

Влияние электромиграции на зарождение вакансионных островков на поверхности Si(100) при сублимации

© С.В. Ситников¹, Е.Е. Родякина^{1,2}, 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

E-mail: sitnikov @isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 9 января 2019 г.

Принята к публикации 23 января 2019 г.

С применением метода *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии исследован процесс зарождения вакансионных островков на широких террасах поверхности Si(100). Определена температурная зависимость смещения центра зарождения вакансионного островка при нагреве образца постоянным электрическим током. На основе теоретической модели проведена оценка эффективного электрического заряда аддимеров в направлении поперек димерных рядов атомов поверхности. Эффективный заряд имеет положительный знак и не превышает 15 единиц элементарного заряда в температурном интервале 1020–1120°C.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47733.9043

1. Введение

Управление процессами формирования наноструктур с заданными свойствами является актуальной задачей для современных нанотехнологий, основанных на методе молекулярно-пучковой эпитаксии. Кроме естественных параметров: температуры и потока веществ, перспективными кандидатами для контролируемого воздействия на атомные процессы на поверхности кристаллов являются градиент температуры, электрическое поле и изменение первоначальной морфологии поверхности подложки. Электрическое поле может воздействовать на диффундирующую частицу прямым и косвенным образом за счет передачи импульса частицы при столкновении с носителями заряда, и коэффициент пропорциональности результирующего воздействия электрического поля называется эффективным электрическим зарядом. Первоначально процесс электромиграции обнаружен в металлах и их сплавах [1], и измеренный эффективных заряд адсорбированных атомов на поверхности может достигать нескольких десятков элементарных зарядов электрона, что обусловлено высокой концентрацией электронов, мигрирующих в электрическом поле [2]. Для описания диффузии атомов по поверхности в электрическом поле необходимо учитывать несколько факторов. Во-первых, присутствие локализованных электронных состояний (состояния Тамма), которые влияют на проводимость вдоль поверхности [3]. Во-вторых, наличие сверхструктурной реконструкции, которая в значительной степени определяет процесс диффузии адсорбированных частиц [4,5]. В-третьих, присутствие атомных ступеней, которые, являясь источником и стоком для адсорбированных атомов, не только изменяют концентрацию адсорбированных атомов, но и сами переме-

щаются в процессе высокотемпературных отжигов или эпитаксиального роста [6,7]. Перечисленные особенности поверхности кристаллов осложняют не только определение эффективного заряда адсорбированных частиц, но и основных параметров: диффузионного барьера, равновесной концентрации адсорбированных частиц и энергии десорбции с поверхности.

В данной работе предложен метод изучения влияния электрического поля на распределение димеров адатомов (аддимеров) на поверхности Si(100) со сверхструктурной реконструкцией (1 × 2). Использование искусственно созданных широких террас позволило уменьшить влияние атомных ступеней и увеличить влияние эффекта электромиграции на распределение адсорбированных частиц. На основе анализа экспериментальных данных и численного моделирования оценен эффективный электрический заряд для аддимеров.

2. Методика эксперимента

Основные исследования проводились *in situ* методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ), который позволяет визуализировать морфологию поверхности кристалла кремния вплоть до отдельных атомных ступеней в процессах высокотемпературной сублимации и эпитаксиального роста [6,8]. Дополнительные *ex situ* исследования проводились с применением метода атомно-силовой микроскопии на воздухе.

Образцы размером 8 × 1.1 × 0.4 мм вырезались из пластины кремния, легированной фосфором (0.5 Ом · см), с отклонением от кристаллографической грани (100) менее 0.1°. Методом бомбардировки низкоэнергетическими (5 кэВ) ионами аргона на поверхности

образца формировалось углубление диаметром ~ 1 мм и глубиной ~ 1 мкм. Далее в течение 10 мин образец отжигался при температуре 1350°C в камере СВВ ОЭМ, нагрев осуществлялся прямым пропуском через образец переменного тока. После этого температура понижалась до 1100°C для восстановления ступенчатой морфологии поверхности с чередующимися на соседних террасах реконструкциями (1×2) и (2×1) . При температурах выше 1180°C сверхструктура (1×2) разрушается и происходит разупорядочение поверхности [9].

