

# Диффузия Sn по чистым поверхностям кремния

© А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий

Институт физики полупроводников СО РАН,  
Новосибирск, Россия  
E-mail: olshan@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2009 г.)

Методами электронной Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов изучена диффузия Sn по поверхностям кремния (111), (100) и (110). Установлен механизм диффузии и получены температурные зависимости коэффициентов диффузии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-00274).

## 1. Введение

Диффузия играет важную роль в процессах, протекающих на поверхности твердого тела. Исследования диффузии атомов металлов на поверхностях кремния необходимы в связи с задачами, связанными с полупроводниковой технологией. Ранее проведенные исследования показали, что перенос атомов на поверхностях кремния может протекать посредством разных механизмов и не всегда сводится к собственно поверхностной диффузии. Из данных [1] следует, что перенос золота на грани Si(111) осуществляется путем собственно поверхностной диффузии. Перенос атомов Ge вдоль поверхностей Si(111), Si(100), Si(110) также осуществляется путем их миграции непосредственно по поверхности [2]. Это так называемый механизм „перекати поле“. Перенос атомов Pb происходит тоже по поверхности кремния, но по механизму твердофазного растекания или „развертывающегося ковра“ [3]. Перенос Ni, Co, Cu происходит путем диффузии их атомов по междоузлиям в объеме кремния с последующей их сегрегацией на поверхность кремния [4–7]. В случае Ni сегрегация атомов происходит при остывании кремния, а в случае Cu атомы сегрегируют на поверхность уже в процессе отжига образца Si.

Sn слабо реагирует с Si и не образует силицидов. Это важно при формировании барьера Шоттки. Растворимость олова в кремнии мала [8]. Работы, в которых бы непосредственно исследовалась диффузия олова на поверхности кремния, отсутствуют. В работе [9] авторы изучали образование кластеров в процессе отжига олова на поверхности кремния. В диапазоне температур 350–530°C на поверхностях Si(111) и Si(100) авторами были получены энергии активации этого процесса 0.32 и 1 eV соответственно.

Целью настоящей работы было исследование механизма диффузии Sn, определение параметров диффузии и влияния на них индуцированных оловом поверхностных структур.

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в установке LAS-2000 (Riber) на образцах кремния (111), (110), (100)

*p*-типа с сопротивлением 5–10 Ω·см и размерами 22 × 5 × 0.3 mm. Очистка поверхности образцов происходила посредством отжига сначала при температуре 600°C в течение нескольких часов, а затем в течение 1–2 min при 1200°C. Нагрев образцов осуществлялся пропусканием переменного тока. Температура образца измерялась с помощью оптического пирометра.

Структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), а состав поверхности — с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Использовались пики Si *LIV* (92 eV) и Sn *MNV* (430 eV). Диаметр пучка электронов в Оже-спектрометре был около 30 μm, энергия первичных электронов составлял 3 keV. Диаметр первичного пучка в системе ДМЭ имел величину около 0.8 mm. Чувствительность ЭОС составляла менее 1 at.% по Si и около 1 at.% по Sn.

Концентрации рассчитывались исходя из модели однородного распределения элементов с использованием коэффициентов элементной чувствительности, взятых из [10].

Источником атомов Sn при исследовании диффузии на поверхности кремния служила полоска олова с резкой границей, осажденная на чистую поверхность образца. Толщина пленки была около 40 ML (ML — монослой). Олово напылялось из *W*-лодочки, прогреваемой электрическим током. Калибровка скорости напыления осуществлялась путем измерения времени, необходимого для формирования поверхностной структуры Si(111)–2√3 × 2√3–Sn. Формирование этой структуры происходит при достижении концентрации Sn около 1 ML после прогрева до 650°C [11,12].

Скорость осаждения олова была около 0.3 ML/min при давлении 6.5 · 10<sup>-8</sup> Pa. Концентрация примесей в Sn не превышала 10<sup>-3</sup> at.%.

## 3. Результаты

После очистки поверхности наблюдались поверхностные структуры Si(111)–7 × 7, Si(110)– $\begin{bmatrix} 11 & 5 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$  [4,13] и Si(100)–2 × 1.

