

# Нестабильность распределения атомных ступеней на Si(111) при субмонослойной адсорбции золота при высоких температурах

C. С. Косолобов<sup>\*1)</sup>, C. A. Цонг<sup>+2)</sup>, Л. И. Федина\*, А. К. Гутаковский\*, А. В. Латышев\*<sup>△</sup>

\* Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>+</sup> Samsung Advanced Institute of Technology, P.O.Box 111 Suwon, 440-600, Korea

<sup>△</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 декабря 2004 г.

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии исследовано влияние адсорбции золота на распределение моноатомных ступеней на поверхности кремния (111) при температурах 850–1260 °С. Обнаружен новый эффект нестабильности морфологии поверхности кремния, который вызывает перераспределение регулярных ступеней (**РС**) в эшелоны ступеней (**ЭС**), и наоборот, на поверхности, содержащей субмонослойное покрытие золота. В условиях нагрева кристалла прямым пропусканием электрического тока установлена зависимость морфологических переходов **РС** ↔ **ЭС** на поверхности кремния от степени покрытия золотом и направления нагревающего тока. Так, изотермический отжиг при 900 °С сопровождался следующими переходами на поверхности кремния с предварительно осажденным 0.75 МС золота: **РС** (0.72) ⇒ **ЭС** (0.42) ⇒ **РС** (0.24) ⇒ **ЭС** (0.07) ⇒ **РС** (0). В скобках приведены оценочные значения критических покрытий золотом в монослоях, при которых наблюдались морфологические переходы. При смене направления электрического тока, используемого для нагрева кристалла, происходило обратимое изменение **РС** ⇒ **ЭС**, а **ЭС** ⇒ **РС** при тех же значениях критических покрытий золотом.

PACS: 68.37.-d, 68.43.Jk, 68.47.Fg

Морфология вицинальных поверхностей кристалла в основном определяется распределением атомных ступеней. Исходное однородное распределение атомных ступеней может быть нестабильным и трансформируется в участки с высокой и низкой плотностью атомных ступеней, например, в процессах сублимации [1, 2], термического отжига [3], epitаксиально-го роста [4], фазовых переходов [5] и формирования чистой поверхности [6]. Физические закономерности, лежащие в основе перераспределения атомных ступеней на поверхности кристаллов, интенсивно изучаются, так как их понимание позволит контролировать управление морфологией поверхности и границей раздела.

Важным является выяснение роли чужеродных атомов, изменяющих поверхностные свойства кристаллов: энергию активации миграции адатомов, энергию встраивания или отрыва атомов и т.д., на стабильность распределения атомных ступеней на поверхности. Примером является серфактантная epitаксия, при которой происходит изменение механизмов epitаксиального роста под действием

поверхностно-активных веществ [7]. Другим примером нестабильности атомных ступеней на поверхности кремния (111) при сублимации является эффект эшелонирования ступеней под действием постоянного электрического тока, используемого для резистивного нагрева кристалла [8]. В зависимости от направления нагревающего кристалл электрического тока на поверхности при температурах выше 850 °С формируется либо система регулярно расположенных атомных ступеней (**РС**), либо система эшелонов ступеней (**ЭС**). Приведенное выше указывает на необходимость изучения структурных перестроек на поверхности кремния в условиях одновременной адсорбции серфактантов и электромиграции, влияние которых заметно проявляется при значительном массопереносе на поверхности кристалла, то есть при высоких температурах.

В отличие от других исследований, в данной работе рассматривается влияние серфактана на распределение атомных ступеней на поверхности кремния (111) при температурах выше 850 °С. Другими словами, анализируется поведение моноатомных ступеней при сублимации на поверхности кремния, содержащей адсорбционный слой примесных атомов (серфактантов) в количестве менее одного монослоя

<sup>1)</sup>e-mail: kosolobov@thermo.isp.nsc.ru

<sup>2)</sup>Se Ahn Song.

