

УДК 539.211.537.533

С. С. Косолюбов¹, А. В. Латышев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: latyshev@thermo.isp.nsc.ru

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ СТУПЕНЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ (111) *

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии исследованы структурные и морфологические трансформации поверхности кремния (111) в условиях повышенной концентрации поверхностных вакансий, сформированных в процессе термического травления кремния молекулярным кислородом. Измерены скорости смещения атомных ступеней при различных давлениях кислорода в сверхвысоковакуумной камере. Проанализировано влияние поверхностных вакансий на диффузию адатомов по поверхности кристалла в условиях воздействия внешнего электрического поля.

Введение

Понимание основных механизмов диффузии собственных точечных дефектов (адсорбированных атомов и поверхностных вакансий) на поверхности кристалла при сублимации, эпитаксиальном росте и адсорбции чужеродных атомов является важным, поскольку диффузия имеет большое практическое значение для современных полупроводниковых технологий [1]. С развитием техники молекулярно-лучевой эпитаксии значительное внимание уделялось исследованию физических свойств адатомов на поверхности кристалла, в то же время наличие на поверхности вакансий в большинстве случаев не рассматривалось, что связано, по-видимому, с трудностью проведения экспериментов в условиях генерации термических вакансий. Однако для описания ряда физических процессов, таких как сублимация, плавление и травление кристалла, наличие поверхностных вакансий необходимо учитывать.

Существенная роль поверхностных вакансий в процессах формирования морфологии поверхности кремния – базового материала в современных полупроводниковых технологиях, была отмечена в ряде работ, посвященных

исследованию термического травления поверхности кремния в атмосфере кислорода [2–8]. Взаимодействие кислорода с поверхностью кремния представляет интерес как для технологических применений, поскольку формирование диэлектрических слоев окисленного кремния является одной из важнейших стадий в производстве современных полупроводниковых устройств, так и с фундаментальной точки зрения – для понимания атомных механизмов формирования поверхности и границ раздела полупроводник – диэлектрик.

Элементарные атомные процессы, протекающие на поверхности полупроводника при взаимодействии с молекулами газовой атмосферы, определяются механизмами взаимодействия продуктов реакции с поверхностными стоками. При взаимодействии кислорода с поверхностью кремния продуктами реакции могут быть как молекулы диоксида кремния, так и газообразного монооксида кремния [9; 10]. При низких температурах и / или высоких давлениях окислителя на поверхности формируются зародыши диоксида кремния, в то время как при повышенных температурах и низких давлениях

* Работа частично поддержана РФФИ (грант № 07-02-01003) и Научной школой НШ 8401.2006.8.

Авторы выражают благодарность Е. Е. Родякиной и Д. В. Щеглову за помощь в проведении экспериментов.

кислорода реакция окисления кремния происходит преимущественно с образованием газообразного монооксида кремния. В этих условиях происходит термическое травление поверхности кремния кислородом за счет переноса кремния из кристаллического состояния в пар.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению начальных стадий термического окисления поверхности кремния кислородом, в литературе мало внимания уделяется исследованию процессов трансформации морфологии поверхности кремния при термическом травлении кремния кислородом. В частности, остаются невыясненными механизмы формирования, диффузии и взаимодействия поверхностных вакансий с атомными ступенями, дислокациями, двумерными островками на поверхности кристалла.

Применение методов электронной микроскопии для *in situ* анализа структурных и морфологических трансформаций поверхности кремния позволяет получать информацию о взаимодействии точечных дефектов с поверхностными стоками. В данной работе описываются особенности поведения атомных ступеней на поверхности кремния (111) в процессах сублимации и термического травления кремния молекулярным кислородом с учетом влияния ансамбля поверхностных вакансий.

Методика эксперимента

В настоящее время электронная микроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя методом исследования в физике твердого тела, так как обладает высоким пространственным разрешением, достигающим величин атомных и субатомных размеров. Для исследования структуры и морфологии поверхности был применен метод сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ-ОЭМ) [11]. Этот метод позволяет визуализировать такие элементы рельефа атомно-чистой поверхности, как атомные ступени, высота которых на грани кремния (111) составляет 0,31 нм, сверхструктурные домены, дислокации, двумерные и трехмерные островки роста [12]. В отличие от просвечивающей электронной микроскопии и микроскопии медленных электронов, в методе отражательной электронной микроскопии диагностирующий пучок высокоэнергетичных электронов направляется на исследуемую поверхность под

малым углом (порядка брэгговского). С одной стороны, это позволяет исследовать поверхности объемных материалов и избежать сложной процедуры подготовки тонких образцов, используемых в просвечивающей электронной микроскопии. С другой стороны, скользкое падение электронного пучка приводит к возникновению двух различных масштабов увеличения вдоль и перпендикулярно направлению падения пучка, отличающихся в 30–50 раз, что необходимо учитывать при анализе ОЭМ-изображений. Высокая чувствительность метода к структуре поверхностных слоев исследуемого кристалла требует создания вблизи образца сверхвысоковакуумных условий, необходимых для приготовления и сохранения атомно-чистых поверхностей. Сверхвысоковакуумные условия обеспечивались с помощью устройства дифференциальной криогенной откачки, разработанного в ИФП СО РАН [13].

Для исследований структурных и морфологических изменений поверхности кристалла при экспозиции в газовой атмосфере была разработана и адаптирована к сверхвысоковакуумной камере электронного микроскопа система прецизионного напуска газов. Система конструктивно состоит из баллона с газом (кислород), адсорбционного насоса для откачки остаточной атмосферы, вакуумных клапанов и прецизионного натекателя с электронным блоком управления. Для создания малых давлений кислорода в сверхвысоковакуумной камере электронного микроскопа использовался твердотельный источник кислорода на основе двуокиси бария. Твердотельный источник представляет собой трубку из тонкостенного металла, заполненную двуокисью бария и закрепленную в держателе с контактными площадками из тантала. Нагрев источника кислорода осуществлялся пропусканием постоянного электрического тока.

