

**С. В. Ситников, С. С. Косолюбов, А. В. Латышев**

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия*

*Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090, Россия*

*sitnikov@isp.nsc.ru, kosolobov@isp.nsc.ru, latyshev@isp.nsc.ru*

### **ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ОСТРОВКОВ ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ УЛЬТРАПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ Si(111) \***

Методами *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной и *ex situ* атомно-силовой микроскопии проведены исследования морфологических трансформаций ультраплатской ступенчатой поверхности кремния (111), содержащей широкие (20–50 мкм в диаметре) сингулярные террасы, в процессе сублимации и при быстром охлаждении от высоких температур. Обнаружено формирование двумерных отрицательных «вакансионных» островков на широких террасах при закалке от температур выше 1 200°C. Показано, что изменение критического размера террасы, при котором происходит зарождение нового двумерного отрицательного островка, связывается с изменением атомного механизма массопереноса на поверхности кремния.

*Ключевые слова:* поверхность кремния, сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия, закалка.

Атомные механизмы, характеризующие процессы эволюции морфологии поверхности кремния, представляют значительный интерес как для практического применения в технологиях создания наноразмерных структур, так и для развития фундаментальных представлений о процессах роста кристаллов [1; 2]. Согласно классическим представлениям, развитым в теории Бартона, Кабреры и Франка [3], атомные процессы, протекающие на поверхности кристалла, определяются диффузией и взаимодействием с поверхностными стоками адсорбированных атомов (адатомов) кремния. В связи с этим значительное внимание уделяется экспериментальным исследованиям физических свойств адатомов на поверхности кристалла, в то время как наличием на поверх-

ности вакансий в большинстве случаев пренебрегают. Это связано, по-видимому, с техническими проблемами проведения экспериментов в условиях контролируемой генерации поверхностных вакансий. Однако для описания некоторых физических процессов – таких, как сублимация, плавление и травление кристалла, наличие поверхностных вакансий необходимо учитывать. Так, в ряде работ продемонстрировано влияние поверхностных вакансий на структуру поверхности кремния [4–7].

В работах [8; 9] методами дифракции быстрых электронов на отражение и рассеяния ионов средних энергий обнаружено разупорядочение поверхности кремния (111) при температуре 1 200°C. Авторы объясняют полученные результаты формированием

---

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

избыточной (0,4 МС) концентрации адатомов. Изменение плотности адатомов на поверхности кремния связывается с эффектом поверхностного плавления кремния. Однако согласно данным работы [5] эффект поверхностного плавления кремния приводит к увеличению концентрации поверхностных вакансий. Возникающее противоречие требует дополнительных экспериментальных исследований морфологии поверхности кремния при повышенных температурах.

В данной работе исследовались процессы трансформации морфологии поверхности Si(111), содержащей широкие террасы диаметром до 50 мкм, в условиях быстрого охлаждения образца от высоких температур до комнатной. Исследование проводилось *in situ* методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ), позволяющей визуализировать атомные ступени на поверхности кристаллов при высоких температурах в условиях сублимации, эпитаксиального роста и взаимодействия с различными газами [10]. Дополнительно морфология поверхности изучалась *ex situ* методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Предварительно на поверхности образцов кремния размером  $8 \times 1,1 \times 0,3 \text{ мм}^3$  формировались углубления с помощью бомбардировки низкоэнергетическими (5 кВ) ионами аргона. Далее образец помещался в сверхвысоковакуумную камеру ОЭМ, где отжигался при температуре 1350 °С в течение нескольких минут с целью очистки поверхности от слоя естественного окисла. В результате термического отжига на поверхности кристалла в центральной части углубления формировалась система концентрических замкнутых атомных ступеней, разделенных широкими террасами.

На рис. 1 приведена серия ОЭМ-изображений, иллюстрирующих последовательные стадии зарождения и разрастания двумерных отрицательных островков на дне лунки в условиях высокотемпературной сублимации при 1150 °С. Темные тонкие линии являются изображениями атомных ступеней, а светлые области между ними – сингулярными террасами. Из-за различия в увеличениях вдоль и перпендикулярно направлению падения электронного пучка двумерные островки на представленных ОЭМ-изображениях имеют эллипсовидную форму. В процессе сублимации центральная терраса увеличи-

валась, и при достижении критического размера в центре зарождался двумерный отрицательный островок в результате коалесценции поверхностных вакансий в соответствии с данными работы [5]. Схема на рис. 2, а иллюстрирует распределение ступеней на поверхности в момент зарождения нового отрицательного островка на центральной террасе. Штриховой линией показано распределение ступеней через время сублимации одного монослоя.

