СР, полученное методом HRTEM (*b*), снимок поверхности (*c*) и степень шероховатости (*d*) поверхности сверхрешетки Si/Ge, полученные методом оптической интерференционной микроскопии.

сверхрешетке оценивалось на уровне $2 \text{ ML} = 3.267 \text{ \AA}$. Планарность слоев в сверхрешетке подтверждается также снимками поверхности выращенных структур, полученными методом оптической интерференционной микроскопии (рис. 2, *c, d*). Параметр шероховатости S_q внешней поверхности сверхрешеток, согласно проведенным измерениям, на плоскости размером $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ составлял величину в пределах $1\text{--}2 \text{ нм}$. Это значение ниже уровня шероховатости поверхности как исходных пластин, так и полученных тем же методом на Ge(111) эпитаксиальных пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x < 0.25$). Значения последних от структуры к структуре варьировались в пределах от 3 до 15 нм. Проведенные исследования показывают, однако, что из-за высокой скорости наращивания слоев в проточном методе роста размытие гетерограниц оказывается все же несколько большим, чем при использовании высоковакуумного метода эпитаксии.

Найденная на основании проведенных измерений зависимость от времени роста t_{gr} толщины слоя Si (d_{Si}), входящего в состав сверхрешетки Si/Ge, показана на рис. 3, *a* для двух значений ростовых температур: 600°C (кривая 1) и 650°C (кривая 2). На

рис. 3, *a* экспериментальные значения (точки) аппроксимируются зависимостями (сплошные линии) экспоненциального вида: $d_{\text{Si}} = d_0[1 - \exp(-t_{\text{gr}}/\Delta)]$ с параметрами $d_0 = 8.01$ (1), 14.66 (2), $\Delta = 4.32$ (1), 5.22 (2) (d_{Si} , d_0 измеряются в \AA , t_{gr} — в с). Зависимости скорости роста V_{gr} пленок Si от времени роста для указанных ростовых температур показаны на рис. 3, *b*, а от толщины наращиваемого слоя d_{Si} — на вставке к рис. 3, *b*. Рост слоя Si на подложке Si в гидридном методе с использованием моносилана при указанных выше температурах характеризуется чрезвычайно низкой скоростью эпитаксии, $< 1 \text{ \AA}/\text{мин}$ [19,20]. При этом начальная стадия роста слоя Si на подложке Ge, как следует из рис. 3, *b*, проходит с существенно большей скоростью. В диапазоне температур $600\text{--}650^\circ\text{C}$ скорость роста $V_{\text{gr}}(\text{Si})$ при указанных выше значениях потоков силана и водорода меняется в зависимости от толщины наращиваемого слоя Si, не превышая на начальной стадии роста пленки $1\text{--}2 \text{ ML}/\text{с}$. Такая скорость роста вполне позволяет с достаточной степенью точности контролировать толщину слоев Si в сверхрешетке. Однако из-за резкого падения скорости роста пленки Si с увеличением ее толщины (см. вставку на рис. 3, *b*),