(МС). В качестве примеси, модифицирующей свойства поверхности кремния, было выбрано золото. Во-первых, структурные и электронные свойствами системы золото – кремний хорошо изучены. Во-вторых, золото является серфактантом для кремния при гомо- и гетероэпитаксиальном росте [9]. В-третьих, золото характеризуется относительно высокой температурой плавления по сравнению с другими серфактантами: сурьмой, оловом, индием и др., что позволяет предположить более длительное время жизни адсорбированных атомов золота на поверхности кремния при температурах выше 850 °С.

Экспериментальные исследования морфологических перестроек на поверхности кремния (111), вызванных адсорбцией атомов золота, были проведены *in situ* методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ-ОЭМ) [10]. Образцы размером  $10 \times 2 \times 0.5$  мм, вырезались из стандартной кремниевой шайбы таким образом, чтобы атомные ступени были перпендикулярны длинной стороне образца. После стандартной процедуры химической очистки образец кремния закреплялся в tantalовом держателе и перемещался в СВВ камеру микроскопа. Дальнейшая очистка подложки проводилась высокотемпературным прогревом в сверхвысоком вакууме. Нагрев образца осуществлялся посредством пропускания через образец электрического тока.

Термический отжиг образца в сверхвысоковакуумной камере при температуре  $\sim 1280$  °С в течение нескольких минут приводил к удалению слоя естественного оксида и загрязнений. О достаточной степени очистки поверхности свидетельствовало исчезновение дополнительных рефлексов на картине микродифракции, соответствующих частицам карбида кремния, а также наличие обратимого сверхструктурного фазового перехода  $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ , который происходит на атомно-чистых поверхностях кремния (111) при температуре 830 °С [10]. После термического отжига на ОЭМ-изображении поверхности кремния наблюдались регулярные атомные ступени высотой в одно межплоскостное расстояние ( $3.1 \text{ \AA}$ ) в виде тонких темных линий, удаленных друг от друга в среднем на 100 нм (рис.1а). Отсутствие центров торможения атомных ступеней в процессе сублимации дополнительно свидетельствовало о высокой степени очистки поверхности от загрязнений.

В процессе сублимации наблюдалось направленное перемещение ступеней в направлении вышележащих террас, обусловленное отрывом атомов из изломов ступеней и их десорбцией с террасы. Скорость движения ступеней зависела от среднего рас-

стояния между ними и температуры кристалла [11]. В соответствии с работой [8] наблюдалась нестабильность системы моноатомных ступеней относительно флуктуаций расстояния между ними, что приводило к формированию эшелонов ступеней. Переход РС  $\leftrightarrow$  ЭС являлся обратимым при смене полярности приложенного напряжения, необходимого для джоулева нагрева кристалла. Так, при температуре 900 °С и нагреве постоянным током, направленным в сторону вышележащих террас, была стабильна система регулярных ступеней, а при смене направления тока – наблюдалось формирование эшелонов ступеней, ширина и расстояние между которыми увеличивались со временем отжига.

Осаждение атомов золота на поверхность кремния осуществлялось из малогабаритного испарителя, представляющего собой тигель из вольфрамовой проволоки, по которой пропускался электрический ток. Количество золота, осажденного на поверхность, определялось из произведения скорости осаждения на время осаждения. Скорость осаждения атомов золота прецизиона определялась по времени, необходимом для заполнения всей поверхности сверхструктурой Si(111)-(5×2)Au при температуре подложки 500 °С, что соответствует покрытию 0.42 МС золота [12]. Заметим, что адсорбция металлов на поверхности кремния может инициировать реконструкцию поверхности [13, 14] или формирование фасеток [15, 16]. По этой причине при проведении экспериментальных исследований выбирались такие температура и количество адсорбированного золота, при которых не наблюдалась эффекты фасетирования или реконструкции, инициированные осажденным золотом. Степень покрытия поверхности сверхструктурными доменами контролировалась посредством прямой визуализации их в электронном микроскопе. Тип сверхструктуры расшифровывался по микродифракционным картинам от выбранного участка поверхности.

