

ДИФФУЗИЯ СЕРЕБРА ПО АТОМАРНО-ЧИСТЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ КРЕМНИЯ

А. Е. Долбак*, Б. З. Ольшанецкий**

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 28 января 2013 г.

Методами электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов изучена диффузия серебра по поверхностям кремния (111), (100) и (110). Установлены механизмы диффузии на поверхностях (111) и (110) и измерены температурные зависимости коэффициентов диффузии. Обнаружена анизотропия диффузии серебра на поверхности (110).

DOI: 10.7868/S0044451013060098

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная диффузия играет важную роль во многих физических процессах, таких как, например, рост тонких пленок и формирование наноструктур на поверхности. Ранее были проведены исследования диффузии ряда элементов на поверхности кремния [1–9], из которых следует разнообразие механизмов и физических процессов, определяющих перенос вещества вдоль поверхности. Так, например, перенос Au на грани Si(111) [1], Ge, Pb и Sn вдоль поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110) [2–4] осуществляется по поверхности непосредственно кремния и по поверхностным фазам, сформировавшимся под воздействием диффундирующих атомов. Диффузия протекает по механизму случайного блуждания. Когда коэффициенты диффузии вещества по чистой поверхности много меньше, чем по сформировавшейся поверхностной фазе, перенос вещества осуществляется по механизму твердофазного растекания. По такому механизму протекает диффузия Pb и Sn [3, 4]. Перенос Ni, Co и Cu происходит не по поверхности, а путем диффузии их атомов по междоузлиям в объеме кремния с последующей сегрегацией на поверхность [5–9]. В случае никеля сегрегация атомов происходит при остывании кремния, а в случае меди атомы сегрегируют на поверхность уже в процессе отжига образца кремния.

*E-mail: dolbak@isp.nsc.ru

**E-mail: olshan@isp.nsc.ru

Серебро, благодаря слабому химическому взаимодействию с подложкой кремния, имеет резкую границу раздела и может использоваться при создании барьеров Шоттки и омических контактов. Систематические исследования диффузии серебра по поверхностям кремния не проводились, но различные аспекты диффузии серебра по поверхности кремния затрагивались в работах [10–19]. В работе [10] методом сканирующей туннельной микроскопии исследовалась диффузия атомов Ag на поверхности Si(111)- 7×7 . Авторы определили, что частоты попыток и энергетические барьеры для перескоков атомов из дефектной и бездефектной половинок ячейки структуры 7×7 составляют соответственно $8 \cdot 10^{10}$, $2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и 0.93, 0.81 эВ. В работе [11], исходя из первых принципов, был рассчитан барьер для диффузии атомов Ag по поверхности Si(111)- 7×7 , который оказался равным 0.88 эВ. Наблюдалось [12] уширение осажденной на поверхность Si(111) полоски серебра в результате отжига, но данные о механизме и параметрах диффузии отсутствуют. По приведенным в [12] рисункам можно сделать предположение о том, что диффузия осуществляется по механизму твердофазного растекания с образованием поверхностной структуры Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Исследуя с помощью высоковакуумного сканирующего электронного микроскопа рост островков серебра на поверхности Si(111), авторы работы [13] получили энергию активации диффузии серебра по поверхности Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, равную 0.33 эВ.

В работе [14] на поверхности Si(111) исследовалась диффузия из островков серебра при темпера-

турах отжига выше 700°C , когда имеет место интенсивная десорбция серебра с поверхности. Авторы наблюдали две области вокруг островков серебра со структурами $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ и $3 \times 1\text{-Ag}$, по которым осуществлялась диффузия атомов серебра. Используя полученные ими размеры областей и энергию активации диффузии на структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, взятую из работы [13], они установили, что коэффициент диффузии по поверхности со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ в 17.25 раза больше, чем по поверхности со структурой $3 \times 1\text{-Ag}$, но, примерно, в два раза меньше, чем по поверхности со структурой 7×7 . Были получены энергии активации диффузии на структурах $3 \times 1\text{-Ag}$ и 7×7 соответственно 0.61 и 0.25 эВ.

Авторы работы [15] с помощью сканирующего туннельного микроскопа наблюдали миграцию атомов серебра, адсорбированных на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, вплоть до температуры 6 К. При температуре 62 К адсорбция серебра приводит к формированию структур $\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-Ag}$ и $6 \times 6\text{-Ag}$. На основании исследований роста островков серебра была получена энергия активации диффузии серебра на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, равная 0.4 эВ [16]. Исходя из первых принципов, авторы работы [17] рассчитали энергию активации диффузии атомов серебра по поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$. Полученная величина равна 0.22 эВ.