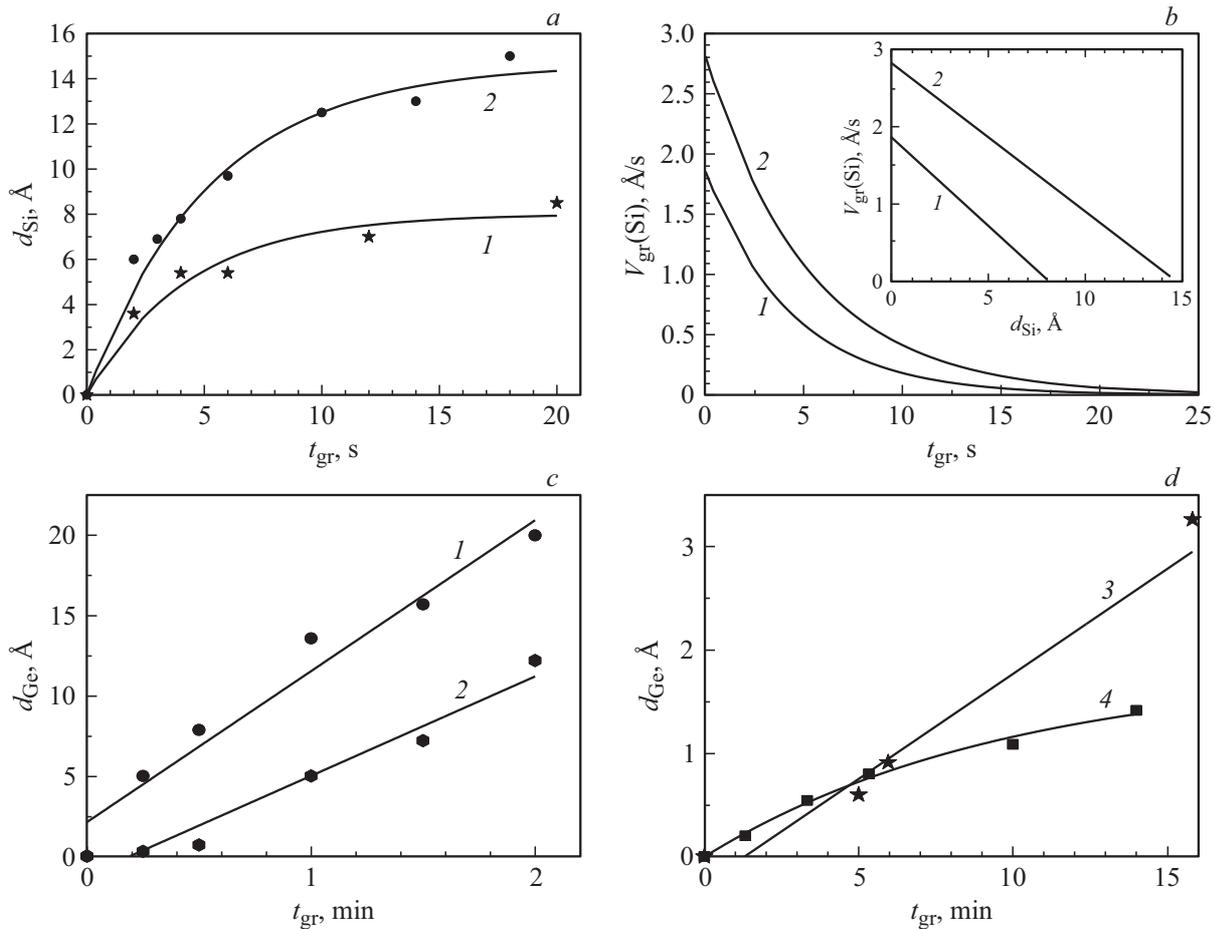


Рис. 3. Зависимости от времени роста (точки — эксперимент, линии — аппроксимации) толщин пленок Si (*a*) и Ge (*c, d*), выращиваемых с использованием гидридов на поверхности Ge (*a*) и Si (*c, d*); *b* — зависимости скорости роста V_{gr} слоя Si на Ge от времени роста и толщины наращиваемой пленки (см. вставку). Условия гетероэпитаксии задаются методом роста, типом прекурсора, ориентацией и температурой T_{gr} подложки: *a, b* — APCVD, SiH_4 , Ge(111), $T_{gr} = 600^\circ\text{C}$ (1), 650°C (2); *c* — LPCVD, GeH_4 , Si(100), $T_{gr} = 600$ (1), 550°C (2) [21]; *d* — UHVCVD, GeH_4 , Si(100), $T_{gr} = 330^\circ\text{C}$ (3) [14] и Ge_2H_6 , Si(110), $T_{gr} = 650^\circ\text{C}$ (4) [22].

это можно было сделать только для предельно тонких (< 2 нм) слоев Si. Скорость роста слоев германия при данных условиях эксперимента была существенно выше. При $T_{gr} = 650^\circ\text{C}$ и потоке германа $F_{\text{GeH}_4} = 10$ мл/мин она составляла величину $V_{gr}(\text{Ge}) \approx 3\text{--}4$ нм/с. В выращиваемых гетерокомпозициях толщины слоев германия выбирались достаточно большими (несколько десятков нанометров), чтобы среднее содержание Si по толщине всей структуры не превышало 5–10 ат% и структура в целом оставалась псевдоморфной.

Таким образом, из вида кривых, представленных на рис. 3, *a, b*, можно сделать вывод, что рост пленки Si происходит более интенсивно при малых толщинах слоев, не превышающих 2–3 ML, пока существенно стимулирующее влияние подстилающей поверхности Ge на процессы разложения адсорбируемых молекул силана. Скорость роста пленки кремния, максимальная на начальной стадии эпитаксиального процесса, по мере зарастания поверхности германия кремнием падает по

линейному закону (см. вставку на рис. 3, *b*), стремясь к значениям, наблюдаемым в экспериментах по росту слоев Si на пластинах Si [19,20].

Представляется интересным провести сопоставление полученных результатов с данными по начальной стадии роста слоев Ge на Si. Несмотря на значительное число публикаций по структурам Ge/Si, накопленная за предшествующие годы и требуемая для анализа ростового процесса на начальной стадии роста пленки Ge информация представлена весьма ограниченным числом работ. Большинство проведенных исследований посвящено либо изучению морфологии, кристаллографии и оптических свойств выращиваемых структур, либо анализу особенностей роста уже достаточно толстых пленок (> 10 нм), когда подстилающая поверхность Si практически не оказывает никакого влияния на процесс пиролиза гидридов германия. Обычно скорость роста слоя Ge в зависимости от величин потоков для разных методов эпитаксии варьируется в пределах 1–10 нм/мин [7,13,20–24].

На рис. 3, *c, d* суммирована представленная в литературе информация, позволяющая построить зависимости толщины растущего на подложке Si слоя Ge на начальной стадии его наращивания с использованием гидридов германия. На рис. 3, *c* показаны зависимости от времени роста толщин пленок Ge, наращиваемых на Si(100) методом LPCVD (химическая эпитаксия при пониженном давлении) [21] для следующих значений технологических параметров, таких как давление германа (P_{GeH_4}) и водорода (F_{H_2}) в реакторе установки, а также температура подложки T_{gr} : кривая 1 — $P_{\text{GeH}_4} = 3$ мТорр, $P_{\text{H}_2} = 20$ Торр, $T_{\text{gr}} = 600^\circ\text{C}$; кривая 2 — $P_{\text{GeH}_4} = 6$ мТорр, $P_{\text{H}_2} = 10$ Торр, $T_{\text{gr}} = 550^\circ\text{C}$. На рис. 3, *d* приведены зависимости от времени роста толщин пленок Ge, наращиваемых на Si(100) (кривая 3) и Si(110) (кривая 4) методом UHV-CVD (высоковакуумная химическая эпитаксия) с использованием моно- и дигирида германия для значений параметров: кривая 3 — $P_{\text{GeH}_4} = 0.0065$ мТорр, $T_{\text{gr}} = 330^\circ\text{C}$ [14]; кривая 4 — $P_{\text{Ge}_2\text{H}_6} = 0.0003$ мТорр, $T_{\text{gr}} = 650^\circ\text{C}$ [22]. Из вида кривых, представленных на рис. 3, *c, d*, следует что скорость роста пленки, вообще говоря, зависит как от величин потоков, так и от толщины наращиваемого слоя Ge. Это проявляется в характере отклонения изучаемых кривых от линейной зависимости. Представленные на рис. 3, *c, d* данные технологических экспериментов (точки), за исключением результатов измерений, выполненных в работе [22] (кривая 4 на рис. 3, *d*), при оценке скорости роста пленки Ge на начальной стадии процесса гетероэпитаксии допускают, однако, проведение лишь линейной аппроксимации. В методе высоковакуумной химической эпитаксии при толщинах слоев ~ 1 ML скорость роста пленки (рис. 3, *d*) составляет величину порядка нескольких десятых долей Å/мин. В методе химической эпитаксии при пониженном давлении при толщинах слоя германия, превышающих 1 нм (рис. 3, *c*), скорость роста пленки Ge при соответствующих потоках газа возрастает до стандартно наблюдаемых при росте слоев германия величин $\sim (1-2)$ нм/мин.