В процессе отжига на дне углубления формировалась система концентрических атомных ступеней, разделяющих террасы со сверхструктурой (1×2) и (2×1) , области темного и светлого контраста соответственно (рис. 1). Отметим, что из-за малого угла падения электронного пучка на поверхность исследуемого образца ОЭМ-изображения имеют различное увеличение в вертикальном и горизонтальном направлениях [6]. В процессе сублимации ступени двигаются в сторону вышележащих террас от центра структуры, при достижении нижней террасой критического размера в ее центре зарождается вакансионный островок (рис. 1) [10]. Такой же процесс наблюдается на поверхности Si(111) [11].

При прогреве образца переменным током зарождение нового вакансионного островка происходит в центральной области террасы, а при прогреве постоянным электрическим током происходит смещение центра зарождения преимущественно в направлении электрического поля (рис. 1). Стоит отметить, что при прогреве постоянным током и напряженности поля $7\text{--}10$ В/см с высокой вероятностью происходит не одно зарождение, а несколько (нестационарный режим). Сначала зарождается островок в стороне от центра, он увеличивается в размерах несимметрично относительно центра, и в результате формируется широкая терраса, на которой зарождается новый островок (рис. 2). Далее островки растут и коалесцируют, формируя единую террасу. Экспериментально установлено, что с уменьшением температуры вероятность таких событий увеличивается.

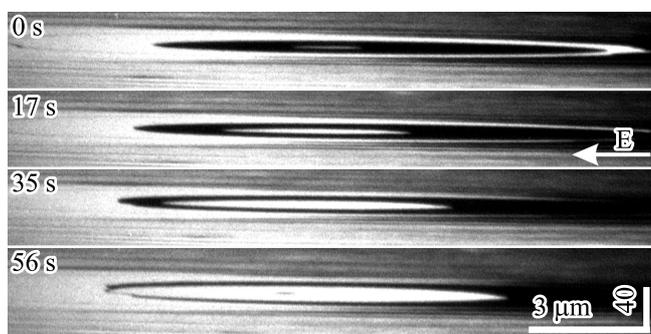


Рис. 1. Серия ОЭМ-изображений поверхности Si(100) с сформированной на дне углубления системой концентрических ступеней. Террасы со сверхструктурой (1×2) имеют светлый контраст, (2×1) — темный. Температура образца 1025°C .

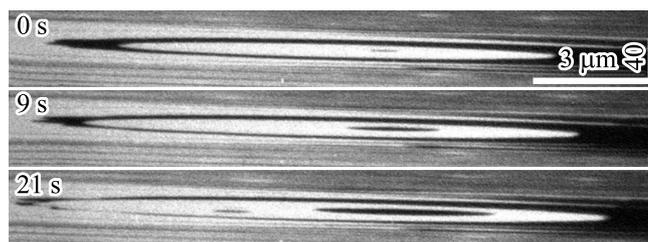


Рис. 2. Серия последовательных ОЭМ-изображений, иллюстрирующая нестационарный режим зарождения. Время между кадрами указано на изображениях в верхнем в левом углу. Температура образца 1025°C .

Описать систему с двойным зарождением теоретической моделью сложно, поэтому предложен метод эффективного уменьшения напряженности электрического тока. Для этого образец нагревался током с формой сигнала в виде знакопеременного меандра с различной скважностью. Согласно нашим оценкам, при частоте меандра 600 Гц его период на несколько порядков меньше времени жизни адатома на поверхности при экспериментальных температурах и, соответственно, длина миграции адсорбированной частицы за один период меандра значительно меньше длины диффузии. Это позволяет пренебречь перераспределением концентрации адсорбированных частиц на террасе за один период. Действующее поле E определяется как разность времен положительного и отрицательного сигнала, деленная на период меандра и умноженная на амплитуду сигнала. В эксперименте можно плавно изменять E от постоянного отрицательного до постоянного положительного поля, варьируя скважность меандра.