На рис. 2, б представлены экспериментальные данные, характеризующие частоту зарождения двумерных отрицательных островков в центре террасы в зависимости от температуры в аррениусовских координатах. Полученные данные аппроксимируются экспоненциальной зависимостью с показателем при экспоненте, соответствующим энергии активации  $4,1 \pm 0,2 \text{ эВ}$ . Полученное значение с хорошей точностью совпадает с энергией сублимации кремния, определенной в работах [11; 12].

Температурная зависимость критического размера террасы, при котором происходит зарождение нового двумерного островка, приведена на рис. 3, а. В интервале температур 1000–1200 °С критический размер уменьшается в соответствии с классическими представлениями об уменьшении диффузионной длины адатомов на террасе

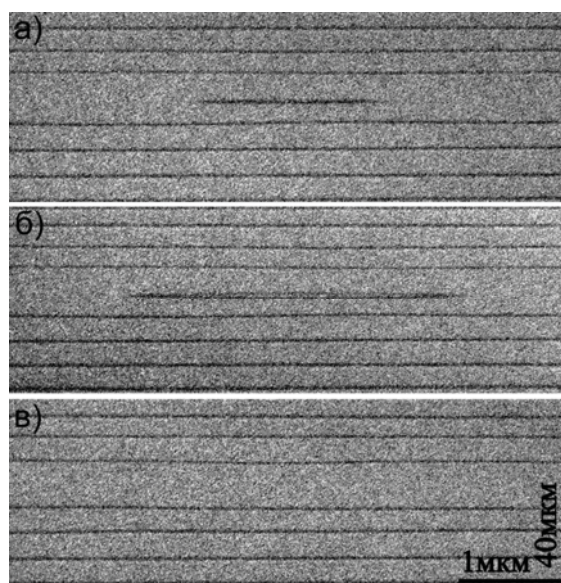


Рис. 1. ОЭМ-изображения, иллюстрирующие процесс зарождения двумерного отрицательного островка на поверхности кремния при 1150 °С в процессе сублимации:  $t = 0 \text{ с}$  (а),  $t = 0,1 \text{ с}$  (б) и  $t = 0,4 \text{ с}$  (в)

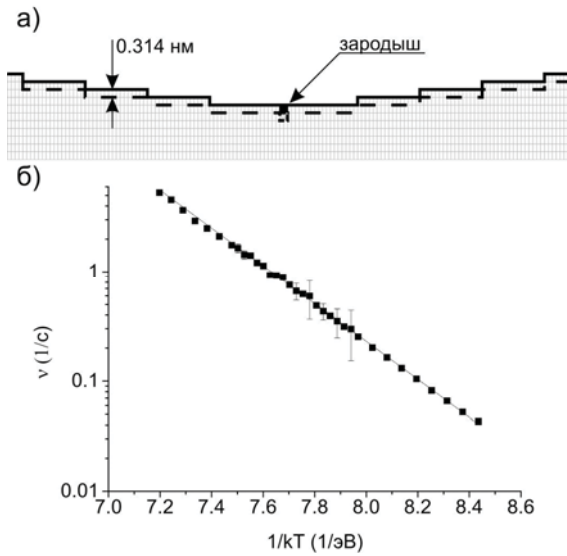


Рис. 2. Схема морфологии поверхности дна лунки в момент зарождения нового отрицательного островка (а), температурная зависимость частоты зарождения отрицательных островков на дне лунки при сублимации (б), температура приведена в обратных электрон-вольтах

при увеличении температуры образца. Однако при температуре 1 200 °С происходит резкое увеличение критического размера террасы, при котором происходит зарождение нового отрицательного островка.