3. Влияние толщины наращиваемого слоя на кинетику поверхностного захвата и распада молекул гидридов

Знание скорости роста пленки позволяет провести на разных этапах гетероэпитаксии оценку значений основных кинетических параметров, ответственных за скорости протекания поверхностных процессов, определить характер их зависимости от толщины наращиваемого слоя и оценить каталитическую способность поверхности наращиваемых пленок разной толщины по отношению к используемым газам. Важнейшими из кинетических коэффициентов являются коэффициенты, отвечающие за захват поверхностью растущей пленки молекул гидрида и за скорость распада адсорбируемых

фрагментов молекулы на составляющие элементы. Зная скорость роста пленки, нетрудно оценить коэффициент захвата молекул гидрида поверхностью растущего слоя. В общем случае в рамках простейшей кинетической модели [24,25] для коэффициента захвата ростовой поверхностью молекул газа нетрудно получить:

$$S_{\text{gas}} \approx V_{\text{gr}} / (k + \eta) l_0 (F_{\text{gas}} / n_s) [1 - \theta_{\text{H}}]^{k+1}. \quad (1)$$

Здесь n_s — плотность поверхностных связей, $l_0 = (n_0 / n_s) \cdot 10^{-8} \approx 1.2$ Å, $\theta_{\text{H}} = n_{\text{H}} / n_s$ — безразмерная поверхностная концентрация атомов водорода, n_0 — концентрация атомов кремния в объеме кристалла, $\eta = 1(2)$ для потока моногидрида (дигирида), $0 \leq k \leq (2\eta + 2)$ — число атомов водорода, захватываемых поверхностью с молекулы гидрида, F_{gas} — поток молекул газа к поверхности пленки. В технологии APCVD поток молекул гидрида определяется конвекционной и диффузионной составляющими через поверхностный слой в общем газовом потоке и зависит от величины потока F_{SiH_4} соответствующего прекурсора (в данном случае моносилана) в потоке водорода F_{H_2} . Для указанных выше условий ростового эксперимента ($T_{\text{gr}} \geq 600^\circ\text{C}$) концентрацию поверхностного водорода θ_{H} будем полагать близкой к величине $\theta_{\text{H}}(\text{Ge}) \sim 0.01$ для адсорбирующей поверхности Ge и равной $\theta_{\text{H}}(\text{Si}) \approx 0.3$ для адсорбирующей поверхности Si. Коэффициент захвата молекул моносилана $S_{\text{SiH}_4}(\text{Si})$ чистой поверхностью кремния на сегодняшний день достаточно хорошо изучен и по разным оценкам в диапазоне ростовых температур $> 600^\circ\text{C}$ приблизительно соответствует величине $S_{\text{SiH}_4} \approx 0.002$ [26,27]. Знание параметра S_{SiH_4} в свою очередь позволяет рассчитать поток молекул гидрида кремния к поверхности Si в проточном реакторе горизонтального типа. В нашем случае, ориентируясь на скорость роста толстой пленки кремния $V_{\text{gr}}(\text{Si}) \sim 0.1$ Å/с, величину потока F_{SiH_4} оцениваем на уровне $F_{\text{SiH}_4} \approx n_s V_{\text{gr}} / 2l_0 S_{\text{SiH}_4} \approx (1-2) \cdot 10^{16}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$. Для определения эффективности захвата молекул силана поверхностью германия воспользуемся следующим соотношением, вытекающим из формулы (1):

$$S_{\text{SiH}_4}(\text{Ge}) \approx S_{\text{SiH}_4}(\text{Si}) \cdot V_{\text{gr}}(\text{Si/Ge}) \times [1 - \theta_{\text{H}}(\text{Si/Si})]^2 / V_{\text{gr}}(\text{Si/Si}) [1 - \theta_{\text{H}}(\text{Si/Ge})]^2. \quad (2)$$

В соответствие с формулой (2) и с использованием кривых, представленных на рис. 3, *a, b*, оценим коэффициент захвата $S_{\text{SiH}_4}(\text{Ge})$ молекул силана поверхностью германия. Для покрытия поверхности водородом будем полагать, что θ_{H} на поверхности растущего слоя Si растет с увеличением толщины пленки Si по линейному закону от $\theta_{\text{H}}(\text{Ge}) = 0$ до $\theta_{\text{H}}(\text{Si}) \approx 0.3$ при $d_{\text{Si}} = 2$ нм. В этом случае зависимость параметра $S_{\text{SiH}_4}(\text{Si/Ge})$ от толщины наращиваемой на Ge пленки Si, в соответствии с кривыми на рис. 3, *b*, имеет вид, как показано на рис. 4, *a*. Расчеты, проведенные для толщин пленок Si, не