На поверхности Si(100) реконструкция (1×2) сформирована за счет образования димерных пар, при этом процесс диффузионного массопереноса вдоль димерных рядов происходит быстрее, чем поперек [5,12]. Отношение соответствующих диффузионных коэффициентов по литературным данным варьируется в диапазоне от 4 до 1000 и зависит от температуры [13,14]. Концентрация адсорбированных частиц в центре широкой террасы в основном определяется процессом диффузии вдоль димерных рядов. Однако смещение минимума концентрации адатомов за счет электромиграции определяется процессом диффузии вдоль направления электрического поля. В дальнейшем измерении смещения центра зарождения вакансионных островков проводились на террасах со сверхструктурой со светлым контрастом.

Были проведены измерения среднего смещения положения зародившегося вакансионного островка относительно центра террасы в интервале температур $1000\text{--}1110^\circ\text{C}$ (рис. 3). Видно, что с увеличением температуры dL уменьшается. Согласно литературным данным [15], зарождение островка в условиях гомоэпитаксиального роста при отсутствии электрического поля происходит в широком диапазоне отношений

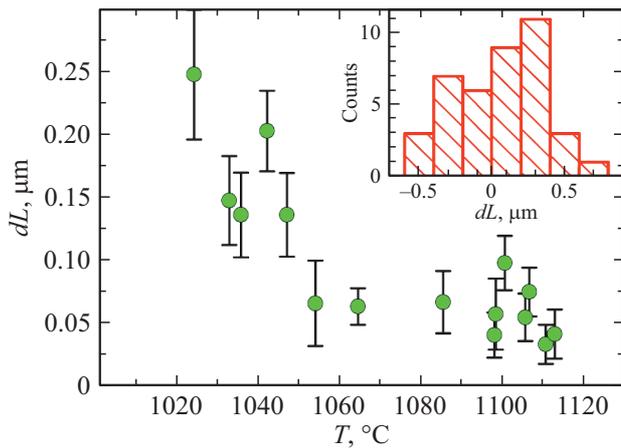


Рис. 3. Температурная зависимость среднего смещения положения зародившегося вакансионного островка относительно центра террасы. На вставке представлены результаты измерения dL при температуре 1025°C .

$dL < D_{\text{crit}} < 0.25$, при этом D_{crit} имеет достаточно широкий статистический разброс. Результаты наших исследований зарождения вакансионных островков показывают, что гистограмма распределения значений dL имеет широкий разброс значений (см. вставку на рис. 3).

3. Анализ и обсуждение результатов

Для более подробного описания и анализа результатов рассмотрим атомные процессы на поверхности образца в рамках расширенной теории Бартона–Кабреры–Франка [16,17] и атомистической теории зарождения островков [18]. Формирование вакансионного островка происходит за счет объединения одиночных вакансий в зародыш островка. При повышенных температурах на поверхности Si(100) адатомы обладают высокой подвижностью по террасе и активно взаимодействуют с поверхностными вакансиями и аннигилируют с ними. При этом эффективным источником адатомов на террасе является атомная ступень. Поэтому при повышенных температурах высокая концентрация вакансий может формироваться только вдали от ступени, где за счет процесса десорбции понижается концентрация адатомов. В результате зарождение вакансионного островка происходит вблизи минимума концентрации адатомов. Постоянный электрический ток приводит к перераспределению концентрации адатомов по террасе и смещению ее минимума в направлении электрического тока, и, как следствие, центр зарождения вакансионного островка смещается в ту же сторону [11]. Некоторые теоретические работы показывают, что по поверхности Si(100) более энергетически выгодно диффундировать не отдельным адатомам, а адсорбированным димерам (аддимерам). *Ab initio* расчеты показывают, что у аддимеров меньше как энергия в адсорбированном состоянии, так и барьер на диффузию по сравнению с двумя отдельными

адатомами [5]. При дальнейшем теоретическом рассмотрении будем считать, что по поверхности диффундируют аддимеры.