Результаты

Поверхность кремния (111) при сублимации. Исходная атомно-чистая поверхность кремния (111) была получена в процессе термического отжига подложки при температуре 1300 °С в сверхвысоковакуумных условиях в течение нескольких минут. После отжига поверхность кристалла содержала систему регулярно расположенных атомных ступеней, пред-

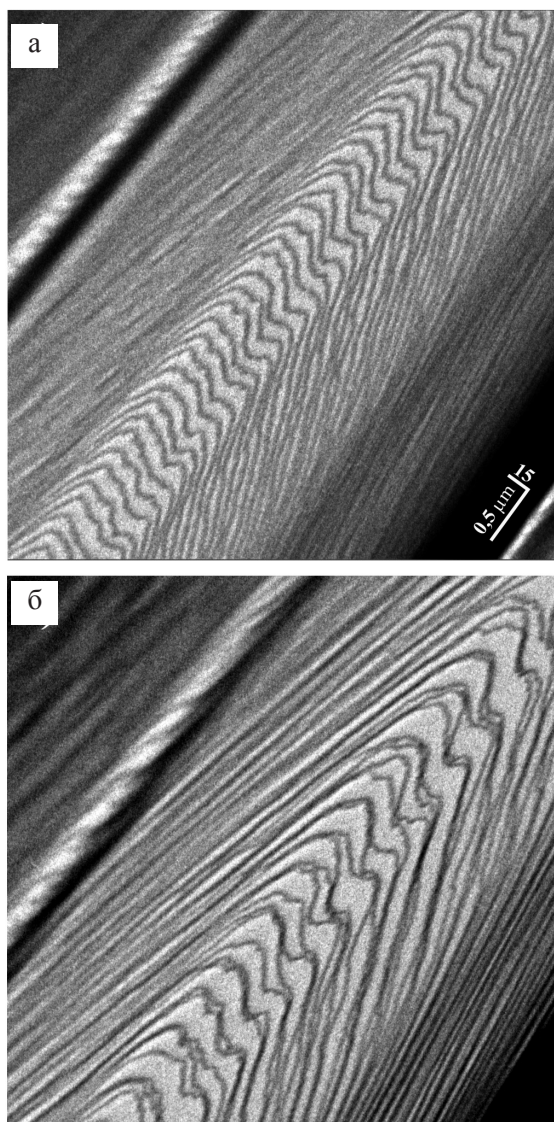


Рис. 1. ОЭМ-изображения поверхности кремния (111) с системой регулярных ступеней (а) и эшелонов ступеней (б) после высокотемпературного отжига в сверхвысоковакуумной камере при 900 °С

ставленных на ОЭМ-изображении (рис. 1, а), в виде тонких извилистых линий темного контраста. Атомные ступени, высота которых на (111) поверхности кремния составляет 0,31 нм, ограничивают области более светлого контраста, представляющие собой сингулярные террасы. При температурах подложки выше 830 °С наблюдалось перемещение атомных ступеней по поверхности кристалла в направлении вышележащих террас. На рис. 1, а это соответствует направлению из левого нижнего в правый верхний угол изображения. Перемещение атомных ступеней обусловлено процессом сублимации кристалла, при котором происходит удаление атомов с поверхности кристалла в пар. Механизм удаления атомов

можно представить в виде последовательного отрыва атома из края ступени, диффузией по террасе и последующей десорбции атома кремния в газовую фазу [14; 15].

Экспериментально обнаружено, что скорость перемещения атомных ступеней в процессе сублимации кристалла зависит от температуры и расстояния между атомными ступенями [16; 17]. Температурная зависимость скорости движения ступеней описывается экспоненциальным законом с энергией активации $4,2 \pm 0,2$ эВ, величина которой близка к энтальпии сублимации кремния [18]. Детальные исследования морфологии поверхности кремния при повышенных температурах показали, что распределение ступеней на поверхности кристалла не всегда оказывается равномерным. Было обнаружено, что в условиях нагрева кристалла кремния пропусканием постоянного электрического тока при определенных температурах на поверхности нарушается регулярное расположение атомных ступеней и формируется система эшелонов ступеней [19].

Эшелон ступеней представляет собой область на поверхности кристалла, содержащую скопление близкорасположенных атомных ступеней. На рис. 1, б представлено ОЭМ-изображение начальных стадий образования эшелонов атомных ступеней на поверхности кремния (111). Следует отметить, что в результате сближения атомных ступеней на поверхности кристалла сформировались участки с малой плотностью атомных ступеней и, соответственно, большими террасами (ср. рис. 1, а и б). В работах [19; 20] показано, что формирование эшелонов атомных ступеней при нагреве кристалла пропусканием постоянного электрического тока наблюдается в определенных температурных интервалах. Так, при пропускании электрического тока в направлении нижележащих террас эшелонирование атомных ступеней происходит в интервалах температур подложки 830–1 050 и 1 250–1 350 °С. При изменении полярности приложенного к кристаллу напряжения (смене направления протекания электрического тока) формирование эшелонов наблюдается при температурах 1 050–1 250 °С и выше 1 350 °С.

Для объяснения наблюдаемых перестроек атомных ступеней на поверхности кристалла обычно используется два подхода. Первый из них включает в рассмотрение существование эффективного заряда адатома кремния [16].

Влияние электрического тока на распределение атомных ступеней на поверхности кристалла указывает на существование дрейфа адатомов по поверхности полупроводника под действием электрического поля. Первое теоретическое обоснование эффекта кинетической нестабильности морфологии поверхности при резистивном нагреве кристалла электрическим током было предложено С. Стояновым [21; 22]. Он включил в классическую теорию Бартона, Кабреры, Франка (БКФ) [14] внешнюю силу, действующую на эффективный заряд адатомов. Другой подход основан на предположении об изменении свойств атомной ступени. Предполагается, что при определенных температурах не все адатомы, достигающие ступень в процессе диффузионного массопереноса, встраиваются в ступень [23; 24]. Часть адатомов может пересекать ступень, не взаимодействуя с ней. Теоретические расчеты показывают, что такой переход к нелокальному транспорту может привести к возникновению нестабильности атомных ступеней в процессе сублимации кристалла.