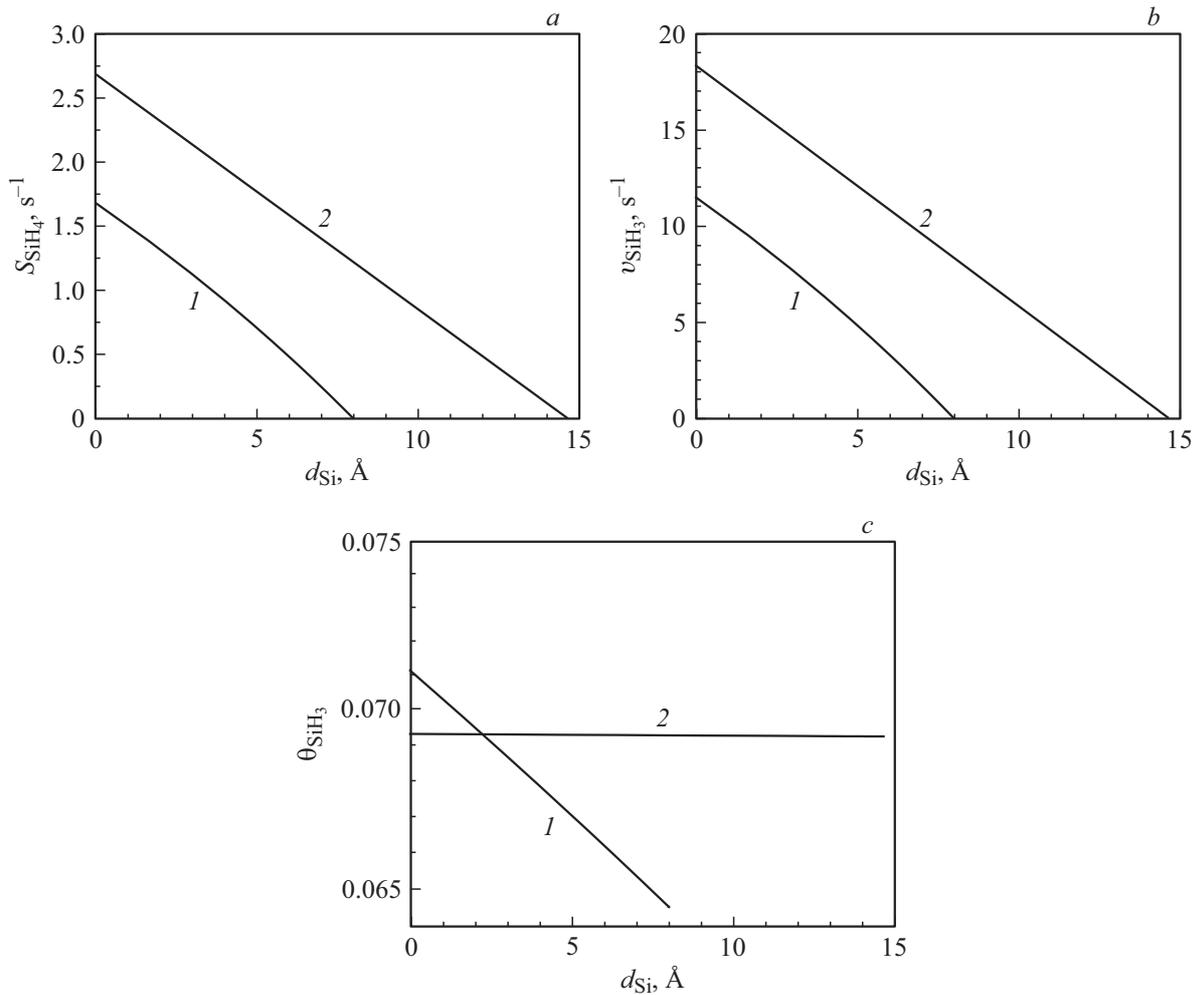


Рис. 4. Зависимости коэффициента захвата молекул силана (SiH_4) (a), скорости поверхностного распада адсорбируемых молекул силана (SiH_3) (b), их поверхностной концентрации (c) в модели пиролиза ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$) от толщины наращиваемого на Ge(111) методом APCVD слоя Si для температур роста $T_{gr} = 600$ (1) и 650°C (2).

превышающих 1 нм, дают значение искомого параметра $S_{\text{SiH}_4}(\text{Ge})$, значительно превышающее соответствующую величину для коэффициента захвата молекулы силана $S_{\text{SiH}_4}(\text{Si})$ чистой поверхностью кремния.

Аналогичным образом можно оценить скорость распада v_{SiH_j} и безразмерную, отнесенную к плотности свободных поверхностных связей, концентрацию θ_{SiH_j} фрагментов SiH_j молекул силана, адсорбируемых поверхностью чистого германия. Для этого можно использовать соотношения, полученные в кинетическом приближении для более полной модели поверхностного пиролиза молекул гидридов, учитывающей возможное заполнение поверхностных связей фрагментами распадающихся молекул [25,28,29]. Соответствующее выражение для v_{SiH_j} в предположении, что коэффициент встраивания атомов кремния в растущий слой $r_{\text{Si}} \gg 1$, согласно [29], записывается следующим образом:

$$v_{\text{SiH}_j} = (1 + 1/j)^{n+1} V_{gr} / \left\{ l_0(n + 1)! \gamma^2 [\gamma + (1 + 1/j) \beta^{1/(k+1)}]^n \right\}, \quad (3)$$

где

$$\beta = V_{gr} / l_0 ((k + 1)! S_{\text{SiH}_4} F_{\text{SiH}_4} / n_s),$$

$\gamma = 1 - \beta^{1/(k+1)} - \theta_{\text{H}}$, n — число атомов водорода, переходящих на поверхность с адсорбированной молекулы. Для поверхностной концентрации θ_{SiH_j} соответственно имеем

$$\theta_{\text{SiH}_j} = (\gamma - V_{gr} / l_0 r_{\text{Si}}) / (j + 1). \quad (4)$$

Полученные соотношения для разных толщин растущей на германиевой поверхности пленки кремния позволяют определить как скорость поверхностного распада (рис. 4, b) адсорбируемых поверхностью растущей пленки фрагментов молекул силана, так и их поверхностную концентрацию (рис. 4, c).