В модели будем рассматривать только аддимеры, а концентрацию вакансии можно считать значительно меньшей, чем концентрация аддимеров, и слабо влияющей на распределение последних по террасе. Стационарное диффузионное уравнение для аддимеров будет иметь следующий вид [19]:

$$D_\rho \Delta \rho - \frac{\rho}{\tau_\rho} - D_\rho \frac{q_{\text{eff}} E}{k_B T} \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

где D_ρ — диффузионный коэффициент, ρ — концентрация, τ_ρ — время жизни, обусловленное процессом десорбции с террасы, E — электрическое поле, q_{eff} — эффективный заряд, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Из-за достаточно больших размеров террасы в эксперименте (> 2 мкм), на которой происходит зарождение, можно пренебречь кривизной ступени и с высокой точностью решать уравнения (1) в виде одномерной задачи в декартовых координатах. Граничными условиями для уравнения (1) являются равенства диффузионного потока атомов по террасе и потока, генерируемого этой ступенью. Граничные условия имеют следующий вид:

$$\left(-D_\rho \frac{d\rho}{dx} + D_\rho \frac{q_{\text{eff}} E}{k_B T} \rho \right) \Big|_{\mp R} = \pm \kappa [\rho_0 - \rho(\mp R)], \quad (2)$$

где R — радиус террасы, κ — кинетический коэффициент отрыва аддимеров от ступени, ρ_0 — равновесная концентрация аддимеров. Уравнение (1) с граничными условиями (2) имеет аналитическое решение [19], оно имеет громоздкий вид и поэтому не приводится в статью. Для определения координаты минимума концентрации аддимеров dL необходимо решить уравнение

$$\frac{d\rho}{dx}(x) = 0, \quad (3)$$

относительно x это возможно сделать только численно. Анализ зависимости решения уравнения (3) показал, что dL с высокой точностью линейно зависит от напряженности электрического поля E и квадратичным образом от D_{crit} (рис. 4). С учетом того что в эксперименте измеряемый критический размер террасы имеет широкий статистический разброс ($\pm 20\%$ от среднего значения), как и в работе [15], то для уменьшения статистической ошибки целесообразно усреднять не dL , а $dL/(D_{\text{crit}}^2 \cdot E)$, вычисленное для каждого измерения.

С уменьшением температуры измеряемое D_{crit} в эксперименте экспоненциально увеличивается с эффективной энергией активации 1.3 ± 0.1 эВ. С учетом квадратичной зависимости dL от D_{crit} смещение становится существенным, что приводит к зарождению второго островка на нижней террасе. Это объясняет наблюдаемое в эксперименте увеличение вероятности нестационарного зарождения с понижением температуры (рис. 2).

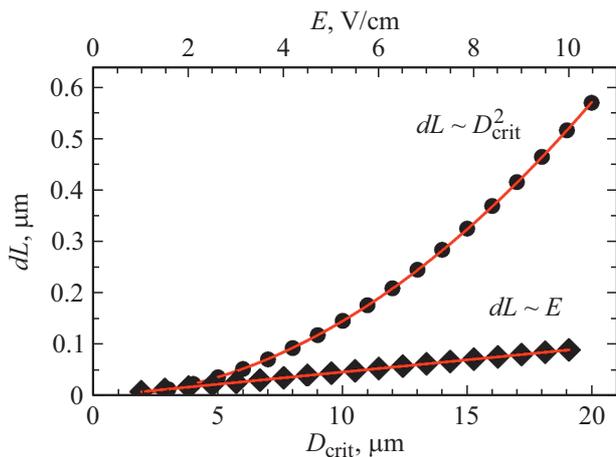


Рис. 4. Расчетная зависимость смещения центра зарождения от критического диаметра террасы и величины электрического поля.

