

На правах рукописи



Ситников Сергей Васильевич

АТОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ (111)
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВАКАНСИЙ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск — 2017

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

Научный руководитель:

Латышев Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, академик РАН

Официальные оппоненты:

Эрвье Юрий Юрьевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доцент кафедры физики полупроводников физического факультета

Азатьян Сергей Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, научный сотрудник отдела физики поверхности

Ведущая организация:

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Защита состоится «10» октября 2017 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д. 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук: http://www.isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=925

Автореферат разослан «__» августа 2017 года.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Для развития современных нанотехнологий и материаловедения остаётся актуальной задачей создание структур полупроводниковых материалов с высокой степенью совершенства. Это обусловлено сильной зависимостью электронных свойств материала от структурных дефектов и неоднородности состава, при уменьшении размеров рабочих структур [1]. Распространённым методом создания низкоразмерных систем является технология молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. Данный метод позволяет формировать суб- и монослойные покрытия различных материалов в сверхвысоковакуумных условиях, при контроле температуры подложки, скорости осаждения и состава растущей плёнки. Для выращивания эпитаксиальных слоёв с высокой степенью совершенства с применением метода МЛЭ необходимо разрешить ряд основных физических проблем, связанных с определением атомных механизмов, протекающих на поверхности кристалла при сублимации, эпитаксиальном росте и фазовых переходах. Для подложек кремния решением этих проблем активно занимаются последние несколько десятков лет различные научные группы. В основе теоретического описания этих процессов лежат представления об адсорбции атомов на террасах их диффузии и взаимодействии с атомными ступенями и друг с другом [3]. На поверхности кремния малая энергия выхода атома из ступени и его высокая подвижность в большинстве случаев позволяет пренебречь вкладом поверхностных вакансий в эти процессы.

С увеличением температуры подложки возрастает скорость атомарных процессов на поверхности кристалла, что может приводить к кардинальному изменению морфологии поверхности: быстрому огрублению или выглаживанию поверхности, формированию эшелонов ступеней, переходу порядок-беспорядок, формированию трёхмерных объектов [3,4]. Управление этими процессами позволяет формировать морфологию поверхности подложки для дальнейшего применения [5,6]. При этом в условиях высоких температур концентрация вакансий увеличивается и может становиться критически важной при анализе кинетики процессов трансформации морфологии поверхности. В литературе встречаются единичные работы по исследованию вакансий на поверхности Si (111), в которых определена энергия диффузии вакансий [7–9]. При этом остаются неопределёнными такие

важные параметры как энергии образования вакансий, их взаимодействий с адатомами, ступенями и друг с другом.

Прямая визуализация точечных дефектов на поверхности кристалла при высоких температурах высокоразрешающими методами такими как просвечивающая электронная и сканирующая туннельная микроскопия затруднена. Важную информацию о термодинамических параметрах и механизмах взаимодействия адсорбированных атомов можно извлекать из анализа поведения атомных ступеней, дислокаций, двумерных островков в процессах термических обработок. Для таких исследований наиболее подходят *in situ* методы, позволяющие непосредственно в процессе проведения эксперимента визуализировать структурные процессы на поверхности исследуемого образца и исследовать их кинетику. Одним из таких методов является *in situ* сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия [10], которая позволяет визуализировать морфологию поверхности при сублимации, эпитаксиальном росте, осаждении различных веществ и экспозиции в газовой атмосфере.

Целью данной работы является определение атомных механизмов и количественных параметров процессов, характеризующих массоперенос по поверхности Si (111), в условиях повышенной концентрации вакансий.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе решались следующие **основные задачи**:

- Определение атомных механизмов высокотемпературной сублимации на поверхности Si (111) с различной плотностью атомных ступеней.
- Разработка метода формирования широких террас на поверхности Si (111) с целью уменьшения влияния ступеней на атомные процессы, протекающие на террасе.
- Определение условий зарождения вакансионных 2D-островков на поверхности Si (111) при повышенной концентрации вакансий.
- Анализ кинетики зарождения и роста 2D-островков на поверхности Si (111), содержащей широкие атомно-гладкие террасы, в условиях подавления вакансий потоком атомов из внешнего источника.

Научная новизна:

1. Экспериментально обнаружены два механизма сублимации, связанных с выходом адатомов из ступеней, их диффузией по террасе и последу-

ющей десорбцией при температурах ниже 1180°C и с образованием поверхностных вакансий и их взаимодействием с атомными ступенями при температурах выше 1180°C.

2. Определено, что зарождение вакансионных островков на поверхности Si (111) при температурах выше 1180°C лимитировано кинетикой взаимодействия вакансий со ступенью с энергией активации $1,5 \pm 0,15$ эВ.
3. Установлено, что при температурах выше 1180°C время сублимации одного монослоя на поверхности Si (111), содержащей широкие террасы (>10 мкм), превышает такое время для поверхности с меньшей шириной террас.

