

Сопоставительный анализ моделей кинетики распада молекул силана на поверхности при эпитаксиальном росте пленок кремния в вакууме

© Л.К. Орлов[¶], Т.Н. Смыслова*

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

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

(Получена 4 апреля 2005 г. Принята к печати 12 апреля 2005 г.)

На основе различных физико-химических моделей проведен анализ поверхностных концентраций продуктов распада моносилана на поверхности кремниевой пластины. Выполненные расчеты позволили оценить коэффициент кристаллизации и его зависимость от температуры и от давления газа в реакторе. Показано, что качественный характер зависимостей поверхностных концентраций и коэффициента кристаллизации от температуры слабо зависит от конкретного выбора радикала SiH_n , лимитирующего процесс пиролиза по времени. Общий вид изучаемых зависимостей слабо чувствителен также к тому, на какой стадии удаляется водород с поверхности. В то же время количественные характеристики поверхностных концентраций в значительной степени зависят от выбора конкретного пути распада силана на поверхности. В работе проанализированы зависимости коэффициента кристаллизации атомов кремния на поверхности роста от температуры эпитаксиального процесса, давления газов в реакторе и частоты распада молекул силана на поверхности. Показано, что если при повышенных температурах роста скорость наращивания пленки чувствительна к величине скорости пиролиза молекул, то при низкой температуре роста только заполнение поверхности водородом является единственным фактором, определяющим скорость эпитаксиального процесса.

PACS: 82.30.Fi, 82.20.Wt, 68.35.Bs

Вакуумная гидридная технология, развитие которой было положено работами [1,2], сохраняя основные преимущества традиционных газофазных методов эпитаксии, использующих повышенные давления газов в реакторе, позволяет существенно понизить температуру ростового процесса, а соответственно и скорость роста пленок, что делает ее вполне конкурентно-способной с методами традиционной молекулярно-лучевой эпитаксии при изготовлении сложных многослойных гетероструктур. Однако наличие водорода на поверхности выращиваемой структуры приводит к насыщению поверхностных связей, создавая проблемы при низкотемпературной эпитаксии пленок, обуславливая, в частности, чрезвычайно сильную зависимость скорости роста пленок Si от температуры в области ростовых температур ниже 600°C . Решение проблемы повышения скорости наращивания пленок в условиях низкотемпературного эпитаксиального процесса требует детального знания кинетики распада молекул осаждаемого на поверхность роста вещества, т. е. предполагает знание как конкретных путей распада молекул и времени жизни продуктов распада на горячей поверхности, так и наличия информации о поверхностных концентрациях радикалов, участвующих в химических реакциях при распаде молекулы.

Разрабатываемые в настоящее время кинетические ростовые модели позволяют прогнозировать рост пленок и дают возможность лучше понять характер и механизмы протекания физико-химических процессов

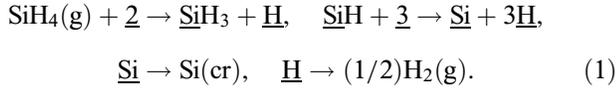
на ростовой поверхности. Уровень сложности моделей, адекватно описывающих технологический эксперимент, соответствует уровню достигнутого нами понимания этих процессов. С другой стороны, развиваемые модели позволяют использовать данные технологического эксперимента и реальные технологические зависимости для определения кинетических коэффициентов, таких как скорости распада молекул, коэффициенты и энергии активации процессов десорбции и кристаллизации.

Традиционно анализ кинетики ростовых процессов проводится методом численного решения системы кинетических уравнений, связывающих изменения безразмерных концентраций θ ; атомов и молекул, адсорбируемых ростовой поверхностью, с атомарными и молекулярными потоками веществ, поступающих к подложке, и с температурой последней. Решение данной задачи позволяет не только определить поверхностные концентрации продуктов распада гидридов, но и уточнить значения 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 пленки. Окончательный выбор рабочей системы уравнений, используемой для анализа процесса пиролиза и кристаллизации, определяется типом используемых газов, а также выбором конкретной схемы их распада. В самом общем случае система содержит большое число уравнений, задаваемых типом поверхностных реакций, включающих как мономолекулярную, так и бимолекулярную

[¶] E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

схемы распада, с кинетическими коэффициентами, зачастую требующими своего определения независимыми методами.

Наиболее простой вид данная система уравнений имеет для стационарного случая и одного типа газов, например моносилана SiH_4 , и простейшей схемы пиролиза гидридов в реакторе установки (без конкретизации путей распада молекул), типа



Здесь подчеркивание символа обозначает связь с поверхностью. Подчеркнутые цифры означают количество необходимых свободных связей; (g) — газообразная форма, (cr) — кристаллическая.