Рассчитывая полную энергию поверхности $\text{Si}(100)$ с адатомами серебра, авторы работы [18] установили, что диффузия отдельных атомов на этой поверхности изотропна и барьер для нее равен 0.5 эВ. В то же время диффузия димеров серебра анизотропна. Диффузионный барьер для них вдоль рядов димеров $\text{Si}(100)$ составляет 0.48 эВ, а поперек этих рядов выше более чем на 0.3 эВ. В работе [19] исследовалась диффузия серебра из островков на поверхности $\text{Si}(100)$ при температурах отжига около 650°C , когда имеет место интенсивная десорбция его с поверхности. Миграция атомов из островков осуществляется по поверхности со структурой $3 \times 2\text{-Ag}$, формирующейся вокруг них в процессе отжига. По оценке, энергия активации диффузии по этой поверхности составляет 0.6 эВ. Данные о диффузии Ag по поверхности $\text{Si}(110)$ в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию диффузии атомов серебра по атомарно-чистым поверхностям кремния (111), (100) и (110). Целью ее было выявление механизмов диффузии и построение температурных зависимостей коэффициентов диффузии.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на установке LAS-2000 (Riber) с образцами кремния (111), (100) и (110) p -типа с сопротивлением 5–10 Ом·см и размерами $22 \times 5 \times 0.3$ мм³. Очистка поверхности происходила посредством отжига образцов сначала при температуре 600°C в течение нескольких часов, а затем в течение 1–2 мин при 1200°C . Нагрев образцов осуществлялся пропусканием переменного тока. Температура образца измерялась с помощью оптического пирометра. Структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов, а состав поверхности — с помощью электронной оже-спектроскопии. Использовались пики кремния L_{VV} (92 эВ) и серебра M_{NN} (351 эВ). Диаметр пучка электронов в оже-спектрометре был не более 15 мкм, энергия первичных электронов составляла 3 кэВ. Диаметр первичного пучка при дифракции медленных электронов составлял величину около 0.8 мм. Чувствительность метода электронной оже-спектроскопии была лучше 1 ат. % по кремнию и около 0.1 ат. % по серебру.

Концентрации рассчитывались исходя из модели однородного распределения элементов с использованием коэффициентов элементной чувствительности, взятых из справочника [20].

Источником атомов серебра при исследовании диффузии на поверхности кремния служила полоска серебра с резкой границей, осажденная на чистую поверхность образца. Толщины полосок были не менее 10 МС (МС — монослой). Скорость осаждения серебра была около 0.3 МС/мин при давлении $(2\text{--}4) \cdot 10^{-8}$ Па. Калибровка потока серебра осуществлялась по излому на зависимости величины оже-сигнала серебра от его количества, осажденного на поверхность, нагретую до 400°C [21]. Излом связан с завершением формирования структуры $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ при покрытии в 1 МС и с последующим ростом островков. Концентрация примесей в серебре не превышала 10^{-2} ат. %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Поверхность $\text{Si}(111)$

На атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(111)$ после отжига в диапазоне температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдались распределения концентрации серебра $C_{\text{Ag}}(x, t)$, где x — расстояние от источника, а t — время отжига. При температурах отжига ниже 400°C распределения не наблюдались. Возможно,

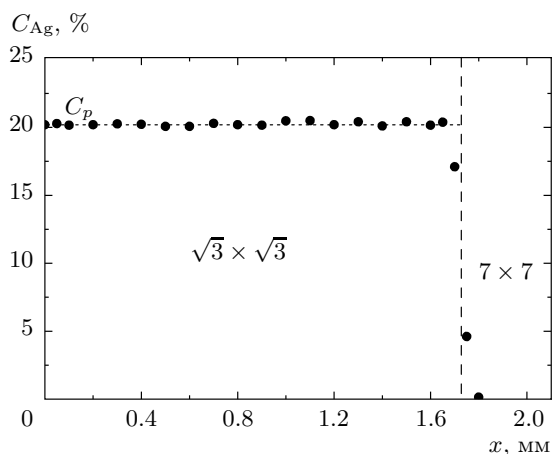


Рис. 1. Распределение $C_{Ag}(x)$ на поверхности Si(111) после отжига при 500 °C в течение 60 мин

это связано с тем, что температура отжига близка к минимальной температуре образования структуры Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag [22]. При температурах выше 500 °C становится существенным испарение серебра.

Типичное распределение $C_{Ag}(x)$ представлено на рис. 1. На поверхности, занятой атомами, наблюдается структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Коэффициенты диффузии серебра, рассчитанные по распределениям, полученным после отжигов при одной и той же температуре, не зависели от времени отжигов. Это свидетельствует о том, что источник атомов серебра является источником постоянной мощности.

