

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 538.911

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ
ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУР*Л. И. Федина, Д. В. Щеглов, А. К. Гутаковский,
С. С. Косолюбов, А. В. Латышев*Учреждение Российской академии наук**Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13**E-mail: fedina@thermo.isp.nsc.ru*

Описаны прецизионные измерения, выполненные с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), которые направлены на решение проблем метрологии и диагностики твердотельных наноструктур. Показано, что высота моноатомной ступени на поверхности Si(111), покрытой тонким естественным оксидом, по данным ВРЭМ составляет $0,314 \pm 0,001$ нм. Такая же точность измерений достигнута в АСМ на основе управления рельефом поверхности Si при прогреве в сверхвысоком вакууме на специально созданных тест-объектах с расстоянием между ступенями около 2 мкм. Показано, что метод геометрической фазы может быть использован для количественного анализа деформаций кристаллической решётки напряжённых гетероструктур по ВРЭМ-изображениям с точностью до 10^{-4} %, а *in situ* облучение электронами во ВРЭМ — для визуализации в Si упорядоченной кластеризации вакансий и междоузельных атомов в плоскости {113}.

Ключевые слова: метрология, нанодиагностика, полупроводниковые наноструктуры, просвечивающая электронная и сканирующая зондовая микроскопия, самоорганизация.

Введение. Одним из важнейших условий успешного развития нанотехнологий является опережающее развитие диагностических методов и метрологического обеспечения измерений, что требует проведения фундаментальных исследований во взаимосвязанных областях нанодиагностики и нанометрологии. В метрологическом обеспечении нуждаются как сам технологический процесс создания наноструктур, так и процесс измерения их параметров. В нанодиапазоне из-за квантового характера взаимодействия измерительного средства с объектом измерения трудно отличить эффекты возмущения, вносимые процессом измерения, от собственно измерений [1]. Поэтому характеристики и свойства наноструктур, создаваемых с помощью нанотехнологий, предъявляют особые требования к применяемым средствам измерений и их метрологическому обеспечению. Такие средства измерений должны обладать новыми функциональными возможностями, расширенными диапазонами измерений и повышенной точностью, что ужесточает требования к уровню обеспечения единства измерений. Это обуславливает необходимость создания первичных эталонов с привлечением высокоразрешающих литографических технологий [2], а также на основе использования элементов естественного рельефа поверхности (например, моноатомных ступеней [3]), размер которых привязан к природным фундаментальным константам (кристаллографическим параметрам кристаллов, например кремния [4]). В последнем

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 02.740.11.0519).

случае остро встаёт проблема сертификации природных констант, которая в настоящий момент ещё не решена.

Приоритет в проведении фундаментальных исследований в области нанотехнологий принадлежит методам сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), характеризующимся высоким разрешением в направлении по нормали к поверхности, позволяющим визуализировать не только атомную, но и электронную, и магнитную структуры поверхности [5]. Однако эти методы имеют ограничения по латеральному разрешению и проведению *in situ* экспериментов при высоких температурах, необходимых для изучения процессов самоорганизации, перспективных для разработок нанотехнологий по типу «снизу вверх», обеспечивающих самосборку наноструктур.

Прецизионные измерения в объёме наноструктур и анализ их атомной структуры проводятся с помощью методов просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Современные методы ВРЭМ с коррекцией аберраций электромагнитных линз характеризуются превосходящей (± 5 пм [6]) АСМ и СТМ точностью измерений и позволяют проводить широкий спектр диагностических исследований, включая *in situ* эксперименты [7, 8]. Эти эксперименты обеспечивают понимание стабильности наноструктур и механизмов их трансформации в неравновесных условиях, связанных с генерацией точечных дефектов. Другие электронно-микроскопические методы *in situ*, основанные на использовании дифракционного контраста, несмотря на разрешение ~ 1 нм, в условиях сверхвысокого вакуума позволяют получать уникальную информацию о процессах на атомно-чистой поверхности в интервале температур 20–1300 °С. Таким методом является сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ) [9–12]. Прямая визуализация процессов самоорганизации, протекающих на поверхности кристалла и в его объёме при различных воздействиях, открывает новые возможности для формирования нанообъектов с контролируемой структурой и свойствами.

Цель предлагаемой работы — показать, что эффект самоорганизации моноатомных ступеней на атомно-чистой поверхности Si(111) может быть использован при изготовлении прецизионного тест-объекта для калибровки АСМ. Цифровой анализ ВРЭМ-изображений и метод геометрических фаз применены в измерениях высоты моноатомной ступени на поверхности Si и упругих напряжений в низкоразмерных гетероструктурах. Метод *in situ* облучения электронами во ВРЭМ использован для визуализации упорядочения пар вакансий и междоузельных атомов кристаллов Si в плоскости {113}.

Эффекты самоорганизации на атомно-чистой поверхности Si(111). Как было показано ранее [9–12], метод *in situ* СВВ ОЭМ чрезвычайно чувствителен к атомной структуре поверхности и обеспечивает достаточное разрешение для визуализации моноатомных ступеней на поверхностях Si(111) и Si(100) при высоких температурах. На рис. 1, а представлено типичное ОЭМ-изображение вицинальной (отклонённой от сингулярной грани) поверхности Si(111), содержащей моноатомные ступени после прогрева в сверхвысоком вакууме при пропускании постоянного электрического тока через образец. Величина отклонения поверхности кристалла, связанная с точностью резки слитка на пластины, определяет плотность ступеней, которая в лучших случаях достигает $\sim 10^{10}$ см⁻². Прогрев в СВВ ОЭМ сопровождается переходом атомов кремния из ступеней в адсорбированное состояние на террасах и их последующим испарением, что приводит к движению ступеней и формированию атомно-чистой поверхности. Одна из первых попыток использования такой поверхности для калибровки АСМ была предпринята ещё в 1996 г. [13]. Однако из-за близости ступеней и их изломанной формы измеренное в АСМ значение высоты ступени составило $0,35 \pm 0,03$ нм. Для получения поверхности с малой плотностью моноатомных ступеней можно использовать эффект их самоорганизации, который зависит от температуры и направления электрического тока при прогреве [10, 11]. Суть эффекта состоит в образовании на поверхности скоплений ступеней (эшелонов), разделённых почти

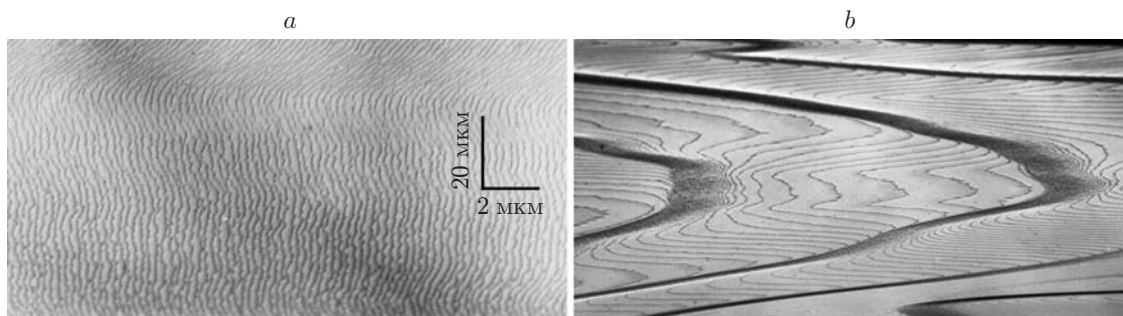


Рис. 1. ОЭМ-изображения моноатомных ступеней: на вицинальной (а) и эшелонированной (b) поверхностях Si(111), полученных при прогреве в сверхвысоком вакууме при $T = 1250^\circ\text{C}$

