

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.211 + 538.975

ЗАРОЖДЕНИЕ ДВУМЕРНЫХ ОСТРОВКОВ Si ВБЛИЗИ МОНОАТОМНОЙ СТУПЕНИ НА АТОМНО-ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ Si(111)-(7 × 7)*

Д. И. Рогило¹, Н. Е. Рыбин^{1,2}, С. С. Косолюбов¹,
Л. И. Федина¹, А. В. Латышев^{1,2}

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: rogilo@isp.nsc.ru

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии исследован процесс зарождения 2D-островков вблизи моноатомной ступени на начальной стадии роста Si на поверхности Si(111)-(7 × 7). Зависимость ширины зоны обеднения W вблизи ступени, где островки не зарождаются, от скорости осаждения R подчиняется соотношению $W^2 \propto R^{-\chi}$ с показателем $\chi = 1,18$ и $\chi = 0,63$ при температурах 650 и 680 °C соответственно. Показано, что изменение χ связано со структурой ступени, обеспечивающей смену кинетики роста от лимитированной встраиванием адатомов в ступень к лимитированной их диффузией. Конкуренция процессов зарождения и стока в ступень приводит к увеличению размера критического зародыша частицы от $i = 1$ вдали от ступени до $i = 3-5$ вблизи неё и $i = 6-8$ на террасе критической ширины для 2D-зарождения.

Ключевые слова: кремний, эпитаксиальный рост, двумерные островки, атомные ступени, критический зародыш, поверхностная диффузия, отражательная электронная микроскопия.

DOI: 10.15372/AUT20160311

Введение. Управление процессами, протекающими на поверхности при эпитаксиальном росте в неравновесных условиях и зачастую приводящими к её морфологической неустойчивости, и контроль за ними являются необходимыми условиями создания различных низкоразмерных структур. Однако проектирование заданной морфологии растущей структуры становится возможным лишь при глубоком понимании атомных процессов на поверхности кристалла [1–4]. Согласно современным теоретическим представлениям кинетика движения моноатомных ступеней, обусловленная их взаимодействием с адатомами, есть ключевой процесс, определяющий эволюцию морфологии поверхности, которая приводит к возникновению эшелонов (сгустков) ступеней, холмов, пирамид и других элементов развитого рельефа [1, 2]. В работе [5] показано, что при росте Si на вицинальной поверхности Si(111)-(7 × 7) в узком температурном диапазоне 700–800 °C наблюдается формирование эшелонов ступеней с тремя различными типами кинетики и формы ступеней. Однако предложенный феноменологический подход к анализу рельефа ростовой поверхности не проясняет механизм возникновения морфологических неустойчивостей в силу того, что большинство параметров атомистических процессов встраивания адатомов неизвестны. Такие процессы чрезвычайно сложны, они включают в себя различие барьеров Швё-

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00143).

беля (E_{ES}) для встраивания адатомов в восходящую и нисходящую ступени; движение одинарных и зарождение двойных кинков (изломов) на ступени — мест для встраивания адатомов; прозрачность ступеней, при которой адатомы пересекают ступень без встраивания. Кроме того, процессы оказываются сильно зависящими от наличия сверхструктуры на поверхности, так что в массопереносе, зарождении $2D$ -островков и их росте принимают участие нанокластеры [6]. Все эти сложности диктуют необходимость использования методов *in situ* для изучения процессов на поверхности.

С помощью метода *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ) было показано [6], что рост Si на поверхности Si(111)-(7 × 7) при температурах $T = 600\text{--}720$ °C происходит при доминирующем встраивании адатомов в нисходящие ступени. Однако такое встраивание лимитируется барьером $E_{ES} \sim 0,9$ эВ для зарождения двойного кинка на прямых краях ступеней типа $[\bar{1}\bar{1}2]$, т. е. рост Si вплоть до $T = 720$ °C осуществляется в условиях кинетических ограничений движения ступеней. Из зависимости критической ширины $\lambda(R)$ для зарождения $2D$ -островков на узкой террасе многослойной структуры, ограниченной только нисходящими ступенями, следует, что размер критического зародыша становится большим ($i = 6\text{--}8$ частиц) из-за конкурирующего стока адатомов в ступени [7]. В то же время зависимость концентрации $2D$ -островков N_{2D} от скорости осаждения R на начальной стадии зарождения на очень широкой атомно-гладкой террасе (вдали от атомных ступеней) даёт $i = 1$ [8].