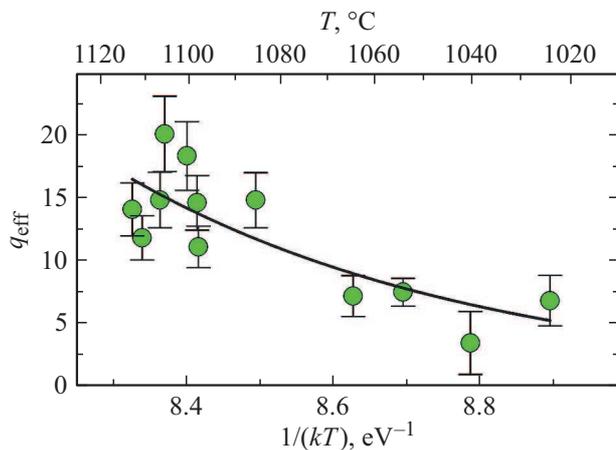


Рис. 5. Температурная зависимость эффективного заряда, рассчитанная по экспериментальным данным. Черная линия — линейная аппроксимация данных с эффективной энергией активации 2.2 ± 0.4 эВ.

С помощью метода наименьших квадратов, адаптированного для численного решения неявного уравнения (3), определялся эффективный электрический заряд аддимера, соответствующий экспериментально измеренной величине $dL/(D_{\text{crit}}^2 \cdot E)$. Для расчетов использовались экспериментальные параметры: температура, критический размер террасы, эффективная напряженность поля и литературные данные: диффузионный барьер аддимера 1 эВ [20], энергия образования аддимера 0.35 эВ [21], энергия сублимации 4.1 эВ [22], кинетический коэффициент отрыва аддимеров от ступени $\kappa = 1.9 \cdot 10^3$ см/с [10]. На рис. 5 представлена температурная зависимость эффективного заряда аддимера. С увеличением температуры эффективный заряд адатомов возрастает с 5 до 15 единиц элементарного заряда, с эффективной энергией активации 2.2 ± 0.4 эВ.

Классическое представление об эффективном заряде адсорбированных частиц предполагает наличие двух составляющих Z_{el} электростатической и Z_w электронного ветра [2]. Первая обусловлена прямым взаимодействием электрического поля с адсорбированной частицей, вторая — передачей импульса частице в сторону дрейфа электронов в поле за счет их столкновения с частицей. Z_{el} лежит в пределах от нуля до валентности атома или частицы и зависит от экранирования носителями заряда и положения атомов или частицы. Z_w определяется как $\pm n\lambda_q\sigma_q$, где знак выражения определяется типом основного носителя заряда, n — концентрация носителей заряда, λ_q — длина их свободного пробега, σ_q — сечение взаимодействия частицы (аддимера) с носителями заряда. Для кремния электростатическая составляющая эффективного заряда для аддимера не может быть больше 8, а с учетом того что экспериментальные образцы n -типа, то $Z_w < 0$. В соответствии с вышесказанным полученные экспериментальные значения эффективного электрического заряда не могут быть объяснены в рамках этой теории. Однако в работе Curiotto и др. [12] на основе дрейфа двумерных островков и макровакансий проведены оценки эффективного электрического заряда для аддимеров в интервале 7–25 единиц элементарного заряда электрона. Авторы ссылаются на возможную неточность в определении q_{eff} из-за сильной зависимости его значения от величины $D\rho$. Однако в наших расчетах варьирование этой величины, а также других кинетических и энергетических параметров модели, принятых на основе литературных данных, приводит к погрешности в определении q_{eff} меньше 10%.

Возможным объяснением большого значения q_{eff} является не учет в модели того факта, что вакансии, концентрация которых становится существенной при высоких температурах [22], также могут иметь эффективный заряд. Если он положительный, то вакансии будут дрейфовать в направлении электрического поля, тем самым увеличивая измеряемое в эксперименте dL . Это может вносить систематическую ошибку в определения q_{eff} . Таким образом, полученные значения q_{eff} (рис. 5) являются оценкой сверху для значения эффективного заряда аддимера. Эффективная энергия активации 2.2 ± 0.4 эВ может быть обусловлена не только электростатической составляющей эффективного заряда, но и процессами взаимодействия вакансий и аддимеров. Рассмотрение модели с учетом поверхностных вакансий не представляется возможным из-за включения в модель многих неизвестных в литературе параметров для вакансий: энергии образования, взаимодействия с аддимерами и взаимодействия с атомной ступенью.