С. Мисбах и др. [2] указывают на возможное влияние поверхностных вакансий на процессы эшелонирования атомных ступеней. Авторы этой теоретической работы включили поверхностные вакансии в рассмотрение процесса сублимации кристалла, нагреваемого постоянным электрическим током. Основываясь на гипотезе существования эффективного заряда поверхностных вакансий, исследователи предположили, что в приложенном электрическом поле вакансии будут двигаться в направлении, противоположном направлению движения адатомов. На основании сделанных предположений было показано, что изменение распределения атомных ступеней на поверхности кристалла, наблюдаемое при смене направления нагревающего электрического тока, обусловлено электромиграцией поверхностных вакансий. Несмотря на повышенный интерес к проблеме эшелонирования атомных ступеней на поверхности кремния, на данный момент нет экспериментальных подтверждений или опровержений влияния поверхностных вакансий на процессы эшелонирования атомных ступеней. Это, по-видимому, обусловлено трудностями в формировании и управлении ансамблем вакансий на поверхности кристалла.

Следует отметить, что термическое травление кремния в малых потоках кислорода может приводить к существенному изменению морфо-

логии поверхности [3; 25–27]. Основные особенности взаимодействия кислорода с поверхностью кремния рассмотрены в работах [9; 10]. Интересные результаты анализа трансформаций поверхности кремния на начальных стадиях травления кислородом чистых поверхностей кремния были получены методами сверхвысоковакуумной электронной микроскопии [4–8; 28] и сканирующей туннельной микроскопии (см., например: [29; 30]). С помощью метода СВВ-ОЭМ Шимузу и др. [26] показали, что при температуре выше 500 °C напуск кислорода в камеру электронного микроскопа приводит к смещению атомных ступеней в направлении вышележащих террас и образованию отрицательных островков – ямок травления глубиной в одно межплоскостное расстояние. Это было связано с формированием поверхностных вакансий в результате удаления атомов кремния с поверхности в виде монооксида кремния SiO.

В работе [7] авторы использовали процесс термического травления для получения тонких кремниевых пленок в просвечивающем электронном микроскопе. Толщина полученных пленок кремния (111) составила 10–20 нм после травления поверхности кислородом при температуре 750–800 °C. Исследования взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (100) [3; 6] показали формирование на террасах отрицательных островков эллиптической формы. Соотношение больших и малых осей эллипса составило примерно 1 : 7. На соседних террасах большие оси эллипсов были направлены перпендикулярно. Такая форма островков и их относительное расположение объясняются анизотропией диффузии вакансий на поверхности кремния (100), связанной с наличием поверхностной реконструкции (1 × 2). Формирование похожих островков также наблюдалось при травлении поверхности кремния (111) атомами группы галогенов (Br, Cl, I) [31] и при бомбардировке поверхности кремния атомами Xe [32; 33]. Несмотря на разные способы формирования поверхностных вакансий (химические реакции, ионное облучение), существенное влияние вакансий на морфологию поверхности кремния очевидно и требует детального исследования.

Адсорбция кислорода на грани кремния (111). Напуск кислорода в сверхвысоковакуумную камеру при значениях давления кислорода меньше некоторого критического P_{cr} не приводил к заметному изменению интенсивности

как основных, так и сверхструктурных дифракционных рефлексов [34]. На ОЭМ-изображениях поверхности кремния не происходило изменения электронно-микроскопического контраста, но наблюдалось направленное перемещение атомных ступеней в сторону вышележащих террас.

На рис. 2 представлена серия ОЭМ-изображений, являющихся фрагментами видеозаписи, процесса термического травления поверхности кремния (111) при 920 °С и различных давлениях кислорода. Нагрев кристалла осуществлялся пропусканием постоянного электрического тока в направлении вниз по ступеням. Такое направление было выбрано для создания условий эшелонирования атомных ступеней на поверхности кремния. При напуске кислорода в камеру образца было зарегистрировано смещение атомных ступеней в результате термического травления поверхности кремния. Увеличение давления кислорода приводило к увеличению скорости смещения атомных ступеней и уменьшению размеров террас. Из измерений скорости смещения атомных ступеней по поверхности кремния и среднего расстояния между ступенями были определены скорости травления поверх-

ности, которые составили 0,05 (а), 0,12 (б), 0,16 (в) и 0,25 МС/с (г). Смена направления, нагревающего кристалл постоянного электрического тока, как и в случае эшелонирования при сублимации, приводила к трансформации системы эшелонов в систему регулярно расположенных ступеней.

Эксперименты показывают, что в процессе термического травления поверхности кремния по ступенчато-слоевому механизму эшелонирование ступеней в интервале температур 850–1 050 °С происходит при том же направлении электрического тока, что и в случае сублимации (см. рис. 2). Иными словами, при напуске кислорода эшелоны ступеней на поверхности кремния сохранялись в условиях нагрева кристалла пропусканием постоянного электрического тока в направлении нижележащих террас, а система регулярных ступеней формировалась в случае, когда электрический ток протекал в противоположном направлении. Более того, исследования морфологии поверхности кремния во втором (1 050–1 250 °С) и третьем (1 250–1 350 °С) температурных интервалах эшелонирования, проведенные в условиях адсорбции кислорода, также не показали значительных измене-

