

*На правах рукописи*



Петров Алексей Сергеевич

**КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111)  
ПРИ СУБМОНОСЛОЙНОМ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ Si, Ge  
И АДСОРБЦИИ Sn**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск — 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:** Рогило Дмитрий Игоревич  
кандидат физико-математических наук

**Официальные оппоненты:** Жуков Алексей Евгеньевич  
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук,  
профессор департамента физики, Санкт-Петербургский филиал  
федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный исследователь-  
ский университет «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ -  
Санкт-Петербург)

Тупчая Александра Юрьевна  
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лабо-  
ратории технологии двумерной микроэлектроники, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки «Институт автома-  
тики и процессов управления Дальневосточного отделения Рос-  
сийской академии наук»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учре-  
ждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»

Защита состоится "10" сентября 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.134.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полу-  
проводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090,  
г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюд-  
жетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского от-  
деления Российской академии наук:

<https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/petrov-aleksej-sergeevich>

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " июня 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук



Погосов Артур Григорьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Развитие элементной базы современных электронных устройств, которой свойственна тенденция к сокращению характерных размеров и повышению быстродействия, неразрывно связано с прогрессом в области полупроводниковых технологий. Особое внимание уделяется исследованию структур на основе Si, Ge и Sn в связи с их широким применением при создании микро- и оптоэлектронных устройств, интегрированных с кремниевой планарной технологией [1]. При изготовлении структур пониженной размерности методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на основе данных элементов определяющую роль играет понимание таких фундаментальных процессов, как адсорбция атомов осаждаемого материала, их диффузия, встраивание в край атомной ступени на кристаллической поверхности, взаимодействие между собой с последующим формированием нового эпитаксиального слоя в виде двумерного (2D) ростового островка, взаимодействие с поверхностью и образование новой примесно-индуцированной поверхностной реконструкции. Строение реальной ростовой поверхности в условиях сверхвысокого вакуума обычно отличается от строения аналогичной грани в объёме кристалла. Так, на поверхности Si(111) при температурах ниже 830°C наблюдается реконструкция (7×7), которая влияет на механизмы эпитаксиального роста. Для формирования нового слоя при эпитаксиальном росте Si/Si(111)-(7×7) требуется перестройка атомов нижележащего слоя к структуре плоскостей в объёме кристалла [2]. Наличие этого условия усложняет процессы поверхностной диффузии и зарождения 2D островков. Принимая во внимание тот факт, что при МЛЭ наблюдается именно реконструированная ростовая поверхность Si(111), изучение атомных процессов на ней при осаждении Ge и Sn является актуальной задачей.

Согласно теории зародышеобразования [3], основными параметрами, характеризующими зарождение и рост 2D островка, являются энергия активации 2D-островкового зарождения  $E_{2D}$  и размер критического зародыша  $i$ , а частицами, обеспечивающими поверхностный массоперенос, полагаются адсорбированные атомы (адатомы). Начальные стадии эпитаксии Ge характеризуются значениями  $E_{2D} \leq 0.7$  эВ при  $T < 500^\circ\text{C}$ , что не противоречит оценкам энергетических барьеров для диффузии адатома Ge на поверхности Si(111)-(7×7), лежащим в диапазоне 0.8–1 эВ. Однако было показано, что 2D-островковое зарождение при  $T \gtrsim 500^\circ\text{C}$  характеризуется значениями  $E_{2D} = 1.3$ –1.44 эВ [4]. Данный скачок  $E_{2D}$  указывает на изменение кинетики 2D-островкового зарождения для начальных стадий роста Ge. Классические теории, описывающие эпитаксиальный рост, рассматривают адатомы единственными частицами, обеспечивающими поверхностный массоперенос. Однако эпитаксиальный рост Ge и Si на поверхности Si(111)-(7×7) начинается с формирования неэпитаксиальных кластеров внутри полуячейки (7×7). Данные кластеры размером до 1 нм состоят из 7–8 атомов и отличаются повышенной стабильностью, вследствие чего их называют «магическими» кластерами или нанокластерами [5]. В работе [6] было выдвинуто утверждение, что именно нанокластеры определяют изменение значений  $E_{2D}$  и кинетики 2D-островкового зарождения на начальных

стадиях гомоэпитаксии Si/Si(111)-(7×7), тогда как их роль в поверхностном массопереносе для эпитаксии Ge/Si(111)-(7×7) при  $T > 500^\circ\text{C}$  ранее не обсуждалась.

Адсорбция поверхностно-активных покрытий, называемых сурфактантными, приводит к изменению свободной энергии ростовой поверхности за счёт пассивации оборванных связей и, таким образом, изменяет режимы поверхностной диффузии, зарождения и роста при неизменной температуре подложки [7]. Для эпитаксиальных систем Si/Si и Ge/Si в качестве сурфактанта среди прочих применяется Sn. Адсорбция субмонослойных покрытий Sn на ростовой поверхности приводит к подавлению 2D-островкового зарождения при гомоэпитаксии Si/Si(111) [8,9] и гетероэпитаксии Ge/Si(111) [10]. Для гомоэпитаксии на поверхности Si(111) с террасами шириной менее 1 мкм было показано, что наличие покрытия в  $1/3$  МС Sn ( $1 \text{ МС} = 0.5 \text{ БС} = 7.8 \times 10^{14} \text{ атомов/см}^{-2}$ ) не только понижает вероятность зарождения 2D островков Si но и обеспечивает ступенчато-слоевой режим роста при  $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$  [8,9]. Однако, остаётся неразрешённым вопрос, как в присутствии покрытий Sn изменятся свойства атомных ступеней и кинетика 2D-островкового зарождения и роста на поверхности Si(111) с широкими (более 10 мкм) атомно-гладкими террасами при  $T > 500^\circ\text{C}$  по сравнению с эпитаксией на чистой поверхности Si(111)-(7×7).

Осаждение атомов Sn на поверхность Si(111)-(7×7) индуцирует образование новых примесных поверхностных реконструкций [11], приводящих к значительному изменению свойств поверхности: атомной структуры, поверхностной энергии, а также энергетических барьеров всех атомных процессов на ростовой поверхности. Поскольку слой сурфактанта всегда должен оставаться *над* ростовой поверхностью, то все процессы зарождения 2D островков, их разрастания и коалесценции будут происходить *под* слоем сурфактанта, составляющего примесную поверхностную реконструкцию [7]. В свою очередь, осаждение примесных атомов может повлечь за собой увеличение шероховатости (огрубление) ростовой поверхности. Поскольку тип примесной реконструкции Sn зависит от температуры подложки и величины осаждённого покрытия Sn [11], то следует ожидать, что процедура осаждения Sn может повлиять на морфологию изначальной поверхности с широкими атомно-гладкими террасами. Поэтому, формирование поверхности Sn/Si(111) пригодной для последующего эпитаксиального роста требует детальной информации об атомных процессах, протекающих на поверхности Si(111) в ходе индуцированного осаждением Sn структурных переходов, особенно в температурном диапазоне  $300\text{--}700^\circ\text{C}$ .

**Целью** данной работы являлось определение количественных параметров, контролирующих начальные стадии эпитаксиального роста Ge и Si на чистой поверхности Si(111) и в присутствии сурфактантного покрытия Sn, а также выявление физических закономерностей формирования смазывающих металлических покрытий Sn на поверхности Si(111).

Для достижения данной цели были выдвинуты следующие **задачи**:

1. Изучить влияние атомных ступеней поверхностей Si(111) и Sn/Si(111) на процессы 2D-островкового зарождения при субмонослойном осаждении Ge и Si на основе измерения

зависимостей ширины областей обеднения от структуры ступеней, температуры подложки и скорости осаждения;

2. Определить атомистические параметры, определяющие механизмы зарождения кремниевых и германиевых 2D островков на террасах повышенного размера для чистой поверхности Si(111)-(7×7) и для поверхности Si(111) с сурфактантным покрытием Sn — доминирующий тип частиц, осуществляющих поверхностный массоперенос, энергию активации их диффузии, критический размер зародыша двумерного островка;

3. Изучить процессы морфологических и структурных трансформаций на поверхности Si(111), индуцированных осаждением, десорбцией и электромиграцией покрытий Sn при температурах подложки до 860°C.

#### **Научная новизна работы:**

- На основе анализа ширин областей обеднения по 2D островкам вблизи атомных ступеней подтверждена доминирующая роль вклада нанокластерной динамики в массоперенос на начальных стадиях эпитаксиального роста Si и Ge на поверхности Si(111)-(7×7) при  $T > 500^\circ\text{C}$ .

- Установлено, что высокая концентрация изломов на атомных ступенях обеспечивает лимитируемую исключительно поверхностной диффузией кинетику зарождения и роста (DL кинетика, diffusion limited) для 2D островков вблизи атомных ступеней на начальных стадиях осаждения Ge и Si на поверхность Si(111)-(7×7); рост Ge в центре широких террас поверхности Si(111)-(7×7) также определяется DL кинетикой, что обеспечивается низкими барьерами на встраивание в край 2D островка.

- Обнаружено, что сверхструктурный переход  $(7\times 7) \Rightarrow (\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , индуцированный осаждением  $1/3 \text{ MC Sn}$  при  $T < 650^\circ\text{C}$ , приводит к зарождению кремниевых 2D островков на террасах шириной более 1 мкм, тогда как при  $T > 650^\circ\text{C}$  данный сверхструктурный переход не сопровождается зарождением 2D островков, однако наблюдается смещение атомных ступеней в направлении вышележащих террас, причём с ростом температуры увеличивается дистанция, на которую смещаются ступени, и уменьшается покрытие Sn, необходимое для заполнения поверхности реконструкцией  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ .

- Обнаружено, что нагрев подложки постоянным электрическим током активирует процессы электромиграции Sn на поверхности Si(111), что оказывает влияние на протекание структурных переходов  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn} \Leftrightarrow "1\times 1"\text{-Sn}$  как при осаждении Sn, так и при отжиге поверхности с предварительно осаждёнными покрытиями Sn.

- Обнаружено, что структурные изменения, индуцированные осаждением и десорбцией покрытий Sn более  $1/3 \text{ MC}$ , приводят к значительным морфологическим изменениям на поверхности Si(111).