Соответствующая система кинетических уравнений для безразмерных поверхностных концентраций продуктов распада, силана $\theta_i = n_i/n_s$, где индекс i обозначает продукт распада $n_s = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ — концентрация адсорбционных центров на поверхности, записывается в следующем виде (модель I):

$$\begin{aligned} d\theta_{\text{SiH}_3}/dt &= 2(SF_{\text{SiH}_4}/n_s)\theta_{\text{nb1}}^2 - 24v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{fr}}^3, \\ d\theta_{\text{H}}/dt &= 2(SF_{\text{SiH}_4}/n_s)\theta_{\text{nb1}}^2 + 72v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{fr}}^3 - \chi\theta_{\text{H}}, \\ d\theta_{\text{Si}}/dt &= 24v_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{SiH}_3}\theta_{\text{fr}}^3 - r\theta_{\text{Si}}, \\ \Sigma\theta_i &= \theta_{\text{SiH}_3} + \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{fr}} = 1, \quad \theta_{\text{nb1}} = \theta_{\text{fr}} - 3\theta_{\text{SiH}_3}. \quad (2) \end{aligned}$$

Даже в этом простейшем случае для расчета поверхностных концентраций силана (θ_{SiH_3}), водорода (θ_{H}), адатомов кремния (θ_{Si}), свободных связей (θ_{fr}) (θ_{nb1} — концентрация не заблокированных связей) и для нахождения различных технологических зависимостей (например, скорости роста пленки V_{gr} от температуры пиролиза T_{gr} и давления газа P) необходимо знать точные значения как скорости распада моносилана (v_{SiH_3}) и коэффициента десорбции водорода (χ), так и вид зависимости коэффициентов кристаллизации (r) атомов Si от температуры и степени заполнения поверхности продуктами распада молекул. Далее коэффициент прилипания S выбирался равным $S = 0.007$ [3], величина потока молекул к поверхности F_{SiH_4} связывалась с давлением силана в реакторе обычным образом с использованием соотношения

$$F_{\text{SiH}_4}/n_s = 526.5P_{\text{SiH}_4}.$$

В настоящее время существует достаточное количество работ по определению различными методами энергии активации этих процессов. Однако численные значения энергии активации и значения предэкспоненциальных множителей, представленные в литературе на основе главным образом косвенных измерений, имеют значительный разброс по величине, что приводит к неопределенности при оценке поверхностных концентраций продуктов распада молекул на поверхности роста. Далее мы проводим оценку некоторых из указанных выше

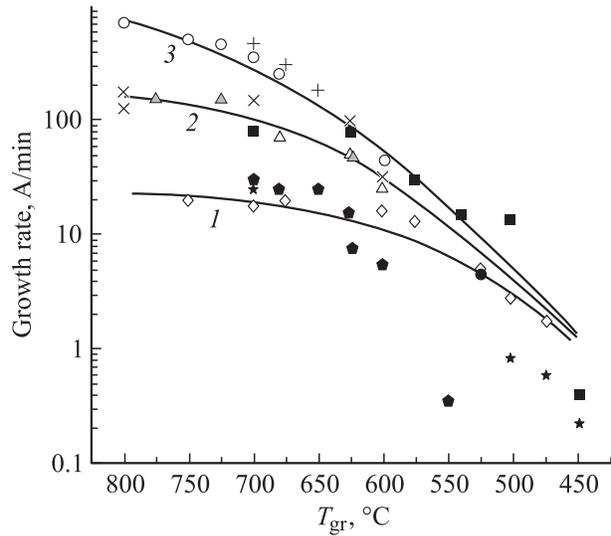


Рис. 1. Зависимости скорости роста пленок Si из моносилана (V_{gr}) от температуры роста T_{gr} при давлениях в реакторе $P, \text{ мТорр}$: 1 — 0.3, 2 — 2, 3 — 6. Символы — экспериментальные данные, взятые из различных источников [4], сплошные линии — аппроксимирующие эти данные кривые, использованные для расчетов.

параметров, используя данные ростовых экспериментов, широко представленные в литературе. Чтобы уменьшить число свободных кинетических коэффициентов, требующих их определения независимым образом, введем в систему уравнений (2) дополнительное уравнение, связывающее поверхностную концентрацию адатомов кремния со скоростью роста пленки:

$$V_{\text{gr}} = (n_s/n_0)r\theta_{\text{Si}}. \quad (3)$$

Здесь $n_0 = 5.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — концентрация атомов кремния в единице объема. Использование представленной выше системы уравнений и многочисленных (см., например, [4]) данных по температурной зависимости скорости роста $V_{\text{gr}}(T_{\text{gr}})$ для пленок Si, выращиваемых из моносилана, позволяет не только определить коэффициенты кристаллизации r в широком диапазоне ростовых температур и давлений, но и дает возможность уточнить области допустимых значений других параметров.

Далее при анализе вероятных схем распада молекул SiH_4 были использованы экспериментальные зависимости $V_{\text{gr}}(T_{\text{gr}})$, взятые из литературных источников и представленные на рис. 1. При расчетах выбирались следующие значения кинетических коэффициентов:

$$v_{\text{SiH}_3} = v_0 \exp(-E_{\text{SiH}_3}^a/kT)$$

с энергией активации $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08 \text{ эВ}$ [5,6] и

$$\chi = \chi_0 \exp(-E_{\text{H}}^a/kT)$$

с $E_{\text{H}}^a = 2.08 \text{ эВ}$ [7–9], равной энергии связи атомов водорода и кремния в моносилане. При выборе величины

энергии распада молекулы силана мы придерживались модели, развитой в работе [5], в которой предполагается, что отрыв атома водорода от радикала молекулы силана идет с перескоком атома на свободное состояние поверхности. Энергия такого перехода ~ 0.08 эВ, что существенно меньше энергии связи атома водорода с кремнием в молекуле силана и которая иногда также используется различными авторами для расчетов [10].