Рассмотрим поведение моноатомных ступеней при адсорбции золота при температуре 900 °С в условиях нагрева постоянным током, направленным в сторону верхних террас. При данных условиях атомные ступени сохраняли регулярное распределение в течение длительного времени прогрева, например, несколько часов. Типичная последовательность ОЭМ-изображений, выбранных из фрагментов видео-записи, одного и того же участка поверхности кремния при осаждении золота и последующего термического отжига показана на рис.1. После осаждения  $\approx 0.75$  МС золота на поверхность кремния, нагрев источника золота выключался и производился изотермический отжиг кристалла при 900 °С. В процессе



Место для тонового рисунка

Рис.1. ОЭМ-изображения одного и того участка поверхности Si(111) после осаждения  $\approx 0.75$  МС золота (а) и при последующем термическом отжиге при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 4, 20, 43 и 50 мин (б), (с), (д) и (е), соответственно. Стрелкой показано направление электрического тока

осаждения золота наблюдалось уменьшение интенсивности основных дифракционных рефлексов. Однако возникновения дополнительных рефлексов, свидетельствующих об изменении поверхностной реконструкции, при данной температуре зарегистрировано не было, что согласуется с фазовыми диаграммами сверхструктурных перестроек при адсорбции золота [17, 18]. На ОЭМ-изображениях не было обнаружено существенного изменения формы ступеней или их распределения по сравнению с исходной поверхностью (рис.1а). Учитывая полную идентичность поверхности до и после осаждения золота, ОЭМ-изображение поверхности кремния (111) сразу после осаждения золота на рис.1 не приводится. Количество осажденного золота  $\approx 0.75$  МС выбиралось из условия максимального покрытия, при котором еще не происходило формирование трехмерных островков золота при данной температуре.

Для доказательства существования осажденного на поверхность золота, которое могло раствориться полностью в объеме кристалла-подложки или реиспариться, сразу после адсорбции температура подложки резко понижалась до  $500^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре на поверхности формировалась сверхструктура Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )Au, покрывающая всю визуализируемую в ОЭМ поверхность размером  $5 \times 200$  мкм. Формирование сверхструктурных доменов ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) при этой температуре начинается при значениях покрытия поверхности кремния золотом больше 0.68 МС [12]. Появление этой сверхструктуры указывает, что, несмотря на высокую температуру подложки ( $900^{\circ}\text{C}$ ), на поверхности кремния сохраняется  $\approx 0.7$  МС золота. При меньшем количестве золота наблюдалось частичное покрытие поверхности сверхструктурой ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) при  $500^{\circ}\text{C}$ .

Несмотря на существование на поверхности  $\approx 0.7$  МС золота, изменения распределения ступеней не наблюдалось сразу после осаждения. Однако в процессе термического прогрева при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  происходило уменьшение концентрации золота на поверхности из-за частичного его растворения в объеме кристалла или десорбции. После 4-минутного отжига наблюдалось перераспределение атомных ступеней на поверхности кремния посредством формирования участков поверхности с повышенной плотностью атомных ступеней (эшелонов) и широких ( $\approx 0.5$  мкм, а в отдельных случаях до нескольких мкм) сингулярных террас (рис.1б).

Заметим, что формирование эшелонов ступеней на поверхности кремния с адсорбатом золота отличалось от эшелонирования при сублимации, инициированного электромиграцией [8]. В первом случае перегруппировка ступеней происходила за счет изменения относительных скоростей ступеней, перемещающихся в сторону вышележащих террас. Во втором случае эшелоны формировались посредством движения некоторых атомных ступеней в сторону вышележащих ступеней (генерация адатомов ступенью), а другие перемещались в противоположную сторону (встраивание адатомов в ступень). Более того, отдельные фрагменты одной и той же моноатомной ступени могли перемещаться как в сторону, соответствующую процессу сублимации, так и в сторону, соответствующую эпитаксиальному росту, формируя "мостики" между соседними эшелонами. Такое поведение ступеней может быть объяснено изменениями коэффициентов встраивания или генерации атомов кремния при адсорбции золота на ступенях. Однако анализ дифракционного контраста электронномикроскопических изображений не выявил особенностей

ностей, связанных с изменением локальной деформации ступени, которые свидетельствовали бы о встраивании в край ступени атомов золота [19].

