Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 2, с. 151 – 156 

# Дрейф адатомов на поверхности кремния (111) в условиях электромиграции

*Е. Е. Родякина* [*,1)], *С. С. Косолобов* [*,◇], *А. В. Латышев* [*,◇]

[*] *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Сибирское отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[◇] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 8 июня 2011 г.

Методами *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии и *ex situ* атомно-силовой микроскопии показано существование дрейфа адатомов по поверхности, возникающего под действием электрического тока, нагревающего образец, в условиях сублимации, гомоэпитаксиального роста и квазиравновесия на поверхности кремния (111) при температурах выше 1050 °C. Установлено, что направление дрейфа адатомов не зависит от величины пересыщения на поверхности. При этом дрейф адатомов происходит в сторону нижележащих террас: при $1050^0$–1240 °C в условиях резистивного нагрева образца постоянным электрическим током – в направлении вверх по ступеням, а при 1250–1350 °C – в направлении вниз по ступеням. Наличие дрейфа адатомов свидетельствует о существовании у адатомов эффективного заряда, оценка величины которого при 1280 °C составила $0.07 \pm 0.01$ от величины заряда электрона.

Дрейф адатомов в условиях электромиграции привлекает внимание с точки зрения управления процессами самоорганизации на поверхности, в частности при формировании тонких эпитаксиальных полупроводниковых пленок. Особое внимание в литературе уделяется влиянию электрического тока, нагревающего кристалл, на распределение атомных ступеней на поверхности. При протекании через образец кремния электрического тока сила $F$, действующая на диффундирующий адатом и вызывающая дрейф адатомов вдоль тока, пропорциональна электрическому полю. Коэффициент пропорциональности определяют как эффективный заряд адатома $q_{\text{eff}}$, выраженный в единицах заряда электрона $e$: $F = eq_{\text{eff}}E$ [1, 2]. Наличие у адатомов эффективного заряда вызывает перераспределение атомных ступеней в эшелоны [3], попарное сближение ступеней [4] и другие эффекты [5, 6].

Экспериментальное измерение эффективного заряда адатома при температурах выше 1000 °C затруднено. Однако оценить его величину можно по смещению концентрации адатомов на террасе вдоль внешней силы $F$. При высоких температурах проследить за отдельным адатомом невозможно вследствие его быстрого перемещения. Косвенно судить о концентрации адатомов можно по перемещению ступеней, поскольку скорость ступени непосредственно зависит от концентрации адатомов. Для этого теоретические модели движения ступеней [7] сравниваются с результатами экспериментов и компьютерного моделирования [8–10].

В настоящей работе экспериментально продемонстрировано наличие дрейфа адатомов и его изменение при контролируемом изменении пересыщения на поверхности кристалла кремния, нагреваемого постоянным электрическим током.

Согласно классической теории БКФ [11] при гомоэпитаксиальном росте скорость ступени $V$ пропорциональна пересыщению адатомов

$$\sigma(x) = [n(x) - n_{eq})/n_{\text{eq}}], \tag{1}$$

где $n(x)$ и $n_{\text{eq}}$ – концентрация адатомов на поверхности в точке $x$ и равновесная концентрация соответственно. Следовательно, чем больше градиент концентрации адатомов, тем выше скорость ступени. Для ступени, разделяющей две полубесконечные плоскости, решение дифференциального уравнения, описывающего диффузию адатомов по поверхности кристалла, с учетом граничных условий (концентрация адатомов на ступени равна $n_{\text{eq}}$) можно записать в виде

$$n(x) = n_{\text{eq}} \exp(x/\lambda_s), \tag{2}$$

где $\lambda_s$ – длина диффузии адатома. Эта зависимость описывает диффузионное поле адатомов, вызванное наличием ступени. Перекрытие диффузионных полей, описываемых уравнением (2), от двух соседних ступеней приводит к куполообразному распределению концентрации адатомов по террасе, симметричному относительно центра террасы. Вследствие дрейфа адатомов под действием внешней силы