В представленной работе для изучения механизмов зарождения и взаимодействия адатомов со ступенью впервые был использован метод *in situ* СВВ ОЭМ для анализа зависимости ширины зоны обеднения $W(R, T)$ вблизи отдельной ступени дополнительно к зависимостям $N_{2D}(R, T)$ и $\lambda(R, T)$, полученным вдали и вблизи ступеней соответственно. Анализ $W(R, T)$ на начальной стадии зарождения $2D$ -островков, когда доля осаждённого вещества мала ($\Theta \sim 0,1$ МС ($1 \text{ МС} = 1,56 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$)), демонстрирует не только увеличение размера i вблизи ступени, но и влияние её исходной структуры на изменение режима кинетики с ростом температуры.

Целью данной работы является получение новой информации о взаимодействии адатомов со ступенями на поверхности Si(111), его влиянии на режим кинетики роста и размер критического зародыша.

Методика эксперимента. Эксперименты проводились методом *in situ* СВВ ОЭМ, который позволяет получать изображения различных элементов морфологии поверхности атомного уровня (атомно-гладких террас, моноатомных ступеней, двумерных островков и др.) во время роста, сублимации и других процессов, вплоть до плавления кристалла [9]. Образцы размерами $8 \times 1,3 \times 0,3$ мм вырезались из пластин Si(111) n -типа с удельным сопротивлением $0,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и отклонением от сингулярной грани (111) порядка $0,1^\circ$. Подробное описание метода СВВ ОЭМ и подготовки образцов даны в [10]. После создания атомно-чистой поверхности при прогреве при $T = 1300$ °C на ней формировались эшелоны ступеней, разделённые широкими террасами с малой плотностью атомных ступеней [9]. Далее образец охлаждался: сначала быстро ($\sim 400 \text{ К/с}$) до $T = 835$ °C, а затем медленно ($\sim 0,1 \text{ К/с}$) до температуры $650\text{--}680$ °C. Последующее осаждение Si осуществлялось из испарителя, встроенного в СВВ-камеру микроскопа. Чистота поверхности Si(111) контролировалась по отсутствию на ОЭМ-изображениях частиц загрязнений и наличию обратимого сверхструктурного перехода $(1 \times 1) \Leftrightarrow (7 \times 7)$ при $T = 830$ °C [11]. Детальный анализ морфологии поверхности образцов проводился *ex situ* методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты и обсуждение. На рис. 1, а представлено ОЭМ-изображение атомно-чистой вицинальной поверхности Si(111), сформированной после очистки с помощью прогрева переменным током при $T \approx 1300$ °C в СВВ-камере микроскопа. На ОЭМ-изображении наблюдается система тонких извилистых тёмных линий, расстояние между которыми