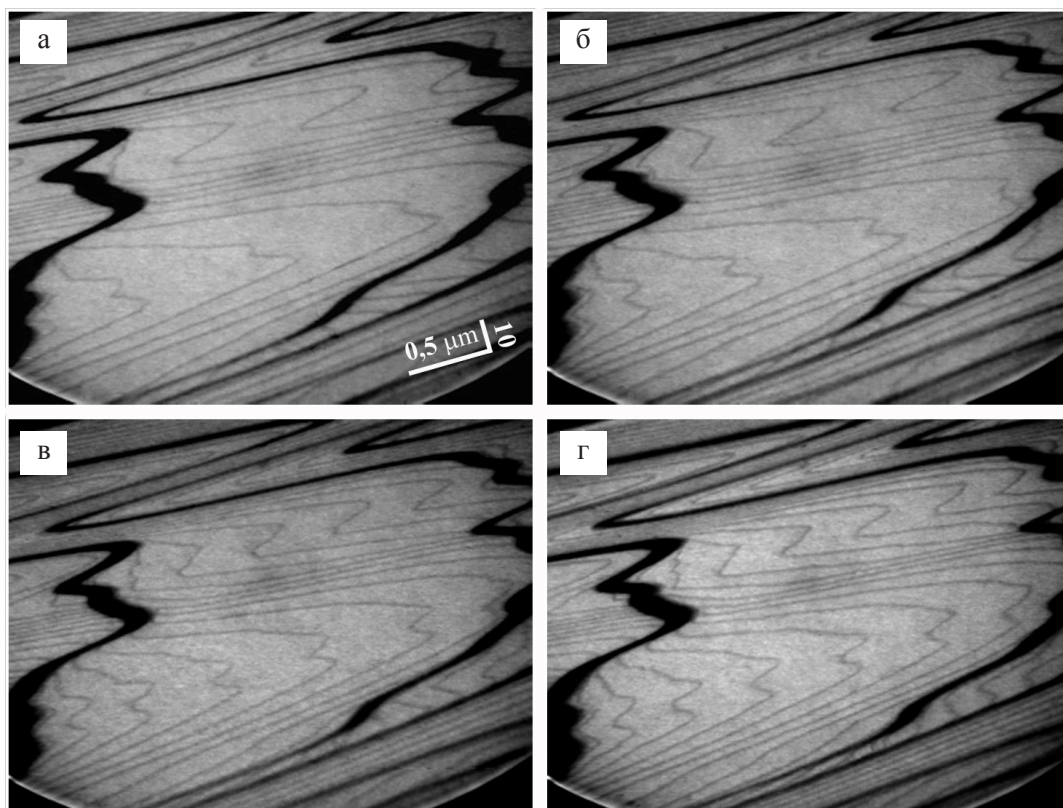


Рис. 2. Серия ОЭМ-изображений поверхности кремния (111) при температуре 920 °С в условиях термического травления при различных давлениях кислорода P_1 (а) < P_2 (б) < P_3 (в) < P_4 (г)

ний в распределении атомных ступеней по сравнению со случаем сублимации. Однако следует заметить, что в случае, когда на поверхности изначально были сформированы маленькие эшелоны, состоящие из трех-пяти ступеней, напуск кислорода при температуре подложки 900 °С приводил к исчезновению эшелонов и формированию системы регулярно расположенных ступеней [35].

Важными параметрами, характеризующими процессы изменения морфологии поверхности кремния при термическом отжиге и травлении, являются равновесный поток атомов кремния с поверхности кристалла j_0 , который может быть вычислен из данных по равновесному давлению пара кремния P_0 , и поток молекул газа на поверхность кремния z_0 , зависящий от давления газа P в камере образца. Расчеты, проведенные с помощью молекулярно-кинетической теории, показывают, что в процессе термического травления кремния кислородом при температурах менее 850 °С и давлениях газа более $1,0 \times 10^{-9}$ мм рт. ст. количество атомов кремния, испаряющихся с единицы площади поверхности в единицу времени, будет меньше количества молекул кислорода, испытывающих соударение с поверхностью кристалла. Это означает, что если все молекулы кислорода, соударяющиеся с поверхностью кремния, прореагируют с кремнием, то скорость травления поверхности будет превышать скорость испарения кристалла уже при давлении 10^{-9} мм рт. ст.

С увеличением давления кислорода в сверхвысоковакуумной камере следует ожидать увеличения плотности поверхностных вакансий и соответственно более высоких скоростей травления поверхности. Это подтверждается проведенными измерениями скоростей движения атомных ступеней при термическом травлении поверхности кремния кислородом при различных давлениях газа (рис. 3). Нестабильность эшелонов, состоящих из небольшого количества ступеней, связывается с наблюдаемым в экспериментах уменьшением размеров террас. Изменение размеров террас, расположенных между эшелонами ступеней (см. рис. 2), по-видимому, обусловлено уменьшением эффективной длины миграции адатома кремния вследствие появления дополнительных стоков в виде поверхностных вакансий. Заметим, что среднее расстояние между атомными ступенями на атомно-чистой поверхности кремния при сублимации, согласно работе [36], зависит

от температуры. С увеличением температуры от 1050 до 1200 °С расстояние между ступенями уменьшалось, что было связано с формированием вакансий на поверхности в процессе сублимации кремния.

Совокупность полученных экспериментальных данных, характеризующих поведение атомных ступеней при взаимодействии с кислородом, позволяет предположить, что в рассматриваемом вакансионном механизме термического травления присутствие на поверхности кристалла ансамбля вакансий не влияет на механизмы эшелонирования атомных ступеней, однако может приводить к уменьшению диффузионной длины адатомов кремния. Это может быть объяснено либо отсутствием заряда поверхностной вакансии во всем исследованном интервале температур подложки 850–1260 °С, либо тем фактом, что механизм травления поверхности не связан с образованием поверхностных вакансий, и наблюдаемые эффекты обусловлены диффузией и взаимодействием адатомов кислорода с атомами ступени. Для выяснения наиболее вероятного механизма термического травления поверхности кремния кислородом необходимы дополнительные исследования.