Как следует из результатов исследований [11,12], при адсорбции атомов олова на поверхности Si(111) формируются структуры  $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $\gamma\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  и  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . При осаждении 1/3 ML олова и отжига при температуре от 500 до 800°C получается структура  $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn. Структура  $\gamma\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn получается из  $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn с помощью прогрева ее при 825°C. При температурах выше 650°C начинается десорбция атомов олова с поверхности.

Нами наблюдалось формирование структур  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  и  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  при адсорбции олова на поверхности Si(111), что согласуется с результатами работ [11,12].

Получавшиеся нами картины ДМЭ от структуры  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  соответствовали описанной в [14] структуре  $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

На поверхности Si(100) при адсорбции олова в количестве 0.5–1 ML при комнатной температуре формируется структура  $2 \times 2$  [15]. В работе [16] после отжига при температуре выше 500°C и покрытиях олова 0.2–0.375, 0.375–0.5, 0.5–1 и 1–1.5 ML наблюдались соответственно структуры  $c(4 \times 4)$ ,  $6 \times 2$ ,  $c(8 \times 4)$  и  $5 \times 1$ .

Авторы работы [17] наблюдали еще одну структуру  $4 \times 1$  при покрытии олова 0.6 ML. Структуры с периодом  $n(5 < n < 11)$  в одном направлении и 2 в другом, а также несоизмеримую структуру с периодом  $p = 6.7 \pm \delta(0 \leq \delta \leq 0.2)$  наблюдали в работе [18]. В наших экспериментах при адсорбции олова также наблюдались поверхностные структуры  $2 \times 2$ ,  $c(4 \times 4)$ ,  $6 \times 2$ ,  $c(8 \times 4)$  и  $5 \times 1$  и структуры, которые можно обозначить как  $n \times 2$ , где  $n$  меняется примерно от 4 до 10. Кроме того, нами обнаружена новая структура  $6 \times 4$ , которая формируется в диапазоне покрытий 0.4–0.7 ML после отжига при 600°C.

На поверхности Si(110) формируются структуры  $\begin{bmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$  и  $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$  при адсорбции соответственно 0.14–0.44, 0.4–0.69 и 0.63–0.92 ML олова уже при комнатной температуре [19]. Эти структуры, по данным авторов, существуют до температур отжига 820, 580 и 580°C соответственно. В работе [20] авторы после напыления 2–3 ML олова и отжига при 620°C с помощью сканирующей туннельной микроскопии наблюдали структуры  $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$  и  $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 4 & 2 \end{bmatrix}$ . Последующие отжики при 730°C привели сначала к образованию на поверхности структур  $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$  и  $c(4 \times 2)$ , затем  $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$  и в заключение  $\begin{bmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ .

На формирующееся в процессе отжига распределение олова  $C_{\text{Sn}}(x)$  ( $x$  — расстояние от края полоски олова) диффузия олова в объем кремния не должна оказывать влияние, так как растворимость Sn и коэффициенты его диффузии в Si малы [21–22]. Поэтому перенос атомов Sn на поверхности Si осуществляется посредством собственно поверхностной диффузии.

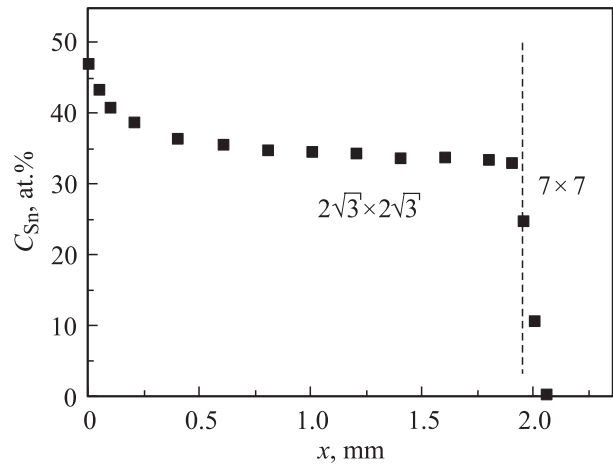


Рис. 1. Типичное концентрационное распределение  $C_{\text{Sn}}(x)$  на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 450°C в течение 5 min.