• Установлено, что сурфактантное покрытие Sn на поверхности Si(111) не пассивирует края атомных ступеней и увеличивает поверхностную диффузию адатомов Si относительно гомоэпитаксии на чистой поверхности Si(111)-(7×7), что обеспечивает DL кинетику 2D-островкового зарождения и роста по всей поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn при  $T = 700^\circ\text{C}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные качественные и количественные данные о характере массопереноса и 2D островкового зарождения на начальных стадиях осаждения Ge представляют интерес как для построения достоверной модели гетероэпитаксиального роста на реконструированной поверхности Si(111)-(7×7) при повышенных температурах, так и для оптимизации процесса роста смачивающих слоёв Ge, используемых в качестве буферных слоёв при изготовлении многослойных гетероструктур с большим рассогласованием параметров решётки. Влияние повышенной концентрации изломов на зарождение и массоперенос вблизи ступеней определяет необходимость специфической подготовки кристаллических поверхностей перед началом основных стадий эпитаксиального роста с целью минимизации данного фактора.

Визуализация процессов осаждения, электромиграции и десорбции покрытий Sn на поверхности Si(111) переводит на более качественный уровень представление о фундаментальных взаимодействиях атомов металлов с полупроводниковой кристаллической подложкой. *In situ* контроль подготовки слоя Sn в качестве сурфактанта для модификации эпитаксиального роста на поверхности Si(111) позволяет разработать технологии получения ростовой поверхности с минимальным количеством дефектов. Продемонстрирована возможность варьирования содержания Si и Sn в реконструкции  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, что позволяет изменять свойства примесного покрытия Sn на поверхности Si(111) от металлических к полупроводниковым. Возможность изменять локальную концентрацию осаждённого покрытия Sn обеспечит предотвращение сегрегации Sn при последующих процедурах изготовления растворов Sn с другими материалами (например с Ge) на поверхности Si(111).

Проведённый сравнительный анализ экспериментальных результатов по зарождению 2D островков Si на широких атомно-гладких поверхностях Si(111)-(7×7) и Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, показал, что предложенные ранее другими авторами концепции некорректно описывают влияние сурфактантного покрытия Sn на механизмы гомоэпитаксиального роста на поверхности Si(111). Даже в условиях повышенных температур наличие покрытий Sn не приводит к полному подавлению 2D-островкового зарождения на поверхности Si(111). Показано, что адсорбция Sn не пассивирует края атомных ступеней, которые в силу изначальной высокой концентрации изломов на них продолжают оставаться эффективными центрами стока для ростового материала, что следует учитывать при изготовлении многослойных гетероструктур на основе Sn, Si и Ge.

### **Методология и методы исследования**

Основными объектами исследования выступали образцы кристаллического Si(111) на поверхность которых осуществлялось осаждение покрытий Si, Ge, Sn как по отдельности, так и

последовательно при  $T = 200\text{--}860^\circ\text{C}$ . Формирование начальной морфологии поверхности Si(111) с участками, содержащими широкие атом-но-гладкие террасы и эшелоны ступеней, а также осаждение ростового материала производилось в камере сверхвысоковакуумного отражательного электронного микроскопа (СВВ ОЭМ), позволяющего в режиме *in situ* регистрировать и контролировать морфологические и структурные изменения на ростовой поверхности. Дальнейшее исследование морфологии полученных ростовых поверхностей Si/Si(111)-(7×7), Ge/Si(111)-(7×7), Sn/Si(111), Si/Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, Ge/Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn производилось с помощью *ex situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ).

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Германий-кремниевые и кремниевые нанокластеры являются доминирующими частицами, обеспечивающими поверхностный массоперенос на поверхности Si(111)-(7×7) на начальных стадиях эпитаксиального роста Ge и Si при температурах подложки выше  $500^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно. Энергия активации диффузии смешанных германий–кремниевых нанокластеров составляет 1.3–1.4 эВ.

2. Кинетика 2D островкового зарождения и роста вблизи ступеней (для Ge и Si эпитаксии) и в центре широких террас (для эпитаксии Ge) лимитируется поверхностной диффузией нанокластеров, а критический зародыш 2D островка состоит из  $i \geq 18$  нанокластеров (126–144 атомов).

3. Перестроение атомов Si в поверхностном слое подложки Si(111) в ходе сверхструктурного перехода  $(7\times 7) \Rightarrow (\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , индуцированного осаждением Sn, сопровождается адсорбцией 0.08 МС Si, что при  $T < 650^\circ\text{C}$  и ширине террас более 1 мкм приводит к зарождению кремниевых 2D островков. При  $T > 650^\circ\text{C}$  адатомы Si участвуют в формировании  $\gamma$ -фазы реконструкции  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , что приводит к резкому уменьшению их концентрации на поверхности и возникновению компенсирующего потока атомов Si из ступеней. С ростом температуры увеличивается доля атомов Si в реконструкции  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, при этом суммарное адсорбированное покрытие Sn и Si соответствует величине в 1/3 МС.

4. Атомы Sn, составляющие домены разупорядоченной фазы “1×1”-Sn на поверхности Si(111) при покрытиях  $\approx 1$  МС Sn и  $T > 200^\circ\text{C}$ , обладают положительным эффективным зарядом величиной как минимум  $0.001 \times e$  (где  $e$  — элементарный заряд), вследствие чего электрическое поле оказывает сильное влияние на перераспределение осаждённых покрытий Sn и на фазовые переходы  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn} \Leftrightarrow \text{“1}\times\text{1”-Sn}$ . Электромиграция доменов “1×1”-Sn индуцирует повышенный неравномерный массоперенос, что приводит к травлению краёв ступеней и их последующей кластеризации.

5. Наличие сурфактантного слоя  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn на поверхности Si(111) при  $T = 700^\circ\text{C}$  приводит к повышению поверхностной диффузии адатомов Si и увеличению энергии формирования

критического зародыша, что выражается в двукратном увеличении характерных расстояний между 2D островками, по сравнению с ростом Si на поверхности Si(111)-(7×7). Кинетика 2D-островкового зарождения и роста на поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn лимитирована поверхностной диффузией адатомов Si как вблизи ступеней, так и в центре широких террас, а критический зародыш кремниевого 2D островка округлой формы состоит из  $i \sim 20-100$  атомов Si.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечивается использованием уникального метода *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ) для визуализации морфологических трансформаций на поверхности Si(111) как при эпитаксиальном росте, так и при осаждении примесных металлических покрытий Sn, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также сопоставлением с общепринятыми на данный момент теоретическими подходами и экспериментальными результатами, представленными другими авторами.

Основные результаты, изложенные в рамках данной работы, представлялись и обсуждались на конкурсе научных работ сотрудников ИФП СО РАН, конкурсах молодых учёных ИФП СО РАН, а также докладывались на следующих российских и международных конференциях: 6<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth (Varna, Bulgaria, 2018); 12–14-я Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ» (Черноголовка, 2018; Ялта, 2020; Новосибирск, 2022); 20-я Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2018); Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (Санкт-Петербург, 2019); 14-я Российская конференция по физике полупроводников "Полупроводники-2019" (Новосибирск, 2019); Школа молодых учёных «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем (АППН)» (Новосибирск, 2019, 2020, 2021), 5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2020, 2022).

### **Публикации**

Результаты исследований по теме диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 12 тезисах докладов в трудах российских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Структура научно-квалификационной работы включает: введение, 5 глав, заключение и список литературы. Работа содержит 166 страниц, 3 таблицы, 51 рисунок и список литературных источников из 167 наименований.

**Личный вклад соискателя** заключался в разработке испарительных ячеек специальной конструкции, совместимых с условиями СВВ ОЭМ, проведении *in situ* СВВ ОЭМ экспериментов по

осаждению Ge, Si и Sn, *ex situ* АСМ измерения полученных ростовых поверхностей, обработке, анализе и интерпретации экспериментальных данных, формулировке выводов, их представлению на научных конкурсах и конференциях, а также написании научных статей по материалам полученных результатов и их публикации в рецензируемых журналах. Постановка цели и задач работы, а также обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования процессов эпитаксиального роста и адсорбции металлов на поверхности Si(111) в рамках атомистических представлений о взаимодействии осаждаемых атомов с кристаллической поверхностью и между собой, сформулирована цель и задачи работы, её теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой** главе представлен литературный обзор современных представлений о строении и свойствах чистой поверхности Si(111), а также экспериментальных методик исследования проблем эпитаксиального роста Ge и Si на реконструированной поверхности Si(111)-(7×7) и теоретических подходов для их описания. Кратко изложены основные выводы классической теории скоростей зародышеобразования [3], применяемой для анализа 2D зарождения при эпитаксиальном росте. Показано, что 2D-островковый рост Ge и Si на Si(111)-(7×7) является сложным многостадийным процессом, сильно отличающимся от классических представлений о росте на поверхности кристалла. Представлены сведения о формировании большого количества неэпитаксиальных кремниевых и германиевых нанокластеров, наблюдаемых методом *in situ* СТМ при  $T < 450^\circ\text{C}$ , и оказывающих прямое влияние на зарождение эпитаксиального 2D островка. Обсуждается ранее выдвинутое предположение о возможности участия кремниевых нанокластеров в поверхностной диффузии и 2D-островком зарождении на Si(111)-(7×7) при  $T > 550^\circ\text{C}$  [6]. Указывается, что, в силу недостатка экспериментальных данных о субмонослойном росте Ge на поверхности Si(111)-(7×7) при  $T > 500^\circ\text{C}$ , возможность участия германиевых нанокластеров в поверхностном массопереносе рассмотрена ранее не была. Открытым остаётся вопрос о процессах зарождения и роста вблизи атомных ступеней, характеризующихся анизотропией встраивания ростового материала (как Si, так и Ge) в их края на поверхности Si(111)-(7×7). Рассматривается актуальная информация о влиянии адсорбции Sn на структуру поверхности Si(111) и экспериментальные методы исследования структуры и морфологии поверхностей Sn/Si(111). Обсуждаются теоретические [7] и экспериментальные [8,9] сведения о влиянии сурфактантных покрытий и, в частности, Sn на эпитаксиальный рост Si на поверхности Si(111). Показано, что нанесение на поверхность Si(111) сурфактантного покрытия в  $1/3$  МС Sn, формирующего примесную реконструкцию  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , приводит к подавлению 2D-островкового зарождения и переходу к ступенчато-слоевому росту относительно гомоэпитаксии на поверхности Si(111)-(7×7) с террасами шириной до 1 мкм при  $T \leq 500^\circ\text{C}$ . При этом отмечается, что

опубликованные выводы о кинетике 2D-островкового зарождения и роста на поверхности Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn содержат набор противоречий, которые можно выявить, рассмотрев 2D-островковое зарождение на террасах шириной более 1 мкм, исключая влияние ступеней, и повышенных температурах роста. Приводятся рассуждения о вероятном влиянии адсорбции покрытий Sn на морфологию поверхности Si(111) с изначально широкими атомно-гладкими террасами. Исходя из проведённого анализа литературных данных делается вывод об актуальности изучения физических закономерностей начальных стадий эпитаксиального роста Si и Ge вблизи ступеней и в центре террас шириной более 1 мкм на чистой поверхности Si(111) и поверхности Sn/Si(111) при повышенных температурах ( $T > 550^\circ\text{C}$ ), а также структурных и морфологических трансформаций на поверхности Si(111), индуцируемых формированием сурфактантного покрытия Sn, формулируются основные научные задачи, решаемые в диссертационной работе.

