

Атомные ступени на ультраплоской поверхности Si(111) при сублимации

© С.В. Ситников⁺, А.В. Латышев⁺⁺, С.С. Косолюбов⁺

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: sitnikov@isp.nsc.ru

(Получена 10 ноября 2015 г. Принята к печати 16 ноября 2015 г.)

Методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии *in situ* проведены исследования кинетики атомных ступеней на ультраплоской поверхности кремния (111) при температурах 1050–1350°С. Впервые экспериментально показано, что скорость смещения атомной ступени при сублимации нелинейным образом зависит от ширины прилегающей к ступени террасы. Установлено, что атомный механизм процессов массопереноса на поверхности кремния при температурах выше 1200°С определяется зарождением и диффузией поверхностных вакансий, а не адсорбированных атомов кремния. Проведенные исследования позволили оценить энергию активации процесса растворения вакансии с поверхности в объем кремния, которая составила (4.3 ± 0.05) эВ.

1. Введение

Атомные механизмы, характеризующие процессы формирования морфологии поверхности кремния, представляют значительный интерес как для развития теоретических моделей, описывающих процессы роста кристаллов, так и для практических применений в эпитаксиальных нанотехнологиях [1,2]. Классические теории, описывающие атомные процессы, протекающие на поверхности кристалла при сублимации и эпитаксиальном росте, основаны на представлениях о диффузии и взаимодействии адсорбированных на поверхности кристалла атомов с атомными ступенями [3–6]. Обширные экспериментальные исследования кинетики атомных ступеней на поверхности кремния, проведенные методами микроскопии медленных электронов [7], сканирующей электронной [8,9], туннельной [10] и отражательной электронной микроскопии [11], показывают хорошее согласие с этими теоретическими представлениями. В этих работах показано, что диффузия адатомов является лимитирующим фактором, характеризующим процесс массопереноса на поверхности кремния при сублимации и гомоэпитаксиальном росте при температурах ниже 1000°С.

Анализ температурных зависимостей скорости перемещения регулярных атомных ступеней на атомо-чистой поверхности кремния (111) позволил оценить энергии активации процесса сублимации кремния (4.0–4.2 эВ) [12–14], диффузии адатомов кремния (1.3 эВ) [15] и барьер на взаимодействие адатома со ступенями (0.2 эВ) [7]. В ряде работ показано, что при повышенных температурах на поверхности кремния формируется высокая концентрация вакансий [16–18]. Так, в работах [19,20] отмечено, что поверхностные вакансии оказывают существенное влияние на процессы массопереноса и формирования морфологии поверхности кристалла, однако экспериментальных исследований

в этой области очень мало. В связи с этим изучение влияния поверхностных вакансий на структурные перестройки на поверхности кремния является актуальной и важной задачей.

В отличие от других исследований, в данной работе с применением разработанной в авторском коллективе технологии создания сверхбольших сингулярных террас [21] детально изучена кинетика атомных ступеней на высокоориентированных ультраплоских поверхностях кремния с экстремально малыми (0.0005 – 0.002°) и стандартными (0.1°) углами разориентации относительно кристаллографической грани (111) при высокотемпературной сублимации. Это позволило проанализировать поведение атомных ступеней, ограничивающих широкие (10–50 мкм) и узкие (0.1–0.2 мкм) сингулярные террасы на поверхности кристалла в широком температурном диапазоне $T = 1050$ – 1350°C .

2. Методика эксперимента

Исследования проводились с применением уникального метода сверхвысоковакуумной (СВВ) отражательной электронной микроскопии (ОЭМ) *in situ*, который позволяет визуализировать поверхность кристаллов в процессах сублимации, гомо- и гетероэпитаксиального роста, осаждения металлов, взаимодействия с газами и др. [22]. На поверхности образца кремния размерами $1 \times 8 \times 0.3$ мм методом оптической литографии и плазмохимического травления создавались ямки глубиной 1 мкм и размером 400×400 мкм. После химической обработки в петролейном эфире образцы помещались в сверхвысоковакуумную камеру отражательного электронного микроскопа и отжигались при температуре 1300°С с целью удаления с поверхности слоя естественного оксида и частиц загрязнений. Нагрев образца осуществлялся путем пропускания через образец элек-