сингулярными участками с малой плотностью моноатомных ступеней (рис. 1, b). Знание закономерностей процесса самоорганизации и возможность его *in situ* наблюдения в СВВ ОЭМ позволяют управлять рельефом поверхности на атомном уровне и, как будет показано далее, создавать тест-объекты для калибровки z -измерений в АСМ без применения литографических технологий.

После получения требуемого распределения эшелонов и моноатомных ступеней на поверхности Si(111) образец вынимался из СВВ-камеры и исследовался на воздухе в АСМ (Solver P-47H и Ntegra (NT-MDT)) с использованием стандартных кантилеверов. При выносе образца на воздух атомно-чистая поверхность покрывается слоем естественного оксида, толщина которого увеличивается от $\sim 0,7$ до $\sim 5,0$ нм в течение нескольких лет. Считается, что слой оксида достаточно хорошо воспроизводит высоту моноатомной ступени [14, 15], однако её высота никогда не была аттестована прямыми структурными методами.

Применение ВРЭМ для измерения высоты моноатомной ступени на поверхности Si(111). Для измерения методом ВРЭМ высоты моноатомной ступени и точности её репликации оксидным слоем использовались поперечные срезы эшелонированной поверхности, которые были приготовлены по стандартной технологии склеивания двух лицевых поверхностей и последующего травления тонкого среза склейки сфокусированным ионным пучком. Для ВРЭМ-измерений применялся электронный микроскоп JEM-4000EX с ускоряющим напряжением 400 кэВ, характеризующийся пространственным разрешением по точкам 0,16 нм и по линиям 0,10 нм. Чтобы визуализировать оксидную ступеньку, на поверхность образца перед изготовлением поперечного среза был дополнительно нанесён слой Ti толщиной 9 нм. Исследования показали, что визуализация моноатомной ступени на поверхности Si (Si-ступень) и оксида сильно зависит от толщины области, просвечиваемой электронами. Первая хорошо видна в очень тонком образце (~ 10 нм) (рис. 2), тогда как вторая обнаруживается лишь в толстом образце (~ 30 нм) (рис. 3, a) за счёт различия в поглощении электронов в оксидной и титановой плёнках. В последнем случае, кроме того, из-за исключительной гладкости границы раздела Si — оксид и наличия слабых деформаций возникает скачок контраста на Si-ступени, так что её высота также может быть измерена. Из рис. 2 видно, что высота Si-ступени соответствует величине расстояния между плоскостями (111) в объёме Si с точностью, достижимой при рутинном анализе ВРЭМ-изображений.

Цифровой анализ ВРЭМ-изображения, полученного в толстом кристалле (см. рис. 3, a), позволяет не только существенно повысить точность измерения высоты Si-ступени, но и измерить высоту оксидной ступени. Для этого использовалась коммерческая программа Digital Micrographs (DM). Результаты анализа представлены на рис. 3, b—e. Расчётный фурье-спектр ВРЭМ-изображения кристалла Si (см. рис. 3, b) показывает, что

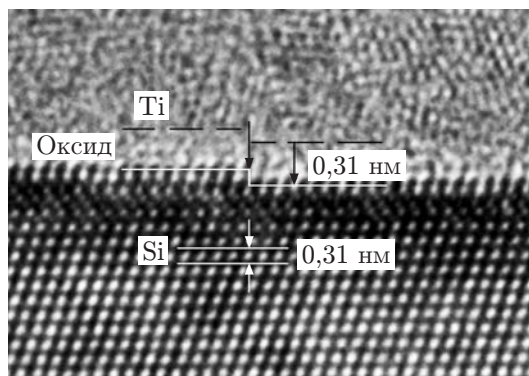


Рис. 2. ВРЭМ-изображение моноатомной ступени на поверхности Si(111) в тонком образце

параметры Si могут быть измерены с точностью $\pm 0,001$ нм, т. е. высоты обеих ступеней на поверхности Si и оксидном слое измеряются с такой же точностью. На профилях интенсивностей, взятых справа и слева от ступени перпендикулярно поверхности, слой оксида визуализируется в виде высокого сдвоенного пика с последующим провалом, соответствующим положению границы раздела оксид — Si. Поэтому смещение этих пиков на совмещённых профилях показывает высоту моноатомной ступени, которая равна $0,314 \pm 0,001$ нм. При этом мелкие пики от кристаллической структуры Si на наложенных профилях совпадают с большой точностью. Результаты измерений, представленные на рис. 3, е, свидетельствуют

