

# Поверхностная диффузия Ni на Si(111) при коадсорбции Co

© А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийс, Р.А. Жачук

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: olshan@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 1998 г.)

Методами дифракции медленных электронов и электронной оже-спектроскопии исследовано влияние коадсорбции Co и Ni на структуру поверхности Si(111) и диффузию адсорбированных атомов. Установлено, что при коадсорбции Ni и Co на поверхности Si(111) формируются поверхностные структуры, подобные структурам, образующимся при адсорбции только Co. Обнаружено, что на поверхности Si(111) с субмонослойными концентрациями Co в диапазоне температур 500–750°C резко возрастает вклад поверхностной диффузии в транспорт атомов Ni по сравнению с чистой поверхностью, где основным механизмом переноса Ni вдоль поверхности является диффузия его атомов через объем Si.

Поверхностная диффузия играет важную роль в атомных процессах на поверхностях твердого тела. Известно, что она может зависеть от ориентации и структуры поверхности, имеющихся на поверхности атомных ступеней, приложенных внешних полей, химической природы адсорбированных атомов и их концентрации и других факторов [1,2].

В последнее время растет интерес к исследованиям коадсорбции атомов двух элементов на поверхностях кристаллов, поскольку они открывают новые возможности в создании поверхностей с требуемыми свойствами. Кoadсорбция атомов двух элементов может приводить к повышению стабильности поверхностных фаз, индуцируемых одним из элементов [3], и к формированию поверхностных фаз, которые при адсорбции только одного элемента не образуются [4–7]. Кoadсорбция атомов должна влиять на протекающие на поверхности атомные процессы, к которым относится и поверхностная диффузия адсорбированных атомов. Интерес к коадсорбции атомов переходных металлов на поверхностях Si связан, в частности, с исследованиями тройных силицидов переходных металлов (см., например, [8–11]).

Цель данной работы — изучение влияния коадсорбции атомов Ni и Co на структуру поверхности Si(111) и исследование поверхностной диффузии атомов одного элемента в присутствии адсорбированных атомов второго элемента.

## 1. Методика эксперимента

Использовались образцы кремния *p*-типа с ориентацией Si(111) с удельным сопротивлением 5–10 Ohm · см и с размерами 22 × 5 × 0.3 mm<sup>3</sup>. Приготовление чистой поверхности осуществлялось прогревом при температуре около 1200°C в течение 1–2 min пропусканием через образец переменного тока при давлениях (1–2) × 10<sup>-8</sup> Pa. После очистки на поверхности методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) примеси не детектировались при отношении сигнал/шум для пика кремния Si LVV (92 eV) более 2 × 10<sup>3</sup>. Температу-

ра образца контролировалась с помощью оптического пирометра.

В качестве источника атомов Ni и Co использовались пластинки Ni и Co, приваренные к танталовой ленте. Концентрация примесей в Ni была меньше 0.1%, а в Co не превышала 0.02%. Лента прогревалась пропусканием электрического тока. Перед каждым экспериментом проводилась калибровка потока атомов. Скорости осаждения атомов металлов составляли 0.01–0.1 ML/min (ML — монослой). Концентрации Ni и Co измерялись методом ЭОС с использованием оже-пиков Ni LMM (848 eV) и Co LMM (775 eV) соответственно. Для расчета концентраций использовались коэффициенты элементной чувствительности из атласа оже-спектров [12]. Поскольку Ni и Co образуют соединения с кремнием, метод ЭОС не позволяет непосредственно измерять величины наносимых покрытий. Поэтому для их определения использовались соотношения между результатами измерений покрытий, полученными с помощью кварцевых весов и с помощью ЭОС после осаждения Ni [13] и Co [14] на Si(111) при комнатной температуре.