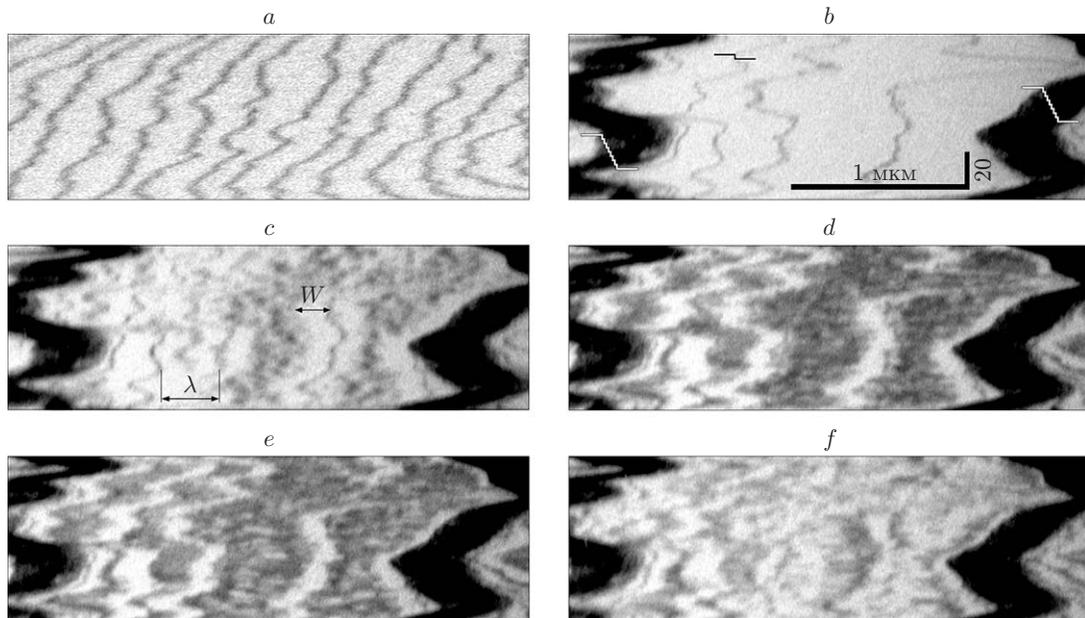


Рис. 1. ОЭМ-изображения одного и того же участка атомно-чистой поверхности Si(111) на различных стадиях: до и после формирования эшелонов ступеней (*a, b*); в процессе осаждения Si при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Theta = 0,1\text{ MC}$ (*c*), $\Theta = 0,5\text{ MC}$ (*d*), $\Theta = 0,7\text{ MC}$ (*e*), $\Theta = 1\text{ MC}$ (*f*)

ми соответствует дистанции моноатомных ступеней на поверхности Si(111), отклонённой от сингулярной грани (111) приблизительно на $0,1^{\circ}$. Особенностью метода ОЭМ является сильное (до 50 раз) сжатие изображения вдоль направления падения пучка электронов (вдоль ступеней). Поэтому моноатомные ступени на ОЭМ-изображении визуализируются как извилистые линии, хотя на реальной поверхности Si они почти параллельны друг другу. Светлые области между ступенями на рис. 1, *a* соответствуют атомно-гладким террасам. На рис. 1, *b* приведено ОЭМ-изображение эшелонов ступеней (широкие чёрные зигзагообразные полосы), которые формируются при последующем прогреве образца постоянным током $T \approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате чего ширина атомно-гладких террас между моноатомными ступенями существенно возрастает.

Процесс осаждения Si начинался после быстрого понижения температуры образца до $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ и его дальнейшего медленного охлаждения до $T = 650\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда на поверхности Si(111) завершался сверхструктурный переход $(1 \times 1) \Rightarrow (7 \times 7)$. На рис. 1, *c—f* представлены последовательные начальные стадии эпитаксиального роста Si на широких террасах, сформированных путём эшелонирования ступеней. После осаждения $0,1\text{ MC}$ Si на двух наиболее широких террасах регистрируется появление пятнистого серо-чёрного контраста, соответствующего зарождению $2D$ -островков (см. рис. 1, *c*). Можно видеть, что вблизи моноатомных ступеней и эшелонов образуются зоны обеднения, где сток адатомов в ступени подавляет зарождение $2D$ -островков и контраст террас остаётся светлым. Дальнейшее осаждение Si приводит к смещению ступеней в направлении нижележащих террас, росту $2D$ -островков (см. рис. 1, *d*), их слиянию (см. рис. 1, *e*) и формированию сплошного слоя (см. рис. 1, *f*). Последовательность зарождения и роста первого сплошного слоя находится в полном соответствии с классической теорией Бартона — Кабреры — Франка [12]. После осаждения 1 MC Si контраст террас, где происходило зарождение островков, вновь становится светлым (см. рис. 1, *f*). Момент образования первого сплошного слоя фиксировался в каждом эксперименте как $\Theta = 1\text{ MC}$ и использовался для вычисления скорости осаждения R .

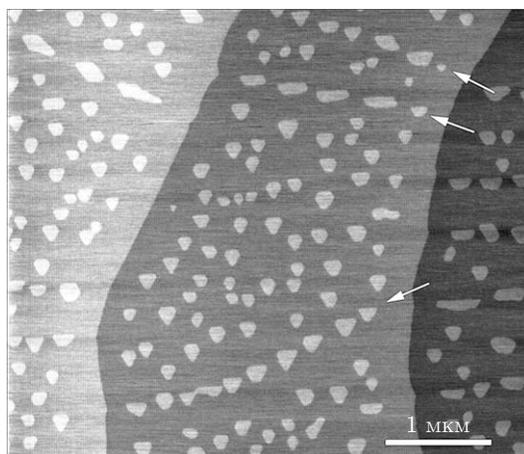


Рис. 2. АСМ-изображение 2D-островков и моноатомных ступеней на поверхности Si(111) после осаждения $\Theta = 0,1$ МС при температуре 650 °С