Соотношения (3), (4) связывают скорость распада v_{SiH_j} и безразмерную концентрацию θ_{SiH_j} адсорбируемых ростовой поверхностью фрагментов молекул силана со скоростью роста пленки. В свою очередь анализ зависимостей $V_{gr}(d_{\text{Si}})$, представленных на рис. 3, b, показывает довольно плавный характер изменения скорости

роста слоя Si на Ge при смене германиевой адсорбирующей поверхности с поверхностными атомами германия на поверхность с внешним слоем из атомов кремния. Заметное изменение скорости роста пленки Si от максимального значения до минимального с увеличением толщины наращиваемой пленки Si наблюдается в пределах 6-7 монослоев кремния ($d_{Si} \sim 1$ нм). Плавный характер изменения скорости роста при увеличении толщины слоя Si можно связать с влиянием на скорость роста пленки Si слоя германия под осаждаемым тонким эпитаксиальным слоем кремния. При выращивании пленки кремния на поверхности германия с использованием гидридов более высокая каталитическая способность эпитаксиальной поверхности Ge определяет на начальной стадии роста пленки Si как более высокую скорость роста слоя (рис. 2, *b*), так и более высокие значения кинетических коэффициентов (рис. 3, *a, b*). Последние меняются относительно плавно на толщинах слоя Si до 10 ML. Влияние заглубленных монослоев в подложке Si на активационное поведение коэффициентов захвата поверхностью кремния молекул силана и дисилана следует и из анализа квантово-химических уравнений. В частности, расчеты, проведенные в работах [30,31], показали высокую чувствительность структуры поверхностного потенциала и энергетических характеристик коэффициента захвата молекул гидрида поверхностью кремния к числу учитываемых в модели приповерхностных монослоев (до 16) в кремниевой подложке.

Знание наряду с коэффициентом захвата скорости распада адсорбируемых поверхностью молекул гидрида представляется весьма важным, так как отношение скорости поверхностного распада молекул гидрида к скорости роста пленки характеризует степень расплывания гетерограницы между слоями в сверхрешетке. Если скорость роста слоя мала по сравнению со скоростью распада адсорбируемых продуктов пиролиза, т.е. $V_{gr} \ll v_{SiH_3}$, что практически всегда реализуется в высоковакуумных установках, накопление молекул гидрида на ростовой поверхности можно не принимать во внимание. В установках CVD, используемых в промышленности, чаще всего реализуется обратная ситуация $V_{gr} \geq v_{SiH_3}$. Технология выращивания слоев с предельно резкими границами в этом случае требует проведения процедуры остановки роста при переключении потоков.

Используя кривые, представленные на рис. 3, *c, d*, и формулы (1)–(4), можно также определить значения соответствующих кинетических коэффициентов и поверхностные концентрации молекул гермила (GeH_3). Последующие расчеты проведены нами для процесса пиролиза молекул гидрида Ge на поверхности растущего слоя Ge в условиях начальной стадии его осаждения на поверхности кремния. Полученные зависимости для метода LPCVD [21] приведены на рис. 5, *a, c, e*, для метода UHVCVD [14,22] — на рис. 5, *b, d, f*. Оценим прежде всего порядок величины коэффициента адсорбции молекул рабочего газа S_{gas} для различных значений толщины наращиваемого слоя Ge. Для толщин слоев Ge

в пределах нескольких монослоев, выращиваемых химическим методом эпитаксии [21] при пониженном давлении газов в реакторе, значения на уровне $S_{GeH_4} \sim 10^{-4}$ представлены на рис. 5, *a*. Слои растили при $T_{gr} = 550$ (кривая 2) и $600^\circ C$ (кривая 1) со средней скоростью (линейная аппроксимация) $V_{gr} = 6.2$ (кривая 2), 9.4 \AA/мин (кривая 1) (рис. 3, *c*). Покрытие поверхности водородом полагалось на уровне $\theta_H \approx 0.2$. Полученное значение коэффициента захвата молекул германа S_{GeH_4} поверхностью растущей пленки Ge в отсутствие заметного покрытия ростовой поверхности водородом имеет тот же порядок величины, что и коэффициент захвата молекул силана поверхностью кремния $S_{SiH_4}(Si)$ при одинаковой температуре роста. В отличие от параметра $S_{SiH_4}(Ge)$ (рис. 4, *a*) параметр $S_{GeH_4}(Si)$ слабо зависит от толщины наращиваемой пленки Ge (рис. 5, *a*), указывая на близкие адсорбционные свойства чистых поверхностей Si и Ge по отношению к молекулам моногермана.

Данные, представленные на рис. 3, *d* (см. также [14,22]), позволяют судить о величине коэффициента $S_{GeH_4}(Si)$ для несколько иных условий эксперимента. Кривая 3 на рис. 5, *b* соответствует кривой 3 на рис. 3, *d*, полученной при наращивании слоя Ge на Si(100) при температуре $T_{gr} = 330^\circ C$ со скоростью $V_{gr} = 0.2 \text{ \AA/мин}$. В данном случае изменение на 2 порядка величины $S_{GeH_4}(Si)$ с ростом толщины пленки Ge связано с эффективным изменением степени покрытия ростовой поверхности атомами адсорбируемого водорода. На начальной стадии роста пленки Ge при указанной температуре степень заполнения поверхностных состояний кремния водородом предельно высока ($\theta_H \approx 1$). Присутствие в значительном количестве на поверхности Si атомарного водорода существенным образом меняет в сторону повышения ее каталитическую способность по отношению к адсорбируемым молекулам гидридов, соответственно характер и скорость протекания поверхностных реакций [32]. С ростом толщины пленки германия степень покрытия поверхности водородом при указанной выше температуре гетероэпитаксии падает в ~ 2 раза. Повышение на поверхности концентрации не занятых водородом свободных связей снижает роль механизмов, обусловленных его участием в процессах пиролиза, приводя к снижению адсорбционной способности поверхности растущего слоя Ge по отношению к молекулам германа.