Численный анализ зависимостей поверхностных концентраций, в частности вид зависимости $\theta_{\text{Si}}(\chi)$, показывает, что далеко не любые значения параметров, по отношению к которым в литературе имеются значительные разногласия в пределах нескольких порядков величины, могут быть использованы для описания процессов роста кремния. Прямые расчеты показывают, что характер изменения концентраций адатомов кремния и атомов водорода на поверхности в зависимости от величины коэффициента десорбции водорода с ростовой поверхности носит пороговый характер.

Выбор значений параметра χ_0 ниже некоторой критической величины χ_0^{cr} приводит даже при относительно высокой температуре эпитаксиального процесса к отрицательным значениям концентрации адатомов кремния на поверхности роста (рис. 2, *a*) и, как следствие, к заполнению поверхностных связей водородом с вероятностью, большей единицы. Построение для разных температур роста и давлений газа в реакторе параметрических кривых $\chi_0 = \chi_0^{\text{cr}}$ на плоскости (ν_0, χ_0) , где χ_0^{cr} соответствует предельно допустимому значению χ_0 при $\theta_{\text{Si}}(\chi) \rightarrow 0$, позволяет определить область значений указанных параметров, которые могут быть использованы для расчета поверхностных концентраций (рис. 2, *b*). Расчет кривых на рис. 2, *b* проведен для двух наиболее часто употребляемых значений энергии активации атомов водорода на поверхности кремния $E_{\text{H}}^a = 2.08$ эВ [8] и $E_{\text{H}}^a = 1.8$ эВ [11]. Из рис. 2, *b*, в частности, следует, что наиболее часто выбираемое многими авторами значение коэффициента десорбции водорода с поверхности

$$\chi = 8 \cdot 10^{11} \exp(-E_{\text{H}}^a/kT), \quad E_{\text{H}}^a = 2.08 \text{ эВ},$$

получаемое из анализа термо-десорбционных спектров, приводит к разумным значениям поверхностных концентраций только в области относительно низких давлений моносилана в реакторе и довольно высоких температур роста. Снижение температуры роста либо увеличение плотности молекулярных потоков смещает область допустимых значений предэкспоненциального множителя $\chi_0 > \chi_0^{\text{cr}}$, отвечающего значениям $\theta_{\text{Si}} > 0$, на несколько порядков величины в сторону больших значений параметра χ_0 . Ограничение снизу испытывает и значение другого параметра задачи, а именно, скорость распада молекулы силана ν_{SiH_3} . Кривые на рис. 2, *b* позволяют провести оценку нижней границы допустимых значений параметра ν_{SiH_3} . Для давления силана $P = 0.3$ мТорр и $T_{\text{гр}} = 800^\circ\text{C}$ нижняя граница значений ν_{SiH_3} в рамках рассматриваемых приближений лежит в диапазоне значений $0.1 - 0.3 \text{ с}^{-1}$.