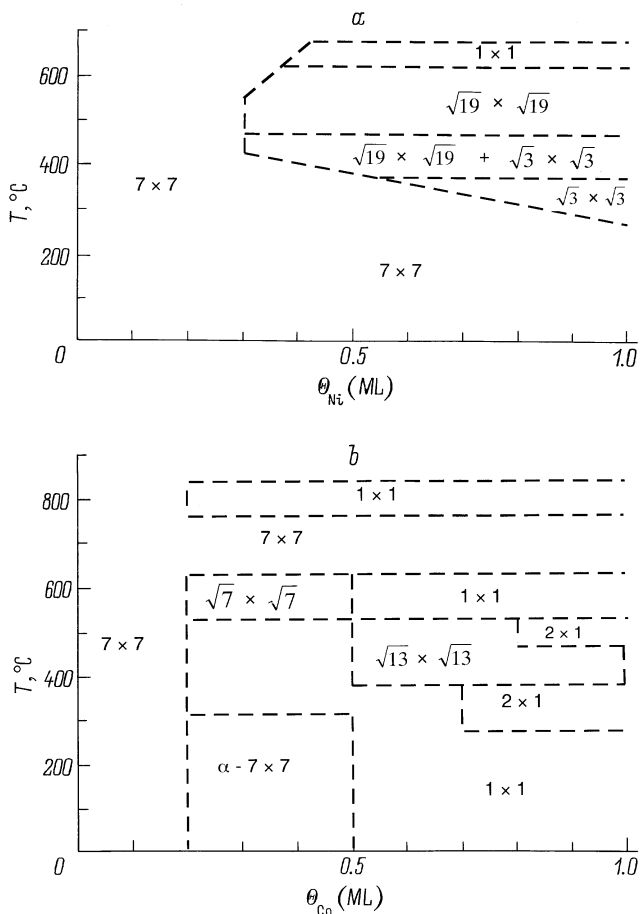
Пространственное разрешение оже-спектрометра (ASC-2000, Riber) составляло десятки микрон. Структура поверхности определялась методом дифракции медленных электронов (ДМЭ).

Для исследования поверхностной диффузии адсорбированных атомов на поверхность образца перпендикулярно его длинной стороне напылялась полоска металла с резкой границей и толщиной в несколько nm, которая служила источником диффундирующих атомов. Каждый образец отжигался при определенной температуре *T* в течение времени *t* и охлаждался до комнатной температуры со скоростью не менее 100°C/s, после чего методом ЭОС измерялись получившиеся концентрационные распределения *C(x)* атомов металла вдоль поверхности (*x* — расстояние от края напыленной полоски металла) и по этим распределениям рассчитывались коэффициенты диффузии *D*. Время отжига *t* подбиралось таким, чтобы атомы металла продиффундировали на заметное расстояние в пределах длины образца.

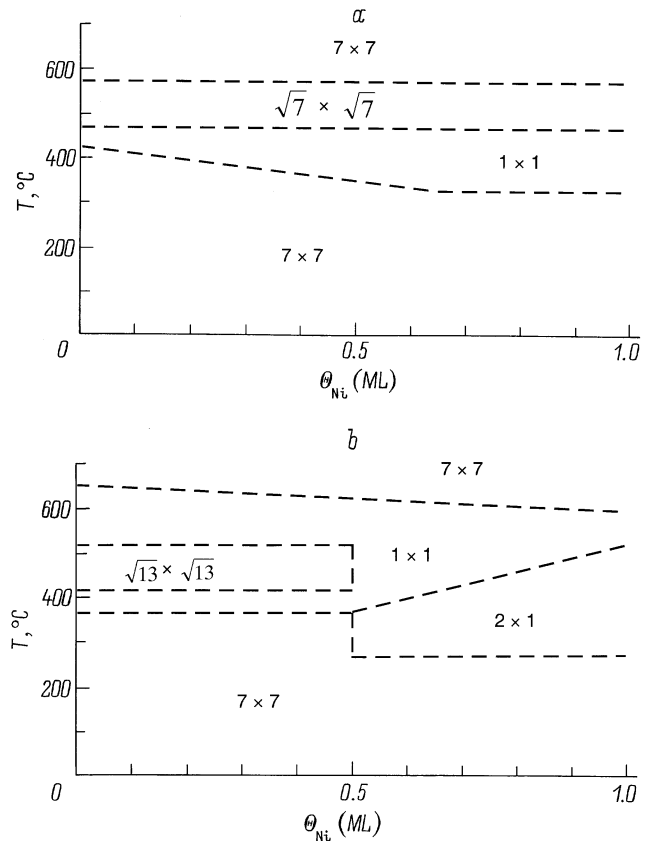
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Поверхностные фазы на Si(111) при коадсорбции Ni и Co. Адсорбция Ni и Co на поверхностях кремния методами ДМЭ и ЭОС исследовалась нами ранее и описана в [15,16].

Индукированные Ni поверхностные структуры на Si(111), формирующиеся после охлаждения образца от температуры выше 900°C со скоростью более 100°C/s, были описаны в [15], где сделан также обзор соответствующих результатов, полученных другими авторами. В дополнение к этому в данной работе было установлено соотношение между величиной нанесенного при комнатной температуре покрытия Ni, температурой последующего отжига образца и структурой поверхности (рис. 1, *a*). В этих экспериментах наблюдалось образование структуры Si(111)— $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ni, которая была впервые описана в [17], но которая не формируется при быстром охлаждении образцов, нагретых свыше 900°C.