1) e-mail: rodyakina@thermo.isp.nsc.ru

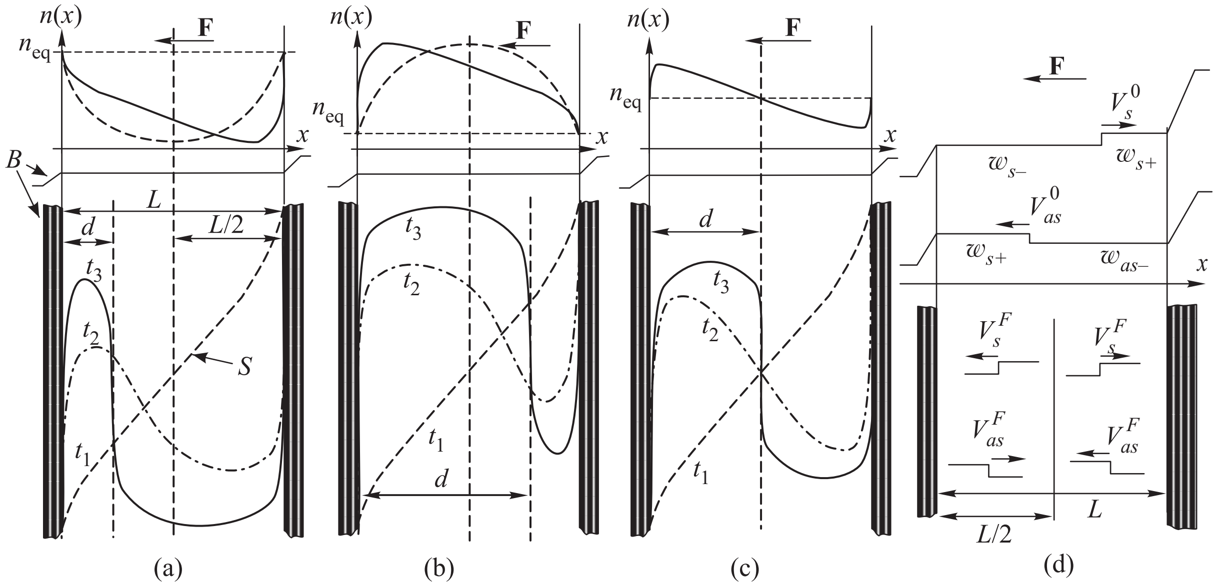


Рис. 1. Распределение концентрации адатомов между эшелонами вдоль оси, перпендикулярной эшелонам (сверху), и последовательных стадий изгиба ступени (изменений формы ступеней) (снизу) при различных условиях: (a) – сублимации; (b) – росте; (c) – квазиравновесии; (d) – схематическое представление ступени и антиступени между эшелонами и соответствующих направлений составляющих скорости для них

$F$ распределение концентрации адатомов станет несимметричным. Если заряд адатома положителен, то направление дрейфа адатомов будет соответствовать направлению действующей на адатом силы.

На чистой вицинальной поверхности кремния с углом разориентации от грани (111) в пределах $0.050°$–$0.20°$ расстояние между регулярно расположенными атомными ступенями составляет 360–90 нм. Поэтому следует учитывать не только вклад в скорость ступени перекрытия диффузионных полей адатомов, но и упругое взаимодействие ступеней между собой, так как величина этого взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния между ступенями [12]. Увеличить расстояние между ступенями можно, используя эффект эшелонирования атомных ступеней при нагреве образца прямым пропусканием постоянного электрического тока [3]. Эшелоны представляют собой группы близкорасположенных ступеней, разделенных широкими участками со ступенями на расстоянии нескольких микрон друг от друга. Типичные расстояния между ступенями в эшелонах составляют 1–10 нм [13]. Следовательно, двигаются они медленно по сравнению с отдельными ступенями. Это позволяет рассматривать эшелоны как неподвижные источники и стоки для адатомов. Взаимодействием моноатомных ступеней, находящихся между эшелонами, можно пренебречь, поскольку типичное расстояние между ними составляет 3–40 мкм [14].

Рассмотрим движение одиночной ступени вдоль двух соседних эшелонов (обозначенных стрелкой и буквой $B$ (рис. 1) в условиях взаимодействия с диффузионным полем адатомов от этих эшелонов. Согласно уравнению (1) скорость ступеней в точке х зависит от концентрации $n(x)$, определяемой расстоянием до соседних эшелонов. Правомерность такого подхода описана в работе [15]. На рис. 1a–c в верхнем ряду показано распределение концентрации адатомов между эшелонами: штриховые линии – распределение вдоль оси $x$ концентрации адатомов $n(x)$ при $F = 0$, сплошные – при $F < 0$, т.е. направленной в сторону нижних террас, в условиях сублимации, эпитаксиального роста и квазиравновесия соответственно. Градиент концентрации можно считать постоянным везде, кроме областей вдоль эшелонов, на которых концентрация стремится стать равновесной, $n_{eq}$, так как эшелоны являются эффективными стоками для адатомов.

