

УДК 537.9+539.534.9

О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов

Орловский государственный университет

Влияние атомарного водорода на реструктуризацию поверхности скола монокристалла висмута

Приводятся результаты исследований морфологии поверхности скола монокристалла висмута после ее обработки в среде атомарного водорода. Показано, что при воздействии атомарным водородом происходит реструктуризация поверхности с образованием наноразмерных структур.

Ключевые слова: висмут, монокристалл, скол, поверхность, атомно-силовая микроскопия.

1. Введение

Миниатюризация полупроводниковых приборов предполагает возрастающую роль влияния поверхности на физические свойства полупроводника. Технологическая обработка поверхности приводит к ее реструктуризации, и поэтому крайне важной проблемой является изучение физических процессов, протекающих на поверхности полупроводников, и исследование результатов обработки поверхности активными средами. Эффект образования структур рельефа поверхности полупроводников при распылении ионами газа известен сравнительно давно. Образование таких структур объясняется конкуренцией процесса распыления и поверхностной диффузии [1]. Неравновесные процессы нередко сопровождаются явлениями самоорганизации структурных элементов, составляющих эту систему. Динамика процессов самоорганизации в неравновесных системах очень сложна и, хотя во многом не ясна, интересна тем, что проявляется в формировании новых физических свойств системы.

Для создания условий, далеких от равновесия, необходимо сделать систему открытой, подводя энергию извне, например, облучая активными частицами. Обработка поверхности материалов сухими методами приводит к модификации поверхности [2], образованию наноструктур, что значительно изменяет физико-химические свойства поверхности. Атомарный водород (АВ) используется для очистки поверхности полупроводников от оксидов, пылевых частиц и органических загрязнений, а также для гидрогенизации приповерхностной области полупроводниковых структур с целью улучшения их электрофизических характеристик. АВ воздействует на физические свойства полупроводников [3]. Взаимодействие АВ с поверхностными фазами металл-кремний приводит к самоорганизации нанокластеров металла [4]. Поэтому круг основных явлений, которые реализуются при взаимодействии АВ с твердым телом, представляет интерес с исследовательской точки зрения. Целью данной работы является исследование влияния АВ на морфологию поверхности $Bi(111)$ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в воздушной среде.

2. Результаты эксперимента

В качестве исследуемого объекта использовалась поверхность скола (111) монокристалла висмута. Монокристаллы висмута были выращены методом горизонтальной зонной перекристаллизации из исходного материала марки Ви-000, подвергнутого дополнительной зонной очистке. Для предотвращения дефектообразования в монокристаллах использовался электроискровой способ вырезания образцов из слитков. Исследуемые поверхности готовились путем скалывания образцов по плоскости совершенной спайности после замораживания в жидком азоте. Подсчет дислокаций проводился по ямкам травления на плоскости

скола. Металлографические исследования показали, что монокристаллы висмута имеют плотность дислокаций 10^9 см^{-2} . Дефекты распределены по поверхности скола приблизительно равномерно.

Монокристалл висмута выдерживался в атмосфере атомарного водорода. В опытах использовался диссоциированный водород чистотой 99.995% с концентрацией активных частиц 10^{13} см^{-3} , полученный в результате высокочастотного электрического разряда. Поверхность образцов висмута исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью мультимикроскопа СММ-2000. Сканирование поверхности проводилось на воздухе при нормальных условиях в полуконтактном режиме. Использовались Si кантилеверы марки MSCT-AU с радиусом закругления острия 30 нм (согласно паспортным данным). Морфология образований характеризовалась следующими параметрами: высота образований, латеральный размер образований по основанию и поверхностная плотность образований.

