

СМЕНА МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ Ni НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111) ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ Co

А.Е.Долбак, Б.З.Ольшанецкий¹⁾, С.А.Тийс, Р.А.Жачук

Институт физики полупроводников СО РАН

630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 6 октября 1997 г.

Методами дифракции медленных электронов и электронной оже-спектроскопии исследована диффузия Ni на поверхности Si(111). Обнаружено, что в отличие от процесса на изначально чистой поверхности Si(111) – 7×7 , на поверхностях Si(111) с субмонослойными покрытиями Co при температуре около 750°C происходят смена механизма переноса Ni и резкое увеличение коэффициентов его поверхностной диффузии ниже этой температуры.

PACS: 68.35.-p, 68.55.Jk

Исследования поверхностной диффузии важны для физики поверхности и ее применений в технологии. Известно, что процесс поверхностной диффузии может зависеть от ориентации поверхности, ее структуры, концентрации атомных степеней, химической природы и концентрации адсорбированных атомов, внешних полей и т.п. (см., например, [1–4]).

Методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) мы обнаружили резкую смену механизма поверхностной диффузии Ni и увеличение коэффициентов его поверхностной диффузии на поверхности Si(111) при температурах ниже 70°C при адсорбции субмонослойных количеств атомов Co по сравнению с процессом диффузии Ni на изначально чистой поверхности Si(111)– 7×7 . Подробно диффузия Ni на чистой поверхности Si исследовалась нами ранее [5], а в данной работе на чистой поверхности кремния были проведены лишь контрольные эксперименты.

Температурные зависимости коэффициентов поверхностной диффузии никеля $D(T)$ рассчитывались по концентрационным распределениям $C_{\text{Ni}}(x)$ (x – расстояние от края полоски) на поверхности Si(111), получавшимся в результате его диффузии из напыленной на поверхность полоски никеля при отжиге образца за время (t). Распределения $C_{\text{Ni}}(x)$ измерялись методом ЭОС при комнатной температуре. На чистой поверхности кремния перенос Ni наблюдался при температурах выше 700°C , при 700°C после отжига образца в течение 60 мин мы не могли зарегистрировать концентрационные распределения $C_{\text{Ni}}(x)$ из-за недостаточных чувствительности и пространственного разрешения методов ЭОС и ДМЭ. Из наших экспериментов следует, что перенос атомов Ni вдоль чистых поверхностей Si осуществляется посредством их диффузии через объем с последующей сегрегацией на поверхность из-за уменьшения растворимости Ni в Si при снижении температуры образца [5]. Вывод о диффузии Ni через объем Si был сделан на основании того, что концентрационные распределения Ni на поверхности Si появлялись только после остывания образца, а при диффузии Ni во время отжига образца оже-сигнал Ni от поверхности не регистрировался, хотя в это время можно было наблюдать оже-пики Si, а также оже-пики

¹⁾ e-mail: olshan@isp.nsc.ru

Ni от поверхности напыленной полоски. Вывод о диффузии через объем согласуется и с отсутствием зависимости коэффициентов диффузии никеля от ориентации и структуры поверхности кремния [5], которая должна была бы иметь место, если бы атомы никеля диффундировали по поверхности. Кроме того, этот вывод косвенно подтверждался тем, что величины рассчитанных по результатам наших экспериментов коэффициентов диффузии Ni близки соответствующим значениям для коэффициентов диффузии Ni по междоузлиям в Si, приведенным в [6–8]. Наш вывод о механизме переноса никеля на чистой поверхности кремния был подтвержден авторами исследований [9].

Тем не менее, собственно поверхностная диффузия Ni на чистых поверхностях кремния все же имеет место. Она проявляется в формировании индуцированных никелем упорядоченных поверхностных структур и образовании эпитаксиальных островков дисилицида никеля NiSi₂. Но коэффициенты поверхностной диффузии Ni на несколько порядков величины меньше, чем коэффициенты диффузии по междоузлиям, и вклад поверхностной диффузии в перенос Ni на чистых поверхностях Si пренебрежимо мал. Этот результат примечателен тем, что он не вписывается в существующие представления о поверхностной диффузии, согласно которым на поверхности скорости миграции атомов больше, а энергия активации поверхностной диффузии меньше соответствующих величин в объеме кристалла.