Расчет концентрации вакансий и адатомов в рамках БКФ. Поверхностная диффузия детально рассмотрена в теории Бартона, Кабреры, Франка (БКФ) [14]. Согласно этой теории, движение атомных ступеней по поверхности сублимирующего кристалла обусловлено процессами испарения атомов с поверхности кристалла. Процесс испарения атомов можно представить в виде нескольких последовательных стадий: отрыв атома

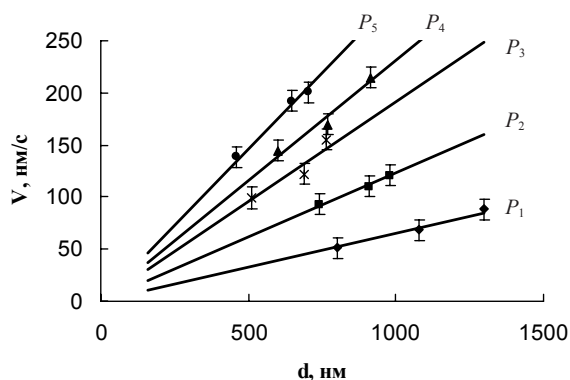


Рис. 3. Экспериментальные зависимости скорости смещения атомных ступеней V на поверхности кремния (111) от размеров террас d при различных давлениях кислорода ($P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5$)

из излома ступени и диффузия вдоль ступени, затем отрыв атома от ступени и диффузия по террасе и, наконец, испарение с террасы в пар. Учет влияния поверхностных вакансий на диффузионные процессы, протекающие на поверхности кристалла, приводит к появлению системы нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка [37]. Эти уравнения описывают изменение концентрации адатомов и вакансий на террасе между атомными ступенями. Для учета процессов генерации вакансий, инициированных адсорбцией атомов кислорода, а также диффузии вакансий в объем кристалла, введем в систему уравнений дополнительные члены, учитывающие эти процессы. Внешний источник вакансий постоянной мощности эквивалентен добавлению в правую часть диффузионного уравнения для вакансий константы F :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho - \frac{\rho}{\tau_p} - K\rho\sigma + K\rho_0\sigma_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \Lambda\nabla^2 \sigma - \frac{\sigma}{\tau_\sigma} - K\rho\sigma + K\rho_0\sigma_0 + F, \quad (2)$$

где ρ , σ – соответственно, концентрации адатомов и вакансий; ρ_0 , σ_0 – равновесные концентрации адатомов и вакансий; D , Λ – коэффициенты поверхностной диффузии адатома и вакансии; τ_p , τ_σ – времена жизни адатома и вакансии в состоянии адсорбции на террасе; K – коэффициент, учитывающий процессы генерации и аннигиляции адатомов и вакансий на террасе. Поясним некоторые члены системы уравнений (1), (2): $D\nabla^2 \rho$, $\Lambda\nabla^2 \sigma$ – диффузионные члены, описывающие поверхностную диффузию адатомов и вакансий; $K\rho_0\sigma_0$, $K\rho\sigma$ – скорости генерации и аннигиляции пар адатом – вакансия на террасе; $-\rho/\tau_p$, $-\sigma/\tau_\sigma$ – члены, учитывающие испарение адатома и уход вакансии в объем, соответственно.

Следует отметить, что в системе нелинейных дифференциальных уравнений (1), (2) не учитывается образования кластеров вакансий и адатомов. Однако даже при таком упрощении система уравнений трудна для аналитического решения. Рассмотрим случай, когда скорость испарения адатомов с поверхности кристалла не велика. Тогда можно предположить незначительные изменения плотности адатомов и вакансий. Введем величины $\delta\rho$ и $\delta\sigma$, малые по сравнению с равновесными значениями концентрации адатомов и вакансий:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \delta\sigma. \quad (4)$$

Линеаризуем дифференциальные уравнения, подставив выражения (3), (4) в уравнения (1) и (2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} = & D\nabla^2 \delta\rho - \left(\frac{1}{\tau_p} + K\sigma_0 \right) \cdot \delta\rho - \\ & - K\rho_0\delta\sigma + \left(-\frac{\rho_0}{\tau_p} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta\sigma)}{\partial t} = & \Lambda\nabla^2 \delta\sigma - \left(\frac{1}{\tau_\sigma} + K\rho_0 \right) \cdot \delta\sigma - \\ & - K\sigma_0\delta\rho + \left(-\frac{\sigma_0}{\tau_\sigma} \right) + F. \end{aligned} \quad (6)$$

В случае, когда скорость движения ступени по поверхности кристалла мала по сравнению с темпами диффузии адатомов и вакансий (т. е. ситуация, близкая к равновесию), значения производных $\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t}$, $\frac{\partial(\delta\sigma)}{\partial t}$ можно приравнять к нулю. Тогда линеаризованные уравнения примут вид:

$$D\nabla^2 \delta\rho - \left(\frac{1}{\tau_p} + K\sigma_0 \right) \cdot \delta\rho - K\rho_0\delta\sigma = \frac{\rho_0}{\tau_p}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Lambda\nabla^2 \delta\sigma - \left(\frac{1}{\tau_\sigma} + K\rho_0 \right) \cdot \delta\sigma - \\ - K\sigma_0\delta\rho + F = \frac{\sigma_0}{\tau_\sigma}. \end{aligned} \quad (8)$$

Получим систему линейных неоднородных дифференциальных уравнений второго порядка. Граничные условия, в соответствии с данными работы [37], запишем таким образом, чтобы на ступенях концентрация адатомов и вакансий была равновесной:

$$\rho(\pm l/2) = \rho_0, \quad (9)$$

$$\sigma(\pm l/2) = \sigma_0. \quad (10)$$

Тогда решения системы уравнений (5), (6) для относительного изменения концентраций адатомов и вакансий в случае различных скоростей генерации вакансий из внешнего источника будут выглядеть, как показано на рис. 4. График распределения относительного изменения концентраций адатомов $\delta\rho(x)$ (пунктирные линии) и вакансий $\delta\sigma(x)$ (сплошные линии), в условиях, близких к равновесным, также представлен на рис. 4.