На рис. 2 представлено топографическое АСМ-изображение поверхности Si(111)-(7×7) после осаждения 0,1 МС кремния при $T = 650$ °С. Белыми стрелками обозначены цепочки островков, зарождение которых происходило на антифазных границах, разделяющих смежные домены сверхструктуры (7×7) [13, 14]. Двумерные островки, образовавшиеся в пределах сверхструктурных доменов, обладают выраженной треугольной огранкой краями типа $\overline{[112]}$. Формирование таких участков характерно для островков и ступеней на ростовой поверхности Si(111)-(7×7) и связано со значительным барьером $E_{ES} \sim 0,9$ эВ для зарождения двойных кинков на них и последующего быстрого встраивания адатомов в эти кинки [7, 15]. Обе моноатомные ступени на АСМ-изображении не имеют участков выраженной огранки типа $\overline{[112]}$. Высота 2D-островков строго равна высоте моноатомной ступени и составляет 0,314 нм, несмотря на то что *ex situ* АСМ-измерения проводятся на воздухе в условиях неизбежного формирования оксида на поверхности [16]. Вблизи каждой ступени отчетливо видны зоны обеднения, в которых не происходит зарождение 2D-островков. Двумерные островки на антифазных границах и в пределах доменов возникают на одинаковом расстоянии от ступеней. Это позволяет пренебречь влиянием антифазных границ на экспериментальные зависимости $W(R)$.

На основе *in situ* экспериментов методом СВВ ОЭМ была измерена зависимость ширины зоны обеднения W от скорости осаждения R в виде функции $W^2(R)$ в интервале температур $T = 650$ – 680 °С (рис. 3). Для каждого значения R измерение W вблизи ступени при покрытии $\Theta \approx 0,1$ МС осуществлялось в нескольких местах на вышележащей террасе (см. рис. 1, c), после чего результат усреднялся. Наклон степенной аппроксимации $W^2 \propto R^{-\chi}$, построенной в двойном логарифмическом масштабе, соответствует значениям параметра масштабирования $\chi = 1,18 \pm 0,07$ и $\chi = 0,63 \pm 0,09$ при $T = 650$ и $T = 680$ °С соответственно. Подобные измерения ширины зоны обеднения проводились и ранее [17, 18], но полученные значения принимались пропорциональными длине миграции адатомов $W \propto x_m$. Однако, поскольку квадрат длины миграции адатомов пропорционален $1/R$ ($x_m^2 \propto R^{-\chi}$ с $\chi = 1$), зависимости $W^2(R)$ указывают на необходимость их иной интерпретации.

В рамках классической теории скоростей зародышеобразования для количественной характеристики атомных механизмов, лежащих в основе эпитаксиального роста, используется анализ экспериментальных зависимостей концентрации 2D-островков $N_{2D}(R, T)$ [6, 19] или критической ширины террасы $\lambda(R, T)$ [7, 20] для 2D-зарождения [19, 20]:

$$N_{2D} \propto R^\chi; \quad \lambda^2 \propto R^{-\chi}, \quad (1)$$

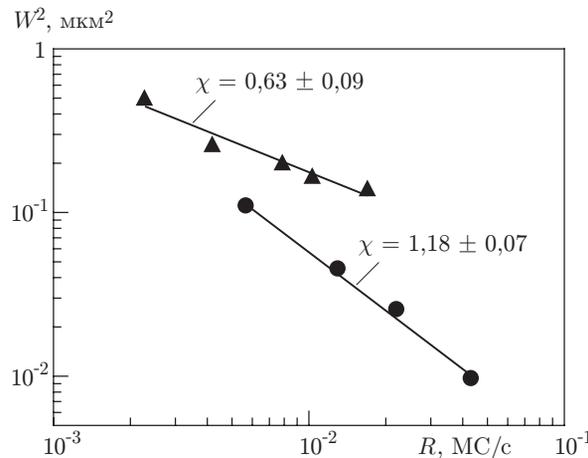


Рис. 3. Зависимости W^2 от скорости осаждения R кремния при $T = 650$ °C (кружки) и $T = 680$ °C (треугольники); линии — степенные аппроксимации $W^2 \propto R^{-\chi}$

где χ — показатель масштабирования, связанный с размером критического зародыша i (размер наибольшего неустойчивого зародыша). В зависимости от соотношения между коэффициентами диффузии адатомов и их встраивания в ступень выделяют два режима кинетики роста: лимитированный диффузией (DL — Diffusion Limited) и лимитированный встраиванием в ступень (AL — Attachment Limited). При этом для анализа величины χ применяют одно из следующих выражений [19–21]:

$$\chi^{\text{DL}} = i/(i + 2), \quad (2)$$

$$\chi^{\text{AL}} = 2i/(i + 3). \quad (3)$$

Поскольку формула (1) была выведена для анализа $2D$ -зарождения вблизи атомных ступеней, будем использовать аналогичную аппроксимацию и для зависимости ширины обеднённой зоны вблизи ступени в виде функции $W^2 \propto R^{-\chi}$.