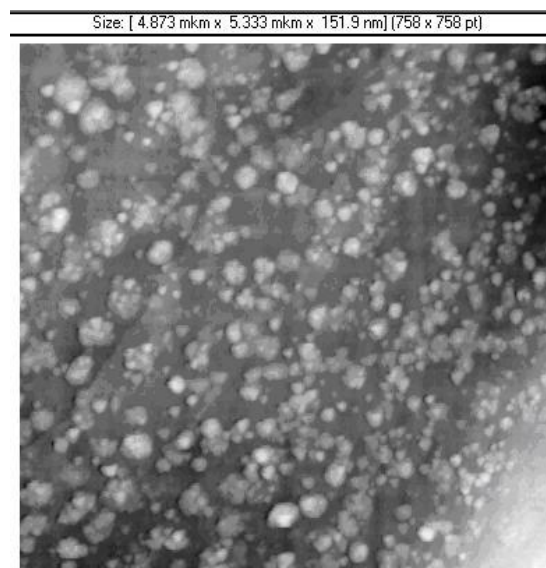


Рис. 1. АСМ-изображение скола после обработки АВ в течение 7 мин

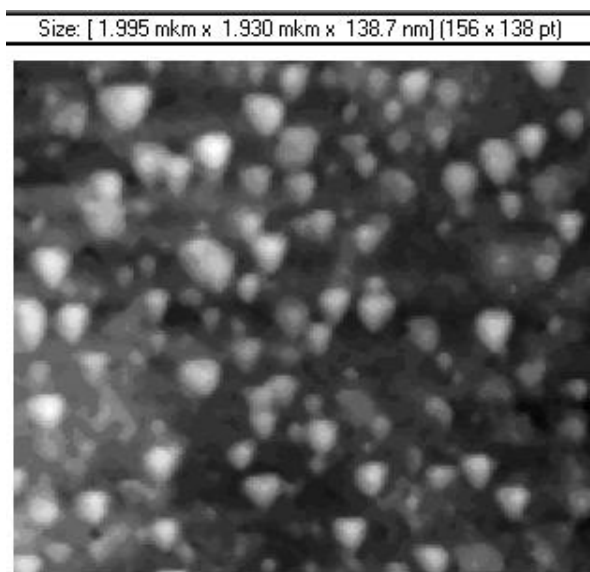


Рис. 2. АСМ-изображение скола после обработки АВ в течение 60 мин

До обработки АВ поверхность скола монокристалла висмута содержала только террасы. После экспозиции в течение $t = 7$ мин на поверхности образуется массив однородных

выступов с максимальной высотой 150 нм и поверхностной плотностью $N \approx 3,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. При этом уже начинают формироваться треугольные в основании пирамидальные образования с латеральными размерами 225 нм (рис. 1).

Обработка АВ в течение 30 мин изменяет параметры следующим образом: латеральные размеры 250 нм, максимальная высота 140 нм при плотности выступов $N \approx 4,44 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. После 60 минутной обработки АВ происходит существенная модификация структуры поверхности монокристалла висмута. На поверхности более четко формируются крупные выступы субмикронных размеров 280 нм. Плотность образований $N \approx 4,9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. В последнем случае особенно четко видно, что рельеф поверхности формируется двумя формами выступов: пирамидальных и куполообразных (рис. 2).

3. Обсуждение результатов

Фурье-анализ не обнаружил какого-либо порядка расположения объектов на модифицированной поверхности. Фрактальный анализ полученной поверхности показал наличие четырех разнородных по морфологии групп объектов.

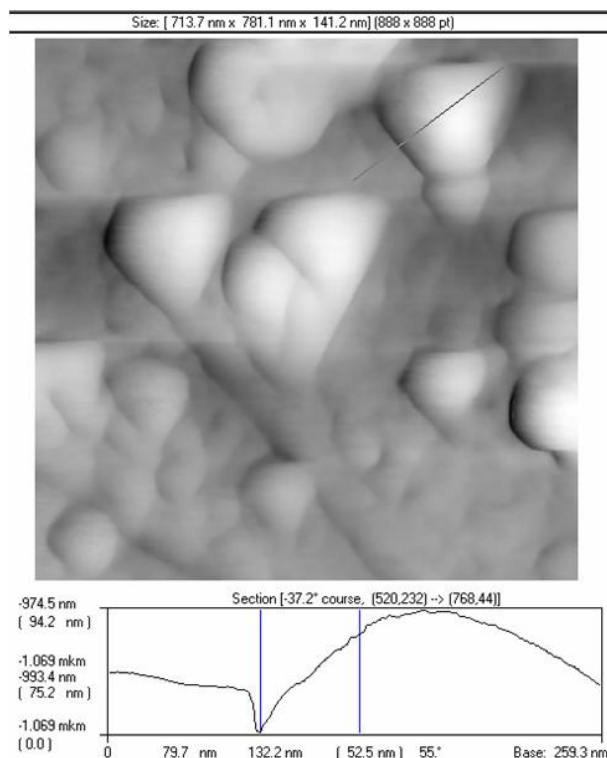


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности скола после обработки АВ в течение 60 мин и профилограмма сечения пирамиды

Однородные выступы, остающиеся сходными по своей форме и геометрическим параметрам, обычно доминируют на разных участках поверхности. Нановыступы в форме одиночных и скоплений треугольных пирамид (рис. 3) расположены на фоне однородного нанорельефа мелких выступов (нановыступов) на поверхности. Одиночные пирамиды с длинами сторон основания 150–200 нм и углами между ними 60° имеют угол наклона граней пирамиды $\sim 54\text{--}56^\circ$. Часто встречающиеся углы наклона грани у основания пирамиды 56° и у вершины 20° позволяют заключить, что грани пирамид образованы плоскостями $\{100\}$ и $\{211\}$. Таким образом, новообразования имеют грани, отвечающие реальным граням форм роста кристалла. Округлые образования на поверхности сложены неизолрованными пирамидами. Помимо пирамид видны треугольные ямки с четким ограничением дна и углом 60° между сторонами основания.