Для выяснения причин изменения критического размера террасы при температуре 1 200 °С были проведены эксперименты по быстрому (250 °С/с) охлаждению (закалке) образца в диапазоне температур от 1 000 до 1 350 °С. Обнаружено формирование двумер-

ных отрицательных островков на широких террасах между концентрическими атомными ступенями при закалке от температур выше 1 200 °С. На рис. 3, б представлены результаты измерения степени покрытия  $\sigma$  островками на поверхности образцов, закаленных при различных температурах. На вставках приведены АСМ-изображения морфологии поверхности после закалки от температур ниже и выше критической  $T = 1\,200$  °С. Измерения степени покрытия  $\sigma$  проводились в результате анализа серии ОЭМ-изображений, иллюстрирующих морфологию поверхности всего участка с концентрическими атомными ступенями. Обнаружено, что величина покрытия поверхности островками резко возрастает при 1 200 °С и остается постоянной в пределах погрешности измерений при более высоких температурах. Максимальная величина покрытия островками составила 0,05 МС.

Формирование двумерных отрицательных островков на поверхности Si(111) ранее наблюдалось в процессах термического травления кислородом [13–15], при сверхструктурном фазовом переходе  $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$  при увеличении температуры [16], а также при бомбардировке поверхности ионами низких энергий [17–19]. При повышенных температурах наиболее вероятной причиной формирования отрицательных островков является сублимация атомов кремния с террасы. Оценим количество атомов кремния, сублимирующих с поверхности за время охлаждения от температуры 1 260 °С. Скорость сублимации при этой

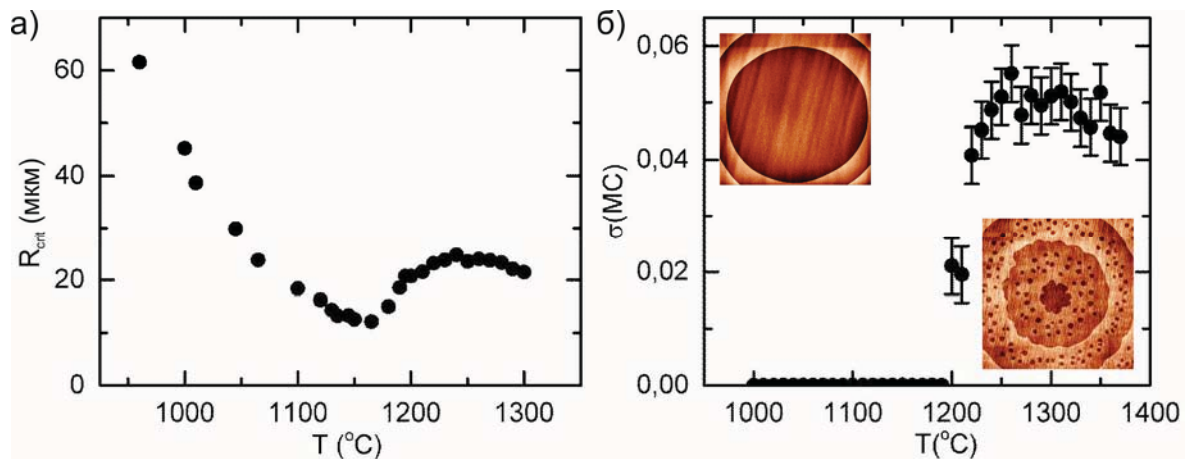


Рис. 3. Зависимость критического радиуса террасы (а) от температуры и покрытия террасы двумерными отрицательными островками (б) от температуры «закалки» образца с АСМ-изображения (100 × 100 мкм) поверхности дна лунки после закалки от температур 1 050 и 1 300 °С

температуре  $\sim 1,5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>/с, а при 1 000 °С –  $\sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup>/с, энергия сублимации атомов с поверхности кремния (111)  $W = 4,2$  эВ. Для оценки сверху предположим, что образец охлаждается равномерно. Тогда за время охлаждения  $t = 1$  с с поверхности сублимирует примерно  $\sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup> атомов. Если образец охлаждается от температуры 1 360 °С, то с поверхности за время закалки сублимирует примерно  $\sim 10^{13}$  см<sup>-2</sup> атомов. Однако измеренная площадь двумерных островков соответствует удалению с поверхности  $1,1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (см. рис. 1, б) атомов кремния. Иначе говоря, процесс сублимации атомов с поверхности при охлаждении кристалла не может привести к формированию такого количества островков.

Следует отметить, что при охлаждении кристалла до 830 °С на поверхности Si(111) происходит формирование сверхструктурной реконструкции типа (7 × 7). Как было показано в работе [20], при этом вследствие изменения равновесной поверхностной плотности адатомов кремния на широких террасах формируются дополнительно около 0,2–0,3 МС атомов кремния. Встраивание этих «дополнительных» адатомов в атомные ступени приводит к смещению ступеней в направлении нижележащих террас и формированию положительных островков роста на широких террасах. Таким образом сверхструктурный переход (1 × 1)–(7 × 7) не может привести к образованию отрицательных вакансионных островков.