Ранее [23] нами исследовалась адсорбция серебра на поверхности кремния, состоящей из эквидистантно расположенных ступеней высотой в три бислоя, которой соответствуют индексы Миллера (7 7 10) [24]. Было установлено, что на форму и размеры островков серебра, образующихся на поверхности кремния, влияет время выдержки образца в вакуумной камере перед осаждением Ag. По результатам исследований с помощью электронной оже-спектроскопии было сделано предположение о том, что причиной, приводящей к таким изменениям, является адсорбция кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Выдержка в вакуумной камере влияла и на длину полученных в настоящей работе распределений $C_{Ag}(x)$ при исследовании диффузии. Возможно, что причиной этого также является адсорбция кислорода из остаточной атмосферы. В связи с этим все представленные результаты получались при минимально возможном времени, прошедшем от получения чистой поверхности кремния до начала осаждения серебра.

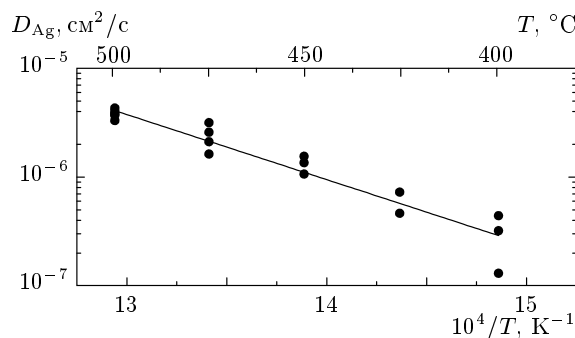


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии серебра на поверхности Si(111) от температуры

Форма распределений $C_{Ag}(x)$ (рис. 1) соответствует диффузии по механизму твердофазного растекания. Движение границы распространения диффундирующих атомов в этом случае описывается выражением

$$\xi(t) = 2\sqrt{qDt}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии серебра, а q находится из уравнения

$$\frac{C_0}{C_p} = e^a \operatorname{erf}(\sqrt{q}) \sqrt{\pi q}. \tag{2}$$

Здесь C_p — концентрация атомов в поверхностной фазе, C_0 — концентрация атомов, находящихся на поверхностной фазе (Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) в данном случае при $x = 0$ [25].

На полученных распределениях (см. рис. 1) мы не смогли измерить методом электронной оже-спектроскопии распределение надфазной концентрации диффундирующих по поверхностной фазе $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ атомов серебра из-за ее малости. По этой причине не удалось определить величину C_0 . Поэтому точный расчет коэффициентов диффузии серебра по этой поверхностной фазе с помощью выражения (1) невозможен. Для оценки коэффициентов диффузии использовалось выражение

$$D = \xi^2/2t. \tag{3}$$

Температурная зависимость полученных таким образом коэффициентов представлена на рис. 2 и описывается выражением

$$D_{Ag/Si(111)} = 2.8 \cdot 10^2 \exp(-1.2 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Отток атомов серебра в объем кремния во время отжига не оказывает заметного влияния на распределения $C_{Ag}(x, t)$, так как растворимость его в кремнии в исследуемом диапазоне температур мала [26].

Следует отметить, что рассчитываемый по формуле (1) коэффициент диффузии серебра по поверхностной фазе $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ сильно зависит от величины C_0/C_p . С уменьшением C_0 коэффициент диффузии возрастает. Таким образом, реальные величины коэффициентов диффузии Ag, по-видимому, существенно больше рассчитанных с помощью выражения (3). Полученная нами величина 1.2 эВ для энергии активации диффузии больше величин 0.33, 0.4 и 0.22 эВ, приведенных в работах [13, 16, 17]. Различия могут быть связаны с тем, что рассчитанные авторами величины относятся к собственной диффузии, а наши данные относятся к диффузии массопереноса, когда на поверхности присутствуют такие дефекты, как адатомы, ступени и др. В работе [14] говорится о том, что величина коэффициента диффузии серебра по поверхности 7×7 больше, чем по поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Это противоречит нашим результатам. Резкий фронт распределения $C_{Ag}(x)$ на рис. 1 свидетельствует о том, что коэффициент диффузии по поверхности 7×7 много меньше коэффициента диффузии по поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, а не больше, как утверждают авторы работы [14].