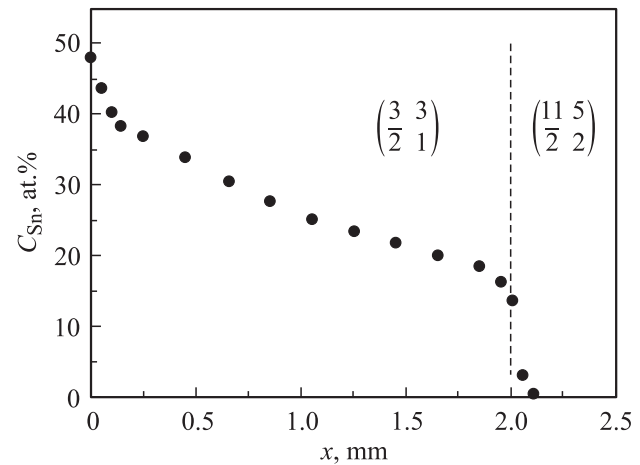
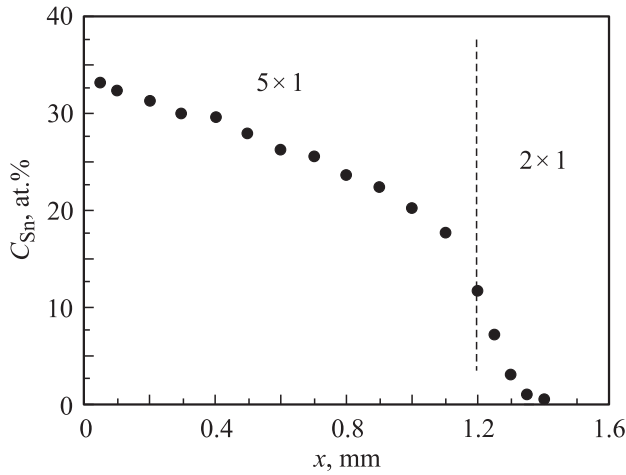


Рис. 2. Типичное концентрационное распределение  $C_{\text{Sn}}(x)$  на атомарно-чистой поверхности Si(110) после отжига при 650°C в течение 130 min.

Типичные распределения  $C_{\text{Sn}}(x)$ , характерные для граней кремния (111), (100) и (110), представлены на рис. 1–3. На поверхности Si(111) они наблюдались в диапазоне температур 350–700°C, на поверхностях Si(110) и Si(100) — в диапазонах 500–700 и 550–700°C соответственно. Концентрация олова при одной и той же температуре отжига и значении  $x = 0$  не зависела от длительности отжига. Это обстоятельство свидетельствует о том, что источник атомов олова является источником постоянной мощности.

Распределения  $C_{\text{Sn}}(x)$ , получаемые на гранях кремния (111) и (110), имеют резкую границу. На поверхности, занятой распределениями, наблюдаются структуры Si(111)– $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn и Si(110)– $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$ -Sn. Форма распределений указывает на то, что диффузия идет по механизму твердофазного растекания. Движение гра-



**Рис. 3.** Типичное концентрационное распределение  $C_{Sn}(x)$  на атомарно-чистой поверхности Si(100) после отжига при  $650^\circ\text{C}$  в течение 60 min.

ницы распространения адсорбированных атомов в этом случае описывается следующим выражением [24]:

$$\xi(t) = 2\sqrt{qDt} \text{ для } t > 0. \quad (1)$$

Здесь  $\xi$  — положение фронта диффузии,  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время диффузии при данной температуре,  $q$  — константа, которая находится с помощью уравнения

$$\frac{C_0}{C_p} = e^q \operatorname{erf}(\sqrt{q}) \sqrt{\pi q}, \quad (2)$$

где  $C_p$  — концентрация атомов в поверхностной фазе,  $C_0$  — концентрация атомов, находящихся на поверхностной фазе, при  $x = 0$ .