трического тока. О достаточной степени очистки поверхности свидетельствовало исчезновение дополнительных рефлексов на картине микродифракции, связанных с наличием частиц загрязнений, а также наличие обратимого сверхструктурного фазового перехода $(1 \times 1) \leftrightarrow (7 \times 7)$, который наблюдается на атомно-чистой поверхности кремния (111) при 830°C . Отсутствие центров торможения атомных ступеней при их смещении в процессе сублимации также свидетельствовало о высокой степени очистки поверхности от загрязнений.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

После высокотемпературного отжига на поверхности формировались области с атомными ступенями, ограничивающими узкие и широкие сингулярные террасы, типичные ОЭМ-изображения которых представлены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Темные линии являются изображениями атомных ступеней высотой 0.31 нм , а области светлого контраста между ними — изображениями сингулярных террас. Средний размер узких террас на рис. 1, *a* составляет 200 нм , размер широких террас на рис. 1, *b* составляет $10\text{--}50\text{ мкм}$. Следует отметить, что в силу конструктивных особенностей отражательного электронного микроскопа характерные увеличения в двух направлениях — вдоль и поперек падения элект-

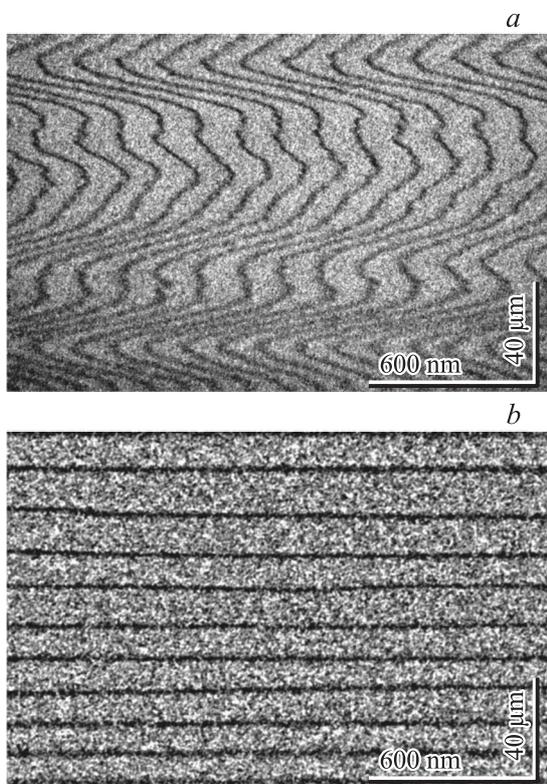


Рис. 1. ОЭМ-изображение поверхности кремния с атомными ступенями, разделенными узкими (*a*) и широкими (*b*) террасами.

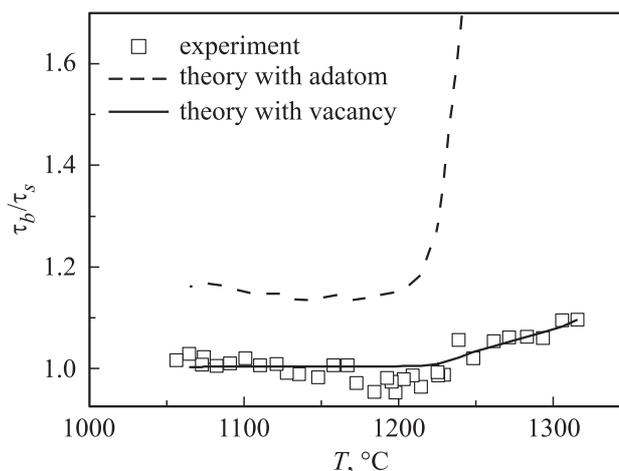


Рис. 2. Температурная зависимость отношения времен τ_b/τ_s .

ронного пучка к поверхности исследуемого объекта — отличаются в несколько десятков раз, что приводит к сжатию ОЭМ-изображений в одном из направлений. Это позволяет проводить исследования морфологических трансформаций поверхности кристалла на малых (рис. 1, *a*) и больших (рис. 1, *b*) масштабах.