**Во второй** главе приведено описание использованных в работе экспериментальных методов исследования процессов на поверхности Si(111) — сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ) для проведения *in situ* экспериментов по эпитаксиальному росту Si и Ge, а также осаждению и отжигу покрытий Sn, атомно-силовая микроскопия (АСМ) для последующего *ex situ* анализа морфологии полученных ростовых поверхностей. Представлены устройство и основные физические принципы работы метода СВВ ОЭМ, охарактеризованы возможности данной методики по *in situ* визуализации морфологических трансформаций на ростовой поверхности Si(111) и регистрации сверхструктурных трансформаций в режиме микродифракции (ДБЭ). Приведено устройство специально разработанных для данной работы испарительных ячеек, совместимых с условиями СВВ ОЭМ и обеспечивающих возможность одновременного и или поочерёдного осаждения двух ростовых материалов (Si/Sn, Ge/Sn). Описаны методики препарирования образцов кремния для проведения *in situ* ОЭМ экспериментов. Изложены физические принципы, а также основные режимы работы метода *ex situ* АСМ.

**Третья глава** посвящена исследованию кинетики 2D-островкового зарождения и роста при субмонослойном осаждении Ge и Si на широких террасах поверхности Si(111)-( $7\times 7$ ) при  $T = 550\text{--}750^\circ\text{C}$ , а также влиянию атомных ступеней на данные процессы. Обсуждается вклад диффузии германий–кремниевых и кремниевых нанокластеров в поверхностный массоперенос. Результаты данной главы опубликованы в работах [A1, A2].

По патентованной методике [12] подготавливались образцы Si(111) с системой концентрических моноатомных ступеней, разделяющих атомно-гладкие террасы шириной более 10 мкм. На поверхность образцов осуществлялось осаждение до  $\approx 0.15$  БС Ge или Si при  $T = 550\text{--}750^\circ\text{C}$ . Все экспериментальные стадии контролировались методом *in situ* СВВ ОЭМ (Рис.1а, б). Методом *ex situ* АСМ произведён анализ полученных ростовых поверхностей, были измерены ширины областей обеднения по 2D островкам вблизи ступеней  $W$  и концентрации 2D островков  $N_{2D}$ , зародившихся

вдали от атомных ступеней (Рис.1в–д). Была проанализирована ширина области обеднения  $W$  как функция от угла  $\phi$  — угла между нормалью  $\mathbf{n}$  к краю ступени и кристаллографическим направлением  $[1\bar{1}\bar{2}]$  (Рис.1е, ж). Так как в работе применялись концентрические ступени, то это позволило захватить весь спектр направлений на поверхности. Полученная зависимость  $W(\phi)$  была «свёрнута» до диапазона  $\phi \in [-60^\circ, 60^\circ]$  относительно направления  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ . Известно, что ступени с краями типа  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  обладают большим барьером на встраивание адатома по сравнению с краями типа  $[11\bar{2}]$ , что предполагает анизотропию в расстояниях, на которых будут зарождаться 2D островки вблизи ступеней различной ориентации. Зависимости  $W(\phi)$  показали, что ширина зоны обеднения не зависит от ориентации ступени. Был сделан вывод о том, что энергетические барьеры на встраивание адатомов в края ступеней различной ориентации не лимитируют ширину области обеднения на начальных стадиях эпитаксиального роста Si и Ge. Данный результат позволил в дальнейшем получить зависимости  $W$  от скорости осаждения  $R$  и температуры подложки  $T$  без учёта ориентации краёв ступеней.

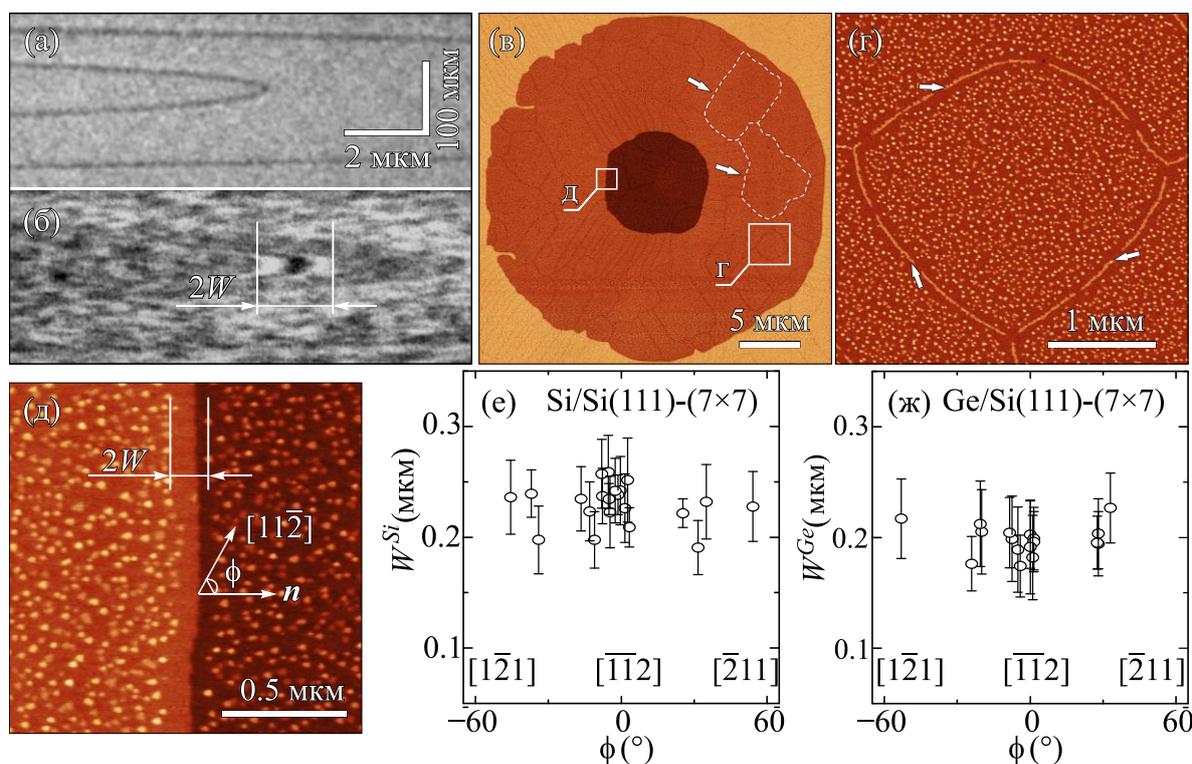


Рисунок 1. (а,б) ОЭМ изображения участка поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  вблизи концентрической моноатомной ступени (а) и (б) после осаждения 0.15 БС Ge при  $T = 600^\circ\text{C}$ . (в–д) АСМ изображения поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  после осаждения  $\Theta = 0.15$  БС Ge при  $T = 550^\circ\text{C}$  и  $R = 0.03$  БС/с. Экспериментальные зависимости  $W(\phi)$ , измеренные на поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  после осаждения (е) Si ( $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.01$  БС/с) и (ж) Ge ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.03$  БС/с).

Вторым фактором, способным повлиять на 2D-островковое зарождение вблизи ступеней, является наличие изломов на них, являющихся эффективными стоками для ростового материала, концентрация которых резко возрастает при отжиге. Были проведены эксперименты с двухстадийным осаждением Si поверхность  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  с террасами шириной до 4 мкм: 0.15 БС при  $T_1 = 600$ –

750°C и  $R_1 = 0.01$  БС/с, затем ещё 0.15 БС при  $T_2 = 500\text{--}650^\circ\text{C}$  и  $R_2 = 0.1$  БС/с. Предполагалось, что встраивание в ступени осаждённого на первой стадии Si понизит концентрацию изломов и сформирует протяжённые прямолинейные участки ступеней с огранкой типа  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , и на второй стадии осаждения при меньших  $T$  и больших  $R$  2D островки будут зарождаться ближе к краям таких ступеней. На полученных АСМ изображениях (Рис.2а) были измерены ширины зон обеднения вблизи ступеней  $W_{2\_step}^{Si}$  и вблизи прямолинейных краёв больших островков  $W_{2\_isl}^{Si}$ , для сравнения были измерены ширины зон обеднения вблизи ступеней  $W_1^{Si}$ , образовавшихся после одностадийного осаждения  $\Theta = 0.15$  БС Si при  $R_2 = 0.1$  БС/с и  $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$  (Рис.2б). Все полученные значения близки к другу другу, и представляют одну общую зависимость  $W^{Si}(T)$ . Двухстадийное осаждение Si не привело к проявлению эффектов, связанных с преодолением дополнительных энергетических барьеров Швёбеля на встраивание в край ступени (AL кинетика, attachment limited). Сделан вывод о лимитированной исключительно поверхностной диффузией кинетике (DL кинетика) 2D-островкового зарождения вблизи ступеней с высокой концентрацией изломов на начальных стадиях эпитаксиального роста Si на поверхности Si(111)-(7×7).