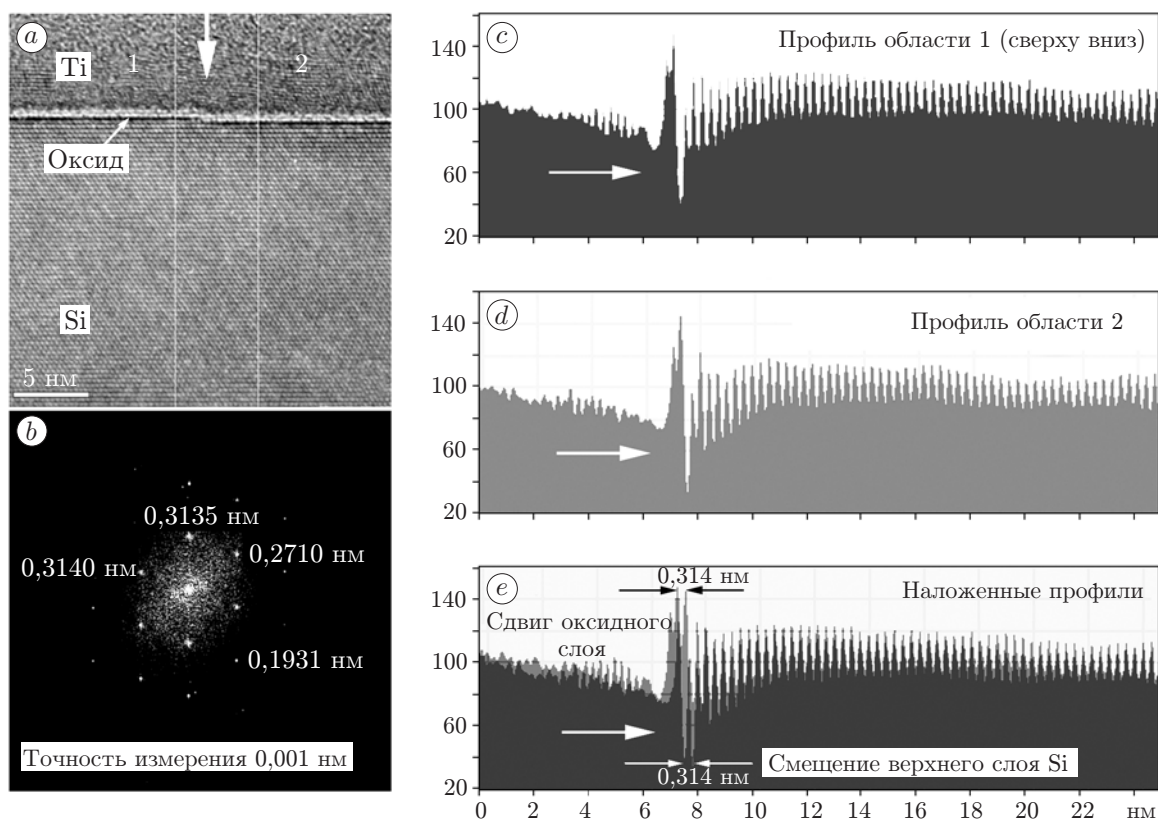


Рис. 3. Измерение высоты моноатомной ступени: *a* — ВРЭМ-изображение ступени на поверхности Si в толстом образце; *b* — с соответствующим фурье-спектром; *c*, *d* — с профилями интенсивностей, взятыми слева и справа от ступени; *e* — наложенные профили

о том, что в пределах точности измерений высоты моноатомных ступеней на поверхности Si и оксидном слое совпадают.

Обеспечение единства АСМ-измерений в нанометровом диапазоне. Достоинствами АСМ-диагностики являются возможность получения трёхмерного изображения рельефа поверхности при относительной простоте интерпретации изображений и высокая разрешающая способность и точность измерений, позволяющие решать задачи, которые невозможно решить другими экспериментальными методами [16]. Использование АСМ при разработке новых технологий и диагностике нанообъектов требует обеспечения единства измерений с особой точностью. Эта проблема в нанотехнологиях решается посредством создания калибровочных мер нанометрового диапазона в виде специально подготовленных образцов с периодическим геометрическим рельефом, созданным литографией [17]. Однако уменьшение характерных размеров калибровочной меры до единиц или долей нанометров значительно усложняет создание периодического рельефа литографическими методами с достаточной точностью и воспроизводимостью, особенно в направлении z -координаты.

Традиционно для z -измерений в нано- и субнанометровом диапазонах используются атомные ступени, возникающие на поверхности кристаллического графита или слюды при их скалывании или расслоении. Однако скалывание не позволяет воспроизводимо получать массивы ступеней с заданным распределением и большими атомно-гладкими террасами. Использование эффекта самоорганизации на атомно-чистой поверхности Si(111) при прогреве в СВВ ОЭМ, как показано выше, позволяет создавать участки поверхности с заданными плотностью моноатомных ступеней и расстоянием между ними (десятки

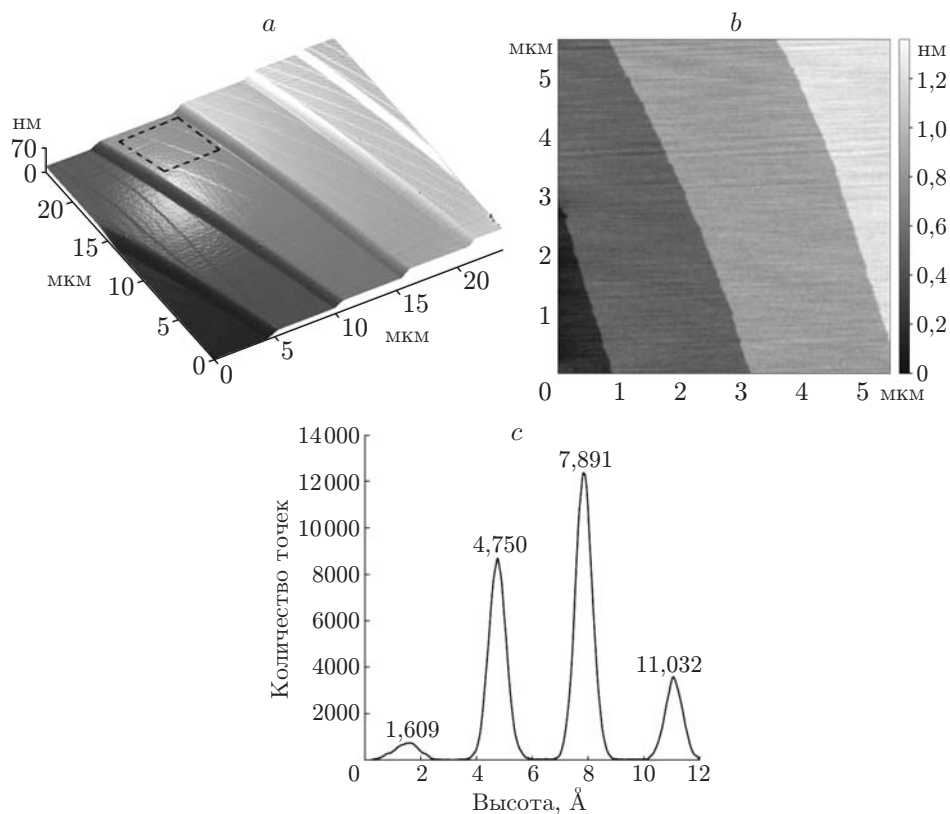


Рис. 4. АСМ-диагностика поверхности Si(111): *a* — фазовый контраст эшелонов (уступов) и моноатомных ступеней (тонкие линии); *b* — АСМ-изображение моноатомных ступеней, разделённых террасами шириной 2 мкм; *c* — статистика распределения точек по высоте

микрон), высота которых составляет $0,314 \pm 0,001$ нм, в том числе и после формирования плёнки естественного оксида.

На рис. 4, *a* представлено трёхмерное АСМ-изображение эшелонированной поверхности, полученное в режиме сбоя фазы (фазовый контраст). Топографическое АСМ-изображение моноатомных ступеней на гладкой террасе в области, отмеченной пунктиром, и соответствующий спектр высот приведены на рис. 4, *b, c*. Размер области сканирования в АСМ был равен примерно 5×5 мкм, а усреднённая погрешность измерения высоты моноатомной ступени составила $0,001$ нм ($\sim 0,3\%$).