В условиях сублимации моноатомная ступень смещается в сторону вышележащей террасы (на рис. 1a сверху вниз). Исходная форма ступени (отмечена на рис. 1a временем $t_1$) будет меняться, так как участки ступени с большей координатой двигаются с большей скоростью, чем с меньшими $x$, вследствие большего отличия концентрации от равновесной (рис. 1a). Через время $t_2$ ступень приобретает изогнутую форму. И наконец, через время $t_3$ образуется участок ступени, параллельный эшелону и имеющий противоположный по знаку фронт роста относительно ступеней в эшелоне (будем называть этот участок антиступенью). Расстояние между эшелонами обозначено как $L$, а ширина террасы от антиступени до нижележащего эшелона как, $d$. При этом $d < L/2$. Аналогично, рассматривая движение ступени при росте и квазиравновесии, получим в условиях роста $d > L/2$, а в условиях квазиравновесия $d = L/2$.

Ниже мы рассмотрим возможные причины замедления движения антиступени в сторону эшелона с последующей полной остановкой на некотором расстоянии $d$ вместо взаимной аннигиляции со ступенью, выходящей из эшелона. В работе [16] скорость $V$ ступени записана в виде

$$V = \frac{f(\mu_{n-1},\, \mu_n,\, \mu_{n+1})\kappa n_{\mathrm{eq}} a^2}{2k_{\mathrm{B}}T} + k_+ w_+ + k_- w_-, \tag{3}$$

где $k_\pm = \kappa n_{eq} a^2 F/(2kT) + 1/(2\tau_e)$; $f(\mu_{n-1},\, \mu_n,\, \mu_{n+1})$ – функция химических потенциалов рассматриваемой, вышележащей и нижележащей ступеней соответственно; $\tau_e$ – время испарения одного монослоя; $\kappa$ – кинетический коэффициент встраивания адатома в ступень; $a^2$ – площадь поверхности, приходящаяся на один атом; $w_\pm$ – ширина вышележащей и нижележащей относительно рассматриваемой ступени террас соответственно; $T$ – температура образца; $k_{\mathrm{B}}$ – постоянная Больцмана.

Химический потенциал ступеней, обусловленный их упругим взаимодействием, пропорционален $a^2 h(w_+^{-3} - w_-^{-3})$, где $h$ – высота моноатомной ступени (0.31 нм для Si(111)) [7]. В условиях, когда расстояние между ступенями будет достаточно велико (как для ступени между эшелонами), первым слагаемым в уравнении для скорости (3) можно пренебречь. Перегруппировав оставшиеся слагаемые, зависящие от расстояния между ступенью и эшелоном, можно переписать выражение для скорости в виде

$$V = V^0 + V^F, \tag{4}$$

где $V^0 = w_+ + w_-/(2\tau_e)$ – скорость ступени за счет сублимации, $V^F = n_{eq} a^2 F(w_+ - w_-)/2kT$ – составляющая скорости под действием электромиграции.

Соответствующие направления составляющей скорости за счет электромиграции для ступени (индекс "$s$"), $V_s^F$, и противоположно направленной ступени – антиступени (индекс – "$as$"), $V_{as}^F$, в зависимости от того, к какому эшелону они ближе находятся, представлены на рис. 1d. Ширины вышележащей и нижележащей относительно ступени террас обозначены как $w_{s+}$ и $w_{s-}$ соответственно, относительно антиступени – $w_{as+}$ и $w_{as-}$.

В условиях сублимации составляющая скорости $V_{as}^0$ будет отрицательна, поскольку движение антиступени в сторону вышележащих террас противоположно направлению выбранной нами оси $x$. При этом $V_{as}^F > 0$, если антиступень ближе к нижележащему эшелону, и $V^F < 0$, если к вышележащему. Таким образом, если антиступень ближе к вышележащему эшелону, она двигается быстрее, чем при $F = 0$, к нижележащему – медленее. Когда составляющие скорости сравняются, но будут противоположно направлены, $V_{as}^0 = -V_{as}^F$, антиступень остановится на некотором расстоянии $d < L/2$ (см. положение ступени через время $t_3$ на рис. 1b) от нижележащего эшелона. Таким образом, принимая во внимание, что $L = w_+ + w_-$, получим $w_{as+} = d = \xi L$, а $w_{as-} = L - d = (1-\xi)L$, где $\xi = 0.5 - kT/(2\kappa n_{eq} a^2 |\mathbf{F}|e)$.