В процессе сублимации наблюдалось смещение атомных ступеней в направлении вышележащих террас вследствие отрыва атомов из изломов ступеней и последующей их десорбции с террасы. При заданной температуре образца экспериментально проводились измерения времени, за которые атомная ступень смещается на расстояние, равное ширине прилегающей к ней террасы. Измерения проводились для двух участков поверхности, содержащих широкие ($10\text{--}50\text{ мкм}$) и узкие (200 нм) террасы.

На рис. 2 представлена температурная зависимость отношения времен τ_b и τ_s , соответствующих широкому и узким террасам. Для уменьшения погрешности измерений каждое время измерялось не менее 20 раз, после чего проводилось усреднение. Обнаружено, что температурная зависимость отношения времен имеет четко выраженное изменение наклона вблизи температуры 1200°C .

Классическая теория Бартона, Кабреры и Франка (БКФ) [3] широко применяется для описания таких процессов, протекающих на поверхности кристаллов, как адсорбция и десорбция атомов, их диффузия по террасе и взаимодействие со ступенью. Решение уравнения диффузии адатомов по террасе с граничными условиями, заданными на ступенях, ограничивающих данную террасу, приводит к зависимости, описывающей скорость движения регулярных ступеней, разделенных террасами шириной L ,

$$v_{\parallel} = v_0 \operatorname{th} \left(\frac{L}{2\lambda_p} \right), \quad (1)$$

где $\lambda_p = \sqrt{D\tau_p}$ — длина диффузии адатомов по поверхности, D — коэффициент диффузии адатомов по

поверхности, τ_ρ — время жизни адатомов на поверхности, v_0 — скорость движения одиночной ступени. Из скорости v_0 , зная ширину L , легко получить время τ , за которое ступень сместится на расстояние, равное ширине прилегающей к ступени террасы. Отношение этих времен для двух размеров террас L_b и L_s с учетом соотношения (1) имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_b}{\tau_s} = \frac{L_b/v_b}{L_s/v_s} = \frac{L_b}{L_s} \frac{\text{cth}(L_b/2\lambda_\rho)}{\text{cth}(L_s/2\lambda_\rho)}. \quad (2)$$

На рис. 2 штриховой линией показан результат расчета температурной зависимости отношения времен τ_b/τ_s для экспериментально определенных размеров террас L_b и L_s со следующими параметрами: энергия активации поверхностной диффузии адатома по террасе $E_{\text{dif}} = 1.3 \text{ эВ}$ [15], энергия активации десорбции адатома с поверхности $E_\rho = 3.85 \text{ эВ}$ [7].

Несмотря на то что наблюдается некоторое качественное согласие в поведении теоретической зависимости в области низких температур с экспериментальной, значительные расхождения теоретической кривой с экспериментальными данными свидетельствует о неприменимости данного подхода к описанию процесса сублимации кремния. Недавние исследования показали, что при высокотемпературном термическом травлении поверхности кремния (111) молекулярным кислородом [23] необходимо учитывать наличие на поверхности вакансий. Необходимость учета поверхностных вакансий также отмечается в работах по исследованию процессов поверхностного плавления кремния [16,18].

Рассмотрим влияние диффузии поверхностных вакансий по террасе на кинетику атомных ступеней на поверхности кристалла. Для этого решим дифференциальное уравнение для диффузии вакансий по сингулярной террасе, ограниченной атомными ступенями, которое имеет следующий вид:

$$-\Lambda \nabla^2 \sigma - \frac{\sigma}{\tau_\sigma} + n_0 v_n = 0, \quad (3)$$

где σ — поверхностная плотность, Λ — коэффициент диффузии, τ_σ — время жизни вакансии, $n_0 = a^{-2}$ — поверхностная плотность атомов на грани кристалла, v_n — темп образования вакансий на поверхности. Коэффициент диффузии и время жизни вакансий в теории БКФ определены через энергию активации диффузии вакансий E_Λ и энергию ухода в объем для вакансий E_σ :

$$\Lambda = a^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_\Lambda}{kT}\right),$$

$$\tau_\sigma = v_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right). \quad (4)$$

Темп образования вакансий запишем через энергию формирования вакансии на поверхности E_n :

$$v_n = v_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (5)$$

Решение дифференциального уравнения (3) имеет следующий вид:

$$\sigma(x) = A \text{sh} \frac{x}{\lambda} + B \text{ch} \frac{x}{\lambda} + \tau_\sigma n_0 v_n, \quad (6)$$