Практическая ценность работы:

1. Разработана технология структурирования подложек кремния (111) с сохранением атомной чистоты поверхности для проведения экспериментальных исследований атомных процессов, протекающих на поверхности в условиях сверхвысокого вакуума.
2. Адаптирована теоретическая модель для описания процессов зарождения 2D-островков в условиях повышенной концентрации поверхностных вакансий, инициированных термическим травлением молекулярным кислородом.
3. Получены количественные параметры взаимодействия поверхностных вакансий с моноатомными ступенями и процессов формирования двумерных островков, которые могут быть использованы для создания и развития теоретических моделей, описывающих морфологию поверхности при повышенных температурах.
4. Разработан и запатентован метод формирования широких атомно-гладких поверхностей кремния (111) диаметром более 200 мкм с шероховатостью (RMS) менее 0,05 нм.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Механизм сублимации, связанный с выходом адатомов из ступеней, их диффузией по террасе и последующей десорбцией, изменяется при температурах выше 1180°C на процесс прямой сублимации атомов из террасы, приводящий к образованию вакансий и обеспечивающий их доминирование при высоких температурах.
2. Время сублимации одного монослоя на поверхности Si (111), содержащей широкие террасы (>10 мкм), превышает таковое для поверхности

с меньшей шириной террас. Предполагается, что исчезновение вакансий на широких террасах обусловлено их растворением в объёме кристалла с энергией активации этого процесса $4,3 \pm 0,05$ эВ.

3. Зарождение вакансионных островков на поверхности Si (111) при сублимации и в процессе травления молекулярным кислородом при температуре выше 1180°C лимитировано взаимодействием вакансии со ступенью с энергией активации $1,5 \pm 0,15$ эВ.
4. Дополнительный поток адатомов из внешнего источника при сублимации поверхности Si (111) в условиях доминирующей эмиссии адатомов из ступени, окружающей широкую террасу, приводит к уменьшению времени жизни вакансий и последующему увеличению критического размера террасы для зарождения вакансионного островка. Максимально достигнутый размер террасы составляет более 200 мкм в диаметре.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается применением современных методов получения и экспериментального исследования образцов, воспроизводимостью экспериментальных результатов и сопоставлением с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы:

Основные результаты работы, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на лабораторных и институтских семинарах, на заседаниях Учёного Совета ИФП СО РАН, на конкурсе научных работ ИФП СО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях: XXIII российская конференция по электронной микроскопии. (г. Черногловка, Россия, 2010), Четвертая школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии. Функциональные наноматериалы» (г. Новосибирск, Россия, 2011), X Российская конференция по физике полупроводников (г. Нижний Новгород, 2011), IV Всероссийская конференции Физические и физико-химические основы ионной имплантации, (г. Новосибирск, 2012), Asia Priority in Advanced Materials (г. Новосибирск, Россия 2012), «РКЭМ» (г. Черногловка, 2012), Japan-Russian workshop on advanced materials synthesis process and nanostructure (Япония, г. Сендай, 2013), XI Российская конференция по физике полупроводников (г. Санкт-Петербург, 2013), Second Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (г. Владивосток, 2013), Fifth Europe Conference Crystal Growth (Italy, s. Bologna, 2015) Кремний-2016 (г. Новосибирск, 2016), 19th European workshop on molecular beam epitaxy (Санкт Петербург, 2017).

Публикации:

Основные результаты исследований по теме диссертации изложены в 6 рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патенте и 12 тезисах ведущих отечественных и международных конференций. Полный список публикаций приведён в конце работы.

Личный вклад соискателя заключается в разработке метода формирования широких террас, проведении экспериментов методом СВВ ОЭМ, анализе АСМ-изображений, анализе и обработке полученных результатов, формулировке выводов и написании статей.

Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения с общими выводами и списка литературы из 184 наименований. Общей объем диссертации 120 страниц, включая 35 рисунков и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении разъясняется актуальность темы исследования, формулируется цель работы с пояснением её новизны и практической ценности, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и включает описание литературных данных, касающихся атомных процессов, протекающих на поверхности кристаллов в условиях сублимации и эпитаксиального роста, а также основные положения теории БКФ [11]. Показано, что движение прямолинейных и изогнутых атомных ступеней на поверхности Si(111) в условиях эпитаксиального роста и термического отжига при относительно невысоких температурах ($T \lesssim 1000^\circ\text{C}$) хорошо описываются в рамках теории БКФ. При этом в литературе мало информации о вакансиях на поверхности кремния (111), которые должны существовать при более высоких температурах. Приведено описание классической модели зародышеобразования, предложенной Венейблс (Venables) и Марковым [12]. Показано, что зависимость критического размера террасы для зарождения 2D-островка от потока кремния на поверхность имеет степенную зависимость. Показатель степени зависит от процессов, лимитирующих массоперенос по поверхности и кинетику зародышеобразования: диффузии частиц по поверхности или процесса взаимодействия с атомными ступенями. Изложены результаты по исследованию процессов зарождения двумерных островков на поверхности кремния (111) при эпитаксиальном росте. Отмечено, что в литературе практически не при-

водятся данные, характеризующие процесс эпитаксиального роста при температурах подложки выше 1000°C. Проведён анализ возможности применения мезоструктурирования кристаллической подложки для изучения атомных процессов на поверхности. Представлен обзор современных методов получения высококачественных поверхностей с низкой шероховатостью.

Во второй главе приведён сравнительный анализ *in situ* и *ex situ* методов исследования морфологии поверхности, указаны их достоинства и недостатки. Приведены принципы формирования электронно-микроскопического изображения методом СВВ ОЭМ и его особенности, связанные с геометрией падения диагностирующего электронного пучка, конструктивные особенности вакуумной системы и источников кремния и молекулярного кислорода. Описан разработанный метод анализа морфологии поверхности образцов на участках до 500 мкм, основанный на формировании панорамного изображения из отдельных ОЭМ-изображений. Изложены физические принципы работы атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии и основные характеристики приборов, на которых проводился *ex situ* анализ поверхности образцов. Описана методика количественного анализа морфологии поверхности исследуемых образцов с применением атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Подробно описаны разработанные при выполнении данной работы методы препарирования образцов кремния с применением фокусированного ионного пучка, ионно-лучевой обработки и оптической литографии. Приведено описание метода формирования на поверхности кремния (111) системы концентрических атомных ступеней, разделённых широкими террасами, с использованием метода ионно-лучевой бомбардировки поверхности низкоэнергетическими ионами аргона под малыми углами падения. Приведено описание методики создания пьедесталов на поверхности образцов с концентрическими 2D-островками с помощью методов фокусированного ионного пучка и оптической литографии.