Определив экспериментально величину $\xi$, можно вычислить эффективный заряд адатома в единицах заряда электрона:

$$q_{\mathrm{eff}} = \frac{kT}{2\kappa n_{\mathrm{eq}} a^2 \tau_e E e(0.5 - \xi)}. \tag{5}$$

В случае эпитаксиального роста направление вектора скорости будет противоположным по сравнению со случаем сублимации, а составляющая скорости $V^0$ – положительной для антиступени, тогда как $V^F$ не изменит своего знака. Следовательно, антиступень остановится на расстоянии $d > L/2$ (см. положение ступени через время $t_3$ на рис. 1b). В условиях квазиравновесия участки ступени в центре между эшелонами не двигаются и антиступень остановится при $d = L/2$ (см. положение ступени через время $t_3$ на рис. 1c).

Таким образом, положение антиступени относительно соседних эшелонов напрямую зависит от пересыщения на поверхности и направления дрейфа адатомов.

Для определения направления дрейфа адатомов проводились эксперименты при различных температурах и направлениях нагревающего образец постоянного электрического тока в различных условиях: эпитаксиального роста, сублимации и квазиравновесия. Образцы размером $10 \times 1.1 \times 0.3\,\text{мм}^3$ вырезались из кремниевой шайбы, разориентированной от направления (111) менее чем на $1^\circ$. После стандартной химической очистки образцы закреплялись в танталовом держателе и помещались в сверхвысоковаку-

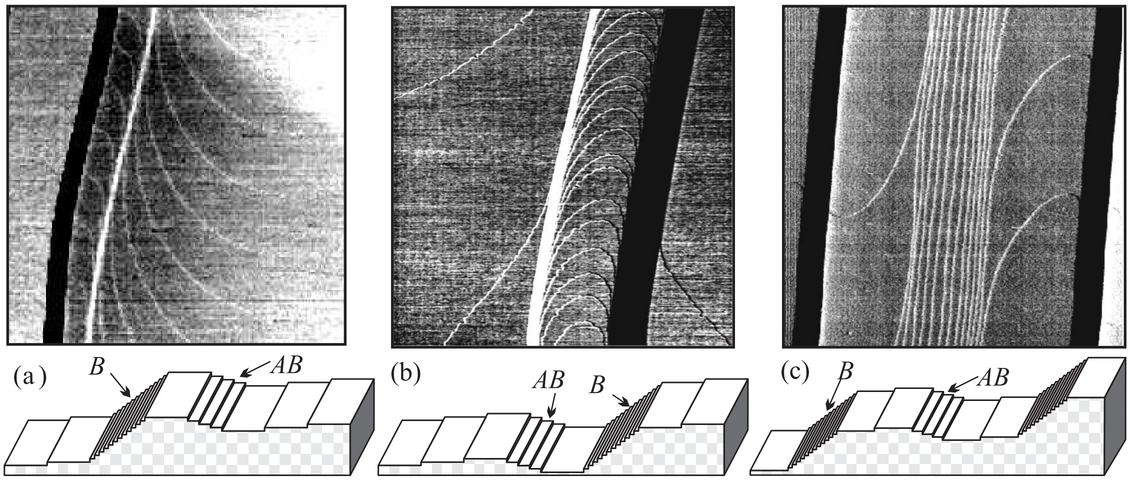


Рис. 2. АСМ-изображения (фазовый контраст) антиэшелонов (светлые линии), сформировавшихся в различных условиях, и схематические изображения профиля поверхности при сублимации (a), росте (b) и квазиравновесии (c)

умную камеру отражательного электронного микроскопа [17]. Это позволило проводить *in situ* диагностику морфологических перестроек на поверхности образца при нагреве кристалла вплоть до температуры плавления (от 900 до 1350 °C). Последующий анализ профиля поверхности образцов проводился *ex situ* методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при атмосферных условиях.

Для реализации плавного изменения концентрации адсорбированных на поверхности кремния атомов (адатомов) использовалась система плоского капилляра. Она состояла из двух прямоугольных пластин кремния, расположенных параллельно друг другу на расстоянии порядка 100 мкм и разделенных по краям диэлектрическим материалом. Это позволяет независимо нагревать пластины пропусканием электрического тока. Используя такую конструкцию, за счет осаждения атомов кремния на исследуемую поверхность с противоположной пластины можно реализовать квазиравновесные условия (суммарный поток атомов с исследуемой поверхности равен нулю) и условия эпитаксиального роста (суммарный поток атомов на поверхность больше нуля) вплоть до температуры исследуемого образца, близкой к температуре плавления кремния.