Для расчета коэффициента диффузии олова мы измеряли отношение  $C_0/C_p$  при каждой фиксированной температуре и положение фронта диффузии для времени диффузии  $t$ . Величина  $q$  определялась по приведенной в [24] зависимости  $q(C_0/C_p)$ , полученной путем численного решения уравнения (2). Полученные температурные зависимости коэффициентов диффузии олова на гранях Si(111) и Si(110) описываются соответственно выражениями  $D_{Sn/Si(111)} = 6.2 \cdot 10^{-2} \exp(-0.4 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$  и  $D_{Sn/Si(110)} = 5.3 \cdot 10^{-2} \exp(-0.8 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ . Они представлены на рис. 4.

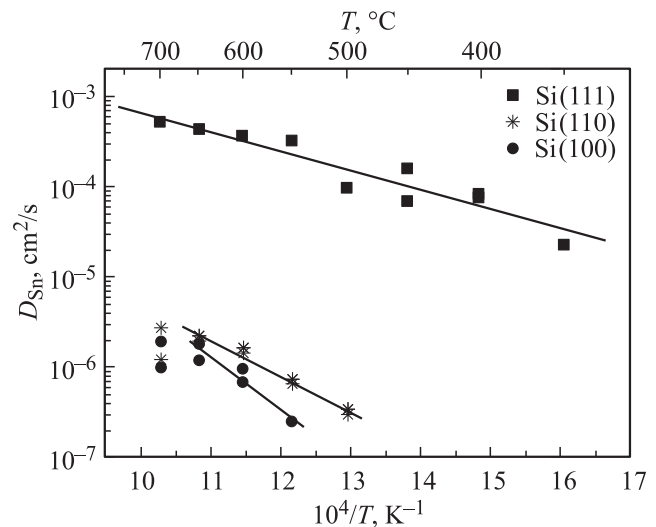
На грани (100) формирующиеся распределения  $C_{Sn}(x)$  также имеют резкий фронт. На поверхности, занятой этими распределениями, наблюдается структура Si(100)– $5 \times 1$ –Sn. Вид концентрационных распределений также соответствует диффузии по механизму твердофазного растекания. Но они отличаются от распределений, характерных для диффузии невзаимодействующих атомов. По форме они близки к распределениям при степенной зависимости коэффициента диффузии от концентрации  $Dc = a(c^n)$  с показателем степени  $n$ , равным единице [25]. Для оценки коэффициентов диффузии атомов олова мы использовали выражение  $D = \xi^2/2t$ . Полу-

ченная таким образом температурная зависимость коэффициента диффузии олова представлена на рис. 4 и описывается выражением  $D_{Sn/Si(100)} = 5.8 \exp(-1.2 \text{ eV}/kT)$ .

Рассчитанные нами энергии активации диффузии олова на гранях (111) и (100) 0.4 и 1.2 eV близки к энергиям активации образования кластеров олова в процессе отжига на тех же гранях (0.32 и 1 eV соответственно), полученным в работе [9].

На гранях (100) и (110) рассчитанные коэффициенты диффузии при температуре отжига  $700^\circ\text{C}$  не ложатся на зависимость  $\ln D_{Sn}$ , и их значения уменьшаются с увеличением времени отжига. На поверхности Si(100), занятой концентрационными распределениями, полученными при этой температуре, формировались как структура  $5 \times 1$ , которая наблюдалась после отжигов при меньших температурах, так и структуры с меньшим содержанием в них олова. По-видимому, причиной этого является десорбция олова с поверхности.

На исследуемых поверхностях при прогреве образца постоянным током наблюдается электромиграция атомов олова к отрицательному электроду. Таким образом, атомы олова обладают положительным эффективным зарядом. В том случае, когда направление протекания постоянного тока совпадает с направлением движения диффузионного фронта, форма получаемых распределений  $C_{Sn}(x)$  не отличается от тех, что наблюдаются в случае прогрева образца переменным током. Возрастает только длина распределения. Если направление протекания постоянного тока противоположно направлению движения диффузионного фронта, то длина распределения  $C_{Sn}(x)$  остается неизменной независимо от времени отжига. В этом случае атомы, находящиеся на поверхностной фазе, а также часть атомов, составляющих эту поверхностную фазу, мигрируют под действием постоянного тока в сторону источника олова. При этом форма распределения  $C_{Sn}(x)$  меняется, и на области поверх-