Третья глава посвящена изучению процессов зарождения и разрастания двумерных вакансионных островков на широких террасах, а также движения прямолинейных атомных ступеней, разделённых широкими террасами, в условиях высокотемпературной сублимации. В параграфе 3.1 представ-

лены результаты исследования процесса зарождения вакансионных островков при сублимации в системе концентрических атомных ступеней. На рис. 1 приведена серия ОЭМ-изображений, иллюстрирующая последовательные стадии зарождения и разрастания двумерных вакансионных островков на дне лунки в условиях сублимации при 1150°C. 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, круглые двумерные островки на представленных ОЭМ-изображениях имеют эллипсоидную форму. В процессе сублимации центральная терраса увеличивалась, и при достижении критического размера в центре зарождался двумерный вакансионный островок в результате коалесценции поверхностных вакансий. Слева от ОЭМ-изображений на рис. 1 представлены схемы рельефа поверхности. Проведены измерения температурной зависимости критического радиуса террасы R_{crit} для зарождения вакансионного островка (рис. 2 а). Видно, что R_{crit} уменьшается с увеличением температуры до $T_{crit} = 1180^\circ\text{C}$, а при $T > T_{crit}$ наблюдается резкое увеличение R_{crit} . Подобную зависимость ранее наблюдали в работах [13,14] и увеличение размера террасы при $T > T_{crit}$ авторы связали с процессом поверхностного плавления [15]. Однако при визуализации морфологии поверхности методом СВВ ОЭМ не было обнаружено ни изменения контраста при $T > T_{crit}$, ни каких либо резких изменений в движении атомных ступеней в процессе увеличения температуры выше T_{crit} . Также в ранних работах по изучению процесса сублимации на поверхности Si(111) показано, что скорость вицинальных ступеней характеризуется одной энергией активации процесса в широком температурном интервале 900-1350°C [16]. Таким образом, явление частичного поверхностного плавления не согласуется с результатами данной работы и литературными данными.

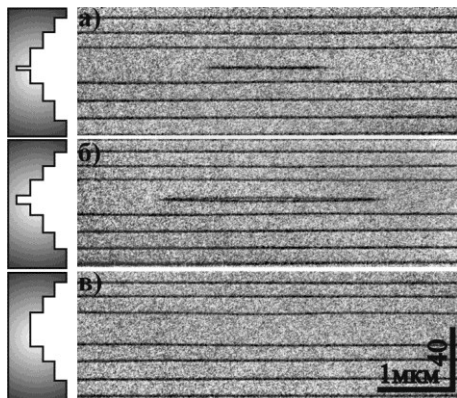


Рис.1. Последовательная серия ОЭМ-изображений процесса зарождения и разрастания вакансионного островка при температуре 1150°C. Слева схематически представлен профиль поверхности.

Предложено альтернативное объяснение увеличения R_{crit} при температуре выше T_{crit} . Ниже температуры T_{crit} образование вакансионных островков происходит в условиях высокой концентрации адатомов, выходящих из атомной ступени и диффундирующих по террасе. Высокая концентрация адатомов подавляет формирование высокой концентрации вакансий за счёт процесса аннигиляции и зарождение вакансионного островка возможно на расстоянии от атомной ступени, превышающем длину диффузии адатомов. Таким образом, можно считать, что R_{crit} пропорционален длине диффузии адатомов, которая уменьшается с увеличением температуры за счёт процесса десорбции. Предполагается, что при $T = T_{crit}$ активируется дестабилизирующий процесс отрыва вакансий от зародыша вакансионных островков, тем самым усложняя формирование стабильного зародыша. Из-за этого для формирования вакансионного островка необходима большая концентрация вакансий, которая может сформироваться только на большей террасе. Дальнейшее уменьшение R_{crit} связано с возрастанием темпа формирования вакансий с увеличением температуры. Стоит отметить, что при $T > T_{crit}$ на террасах близких по размеру к R_{crit} , преобладают вакансии, так как длина, на которой влияют адатомы из ступени на концентрацию вакансий, значительно меньше R_{crit} (рис. 2а красная линия). Дополнительные эксперименты показали, что в процессе быстрого охлаждения поверхности (закалки) от температур выше T_{crit} на широких террасах формируются вакансионные островки с величиной покрытия террасы около 0,05 МС (рис. 2б). При резком охлаждении от температур выше T_{crit} высокая концентрация вакансий, превышающая равновесную при низких температурах, приводит к

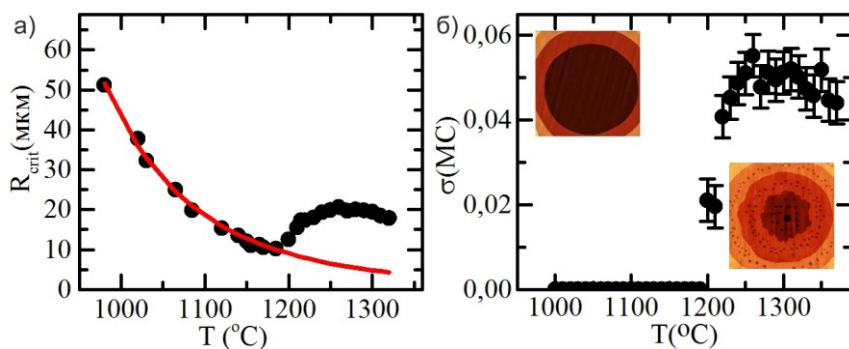


Рис. 2. Температурные зависимости критического радиуса террасы (а) и покрытия террасы двумерными вакансионными островками (б). АСМ-изображения (100×100 мкм) поверхности дна лунки после закалки от температур 1050 $^{\circ}\text{C}$ и 1300 $^{\circ}\text{C}$

формированию небольших вакансионных островков. Это подтверждает высокую концентрацию вакансий на террасах при $T > T_{crit}$.