Наиболее надежные и полные экспериментальные данные для скорости роста пленки германия ($V_{gr} \approx 0.1 \text{ \AA/мин}$) на кремнии на начальной стадии гетероэпитаксии с использованием дигермана представлены в работе [22] (см. также кривую 4 на рис. 3, *d*). Здесь измерения толщины слоя германия, наращиваемого со скоростью $V_{gr} \approx 0.1 \text{ \AA/мин}$ на поверхность кремния Si(110), проведены при температуре эпитаксии, заведомо исключающей участие адсорбируемого водорода в поверхностных процессах. Зависимости основных кинетических параметров от толщины наращиваемого слоя, рассчитанные на основе развиваемых в [25,33] кинетических моделей с использованием данных, приведенных на рис. 3, *d*, показаны кривыми 4

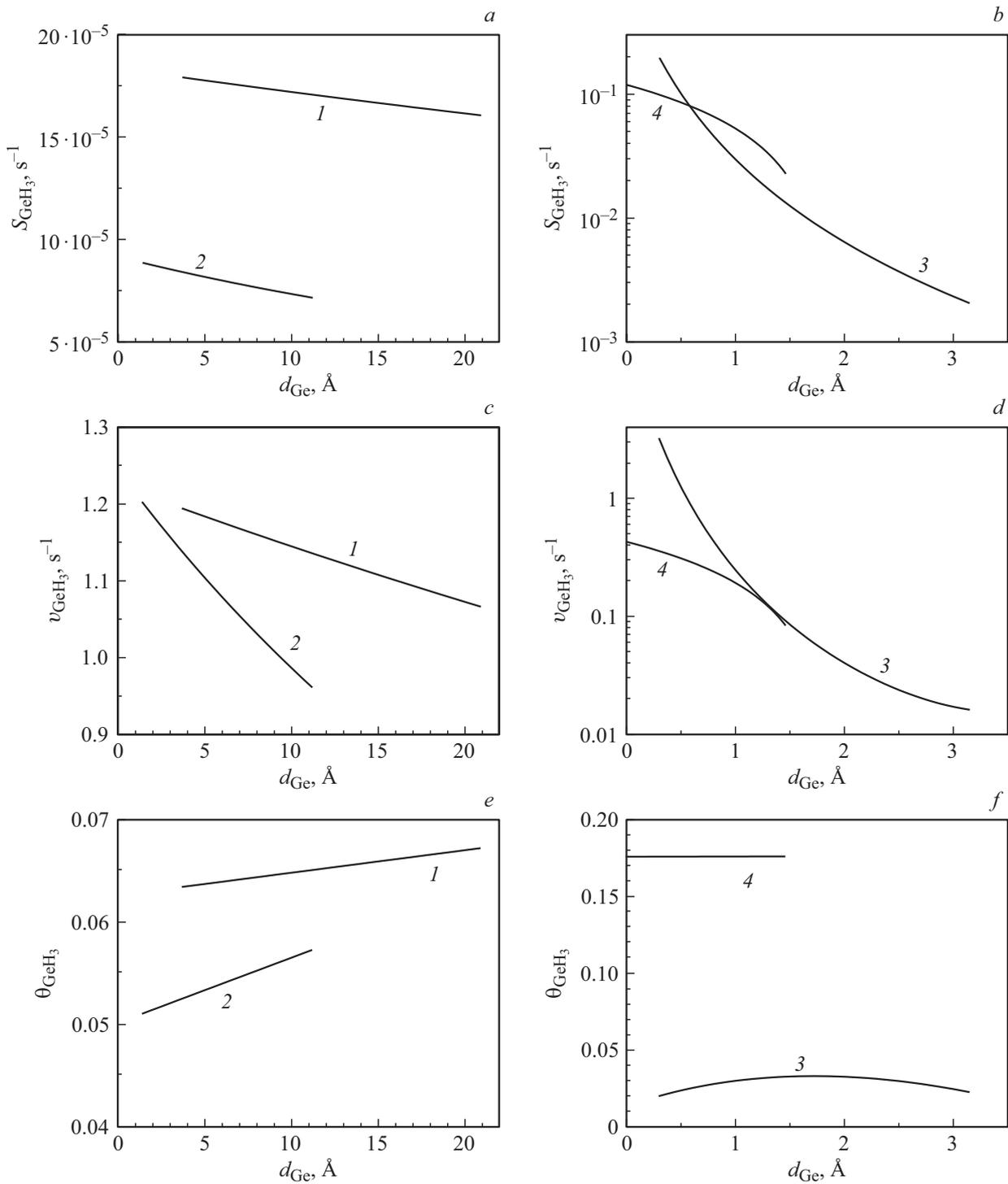


Рис. 5. Зависимости коэффициента захвата молекул гидридов германия (a, b), скорости поверхностного распада адсорбируемых молекул гермила GeH_3 (c, d) и их поверхностной концентрации (e, f) от толщины наращиваемого слоя Ge для условий экспериментов, соответствующих 1, 2 на рис. 3, c и 3, 4 на рис. 3, d. Номера кривых на рис. 5, a–f и 3, c, d соответствуют друг другу.