Как отмечалось выше, в работах [8; 9] изменение концентрации адатомов и вакансий при повышенных температурах связывается с поверхностным плавлением кристалла. Согласно этой гипотезе при критической температуре поверхностное плавление должно приводить к резкому изменению концентрации адатомов и вакансий на поверхности кремния и формированию разупорядоченного верхнего атомного слоя. Детальные исследования кинетики движения атомных ступеней на поверхности кремния (111), проведенные нами в диапазоне температур 1 000–1 350 °С, показали что при увеличении температуры подложки выше 1 200 °С не происходит каких-либо морфологических изменений, связанных с генерацией дополнительных адатомов или вакансий атомными ступенями. В этом случае следует ожидать резкого изменения положения атомной ступени, связанного с испусканием или

поглощением адатомов или поверхностных вакансий.

Проведенные исследования показывают, что кинетика движения ступеней при этих температурах описывается модифицированной теорией БКФ с учетом поверхностных вакансий, формирующихся на сингулярной террасе [21]. Следовательно, причиной экспериментально наблюдаемого увеличения концентрации поверхностных вакансий может быть генерация вакансий на террасе между атомными ступенями. Принимая во внимание тот факт, что энергии активации поверхностной диффузии для адатома и вакансии не сильно отличаются, диффузионная длина, характеризующая критический размер террасы для нуклеации зародыша, будет лимитироваться временем жизни вакансии на поверхности кристалла. Увеличение концентрации поверхностных вакансий на сингулярной террасе вдали от атомных ступеней может происходить в результате смещения атома из верхнего слоя кристалла и образования адатома кремния. В этом случае на поверхности будет происходить увеличение концентрации как вакансий, так и адатомов. Однако при высоких температурах время жизни адатомов на поверхности кремния уменьшается вследствие высокой вероятности десорбции адатома с поверхности в вакуум.

Время жизни поверхностной вакансии определяется процессами аннигиляции с адсорбированными атомами, атомными ступенями либо растворением в объем кристалла. С увеличением температуры адатомы легко десорбируются с поверхности, поэтому процессами аннигиляции вакансии с адатомами можно пренебречь. Следует отметить, что в наших экспериментах использовались подложки с малой плотностью атомных ступеней и широкими террасами. Это позволяет пренебречь встраиванием вакансий в ступени и увеличивает «вклад» террасы в процессы генерации вакансий. Следовательно, наиболее значимым фактором, влияющим на время жизни поверхностной вакансии, является процесс ухода вакансии с поверхности в объем кристалла. Согласно данным, полученным нами в работе<sup>1</sup>, этот процесс характеризуется энер-

<sup>1</sup> *Sitnikov S. V., Latyshev A. V., Kosolobov S. S. Advacancy-mediated atomic steps kinetics and two-dimensional negative island nucleation on ultra-flat Si(111) surface // Submitted to J. Cryst. Growth.*

гетическим барьером 4,3 эВ, что больше, чем барьер на десорбцию адатомов с поверхности кремния, который составляет 3,85 эВ [21].

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что наблюдаемое изменение морфологии поверхности кремния (111) при температурах подложки выше 1200 °С связано с изменением атомного механизма массопереноса на поверхности кремния. При температурах ниже критической процессы массопереноса лимитированы диффузией адатомов, в то время как при высоких температурах морфология поверхности определяется зарождением, диффузией и взаимодействием поверхностных вакансий с поверхностными стоками. Увеличение критического размера террасы связано с большим временем жизни поверхностной вакансии по сравнению с временем жизни адатома кремния.