Для исследования влияния адсорбции Co на поверхностную диффузию Ni, на чистую поверхность Si(111) в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре предварительно наносилось субмонослойное покрытие Co (в дальнейшем монослой обозначается как MC). Как было показано нами в [10], прогрев поверхности Si(111) с адсорбированным Co приводит к формированию ряда индуцированных Co поверхностных структур, зависящих от величины покрытия и условий термической обработки. Это – поверхностные структуры Si(111)–7 × 7–Co, Si(111)–1 × 1–Co, Si(111)– $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ –Co и Si(111)– $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ –Co. Они наблюдаются при комнатной температуре и формируются в определенной области концентрации Co и температур отжига. При этом, если концентрация Co превышает величину, необходимую для формирования данной поверхностной структуры, избыточные атомы Co образуют с кремнием эпитаксиальные островки дисилицида CoSi₂ [10]. Картины ДМЭ от поверхности Si(111)–7 × 7–Co подобны наблюдаемым от чистой поверхности Si(111)–7 × 7. Это обусловлено тем, что на поверхности Si(111)–7 × 7–Co адсорбированные атомы Co входят в состав эпитаксиальных островков дисилицида CoSi₂, которые занимают малую площадь и большая часть поверхности кремния остается чистой. Зависимости коэффициентов поверхностной диффузии Ni измерялись на образцах с поверхностными структурами 7 × 7–Co (0.4 и 0.8 MC Co), 1 × 1–Co (0.6 MC Co) и $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ –Co (0.2 MC Co). До проведения экспериментов с диффузией Ni образцы с поверхностными фазами $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ –Co и 1 × 1–Co и покрытиями Co в 0.2 и 0.6 MC, соответственно, отжигались при температурах до 600°C в течение 180 мин. При этом мы не наблюдали каких-либо изменений в картинах ДМЭ, что свидетельствует о стабильности этих поверхностей во время отжигов образцов. Получившиеся значения коэффициентов диффузии Ni на поверхности $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ –Co были плохо воспроизводимы, и мы не приводим их в этой статье.

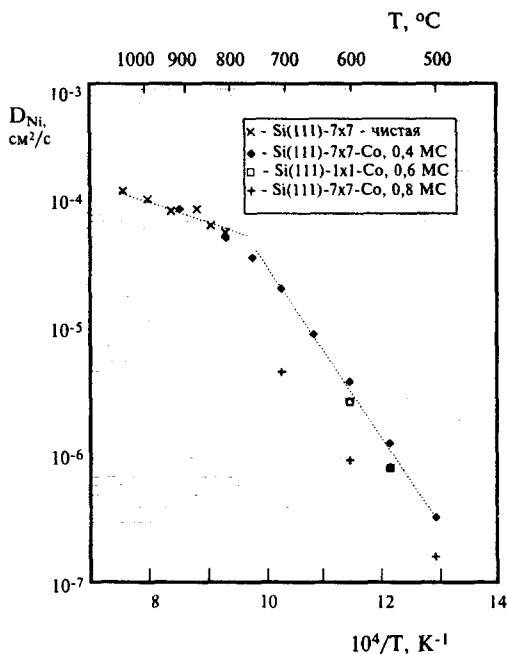
Концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$, измеренные как на чистых, так и на содержащих адсорбированный кобальт поверхностях Si(111), подчинялись уравне-

нию

$$C(x) = C_0 \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}). \quad (1)$$

Подобные распределения характерны для одномерной поверхностной диффузии из источника постоянной мощности [11].

Температурные зависимости коэффициентов диффузии Ni на чистых и адсорбированных Co поверхностях Si(111) представлены на рисунке. Точность определения коэффициента диффузии из распределения $C_{Ni}(x)$, измеренного при определенной температуре, составляла $\pm 30\%$.