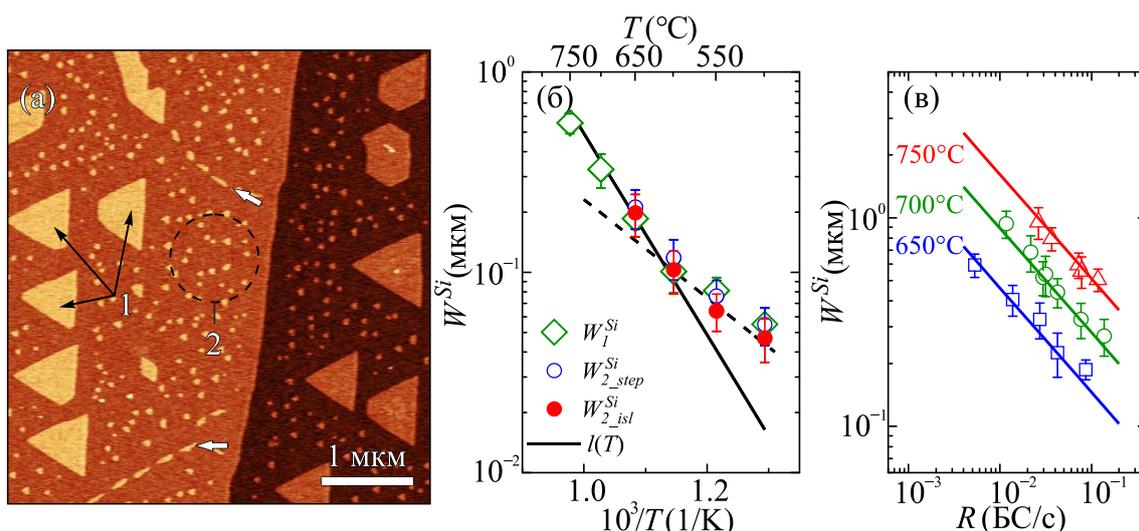


Рисунок 2. (а) АСМ изображение поверхности Si(111)-(7×7) после двухстадийного осаждения Si: 1 — островки, зародившиеся при 750°C и разросшиеся при 650°C; 2 — островки, зародившиеся при 650°C. Экспериментальные зависимости (б)  $W^{Si}(T)$  и (в)  $W^{Si}(R)$ . Сплошные линии на (б) и (в) — зависимости длины миграции нанокластеров  $l(T)$  и  $l(R)$ , рассчитанные на основе представленных в работе [13] результатов. Наклоны пунктирной и сплошной линий на (б) соответствуют  $E_{2D} = 1$  эВ и  $E_{2D} = 2$  эВ соответственно.

Показано, что при  $T \geq 600^\circ\text{C}$  зависимость  $W^{Si}(T)$  изменяет свой наклон с увеличением активационной энергии от  $E_{2D} \approx 1$  эВ (согласуется с энергией активации диффузии адатома Si на поверхности Si(111) [14]) до  $E_{2D} \approx 1.8$  эВ, а значения  $W^{Si}$  при  $T \geq 600^\circ\text{C}$  полностью совпадают с оценками длины миграции кремниевых нанокластеров  $l(R)$ , (см. Рис.2в), энергия активации диффузии которых составляет  $\approx 2$  эВ [13]. Данный результат свидетельствует об изменении режима массопереноса при эпитаксиальном росте на поверхности Si(111)-(7×7) — от поверхностной диффузии исключительно адатомов Si при низких температурах к диффузии нанокластеров Si при  $T \geq 600^\circ\text{C}$ .

2D-островковое зарождение Si и Ge вблизи ступеней и в центральных областях широких проанализировано на основе измеренных экспериментальных зависимостей  $N_{2D}(R, T) \equiv L_s^{-2}$  (где  $L_s$  — характерные расстояния между островками в центре террас) и  $W(R, T)$  соответственно (Рис.3). В рамках атомистической теории полученные зависимости описываются аппроксимацией вида  $R^{-\chi/2} \exp(-\frac{E_{2D}}{kT})$  [3]. Для осаждения Si при  $T = 650\text{--}750^\circ\text{C}$  аппроксимация  $W^{Si}(R)$  соответствует значениям показателя масштабирования  $\chi_{step} = 0.9\text{--}1$ . Зарождение 2D островков вблизи ступеней при данных температурах лимитируется исключительно поверхностной диффузией (DL кинетика), а основными частицами, осуществляющими массоперенос, являются нанокластеры. Согласно выражению  $\chi^{DL} = \frac{i}{i+2}$  [3], полученные значения  $\chi_{step}$  означают, что критический зародыш 2D островка вблизи ступени состоит из  $i_{step} \geq 18$  нанокластеров (126–144 атомов Si). Являясь эффективными стоками для ростового материала на поверхности Si(111)-(7×7), изломы ступеней дестабилизируют и подавляют зарождение в непосредственной близости от ступеней, и, тем самым, только крупные зародыши, образовавшиеся из большого количества частиц, становятся стабильными 2D островками. Зарождение в центре террас характеризуется меньшими абсолютными значениями  $L_s^{Si}(R)$  и  $\chi_{terrace} = 0.5\text{--}0.6$  [6]. Меньшие по отношению к  $W^{Si}$  значения  $L_s^{Si}$  позволяют предположить более значимую роль барьеров на встраивание в край огранённого островка в отсутствие на них значительного количества изломов по сравнению с ростом вблизи ступени. Изменение значений показателя масштабирования  $\chi$  подтверждает предположение о переходе к AL кинетике 2D зарождения и роста при удалении от ступени. Тогда из  $\chi_{terrace} = 0.5\text{--}0.6$ , согласно выражению  $\chi^{Al} = \frac{2i}{i+3}$  [3], следует что, для образования стабильного 2D островка в центре широких террас, критический зародыш должен состоять из  $i_{terrace} = 1\text{--}2$  нанокластеров (7–16 атомов Si). Обе зависимости  $W^{Si}(T)$  и  $L_s^{Si}(T)$  характеризуются единой активационной энергией  $E_{2D} = 1.8 \pm 0.1$  эВ (Рис.3а, б). Анализ значений  $E_{2D}$  согласуется с нанокластерной динамикой поверхностного массопереноса как в условиях DL, так и в условиях AL кинетики роста при  $T \geq 600^\circ\text{C}$ .

Зависимости  $W^{Ge}(R, T)$  и  $L_s^{Ge}(R, T)$  для 2D островкового зарождения при осаждении Ge характеризуются значениями  $E_{2D} = 1.3\text{--}1.4$  эВ и  $\chi_{step} = \chi_{terrace} \approx 1$ . Так же, как и в случае с Si, полученные значения  $E_{2D}$  для  $T = 550\text{--}650^\circ\text{C}$  значительно выше значений 0.4–0.7 эВ, полученных в других работах для  $T < 500^\circ\text{C}$ , а также превышает  $E_{diff} = 0.8\text{--}1$  эВ для адатома Ge. Кроме того, при  $T = 650^\circ\text{C}$  зависимости  $W^{Si}(T)$  и  $W^{Ge}(T)$  обладают близкими абсолютными значениями, а их аппроксимации соответствуют одинаковым показателям масштабирования  $\chi$ . Сделан вывод, что для начальных стадий осаждения Ge на поверхность Si(111)-(7×7) при  $T > 500^\circ\text{C}$  кинетика 2D-островкового зарождения и роста вблизи ступеней лимитируется поверхностной диффузией нанокластеров, а DL кинетика роста обеспечивается высокой концентрацией изломов ступеней так же, как и при осаждении Si. Поскольку известно, что при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  имеет место замещение

атомов Si из поверхностного слоя подложки атомами Ge, а в германиевом нанокластере из n атомов доля атомов Si составляет не менее 10% [15], то полагается, что и 2D островки, и нанокластеры, образовавшиеся при осаждении Ge на поверхность Si(111) при  $T = 550\text{--}400^\circ\text{C}$ , состоят из обоих сортов атомов. Показано, что критический зародыш для 2D-островкового зарождения вблизи ступени должен состоять из  $i_{step} \geq 18$  Ge–Si нанокластеров (126–144 атомов), а энергия активация диффузии для германий–кремниевых нанокластеров на поверхности Si(111)-(7×7) составляет  $E_{nc\_diff}^{Ge-Si} = 1.3\text{--}1.4$  эВ. На основе сравнительного анализа зависимостей  $W^{Si}(R)$ ,  $L_s^{Si}(R)$  и  $W^{Ge}(R)$  с зависимостью  $L_s^{Ge}(R)$  установлено, что зарождение и рост 2D островков в центре широких террас поверхности Si(111)-(7×7) на начальных стадиях осаждения Ge более лимитируется поверхностной диффузией (DL), чем барьерами на встраивание (AL), что обеспечивается меньшими энергией активации диффузии нанокластеров  $E_{nc\_diff}^{Ge}$  и барьерами на встраивание в края Ge–Si 2D островков, по сравнению с гомоэпитаксией Si. Стабильный зародыш Ge–Si 2D островка в центре террасы должен состоять из  $i \geq 18$  нанокластеров.

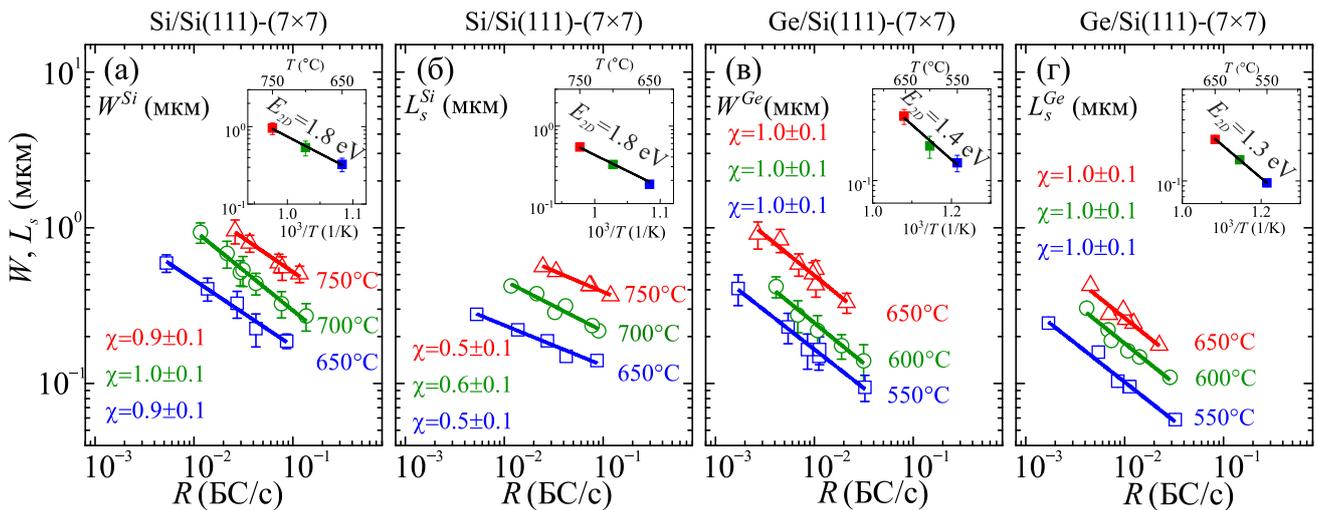


Рисунок 3. Экспериментальные зависимости  $W(R)$  и  $L_s(R)$ , полученные при фиксированных  $T$ : (а), (б) Si/Si(111)-(7×7); (в), (г) Ge/Si(111)-(7×7). Во вставках приведены зависимости  $W(T)$  и  $L_s(T)$ , построенные на основе значений  $W(R)$  и  $L_s(R)$  при  $R = 0.03$  BC/c и  $R = 0.01$  BC/c для осаждения Si и Ge, соответственно.