### Список литературы

1. *Woodruff D. P.* How does your crystal grow? A commentary on Burton, Cabrera and Frank (1951) 'The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces' // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2015. Vol. 373.
2. *Misbah Ch., Pierre-Louis O., Saito Y.* Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82. P. 981–1040.
3. *Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф.* Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей // *Элементарные процессы роста кристаллов.* М.: Иностр. лит., 1959. С. 10–109.
4. *Fukaya Y., Shigeta Y.* New Phase and Surface Melting of Si(111) at High Temperature above the  $(7 \times 7)$ – $(1 \times 1)$  Phase Transition // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. P. 5150–5153.
5. *Homma Y., Hibino H., Ogino T., Aizawa N.* Sublimation of the Si(111) surface in ultrahigh vacuum // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. R10237–R10240.
6. *Misbah C., Pierre-Louis O., Pimpinelli A.* Advacancy-induced step bunching on vicinal surfaces // *Phys. Rev. B.* 1995 Vol. 51. P. 17283–17286.
7. *Pimpinelli A., Villain J.* What does an evaporating surface look like? // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* 1994 Vol. 204. P. 521–542.
8. *Fukaya Y., Shigeta Y.* Precursor to surface melting of Si(111) at high temperature // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 195415.
9. *Hibino H., Sumitomo K., Fukuda T., Homma Y., Ogino T.* Disordering of Si(111) at high temperatures // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 12587.
10. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Aseev A. L.* In situ REM study of monoatomic step behavior on Si(111) surface during sublimation // *Ultramicroscopy.* 1993. Vol. 48. P. 377–380.
11. *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. Vol. 227. P. 24–34.
12. *Honig R. E.* Sublimation studies of silicon in the mass spectrometer // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22. P. 1610–1611.
13. *Komeda T., Nishika Y.* Layer-by-Layer Etching of Si(111) Surface by Oxygen at Elevated Temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 36. P. 1582.
14. *Kosolobov S. S., Aseev A. L., Latyshev A. V.* In Situ Study of Interaction of Oxygen with the Si(111) Surface by Ultrahigh-Vacuum Reflection Electron Microscopy // *Semiconductors.* 2001. Vol. 35 P. 1038–1044.
15. *Tang J., Nishimoto K., Ogawa Sh., Yoshigoe A., Ishidzuka Sh., Watanabe D., Teraoka Y., Takakuwa Y.* SiO Desorption Kinetics of Si(111) Surface Oxidation Studied by Real-Time Photoelectron Spectroscopy // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology.* 2013. Vol. 11. P. 116–121.
16. *Nasimov D. A., Sheglov D. V., Rodyakina E. E., Kosolobov S. S., Fedina L. I., Tey S. A., Latyshev A. V.* AFM and STM studies of quenched Si(111) surface // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2003. Vol. 3–4. P. 157–166.
17. *Williams F. J., Aldao C. M., Gong Y., Weaver J. H.* Why Si(100) steps are rougher after etching // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. 13829.
18. *Bedrossian P., Klitsner T.* Anisotropic vacancy kinetics and single-domain stabilization on Si(100)- $2 \times 1$  // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 646.
19. *Frost F., Ziberi B., Schindler A., Rauschenbach B.* Surface engineering with ion beams: from self-organized nanostructures to ultra-smooth surfaces // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 91. P. 551–559.

20. Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Sokolov L. V., Aseev A. L., Stenin S. I. REM study of clean Si(111) surface reconstruction during the  $(7 \times 7)$ – $(1 \times 1)$  phase transition // Surf. Sci. 1991. Vol. 254. P. 90.

21. Man K., Pang A., Altman M. Kinetic length and step permeability on the Si(111)  $(1 \times 1)$  surface // Surf. Sci. 2007. Vol. 601 P. 4669–4674.

Материал поступил в редколлегию 04.12.2015

**S. V. Sitnikov, S. S. Kosolobov, A. V. Latyshev**

*Institute of Semiconductor Physics of SB RAS  
13 Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*Novosibirsk State University  
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*sitnikov@isp.nsc.ru, kosolobov@isp.nsc.ru, latyshev@isp.nsc.ru*

### **FORMATION TWO DIMENSIONAL NEGATIVE ISLANDS AT HIGH RATE COOLING OF ULTRA-FLAT SURFACE Si(111)**

*In situ* ultrahigh vacuum reflection electron and *ex situ* atomic force microscopy have been applied to investigate morphology transformations of the ultra-flat stepped Si(111) surface with wide (20–50  $\mu\text{m}$  in diameter) singular terraces during sublimation and quenching from elevated temperatures. The formation of two dimensional negative (vacancy) islands has been observed on the wide terraces after the quenching from temperatures above 1 200°C. The increasing of the critical terrace size for the two-dimensional negative island nucleation has been explained by the changing of the atomic mechanism of mass transport on silicon surface.

*Keywords:* silicon surface, ultrahigh vacuum reflection electron microscopy, quenching.