Морфология поверхности кремния с эшелонами изменилась, и в процессе дальнейшего отжига система эшелонов ступеней вновь трансформировалась в систему регулярных ступеней. На рис.1c представлена изображение того же участка поверхности кремния после 16-минутного отжига при 900 °C. Развал эшелонов сопровождался движением ступеней как в направлении вышележащих террас, так и в противоположном направлении. Данное наблюдение позволяет сделать вывод, что на поверхности содержится повышенная плотность адатомов кремния, которая инициирует перемещение ступени в сторону нижних террас. Возможным источником избыточной плотности адатомов кремния на поверхности может быть генерация межузельных атомов кремния в приповерхностном слое в процессе диффузии атомов золота с поверхности в объем кремния. Известно, что диффузия золота в кремнии происходит по механизму замещения золотом узельного положения кремния, что должно приводить к генерации межузельных атомов в приповерхностной области, которые могут выходить также на поверхность [20].

Для оценки плотности атомов золота на поверхности проводилось понижение температуры кристалла до 500 °C, и на дифракционной картине были обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие сверхструктурной реконструкции Si(111)-(5×2)Au, в то время как рефлексы от сверхструктуры ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) отсутствовали. В соответствии с фазовой диаграммой это свидетельствует об уменьшении степени покрытия золотом до  $\approx 0.44$  МС.

Дальнейший изотермический отжиг при температуре 900 °C снова приводил к изменению характера распределения атомных ступеней. Через 40 мин после выключения источника золота на поверхности вновь образовались эшелоны ступеней (рис.1d). Следует отметить, что в этом случае наблюдалась полная идентичность механизмов формирования эшелонов на чистой поверхности и на поверхности с адсорбированным золотом, что согласуется с результатами работы [21] при адсорбции менее 0.005 МС золота. При понижении температуры кристалла вплоть до комнатной на дифракционной картине не наблюдалось дополнительные рефлексы, обусловленные осаждением золота, за исключением рефлексов от сверхструктуры (7×7).

Наконец, формирование регулярно расположенных ступеней, характерное для атомно-чистой поверхности кремния (рис.1a) при данной температуре

было обнаружено после 47-минутного отжига кристалла (рис.1e). Дополнительный отжиг в течение нескольких часов не приводил к изменению распределения ступеней. Это позволяет заключить, что 0.7 МС золота, адсорбированного на поверхности кремния, было полностью растворено в объеме кристалла или сублимировано в течение термического отжига при 900 °C приблизительно за 47 мин.

На основе представленных выше фактов были получены оценки критических концентраций адатомов золота на поверхности кремния, при которых происходит смена морфологии поверхности. При температуре 900 °C эти концентрации составили 0.42 (рис.1b), 0.24 (рис.1c) и 0.07 МС (рис.1d), соответственно, как схематично показано на нижней панели рис.2. Изменение температуры кристалла в процессе осаждения и термического отжига кристалла

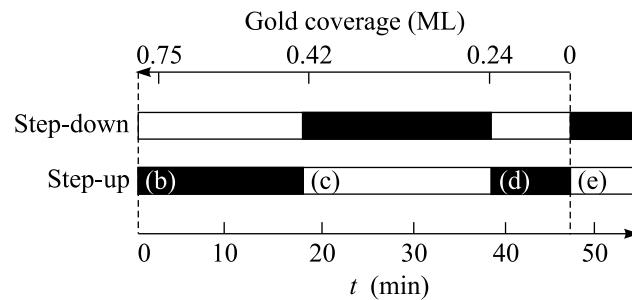


Рис.2. Схематическое представление морфологических переходов, инициированных золотом: эшелоны (черное поле)  $\leftrightarrow$  регулярные ступени (белое поле), на поверхности Si(111) в процессе отжига при 900 °C. Направление тока в сторону верхних (нижняя панель) и нижних (верхняя панель) террас, соответственно

подложки приводило к изменению величины критических концентраций для трансформаций поверхности морфологии, сохраняя последовательность преобразований, показанную при 900 °C. Качественно похожее поведение моноатомных ступеней наблюдалось нами до 1260 °C.

