

Зарождение двумерных островков на Si(111) при высокотемпературном эпитаксиальном росте

© С.В. Ситников¹, С.С. Косолобов^{1,3}, А.В. Латышев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Сколковский институт науки и технологий, 143026 Москва, Россия

E-mail: sitnikov@isp.nsc.ru

(Получена 19 мая 2016 г. Принята к печати 31 мая 2016 г.)

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии при высокотемпературном эпитаксиальном росте проведены исследования процесса зарождения двумерных островков на ультраплоской поверхности Si(111). В интервале температур 900–1180°C экспериментально измерен критический размер (D_{crit}) террасы, при достижении которого в центре зарождается двумерный островок, при различных потоках кремния на поверхность. Обнаружено, что D_{crit}^2 степенным образом зависит от частоты зарождения островков с показателем степени $\chi = (0.9 \pm 0.05)$ во всем измеренном температурном интервале. Установлено, что кинетика зародышеобразования определяется диффузией адсорбированных атомов кремния вплоть до температуры 1180°C, а минимальный критический размер зародыша соответствует 12 атомам кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2017.02.44107.8332

1. Введение

Атомные механизмы формирования морфологии поверхности кристаллов кремния в процессах гомо- и гетероэпитаксиального роста интенсивно исследуются в связи с широким применением молекулярно-лучевой эпитаксии в полупроводниковых нанотехнологиях. При послойном гомоэпитаксиальном росте в зависимости от температуры, величины пересыщения на поверхности и размеров сингулярных террас между атомными ступенями реализуются два различных механизма роста: двумерно-островковый или ступенчато-слоевой.

Исследования двумерно-островкового механизма роста на вицинальной поверхности кремния (111)-(7×7) проводились с применением различных экспериментальных методов: сканирующей туннельной микроскопии [1], микроскопии медленных электронов [2], сканирующей электронной микроскопии [3] и др. [4]. Получены фундаментальные параметры диффузии адсорбированных атомов (адатомов) и их взаимодействия с атомными ступенями на поверхности [5,6]. Однако на данный момент в литературе практически отсутствует информация о процессах зародышеобразования на поверхности Si(111)-(1×1) при высоких температурах.

Это связано с тем, что при постоянном пересыщении на поверхности и неизменном расстоянии между атомными ступенями с увеличением температуры подложки происходит переход от двумерно-островкового к ступенчато-слоевому механизму роста и процесс зародышеобразования прекращается. Смена механизмов обусловлена увеличением длины миграции адсорбированного на поверхности атома вследствие более ин-

тенсивной поверхностной диффузии. Так, в работе [7] показано, что при температуре 870°C критический размер террасы, при котором происходит изменение механизма роста, на поверхности Si(111) составляет 2 мкм (при скоростях осаждения кремния 0.3–0.6 монослоя (МС) за 1 с). Такой размер террас соответствует углу разориентации подложки от кристаллографической грани (111) $\sim 0.01^\circ$. Для исследования процессов двумерно-островкового роста при повышенных температурах необходимо создание сингулярных террас большего размера.

В данной работе представлен метод создания подложек кремния с участками, содержащими широкие атомно-гладкие сингулярные террасы размерами до 200 мкм, расположенные на вершинах специально сформированных пьедесталов. Это позволило провести исследования процессов зарождения двумерных островков на поверхности Si(111) в интервале температур 900–1180°C.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились с применением уникального метода *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ), возможности которого позволяют визуализировать морфологию поверхности кристаллов в процессах сублимации, гомо- и гетероэпитаксиального роста, осаждения металлов, взаимодействия с газами в широком диапазоне температур подложки [8]. На поверхности образцов размерами $1 \times 8 \times 0.3$ мм методами оптической литографии и плазмохимического травления создавались пьедесталы квад-

