



行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
 分子動態學及光譜之理論與實驗研究：  
 半導體表面化學氣相沉澱和分解生成薄膜的理論研究  
 計畫編號：NSC87-2113-M-032-005-CT

執行期限：86/08/01~87/07/31

主持人：林志興 淡江大學化學系 副教授

一.中文摘要(關鍵字：化學氣相沉澱，  
 溫度程式去吸附，擬位勢，密度  
 泛函理論，部分態密度)

儘管化學氣相沉澱物  $\text{SiH}_4$  在半  
 導體表面的吸附已經很完整的被溫度  
 程式去吸附和靜態二次質譜方法來作  
 研究，但由於旁產物 H 的吸附而造成  
 Si 薄膜生成速率緩慢，因此若能  
 使 H 的去吸附速率加快，則有助於 Si  
 薄膜的生成。

經由實驗得知，如果 Si 的半導  
 體表面，參雜了一些 Ge 雜質則化學  
 氣相沉澱反應的速率會有顯著的改  
 變，因此想要藉由理論計算的方式來  
 了解是否因為 Si 表面有 Ge 雜質存在，  
 造成 H 的去吸附速率加快，而使得  
 化學氣相沉澱反應的速率改變。

我們將使用包括擬位勢  
 (pseudopotential) 和密度泛函理論  
 (Density Functional Theory DFT) 的總  
 能量計算方法及部分態密度 (Partial  
 Density of State PDOS) 來探討以上的  
 問題，所得到的結果有助於了解 Ge  
 雜質對 Si 表面的影響。

Abstract (Keyword: Chemical  
 Vapour Deposition CVD,  
 Temperature Programmed  
 Desorption TPD, Pseudopotential,  
 Density Functional Theory DFT,  
 Partial Density of State PDOS)

Despite the fact that chemical  
 vapour deposition (CVD) of  $\text{SiH}_4$   
 on the Si(100) and Si(111)  
 surfaces have been investigated  
 thoroughly with temperature  
 programmed desorption (TPD)  
 technique and static secondary ion  
 mass spectrometry method  
 (SSIMS). The Si thin film grows  
 slowly because the side product of  
 H adsorption. If the H desorption  
 rate is faster then it will help the Si  
 film growth.

The incorporation of very  
 little Ge into a Si surface  
 significantly increases the  
 deposition rate during CVD even  
 though this cause of this catalytic  
 effect still remain uncertain.  
 Because fundamental study of  
 these aspects are essential if the  
 growth of Si thin film are under  
 better control. For this reason  
 computer modelling provides an  
 ideal tool for investigating the  
 rates during CVD on these well-  
 defined Si surfaces and mixed  
 SiGe surfaces.

We will first use an ab initio  
 total energy calculation technique  
 based on non-local optimised

pseudopotential , local density approximation to density functional theory (DFT) and partial density of state (PDOS) to tackle this kind of problem. The results will help us to understand.

## 二.計畫緣由與目的:

目前使用化學氣相沉澱法 ( CVD Chemical Vapour Deposition ) 在表面上生成薄膜已經很普遍 , 尤其是以  $\text{SiH}_4$  為先驅物在半導體表面的吸附已很完整的被溫度程式去吸附和靜態二次質譜方法來作研究<sup>1,2</sup> , 但由於反應常會伴隨著旁產物 H 的吸附而造成 Si 薄膜生成速率緩慢<sup>3</sup> , 因此若能使 H 的去吸附速率加快 , 則有助於 Si 薄膜的生成 , 而近來由實驗上得知 , 若在 Si 表面參雜了一些 Ge 雜質則化學氣相沉澱反應的速率會有顯著的改變.