Высокая концентрация вакансий при $T > T_{crit}$ должна оказывать влияние на кинетику движения атомных ступеней разделённых террасами близких по размеру к R_{crit} . В параграфе 3.2 представлены результаты исследования особенностей движения атомных ступеней, разделённых широкими террасами (>10 мкм). Экспериментально измерены времена смещений регулярных атомной ступени на размер прилегающей к ступени террасы в интервале температур подложки 1000-1350°C. Измерения проводились для двух типов поверхности: с широкими (10-50 мкм) и узкими (200 нм) террасами. Фактически измерена локальная скорость сублимации одного монослоя. На рисунке 3 представлена температурная зависимость отношения времён смещения атомных ступеней на расстояние широкой и узкой прилегающей террасы. Обнаружено изменение наклона зависимости при температуре T_{crit} . Теоретические кривые, полученные с применением теории БКФ с учётом диффузии адатомов, представлены на рис. 3 штрихованной областью для значений энергии диффузии адатомов 1,1-1,35 эВ [17–19] и энергии активации их десорбции с террасы 3,86-4,0 эВ [18,19]. Для параметров: энергия диффузии равная 1,3 эВ и энергия десорбции – 3,86 эВ, успешно используемых для описания массопереноса на поверхности при температурах ниже 1000°C [18], пунктирной линией представлена теоретическая кривая, которая качественно описывает поведение экспериментальной зависимости. Количественное совпадение с экспериментом наблюдается только при температурах ниже 1050°C, что согласуется с известными литературными данными, свидетельствующими о том, что при низких температурах массоперенос определяется диффузией адатомов по террасе [18]. При $1050^\circ\text{C} < T < T_{crit}$ несоответствие теории с экспериментальными данными вероятнее всего связано с влиянием вакансий и в этом температурном диапазоне, а при $T > T_{crit}$ наблюдается сильное расхождение теории с экспериментом.

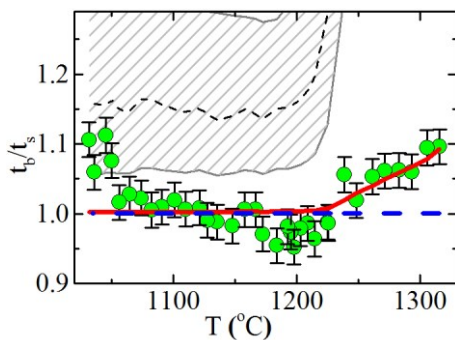


Рис. 3. Температурная зависимость отношения времён τ_b/τ_s .

Для описания экспериментальных результатов при $T > T_{crit}$ предложена теоретическая модель, основанная на теоретической работе [20] и учитывающая преобладание вакансий на террасе. В модель включён член, соответствующий ограниченному времени жизни вакансии на поверхности. При высокой концентрации вакансий время жизни может определяться её уходом с поверхности в объём кристалла. Данная модель хорошо описывает экспериментальные результаты при $T > T_{crit}$ (красная сплошная линия на рис. 3) при энергии активации, определяющей время жизни вакансии на поверхности, равной $4,3 \pm 0,05$ эВ. Теоретическая кривая без учёта времени жизни вакансий представлена на рис. 3 синей пунктирной линией.

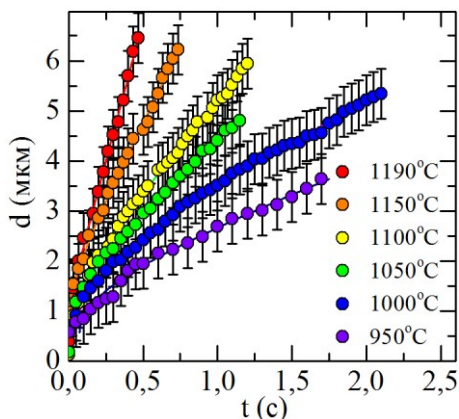


Рис. 4. Временная зависимость диаметра двумерного вакансионного островка при различных температурах в процессе сублимации.

В параграфе 3.3 представлены экспериментальные исследования кинетики разрастания двумерных вакансионных островков при сублимации в интервале температур 950-1180°C (рис. 4.). Экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках расширенной теории БКФ с учётом кривизны атомной ступени, ограничивающей двумерный вакансионный островок [21]. Показано, что теоретическая зависимость размера островка от времени имеет сложный неявный интегральный вид. Однако члены, содержащие температурную зависимость, выделяются из под интеграла и имеют хорошо определяемую энергию активации $1,35 \pm 0,5$ эВ, которая равна сумме энергий диффузии адатомов и взаимодействия атомов со ступенью.