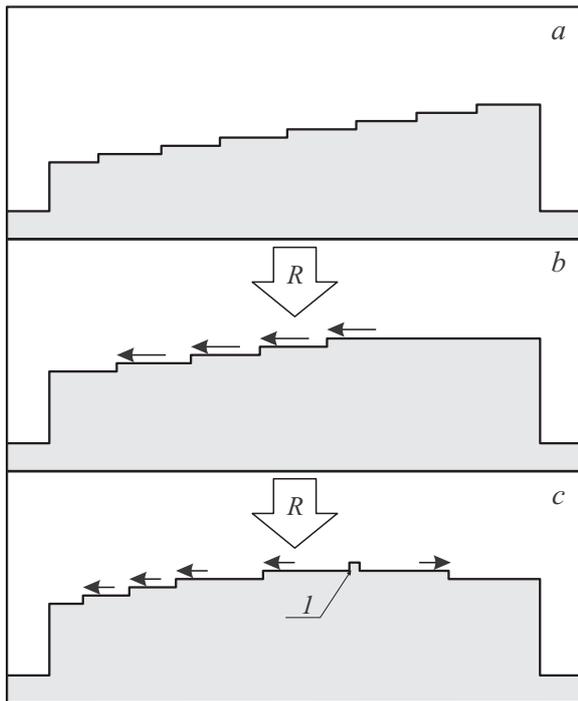


Рис. 1. Схематическое изображение морфологии поверхности после высокотемпературного отжига (*a*), во время осаждения кремния (*b, c*). *I* — зародившийся двумерный островок. *R* — поток кремния на поверхность.

ратной формы с латеральными размерами 500×500 мкм и высотой 2 мкм. После очистки поверхности в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне и химической обработки в петролейном эфире образцы помещались в камеру СВВ ОЭМ, где отжигались при температуре 1300°C с целью удаления с поверхности слоя естественного окисла и частиц загрязнений. Нагрев образца осуществлялся путем пропускания через образец переменного электрического 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 [9]. Отсутствие центров торможения атомных ступеней при их смещении в процессе сублимации также свидетельствовало о высокой степени очистки поверхности от загрязнений.

После высокотемпературного отжига на поверхности пьедесталов формировалась система регулярных ступеней, расстояние между которыми определялось углом отклонения от кристаллографической грани всей пластины (рис. 1, *a*). Далее осуществлялось осаждение кремния на поверхность образца при температуре 1000°C , в процессе которого ступени смещались в сторону нижележащих террас. Вследствие смещения ступеней на поверхности пьедестала формировалась широкая терраса

диаметром до 200 мкм (рис. 2, *b*). В процессе осаждения кремния на террасе при достижении критического размера зарождался двумерный островок (рис. 2, *c*), который далее разрастался, формируя новую террасу.

Процессы изменения морфологии поверхности фиксировались с помощью CCD-камеры (TVIPS FastScan-F114) с частотой 25 кадров/с. Далее проводилась обработка видео файлов, измерялся критический диаметр террас в момент зарождения островка и частота зарождения. Для уменьшения погрешности измерений на каждой ОЭМ-видеозаписи изображения фиксировалось не менее 20 актов зарождения двумерных (2D) островков.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2, *a* и *b* представлены типичные ОЭМ-изображения, иллюстрирующие морфологию поверхности пьедестала кремния с широкими террасами, разделенными концентрическими ступенями (линии темного контраста), при различных потоках кремния на поверхность. Тонкая линия темного контраста на центральной террасе представляет собой изображение зародившегося 2D островка. Из-за особенностей формирования электронно-микроскопического изображения в методе ОЭМ круглый 2D островок выглядит как сильно сжатый эллипс [8]. Критический размер террасы, на которой произошло зарождение нового островка при осаждении кремния со скоростью 0.2 МС/с (рис. 2, *a*), меньше, чем размер террасы при скорости осаждения 0.09 МС/с (рис. 2, *b*). Это соответствует классическим представлениям об уменьшении критического размера террасы с увеличением потока осаждаемого на поверхность материала [10,11].