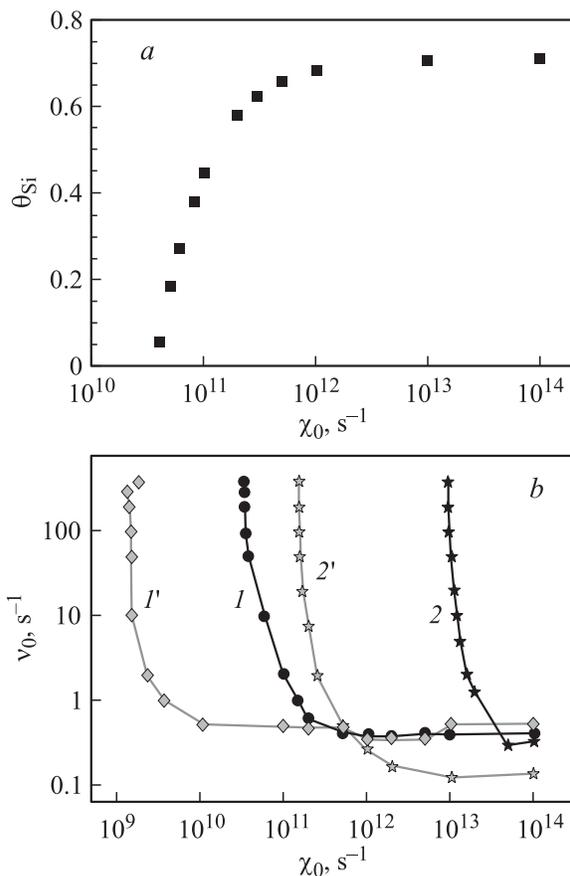


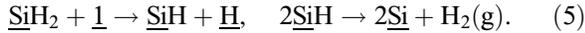
Рис. 2. Характерный вид зависимости поверхностной концентрации адатомов Si от величины параметра χ_0 (*a*), полученный для следующих значений параметров пиролиза: $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08$ эВ, $E_{\text{H}}^a = 2.08$ эВ, $\nu_0 = 96 \text{ с}^{-1}$, и параметров технологического процесса: $P_{\text{SiH}_4} = 0.3$ мТорр, $T_{\text{гр}} = 800^\circ\text{C}$; *b* — области допустимых значений параметров ν_0 и χ_0 (линии соответствуют значению χ_0^{cr}), рассчитанные на базе модели I при $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08$ эВ, $E_{\text{H}}^a = 2.08$ эВ (кривые 1, 2) и $E_{\text{H}}^a = 1.8$ эВ (кривые 1', 2') для давления силана $P = 0.3$ мТорр и температур роста $T_{\text{гр}}$, $^\circ\text{C}$: 1, 1' — 800, 2, 2' — 550.

Выше мы рассмотрели простейшую модель распада силана, достаточно часто используемую для анализа ростовых процессов [12,13] и предполагающую, что лимитирующим время распада является процесс пиролиза молекулы силена SiH_3 , вследствие чего всеми остальными процессами и взаимодействиями на поверхности роста можно пренебречь. Выбор данного приближения основан на анализе спектров термоуправляемой десорбции [6], который с наибольшей достоверностью позволяет судить только о двух начальных стадиях процесса, описываемых реакциями



Дальнейший ход протекания реакций пиролиза неоднозначен, зависит от условий эксперимента, вследствие чего по этому вопросу до сих пор нет единого мнения у разных авторов. Анализ термо-десорбционных спектров

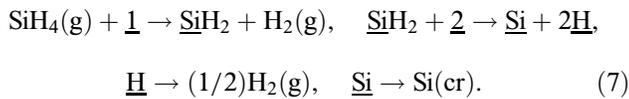
водорода показал возможность десорбции водорода с поверхности кремния тремя различными способами. При обсуждении наиболее часто предлагаются разнообразные схемы, основанные на мономолекулярных [5,6,13] реакциях распада молекулы $\underline{\text{SiH}}_2$ типа



Детальные расчеты термо-десорбционных спектров водорода [14] показали также и возможность существования бимолекулярной реакции, осуществляемой по схеме:



При анализе кинетических уравнений мы использовали физико-химические модели, учитывающие стадии распадного процесса только с наиболее долгоживущими на поверхности радикалами молекул. Кроме рассмотренной выше модели I, далее обсуждаются также результаты расчетов, выполненные на основе других моделей. Рассмотрим вид кинетических уравнений, соответствующих следующим мономолекулярным физико-химическим реакциям:



Соответствующая данной схеме химических реакций система кинетических уравнений (модель II) имеет вид:

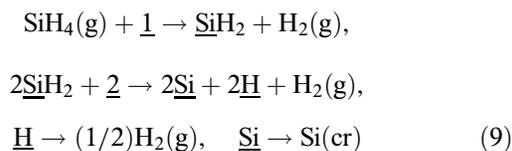
$$d\theta_{\text{SiH}_2}/dt = (S_{\text{SiH}_4}F_{\text{SiH}_4}/n_s)\theta_{\text{nbI}} - 6\nu_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{fr}}^2,$$

$$d\theta_{\text{H}}/dt = 12\nu_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{fr}}^2 - \chi\theta_{\text{H}},$$

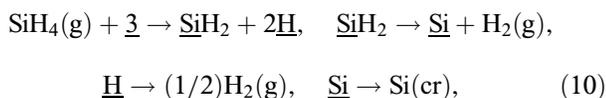
$$d\theta_{\text{Si}}/dt = 6\nu_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{SiH}_2}\theta_{\text{fr}}^2 - r\theta_{\text{Si}},$$

$$\Sigma\theta_i = 1, \quad \theta_{\text{nbI}} = \theta_{\text{fr}} - 2\theta_{\text{SiH}_2}. \quad (8)$$

Лимитирующей по времени является реакция распада радикала $\underline{\text{SiH}}_2$, десорбция водорода с поверхности идет как на первой, так и на последней стадиях процесса. Процесс наиболее вероятен в условиях высоких ростовых температур. Использование физико-химических реакций типа (модель III):

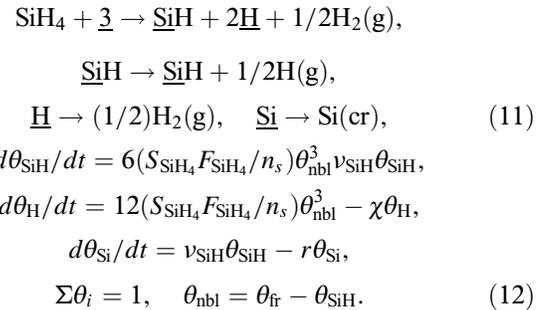


либо в виде (модель IV):



отличается от модели II только способом перевода водорода в газообразное состояние, не приводя к заметным отличиям в виде изучаемых зависимостей.