Ещё один пример АСМ-измерений при размере области сканирования 5×5 мкм для плотного массива из восемнадцати моноатомных ступеней представлен на рис. 5, *a*. Идентичность всех восемнадцати узких пиков в спектре также предполагает одинаковую точность измерения высот всех ступеней. Однако, как видно из спектра высот массива ступеней (рис. 5, *b*), высота первых семи ступеней слева направо составляет $0,314 \pm 0,002$ нм, а следующих одиннадцати ступеней — $0,310 \pm 0,034$ нм. В данном случае точность измерений высоты ступеней при увеличении размера области сканирования более 2 мкм падает в 15 раз. Заметим, что это не связано с процедурой выравнивания АСМ-изображения, которая является необходимой при измерениях ступенчатой поверхности и тщательно выполняется. Предполагается, что при измерении плотного массива ступеней при большой длине сканирования проявляются нелинейности калибровки сканера. Применение тест-объектов на основе поверхности Si с малой плотностью ступеней позволяет учесть нелинейности области сканирования посредством коррекции программного обеспечения, разрабатываемого производителем АСМ-оборудования.

Используя эффекты самоорганизации, можно создавать эшелоны со счётным количеством очень близко расположенных моноатомных ступеней, которые как целое могут быть использованы при калибровке АСМ. Высота такого эшелона кратна числу моноатомных ступеней в нём и при известном значении высоты отдельной ступени может быть измерена методом АСМ с очень большой точностью. Для примера была определена высота эшелона, содержащего 28 ступеней с расчётной теоретической высотой $28 \cdot 0,314 = 8,792$ нм. При АСМ-измерении она оказалась равной 8,82 нм, т. е. точность измерения составила 0,34%. В настоящее время малые серии тест-объектов на основе эшелонированной поверхности Si(111) изготавливаются для калибровки АСМ в диапазоне 0,3–100 нм для Российской компании NT-MDT, производящей данное оборудование [18].

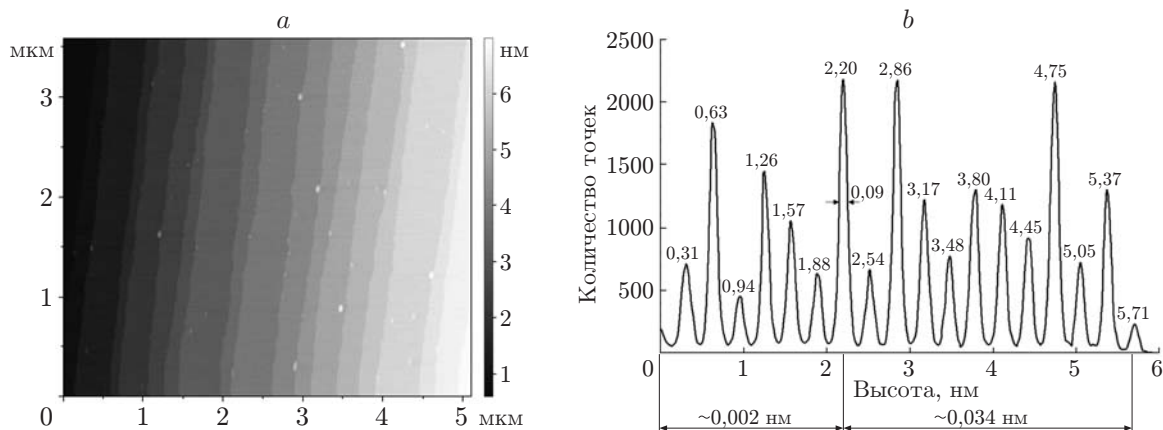


Рис. 5. Топографическое АСМ-изображение упорядоченного массива моноатомных ступеней (полученное в условиях управляемого эшелонирования в СВВ ОЭМ) (*a*) и соответствующий спектр высот (*b*)

Метод геометрической фазы для визуализации и количественного анализа полей деформации в гетеросистемах на основе ВРЭМ-изображений. Необходимость цифровой обработки экспериментальных ВРЭМ-изображений обусловлена задачей извлечения из них количественной информации. Абсолютная точность измерений, например, межплоскостных расстояний методом ВРЭМ ограничена из-за наличия систематических ошибок и требует многочисленных калибровок. В то же время относительная точность может достигать 10^{-3} – 10^{-4} и определяется в основном качеством подготовки образца. Поэтому ВРЭМ является идеальным методом для измерения локальных вариаций параметров решётки, в частности для построения локальных полей деформаций с разрешением лучше чем 1 нм. Визуализация и количественная оценка локальных деформационных полей особенно важны для оптимизации условий получения систем пониженной размерности и моделирования их электронных и оптических свойств.

В основу количественного ВРЭМ-анализа деформаций положены методы, использующие «анализ геометрической фазы» [19–21]. Однако чтобы использовать эти методы в качестве метрологического инструмента для количественного определения деформаций кристаллической решётки по ВРЭМ-изображениям, необходимо первоначально определить поля смещений для известного объекта и сравнить полученные результаты с теоретически ожидаемыми величинами. Калибровка и экспериментальное тестирование требуют специальных тестовых моделей, которые включают в себя данные реального объекта (аморфный слой на поверхности, тепловые колебания атомов в кристалле, релаксацию напряжений в тонкой фольге вблизи свободных поверхностей) и условия получения ВРЭМ-изображений (дефокусировку объективной линзы, расходимость электронного пучка, наклон образца и т. д.). Тестирование состоит из следующих процедур: создание моделей атомной структуры и определение координат всех атомов, расчёт ВРЭМ-изображений тестовых структур, обработка теоретических ВРЭМ-изображений методом геометрической фазы, построение карт искажений кристаллической решётки и количественное определение деформаций.

Тестовая модель представляла собой псевдоморфную упругодеформированную плёнку $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной 8 монослоёв, когерентно сопряжённую по верхней и нижней гетерограницам с недеформированной матрицей Si толщиной 32 монослоя. Такая модель соответствует напряжённым сверхрешёткам, которые используются во многих приборных структурах. Концентрация Ge в твёрдом растворе составляла 0,1 % ($f = 4 \cdot 10^{-5}$) и 5 % ($f = 2 \cdot 10^{-3}$) (f — несоответствие параметров решёток сопрягаемых материалов). Размер элементарной ячейки тестовой модели $21,5 \times 21,7 \times 0,384$ нм, а количество атомов в ячейке 10752. При расчёте ВРЭМ-изображений применялась программа MUSLI [22]. Для моделирования изображения поверхностного аморфного слоя использовалось разупорядочение кристаллической структуры за счёт тепловых колебаний решётки с заведомо завышенными значениями фактора Дебая — Уэллера (DW). ВРЭМ-изображения рассчитаны при электронно-оптических параметрах, типичных для электронного микроскопа F30-UT (фирмы TECNAI, ЕС) (энергия электронов 300 кВ, коэффициенты сферической и хроматической аберраций $C_s = 0,65$ мм, $C_c = 1,40$ мм соответственно, дефокусировка $\Delta f = -40$ нм, расходимость пучка 0,5 мрад, размытие фокуса 50 нм, диаметр апертуры объективной линзы $6,0 \text{ нм}^{-1}$). На заключительном этапе проводилась цифровая обработка теоретических ВРЭМ-изображений методом геометрической фазы с использованием коммерческого пакета программ Digital Micrograph и специально разработанных скриптов [23].