на рис. 5, b, d. Коэффициент захвата молекул дигермана $S_{Ge_2H_6}(Si)$ ростовой поверхностью на начальной стадии гетероэпитаксии пленки германия на поверхности кремния демонстрирует (кривая 4 на рис. 5, b) заметное снижение (примерно на порядок величины) по мере

осаждения монослоя германия, приближаясь к значению $S_{Ge_2H_6}(Si) \approx 2 \cdot 10^{-2}$, совпадающего с оценкой значения коэффициента захвата, полученной в работе [22]. Знание коэффициента адсорбции поверхностью растущего слоя позволяет рассчитать также зависимости поверхностной

концентрации (рис. 5, *f*) адсорбируемых молекул гермила и скорости их последующего распада (рис. 5, *d*) от толщины наращиваемого на кремнии слоя Ge. Из вида кривых 4, представленных на рис. 5, *d, f*, следует, что изменение в пределах 1 ML толщины наращиваемого слоя германия при заданной температуре роста не приводит к изменению поверхностной концентрации адсорбируемых молекул гермила. Однако изменение толщины наращиваемого слоя Ge заметным образом сказывается на скорости их поверхностного распада. Падение (в ~ 5 раз в отсутствие поверхностного водорода) скорости пиролиза адсорбируемых ростовой поверхностью молекул GeH_3 указывает на снижение каталитической способности ростовой поверхности по отношению к захватываемым ей фрагментам молекул дигермана по мере замещения атомов кремния на эпитаксиальной поверхности атомами германия. Таким образом, можно заключить, что эпитаксиально чистая поверхность ненапряженного кремния в отсутствие адсорбируемого водорода обладает по сравнению с поверхностью германия более высокими адсорбционными характеристиками и повышенной каталитической способностью по отношению к молекулам гидридов Ge.

4. Заключение

В работе рассмотрены структурные и морфологические характеристики сверхрешеток Si/Ge со сверхтонкими предельно напряженными слоями Si. Показано, что использование при выращивании гетероэпитаксиальных структур метода гидридной эпитаксии (APCVD), обеспечивающего высокое содержание водорода в ростовой камере даже в условиях повышенных ростовых температур ($T_{\text{gr}} > 500^\circ\text{C}$), позволяет получать планарные гетероэпитаксиальные структуры без срыва механизма слоевого двумерного роста. Для данного ростового метода впервые представлены зависимости скорости роста слоев Si на Ge(111) от толщины слоя Si на начальной стадии гетероэпитаксии. Показано влияние, в пределах 10 ML Si, подстилающей поверхности Ge на скорость роста пленки Si. Полученные результаты сопоставляются с аналогичными характеристиками, наблюдаемыми при выращивании с использованием гидридов монослоев германия на подложках кремния.

Понимание особенностей начальной стадии гетероэпитаксии пленок с использованием разных методов и разных режимов роста способствует решению проблем, связанных с выращиванием канальных транспортных структур и короткопериодных сверхрешеток, характеризующихся максимально тонкими слоями и резкими, в пределах одного монослоя, границами. Метод химической эпитаксии характеризуется существенно большим многообразием физико-химических процессов, протекающих на поверхности растущего слоя, чем метод молекулярно-пучковой эпитаксии с атомарными потоками, что обуславливает его специфику. Поэтому в ростовых системах, использующих источники молекулярных

потоков (в частности источники молекул гидридов), важное значение приобретает разработка соответствующих кинетических и квантово-химических моделей и определение входящих в них констант. В настоящей работе найденные зависимости скорости роста пленок Si и Ge от их толщины впервые позволили на разных стадиях гетероэпитаксии провести оценку кинетических коэффициентов, ответственных за скорости протекания на ростовой поверхности основных физико-химических процессов. Проведенный анализ вероятностей захвата молекул гидридов Si (Ge) эпитаксиальной поверхностью Ge (Si) и скоростей пиролиза их адсорбируемых фрагментов показали зависимость кинетических параметров от толщины наращиваемого слоя. При росте слоя Si на Ge обнаружено, что чистая поверхность германия по отношению к молекулам силана обладает более высокими адсорбционной и каталитической способностями, чем чистая поверхность Si. Аналогично по отношению к молекулам гидридов Ge более высокими адсорбционными и каталитическими характеристиками, хотя и в несколько меньшей степени, обладает чистая поверхность ненапряженного кремния.

Благодарности

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам НИФТИ ННГУ, принимавшим участие в выращивании структур, дфмн Ю.Н. Дроздову (ИФМ РАН, Нижний Новгород) и проф. Б. Дитриху (Институт физики полупроводников, Франкфурт–Одер, Германия) за оказанную помощь при тестировании изучаемых гетерокомпозиций, а также Т.Н. Смысловой за тщательный подбор литературы по тематике проводимой работы.

Финансирование работы

Технологическая часть работы выполнена в НИФТИ ННГУ в рамках хоздоговоров с НПО „Гиредмет“ (г. Москва) (руководители: дфмн Л.К. Орлов, дфмн В.А. Толomasов, проф. М.Г. Мильвидский). Измерения параметров образцов проводились в рамках личной инициативы в НИФТИ ННГУ и в Институте химических проблем микроэлектроники (г. Москва), а также по приглашению в институте физики полупроводников в лаборатории проф. Б. Дитриха, г. Франкфурт–Одер, Германия. Окончательный анализ результатов измерений и кинетический анализ процессов пиролиза гидридов на ростовой поверхности проведен при поддержке проекта РФФИ № 18-42-520062.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.J. Smith, D. Chandrasekhar, S.A. Chaparro, P.A. Crozier, J. Drucker, M. Floyd, M.R. Mc Cartney, Y. Zhang. *J. Cryst. Growth*, **259**, 232 (2003).