**Рис. 4.** Зависимости коэффициентов диффузии атомов Sn по поверхностям Si(111), Si(100) и Si(110) от температуры.

ности, с которой ушла часть атомов олова, формируется другая поверхностная структура. На грани Si(111) после ухода атомов Sn с участков с поверхностной структурой  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn формируется структура  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn, которая в [14] обозначена как  $\alpha$ - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . При том же направлении тока на поверхности Si(100) структура  $5 \times 1$ -Sn в результате электромиграции сменялась структурой  $4 \times 1$ -Sn, а на поверхности Si(110) происходило замещение структуры  $\begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$ -Sn структурой  $\begin{bmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ -Sn.

#### 4. Заключение

Установлено, что диффузия атомов олова по поверхности кремния (111), (110) и (100) происходит по механизму твердофазного растекания. Построены температурные зависимости коэффициентов диффузии на этих поверхностях. Установлено, что отжиг образца постоянным током приводит к электромиграции атомов олова, влияющей на вид получаемых концентрационных распределений олова. Обнаружена новая структура Si(100)- $6 \times 4$ , формирующаяся на поверхности в результате адсорбции олова.

#### Список литературы

- [1] Ю.Л. Гаврилюк, В.Г. Лившиц. Поверхность **4**, 82(1983).
- [2] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky. Central Eur. J. Phys. **4**, 310 (2006).
- [3] A.E. Dolbak, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky. Central Eur. J. Phys. **2**, 254 (2004).
- [4] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys, T.A. Gavrilova. Surf. Sci. **218**, 37 (1989).
- [5] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийс. Поверхность **11**, 29 (1996).
- [6] M.Y. Lee, P.A. Bennett. Phys. Rev. Lett. **75**, 4460 (1996).
- [7] A.E. Dolbak, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky. Central Eur. J. Phys. **1**, 463 (2003).
- [8] A. Cricenti, M. Gothelid, G. Le Lay. Surf. Sci. **382**, 182 (1997).
- [9] M. Zinke-Allmang, L.Cl. Feldman, S. Nakahara. Appl. Phys. Lett. **51**, 975 (1987).
- [10] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weeber, N.C. Mac-Donald. Handbook of Auger electron spectroscopy. Phys. Electronics Ind., Inc., Minnesota (1976). 253 p.
- [11] T. Ichikawa. Surf. Sci. **140**, 37 (1984).
- [12] C. Tornevik, M. Gothelid, M. Hammar, U.O. Karlson, N.G. Nilsson, S.A. Flodstrom, C. Wigren, M. Ostling. Surf. Sci. **314**, 179 (1994).
- [13] Y. Yamamoto, S. Ino, T. Ichikawa. Jpn. J. Appl. Phys. **25** L 331 (1986).
- [14] H.M. Zhang, S.T. Jemander, N. Lin, G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg. Surf. Sci. **531**, 21 (2003).
- [15] J.C. Glueckstein, M.M.R. Evans, J. Nogami. Surf. Sci. **415**, 80 (1998).
- [16] K. Ueda, K. Kinoshita, M. Mannami. Surf. Sci. **145**, 261 (1984).

- [17] M. Pedio, A. Cricenti. Surf. Sci. **374**, 251 (1997).
- [18] Y. Kimura, K. Takayanagi. Surf. Sci. **283**, 349 (1993).
- [19] Y. Yamamoto. Surf. Sci. **281**, 253 (1993).
- [20] T. An, M. Yoshimura, K. Ueda. Appl. Surf. Sci. **130-132**, 118 (1998).
- [21] P. Kringhoj, A.N. Larsen. Phys. Rev. **56**, 6396 (1997).
- [22] T.H. Yeh, S.M. Hu, R.H. Kastl. J. Appl. Phys. **39**, 4266 (1968).
- [23] Y. Akasaka, K. Horie, G. Nakamura, K. Tsukamoto, Y. Yukimoto. Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1533 (1974).
- [24] H. Fujita, J. Chhem. Phys. **21**, 700 (1953).
- [25] Р.Ш. Малкович. Математика диффузии в полупроводниках. Наука, СПб. (1999). 389 с.