На рис. 6, *a, b* показано теоретическое ВРЭМ-изображение и карта распределения межплоскостного расстояния d для плоскостей (200) соответственно в напряжённом слое GeSi с концентрацией Ge 0,1 % при отсутствии рассеяния на фонах (тепловые колебания решётки отсутствуют, DW = 0,01) и поверхностных разупорядоченных слоёв. При таких

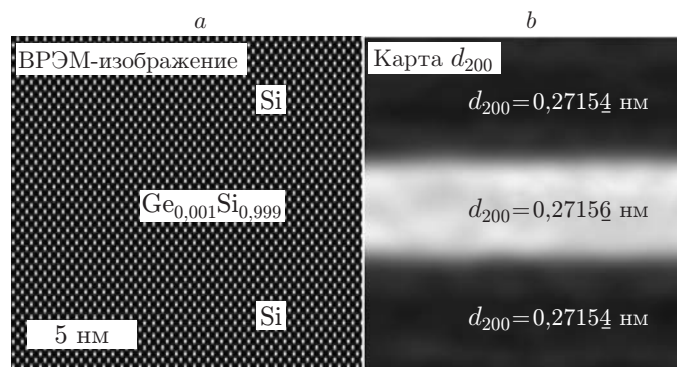


Рис. 6. Теоретическое ВРЭМ-изображение (а) и соответствующая карта распределения межплоскостного расстояния d_{200} (b) для гетеросистемы Si—Ge_{0,001}Si_{0,999}—Si, рассчитанные без учёта рассеяния на фонах и без наличия поверхностных аморфных слоёв

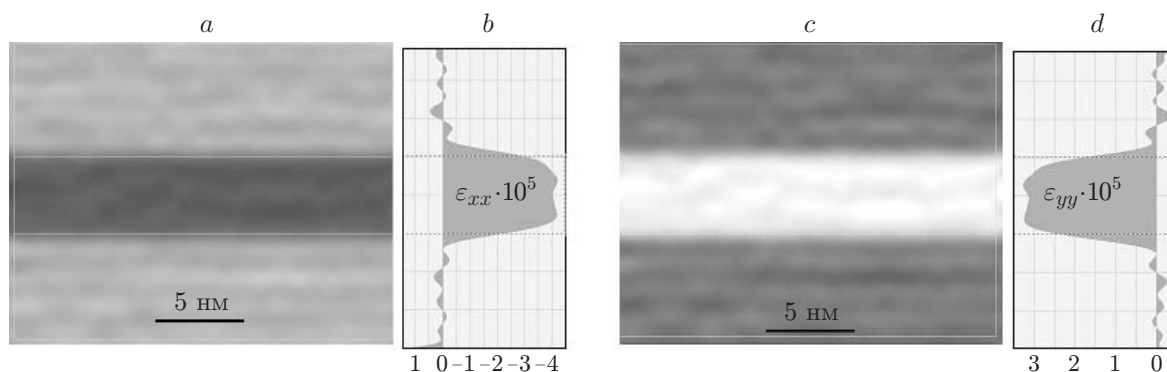


Рис. 7. Карты распределения деформаций ϵ_{xx} и ϵ_{yy} напряжённой гетеросистемы Si—Ge_{0,001}Si_{0,999}—Si с соответствующими профилями распределения при отсутствии поверхностных аморфных слоёв для ВРЭМ-изображения на рис. 6, а

условиях метод геометрической фазы является очень чувствительным к слабым решёточным искажениям и деформациям.

Карты распределения деформаций ϵ_{xx} и ϵ_{yy} для этого случая рассчитывались по новому алгоритму, созданному авторами данной работы. В отличие от общепринятого алгоритма, который использует только одну усреднённую реперную решётку, предложенный позволяет предварительно выделить две реперные решётки, соответствующие недеформированным слоям Si и GeSi, и затем уже вычислять абсолютные значения всех компонент тензора деформаций для каждого из слоёв, образующих гетеросистему. На рис. 7 показаны карты распределения деформаций ϵ_{xx} (а), ϵ_{yy} (с) и их профили (b, d), записанные в направлении сверху вниз. Согласно этим картам слой Ge_{0,001}Si_{0,999} тетрагонально искажён, т. е. сжат в горизонтальном направлении на величину $4 \cdot 10^{-5}$ и растянут в вертикальном направлении на величину $3 \cdot 10^{-5}$. В слоях Si деформации отсутствуют.

В реальном образце предел видимости решёточных искажений зависит от «идеальности» исследуемой тонкой фольги и в первую очередь от толщины поверхностного разупорядоченного слоя. Результаты моделирования и обработки ВРЭМ-изображений для моделей с разной толщиной поверхностного аморфного слоя представлены на рис. 8. Видно, что учёт рассеяния на фонах приводит к незначительному ослаблению контраста на карте распределения деформации ϵ_{yy} и практически не влияет на размытие гетерограниц (ср. рис. 8, а и b). В то же время наличие поверхностного аморфного слоя может

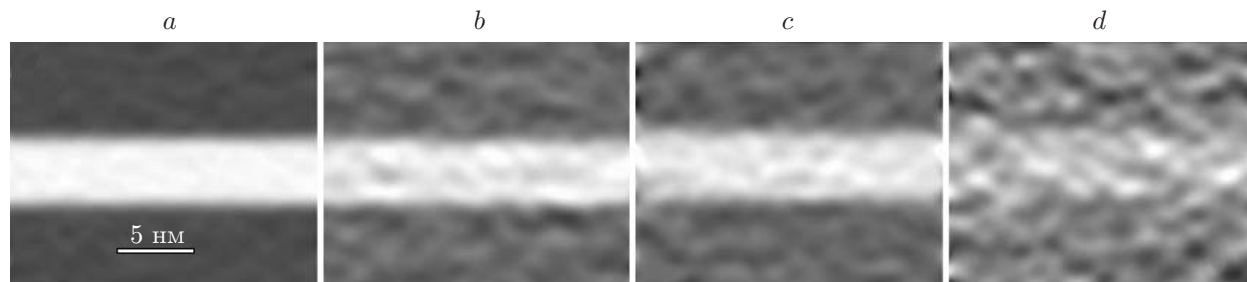


Рис. 8. Карты распределения деформации ε_{yy} для напряжённой гетеросистемы Si—Ge_{0,05}Si_{0,95}—Si: *a* — идеальный кристалл; *b* — с учётом рассеяния на фононах; *c, d* — при наличии поверхностного аморфного слоя и соотношении толщин аморфного слоя и кристалла 2 : 10 и 1 : 5 нм

очень сильно ослабить контраст на фазовых изображениях (рис. 8, *d*). При этом влияние аморфного слоя усиливается с уменьшением толщины кристалла. При одинаковых соотношениях толщин аморфного и кристаллического слоёв (рис. 8, *c, d*), равном 1 : 5, контраст на картах распределения ε_{yy} тем слабее, чем меньше толщина кристалла.