Полученные данные позволяют предложить физическую модель процесса формирования микро- и нановыступов [5–7] в ходе обработки поверхности монокристалла висмута АВ, стимулированного потоками энергии. Физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии поверхности твердых тел с активной газовой средой, сопровождаются активным энергообменом. Энергия, выделяющаяся в результате восстановления молекулярного водорода, может привести к генерации фононов, возбуждению электронной подсистемы, активации атомов кристалла. Последнее приводит к деградации и распылению кристаллов. При рекомбинации атомарного водорода на поверхности кристалла выделяется значительная энергия 4,48 эВ на один акт рекомбинации [8]. Энергия связи атомов висмута составляет 2,15 эВ [9]. Поскольку при передаче энергии рекомбинации одному атому висмута он может получить значительную скорость ~ 1500 м/с, то можно предположить, что основным механизмом, ответственным за формирование модифицированной поверхности монокристалла висмута при обработке АВ, является распыление атомов. Такой механизм образования кратеров, бугорков и ямок при ионной бомбардировке поверхности кристаллов описан в работе [10].

Наноструктуры на поверхности можно создавать либо «снизу» путем агрегирования вокруг исходной нанозатравки, либо «сверху» путем дисперсии макроскопического кристалла. В том случае, когда наноструктуры образуются из материала монокристалла на его поверхности, возможны оба пути одновременно. Если наночастица создается путем диспергирования более крупных кристаллов, то до определенных пределов ее форма будет определяться точечной группой симметрии исходного кристалла. Благодаря этому габитус образования, определяемый набором кристаллографических простых форм, должен быть связан с симметрией исходного кристалла, относящейся к ромбоэдрической сингонии. В случае висмута особенно устойчиво образование в виде треугольной пирамиды, что связано с ее минимальной свободной энергией.

Как отмечается в [11], формирование особенностей структуры поверхности при ионном травлении обусловлено колебаниями скорости распыления поверхности вследствие наличия на ней нерегулярностей и дефектов. Влияние структурных дефектов на протекание низкотемпературной гетеродиффузии под действием атомарного водорода рассмотрено и в работе [12]. Основными дефектами, которые формируются при выращивании монокристаллов, являются дислокации. При скалывании по плоскости спайности на ней появляются микро- и нанотеррасы. Поскольку плотность нановыступов в данном случае составляет по порядку величины $\sim 10^9$ см⁻², то можно предположить основную роль дислокаций и нанотеррас в формировании нановыступов при обработке поверхности висмута АВ. При небольшом времени обработки АВ основную роль в травлении могут играть вакансии и примеси в приповерхностном слое, которые формируют наноструктуры примерно одинаковых размеров и приводят к локализованному растворению. При дальнейшей обработке АВ травление происходит вдоль дислокационной линии.

Эволюция поверхности твердых тел под действием ионной бомбардировки подробно рассмотрена с помощью компьютерного моделирования методом статистических испытаний в работе [13]. С учетом распыления и ионно-стимулированной миграции эволюция рельефа поверхности кристалла происходит следующим образом. Первоначальная бомбардировка приводит к появлению в месте выхода дислокации ямки травления. По мере роста толщины распыляемого слоя в области между дислокациями на дне ямок появляются мигрирующие атомы висмута. В центре ямки будет происходить рост выступа, т. к. мигрирующие атомы висмута прикрепляются в местах, где много разорванных связей. При продолжительной обработке АВ большие выступы растут за счет оттока атомов V_i от меньших по размерам образований путем поверхностной диффузии. В дальнейшем, по мере роста выступа, усиливается его распыление, которое не компенсируется мигрирующими атомами, что приводит к уменьшению среднеквадратичной высоты выступов h .

Временная зависимость среднеквадратичной высоты выступов представлена на рис. 4. Сначала происходит ее быстрый рост, затем, достигнув максимума, происходит медленный

спад. Качественно эти зависимости подобны рассчитанным зависимостям высоты конуса (рис. 4) в работе [13], если предположить, что толщина распыляемого слоя линейно меняется с течением времени.