В четвертой главе представлены результаты *in situ* ОЭМ и *ex situ* АСМ исследований морфологических и структурных изменений на поверхности Si(111), индуцированных осаждением, электромиграцией и десорбцией покрытий Sn при  $T = 200\text{--}860^\circ\text{C}$ . Впервые визуализированы методом *in situ* ОЭМ структурные переходы  $(7 \times 7) \Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn}$ ,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn} \Leftrightarrow "1 \times 1"\text{-Sn}$ ,  $"1 \times 1"\text{-Sn} \Leftrightarrow (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-Sn}$  на поверхности Si(111). Результаты данной главы опубликованы в работах [A1, A3–A5].

В начале главы представлены экспериментальные картины микродифракции от поверхности Si(111), подтверждающие, что в зависимости от температуры подложки осаждение Sn приводит к исчезновению реконструкции  $(7 \times 7)$  и формированию примесных структур Sn на поверхности

Si(111). Осаждение Sn на поверхность Si(111)-(7×7) при  $T = 500\text{--}860^\circ\text{C}$  приводит к появлению доменов структуры  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , разрастающихся и заполняющих всю поверхность к моменту окончания сверхструктурного перехода  $(7\times 7) \Rightarrow (\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$  (Рис.5а–г). Установлено, что формирование металлической  $\alpha$ -фазы реконструкции  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$  в ходе осаждения ровно  $1/3$  МС Sn при  $T < 650^\circ\text{C}$  приводит к появлению на террасах покрытия в  $0.08$  МС Si, образующегося при перераспределении атомов Si в поверхностном слое подложки в ходе разрушения реконструкции  $(7\times 7)$ . При ширине террас  $< 1$  мкм адатомы Si из покрытия  $0.08$  МС в ходе диффузии достигают краёв атомных ступеней и встраиваются в них, тогда как при ширине террас  $> 1$  мкм на террасах происходит зарождение 2D островков Si (Рис.4). В отличие от 2D островков, зарождающихся при гомоэпитаксиальном росте при  $T < 830^\circ\text{C}$  и обладающих треугольной огранкой со сторонами, ориентированными в направлении  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , появляющиеся в процессе сверхструктурного перехода  $(7\times 7) \Rightarrow \alpha\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$  2D островки обладают асимметричной формой и характеризуются большим разбросом по латеральным размерам, что указывает на неодновременность их зарождения и, соответственно, на неравномерное появление на поверхности дополнительного покрытия Si в ходе данного структурного перехода.

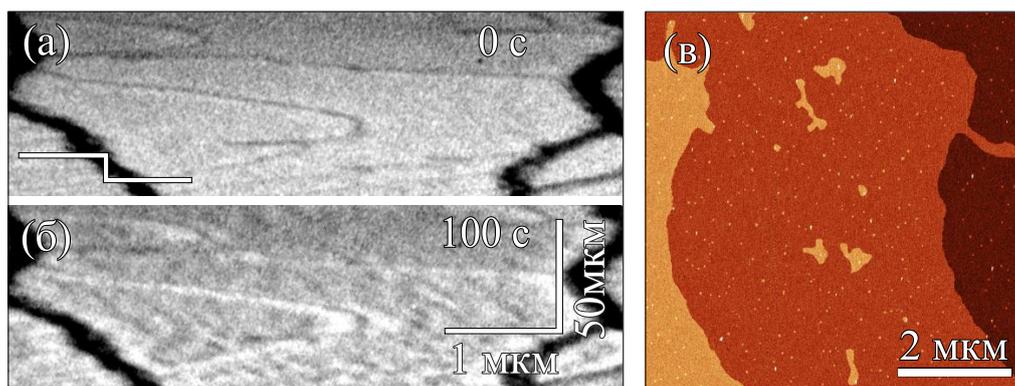


Рисунок 4. (а,б) *In situ* ОЭМ изображения поверхности Si(111) до и после осаждения  $1/3$  МС Sn при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $R_{\text{Sn}} = 0.003$  МС. (в) АСМ изображение участка данной поверхности, концентрация 2D островков соответствует покрытию  $\theta_{\text{Si}} = 0.08$  МС =  $0.04$  БС.

Осаждение Sn при  $T > 650^\circ\text{C}$  приводит к образованию мозаичной  $\gamma$ -фазы реконструкции  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , формирующейся из атомов Sn и Si, что приводит к резкому уменьшению равновесной концентрации адатомов Si на поверхности и возникновению потока атомов Si из ступеней с последующим их смещением в сторону вышележащих террас (Рис.5а–г). Рост температуры приводит к увеличению дистанции  $\Delta x$ , на которую смещается ступень к окончанию сверхструктурного перехода относительно своего первоначального положения, и, следовательно, к увеличению адсорбирующегося на поверхности покрытия Si  $\theta_{\text{Si}}(T) = \left(\frac{\Delta x}{x}\right) \times 2$  МС (Рис.5д,  $x$  — ширина террасы), которое в дальнейшем участвует в формировании  $\gamma$ -фазы. Увеличение внешнего потока Sn приводит к сокращению времени формирования реконструкции  $\gamma\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$  и уменьшению доли Si в ней. Для  $T > 650^\circ\text{C}$  было выявлено, что осаждённые покрытия  $\theta_{\text{Sn}}$ , при которых поверхность полностью заполняется доменами  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn}$ , соответствуют значениям *меньше*  $1/3$  МС Sn и зависят от

температуры подложки при фиксированной скорости осаждения  $R_{Sn}$  (Рис.5е). Сумма покрытий  $\Theta_{Sn}(T)$ ,  $\Theta_{Si}(T)$  и  $0.08 \text{ MC Si}$ , появляющегося при перестроении поверхностного слоя, всегда соответствует величине  $\approx 1/3 \text{ MC}$ , необходимой для заполнения поверхности Si(111) реконструкцией  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . Варьируя температуру подложки и внешний поток Sn, можно управлять соотношением Sn и Si в реконструкции  $\gamma$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn. Так как все адсорбирующиеся атомы Si участвуют в формировании фазы  $\gamma$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn, на поверхности не происходит 2D-островкового зарождения, а широкие террасы остаются атомно-гладкими.

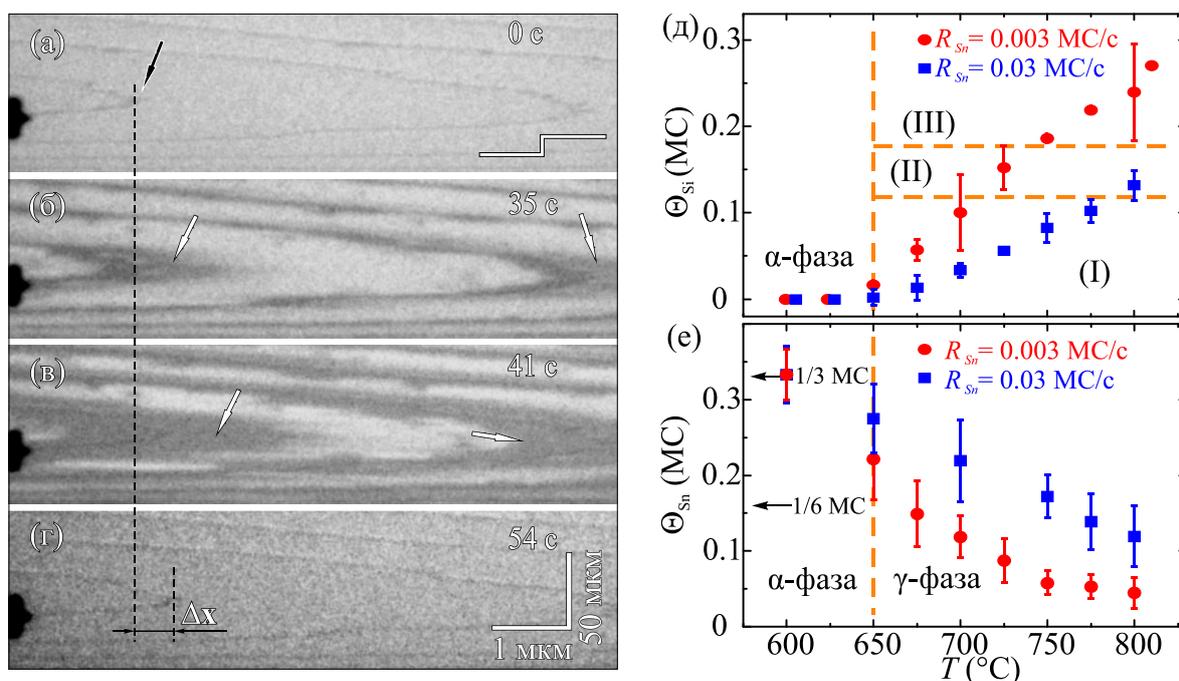


Рисунок 5. (а–д) Последовательные ОЭМ изображения поверхности Si(111) в процессе сверхструктурного перехода  $(7 \times 7) \Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn, индуцированного осаждением Sn при  $T = 750^{\circ}\text{C}$  и  $R_{Sn} = 0.003 \text{ MC/c}$ . (е) Температурная зависимость покрытия кремния  $\Theta_{Si}$ , эмитируемого ступенями при сверхструктурном переходе  $(7 \times 7) \Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn. (ф) Температурная зависимость осаждаемого покрытия олова  $\Theta_{Sn}$ , необходимого для формирования реконструкции  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn.