Температурная зависимость коэффициентов поверхностной диффузии Ni на чистой и адсорбированной Co поверхностях Si(111)

При температурах выше 700°C зависимости, полученные на чистой и адсорбированной Co поверхностях кремния, совпадают. Однако ниже 750°C происходит резкая смена механизма переноса никеля вдоль поверхности кремния. Диффузия Ni на чистой поверхности ниже 750°C не регистрируется, а на поверхности с адсорбированным Co концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$ регистрируются вплоть до температуры 500°C . При температуре около 750°C изменяется наклон температурной зависимости диффузионных коэффициентов. Энергия активации поверхностной диффузии Ni, рассчитанная для поверхности Si(111)- 7×7 -Co (см. рисунок), составляет 1.3 эВ , и температурная зависимость ее коэффициентов может быть выражена как $D = 1 \times 10^2 \exp(-1.3/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Соответствующее выражение для коэффициентов диффузии Ni, измеренных на чистой поверхности Si(111), имеет вид $D = 2.4 \times 10^{-3} \exp(-0.32/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [5].

Как следует из наших экспериментов, механизм диффузии Ni по поверхности Si(111) с адсорбированным Co отличается от наблюдаемого на чистой поверхности кремния. В присутствии на поверхности субмонослойных количеств Co оже-сигнал от Ni наблюдается в процессе его диффузии при температурах $500 - 700^\circ\text{C}$, и концентрационное распределение никеля, наблюдаемое на поверхности нагретого образца в

конце отжига, не отличается от измеряемого при комнатной температуре. Следовательно, в этом случае перенос Ni осуществляется посредством его диффузии по поверхности, в отличие от чистой поверхности кремния, где никель диффундирует через объем Si с последующей сегрегацией на поверхность, как отмечалось выше.

Естественно было ожидать, что коэффициенты поверхностной диффузии Ni зависят от структуры поверхности кремния и концентрации адсорбированного кобальта. Из рисунка можно видеть, что на поверхности Si(111) с разными поверхностными структурами и концентрациями адсорбированного Co коэффициенты поверхностной диффузии Ni в диапазоне температур 500–700°C несколько различаются: коэффициенты диффузии Ni меньше на поверхностях с большей концентрацией Co.

Таким образом, мы обнаружили, что адсорбция субмонослойных концентраций атомов Co приводит к резкой смене механизма диффузии Ni на поверхности Si(111) при температуре около 750°C. Величины коэффициентов диффузии Ni на поверхности Si(111) с адсорбированным кобальтом значительно превосходят соответствующие величины на первоначально чистой поверхности кремния в диапазоне температур 500–700°. Однако мы не можем в настоящее время объяснить механизм, ответственный за увеличение коэффициентов поверхностной диффузии Ni на поверхности Si(111) с индуцированными кобальтом поверхностными фазами в диапазоне температур 500–700°C. Особенно удивительно влияние Co на механизм диффузии никеля на поверхности Si(111)–7 × 7–Co, где атомы Co входят в состав нерегулярно расположенных эпитаксиальных островков дисилицида CoSi₂, занимающих малую долю поверхности, а большая часть поверхности кремния остается чистой и даже сохраняет структуру чистой поверхности 7 × 7.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-05336) и Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (95-1.17).

-
1. A.G.Naumovets and Yu.S.Vedula, *Surface Sci. Rep.* **4**, 365 (1984).
 2. Я.Е.Гегузин, Ю.С.Кагановский, *Диффузионные процессы на поверхности кристалла*, М.: Энергоиздат, 1984.
 3. Ю.С.Ведула, А.Т.Лобурец, А.Г.Наумовец, *ЖЭТФ* **77**, 773 (1979).
 4. Ю.Л.Гаврилюк, В.Г.Лифшиц, *Поверхность* **4**, 143 (1983).
 5. A.E.Dolbak, B.Z.Olshanetsky, S.I.Stenin et al., *Surface Sci.* **218**, 37 (1989).
 6. J.H.Aalberts and M.L.Verheijke, *Appl. Phys. Letters.* **1**, 19 (1962).
 7. M.Yoshida and K.Furusho, *Japan. J. Appl. Phys.* **3**, 531 (1964).
 8. Eicke R. Weber, *Appl. Phys.* **A30**, 1 (1983).
 9. M.Y.Lee and P.A.Bennett, *Phys. Rev. Letters.* **75**, 4460 (1995).
 10. A.E.Dolbak, B.Z.Olshanetsky, and S.A.Teys, *Surface Sci.* **373**, 43 (1997).
 11. Б.И.Болтакс, *Диффузия в полупроводниках*, М.: Наука, 1961.