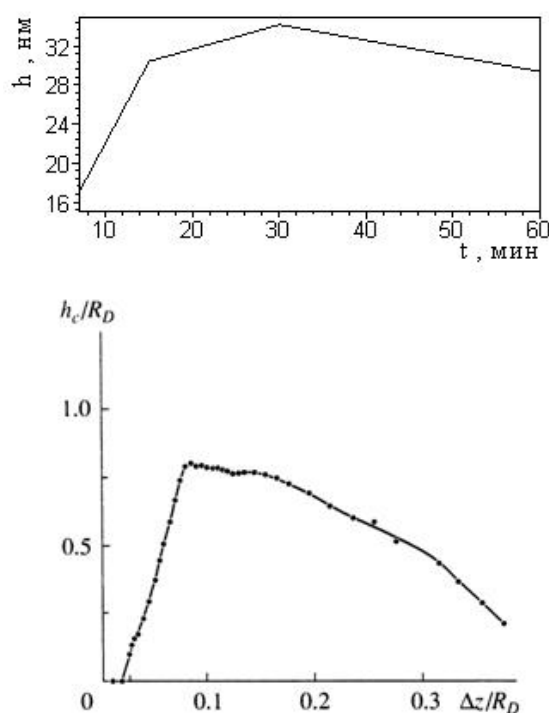


Рис. 4. Вверху — изменение среднеквадратичной высоты выступов с течением времени обработки атомарным водородом; внизу — зависимость высоты конуса h_c от толщины распыляемого слоя ровной поверхности Δz в координатах h_c/R_D и $\Delta z/R_D$. (R_D — расстояние, на которое перемещается атом из точки возбуждения; Δz — толщина распыляемого слоя ровной поверхности; h_c — высота конуса) [13]

Видно, что модель, разработанная в [13], вполне удовлетворительно описывает динамику перестройки нанорельефа поверхности скола монокристалла висмута. Можно надеяться, что в дальнейшем экспериментально установленные зависимости параметров морфологии нанокластеров от параметров технологического процесса позволят получать массив квантовых точек с определенными геометрическими параметрами. Применение самособирающихся и самоорганизующихся наноразмерных частиц в нанотехнологии открывает новые возможности для создания веществ и материалов с заданными свойствами.

4. Выводы

1. Исследован процесс обработки атомарным водородом плоскости скола объемного монокристалла висмута.
2. Установлено, что в атмосфере атомарного водорода происходит селективное распыление поверхности плоскости скола монокристалла висмута, приводящее к значительной модификации рельефа.
3. Впервые показана возможность формирования кристаллографически ориентированных наноструктур на поверхности монокристалла висмута по технологии «top-down» в атмосфере атомарного водорода.
4. Впервые обнаружена роль дислокаций и террас на поверхности монокристалла висмута в формировании микрорельефа поверхности в ходе обработки атомарным водородом.
5. Установлены закономерности сухого травления монокристаллов висмута в атмосфере атомарного водорода.

6. Обработка поверхности атомарным водородом является эффективным методом модификации и наноструктурирования поверхности монокристаллов висмута.

Литература

1. *Bradley R.M., Harper J.M.E.* // J. Vac. Sci. Technol. A. — 1988. — V. 6. — P. 2390–2395.
2. *Черныш В.С., Патракеев А.С., Солдатов Е.С., Петров Д.В., Альшиев С.В.* Формирование нанорельефа при ионном облучении поверхности германия и кремния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2007. — № 12. — С. 25–29.
3. *Жавхаров Е.Л., Матюшин В.М.* Воздействие атомарного водорода на свойства кристаллов элементарных полупроводников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2004. — № 12. — С. 36–39.
4. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М.* Введение в физику поверхности. — М. : Наука, 2006. — 490 с.
5. *Марков О.И., Хрипунов Ю.В.* Эффект самоорганизации структур при облучении атомарным водородом // Тезисы докладов конференции «Структурные основы модификации материалов. МНТ-ХI». — 2011. — С. 59–64.
6. *Марков О.И., Хрипунов Ю.В.* Явление самоорганизации структуры поверхности монокристалла висмута под действием атомарного водорода // Материалы 9-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом. ВИТТ-2011». — 2011. — С. 59–62.
7. *Хрипунов Ю.В., Марков О.И.* Особенности формирования наноразмерных структур на поверхности монокристалла висмута в среде атомарного водорода // Труды 55-й научной конференции МФТИ. — 2012. — С. 128–129.
8. *Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч.* Квантовая механика. — М. : Наука, 1979. — 528 с.
9. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М. : Наука, 1978. — 792 с.
10. *Сангвал К.* Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. — М. : Мир, 1990. — 492 с.
11. *Зимин С.П., Горлачев Е.С., Герке М.Н., Кутровская С.В., Амиров И.И.* Морфология поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Eu_xSe$ после плазменной обработки // Изв. вузов. Физика. — 2007. — Т. 50. — № 11. — С. 90–93.
12. *Матюшин В.М., Полежа Д.А.* Влияние атомарного водорода на поверхность гетерогенной полупроводниковой структуры // Поверхность. — 2007. — № 10. — С. 93–95.
13. *Сотников В.М.* Эволюция поверхности конуса при ионной бомбардировке // Известия РАН. Серия физическая. — 2008. — Т. 72. — № 5. — С. 636–640.

Поступила в редакцию 17.01.2013.