Осаждение покрытий  $> 1/3 \text{ MC}$  Sn индуцирует зарождение вблизи моноатомных ступеней и эшелонов ступеней доменов разупорядоченной фазы “ $1 \times 1$ ”-Sn (обозначены чёрными стрелками на Рис.6а, б), которая представляет собой расплавленный слой Sn на поверхности Si(111). Разрастаясь, домены “ $1 \times 1$ ”-Sn заполняют всю площадь террас при покрытиях  $\approx 1.1 \text{ MC}$  Sn (Рис.6в), при этом на дифракционной картине наблюдается структурный переход  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn  $\Rightarrow$  “ $1 \times 1$ ”-Sn. Направление разрастания доменов “ $1 \times 1$ ”-Sn на зависит от направления пропускания электрического тока. При пропускании электрического тока в направлении вышележащих террас концентрация адатомов Sn нарастает со стороны нижних краёв ступеней и эшелонов ступеней, что приводит к зарождению доменов “ $1 \times 1$ ”-Sn в этих местах (Рис.6а). С увеличением общего покрытия Sn домены “ $1 \times 1$ ”-Sn разрастаются в нисходящем направлении (обозначено красной заштрихованной стрелкой на Рис.6а, б). Нагрев подложки пропусканием постоянного электрического тока в отсутствие внешнего потока Sn приводит к перераспределению осаждённого покрытия Sn. На поверхности вновь появляются

домены сверхструктуры  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Sn, соответствующие локальному покрытию  $\Theta \leq 1/3$  МС, а площадь доменов фазы “1×1”-Sn постепенно сокращается, причём направление фронта исчезновения данной фазы (синие заштрихованные стрелки на Рис.бд, е) совпадает с направлением протекания электрического тока. Данный процесс соответствует обратному фазовому переходу “1×1”-Sn  $\Rightarrow$   $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Sn. При пропускании электрического тока в направлении вышележащих террас направления разрастания доменов фазы “1×1”-Sn в ходе осаждения Sn и их исчезновения в отсутствии внешнего потока меняются на противоположенные. В условиях нагрева подложки постоянным током и нулевом внешнем потоке Sn, отдельные домены “1×1”-Sn всегда перемещаются в направлении отрицательного потенциала на поверхности. При нагреве переменным электрическим током не наблюдается выделенных направлений расширения фазы “1×1”-Sn в процессе осаждения Sn. Сделан вывод, что атомы Sn в пределах доменов “1×1”-Sn обладают положительным эффективным зарядом, вследствие чего наблюдается электромиграция и перераспределение осаждённого покрытия Sn при нагреве подложки постоянным током.

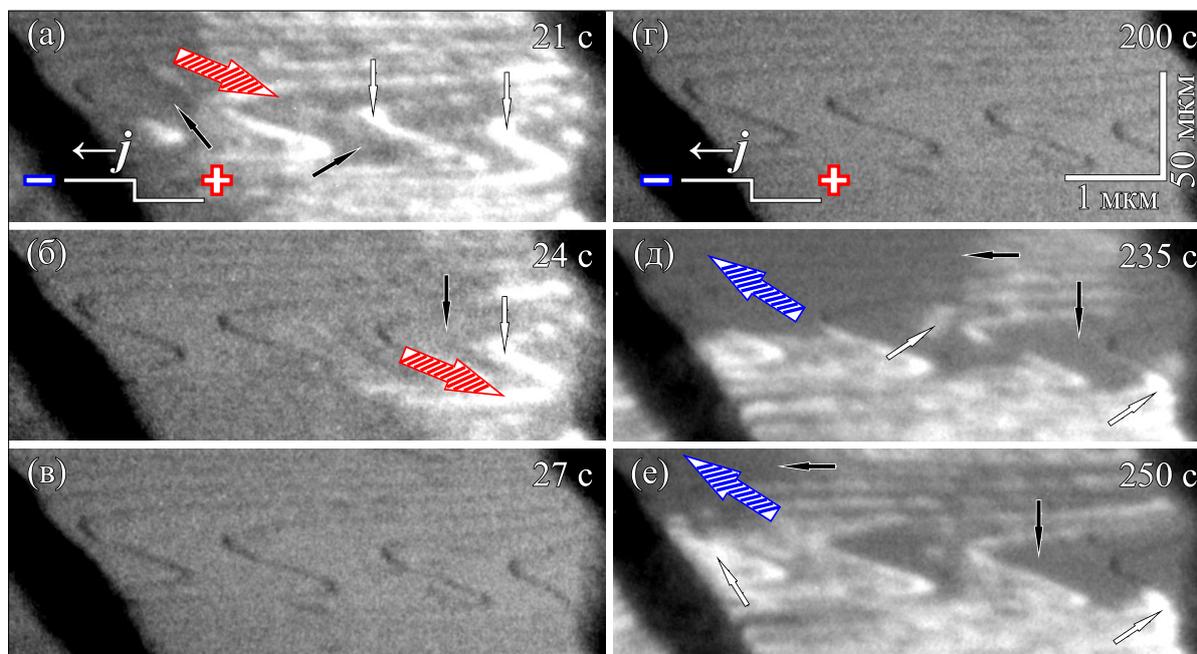


Рисунок 6. ОЭМ изображения поверхности Si(111) при  $T = 600^\circ\text{C}$  (нагрев пропусканием постоянного тока): (а–в)  $R_{\text{Sn}} = 0.042$  МС/с, (г–е)  $R_{\text{Sn}} = 0$  МС/с. Белыми стрелками обозначены домены  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Sn, чёрными — домены фазы “1×1”-Sn. Красная заштрихованная стрелка (а, б) показывает направление разрастания фазы “1×1”-Sn при осаждении Sn, синяя заштрихованная стрелка (д, е) показывает направление исчезновения фазы “1×1”-Sn при  $R_{\text{Sn}} = 0$  МС/с.

Показано, что моноатомные ступени являются барьерами для электромиграции атомов Sn в направлении вышележащих террас, что согласуется с представлением о наличии энергетических барьеров для диффузии адатомов через ступени. При  $T = 500^\circ\text{C}$ , исключая десорбцию Sn, методом *in situ* ОЭМ была измерена скорость растворения домена “1×1”-Sn вблизи восходящей ступени. Предполагая, что растворение домена происходило за счёт выхода атомов Sn из пределов домена с последующим преодолением восходящей ступени под действием электрического поля, был

оценён дрейфовый поток атомов Sn через единицу длины ступени ( $\approx 100 \text{ nm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Исходя из величин энергетических минимумов и максимумов вблизи ступени на поверхности Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, рассчитанных Жачуком Р.А. на основе теории функционала плотности, была произведена оценка величины эффективного заряда атома Sn, необходимого для преодоления восходящей атомной ступени и установления потока  $\approx 100 \text{ nm}^{-1}\text{s}^{-1}$ : в заданных условиях атом Sn должен обладать положительным зарядом величиной не менее  $0.001 \times e$ .

Электромиграция позволяет перераспределить на поверхности Si(111) покрытие Sn, сохраняя общую величину покрытия неизменной. Предварительно осаждённое покрытие в 1.1 МС Sn, формирующее фазу “1×1”-Sn на поверхности Si(111) при  $T = 500^\circ\text{C}$ , было перераспределено таким образом, чтобы на одной половине поверхности сконцентрировался слой “1×1”-Sn, а на второй половине образовалась структура ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, соответствующая покрытию  $\sim 1/3$  МС Sn (Рис.7а). При  $T < 200^\circ\text{C}$  на участках поверхности с локальным покрытием в 1.2 МС Sn (обозначены белыми стрелками на Рис.7б) происходит фазовый переход “1×1”-Sn  $\Rightarrow$  ( $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ )-Sn, выражающийся в смене контраста данных участков на ОЭМ изображениях на более светлый. Области, обозначенные чёрными стрелками на Рис.7б, не изменившие свой контраст, соответствуют кристаллизовавшейся разупорядоченной фазе “1×1”-Sn с содержанием Sn более 1.2 МС. При  $T > 200^\circ\text{C}$  происходит обратный фазовый переход ( $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ )-Sn  $\Rightarrow$  “1×1”-Sn.

Дрейф доменов разупорядоченной фазы “1×1”-Sn приводит к появлению неоднородного поверхностного массопереноса Si, сказывающегося на конечной морфологии поверхности Si(111). В ходе фазовых переходов ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn  $\Leftrightarrow$  “1×1”-Sn наблюдалось смещение соседних ступеней в противоположенных направлениях, а также происходило последовательное уменьшение ширины эшелонов ступеней в связи с кластеризацией ступеней внутри эшелонов. Ступени в составе эшелонов продолжают оставаться кластеризованными также и после полного десорбции покрытия Sn с поверхности Si(111) при  $T > 860^\circ\text{C}$ . На основе последующего АСМ-анализа поверхности, установлено, что дрейфующие домены фазы “1×1”-Sn индуцируют выход атомов Si из ступеней, что приводит к разупорядочиванию краёв ступеней и появлению изгибов на ступенях и 2D островков вблизи них (Рис.7в). На Рис.7г представлено АСМ изображение поверхности Si(111) с покрытием Sn более 1.1 МС и реконструкцией ( $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ )-Sn. Вблизи краёв восходящих ступеней располагаются отдельные сегменты (обозначены чёрными стрелками), возвышающиеся на  $\approx 0.3$  нм над уровнем моноатомной ступени (Рис.7д) и соответствующие кристаллизовавшимся доменам разупорядоченной фазы “1×1”-Sn. Обозначенные чёрными стрелками домены “1×1”-Sn располагаются не вблизи прямолинейной восходящей ступени, а в пределах «вдавленного» внутрь вышележащей террасы выступа, образуемого восходящей ступенью и совпадающего с направлением пропускания электрического тока. Установлено, что взаимодействие домена “1×1”-Sn с участком восходящей ступени, происходит к травлению данного участка ступени с образованием выступа вглубь

вышележащей террасы. Ступени, подвергающиеся травлению, смещаются в сторону вышележащих террас и, достигнув соседней восходящей ступени образуют с ней двойную ступень (обозначены белыми стрелками Рис.7г). Дрейф доменов “1×1”-Sn, индуцированный пропусканием через подложку постоянного электрического тока, приводит к формированию поверхности Sn/Si(111) с морфологией, непригодной для дальнейшего изучения начальных стадий эпитаксиального роста Si и Ge.