Визуализация упорядочения вакансий и междоузельных атомов Si в плоскости {113}. Известно, что многие технологические воздействия (ионная имплантация, окисление, плазменные обработки) на кристаллы Si при температурах ниже 800 °C сопровождаются образованием иглообразных дефектов нанометровых размеров в сечении, простирающихся в направлении $\langle 110 \rangle$ на микроны [24]. Своей формой дефекты обязаны $\langle 110 \rangle$ -цепочкам междоузельных атомов Si (I_s), специфически встроенным между плоскостями {113} [25]. Механизм образования дефектов до сих пор является предметом дискуссий и, по данным [26, 27], обусловлен совместной кластеризацией I_s и вакансий (V_s) в плоскостях {113}. Эти собственные наноструктуры, являющиеся следствием самоорганизации точечных дефектов в объёме Si, характеризуются наличием сильной фотолюминесценции в диапазоне длин волн 1,3–1,4 мкм [28]. Предполагается, что на их основе могут быть созданы кремниевые светоизлучающие диоды [29]. Однако для совершенствования технологии необходимо понимание микроскопических механизмов образования таких наноструктур. Для решения подобных задач метод *in situ* облучения электронами в высоковольтном или высокоразрешающем электронном микроскопе, где энергия электронов превышает пороговую энергию образования точечных дефектов (ТД), является исключительно информативным. Его применение обеспечило общий прогресс в изучении закономерностей кластеризации ТД в кристаллах Si и Ge [24, 26, 27, 30, 31].

Эксперименты по *in situ* ВРЭМ-облучению были проведены с помощью микроскопа JEOL-4000EX при энергии электронов 400 кэВ. Для прямой интерпретации атомной структуры кластеров ТД толщина облучаемой области кристалла не должна превышать нескольких нанометров. С этой целью в эксперименте использовались кристаллы FZ—Si(110), содержащие дислокации, поля деформаций которых обеспечивали зарождение кластеров ТД в кристалле толщиной 4–5 нм. В отсутствие дислокаций поверхность тонкого кристалла является стоком для ТД [24], поэтому кластеры зарождаются в толстой части кристалла, где их ВРЭМ-анализ затруднён. Критерием достоверности полученных результатов служило совпадение экспериментальных и теоретических ВРЭМ-изображений, рассчитанных с помощью программы MUSLI [22]. Для расчёта изображений использовались модели кластеров ТД, созданных в элементарных ячейках размером $43 \times 42 \times 42 \text{ \AA}$, длины и углы атомных связей в которых были оптимизированы с учётом взаимодействия валентных электронов (HyperChem-7.0, Mm⁺-optimization).

Изменение ВРЭМ-изображения кластера в плоскости {113} в зависимости от времени

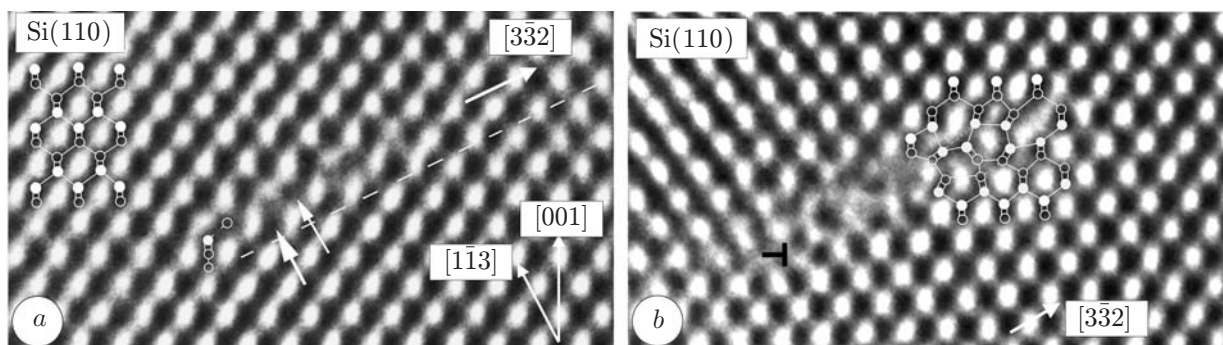


Рис. 9. Трансформация ВРЭМ-изображения кластера в плоскости $\{113\}$ после различного времени облучения: 5 мин (a) и 15 мин (b). Пунктирная линия соответствует положению плоскости $(\bar{1}\bar{1}3)$

облучения демонстрирует рис. 9, a, b. Белые пятна на изображении соответствуют каналам в решётке Si в направлении $[110]$ вдоль падения пучка электронов, а тёмные пятна — проекциям зигзагообразных цепочек атомов Si на плоскость изображения (110) . Каждая такая атомная $[110]$ -цепочка проецируется в виде двух атомов (атомных колонок), расстояние между которыми ($1,35 \text{ \AA}$) меньше разрешающей способности микроскопа ($1,60 \text{ \AA}$). Поэтому внутри отдельного пятна атомные колонки не разрешаются. Для наглядности на рис. 9, a в левом верхнем углу показана проекция решётки Si на плоскость изображения, совмещённая с ВРЭМ-изображением. На начальном этапе (см. рис. 9, a) в плоскости $\{113\}$ наблюдается образование пар из удлинённого (40 %) и укороченного (30 %) тёмных пятен, а на следующей стадии (см. рис. 9, b) формируется известный $\{113\}$ -дефект междоузельного типа [25]. Поскольку изображение получено в тонком кристалле, то удлинение пятна может быть объяснено появлением в атомной $[110]$ -цепочке расщеплённого междоузельного атома в виде гантели с осью, параллельной цепочке и смещённой на $0,05 \text{ нм}$ в сторону $[001]$. Такое положение I соответствует его первичной конфигурации, полученной из *ab initio* расчётов [32, 33]. Укорочение ближайшего тёмного пятна, напротив, связано с появлением вакансии V в соседней атомной $[110]$ -цепочке (на расстоянии третьего соседа от I), так что возникает близкая I — V -пара [33]. Однако из расчётов ВРЭМ-изображений следует, что одиночная I — V -пара в кристалле толщиной 3–5 нм не визуализируется.

Следовательно, появление удлинённых и укороченных тёмных пятен обусловлено суперпозицией нескольких $(I—V)_s$, возникающих вдоль атомных $[110]$ -цепочек в направлении пучка электронов, не визуализируемых во ВРЭМ. Их количество может быть определено из моделирования структуры кластеров с последующим расчётом ВРЭМ-изображений и сравнением с экспериментом. Найдено, что $(I—V)_s$ в цепочках располагаются на расстоянии не менее $7,68 \text{ \AA}$ (рис. 10, a, b). Из сравнения расчётного и экспериментального ВРЭМ-изображений (рис. 10, c, d) следует, что удлинение пятен за счёт суперпозиции нескольких междоузельных атомов I_s воспроизводится лучше, чем укорочение пятен за счёт суперпозиции вакансий V_s . Это связано с невозможностью выполнения корректной релаксации вакансий при Mm^+ -оптимизации, которая достигается только в *ab initio* расчётах. При таких расчётах размер ячейки мал (до 1000 атомов), а для расчётов ВРЭМ-изображений требуется не менее 5000 атомов. Образование близких I — V -пар отражает наличие энергетического барьера для рекомбинации I и V ($\sim 1,2 \text{ эВ}$), обусловленного низкой симметрией точечных дефектов [33]. Визуализация упорядоченного массива $(I—V)_s$ на стадии, предшествующей рекомбинации, свидетельствует о том, что упругое взаимодействие I и V , при котором происходит частичная компенсация деформаций, яв-

ляется главной движущей силой их упорядочения. Однако такое упорядочение не было предсказано теоретически.