- [2] A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, S.A. Teys, A.K. Gutakovskii, O.P. Pchelyakov, A.I. Yakimov, A. Fonseca, J.P. Leitão, N.A. Sobolev. Phys. Status Solidi C, **4**, 262 (2007).
- [3] P.M.J. Maree, K. Nakagawa, F.M. Mulders, J.F. Van der Veen, K.L. Kavanagh. Surf. Sci., **191**, 305 (1987).
- [4] H. Kawabata, H. Ueba, S. Tatsuyama. J. Appl. Phys., **66**, 634 (1989).
- [5] D.D. Koleske, S.M. Gates. J. Appl. Phys., **76**, 1615 (1994).
- [6] B. Cunningham, J.O. Chu, S. Akbar. Appl. Phys. Lett., **59**, 3574 (1991).
- [7] S.M. Gates, D.D. Koleske, J.R. Heath, M. Copel. Appl. Phys. Lett., **62**, 510 (1993).
- [8] D.S. Lin, T. Miller, T.C. Chiang. Phys. Rev. B, **47**, 6543 (1993).
- [9] A. Sakai, T. Tatsumi. Appl. Phys. Lett., **64**, 52 (1994).
- [10] Y. Suda, N. Hosoya, D. Shiratori. J. Cryst. Growth, **237–239**, 1404 (2002).
- [11] J.M. Hartmann, F. Gonzatti, F. Fillot, T. Billon. J. Cryst. Growth, **310**, 62 (2008).
- [12] J.M. Hartmann, F. Bertin, G. Rolland, M.N. Séméria, G. Brémond. Thin Sol. Films, **479**, 113 (2005).
- [13] S. Kobayashi, N. Mikoshiba, T. Matsuura, M. Sakuraba, J. Murota. J. Cryst. Growth, **174**, 686 (1997).
- [14] M. Halbwx, D. Bouchier, V. Yam, D. Débarre, L.H. Nguyen, Y. Zheng, P. Rosner, M. Benamara, H.P. Strunk, C. Clerc. J. Appl. Phys., **97**, 064907 (2005).
- [15] О.А. Кузнецов, Л.К. Орлов, Н.Г. Калугин, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, В.И. Вдовин, М.Г. Мильвидский. ФТП, **36**, 726 (1994) [Phys. Solid State, **36**(3), 398 (1994)].
- [16] V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, V.A. Zinovyev, S.A. Teys, O.P. Pchelyakov. J. Nanoelectronics & Optoelectronics, **10**, 99 (2015).
- [17] W.C. Tsai, C.Y. Chang, T.G. Jung, T.S. Liou, G.W. Huang, T.C. Chang, L.P. Chen, H.C. Lin. Appl. Phys. Lett., **67**, 1092 (1995).
- [18] F. Boscherini, G. Capellini, L. Di Gaspare, M. De Seta, F. Rosei, A. Sgarlata, N. Motta, S. Mobilio. Thin Sol. Films, **380**, 173 (2000).
- [19] J.L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier, E. Scheid. J. Cryst. Growth, **96**, 505 (1989).
- [20] P.M. Garone, J.C. Sturm, P.W. Schwartz. Appl. Phys. Lett., **56**, 1275 (1990).
- [21] T.I. Kamins, E.C. Carr, R.S. Williams, S.J. Rosner. J. Appl. Phys., **81**, 211 (1997).
- [22] H. Kim, J.E. Greene. Surf. Sci., **504**, 108 (2002).
- [23] J.M. Hartmann, A.M. Papon, V. Destefanis, T. Billon. J. Cryst. Growth, **310**, 5287 (2008).
- [24] D.W. Greve. Mater. Sci. Engin. B, **18**, 22 (1993).
- [25] Л.К. Орлов, Н.Л. Ивина, Т.Н. Смылова. ЖОХ, **83**, 1975 (2013) [Russian J. General Chem., **83**(12), 1975 (2013)].
- [26] S.M. Gates, S.K. Kulkarni. Appl. Phys. Lett., **58**, 2963 (1991).
- [27] Z. Jing, J.L. Whitten. Phys. Rev. B, **44**, 1741 (1991).
- [28] Л.К. Орлов, С.В. Ивин. ЖОХ, **85**, 1951 (2015) [Russian J. General Chem., **85**(12), 2686 (2015)].
- [29] Л.К. Орлов, С.В. Ивин. ФТП, **45**, 566 (2011) [Semiconductors, **45**(4), 557 (2011)].
- [30] R.Q.M. Ng, E.S. Tok, H.C. Kang. J. Chem. Phys., **130**, 114702 (2009).
- [31] J. Shi, E.S. Tok, H.C. Kang. J. Chem. Phys., **127**, 164713 (2007).
- [32] Н.Л. Ивина, Л.К. Орлов. ФТП, **48**, 852 (2014) [Semiconductors, **48**(6), 828 (2014)].
- [33] Л.К. Орлов, С.В. Ивин. Хим. физика, **35**(3), 36 (2016) [Russian J. Phys. Chem. B, **10**(2), 219 (2016)].

Редактор Л.В. Шаронова

Features of the heteroepitaxial initial stage of the silicon layers on germanium at their growing from silicon hydrides

L.K. Orlov^{1,2}, N.L. Ivina³, V.A. Bozhenkin⁴

¹ Nizhny Novgorod State Technical Alexeev University, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Institute of Applied Physics Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

³ Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁴ Physical and Technical Research Institute Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The dependences of Si layer growth rate on Ge(111) at heteroepitaxy initial stage are presented for the first time. The influence of the Ge substrate on the Si layer growth rate is demonstrated in the limit of 10 growing silicon monolayers. The calculation of the kinetic parameters answering for the basic physical and chemical processes response rate, connected with the interaction of the hydride molecule beams with the growth surface on heteroepitaxy initial stage was carried out. The analysis of the rates of the molecule captures and pyrolysis of the adsorbed Si(Ge) hydrides fragments on pure Ge(Si) surfaces showed their dependence from the thickness of a growing layer. The result comparing showed that pure Ge surface has for silane molecule the finer adsorption and catalytic capabilities then pure silicon surface. The pure non strained silicon surface has more fine adsorption and catalytic capabilities for germanium molecule.