При рассмотрении мы учитывали наличие только одной ступени между эшелонами. В экспериментальных условиях между эшелонами находится несколько ступеней. По этой причине через некоторое время из антиступеней формируется антиэшелон ступеней, так как участки антиступеней, параллельные эшелону, двигаются медленно (согласно вышеописанной модели их скорость близка к нулю). Заметим, что формирование антиэшелонов ранее наблюдалось только при сублимации [18].

На рис. 2 представлены АСМ-изображения (фазовый контраст) участков поверхности кремния, который отжигался в различных условиях при температуре 1300 °C. На рисунке видны эшелоны (широкие темные полосы $B$), сформировавшиеся антиэшелоны (полосы светлого контраста $AB$) и атомные ступени (тонкие светлые линии на сером контрасте) между эшелонами и антиэшелонами ступеней. Направление нагревающего электрического тока в сторону нижележащих террас (на рисунке справа налево) и перпендикулярно эшелонам. Положения антиэшелонов относительно соседних эшелонов в условиях сублимации (рис. 2a), роста (рис. 2b) и квазиравновесия (рис.2 c) находятся в полном соответствии со схематическим представлением антиступеней после времени $t_3$ на рис. 1a–c соответственно. Учитывая направление электрического тока, можно сделать вывод о том, что при данной температуре смещение адатомов происходит в сторону нижележащих террас. Это значит, что знак эффективного заряда адатомов положителен во всех трех случаях. При температуре 1050–1240 °C эшелонирование наблюдается при направлении тока вверх по ступеням, однако экспериментально определено, что формирование антиэшелонов происходит аналогично рис. 2. Для этого необходимо, чтобы смещение адатомов происходило в сторону нижележащих террас, т.е. антипараллельно току. Возможным объяснением наблюдаемого экспериментально факта смещения адатомов в одну и ту же сторону при различных направлениях тока в зависимости от температуры может быть то, что в температурном интервале 1050–1240 °C знак эффективного заряда адатомов становиться отрицательным. Необходимость предположения об изменении знака эффективного заряда адатома согласуется с теоретическими и экспериментальными работами [3, 19].

Таким образом, процессы эшелонирования и формирования антиэшелонов происходят в одних и тех же температурных интервалах при заданном направлении тока при любой величине пересыщения (или недосыщения) на поверхности, которое варьировалось в широких интервалах за счет изменения температуры подложки-источника. Впервые экспериментально показано, что от величины пересыщения зависит положение антиэшелона относительно двух соседних эшелонов, между которыми он образовался. В условиях роста антиэшелон формируется вблизи вышележащего эшелона, при сублимации – вблизи нижележащего эшелона, при квазиравновесии – в центре между эшелонами. Более того, смещение антиэшелона от нижележащего эшелона к центру при частичной компенсации сублимации согласуется с экспериментальными данными работы [18]. Изгиб ступени между эшелонами на начальных стадиях при сублимации описывается в работе [15].

Для сублимации при температуре 1280 °C зависимость положения антиступени от расстояния между эшелонами приведена на рис. 3. Обозначения

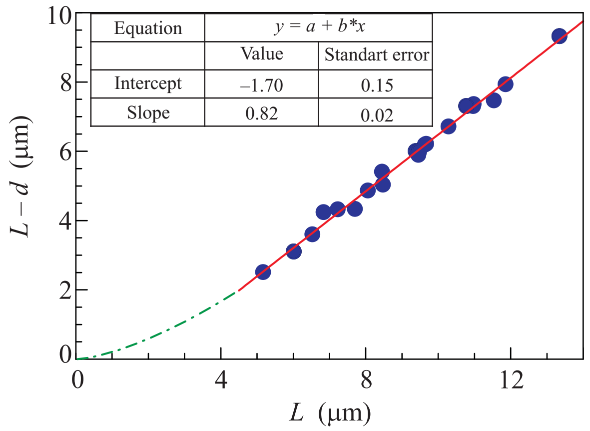


Рис. 3. Зависимость расстояния между антиступенью и нижним эшелоном от расстояния между эшелонами

на графике соответствуют обозначениям на схематическом изображении на рис. 1b. Измеряемой величиной выбрана разность $L - d$ для уменьшения относительной погрешности измерений (абсолютная погрешность составила порядка 0.3 мкм). Используя выражение (5), можно оценить величину эффективного заряда.

