

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

© С.В. Ситников<sup>1</sup>, С.С. Косолобов<sup>1,3</sup>, А.В. Латышев<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> 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 ( $D_{\text{crit}}$ ) террасы, при достижении которого в центре зарождается двумерный островок, при различных потоках кремния на поверхность. Обнаружено, что  $D_{\text{crit}}^2$  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.

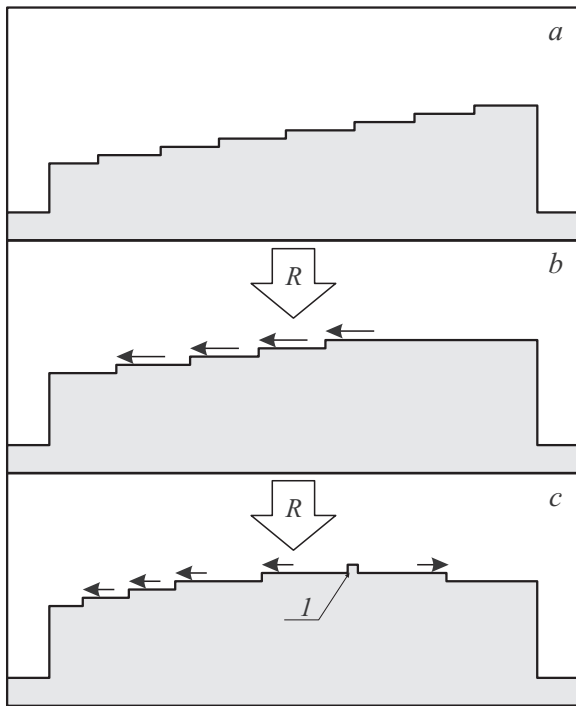
Это связано с тем, что при постоянном пересыщении на поверхности и неизменном расстоянии между атомными ступенями с увеличением температуры подложки происходит переход от двумерно-островкового к ступенчато-слоевому механизму роста и процесс зародышеобразования прекращается. Смена механизмов обусловлена 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  $500 \times 500$  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  $1300^\circ\text{C}$  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  $830^\circ\text{C}$  [9]. Отсутствие центров торможения атомных ступеней при их смещении в процессе сублимации также свидетельствовало о высокой степени очистки поверхности от загрязнений.

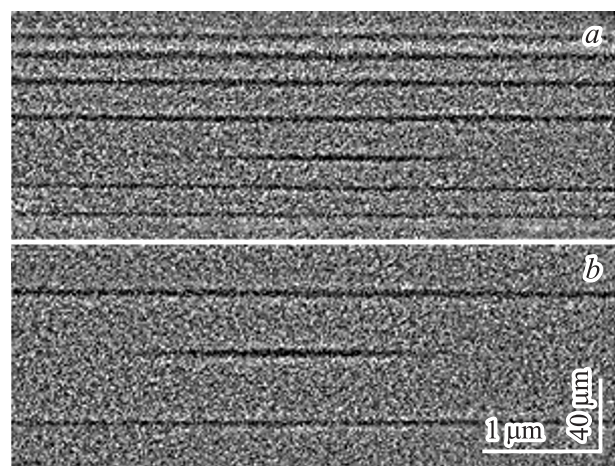
После высокотемпературного отжига на поверхности пьедесталов формировалась система регулярных ступеней, расстояние между которыми определялось углом отклонения от кристаллографической грани всей пластины (рис. 1, *a*). Далее осуществлялось осаждение кремния на поверхность образца при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , 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.

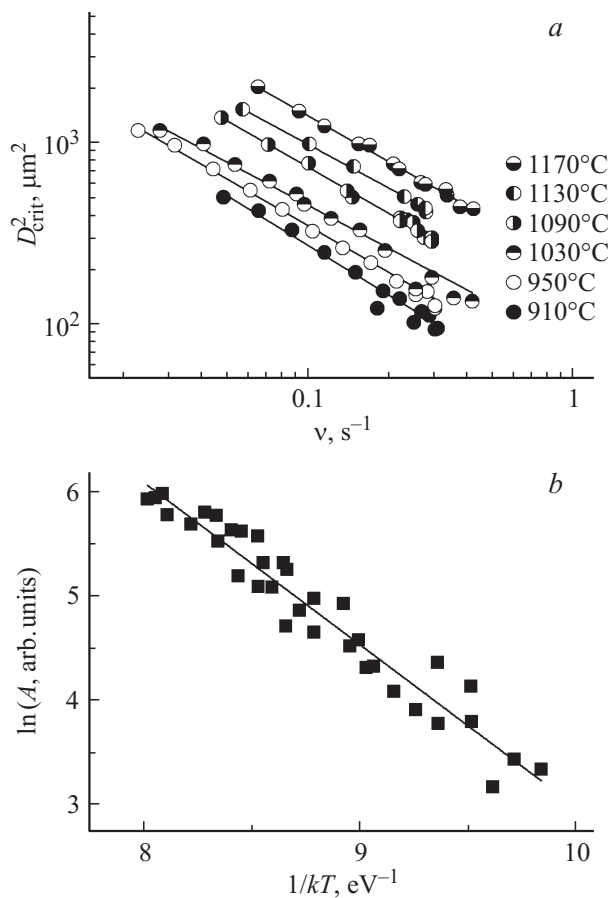
Процессы изменения морфологии поверхности фиксировались с помощью CCD-камеры (TVIPS FastScan-F114) с частотой 25 кадров/с. Далее проводилась обработка видео файлов, измерялся критический диаметр террас в момент зарождения островка и частота зарождения. Для уменьшения погрешности измерений на каждой ОЭМ-видеозаписи 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  $0.2 \text{ МС/с}$  (рис. 2, *a*), меньше, чем размер террасы при скорости осаждения  $0.09 \text{ МС/с}$  (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  $1100^\circ\text{C}$  и различных потоках кремния на поверхность:  $0.2$  (*a*) и  $0.09 \text{ МС/с}$  (*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  $\chi$  не изменяется и равен  $(0.9 \pm 0.05)$ . 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,  $\nu_0$  — частота атомных колебаний в кристалле,  $A$  — предэкспоненциальный показатель, зависящий от эффективной энергии зарождения двумерных островков  $E_{2D}$ ,  $\chi$  — степенной показатель, зависящий от размера критического зародыша  $i^*$ . Поток атомов на поверхность  $R$  в нашем случае можно заменить на частоту зарождения островков  $\nu$ , 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  $\chi$  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  $(1.5 \pm 0.1)$  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. Sitnikov<sup>1</sup>, S.S. Kosolobov<sup>1,3</sup>, A.V. Latyshev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia  
<sup>2</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia  
<sup>3</sup> 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.