Обнаружено, что поведение моноатомных ступеней на поверхности кремния (111) в присутствии адсорбированных атомов золота зависит от направления нагревающего электрического тока (рис.2). Морфологические переходы РС  $\leftrightarrow$  ЭС обратимо изменялись при смене направления электрического тока. Следует отметить, что на чистой поверхности кремния также обнаружено несколько температурных интервалов, в которых наблюдаются переходы РС  $\leftrightarrow$  ЭС. Физическая природа таких переходов не определена однозначно, но связывается с существованием эффективного заряда адатомов кремния [22].

Дрейф адатомов в приложенном электрическом поле при нагреве кристалла изменяет поток атомов на ступень со стороны верхних и нижних террас, что может вызывать кинетическую нестабильность однородного распределения ступеней [23]. Для объяснения морфологических переходов, наблюдавшихся на поверхности в присутствии адсорбированных атомов золота, следует предположить изменение эффективного заряда адатомов, знак которого зависит от плотности адатомов золота [24]. В настоящее время физические причины смены эффективного заряда адатомов не ясны и необходимо проведение дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

В данной работе *in situ* методом СВВ-ОЭМ детально исследовано влияние адсорбции золота на морфологию поверхности кремния в диапазоне температур (850–1260 °C). Обнаружено периодическое изменение морфологии ступенчатой поверхности кремния (111) в процессе термического отжига кристалла-подложки с предварительно адсорбированным золотом в количестве менее одного монослоя. Два типа морфологии – регулярно расположенные атомные ступени или эшелоны атомных ступеней – формировались в зависимости от величины покрытия поверхности золотом. Смена морфологии поверхности происходила при значениях покрытия золота 0.42, 0.24 и 0.07 МС. Установлен эффект электромиграции, изменяющий рельеф поверхности, при смене полярности приложенного электрического тока, нагревающего исследуемый кристалл.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 04-02-16693), Министерством образования и науки РФ. А. В. Латышев выражает благодарность Фонду содействия науки.

1. L. V. Litvin, A. B. Krasilnikov, and A. V. Latyshev, Surf. Sci. Lett. **244**, L121 (1991).
2. K. Yagi, H. Minoda, and M. Degawa, Surf. Sci. Rep. **43**, 45 (2001).

3. H.-C. Jeong and E. D. Williams, Surf. Sci. Rep. **34**, 171 (1999).
4. C. Schelling, G. Springholz, and F. Schaffler, Phys. Rev. Lett. **83**, 995 (1999).
5. A. B. Krasilnikov, A. V. Latyshev, and A. L. Aseev, Surf. Sci. **290**, 232 (1993).
6. B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb, and M. G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2901 (1989).
7. M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
8. A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stenin, Surf. Sci. **213**, 157 (1989).
9. H. Minoda and K. Yagi, Ultramicroscopy **48**, 371 (1993).
10. A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev, Microsc. Res. Technique **20**, 341 (1992).
11. A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stenin, Surf. Sci. **227**, 24 (1990).
12. D. Grozea, E. Bengu, and L. D. Marks, Surf. Sci. **461**, 23 (2000).
13. C. Seifert, R. Hild, M. Horn-von-Hoegen et al., Surf. Sci. **488**, 233 (2001).
14. T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchiem et al., Phys. Rev. B **57**, 10100 (1998).
15. M. Horn-von-Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. Hild et al., Surf. Sci. **433**, 475 (1999).
16. K. Aoki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Rev. Lett. **5**, 653 (1998).
17. W. Swiech, E. Bauer, and M. Mundschauf, Surf. Sci. **253**, 283 (1991).
18. T. Kamino, T. Yaguchi, M. Tomita, and H. Saka, Philos. Mag. **A75**, 105 (1997).
19. A. V. Latyshev, D. A. Nasimov, V. N. Savenko, and A. L. Aseev, Thin Solid Films **367**, 142 (2000).
20. U. Goesele, W. Grank, and A. Seeger, Appl. Phys. **23**, 361 (1980).
21. A. V. Latyshev, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Sci. **401**, 22 (1998).
22. S. Stoyanov, J. J. Metois, and V. Tonchev, Surf. Sci. **465**, 227 (2000).
23. R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
24. A. V. Latyshev, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 60 (1998).