В четвертой главе изложены результаты исследования процессов зарождения вакансионных островков в условиях повышенной концентрации вакансий, обусловленной термическим травлением поверхности Si(111) молекулярным кислородом. В параграфе 4.1 описан процесс взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью Si(111) и условия (давление кис-

лорода и температура) термического травления. Экспериментально показано уменьшение критического размера террасы для зарождения вакансионного островка при увеличении потока кислорода. Измерены температурные зависимости критического размера террасы при различных скоростях термического травления кислородом. При всех измеренных скоростях травления вплоть до 2,6 МС/с установлено, что увеличение критического размера происходит при $T > T_{crit}$ как и при сублимации, но при этом R_{crit} меньше чем при сублимации (рис. 5). Это свидетельствует о том, что увеличение критического размера не связано напрямую с концентрацией вакансий и вероятнее всего определяется процессом образования зародыша вакансионного островка.

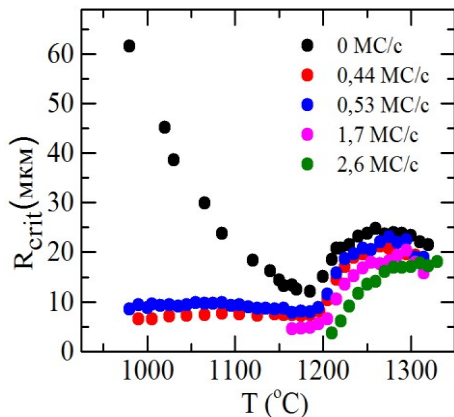


Рис. 5. Температурные зависимости критического радиуса террасы при различных скоростях травления молекулярным кислородом.

В параграфе 4.2 для описания экспериментальных результатов адаптирована теоретическая модель зарождения двумерных островков при эпитаксиальном росте [22]. В модели учтено, что задача оси симметрична, и принято предположение, что вакансии доминируют в процессе массопереноса по террасе, а адатомами можно пренебречь. Рассмотрено два предельных случая процесса зарождения: кинетики лимитированной диффузией вакансий (DL-diffusion limited) и взаимодействием вакансий с моноатомными ступенями (ADL-attachment-detachment limited). Показано, что зависимость квадрата критического размера террасы от частоты зарождения имеет степенной вид, как и для зарождения двумерного островка в условиях эпитаксиального роста [22]:

$$R_{crit}^2 \propto a^2 \left(\frac{v_0}{v} \right)^\chi \exp \left(-\frac{E_{2D}}{kT} \right), \quad (1)$$

где

$$\chi = \frac{i}{i+2}; E_{2D} = \frac{E_i + iE_\sigma}{i+2} \quad (DL), \quad (2)$$

для DL-режима кинетики и

$$\chi = \frac{2i}{i+3}; E_{2D} = \frac{2(E_i + iE_\sigma + (i+1)E_{AD\sigma})}{i+3} \quad (ADL), \quad (3)$$

для ADL-режима кинетики, i – критический размер зародыша, E_i , E_σ , $E_{AD\sigma}$ - энергии формирования зародыша размером i , диффузии вакансии, взаимодействия вакансии со ступенью.

В параграфе 4.3 представлены результаты применения теоретической модели, описанной в параграфе 4.2, для описания экспериментальных данных (рис. 6). Обнаружено, что показатель $\chi = 1,15 \pm 0,10$ при температурах выше T_{crit} , тогда как при более низких температурах $\chi = 0,95 \pm 0,03$. Показано, что предложенная теоретическая модель не описывает экспериментальные данные, полученные в области низких температур ($< T_{crit}$). Основной причиной этого может быть высокая концентрация адатомов, обусловленная низким барьером на выход атома из ступени (0,2-0,3 МС адатомов при температуре около 900°C [23,24]). Это приводит к процессам аннигиляции адатомов с вакансиями, образовавшихся в процессе термического травления кислородом. Для описания результатов при $T < T_{crit}$ необходимо учитывать и адатомы и вакансии при построении модели, что не удаётся сделать аналитически.

При $T > T_{crit}$ экспериментально определённое $\chi > 1$, это однозначно определяет, что процесс зарождения вакансионных островков лимитирован кинетикой взаимодействия вакансии со ступенью (ADL- режим). Критический размер зародыша составил $i = 4$ вакансии. Активационная энергия зарождения вакансионного островка равна $E_{2D} = 4,0 \pm 0,1$ эВ. В работах [7,8] энергия диффузии вакансий оценена как $E_\sigma = 1,35-1,4$ эВ. С учётом этих значений и $i = 4$ оценена энергия взаимодействия вакансии с атомной ступенью $E_{AD\sigma} = 1,5 \pm 0,15$ эВ. Полученная энергия $E_{AD\sigma}$ больше

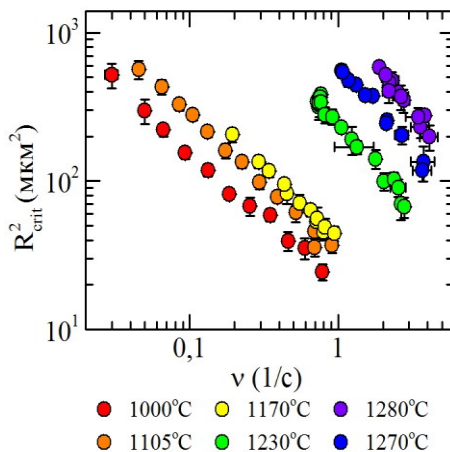


Рис. 6. Зависимость квадрата критического размера террасы от частоты зарождения островков при различных температурах.

энергии диффузии вакансии по поверхности, что и должно быть для ADL-режима. Стоит отметить, что зависимости критического размера террасы от частоты зарождения вакансионного островка включают в себя данные чистой сублимации без потока кислорода на поверхность (рис. 6) и хорошо согласуются с остальными экспериментальными результатами и теоретической моделью. Следовательно, массоперенос по поверхности в условиях сублимации при $T > T_{crit}$ определяется вакансиями, а процесс зарождения вакансионного островка происходит в ADL режиме.