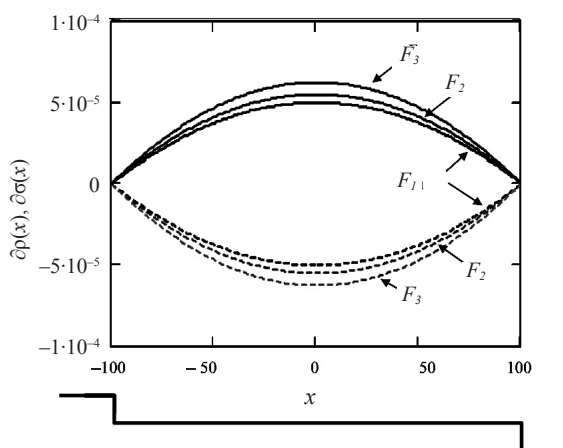


Рис. 4. Результаты расчетов относительных изменений концентраций адатомов $\delta\rho(x)$ (пунктирная линия) и поверхностных вакансий $\delta\sigma(x)$ (сплошная линия) на террасе между атомными ступенями для различных скоростей генерации вакансий ($F_1 < F_2 < F_3$)

Расстояние между ступенями $l = 200$, где за единицу длины принято расстояние между соседними положениями адсорбции для адатома на поверхности кремния (111). На ступенях выполняются граничные условия (9), (10), соответствующие поддержанию равновесных концентраций. В середине террасы ($x = 0$) наблюдается уменьшение концентрации адатомов и увеличение концентрации вакансий за счет испарения и аннигиляции пар адатом – вакансия.

Сравнение расчетных значений с экспериментальными данными. Приведем оценки некоторых параметров, используемых в диффузионных уравнениях (7), (8). Согласно экспериментальным данным [38; 39], вблизи температуры сверхструктурного перехода на поверхности кремния (111) равновесная концентрация адатомов кремния ρ_0 составляет величину порядка 0,2 МС. Свободная энергия адатома составляет $E_s = 0,15$ эВ. Следовательно, энергия испарения адатома с террасы W_s , равная разнице полной энергии испарения W и свободной энергии адатома E_s , составляет 4,05 эВ. Тогда время жизни адатома до испарения в пар $\tau_p = 1,4 \times 10^4$ с. Коэффициент диффузии $D = 2 \times 10^{-8}$ см² с⁻¹ определяется через энергию активации поверхностной диффузии U_s , которая, согласно данным работ [40; 41], составляет порядка 1,3 эВ. В работе [42] сообщается, что энергия активации диффузии вакансии в объеме кремния порядка 4,1 эВ. Тогда характерное время жизни вакансии на террасе, определяемое процессом стока вакансии

в объем кристалла, составляет $\tau_v = 2,2 \times 10^4$ с. Скорость испарения в наших условиях определяется как отношение равновесной концентрации адатомов к времени жизни адатома $\rho_0/\tau_p = 10^{-5}$ с⁻¹.

Согласно классическим представлениям, равновесные концентрации адатомов и вакансий на поверхности кристалла, определяемые через свободные энергии образования адатомов и вакансий, в условиях равновесия одинаковы – $\rho_0 = \sigma_0$. Однако это справедливо только при условии малости ρ_0 и σ_0 по сравнению с поверхностной плотностью атомов n_0 , т. е. когда адатомы можно рассматривать как идеальный газ. Поясним это на простом примере, рассматривая формирование адатома и вакансии на поверхности кристалла в модели Косселя. Образование адатома можно представить как перемещение атома из положения адсорбции в изломе на ступени в положение адсорбции на террасе. В этом процессе необходимо разорвать три связи, образованные атомом в изломе с ближайшими соседними атомами кристалла, и образовать одну связь с атомом террасы. Таким образом, полностью разрываются только две связи. Аналогичным образом образование поверхностной вакансии может быть представлено как отрыв атома из террасы и встраивание в излом на ступени. При этом разрываются пять связей атома террасы с соседними атомами кристалла, и формируются три связи в положении адсорбции на изломе. Суммарное изменение количества полностью разорванных связей составляет опять только две связи. Следовательно, в рамках такой простой модели равновесные концентрации адатомов и вакансий должны быть равны.

Следует заметить, что экспериментальные работы [38; 39] показывают наличие значительного количества адатомов на поверхности кремния при температурах около 900 °С, в то время как при более высоких температурах (вблизи температуры плавления кремния) отмечается увеличение концентрации вакансий [19; 43]. Это свидетельствует о различных энергиях формирования адатомов и вакансий на поверхности кремния. По-видимому, для более точного расчета энергии формирования точечных дефектов необходимо учитывать энергию релаксации решетки вокруг дефекта, а также принимать во внимание эффекты, обусловленные не только ближайшими к дефекту соседями, но и атомами,

расположенными во второй и третьей координатных сферах. Анализ литературных источников показывает, что экспериментальное определение равновесной плотности поверхностных вакансий не проводилось, что связано, по-видимому, с трудностями регистрации малых концентраций вакансий. Тем не менее оценить величину равновесной концентрации поверхностных вакансий можно, анализируя скорость перемещения атомных ступеней по поверхности кристалла.