M. Hierlemann and C. Werner 針對上述的情形提出兩種看法<sup>4</sup>:

1. Diffusion Model : 由於 H 從 Ge 去吸附比從 Si 來的容易 (活化能 :  $37\text{kcal/mole}^{5,6,7}$  vs.  $47\text{kcal/mole}^8$ ) , 所以 H 由 Si 擴散到 Ge 之後 , 再去吸附會比直接由 Si 去吸附的速率快
2. Collective Model : 當 Si 表面參雜一些 Ge 成份而造成表面電子結構的改變 , 由於 Ge 的存在使得去吸附反應加快 (活化能較低)

基於以上兩種原因 , H 從 Ge 的

地方去吸附較快使得表面空位增加 , 因而造成先驅物在表面的生成速率加快 , 但在 M. Hierlemann and C. Werner 的看法中並沒提到 Ge 對 Si 表面的影響及所提出的表面模型是以 cluster 代表並不是以真實的表面來模擬 , 因此無法準確得知表面電子結構的改變 , 所以我們將以真實的表面來模擬 (Si(100) surface , Ge 取代 Si=Si dimer 中的一顆 Si 原子)比較當 Ge 存在於 Si surface 中對表面的影響 , 可藉由 PDOS 工具來分析及 Mulliken Charge 所得的相對值來了解 dimer 上電荷的改變對  $\text{SiH}_4$  吸附及 H 去吸附反應速率的影響

## 三.研究方法及成果:

### 研究方法:

利用 DFT 理論 (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965)求得系統基態總能 , 而 Pseudopotential theory (Phillips, 1958; Heine and Cohen, 1970)將電子和離子間複雜的位能用一較平滑的位能取代(即 pseudopotential)使得描述此位能所需的 plane waves 數目減少 , 可迅速得出系統基態之波函數 , 利用此波函數對各別原子軌道作投影 , 可分析出各別軌道或原子對系統能帶的貢獻 , 此即為 PDOS(Partial Density of State)

### 成果:

由 Mulliken Charge 所得的結果得知 , 當有 Ge 存在時 , 對 dimer 上電荷分佈的差異性加大 , 使得  $\text{SiH}_4$

更易吸附上去，而根據 PDOS 所得的結果證實 (Figure 1.2.3.4)，Ge 存在對 surface state 的影響，當 Ge 取代 dimer 上 Si 時，造成 bonding and anti-bonding state 的位移，使得 SiH<sub>4</sub> 的 Si 更易吸附上去，而 H 也易和 buckled-down atom 鍵結，再加上 Ge-H 鍵比 Si-H 鍵弱 (83 ± 2<sup>o</sup>kcal/mole vs. 90.3<sup>o</sup>kcal/mole)，因此 H 由 Ge 去吸附較由 Si 快

#### 四. 討論與結論:

由 Mulliken Charge 所得的結果得知，Si=Si dimer 中 buckled-up atom 為 nucleophilic site 而 buckled-down atom 為 electrophilic site，若 Ge 取代 buckled-up or buckled-down atom 使得電荷分佈的差異性加大因而造成 SiH<sub>4</sub> 更易吸附上去，而根據 PDOS 所得的結果證實，當 Ge 取代 buckled-down Si atom 時 (Figure 1.2)，使得 bonding state 往較高能階位移，anti-bonding state 能量降低，造成 SiH<sub>4</sub> 的 Si 更易吸附上去，而 H 也易和 buckled-down atom 鍵結，再加上 Ge-H 鍵比 Si-H 鍵弱 (83 ± 2<sup>o</sup>kcal/mole vs. 90.3<sup>o</sup>kcal/mole)，因此 H 由 Ge 去吸附較由 Si 快

#### 五. 參考資料:

- 1) M. A. Mendicino and E. G. Seebauer, *Surface Science* **277**, 89 (1992).
- 2) S. M. Gates, C. M. Greenlief, D. B. Beach, and P. A. Holbert, *J. Chem. Phys.* **92**, 3144 (1990).
- 3) S. M. Gates, C. M. Greenlief, D. B.

Beach, *J. Chem. Phys.* **19**, 7493 (1990).