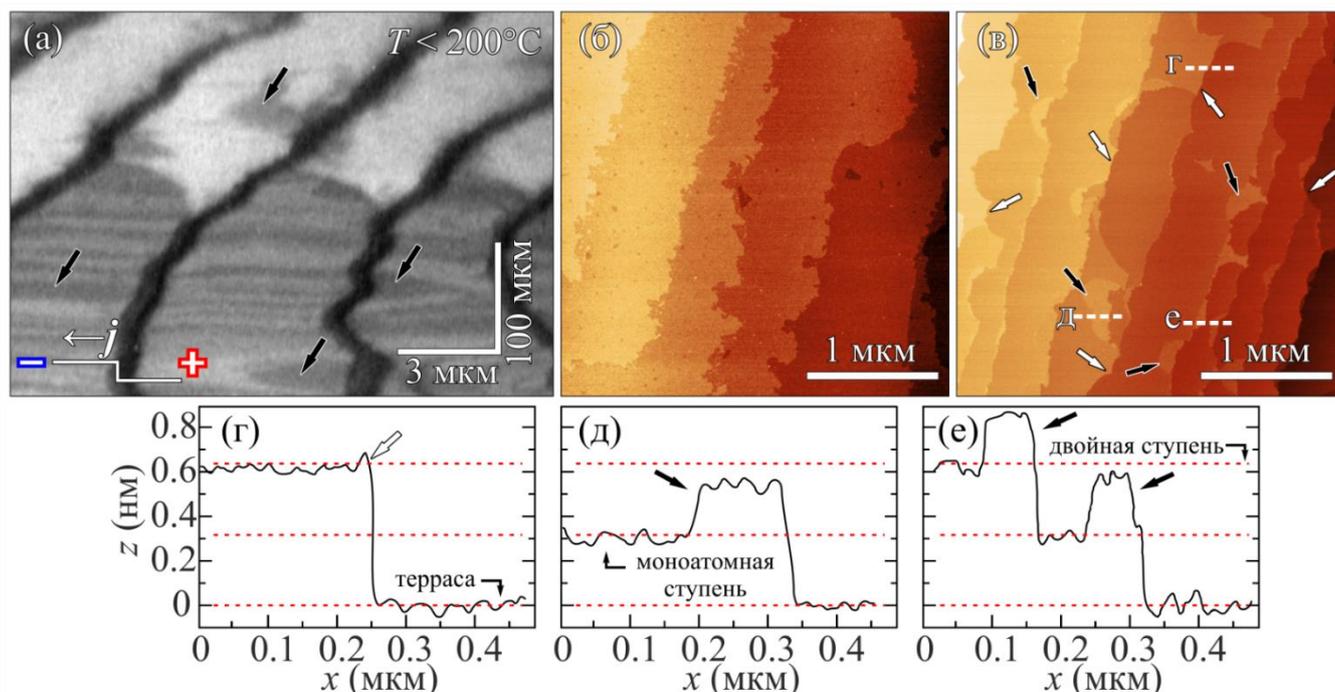


Рисунок 7. ОЭМ изображение поверхности Si(111) (а) до и (б) после фазового перехода “1×1”-Sn ⇒ (2√3×2√3)-Sn при T ≈ 200°C. (в) АСМ изображение участка поверхности со структурой (√3×√3)-Sn, относящегося к верхней половине изображения (б). (г) АСМ изображение участка поверхности со структурой (2√3×2√3)-Sn и кристаллизовавшимися доменами фазы “1×1”-Sn, относящегося к нижней половине изображения (б). На рисунках (г–е) чёрные стрелки указывают на домены “1×1”-Sn, белыми стрелками обозначены двойные ступени.

В условиях нагрева подложки переменным током, исключающих электромиграцию, для получения прямой оценки десорбции Sn методами *in situ* ОЭМ и ДБЭ были проведены эксперименты, в ходе которых покрытия 1.1 МС Sn, осаждённые при T = 600°C, отжигались в температурном интервале T = 650–825°C и измерялось время полного исчезновения доменов фазы “1×1”-Sn с террас поверхности Si(111). На основе полученной температурной зависимости скорости исчезновения разупорядоченной фазы “1×1”-Sn была определена энергия активации десорбции атомов Sn из её пределов —  $E_{des} = 2.5 \pm 0.1$  эВ. Приводится анализ полученных величин энергии десорбции Sn, а также скорости сжатия границ доменов “1×1”-Sn в ходе индуцированного десорбцией фазового перехода “1×1”-Sn ⇒ (√3×√3)-Sn.

**Пятая глава** посвящена исследованию кинетики 2D-островкового зарождения и роста при субмонослойной гомоэпитаксии Si на широких террасах поверхности Si(111) с примесью

реконструкцией  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Sn, выступающей в качестве сурфактантного слоя, при  $T = 700^\circ\text{C}$ . Рассматривается влияние сурфактантного покрытия на процессы поверхностной диффузии, зарождения 2D островков вблизи ступеней и в центре широких террас. Производится аналитическое сравнение с гомоэпитаксиальным ростом на чистой поверхности Si(111)-(7×7). Результаты данной главы опубликованы в работе [А6].

Показано, что при ширине террас  $> 1$  мкм наличие примесного слоя  $\alpha$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, сформированного в процессе осаждения  $1/3$  МС Sn при  $T < 650^\circ\text{C}$ , стимулирует 2D-островковый рост на начальных стадиях эпитаксиального роста, тогда как для поверхности Si(111) с шириной террас  $< 1$  мкм известно [8,9], что слой  $\alpha$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn позволяет подавить 2D-островковое зарождение и стимулирует ступенчато-слоевой рост. При ширине террас  $> 1$  мкм ещё на стадии формирования реконструкции  $\alpha$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn происходит зарождение 2D островков Si (0.04 БС, см. Рис.4), которые впоследствии выступают в качестве стоков и центров роста для осаждаемых атомов Si и Ge, не позволяя проанализировать влияние слоя Sn как сурфактанта на процессы зарождения и роста.

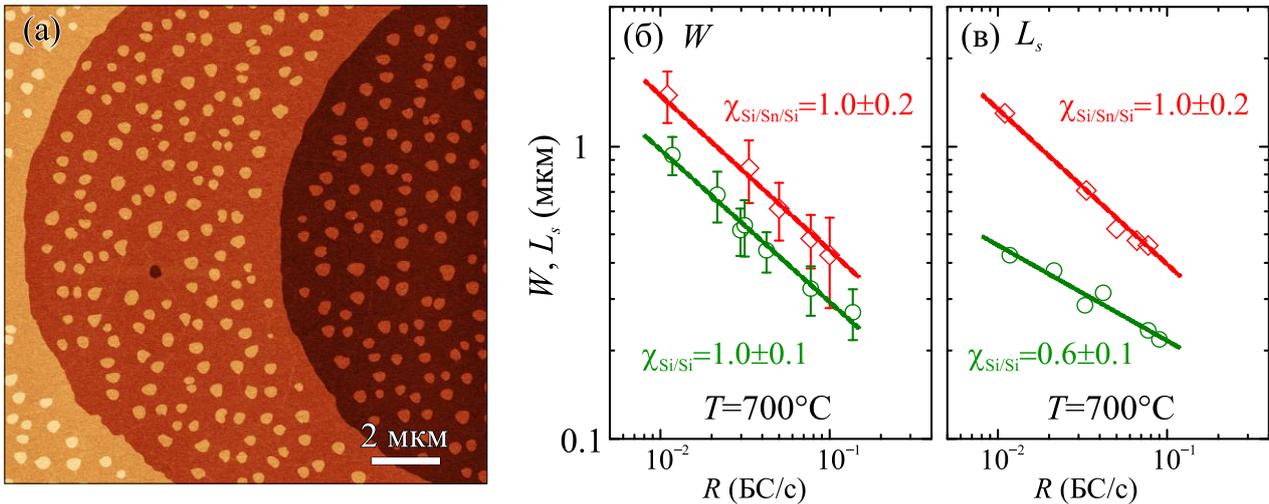


Рисунок 8. (а) АСМ изображение поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn после осаждения  $\theta = 0.17$  БС Si при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $R_{\text{Si}} = 0.035$  БС/с. Экспериментальные зависимости (а)  $W(R)$  и (б)  $L_s(R)$ , полученные при  $T = 700^\circ\text{C}$  (см. описание в тексте).

Исходя из результатов четвёртой главы, формирование структуры  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn позволяет получить сурфактантное покрытие на поверхности Si(111) без последующего огрубления широких атомно-гладких террас. Проведены эксперименты по осаждению  $\approx 0.15$  БС Si на поверхность Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn при  $T = 700^\circ\text{C}$ . Показано, что зародившиеся 2D островки обладают гладкими краями с формой близкой к округлой (Рис.8а) в отличие от 2D островков на поверхности Si(111)-(7×7), обладающих строго треугольной огранкой. Округлая форма эпитаксиальных островков объясняется тем, что зарождение и дальнейший рост происходят на поверхности кристаллической подложки Si(111), обладающей структурой (1×1), под покрытием Sn, которое всегда остаётся вышележащим слоем поверхности Sn/Si(111) в процессе эпитаксиального роста [7–9]. Были измерены зависимости  $W(R)$  и  $L_s(R) \equiv N_{2D}^{-0.5}$  (Рис.8б, в), описываемые степенным законом  $R^{-\chi/2}$  с  $\chi \approx 1$ :

красными ромбами обозначены результаты, полученные для эпитаксии Si/Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, зелёными окружностями приведены для сравнения результаты для роста Si/Si(111)-(7 $\times$ 7), которые обсуждались в третьей главе. Из сравнительного анализа полученных зависимостей  $W(R)$  и  $L_s(R)$  для эпитаксиальных систем Si/Sn/Si и Si/Si было установлено, что наличие на поверхности Si(111) реконструкции  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn, выступающей в качестве сурфактантного покрытия, не приводит к пассивации краёв как регулярных ступеней, так и 2D островков, что исключает влияние энергетических барьеров для встраивания адатомов в их края, вследствие чего начальные стадии зарождения и роста 2D островков Si как вблизи ступеней, так и в центре широких террас лимитируется исключительно поверхностной диффузией адатомов Si (DL кинетика). Наличие слоя  $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn приводит к повышению поверхностной диффузии Si, что выражается в увеличении в 2–3 раза ширины зон обеднения вблизи ступеней и расстояний между 2D островками в центре террас, по сравнению с ростом на чистой поверхности Si(111)-(7 $\times$ 7) при тех же  $T$  и  $R$ . Сделан вывод о том, что зарождение под слоем Sn приводит к увеличению энергии формирования зародыша 2D островка, что с учётом отсутствия барьеров на встраивание должно приводить к увеличению размера критического зародыша выше значения в  $i = 8$ –16 атомов Si, определённого для 2D-островкового зарождения в центре широких террас поверхности Si(111)-(7 $\times$ 7) в условиях AL кинетики роста [6]. С другой стороны, поскольку на поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn отсутствует необходимость устранения дефекта упаковки под зарождающимся 2D островком, то разумно утверждать об уменьшении размера критического зародыша 2D островка  $i$  на поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn по сравнению с зарождением на чистой поверхности Si(111)-(7 $\times$ 7), где в условиях DL кинетики роста  $i \geq 126$ –144 атомов. Полученная оценка  $i \sim 20$ –100 атомов Si для 2D-островкового зарождения Si на поверхности Si(111)- $\gamma$ -( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn согласуется с экспериментальными значениями  $\chi^{DL} = \frac{i}{i+2} \approx 1$ . В завершении главы приводится сравнение полученных в данной работе результатов с результатами, представленными в работах [7–9] для эпитаксии Si на поверхности Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn с террасами шириной  $< 1$  мкм при  $T = 300$ –500 $^{\circ}$ C. Показано, что выводы о понижении длины диффузии адатомов Si в присутствии покрытия Sn на поверхности Si(111) [8,9] и о доминировании AL кинетики роста, сделанные авторами работ [7–9], являются ошибочными, особенно при рассмотрении 2D-островкового зарождения и роста Si на широких террасах поверхности Si(111) при повышенных скоростях осаждения и температурах подложки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные результаты и выводы диссертационной работы

1. Показано, что при температурах роста выше 600 $^{\circ}$ C зависимость ширины зоны обеднения по 2D островкам Si  $W(T)$  изменяет свой наклон с увеличением активационной энергии от  $E_{2D} \approx 1$  эВ до  $E_{2D} \approx 1.8$  эВ, при этом значения  $W$  полностью совпадают с оценками длины миграции кремниевых нанокластеров. Данный результат подтверждает переход режима массопереноса от

поверхностной диффузии исключительно адатомов Si при низких температурах к диффузии нанокластеров Si при температурах выше 600°C на поверхности Si(111)-(7×7). Подобное увеличение  $E_{2D}$  вблизи  $T = 500^\circ\text{C}$  для эпитаксии Ge на поверхности Si(111)-(7×7) также связано с активацией диффузионных скачков германий–кремниевых нанокластеров и их определяющим вкладом в поверхностный массоперенос при повышенных температурах. Получена оценка энергии активации диффузии германий–кремниевых нанокластеров — 1.3–1.4 эВ.