Пятая глава посвящена исследованию процессов двумерного зарождения в условиях осаждения кремния при повышенных температурах. В параграфе 5.1 описаны результаты исследования процессов зарождения вакансионных островков на широких террасах в условиях подавления вакансий за счёт потока атомов кремния из внешнего источника. Величина потока кремния не превышала сублимирующий с поверхности поток атомов. Экспериментально определено, что с увеличением потока на поверхность R_{crit} увеличивается, что согласуется с представлением об уменьшении концентрации поверхностных вакансий за счёт аннигиляции с адсорбированными атомами, концентрация которых увеличивается за счёт осаждения материала. Измерена температурная зависимость R_{crit} при различных потоках кремния на поверхность (рис. 7) и обнаружено, что при $T > T_{crit}$ происходит увеличение R_{crit} , как и в условиях сублимации. Это подтверждает предположение, что увеличение R_{crit} связано с изменением процесса формирования зародыша вакансионного островка, а не с увеличением концентрации вакансий с повышением температуры. Показано, что зависимость квадрата критического размера террасы от частоты зарождения описывается степенной зависимостью, причём при $T < T_{crit}$ показатель степени равен $0,65 \pm 0,05$, а энергия активации зарождения вакансионного островка равна $3,5 \pm 0,5$ эВ. Приве-

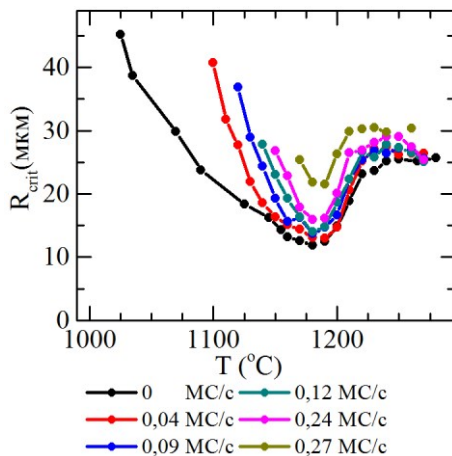


Рис. 7. Зависимость критического радиуса террасы от температуры образца при различных потоках кремния на поверхность.

дён анализ полученных значений энергии и оценена энергия формирования пары адатом-вакансия на поверхности, которая составила $4,1 \pm 0,5$ эВ.

Совокупный анализ результатов исследования процессов трансформации морфологии структурированной поверхности при сублимации и высокотемпературном осаждении кремния представлен в параграфе 5.2. Максимальный размер террасы на поверхности кремния (111) при термическом отжиге ограничен критическим размером для зарождения вакансионного островка и составляет порядка 100-150 мкм при температурах ниже 1000°C. При осаждении компенсирующего потока кремния, не превышающего поток, сублимирующий с поверхности при этой температуре, размер области без ступеней может быть увеличен, как показано в параграфе 5.1. При этом для достижения максимального размера области без ступеней важным является как стабильность температуры образца во времени, так и равномерность его нагрева, а также стабильность потока атомов кремния из внешнего источника. Проанализирован процесс быстрого охлаждения поверхности, содержащей широкие террасы, с целью сохранения заданной морфологии. На основе проведённых исследований разработан способ формирования плоских гладких поверхностей твердотельных материалов с шероховатостью (RMS) 0,05 нм. Максимальный размер террасы, достигнутый в рамках работы, составил более 200 мкм в диаметре.

Для некоторых прикладных задач широкие плоские террасы необходимы не в углублении, а на вершине пьедестала. В параграфе 5.3 представлены результаты исследований процесса зарождения двумерного островка на вершине пьедестала в условиях высокотемпературного эпитаксиального роста. Определена зависимость $R_{crit}(v)$ от частоты зарождения 2D-островков на центральной террасе при различных температурах образца (900-1170 °C) (рис. 8а). Для описания полученных результатов применена классическая теория зарождения. Полученные зависимости с высокой точностью аппроксимируются степенной функцией, причём во всем измеренном температурном интервале показатель степени χ не изменяется и равен $0,9 \pm 0,05$. Из температурной зависимости предстепенного показателя A определена энергия активации двумерного зарождения (рис. 8б), которая составляет $E_{2D} = 1,5 \pm 0,1$ эВ. Показано, что процесс зародышеобразования при высокотемпературном эпитаксиальном росте лимитирован диффузией адатомов кремния по поверхности. Размер критического зародыша составил 25 ± 13

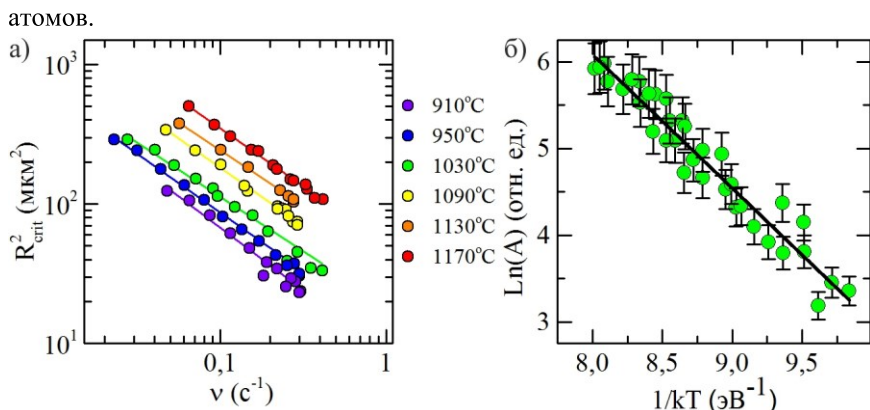


Рис. 8. (а) Зависимость квадрата критического размера террасы от частоты зарождения островков при различных температурах в логарифмическом масштабе. (б) Температурная зависимость предэкспоненциального показателя A в логарифмическом масштабе.