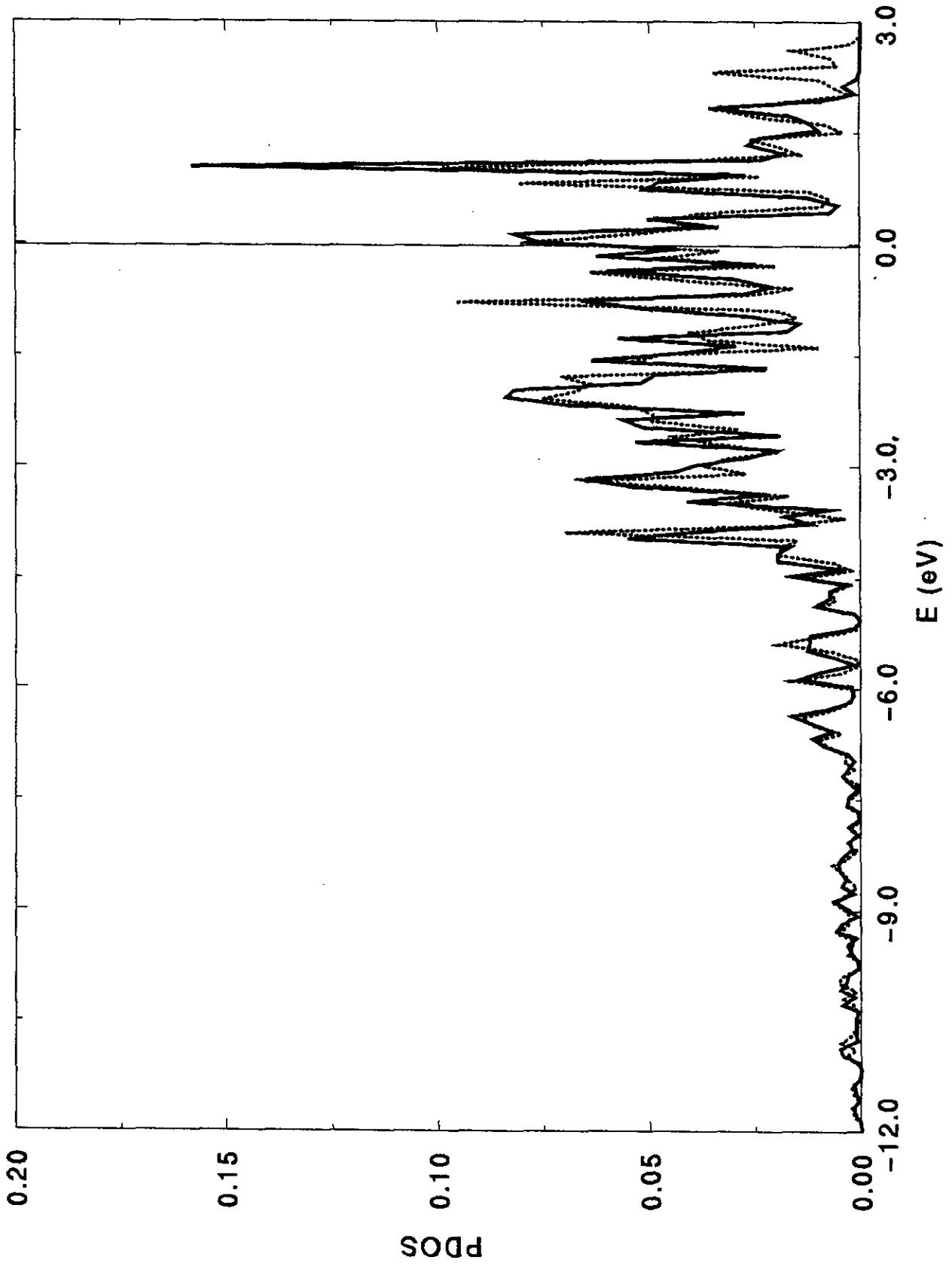
- 4) M. Hierlemann and C. Werner, private communication.
- 5) L. Surnev and M. Tikhov, *Surf. Sci.*, **40**, 138 (1984).
- 6) R. Malik, E. Gulari, S. H. Li, and P. K. Bhattacharya, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5193 (1993).
- 7) G. Eres and J. W. Sharp, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **11**, 2463 (1993).
- 8) K. Sinnish, G. M. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **62**, 567 (1989).
- 9) CRC Handbook of Physics and Chemistry, *The Chemical Rubber Company*, **73**, (1993).