где $\lambda = \sqrt{\Lambda \tau_\sigma}$ — длина диффузии вакансий по террасе, A, B — константы, определяемые из граничных условий на ступенях, ограничивающих террасу и расположенных в точках $\pm(L/2)$. В работе [9] показано, что диффундирующие по террасе частицы имеют энергетический барьер на взаимодействие со ступенью E_{ad} , определяющий кинетический коэффициент встраивания или отрыва от ступени κ , который имеет вид

$$\kappa = a v_0 \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right). \quad (7)$$

Граничные условия с учетом барьера на взаимодействие вакансии со ступенью запишем в виде [7]

$$-\Lambda \left. \frac{dn}{dr} \right|_{\pm(L/2)} = \mp \left[\sigma_{\text{eq}} - \sigma \left(\pm \frac{L}{2} \right) \right]. \quad (8)$$

Для упрощения пренебрежем возможным различием в значениях кинетического коэффициента взаимодействия вакансии со ступенью при подходе к ступени со стороны ниже- или вышележащих террас. Подставив выражение (6) в (8) и разрешив систему полученных уравнений, получим значение констант A и B :

$$A = 0,$$

$$B = \frac{\sigma_{\text{eq}} - \tau_\sigma n_0 v_n}{(\Lambda/\kappa\lambda) \text{sh}(L/2\lambda) + \text{ch}(L/2\lambda)}. \quad (9)$$

Скорость атомной ступени $v(L)$ определяется потоками частиц j к ступени с прилегающих террас, которые в силу симметрии задачи относительно нуля координат равны:

$$j = -2\Lambda \left. \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right|_{L/2}, \quad (10)$$

$$v(L) = \Omega j = \frac{2\Lambda}{\lambda} \frac{\tau_\sigma n_0 v_n - \sigma_{\text{eq}}}{(\Lambda/\kappa\lambda) + \text{cth}(L/2\lambda)}. \quad (11)$$

Тогда время τ , за которое атомная ступень проходит расстояние, равное размеру прилегающей террасы L , можно выразить следующим образом:

$$\tau = \frac{L}{v(L)} = \frac{\lambda L}{2\Lambda} \frac{(\Lambda/\kappa\lambda) + \text{cth}(L/2\lambda)}{\tau_\sigma n_0 v_n - \sigma_{\text{eq}}}; \quad (12)$$

отношение времен для различных размеров террас примет следующий вид:

$$\frac{\tau_b}{\tau_s} = \frac{L_b(\Lambda/\kappa\lambda) + \text{cth}(L_b/2\lambda)}{L_s(\Lambda/\kappa\lambda) + \text{cth}(L_s/2\lambda)}. \quad (13)$$

Для получения расчетной зависимости мы использовали следующие энергетические константы, опубликованные в литературе: энергия активации диффузии поверхностной вакансии по поверхности Si(111)

$E_{\Lambda} = 1.3$ эВ [24–26], энергия активации взаимодействия поверхностной вакансии со ступенью $E_{ad} = 1.5$ эВ [23]. Следует отметить, что в эксперименте размеры широких террас изменялись в зависимости от температуры образца, что соответствует данным работы [12]. Так как уравнение (13) имеет неявный вид относительно энергии ухода вакансии с поверхности E_{σ} , которая определяет время жизни поверхностной вакансии, то для нахождения значения E_{σ} использовался модифицированный метод наименьших квадратов. Результат расчетов представлен на рис. 2 сплошной линией. Обнаружено хорошее согласие теоретической зависимости с экспериментальными данными при значении $E_{\sigma} = (4.3 \pm 0.05)$ эВ.

Следует отметить: несмотря на то что данная кривая гораздо лучше описывает полученные экспериментальные результаты, в интервале температур 1050–1200°С наблюдается небольшое расхождение теоретических данных с экспериментом. Возможной причиной этого расхождения может являться тот факт, что при не слишком высоких температурах ($\sim 900^{\circ}\text{C}$) на поверхности кремния наблюдается значительная (~ 0.2 – 0.3 моно-слоя) концентрация адатомов кремния [13,27]. Следовательно, в этом температурном диапазоне необходимо учитывать в теории диффузию не только поверхностных вакансий, но и адатомов, что приводит к возникновению системы нелинейных диффузионных уравнений, которые не решаются аналитически.