При прогреве кремния постоянным током имеет место электромиграция атомов Ag [27]. Прогрев постоянным током приводит к изменению распределений $C_{Ag}(x)$ по сравнению с теми, которые формируются после отжига переменным током. Если направление протекания тока совпадает с направлением движения фронта распределения, то происходит увеличение протяженности распределения $C_{Ag}(x)$. При противоположном направлении тока движение фронта не наблюдается, и распределение $C_{Ag}(x)$ остается неизменным. В этом случае не происходит формирования поверхностной фазы с меньшей концентрацией серебра, чем в случае поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, как это имеет место при прогреве образца постоянным током для концентрационных распределений, образованных атомами Pb и Sn [3, 4]. Например, на краю распределения $C_{Sn}(x)$ с поверхностной фазой Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn при нагреве образца постоянным током, направленным противоположно движению фронта распределения, происходит формирование поверхностной фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn с меньшим содержанием Sn [4].

3.2. Поверхности Si(100) и Si(110)

Концентрационные распределения $C_{Ag}(x, t)$ на поверхности Si(100) не удалось зарегистрировать методом электронной оже-спектроскопии вплоть до температуры 550 °С. При более высоких температу-

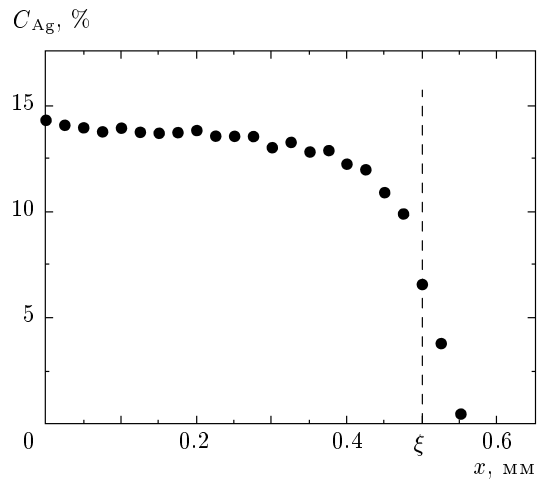


Рис. 3. Распределение $C_{Ag}(x)$ на поверхности Si(110) в направлении $[1\bar{1}0]$ после отжига при 475 °С в течение 180 мин

рах эксперименты не проводились из-за заметной десорбции серебра с поверхности.

На поверхности Si(110) в результате отжигов формируются распределения $C_{Ag}(x, t)$. Диффузия серебра наблюдается в диапазоне температур 400–500 °С, ограниченном сверху температурой десорбции серебра, а снизу малой длиной получаемых распределений $C_{Ag}(x)$. Для расчета коэффициентов диффузии мы использовали распределения, полученные после отжигов в течение не более 3 ч. Отжиги в течение более 4 ч не приводили к изменению длины концентрационного распределения. Это может быть связано с влиянием адсорбированных из остаточной атмосферы примесей, о чем говорилось выше.

Типичное распределение представлено на рис. 3. Наличие участка со слабо изменяющейся концентрацией серебра говорит о том, что формируется новая поверхностная фаза, по которой осуществляется распространение атомов. Однозначно определить структуру поверхностной фазы не удастся из-за малых протяженностей распределений $C_{Ag}(x)$, сравнимых с диаметром первичного пучка электронов в методе дифракции медленных электронов. На поверхности, занятой полоской серебра, наблюдается поверхностная фаза Si(110)- 1×2 -Ag. По-видимому, такая же поверхностная фаза формируется в случае наблюдаемого на рис. 3 распределения. Поверхностная фаза 1×2 была обнаружена ранее [28]. На полученных нами распределениях серебра не было четко выраженного фронта, не удавалось измерить и надфазную концентрацию серебра. В связи с этим

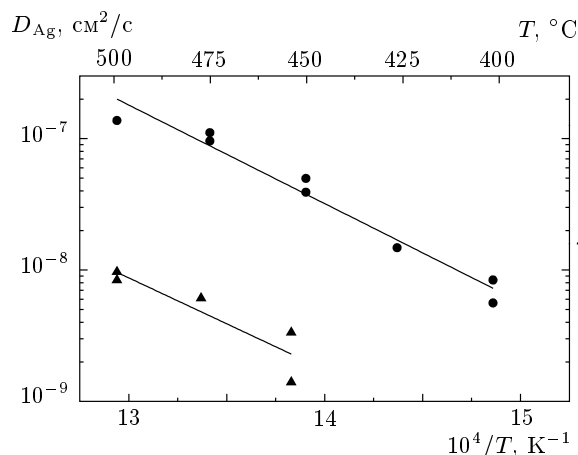


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии атомов серебра на поверхности Si(110) от температуры в направлениях $[1\bar{1}0]$ (●) и $[001]$ (▲)