Основные результаты и выводы работы:

- В результате экспериментальных исследований кинетики движения атомных ступеней предельно низкой плотности на поверхности кремния (111) при сублимации определена критическая температура 1180°C, выше которой вакансии определяют процесс массопереноса по террасе и доминирующее взаимодействие со ступенями. Ниже критической температуры процесс сублимации связан с выходом адатомов из ступеней, их диффузией по террасе и последующей десорбцией.
- Экспериментально установлено, что температурная зависимость отношения времён сублимации одного монослоя поверхности с низкой ($<0,1$ шт./мкм) и высокой (~ 5 шт./мкм) плотностью атомных ступеней изменяет наклон при температуре 1180°C, что обусловлено доминированием вакансий в процессах массопереноса по поверхности. Использование развитой в работе теоретической модели с учётом вакансий на террасах позволило описать экспериментальные результаты при температурах выше 1180°C, в отличие от модели, основанной на учёте только адатомов. В рамках данной модели оценена энергия активации, связанная со временем жизни вакансии на поверхности, которая составила $E_{\Lambda} = 4,3 \pm 0,05$ эВ.

- Термическое травление поверхности молекулярным кислородом, приводящее к генерации вакансий на террасах, приводит к резкому уменьшению критического размер террасы для зарождения вакансионного островка вплоть до температур 1180°C. Однако, выше этой температуры критический размер увеличивается даже в условиях повышенной концентрации вакансий на террасе.
- Разработана теоретическая модель, описывающая процесс зарождения вакансионного островка на круглой террасе в условиях повышенной концентрации вакансий, обусловленной травлением кислородом. Анализ данных в рамках разработанной модели показал, что в интервале температур выше 1180°C массоперенос по террасе определяется энергией активации $1,5 \pm 0,15$ эВ процесса взаимодействия вакансий со ступенью. Приведена оценка критического размера зародыша вакансионного островка, который составляет четыре вакансии.
- Применение разработанного метода формирования широких террас на поверхности Si (111) позволило реализовать процесс двумерного зарождения при высокотемпературном эпитаксиальном росте. Показано, что зависимость критического размера 2D-островка от потока кремния и температуры в рамках классической теории зарождения в интервале температур 900-1180°C лимитирована процессом диффузии адатомов по террасе. При этом размер критического зародыша составляет от 12 до 38 атомов, что обусловлено дестабилизирующим влиянием высокой температуры при сублимации.
- С применением метода структурирования поверхности Si (111) при использовании ионной бомбардировки, оптической литографии и плазмохимического травления с последующим прецизионным термическим отжигом в условиях компенсации процесса сублимации потоком кремния из внешнего источника, разработан метод формирования широких террас размером более 200 мкм, не содержащих атомных ступеней. Показано, что шероховатость (RMS) этих террас, покрытых естественным оксидом кремния, составляет менее 0,05 нм.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикация:

- A1. Sitnikov, S. V. Advacancy-mediated atomic steps kinetics and two-dimensional negative island nucleation on ultra-flat Si(111) surface / S. V. Sitnikov, A. V. Latyshev, S. S. Kosolobov // J.Cryst. Growth. — 2017. — Vol. 457. — PP. 196–201.
- A2. Ситников С.В., Зарождение двумерных островков на Si(111) при высокотемпературном эпитаксиальном росте / С.В. Ситников, С.С. Косолобов, А.В. Латышев // Физика и техника полупроводников. — 2017. — Vol. 51. — PP. 212–215.
- A3. Ситников, С.В. Атомные ступени на ультраплоской поверхности Si(111) при сублимации / С. С. Косолобов С.В. Ситников, А.В. Латышев // Физика и техника полупроводников. — 2016. — Vol. 50. — PP. 607–611.
- A4. Ситников, С.В. Формирование двумерных отрицательных островков при быстром охлаждении ультраплоской поверхности Si(111) / С. В. Ситников, С. С. Косолобов, А. В. Латышев // Вестник НГУ . — 2016. — Vol. 11, No. 1. — PP. 94–99.
- A5. Sitnikov, S. Attachment--detachment limited kinetics on ultra-flat Si (111) surface under etching with molecular oxygen at elevated temperatures / Sergey Sitnikov, Sergey Kosolobov, Alexander Latyshev // Surf. Sci. — 2015. — Vol. 633. — PP. L1–L5.
- A6. Щеглов Д.В. Высокоточные меры линейных размеров в нанодиапазоне /Щеглов Д.В., Косолобов С.С., Федина Л.И., Родякина Е.Е., Гутаковский А.К., Ситников С.В., Кожухов А.С., Загарских С.А., Копытов В.В., Евграфов В.И., Шувалов Г.В., Матвейчук В.Ф., Латышев А.В.// Российские нанотехнологии — 2013. — Vol. 8., № 7-8 — PP. 84–94
- A7. Патент РФ № 2011100189/28, 11.01.2011, С.В. Ситников, С.С. Косолобов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, Способ формирования плоских гладких поверхностей твердотельных материалов // Патент России, № 2453874, 2012. Бюл. № 17.