Некоторыми авторами высказывается также предположение, что в качестве наиболее долгоживущего радикала на поверхности, лимитирующего время протекания реакции пиролиза силана, может выступать и радикал $\underline{\text{SiH}}$ [10]. Уравнения реакций распада в этом случае принимают вид (модель V):



Характерные температурные зависимости поверхностных концентраций и скорости кристаллизации атомов кремния при $P = 0.3$ мТорр, $\chi_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $\nu_0 = 96 \text{ c}^{-1}$ для моделей I, II, III представлены на рис. 3.¹ Выбранное значение ν_{SiH_n} при температуре роста 800°C близко к частоте распада силана $\nu_{\text{SiH}_n}(800^\circ\text{C}) = 38 \text{ c}^{-1}$, использованной в работе [10]. Необходимо отметить, что параметр ν_{SiH_n} не является жестко заданной величиной, поскольку его значение весьма чувствительно к условиям эксперимента и легко может быть изменено путем воздействия на систему активирующих процесс пиролиза излучений (например, излучением глубокого ультрафиолета).

Проведенный количественный анализ различных схем распада моносилана (рис. 3) показал, что выбор того либо иного способа пиролиза силана на поверхности роста оказывает слабое влияние на характерный качественный вид зависимостей поверхностных концентраций продуктов распада молекул от температуры и давления газов. Отдельные количественные характеристики при этом, однако, могут отличаться весьма значительно, особенно в области низких температур и высоких давлений газа в реакторе. Для каждой из рассмотренных моделей лимитирующим по времени является распад соответствующего наиболее долгоживущего радикала.

Для выбранных значений параметров системы, как следует из рис. 3, основная доля поверхностных состояний занята адатомами кремния, медленно диффундирующими по поверхности. Причина такой ситуации связана с предположением относительно высокой изначально выбранной скорости распада молекул силана (в рабочем диапазоне температур $T_{\text{gr}} = 450\text{--}800^\circ\text{C}$ частота распада силана $\nu_i \approx 40\text{--}20 \text{ c}^{-1}$) по отношению к скорости встраивания адатомов кремния в кристалл ($r < 0.5 \text{ c}^{-1}$ для $P = 0.3$ мТорр). Именно такое соотношение параметров, обусловливаемое высокой поверхностной концентрацией адатомов кремния, позволяет проводить рост

¹ Далее для частот распада радикалов моносилана SiH_n будут использоваться обозначения ν_{SiH_n} или ν_i ($\nu_{\text{SiH}_n} \equiv \nu_i$) независимо от модели распада, т.е. от величины n . Соответственно величина ν_0 определяется соотношением $\nu_i = \nu_0 \exp(-E_i^a/kT)$.