В рамках вакансионной модели, предложенной в данной работе, атомный механизм процесса высокотемпературной сублимации ультраплоской поверхности кремния можно представить в следующем виде: в соответствии с уравнением (4) темп образования вакансий пропорционален поверхностной плотности атомов n_0 и вероятности образования пары адатом–вакансия, которая определяется энергетическим параметром E_n . Формирующиеся на поверхности вакансии диффундируют по террасе в течение времени жизни τ_{σ} .

Время жизни поверхностной вакансии τ_{σ} определяется процессами встраивания вакансии в атомную ступень, аннигиляции с диффундирующим адатомом или уходом в объем. С уменьшением плотности атомных ступеней и увеличением размера террасы вероятность встраивания вакансии в ступень уменьшается. Ввиду того, что при высоких температурах время жизни адсорбированного атома мало за счет интенсивной сублимации, мы не рассматриваем процесс обратного встраивания адатома в край ступени, который может привести к замедлению движения атомной ступени, и аннигиляцию вакансии с диффундирующим адатомом. Таким образом, в этих условиях наиболее вероятным процессом, лимитирующим время жизни вакансии на поверхности, является уход вакансии с поверхности в объем кремния. Следует отметить, что поскольку в эксперименте измеряется отношение времен испарения террас различных размеров, то член $(\tau_{\sigma} n_0 \nu_n - \sigma_{\text{eq}})$, содержащий энергетический параметр E_n , ответственный за скорость генерации пар адатом–вакансия, сокращается (уравнение (13)). Это

позволяет оценить энергию активации процесса ухода вакансии с поверхности в объем кристалла E_{σ} , которая составила (4.3 ± 0.05) эВ.

Процесс взаимодействия вакансии с поверхностью может происходить по двум механизмам. В первом случае смещение атома из соседнего узла следующего атомного слоя может привести к диффузии вакансии в объем (механизм по Шоттки [28]). С другой стороны, диффузия межузельных атомов, формирующихся в объеме кристалла, к поверхности также может привести к исчезновению вакансии. В этом случае процесс исчезновения вакансии определяется суммой энергии формирования межузельного атома в объеме кристалла (3.8 эВ) и энергии активации взаимодействия межузельного атома с вакансией, которая, согласно работам [29,30], составляет 1.1–1.4 эВ. В результате мы получаем 4.9–5.2 эВ, что существенно больше полученного в эксперименте значения 4.3 эВ.

Недавние исследования [31,32] показали, что вакансионный механизм самодиффузии в кремнии при высоких температурах характеризуется энергией активации 4.3–4.4 эВ, что хорошо согласуется с измеренным в наших экспериментах значением. Проведенные исследования процесса высокотемпературной сублимации высокоориентированных ультраплоских поверхностей кремния позволяют сделать вывод, что атомный механизм массопереноса на поверхности кремния (111) при температурах $> 1200^{\circ}\text{C}$ определяется процессами диффузии поверхностных вакансий. Это соответствует данным экспериментальных работ по формированию отрицательных островков на поверхности кремния при закалке от высоких температур [23,33], а также исследованиям кинетики зарождения двумерных островков при высокотемпературном термическом травлении кремния (111) молекулярным кислородом [23].