В случае травления поверхности кремния кислородом, скорость генерации вакансий из внешнего источника можно выразить через давление газа. Если предположить, что в наших экспериментальных условиях все молекулы кислорода реагируют с атомами кремния с образованием пары вакансий и что коэффициент прилипания молекулы кислорода к поверхности равен единице, то скорость генерации вакансий на поверхности кремния будет равна удвоенному количеству молекул кислорода, адсорбирующихся на единицу площади поверхности кристалла в единицу времени:

$$F = 3,51 \cdot 10^{22} \cdot \frac{2P}{(MT)^{1/2}},$$

где P – давление газа над поверхностью, M – относительная молекулярная масса газа, T – термодинамическая температура газа. С увеличением скорости генерации вакансий F на поверхности наблюдается увеличение концентрации вакансий σ и уменьшение концентрации адатомов ρ в центре террасы. Очевидно, с увеличением концентраций поверхностных

вакансий и адатомов увеличивается поток точечных дефектов к атомным ступеням. В рамках рассматриваемой модели скорость перемещения атомной ступени определяется потоками атомов и вакансий к ступени. Скорость движения ступени, согласно [37], можно выразить через градиенты концентраций по формуле:

$$V = 2D \frac{\rho_0}{n_0} \frac{\partial \rho}{\partial x} (l/2) - 2\Lambda \frac{\sigma_0}{n_0} \frac{\partial \sigma}{\partial x} (l/2).$$

На рис. 5 представлены графики зависимости скорости ступени от скорости генерации F для террас различной ширины (a) и от размеров террасы для различных значений F (b). Полученные расчетные зависимости качественно описывают экспериментальные данные по скорости смещения атомных ступеней на поверхности кремния (111) при различных давлениях кислорода P и размерах террас d (см. рис. 5). С увеличением скорости генерации вакансий F наблюдается увеличение скорости смещения атомной ступени. Причем для ступеней с большими террасами скорость смещения ступеней больше при постоянном значении F .

Для рассматриваемого случая малых отклонений концентраций от равновесных значений скорость ступени зависит от величин равновесной концентрации адатомов и вакансий ρ_0, σ_0 . Совпадение расчетной и экспериментально измеренной скорости движения ступени достигается при значениях $\sigma_0 = 0,023$. Иными словами, равновесная концентрация вакансий при этих температурах должна быть на

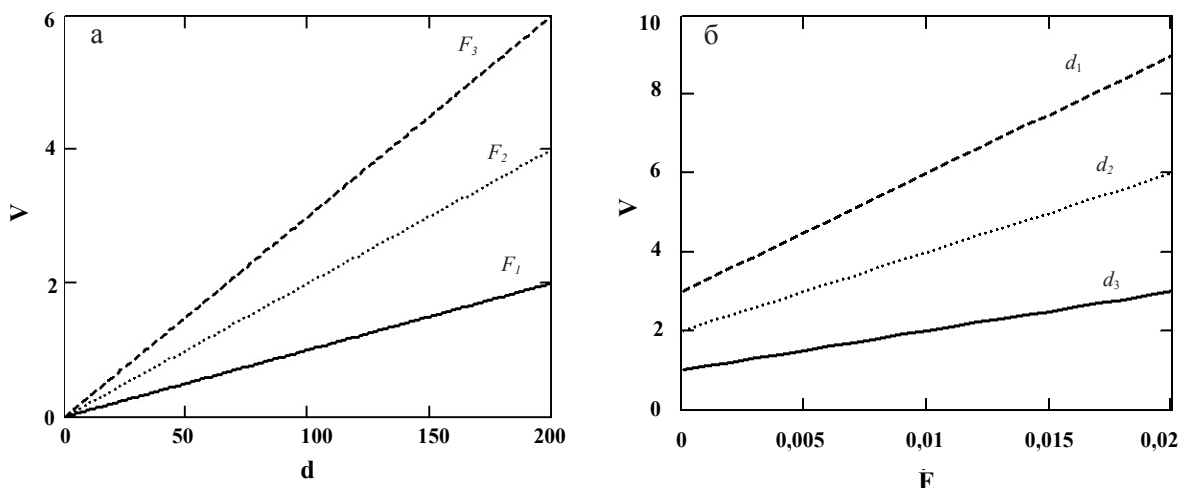


Рис. 5. Результаты расчетов зависимости скорости ступени V от скорости генерации вакансий F для террас различной ширины (a) и размеров террасы d при различных значениях скорости генерации вакансий F (b)

порядок меньше равновесной концентрации адатомов, что согласуется с экспериментальными данными, полученными другими авторами. В частности, это объясняет тот факт, что при быстром охлаждении кремния от 900 °С до комнатной температуры на поверхности (111) наблюдается образование двумерных «положительных» островков, в то время как скопленных вакансий не формируется.

Заключение

В заключение отметим, что проведенные исследования указывают на влияние адсорбции молекулярного кислорода на распределение атомных ступеней на поверхности кремния в условиях резистивного нагрева подложки пропусканием электрического тока. Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют провести оценки равновесных концентраций поверхностных вакансий на поверхности кремния.