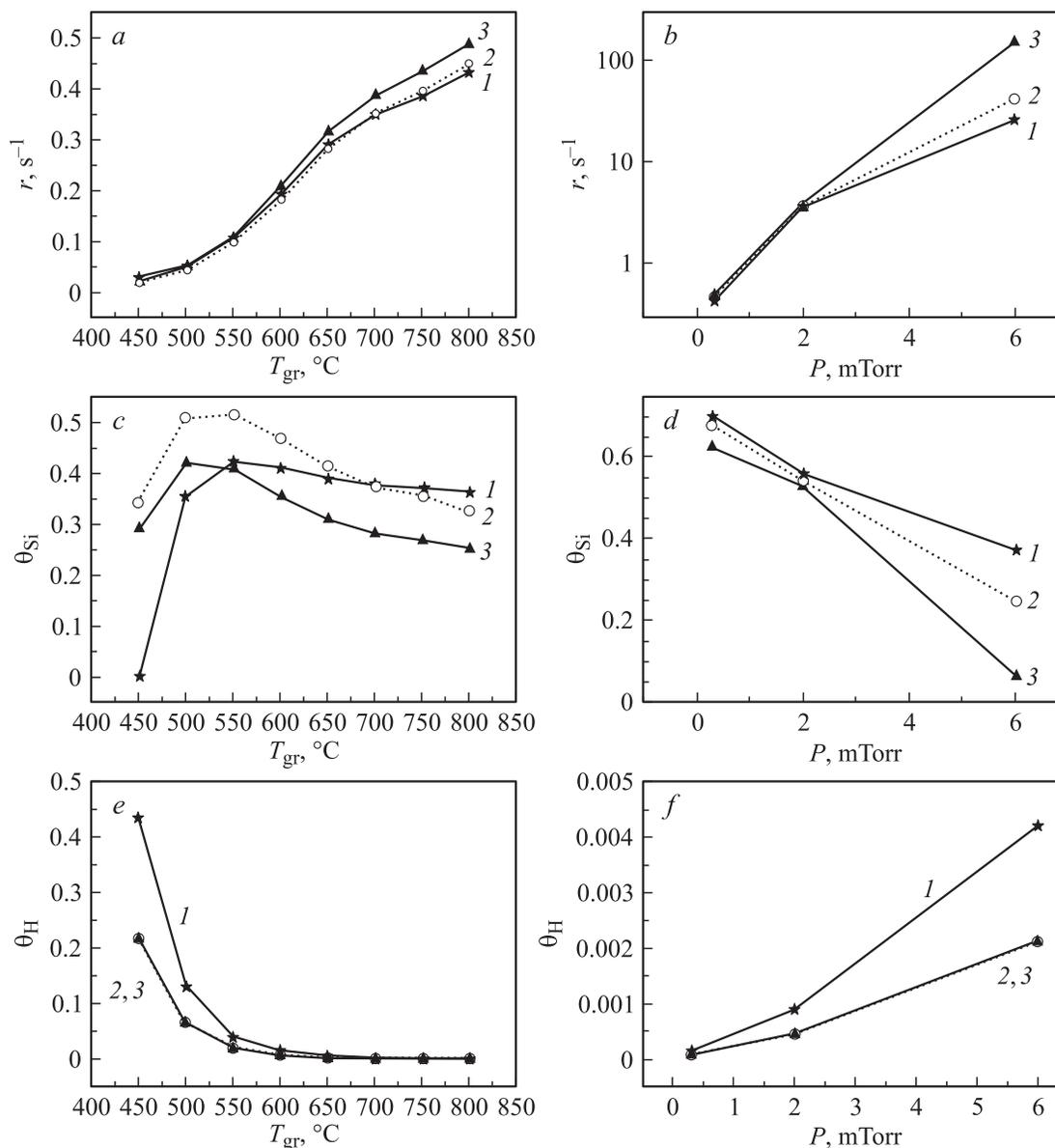


Рис. 3. Поверхностные концентрации продуктов распада силана θ_i (c-f) коэффициент кристаллизации r (a,b) в зависимости от температуры роста при $P = 0.3$ мТорр (a,c,e) и от давления при $T_{gr} = 800^\circ\text{C}$ (b,d,f), рассчитанные для разных моделей: 1 — модель I, 2 — модель II, 3 — модель V. Расчеты проведены для значений параметров: $E_{\text{SiH}_3}^a = 0.08$ эВ, $E_{\text{H}}^a = 2.08$ эВ, $\chi_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{c}^{-1}$, $\nu_0 = 96 \text{cm}^{-1}$.

пленки с задаваемой скоростью. Концентрация кремния на поверхности падает с понижением температуры, вследствие заполнения поверхностных состояний водородом, что следует из рис. 3, c, e. Резкое уменьшение концентрации адатомов кремния на поверхности растущей пленки при понижении температуры соответствует рассмотренной выше (рис. 2, a) пороговой зависимости величины θ_{Si} от параметра десорбции водорода с поверхности.

С увеличением давления силана в реакторе концентрация адатомов кремния на поверхности падает (при одновременном увеличении поверхностной концентрации радикалов и числа свободных связей), что приводит,

вследствие более заметного возрастания коэффициента кристаллизации (по порядку величины значение r приближается к скорости распада молекул силана ν_i), к существенному увеличению скорости роста пленки в области повышенных температур. В области низких ростовых температур, вследствие эффективного заполнения поверхностных состояний водородом, увеличение давления газа в реакторе не влечет за собой рост коэффициента кристаллизации и, как следствие, увеличение скорости роста слоя.

Расчеты, проведенные для относительно низких давлений газа в реакторе ($P < 1$ мТорр), показывают довольно слабую чувствительность коэффициента кристал-