4. Заключение

В результате *in situ* исследований процессов зарождения вакансионных островков на широких террасах поверхности Si(100) при нагреве образца постоянным

током была определена температурная зависимость смещения центра зарождения вакансионного островка в направлении электрического поля. Применение одномерной модели к описанию полученных результатов позволило оценить эффективный заряд аддимеров в температурном интервале 1020–1120°C. Из анализа литературных данных показано, что полученная температурная зависимость эффективного заряда аддимера является оценкой сверху. Обнаружено увеличение вероятности нестационарного зарождения (зарождение более одного вакансионного островка) с понижением температуры, что объясняется квадратичной зависимостью смещения центра зарождения от критического диаметра террасы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-60199 „мол а дк“). Эксперименты выполнялись на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“.

Список литературы

- [1] I.A. Blech, E.S. Meieran. *J. Appl. Phys.*, **40** (2), 485 (1969).
- [2] H. Yasunaga, A. Natori. *Surf. Sci. Rep.*, **15** (6–7), 205 (1992).
- [3] И.Е. Тамм. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **3**, 34 (1933).
- [4] D.I. Rogilo, L.I. Fedina, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev. *Surf. Sci.*, **667**, 1 (2018).
- [5] G. Brocks, P.J. Kelly, R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (13), 1729 (1991).
- [6] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev. *Microsc. Res. Techn.*, **20** (4), 341 (1992).
- [7] D.I. Rogilo, L.I. Fedina, S.S. Kosolobov, B.S. Rangelov, A.V. Latyshev. *Phys. Rev. Lett.*, **111** (3), 036105 (2013).
- [8] С. С. К. С.В. Ситников, А.В. Латышев. *ФТП*, **50**, 607 (2016).
- [9] R.M. Tromp, M.C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **68** (6), 820 (1992).
- [10] J.-F. Nielsen, J.P. Pelz, H. Hibino, C.-W. Hu, I.S.T. Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 136103 (2001).
- [11] S.V. Sitnikov, A.V. Latyshev, S.S. Kosolobov. *J. Cryst. Growth*, **457**, 196 (2017).
- [12] S. Curriotto, P. Müller, A. El-Barraj, F. Cheynis, O. Pierre-Louis, F. Leroy. *Appl. Surf. Sci.*, **469**, 463 (2019).
- [13] M. Ichikawa, T. Doi. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (9), 1082 (1992).
- [14] Y.-W. Mo, M.G. Lagally. *Surf. Sci.*, **248** (3), 313 (1991).
- [15] W. Theis, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (15), 2770 (1996).
- [16] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. *Phil. Trans. Royal Soc. (London) A Math. Phys. Eng. Sci.*, **243** (866), 299 (1951).
- [17] M. Uwaha. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **62** (2), 58 (2016).
- [18] I.V. Markov. *Crystal Growth for Beginners. Foundations of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [19] S. Stoyanov. *Surf. Sci.*, **416** (1–2), 200 (1998).
- [20] B.S. Swartzentruber. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (3), 459 (1996).
- [21] R. Tromp, M. Mankos. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (5), 1050 (1998).
- [22] J.J. Metois, D.E. Wolf. *Surf. Sci.*, **298** (1), 71 (1993).

Редактор Г.А. Оганесян

Electromigration effect on vacancy islands nucleation on Si(100) surface during sublimation

S.V. Sitnikov¹, E.E. Rodyakina^{1,2}, 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

Abstract The vacancy island nucleation on wide terraces of Si(100) surface is investigated by means of *in situ* ultrahigh vacuum reflection electron microscopy. The temperature dependence of displacement of the nucleation center is determined during direct electric current heating. Addimers effective electric charge across of dimer rows is estimated in framework on the theoretical model. The effective charge has a positive sign and is less than 15 units of elementary charge in temperature range 1020–1120°C.