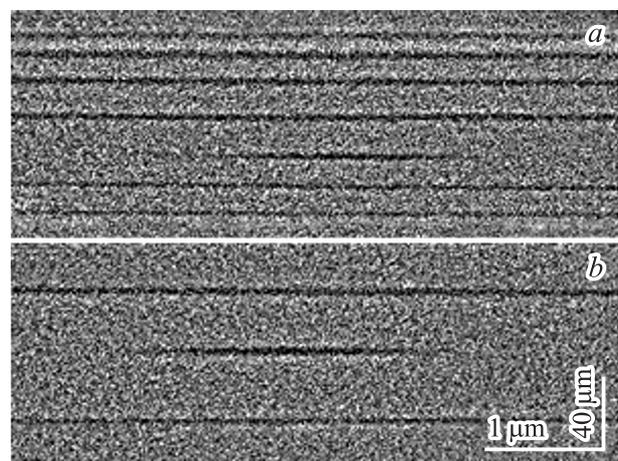


Рис. 2. ОЭМ-изображения поверхности пьедестала, содержащей концентрические атомные ступени и зародившийся 2D островок при температуре 1100°C и различных потоках кремния на поверхность: 0.2 (*a*) и 0.09 МС/с (*b*).

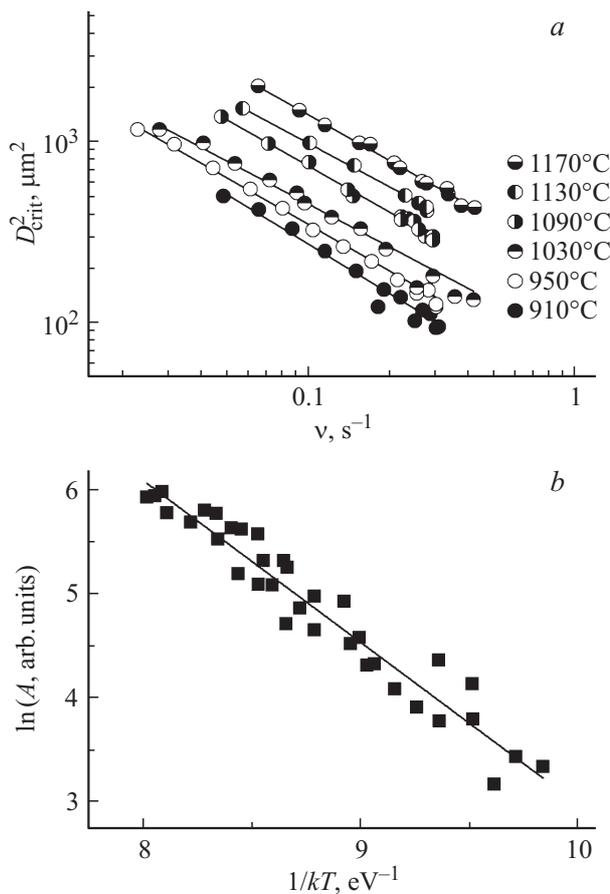


Рис. 3. Зависимость квадрата критического размера террасы от частоты зарождения островков при различных температурах (указаны) в двойном логарифмическом масштабе (а) и температурная зависимость предэкспоненциального показателя A в логарифмическом масштабе (б).

Проведены измерения зависимости критического размера террасы от частоты зарождения 2D островков, $D_{crit}(\nu)$, на центральной террасе при различных температурах образца (900–1180°C). Рис. 3, а иллюстрирует зависимость квадрата критического диаметра террасы от частоты зарождения островков в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах подложки. Полученные зависимости с высокой точностью аппроксимируются степенной функцией, причем во всем измеренном температурном интервале показатель степени χ не изменяется и равен (0.9 ± 0.05) . Изменение предэкспоненциального показателя A от температуры представлено в аррениусовых координатах на рис. 3, б. Из зависимости определена эффективная энергия активации зародышеобразования, которая составила $E_{2D} = (1.5 \pm 0.1)$ эВ.