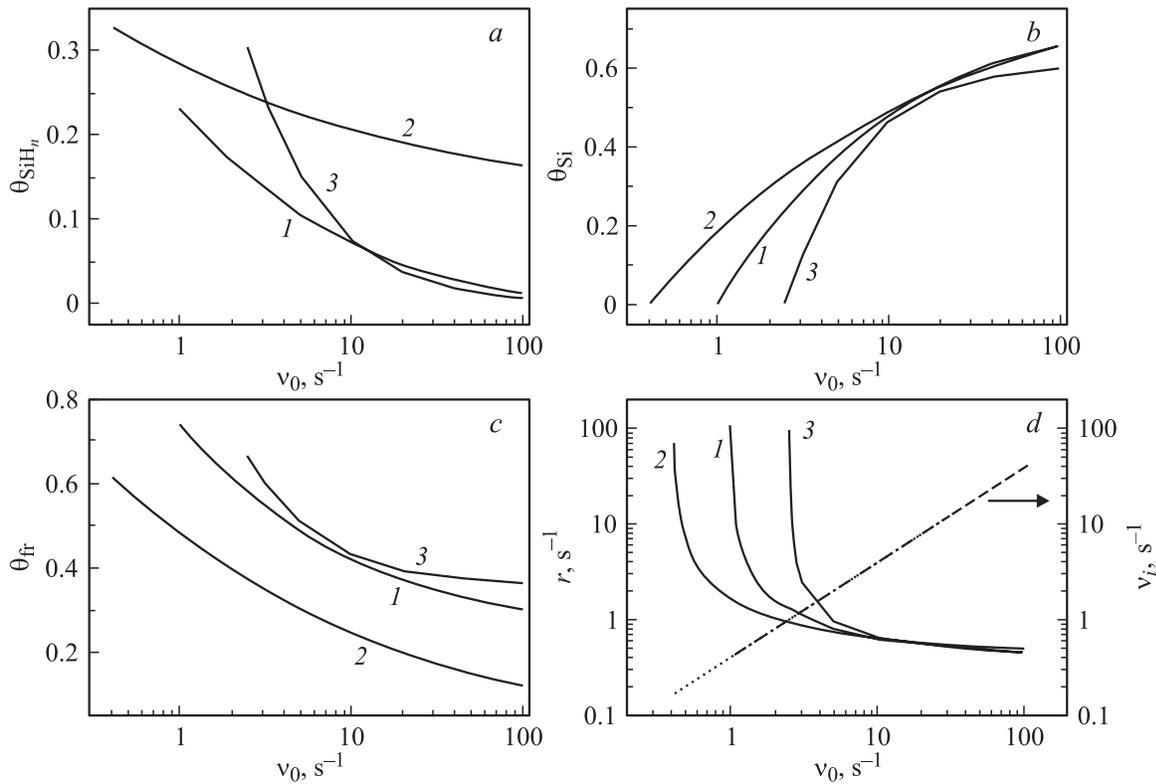


Рис. 4. Зависимости поверхностных концентраций продуктов пиролиза силана ($a - \theta_{\text{SiH}_n}$, $b - \theta_{\text{Si}}$, $c - \theta_{\text{H}}$) на ростовой поверхности и коэффициента кристаллизации r от частоты распада моносилана. Вычисления проведены в рамках моделей: 1 — II, $n = 2$; 2 — I, $n = 3$; 3 — V, $n = 1$. Значения n соответствуют типу радикала SiH_n . Параметры расчета: $\chi_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $E_{\text{H}}^a = 2.08 \text{ эВ}$, $E_{\text{SiH}_n}^a = 0.08 \text{ эВ}$ при $P = 0.3 \text{ мТорр}$, $T_{\text{гр}} = 800^\circ\text{C}$. На рис. 4, d представлена зависимость $v_i(\nu_0)$.

лизации атомов кремния к выбору конкретной физико-химической модели процесса пиролиза (рис. 3, a). Это дает возможность уверенно определить диапазон значений коэффициента кристаллизации атомов кремния при выращивании пленок кремния из моносилана в вакууме в области температур $450\text{--}800^\circ\text{C}$. Однако следует учитывать, что коэффициент кристаллизации атомов кремния зависит не только от температуры роста, но и от давления газа в реакторе (рис. 3, b), т. е. от степени заполнения поверхности продуктами распада моносилана. В диапазоне рабочих температур $T_{\text{гр}} = 450\text{--}800^\circ\text{C}$ и давлений силана в реакторе $P_{\text{SiH}_4} = 0.1\text{--}1 \text{ мТорр}$ значение коэффициента кристаллизации (рис. 3, a, b) меняется в пределах 2 порядков величины, что необходимо учитывать при выборе его значения при проведении оценок скорости роста.

При понижении температуры роста, несмотря на заметное уменьшение концентрации радикалов силана на поверхности, обуславливающих уменьшение числа адатомов кремния, доминирующим фактором, как и следовало ожидать, является рост концентрации поверхностного водорода (рис. 3, e). Именно этот фактор приводит к резкому падению скорости роста, несмотря на возрастание числа свободных поверхностных связей, способствующих ускорению процесса встраивания адатомов кремния в решетку кристалла.

В рассмотренном выше примере значение частоты пиролиза молекулы силана было выбрано в диапазоне значений, где ее изменение слабо сказывается на величине коэффициента кристаллизации (см. рис. 2, b и рис. 4, d). Согласно кривым, приведенным на этих рисунках, указанная область частот удовлетворяет условию $v_i > 5 \text{ c}^{-1}$ во всем диапазоне рабочих температур. При выполнении указанного неравенства скорость распада молекул силана на ростовой поверхности существенно превышает скорость кристаллизации адатомов кремния ($v_i \gg r$), обуславливая тем самым высокую поверхностную концентрацию последних. В условиях высоких температур эпитаксиального процесса и относительного низкого давления силана в реакторе установки ростовые условия максимально приближены к условиям роста в установках молекулярно-лучевой эпитаксии с источниками атомарных потоков. В этом случае более вероятной является ситуация, обратная рассмотренной, отвечающая соотношению параметров $v_i \ll r$ [12]. В этом случае ($v_i < 1$) при заданных технологических параметрах малые изменения величины v_i приводят к сильному изменению параметра кристаллизации (рис. 4, d).

Характер изменения поверхностных концентраций продуктов пиролиза в зависимости от частоты распада молекул v_i представлен на рис. 4, $a\text{--}c$. Видно, что изменение соотношения между частотой распада молекул

и коэффициентом кристаллизации в пользу последнего приводит к значительному накоплению радикалов молекул и незанятых связей на поверхности, при одновременном резком уменьшении концентрации адатомов кремния. Увеличение числа незанятых поверхностных связей способствует ускорению процесса диффузии атомов по поверхности, увеличивая тем самым скорость кристаллизации. В настоящей работе мы не учитываем возможный эффект растворения поверхностного водорода в кремнии, вследствие чего поверхностная концентрация атомов водорода не зависит от скорости пиролиза молекул силана и определяется только десорбционными свойствами поверхности. В рассматриваемом примере (рис. 4) поверхностная концентрация водорода определяется только выбором расчетной модели, задающей способ его перевода в газообразное состояние. Расчеты дают $\theta_H = 0.052$ для модели I и 0.026 для моделей II, V.