На заключительной стадии массив $(I-V)_s$ трансформируется в равновесную структуру (см. рис. 9, *b*), известную как $\{113\}$ -дефект междоузельного типа [25], для чего необходима переориентация I_s вокруг V_s и переброска связей, как показано пунктиром на рис. 10, *b*. Это приводит к образованию восьмизвенных колец в плоскости $\{113\}$ (рис. 11, *a*), внутрь которых могут встраиваться избыточные I_s (рис. 11, *b*), если скорость их встраивания превысит скорость рекомбинации $(I-V)_s$. Очевидно, что для формирования непрерывных в направлении $[110]$ цепочек I_s требуется пополнение изначально рыхлого массива $(I-V)_s$ новыми $I-V$ -парами и их последующее преобразование в восьмизвенные кольца. Избыток I_s в Si при облучении электронами всегда возникает за счёт преимущественного стока V на поверхность [24]. Теоретическое ВРЭМ-изображение $\{113\}$ -дефекта с исполь-

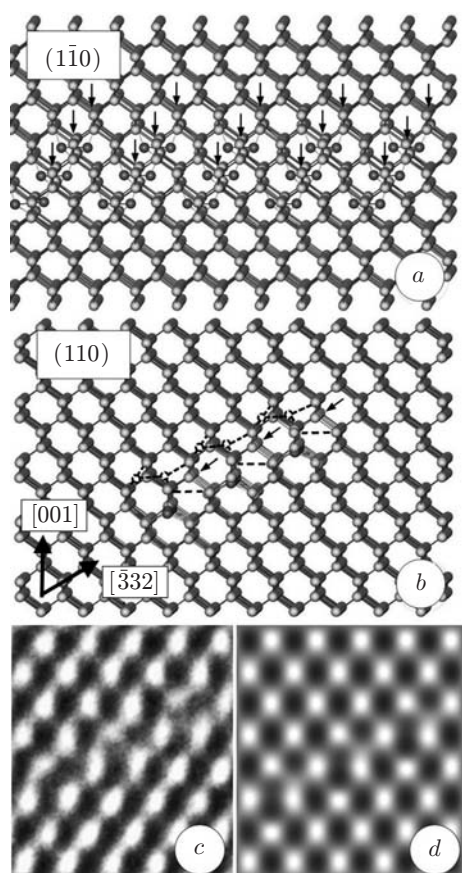


Рис. 10. Модель упорядоченного массива $(I-V)_s$ в различных сечениях: $(1\bar{1}0)$ (*a*) и (110) (*b*). Тёмные пары шаров — расщеплённые I_s . Стрелки показывают положения V_s относительно I_s . Пунктиром обозначены новые связи при переориентации I_s вокруг V_s . Экспериментальное (*c*) и расчётное (*d*) ВРЭМ-изображения для кристалла в проекции (110) при дефокусировке -360 \AA и толщине кристалла 42 \AA

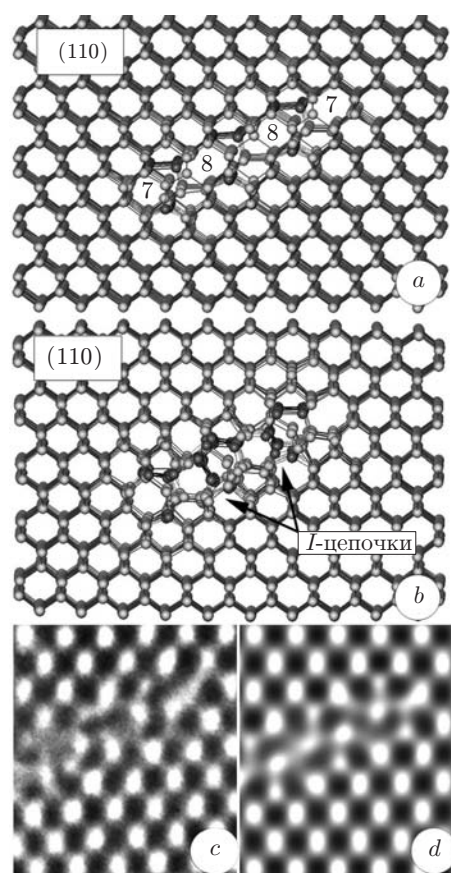


Рис. 11. Трансформация упорядоченного массива $(I-V)_s$ в $\{113\}$ -дефект междоузельного типа: *a* — образование восьмизвенных каналов в плоскости $\{113\}$ и встраивание дополнительных $I-V$ -пар; *b* — формирование междоузельных цепочек внутри восьмизвенных каналов; *c*, *d* — экспериментальное и расчётное ВРЭМ-изображения соответственно, полученные для модели (*b*) при дефокусировке -360 \AA и толщине кристалла 42 \AA

зованием данной модели (см. рис. 11, *b*) хорошо согласуется с экспериментом (ср. рис. 11, *c* и рис. 10, *d*).

Таким образом, визуализация упорядочения I — V -пар вдоль атомных $\langle 110 \rangle$ -цепочек в плоскости $\{113\}$ на стадии, предшествующей рекомбинации I — V -пар, позволяет понять метастабильный характер собственных наноструктур в Si, возникающих при самоорганизации точечных дефектов в неравновесных условиях, который напрямую связан с существованием барьера для их рекомбинации.