Классическое теоретическое описание процессов зародышеобразования, представленное в работах [10,11], основано на предположении, что на поверхности существует стационарная концентрация нестабильных зародышей, состоящих из разного количества атомов i , меньшего критического i^* . При достижении критической

величины i^* зародыш становится стабильным и только увеличивается в размерах. Для описания экспериментальных данных воспользуемся развитой на основе классического представления теорией, опубликованной в работе [12], где рассматривается процесс зарождения одиночного островка на террасе между ступенями. Зависимость критического расстояния между ступенями D_{crit} от потока материала на поверхность имеет следующий вид:

$$D_{crit}^2 = A \left(\frac{R}{\nu_0} \right)^{-\chi}, \quad (1)$$

где D_{crit} — диаметр критической террасы, R — поток кремния на поверхность в МС/с, ν_0 — частота атомных колебаний в кристалле, A — предэкспоненциальный показатель, зависящий от эффективной энергии зарождения двумерных островков E_{2D} , χ — степенной показатель, зависящий от размера критического зародыша i^* . Поток атомов на поверхность R в нашем случае можно заменить на частоту зарождения островков ν , которая соответствует потоку материала на поверхность с учетом процесса сублимации. Рассматривают два предельных случая процессов зарождения: лимитированный процессом диффузии адатомов по поверхности DL-режим (diffusion limited),

$$\chi = \frac{i^*}{i^* + 2}, \quad E_{2D} = \frac{E_i + i^* E_D}{i^* + 2}, \quad (2)$$

и лимитированный процессом встраивания и отрыва атома ADL-режим (attachment–detachment limited),

$$\chi = \frac{2i^*}{i^* + 3}, \quad E_{2D} = \frac{2[E_i + i^* E_D + (i^* + 1)E_{AD}]}{i^* + 3}, \quad (3)$$

где E_i — энергия диссоциации критического зародыша размером i^* , E_D — энергия диффузии адатомов по террасе, E_{AD} — энергия взаимодействия адатома со ступенью.

Если предположить, что на поверхности реализуется ADL-режим массопереноса, то ближайшие к экспериментально измеренным в этой работе теоретические значения χ равны 0.8 и 1. Эти значения соответствуют величинам критического зародыша из 2 и 3 атомов соответственно. С учетом точности определения экспериментально измеренного значения $\chi = (0.9 \pm 0.05)$ реализация ADL-режима массопереноса на поверхности кремния маловероятна. Кроме того, в работах [13–15] показано, что при температурах 900–1000°C на поверхности Si(111) реализуется в большей степени DL-режим. Таким образом, согласно формуле (2) экспериментально полученное значение $\chi = (0.9 \pm 0.05)$ соответствует большому размеру критического зародыша, который с учетом погрешности измерений лежит в интервале от 12 до 38 атомов. Полученные оценки критического размера зародыша несколько больше, чем значение $i^* = 9$, полученное при температурах 850–1100°C в работе [16].

Следует отметить, что при таких значениях размеров критического зародыша изменение его величины на один

атом не приводит к резкому изменению соотношения потоков встраивающихся и отрывающихся от зародыша атомов. Вследствие этого происходит размытие границы критической величины зародыша, что приводит к существованию интервала значений величины зародыша i^* , при котором высока вероятность формирования стабильного двумерного островка. Критический зародыш такого большого размера (12–38 атомов) фактически является двумерным островком, и энергия встраивания атома в ступень должна быть близка к энергии присоединения атома к зародышу. Последнюю можно оценить как удельную энергию образования критического зародыша E_i/i^* . Используя уравнение (3) и $E_D = 1.3$ эВ [14], получаем удельную энергию образования критического зародыша $E_i/i^* = (0.2 \pm 0.10)$ эВ. В соответствии с литературными данными [14], полученное значение близко к энергии взаимодействия адатома со ступенью 0.23 эВ. Это также свидетельствует об адекватности проведенной оценки величины критического зародыша.