Рис. 4, *b* аналогично рис. 2 демонстрирует пороговый характер зависимости концентрации адатомов кремния на ростовой поверхности от скорости пиролиза молекул силана. Нижняя граница допустимых значений величины ν_i определяется как температурой пиролиза, так и путями распадного процесса, на что указывает ее зависимость от выбора физико-химической модели распада. Согласно рис. 4, *b*, *d*, граница допустимых значений величины ν_i лежит в интервале $0.2-3 \text{ с}^{-1}$, сдвигаясь в сторону больших частот при понижении температуры роста.

В данном примере мы предположили заданной скорость роста пленки. Очевидно, что, изменяя каким-либо способом скорость распада молекул на поверхности, можно влиять на скорость эпитаксиального процесса. Основные усилия технологов на сегодняшний день направлены на снижение температуры роста (точнее на увеличение скорости наращивания пленок при пониженных ростовых температурах). Кажущееся, на первый взгляд, простое решение проблемы низкотемпературной эпитаксии кремния из гидридов, связанное с ускорением процесса пиролиза молекул на поверхности, как показывают проведенные расчеты, не позволяет решить данную проблему. Из рис. 4 видно, что рост частоты ν_i приводит к резкому нарастанию концентрации адатомов кремния на поверхности пленки, при одновременном снижении числа свободных поверхностных состояний, что влечет за собой резкое уменьшение коэффициента кристаллизации. Концентрация же атомов водорода на поверхности не зависит от скорости распада молекул силана, поэтому при низкой температуре роста только заполнение поверхности водородом остается единственным фактором, определяющим скорость эпитаксиального процесса.

В заключение авторы выражают глубокую признательность С.А. Никитиной за оказанную помощь при проведении численных расчетов и А.В. Потапову за оказанное внимание к работе и полезные замечания.

Работа выполнялась в рамках и при финансовой поддержке проекта МНТЦ (№ 2372).

Список литературы

- [1] B.S. Meyerson. Appl. Phys. Lett., **48**, 797 (1986).
- [2] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura, N. Aizaki. Appl. Phys. Lett., **51**, 2213 (1987).
- [3] D.W. Greve. Mater. Sc.& Eng. B, **18**, 22 (1993).
- [4] E.V. Thomsen, C. Christensen. Thin Sol. Films, **294**, 72 (1997).
- [5] A. Vittadini, A. Selloni. Phys. Rev. Lett., **75**, 4756 (1995).
- [6] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach. J. Chem. Phys., **93**, 7493 (1990).
- [7] C.M. Chan, R. Aris, A. Weinberg. Appl. Surf. Sci., **1**, 360 (1978).
- [8] D.J. Robbins, J.L. Glasper, A.G. Cullis, W.Y. Leong. J. Appl. Phys., **69**, 3729 (1991).
- [9] P.M. Garone, J.C. Sturm, P.W. Schwartz, S.A. Schwartz, B.J. Wilkens. Appl. Phys. Lett., **56**, 1275 (1990).
- [10] T.R. Bramblett, Q. Lu, T. Karasawa, M.A. Hasan, S.K. Jo, J.E. Greene. J. Appl. Phys., **76**, 1884 (1994).
- [11] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, K.C. Janda. J. Chem. Phys., **92**, 5700 (1990).
- [12] A.V. Potapov, L.K. Orlov, S.V. Ivin. Thin Sol. Films, **336**, 191 (1999).
- [13] T.R. Bramblett, Q. Lu, N.E. Lee, N. Taylor, M.A. Hasan, J.E. Greene. J. Appl. Phys., **77**, 1504 (1995).
- [14] А.В. Потапов. Кристаллография, **49**, 271 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Comparing analysis of the kinetics disintegration models for silane molecules on a surface at epitaxial vacuum growth of silicon layers

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 The analysis of the surface concentrations of the monosilane disintegration products on a Si plate surface have been carried out on the basis of different physical-chemical models. The calculations allowed to estimate the crystallization coefficient and dependences on temperature and gas pressure in a chamber. We showed that choice of a concrete SiH_n radicals limiting in time the pyrolysis process influences weakly on a qualitative form of the temperature dependences of the surface concentration and crystallization coefficient. The common character of the studied curves depends weakly from a stage when hydrogen is taken away from the surface. The numerical characteristics of the surface concentrations depend from the specific ways of the surface molecular disintegration. We studied the dependences of the Si crystallization parameter on the surface growth versus epitaxial process temperature, gas pressure and a frequency of the silane molecular disintegration on the surface. It was shown, that the growth rate is sensitive to the molecular disintegration rate at a high temperature and is determined only by hydrogen surface filling at low temperature.