Можно видеть, что формула (2), полученная в предположении DL-кинетики, не описывает значения $\chi \geq 1$. Поэтому наблюдаемое экспериментальное значение $\chi = 1,18 \pm 0,07$ при $T = 650$ °C свидетельствует о реализации AL-кинетики и согласно (3) соответствует размеру критического зародыша $i = 4$ –5 частиц. Это согласуется с AL-режимом роста [7], возникающим из-за наличия барьера $E_{\text{ES}} \sim 0,9$ эВ для встраивания адатома в нисходящую ступень при $T < 720$ °C. Полученное значение $i = 4$ –5 является промежуточным между $i = 1$, найденным в [8] из анализа $N_{2D}(R)$ вдали от ступеней, и $i = 8$, полученным из анализа $\lambda^2(R)$, когда $2D$ -зарождение конкурирует со стоком в нисходящие ступени [7]. Однако при более высокой температуре (680 °C) значение $\chi = 0,63 \pm 0,09$ становится существенно меньше, чем $\chi = 1,18 \pm 0,07$. Диапазон $0,63 \pm 0,09$ не удовлетворяет ни одному значению χ^{AL} , вычисленному по формуле (3) в предположении целочисленного размера критического зародыша i . Кроме того, с ростом температуры зародыши $2D$ -островков не становятся стабильнее и, значит, i не может уменьшаться. Поэтому приходим к выводу, что на начальных стадиях роста ($\Theta \leq 0,1$ MC) при $T = 680$ °C реализуется DL-кинетика и согласно (2) $i = 3$ –5. Это означает, что величина i сохраняется при $T = 680$ °C, хотя режим кинетики изменяется. Мы полагаем, что смена режима кинетики на начальной стадии зарождения $2D$ -островков вблизи ступени связана с исходной структурой ступени, сформированной при высокой температуре (см. рис. 1, *b*). При малой доле осаждаемого вещества ($\Theta \leq 0,1$ MC) встраивание адатомов в ступень не способно существенно изменить её морфологию и структуру (расстояние между кинками). Поэтому оно зависит от

исходной структуры ступени и с повышением температуры возрастает пропорционально $\exp(-0,9 \text{ эВ}/kT)$, что может изменить режим кинетики. Как следует из АСМ-изображения на рис. 2, моноатомные ступени имеют гладкую форму и не содержат участков выраженной огранки краями типа $[\overline{112}]$. Гладкая форма указывает на высокую критическую (относительно R) плотность кинков в исходной ступени, недостаточную для встраивания адатомов при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ и достаточную при $T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$, что обеспечит смену кинетического режима на начальной стадии. Однако на более поздних стадиях, как показано в [7], вплоть до $T = 720 \text{ }^\circ\text{C}$ АL-кинетика доминирует и определяет структуру ступеней. Ступени приобретают зигзагообразную форму, состоящую из прямых участков с краями типа $[\overline{112}]$, так что плотность кинков резко падает. На этих участках встраивание адатомов лимитируется барьером $E_{ES} \sim 0,9 \text{ эВ}$ для зарождения двойного кинка, в результате чего участки становятся прозрачными. В этих условиях размер критического зародыша зависит от стока в удалённые нисходящие ступени и возрастает до $i = 6-8$.