Список литературы

1. Латышев А. В., Асеев А. Л. Атомные ступени на поверхности кремния // Новосибирск: СО РАН, 2006. 242 с.
2. Misbah C., Pierre-Louis O., Pimpinelli A. Advacancy-induced step bunching on vicinal surfaces. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 17283.
3. Kahata H., Yagi K. The effect of surface anisotropy of Si(001)2×1 on hollow formation in the initial stage of oxidation as studied by reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1989. Vol. 220. P. 131.
4. Shimuzu N., Tanishiro Y., Takayanagi K. et al. On the vacancy formation and diffusion on the silicon (111) 7×7 surfaces under exposures of low oxygen pressure studied by in situ reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 28.
5. Hannon J. B., Bartelt M. C., Bartelt N. C. et al. Etching of the Si (001) surface with molecular oxygen // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81. P. 4676.
6. Kahata H., Yagi K. Preferential diffusion of vacancies perpendicular to the dimers on Si(100) 2×1 surfaces studied by UHV REM // Jap. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. P. L1042.
7. Ozawa S., Yamanaka A., Kobayashi K. A new technique to produce clean and thin silicon films in situ in a UHV electron microscope for TEM-TED studies of surfaces. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. L655.
8. Murooka K., Tanishiro Y., Takayanagi K. Dynamic observation of oxygen-induced step movement on the Si (111) 7×7 surface by high-resolution reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1992. Vol. 275. P. 26.
9. Lander J. J., Morrison J. Low voltage electron diffraction study of the oxydation and reduction of silicon // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 2089.
10. Smith F. W., Ghidini G. Reaction of oxygen with Si (111) and (100): critical conditions for the growth of SiO₂ // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. P. 1300.
11. Osakabe N., Tanishiro Y., Yagi K. et al. Image contrast of dislocation and atomic steps on (111) silicon surface in reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. P. 424.
12. Lатышев А. В., Красильников А. Б., Асеев А. Л. Application of UHV REM for the study of clean silicon surface in sublimation, epitaxy and phase transitions // Microscopy Research and Technique. 1992. Vol. 20. P. 341.
13. Крошков А. А., Баранова Э. А., Якушенко О. А. и др. Устройство для дифференциальной сверхвысоковакуумной откачки электронного микроскопа // ПТЭ. 1985. № 1. С. 199.
14. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей. // Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Иностран. лит., 1959. С. 10–109.
15. Латышев А. В. Атомные процессы на поверхности кристалла: Учеб. пособие. Новосибирск. 2006. 96 с.
16. Латышев А. В., Асеев А. Л., Красильников А. Б. и др. Поведение моноатомных ступеней на поверхности Si (111) при сублимации в условиях нагрева электрическим током // Докл. АН. 1988. Т. 300. С. 84.
17. Alfonso C., Heyraud J. C., Metois J. J. About the sublimation of Si surfaces vicinal of (111) // Surf. Sci. Lett. 1993. Vol. 291. P. L745.
18. Honig R. E. Sublimation studies of silicon in the mass spectrometer // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. 1610–1611.
19. Lатышев А. В., Асеев А. Л., Красильников А. Б. et al. Transformations on clean Si (111) stepped surface during sublimation // Surf. Sci. 1989. Vol. 213. P. 157–169.
20. Homma Y., McClelland R. J., Hibino H. DC-resistive-heating-induced step bunching on vicinal Si (111) // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. L2254.

21. *Stoyanov S.* Formation of bilayer steps during growth and evaporation of Si(001) vicinal surfaces // *Europhys. Lett.* 1990. Vol. 11. P. 361.
22. *Stoyanov S.* Heating current induced conversion between 2×1 and 1×2 domains at vicinal (001) Si surfaces – Can it be explained by electromigration of Si adatoms? // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 29. P. L659.
23. *Stoyanov S., Tonchev V.* Properties and dynamic interaction of step density waves at a crystal surface during electromigration affected sublimation // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 1590.
24. *Jeong H.-C., Weeks J. D.* Effects of step–step interactions on the fluctuations of an individual step on a vicinal surface and its wavelength dependence // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 432. P. 101–114
25. *Donig F., Feltz A., Kulakov M. et al.* Gas phase etching of Si(111)- 7×7 surfaces by oxygen observed by scanning tunneling microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. Vol. 11. P. 1955.
26. *Shimuzu N., Tanishiro Y., Kobayashi K. et al.* Reflection electron microscope study of the initial stages of oxidation of Si (111)- 7×7 surfaces // *Ultramicroscopy.* 1985. Vol. 18. P. 453.
27. *Latyshev A. V., Kosolobov S. S., Nasimov D. A. et al.* Atomic steps on the single crystal surface studied by in situ UHV Reflection Electron Microscopy // *Crystal Growth / Eds. M. Kotrla et al. Atomistic Aspects of Epitaxial Growth.* Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 281.
28. *Doi T., Ishizaka A., Ichikawa M. et al.* Observation of 1-nm-high structures on a Si (001) surface using a differential interference optical microscope. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 34. P. 2986.
29. *Wurm K., Kliese R., Hong Y. et al.* Evolution of surface morphology of Si (100)-(2×1) during oxygen adsorption at elevated temperatures // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 1567.
30. *Ando A., Sakamoto K., Miki K. et al.* Oxidation of spatially controlled atomically flat Si (001) surface // *Appl. Surf. Sci.* 1998. Vol. 130–132. P. 197.
31. *Itchkawitz B. S., McEllistrem M. T., Boland J. J.* Equivalent Step Structures along Inequivalent Crystallographic Directions on Halogen-Terminated Si (111)-(1×1) Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. P. 1.
32. *Williams F. J., Aldao C. M., Gong Y. et al.* Why Si (100) steps are rougher after etching? // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. 13829.
33. *Bedrossian P., Klitsner T.* Anisotropic vacancy kinetics and single-domain stabilization on Si (100)- 2×1 // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 646.
34. *Косолобов С. С., Асеев А. Л., Латышев А. В.* In situ исследование взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (111) методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии // *ФТП.* 2001. Т. 35. С. 1084.
35. *Latyshev A. V., Nasimov D. A., Savenko V. N. et al.* In situ REM studies of a Si (111) stepped surface during gold adsorption and oxygen treatments // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 2002. Vol. 169. P. 153.
36. *Homma Y.* Sublimation and phase transitions on Si (111) surface observed by ultrahigh vacuum scanning electron microscopy // *Surf. Rev. and Lett.* 1998. Vol. 5. P. 685.
37. *Pimpinelli A., Villian J.* What does an evaporating surface look like? // *Physica A.* 1994. Vol. 204. P. 521–542.
38. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Sokolov L. V. et al.* REM study of clean Si (111) surface reconstruction during the (7×7)-(1×1) phase transition // *Surf. Sci.* 1991. Vol. 254. P. 90.
39. *Yang Y.-N., Williams E. D.* High atom density in the « 1×1 » phase and origin of the metastable reconstructions on Si (111) // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 1862.
40. *Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B. et al.* Initial stages of silicon homoepitaxy studied by in situ reflection electron microscopy // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1989. Vol. 113. P. 421.
41. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B.* In situ REM study of silicon surface during MBE processes // *Materials Science Forum.* 1991. Vol. 69. P. 159.
42. *Bracht H., Haller E. E.* Silicon self-diffusion in isotope heterostructures // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 393.
43. *Homma Y., Hibino H., Ogino T. et al.* Sublimation of the Si (111) surface in ultrahigh vacuum // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. R10237.