4. Заключение

В данной работе впервые проведены исследования зарождения двумерного островка на поверхности Si(111) при высокотемпературном эпитаксиальном росте в интервале температур 900–1180°C. Обнаружено, что зависимость квадрата критического диаметра террасы от частоты зарождения островков на поверхности имеет степенной вид во всем измеренном температурном интервале с показателем степени $\chi = (0.9 \pm 0.05)$. При этом эффективная энергия активации двумерного зародышеобразования равна (1.5 ± 0.1) эВ. Получены оценки величины минимального размера критического зародыша, $i^* = 12$ атомов, и удельной энергии образования критического зародыша, $E_i/i^* = (0.2 \pm 0.10)$ эВ. На основании полученных результатов показано, что кинетика массопереноса на поверхности Si(111) при эпитаксиальном росте в интервале температур 900–1180°C определяется процессом диффузии адатомов по поверхности кристаллов.

Авторы являются членами научной школы № НШ-10211.2016.8. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00143). Авторы статьи выражают благодарность Д.И. Роголо.

Список литературы

- [1] S. Filimonov, V. Cherepanov, Y. Hervieu, B. Voigtlander. Phys. Rev. B, **76**, 035428 (2007).
- [2] M.S. Altman, W.F. Chung, T. Franz. Surf. Rev. Lett., **05**, 27 (1998).
- [3] H. Hibino, Y. Homma, M. Uwaha, T. Ogino. Surf. Sci. Lett., **507**, L222 (2003).
- [4] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow. Surf. Sci. Rep., **16**, 377 (1992).
- [5] P. Finnie, Y. Homma. Surf. Sci., **500**, 437 (2002).
- [6] Ch. Misbah, O. Pierre-Louis, Y. Saito. Rev. Mod. Phys., **82**, 981 (2010).
- [7] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev. Appl. Surf. Sci., **60**, 397 (1992).
- [8] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev. Ultramicroscopy, **48**, 377 (1993).
- [9] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev, S.I. Stenin. Surf. Sci., **227**, 24 (1990).
- [10] Yu. Hervieu, I. Markov. Surf. Sci., **628**, 76 (2014).
- [11] J.A. Venables, G.D.T Spiller, M. Hanbucken. Rep. Prog. Phys., **47**, 399 (1984).
- [12] B. Ranguelov, M. Altman, I. Markov. Phys. Rev. B, **75**, 245419 (2007).
- [13] H. Hibino, C.-W. Hu, T. Ogino, I.S.T. Tsong. Phys. Rev. B, **63**, 245402 (2001).
- [14] A. Pang, K. Man, M. Altman, T. Stasevich, F. Szalma, T. Einstein. Phys. Rev. B, **77**, 115424 (2008).
- [15] B.J. Gibbons, S. Schaepe, J.P. Pelz. Surf. Sci., **600**, 2417 (2006).
- [16] Д.И. Роголо, Л.И. Федина, С.С. Косолюбов, А.В. Латышев. Вестн. НГУ, **9**, 156 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

2D islands nucleation on Si(111) during high temperature epitaxial growth

S.V. Sitnikov¹, S.S. Kosolobov^{1,3}, A.V. Latyshev^{1,2}

¹ Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

³ Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026 Moscow, Russia

Abstract We have used *in situ* ultrahigh vacuum reflection electron microscopy during high temperature epitaxial growth to investigate 2D islands nucleation on ultra-flat Si(111) surface. The critical terrace diameter D_{crit} has been measured at the moment of 2D islands nucleation in the temperature range 900–1180°C at different growth rate. It is found that D_{crit}^2 has power dependence on 2D islands nucleation frequency with the power $\chi = (0.9 \pm 0.05)$ in the all temperature range of measurements. Our investigations show that the 2D island nucleation is limited by adatom diffusion up to temperature 1180°C and minimal critical island size equals to 12 atoms of silicon.