Заключение. Методом *in situ* СВВ ОЭМ впервые получены данные о зависимости ширины зоны обеднения W вблизи атомной ступени, где 2D-островки не зарождаются, от скорости осаждения R при росте Si на поверхности Si(111)-(7 × 7). Показано, что зарождение и рост 2D-островков при $T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$ вблизи ступени на начальной стадии происходит в условиях диффузионных ограничений, а размер критического зародыша равен 3–5 частиц. Этот режим роста обусловлен исходной структурой ступени, сформированной при $T > 830 \text{ }^\circ\text{C}$, что предполагает относительно высокую (критическую) плотность кинков, обеспечивающую встраивание адатомов при используемых значениях R так, что АL-режим не реализуется. Однако при уменьшении температуры до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ данный режим становится преобладающим, а размер критического зародыша изменяется незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Misbah C., Pierre-Louis O., Saito Y. Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view // Rev. Mod. Phys. 2010. **82**, N 1. P. 981–1040.
2. Evans J. W., Thiel P. A., Bartelt M. C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds // Surf. Sci. Rep. 2006. **61**, N 1. P. 1–128.
3. Никифоров А. И., Тимофеев В. А., Тийс С. А., Пчеляков О. П. Формирование наногетероструктур Ge/Si и Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Автометрия. 2014. **50**, № 3. С. 5–12.
4. Емельянов Е. А., Феклин Д. Ф., Путятю М. А. и др. Гетероэпитаксия плёнок А^{III}В^V на вицинальных подложках Si(001) // Автометрия. 2014. **50**, № 3. С. 13–24.
5. Omi H., Homma Y., Tonchev V., Pimpinelli A. New types of unstable step-flow growth on Si(111)-(7 × 7) during molecular beam epitaxy: Scaling and universality // Phys. Rev. Lett. 2005. **95**, N 21. 216101.
6. Filimonov S., Cherepanov V., Hervieu Yu., Voigtländer B. Multistage nucleation of two-dimensional Si islands on Si(111)-7 × 7 during MBE growth: STM experiments and extended rate-equation model // Phys. Rev. B. 2007. **76**, N 3. 035428.
7. Rogilo D. I., Fedina L. I., Kosolobov S. S. et al. Critical terrace width for two-dimensional nucleation during Si growth on Si(111)-(7 × 7) surface // Phys. Rev. Lett. 2013. **111**, N 3. 036105.
8. Роголо Д. И., Федина Л. И., Косолюбов С. С., Латышев А. В. Формирование двумерных островков на поверхности Si(111) при гомоэпитаксиальном росте // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2014. **9**, № 2. С. 156–166.
9. Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B., Stenin S. I. Transformations on clean Si(111) stepped surface during sublimation // Surf. Sci. 1989. **213**, N 1. P. 157–169.

10. **Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Aseev A. L.** Self-diffusion on Si(111) surfaces // *Phys. Rev. B.* 1996. **54**, N 4. P. 2586–2589.
11. **Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S.** Structural analysis of Si(111)- 7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy // *Journ. Vac. Sci. and Technol. A.* 1985. **3**, N 3. P. 1502–1506.
12. **Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C.** The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.* 1951. **243**, N 866. P. 299–358.
13. **Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.** Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surf. Sci.* 1985. **164**, N 2–3. P. 367–392.
14. **Yang Y.-N., Williams E. D.** Domain-boundary-induced metastable reconstructions during epitaxial growth of Si/Si(111) // *Phys. Rev. B.* 1995. **51**, N 19. P. 13238–13243.
15. **Mysliviček J., Jarolimek T., Šmilauer P. et al.** Magic islands and barriers to attachment: A Si/Si(111) 7×7 growth model // *Phys. Rev. B.* 1999. **60**, N 19. P. 13869–13873.
16. **Fedina L. I., Sheglov D. V., Kosolobov S. S. et al.** Precise surface measurements at the nanoscale // *Meas. Sci. and Technol.* 2010. **21**, N 5. 054004.
17. **Ichikawa M., Doi T.** Observation of Si(111) surface topography changes during Si molecular beam epitaxial growth using microprobe reflection high-energy electron diffraction // *Appl. Phys. Lett.* 1987. **50**, N 17. P. 1141–1143.
18. **Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B., Stenin S. I.** Reflection electron microscopy study of structural transformations on a clean silicon surface in sublimation, phase transition and homoepitaxy // *Surf. Sci.* 1990. **227**, N 1–2. P. 24–34.
19. **Venables J. A.** Atomic processes in crystal growth // *Surf. Sci.* 1994. **299–300**. P. 798–817.
20. **Ranguelov B., Altman M. S., Markov I.** Critical terrace width for step flow growth: Effect of attachment-detachment asymmetry and step permeability // *Phys. Rev. B.* 2007. **75**, N 24. 245419.
21. **Kandel D.** Initial stages of thin film growth in the presence of island-edge barriers // *Phys. Rev. Lett.* 1997. **78**, N 3. P. 499–502.

Поступила в редакцию 11 декабря 2015 г.