Список цитируемой литературы:

1. Асеев, А. Л. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / А. Л. Асеев // Вестник Российской Академии Наук. — 2006. — Vol. 76, No. 7. — PP. 603–611.
2. S.I., S. Molecular beam epitaxy of semiconductor, dielectric and metal films / Stenin S.I. // Vacuum. — 1986. — Vol. 36, No. 7. — PP. 419–426.
3. Madiomanana, K. Silicon surface preparation for III-V molecular beam epitaxy / K. Madiomanana, M. Bahri, J. B. Rodriguez, L. Largeau, L. Cerutti, O. Mauguin, A. Castellano, G. Patriarche, E. Tournié // J. Cryst. Growth. — 2015. — Vol. 413. — PP. 17–24.
4. Latyshev, A. V Transformations on clean Si (111) stepped surface during sublimation / A. V Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, S. I. Stenin // Surf. Sci. — 1989. — Vol. 213, No. 1. — PP. 157–169.
5. Ioannou-Sougleridis, V. Effects on surface morphology of epitaxial Y2O3\ layers on Si (001) after postgrowth annealing / V. Ioannou-Sougleridis, V. Constantoudis, M. Alexe, R. Scholz, G. Vellianitis, A. Dimoulas // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 468, No. 1–2. — PP. 303–309.
6. Oliveira Jr., M. H. Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation / M. H. Oliveira Jr., T. Schumann, M. Ramsteiner, J. M. J. Lopes, H. Riechert // Appl. Phys. Lett. — 2011. — Vol. 99, No. 11. — P. 111901.
7. Косолобов, С. С. In situ исследование взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (111) методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии / С. С. Косолобов, А. Л. Асеев, А. В. Латышев // Физика и техника полупроводников. — 2001. — Vol. 35, No. 9. — PP. 1084–1091.
8. Shimizu, N. On the vacancy formation and diffusion on the Si(111)7 surfaces under exposures of low oxygen pressure studied by in situ reflection electron microscopy / N. Shimizu, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, K. Yagi // Surf. Sci. — 1987. — Vol. 191, No. 1–2. — PP. 28–44.
9. Watanabe, H. Kinetics of vacancy diffusion on Si(111) surfaces studied by scanning reflection electron microscopy / Heiji Watanabe, Masakazu Ichikawa // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54. — PP. 5574–5580.
10. Latyshev, A. V Application of ultrahigh vacuum reflection electron microscopy for the study of clean silicon surfaces in sublimation, epitaxy, and phase transitions / A. V Latyshev, A. B. Krasilnikov, A. L. Aseev // Microsc. Res. Tech. — 1992. — Vol. 20, No. 4. — PP. 341–351.
11. Burton, W. K. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces / W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank // Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci. — 1951. — Vol. 243, No. 866. — PP. 299–358.
12. Markov, I. V Crystal Growth for Beginners. Foundations of Nucleation, Crystal

- Growth and Epitaxy / I. V Markov. — World Scientific: Singapore , 1995.
13. Homma, Y. Sublimation of the Si (111) surface in ultrahigh vacuum / Yoshikazu Homma, Hiroki Hibino, Toshio Ogino, Noriyuki Aizawa // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55, No. 16. — PP. R10237–R10237.
 14. Homma, Y. Sublimation of a heavily boron-doped Si (111) surface / Yoshikazu Homma, Hiroki Hibino, Toshio Ogino, Noriyuki Aizawa // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, No. 19. — P. 13146.
 15. Chernov, A. A. Wetting of Solid Surfaces by a Structured Simple Liquid: Effect of Fluctuations / A. A. Chernov, L. V Mikheev // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Vol. 60. — PP. 2488–2491.
 16. Latyshev, A. V. V Transformations on clean Si (111) stepped surface during sublimation / A. V. V Latyshev, A. L. L. Aseev, A. B. B. Krasilnikov, S. I. I. Stenin // *Surf. Sci.* — 1989. — Vol. 213, No. 1. — PP. 157–169.
 17. Hibino, H. Decay kinetics of two-dimensional islands and holes on Si(111) studied by low-energy electron microscopy / H. Hibino, C. W. Hu, T. Ogino, I. Tsong // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, No. 24.
 18. Pang, A. B. Step line tension and step morphological evolution on the Si(111) (1×1) surface / A. B. Pang, K. L. Man, M. S. Altman, T. J. Stasevich, F. Szalma, T. L. Einstein // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, No. 11. — P. 115424.
 19. Latyshev, A. V Initial stages of silicon homoepitaxy studied by in situ reflection electron microscopy / A. V Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, S. I. Stenin // *Phys. Status Solidi A.* — 1989. — Vol. 113, No. 2. — PP. 421–430.
 20. Pimpinelli, A. What does an evaporating surface look like? / Alberto Pimpinelli, Jacques Villain // *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* — 1994. — Vol. 204, No. 1–4. — PP. 521–542.
 21. Weinan, E. Continuum Theory of Epitaxial Crystal Growth. I / E. Weinan, Nung Kwan Yip // *J. Stat. Phys.* — Vol. 104, No. 1. — PP. 221–253.
 22. Rangelov, B. Critical terrace width for step flow growth: Effect of attachment-detachment asymmetry and step permeability / Bogdan Rangelov, M. Altman, Ivan Markov // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, No. 24. — P. 245419.
 23. Latyshev, A. V Reflection electron microscopy study of clean Si(111) surface reconstruction during the (7) - (1) phase transition / A. V Latyshev, A. B. Krasilnikov, A. L. Aseev, L. V Sokolov, S. I. Stenin // *Surf. Sci.* — 1991. — Vol. 254, No. 1–3. — PP. 90–96.
 24. Yang, Y.-N. High atom density in the “1×1” phase and origin of the metastable reconstructions on Si(111) / Y. N. Yang, E. D. Williams // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 72, No. 12. — PP. 1862–1865.