2. Установлено, что высокая концентрация изломов ступеней, являющихся эффективными центрами стока для ростового материала на поверхности, обеспечивает DL кинетику роста вблизи ступеней с размером критического зародыша 2D островка  $i \geq 18$  (126–144 атомов) нанокластеров в случае эпитаксии и Si, и Ge. В отличие от гомоэпитаксии на поверхности Si(111)-(7×7), пренебрежимо малые барьеры на встраивание в край германиевого 2D островка сохраняют преобладание DL кинетики роста с  $i \geq 18$  нанокластеров в центре широких террас при осаждении Ge.

3. Методом *in situ* СВВ ОЭМ были впервые визуализированы и изучены структурные и морфологические изменения на поверхности Si(111) в условиях адсорбции, электромиграции и десорбции покрытий Sn до 2 МС в интервале температур 200–860°C.

4. Выявлено, что сверхструктурный переход  $(7 \times 7) \Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn}$ , индуцируемый осаждением до 1/3 МС Sn, приводит к адсорбции 0.08 МС Si на поверхности Si(111), что при  $T < 650^\circ\text{C}$  влечёт за собой зарождение 2D островков Si на террасах шириной более 1 мкм. При  $T > 650^\circ\text{C}$  данный сверхструктурный переход сопровождается смещением атомных ступеней в сторону вышележащих террас, а эмитированные при этом ступенями атомы Si участвуют в формировании смешанной Sn-Si  $\gamma$ -фазы реконструкции  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn}$ . Формирование структуры  $\gamma\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn}$ , исключаящее 2D островковое зарождение, позволяет подготовить поверхность Si(111) с широкими атомно-гладкими террасами, где слой Sn выступает сурфактантом для последующей эпитаксии.

5. Осаждение покрытий Sn более 1/3 МС при  $T > 200^\circ\text{C}$  приводит к зарождению и разрастанию на террасах поверхности Si(111) разупорядоченной фазы “1×1”-Sn, заполняющей всю поверхность при достижении покрытия  $\approx 1$  МС Sn. Установлено, что атомы Sn, составляющие разупорядоченные домены “1×1”-Sn, характеризуются положительным эффективным зарядом ( $\geq 0.001 \times e$ ), что определяет направленный дрейф доменов “1×1”-Sn вдоль электрического поля. Электромиграция доменов “1×1”-Sn приводит к возникновению повышенного неоднородного массопереноса Si, который проявляется в травлении краёв атомных ступеней и их последующей кластеризации, образованием 2D островков вдоль ступеней и отрицательных 2D островков (вакансий) на террасах. Получена оценка энергии десорбции адатома Sn из домена разупорядоченной фазы “1×1”-Sn на поверхности Si(111) —  $2.5 \pm 0.1$  эВ.

6. Показано, что при субмонослойной гомоэпитаксии на поверхности Si(111)- $\gamma\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Sn}$  при 700°C наличие сурфактантного слоя Sn не приводит к пассивации краёв атомных ступеней,

что обеспечивает DL кинетику 2D-островкового зарождения и роста по всей поверхности Si(111) с вдвое большими величинами зон обеднения вблизи ступеней и характерных расстояний между 2D островками, по сравнению с гомоэпитаксией на чистой поверхности Si(111)-(7×7), при тех же параметрах роста. Критический зародыш кремниевого 2D островка на поверхности Si(111)-γ-(√3×√3)-Sn состоит из ~ 20–100 атомов Si.

### Список публикаций по теме диссертационной работы:

- [A1] Петров, А.С. Эволюция микролунок на широких террасах поверхности Si(111) в процессе высокотемпературного отжига / А.С. Петров, С.В. Ситников, С.С. Косолюбов, А.В. Латышев // *Физика и техника полупроводников*. — 2019. — Т. 53, № 4. — СС. 456–461.
- [A2] Petrov, A.S. 2D island nucleation controlled by nanocluster diffusion during Si and Ge epitaxy on Si(111)-(7×7) surface at elevated temperatures / A.S. Petrov, D.I. Rogilo, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev // *J. Cryst. Growth*. — 2019. — Vol. 531. — PP. 125347.
- [A3] Рогило, Д.И. In situ отражательная электронная микроскопия для анализа процессов на поверхности кремния: сублимации, электромиграции, адсорбции примесных атомов / Д.И. Рогило, С.В. Ситников, Е.Е. Родякина, А.С. Петров, С.А. Пономарев, Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев // *КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*. — 2021. — Т. 66, № 4. — СС. 530–541.
- [A4] Zhachuk, R.A. Atomic structure of a single step and dynamics of Sn adatoms on the Si(111)-√3×√3-Sn surface / R. A. Zhachuk, D. I. Rogilo, A. S. Petrov, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, S. Colonna, F. Ronci // *Phys. Rev. B*. — 2021. — Vol. 104. — PP. 125437.
- [A5] Petrov, A.S. Structural transitions on Si(111) surface during Sn adsorption, electromigration, and desorption studied by in situ UHV REM / A.S. Petrov, D.I. Rogilo, R.A. Zhachuk, A.I. Vergules, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev // *Appl. Surf. Sci.* — 2023. — Vol. 609. — PP. 155367.
- [A6] Petrov, A.S. Sn-mediated transformations on Si(111) surface: Reconstructions, Electromigration, Homoepitaxy / A.S. Petrov, D.I. Rogilo, A.I. Vergules, V.G. Mansurov, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev // *Surf. Sci.* — 2024. — Vol. 741. — PP. 122418.

### Список цитируемой литературы

1. Talochkin, A. B. Sn-induced decomposition of SiGeSn alloys grown on Si by molecular-beam epitaxy / A. B. Talochkin, V. A. Timofeev, A. K. Gutakovskii, V. I. Mashanov // *J. Cryst. Growth*. — Elsevier B.V., 2017.
2. Shimada, W. Microscopic mechanism of the homoepitaxy on Si(111)7×7 / Wataru Shimada, Tomoshige Sato, Hiroshi Tochihara // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 94, No. 3. — P. 035402.
3. Venables, J. A. Atomic processes in crystal growth / John A. Venables. — 1994.
4. Teys, S. A. Formation of Ge nanoislands before the completion of a wetting layer in the Ge/Si(111) system / S. A. Teys, A. B. Talochkin, B. Z. Olshanetsky // *J. Cryst. Growth*. — 2009. — Vol. 311, No. 15. — PP. 3898–3903.
5. Voigtländer, B. Magic Islands in Si/Si(111) Homoepitaxy / Bert Voigtländer, Martin Kästner, Pavel Šmilauer // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81, No. 4. — PP. 858–861.
6. Rogilo, D. I. On the role of mobile nanoclusters in 2D island nucleation on Si(111)-(7 × 7) surface / D. I. Rogilo, L. I. Fedina, S. S. Kosolobov, A. V. Latyshev // *Surf. Sci.* — 2018. — Vol. 667. — PP. 1–7.
7. Markov, I. Nucleation and step-flow growth in surfactant mediated homoepitaxy with exchange/de-exchange kinetics / Ivan Markov // *Surf. Sci.* — 1999. — Vol. 429, No. 1. — PP. 102–116.
8. Iwanari, S. Surfactant epitaxy of Si on Si(111) surface mediated by a Sn layer I. Reflection electron microscope observation of the growth with and without a Sn layer mediate the step flow / S. Iwanari, K. Takayanagi // *J. Cryst. Growth*. — 1992. — Vol. 119, No. 3–4. — PP. 229–240.
9. Iwanari, S. Surfactant epitaxy of Si on Si(111) surface mediated by a Sn layer II. Critical step flow of the growth with and without mediate / S. Iwanari, Y. Kimura, K. Takayanagi // *J. Cryst. Growth*. — 1992. — Vol. 119, No. 3–4. — PP. 241–247.

10. Dolbak, A. Effect of adsorbed Sn on Ge diffusivity on Si(111) surface / Andrey Dolbak, Boris Olshanetsky // *Open Phys.* — 2008. — Vol. 6, No. 3. — PP. 634–637.
11. Ichikawa, T. Structural study of ultrathin Sn layers deposited onto Ge(111) and Si(111) surfaces by RHEED / Toshihiro Ichikawa // *Surf. Sci.* — 1984. — Vol. 140, No. 1. — PP. 37–63.
12. Ситников, С. В. Способ формирования атомно-гладкой поверхности твердотельного материала / С. В. Ситников, С. С. Косолюбов, Д. В. Щеголов, А. В. Латышев // пат. 2453874. — РФ, 2012.
13. Ho, M. Formation of Si clusters and their role in homoepitaxial growth on Si(111)-7×7 surfaces / Mon-shu Ho, Ing-Shouh Hwang, Tien T. Tsong // *Surf. Sci.* — 2004. — Vol. 564, No. 1–3. — PP. 93–107.
14. Sato, T. Surface diffusion of adsorbed Si atoms on the Si(111)7×7 surface studied by atom-tracking scanning tunneling microscopy / Tomoshige Sato, Shin'ichi Kitamura, Masashi Iwatsuki // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* — 2000. — Vol. 18, No. 3. — PP. 960–964.
15. Suzuki, M. Growth of nanoscale Ge magic islands on Si(111)-7×7 substrate / M. Suzuki, Y. Shigeta // *Surf. Sci.* — 2003. — Vol. 539, No. 1–3. — PP. 113–119.