Заключение. В данной работе показано, что управление процессами самоорганизации на атомно-чистой поверхности Si при высокой температуре позволяет создавать тест-объекты для калибровки АСМ в диапазоне 0,314–100 нм с дискретностью, равной высоте моноатомной ступени на поверхности Si(111). Наивысшая точность измерения высоты моноатомной ступени $0,314 \pm 0,001$ нм в АСМ наблюдается на гладких террасах эшелонированной поверхности при расстоянии между ступенями 2 мкм. В плотном массиве моноатомных ступеней с расстоянием между ними 0,1–0,4 мкм точность АСМ-измерений зависит от размера области сканирования, что указывает на наличие нелинейностей сканера, которые могут быть скорректированы производителем АСМ введением поправок в программное обеспечение. Показано, что метод геометрической фазы возможно использовать для количественного анализа деформаций кристаллической решётки по ВРЭМ-изображениям. Упорядочение I — V -пар вдоль атомных $\langle 110 \rangle$ -цепочек в плоскостях $\{113\}$ отражает механизм самоорганизации I_s и V_s в Si в условиях существования барьера для их рекомбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gotszalk T. P., Janus P., Marendziak A., Szeloch R. F.** Uncertainty of atomic force microscopy measurements // *Optica Applicata*. 2007. **37**, N 4. P. 397–403.
2. **Тодуа П.** Нанотехнологии. Нанометрология и стандартизация // *Наноиндустрия*. 2009. № 2. С. 32–38.
3. **Fedina L. I., Sheglov D. V., Kosolobov S. S. et al.** Precise surface measurements at the nanoscale // *Meas. Sci. Technol.* 2010. **21**, Is. 5. 054004.
4. **Martin J., Kuetgens U., Stümpel J., Becker P.** The silicon lattice parameter — an invariant quantity of nature? // *Metrologia*. 1998. **35**, N 6. P. 811–817.
5. **Cervenka J., Katsnelson M. I., Flipse C. F. J.** Room temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects // *Nat. Phys.* 2009. **5**. P. 840–844.
6. **Urban K.** Is science prepared for atomic-resolution electron microscopy? // *Nat. Mater.* 2009. **8**, N 4. P. 260–262.
7. **Song S. A., Fedina L. I., Baik H. S. et al.** New compositionally-ordered GeSi nano dots fabricated with 1250 keV electrons // *Adv. Mater. Res. Technol.* 2007. **26–28**. P. 1195–1198.
8. **Krasheninnikov A. V., Banhart F.** Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams // *Nat. Mater.* 2007. **6**. P. 723–733.
9. **Latyshev A. V., Aseev A. L.** Monatomic steps on silicon surfaces // *Phys. Uspekhi*. 1998. **41**, N 10. P. 1015–1023.
10. **Латышев А. В., Асеев А. Л., Красильников А. Б. и др.** Поведение моноатомных ступеней на поверхности кремния (111) при сублимации в условиях нагрева электрическим током // *ДАН СССР*. 1988. **300**, вып. 1. С. 84–88.

11. **Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B., Stenin S. I.** Transformations on clean Si(111) stepped surface during sublimation // *Surface Sci.* 1989. **213**, N 1. P. 157–169.
12. **Yagi K.** Reflection electron microscopy: studies of surface structures and surface dynamic processes // *Surface Sci. Rep.* 1993. **17**, Is. 6. P. 307–362.
13. **Suzuki M., Aoyama S., Futatsuki T. et al.** Standardized procedure for calibrating height scales in atomic force microscopy on the order of 1 nm // *Journ. Vac. Sci. Technol. A.* 1996. **14**, N 3. P. 1228–1232.
14. **Suzuki M., Kudoh Y., Homma Y., Kaneko R.** Monoatomic step observation on Si(111) surfaces by force microscopy in air // *Appl. Phys. Lett.* 1991. **58**, N 20. P. 2225–2227.
15. **Sheglov D. V., Prozorov A. V., Nasimov D. A. et al.** Peculiarities of nanooxidation on flat surface // *Phys. Low-Dimens. Struct.* 2002. **5/6**. P. 239–247.
16. **Sheglov D. V., Kosolobov S. S., Rodyakina E. E., Latyshev A. V.** Applications of atomic force microscopy in epitaxial nanotechnology // *Microscopy and Analysis.* 2005. **19**, N 5. P. 9–11.
17. **Todua P. A.** Metrology and standardization in nanotechnologies and the nanoindustry // *Meas. Techniques.* 2008. **51**, N 5. P. 462–469.
18. **STEPP** // NT-MTD Catalog.
URL: <http://www.ntmdt-tips.com/catalog/hopg/ts/products/stepp.html>
19. **Kret S., Ruterana P., Rosenauer A., Gerthsen D.** Extracting quantitative information from high-resolution electron microscopy // *Phys. Stat. Sol. B.* 2001. **227**, Is. 1. P. 247–295.
20. **Hytch M. J., Snoeck E., Kilaas R.** Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs // *Ultramicroscopy.* 1998. **74**, N 3. P. 131–146.
21. **Kret S., Dluzewski P., Dluzewski P., Sobczak E.** Measurement of dislocation core distribution by digital processing of high-resolution transmission electron microscopy micrographs: a new technique for studying defects // *Journ. Phys.: Cond. Matter.* 2000. **12**, Is. 49. P. 10313–10318.
22. **Chuvilin A., Kaizer U.** On the peculiarities of CBED pattern formation revealed by multislice simulation // *Ultramicroscopy.* 2005. **104**, N 1. P. 73–82.
23. **Гутаковский А. К., Чувилин А. Л., Song S. A.** Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для визуализации и количественного анализа полей деформации в гетеросистемах // *Изв. РАН. Сер. Физическая.* 2007. **71**, № 10. С. 1464–1470.
24. **Aseev A. L., Fedina L. I., Hoehl D., Barsch H.** Clusters of interstitial atoms in silicon and germanium. Berlin: Academy-Verlag, 1994. 152 p.
25. **Takeda S., Kohyama M., Ibe K.** Interstitial defects on {113} in Si and Ge. Line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain // *Phil. Mag. A.* 1994. **70**, Is. 2. P. 287–312.
26. **Fedina L., Gutakovskii A., Aseev A. et al.** Extended defects formation in Si crystals by clustering of intrinsic point defects studied by in-situ electron irradiation in an HREM // *Phys. Stat. Sol. A.* 1999. **171**, Is. 1. P. 147–158.
27. **Fedina L. I., Song S. A., Chuvilin A. L. et al.** On the mechanism of {113}-defect formation in Si // *Microscopy of Semiconducting Materials: Springer Proceedings in Physics.* 2005. **107**, Pt. IV. P. 359–362.
28. **Coffa S., Libertino S., Spinella C.** Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si // *Appl. Phys. Lett.* 2000. **76**, Is. 3. P. 321–323.

29. **Pan G. Z., Ostroumov R. P., Ren L. P. et al.** Silicon light emissions from boron implant-induced defect engineering // Journ. Non-Crystalline Solids. 2006. **352**, N 23–25. P. 2506–2509.
30. **Fedina L., Lebedev O. I., van Tendeloo G. et al.** In situ HREM irradiation study of point-defect clustering in MBE-grown strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/(001)\text{Si}$ structures // Phys. Rev. B. 2000. **61**, Is. 15. P. 10336–10345.
31. **Fedina L. I., Gutakovskii A., Aseev A. et al.** On the mechanism of {111}-defect formation in silicon studied by in situ electron irradiation in a high resolution electron microscope // Phil. Mag. A. 1998. **77**, N 2. P. 423–435.
32. **Gharaibeh M., Estreicher S. K.** Self-interstitial-hydrogen complexes in Si // Phys. Rev. B. 2001. **64**, Is. 23. 235211.
33. **Tang M., Colombo L., Zhu J., de la Rubia T. D.** Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes // Phys. Rev. B. 1997. **55**, Is. 21. P. 14279–14289.

Поступила в редакцию 13 апреля 2010 г.