4. Заключение

В данной работе впервые экспериментально подтвержден нелинейный характер зависимости скорости движения атомной ступени на поверхности кремния от размера прилегающей террасы при сублимации. Установлено, что атомный механизм процессов массопереноса на поверхности кремния при температурах $> 1200^{\circ}\text{C}$ определяется зарождением и диффузией поверхностных вакансий, а не адсорбированными атомами кремния. На основании проведенных исследований кинетики атомных ступеней на поверхности кремния (111) при сублимации оценена энергия активации процесса растворения вакансии с поверхности в объем кремния, которая составила (4.3 ± 0.05) эВ.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-22-00143). Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“ при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] P. Finnie, Y. Homma. Surf. Sci., **500**, 437 (2002).
- [2] Ch. Misbah, O. Pierre-Louis, Y. Saito. Rev. Mod. Phys., **82**, 981 (2010).
- [3] W. Burton, N. Cabrera, F. Frank. Phil. Trans., **A243**, 299 (1951).
- [4] Yu. Hervieu, I. Markov. Surf. Sci., **628**, 76 (2014).
- [5] J.W. Evans, P.A. Thiel, M.C. Bartelt. Surf. Sci. Rep., **61**, 1 (2006).
- [6] J.A. Venables, G.D.T Spiller, M. Hanbucken. Rep. Prog. Phys., **47**, 399 (1984).
- [7] K.L. Man, A.B. Pang, M.S. Altman. Surf. Sci., **601**, 4669 (2007).
- [8] P. Finnie, Y. Homma, J. Vac. Sci. Technol. A, **18**, 1941 (2000).
- [9] H. Hibino, C.-W. Hu, T. Ogino, I.S.T. Tsong. Phys. Rev. B, **63**, 245 402 (2001).
- [10] H.-C. Jeong, E.D. Williams. Surf. Sci. Rep., **34**, 171 (1999).
- [11] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. Surf. Sci., **213**, 157 (1989).
- [12] Y. Homma, H. Hibino, T. Ogino. Phys. Rev. B, **58**, 13 146 (1998).
- [13] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev, S.I. Stenin, Surf. Sci., **227**, 24 (1990).
- [14] J.M. Bermond, J.J. Métois, X. Egéa, C. Alfonso. Surf. Sci., **330**, 48 (1995).
- [15] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. Phys. Status Solidi A, **113**, 421 (1989).
- [16] Y. Fukaya, Y. Shigeta. Phys. Rev. Lett., **85**, 5150 (2000).
- [17] Y. Homma, H. Hibino, T. Ogino, N. Aizawa. Phys. Rev. B, **55**, R10 237 (1997).
- [18] Y. Fukaya, Y. Shigeta. Phys. Rev. B, **65**, 195 415 (2002).
- [19] C. Misbah, O. Pierre-Louis, A. Pimpinelli. Phys. Rev. B, **51**, 17 283 (1995).
- [20] A. Pimpinelli, J. Villain. Physica A, **204**, 521 (1994).
- [21] С.В. Ситников, С.С. Косолюбов, А.В. Латышев. Патент RU 2453874.
- [22] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev. Ultramicroscopy, **48**, 377 (1993).
- [23] S. Sitnikov, S. Kosolobov, A. Latyshev. Surf. Sci., **633**, L1 (2015).
- [24] N. Shimizu, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, K. Yagi. Surf. Sci., **191**, 28 (1987).
- [25] С.С. Косолюбов, А.Л. Асеев, А.В. Латышев. ФТП., **35** (9), 1084 (2001) [Semiconductors, **35**, 1038 (2001)].
- [26] N. Kitamura, M.G. Lagally, M.B. Webb. Phys. Rev. Lett., **71**, 2082 (1993).
- [27] Y.-N. Yang, E.D. Williams. Phys. Rev. Lett., **72**, 1862 (1994).
- [28] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела (Наука, 1978).
- [29] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubia. Phys. Rev. B, **55**, 14 279 (1997).
- [30] D.A. Antoniadis, I. Moskowitz. J. Appl. Phys., **53**, 6788 (1982).
- [31] M. Suezawa, N. Fukata, Y. Iijima, I. Yonenaga. J. Appl. Phys., **53**, 091 302 (2014).
- [32] R. Kube, H. Bracht, E. Hüger, H. Schmidt, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, J.W. Ager III, E.E. Haller, T. Geue, J. Stahn. Phys. Rev. B, **88**, 085 206 (2013).
- [33] Y. Homma, P. Finnie, M. Uwaha. Surf. Sci., **492**, 125 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Atomic step on ultra-flat Si(111) surface at sublimation

S.V. Sitnikov⁺, A.V. Latyshev^{+*}, S.S. Kosolobov⁺

⁺ Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia
^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract We have used *in situ* ultrahigh vacuum reflection electron microscopy to investigate atomic steps kinetics on ultra-flat Si(111) surface at temperatures 1050–1350°C. It is found for the first time that step velocity has non-linear dependence on width of the adjacent terrace. We determined that atomic mechanism of the surface mass-transport at temperatures above 1200°C was limited by the surface vacancies nucleation and diffusion rather than via adatom diffusion. Our investigations show that the process of the surface vacancy dissolution in silicon bulk can be described by activation energy (4.3 ± 0.05) eV.