Полученные экспериментальные точки аппроксимируются прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным $1 - \xi = 0.82 \pm 0.02$. Однако пересечение с осью $x$ проходит в точке $L = 1.7$ мкм, что не описывается предложенной моделью, где пересечение должно происходить в точке $L = 0$. Поскольку отрицательные величины $L - d$ не имеют физического смысла, можно предположить, что продолжение аппроксимирующей кривой имеет вид, показанный на графике штрихпунктирной линией. По-видимому, при малых расстояниях между эшелонами необходимо учитывать упругое взаимодействие антиступени со ступенями в эшелонах. Для оценки величины эффективного заряда были взяты следующие значения $\kappa n_{\rm eq} a^2 = 1.7 \cdot 10^7$ нм/с [20], а также экспериментальные оценки величины электрического поля вдоль образца $7 \cdot 10^{-5}$ В/нм и скорости сублимации 2 монослоя/с, что соответствует $\tau_e = 0.5$ с. Тогда эффективный заряд положителен и равен $q_{\rm eff} = 0.07 \pm 0.071$. По порядку величины это не противоречит современным представлениям об эффективном заряде при данной температуре [8, 15].

На основе экспериментально наблюдаемого изгиба ступеней при сублимации, росте и квазиравновесии доказано существование дрейфа атомов на поверхности между эшелонами за счет электромиграции адатомов. Показано, что величина пересыщения не изменяет направления дрейфа адатомов. Сделан вывод о том, что дрейф адатомов происходит в сторону нижележащих террас при 1050–1240 °C, если постоянный электрический ток, нагревающий образец, протекает в направлении вверх по ступеням, а при 1250–1350 °C – если вниз по ступеням. Впервые обнаружено формирование антиэшелонов ступеней при квазиравновесии и росте. Положение антиэшелонов относительно соседних эшелонов однозначно зависит от пересыщения на поверхности. Предложено модельное описание поведения ступеней при различных пересыщениях. Наличие дрейфа адатомов свидетельствует о существовании у адатомов эффективного заряда. Для случая сублимации оценка эффективного заряда адатома при 1280 °C составила $0.07 \pm 0.01$ в единицах заряда электрона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 10-02-01011) и грантов Министерства образования и науки.

1. M. Degawa, H. Minoda, Y. Tanishiro et al., Surf. Sci. **461**, L528 (2000).
2. S. Stoyanov, J. J. Appl. Phys. **29**, L659 (1990).
3. A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov et al., Surf. Sci. **213**, 157 (1989).

4. O. Pierre-Louis and J. J. Metois, Phys. Rev. Lett. **93**, 165901 (2004).
5. H. Minoda, J. Phys. Condens. Matter. **15**, 3255 (2003).
6. F. Leroy, D. Karashanova, M. Dufay et al., Surf. Sci. **603**, 507 (2009).
7. C. Misbah, O. Pierre-Louis, and Y. Saito, Rev. Mod. Phys. **82**, 981 (2010).
8. K. Fujita, M. Ichikawa, and S. Stoyanov, Phys. Rev. B **60**, 16006 (1999).
9. B. J. Gibbons, S. Schaepe, and J. P. Pelz, Surf. Sci. **600**, 2417 (2006).
10. V. Usov, C. O. Coileain, and I. V. Shvets, Phys. Rev. B **83**, 155321 (2011).
11. В. Бартон, Н. Кабрера, Ф. Франк, *Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей, Элементарные процессы роста кристаллов*, М.: Иностр. лит., 1959. С. 11–110 [W. Barton, N. Cabrera, and F. Frank, Phil. Trans. A **243**, 299 (1951)].
12. P. Muller and A. Saul, Surf. Sci. Rep. **54**, 157 (2004).
13. Y. Homma and N. Aizawa, Phys. Rev. B. **62**, 8323 (2000).
14. Y. N. Yang, E. S. Fu, and E. D. Williams, Surf. Sci. **356**, 101 (1996).
15. K. Thurmer, D. J. Liu, E. D. Williams et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 5531 (1999).
16. D. J. Liu, J. D. Weeks, and D. Kandel, Surf. Rev. Lett. **4**, 107 (1997).
17. A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev, Microsc. Res. Technique, **20**, 341 (1992).
18. A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev, Surf. Sci. **311**, 395 (1994).
19. D. Kandel and E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **76**, 1114 (1996).
20. E. S. Fu, D. J. Liu, M. D. Johnson et al., Surf. Sci. **385**, 259 (1997).