коэффициенты диффузии рассчитывались с помощью выражения (3), где ξ — расстояние от края полоски до точки, где концентрация серебра уменьшается в ϵ раз. Поскольку поверхность Si(110) не изотропна, были проведены исследования диффузии в двух направлениях, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Полученные температурные зависимости коэффициентов диффузии представлены на рис. 4 и описываются следующими выражениями:

$$D_{\text{Ag/Si(110)[1}\bar{1}0]} = 1.3 \cdot 10^3 \exp(-1.5 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}$$

и

$$D_{\text{Ag/Si(110)[001]}} = 0.6 \exp(-1.2 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Таким образом, в диапазоне температур 400–500 °С коэффициенты диффузии различаются более чем на порядок при небольших различиях энергий активации.

4. ВЫВОДЫ

Диффузия серебра по чистой поверхности Si(111) протекает по механизму твердофазного растекания. На поверхности Si(110) также формируется поверхностная фаза, по которой осуществляется диффузия, но граница распределения не имеет такого резкого фронта, как на поверхности Si(111). На поверхности Si(110) наблюдается анизотропия диффузии. На поверхности Si(100) с помощью электронной оже-спектроскопии диффузионные распределения наблюдать не удалось.

Получены зависимости коэффициентов диффузии серебра от температуры на поверхности Si(111) и в направлениях $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ на поверхности Si(110).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00201).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Гаврилюк, В. Г. Лифшиц, *Поверхность* № 4, 82 (1983).
2. A. E. Dolbak and B. Z. Olshanetsky, *Central Europ. J. Phys.* **4**, 310 (2006).
3. A. E. Dolbak, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky, *Central Europ. J. Phys.* **2**, 254 (2004).
4. А. Е. Долбак, Б. З. Ольшанецкий, *ФТТ* **52**, 1215 (2010).
5. A. E. Dolbak, B. Z. Olshanetsky, S. I. Stenin et al., *Surf. Sci.* **218**, 37 (1989).
6. А. Е. Долбак, Б. З. Ольшанецкий, С. А. Тийс, *Поверхность* № 11, 29 (1996).
7. M. Y. Lee and P. A. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4460 (1995).
8. A. E. Dolbak, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky, *Central Europ. J. Phys.* **3**, 463 (2003).
9. А. Е. Долбак, Б. З. Ольшанецкий, С. А. Тийс, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 423 (1999).
10. P. Sobotik, I. Ostadal, P. Kocan et al., *Czech. J. Phys.* **53**, 69 (2003).
11. Hojin Jeong and Sukmin Jeong, *Phys. Rev. B* **71**, 035310 (2005).
12. В. Г. Лифшиц, *Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния*, Наука, Москва (1985), с. 134.
13. M. Hanbücken, M. Futamoto, and J. A. Venables, *Surf. Sci.* **147**, 433 (1984).
14. D. Wall, I. Lohmar, K. R. Roos et al., *New J. Phys.* **12**, 103019 (2010).
15. Norio Sato, Tadaaki Nagao, and Shuji Hasegawa, *Phys. Rev. B* **60**, 16083 (1999).
16. G. Raynerd, T. N. Doust, and J. A. Venables, *Surf. Sci.* **261**, 251 (1992).
17. Sukmin Jeong and Hojin Jeong, *Phys. Rev. B* **81**, 195429 (2010).

18. Ki-jeong Kong, H. W. Yeom, Doyeol Ahn et al., Phys. Rev. B **67**, 235328 (2003).
19. K. R. Roos, K. L. Roos, I. Lohmar et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 016103 (2008).
20. P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Phys. Electr. Ind. Inc., Minnesota (1976).
21. G. Le Lay, M. Manneville, and R. Kern, Surf. Sci. **72**, 405 (1978).
22. K. J. Wan, X. F. Lin, and J. Nogami, Phys. Rev. B **47**, 13700 (1993).
23. R. A. Zhachuk, S. A. Teys, A. E. Dolbak et al., Surf. Sci. **565**, 37 (2004).
24. S. A. Teys, K. N. Romanyuk, R. A. Zhachuk et al., Surf. Sci. **600**, 4878 (2006).
25. H. Fujita, J. Chem. Phys. **21**, 700 (1953).
26. Б. И. Болтакс, Сюэ Ши-инь, ФТТ **2**, 2677 (1961).
27. H. Yasunaga and A. Natori, Surf. Sci. Rep. **15**, 205 (1992).
28. E. S. Cho, J. Y. Baik, Y. K. Kim et al., Photon Factory Activity Report. 2002, № 20, Part B, p. 52 (2003).