#### 六. 圖表:

- Fig1. Si(100) 表面上 Si=Si dimer 及 Si=Ge dimer 的 PDOS(p-orbital) 圖，Si=Si solid line, Si=Ge dotted line
- Fig2. Dimer 上 buckled-up Si atom 的 PDOS(p-orbital) 圖，Si=Si solid line, Si=Ge dotted line
- Fig3. Si(100) 表面上 Si=Si dimer 及 Ge=Si dimer 的 PDOS(p-orbital) 圖，Si=Si solid line, Ge=Si dotted line
- Fig4. Dimer 上 buckled-down Si atom 的 PDOS(p-orbital) 圖，Si=Si solid line, Ge=Si dotted line

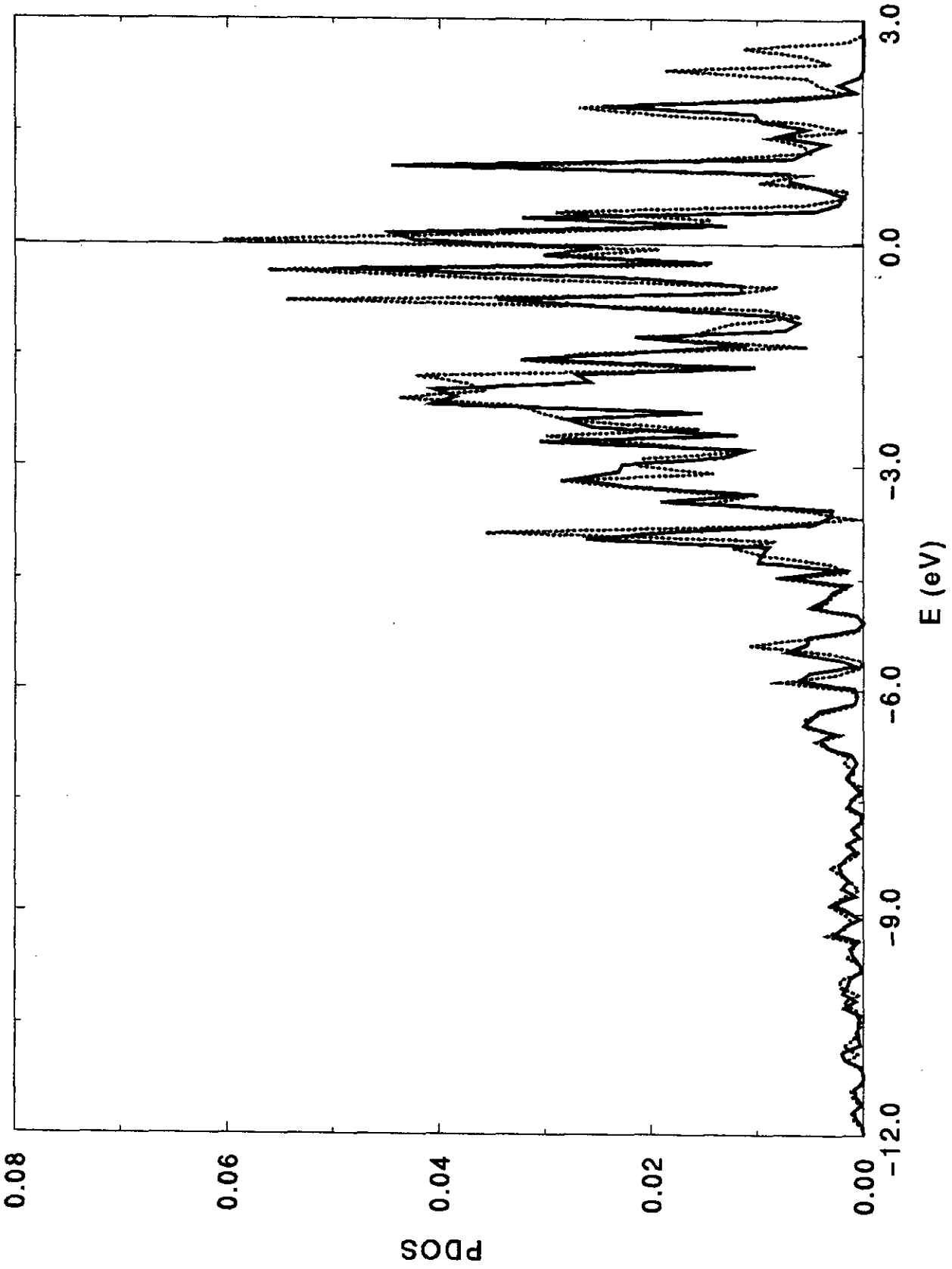
# PDOS ( p-orbital ) of dimer

Si-Si solid line , Si-Ge dotted line



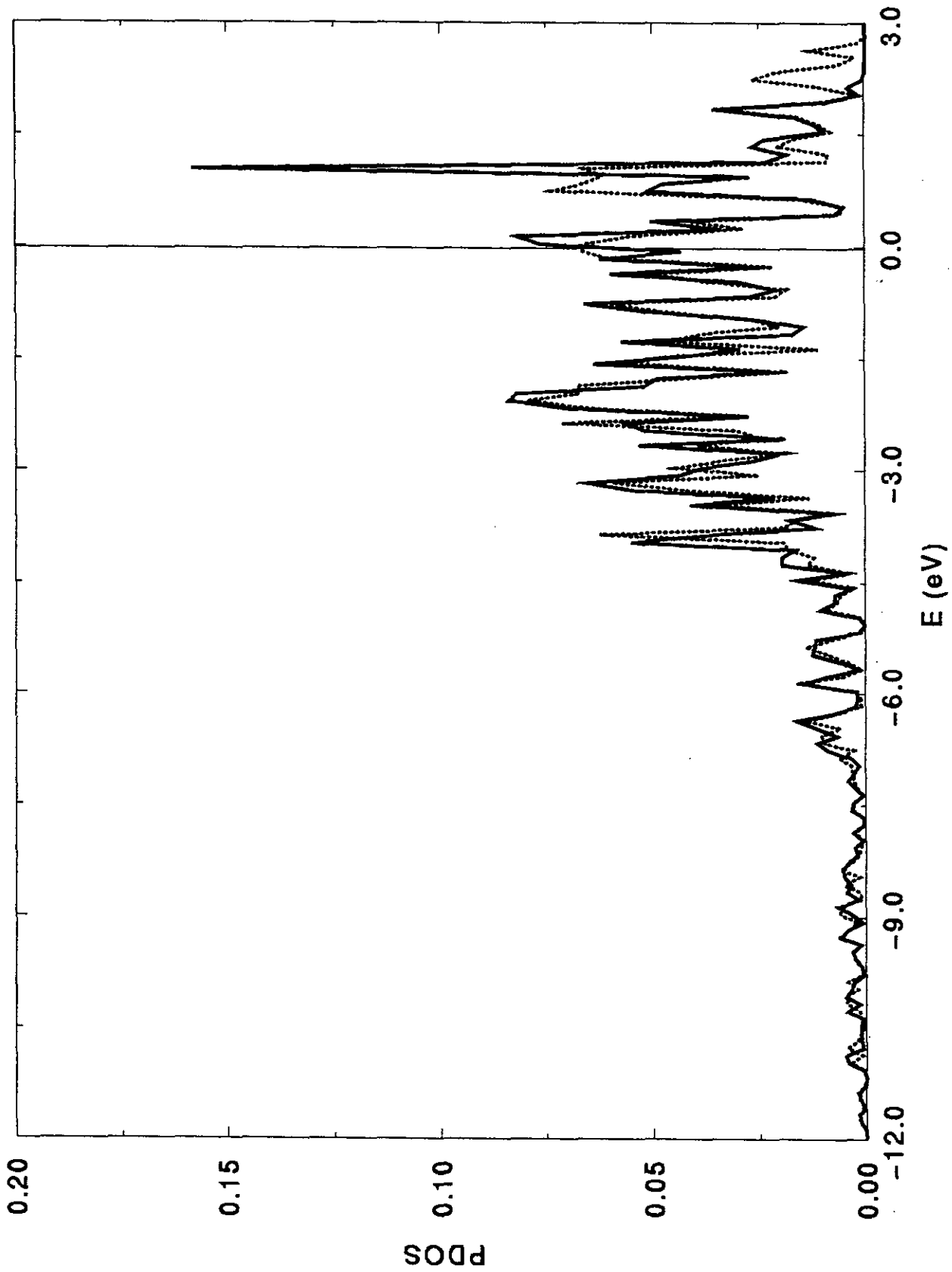
# PDOS(p-orbital) of buckled-up Si atom

Si=Si solid line , Si=Ge dotted line



# PDOS(p-orbital) of dimer

Si=Si solid line , Ge=Si dotted line



# PDOS(p-orbital) of buckled-down Si atom

Si=Si solid line , Ge=Si dotted line