**Рис. 1.** Соотношение между структурой поверхности Si(111), величиной нанесенного при комнатной температуре покрытия и температурой отжига образца: *a* — адсорбция Ni, *b* — адсорбция Co.



**Рис. 2.** Соотношение между структурой поверхности Si(111), нанесенными при комнатной температуре покрытиями Ni и Co и температурами отжига образца: *a* — адсорбция Ni на поверхности с адсорбированным Co с  $\theta_{Co} = 0.3$  ML, *b* — адсорбция Ni на поверхности с адсорбированным Co с  $\theta_{Co} = 0.7$  ML.

Результаты наших исследований влияния адсорбции Co на структуру поверхности Si(111) [16] приведены на рис. 1, *b*.

На рис. 2, *a* и *b* представлены зависимости поверхностной структуры Si(111), образующейся при коадсорбции Ni и Co на Si(111), от величины покрытия Ni и температуры отжига образца при фиксированных значениях покрытия Co, равного 0.3 и 0.7 ML соответственно. Эти покрытия были выбраны потому, что, как видно из рис. 1, *b*, после адсорбции таких количеств Co на первоначально чистой поверхности Si(111) и соответствующего отжига образуются структуры Si(111)— $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co, Si(111)— $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -Co и Si(111)— $1 \times 1$ -Co. Для получения этих зависимостей, приведенных на рис. 2, на поверхность Si(111) при комнатной температуре наносились равномерное покрытие Co и последовательность из 20–30 полосок Ni шириной 0.5 mm с покрытиями, увеличивающимся до 1.0 ML. После этого образца отжигались по 20 min при возрастающих температурах с интервалами в 50°C в диапазоне 200–700°C. Структура поверхности изучалась при комнатной температуре методом ДМЭ. Можно видеть, что формирующиеся в этих экспериментах поверхностные структуры подоб-

ны структурам, образующимся при адсорбции Co на чистой поверхности Si(111) (рис. 1, b). Структуры  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  и  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  (рис. 1, a), характерные для адсорбции Ni на чистой поверхности Si(111) [17,18,15], при коадсорбции Ni и Co не образуются. Получаемые поверхностные структуры не зависели от очередности нанесения Ni и Co.

2.2. Поверхностная диффузия Ni и Co на Si(111) при их коадсорбции. Согласно существующим представлениям, скорости миграции атомов на поверхности больше, а энергия активации поверхностной диффузии меньше, чем соответствующие величины в объеме твердого тела. Но, как следует из проведенных нами ранее исследований, поверхностная диффузия не всегда играет главную роль в транспорте адсорбированных атомов на поверхности. В прежних исследованиях диффузии Ni на чистых поверхностях Si методами ЭОС и ДМЭ [15] было показано, что основной вклад в перенос Ni вдоль поверхности вносит диффузия его атомов через объем кремния с последующей сегрегацией на поверхность из-за понижения растворимости Ni в Si при уменьшении температуры [19].

В данной работе нашей задачей было исследование возможного влияния адсорбции атомов второго элемента на перенос Co и Ni на поверхности Si(111). Но как и в случае чистой поверхности [15], на поверхности с адсорбированным Ni зарегистрировать диффузию Co при температурах 600–1000°C с помощью ДМЭ и ЭОС не удалось. В то же время мы обнаружили, что присутствие адсорбированного Co существенно влияет на поверхностный транспорт Ni.

Эксперименты с диффузией Ni были проведены на чистых поверхностях Si(111) и на поверхностях с адсорбированным Co [20]. Исследование влияния адсорбции Co на диффузию Ni проводилось после предварительного нанесения Co при комнатной температуре на чистую поверхность Si(111) и отжига образцов при соответствующих температурах. Таким образом, на поверхности можно было сформировать поверхностные фазы в соответствии с диаграммой на рис. 1, b.

Температурные зависимости коэффициентов поверхностной диффузии Ni были измерены на поверхностях  $7 \times 7$ -Co ( $\Theta_{Co} = 0.4$  и  $0.8$  ML соответственно),  $1 \times 1$ -Co ( $\Theta_{Co} = 0.6$  ML) и  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co ( $\Theta_{Co} = 0.2$  ML). Результаты измерений коэффициентов диффузии на поверхности Co были плохо воспроизводимы и они не приводятся в этой статье. Мы не смогли измерить температурные зависимости коэффициентов диффузии Ni на поверхности  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -Co, поскольку эта поверхность существует только в узком температурном интервале.

Мы рассчитывали температурную зависимость  $D(T)$  коэффициентов диффузии Ni на поверхности Si(111), используя концентрационные распределения  $C_{Ni}(x)$ , которые появлялись после отжига образцов с напыленной полоской Ni. Примеры концентрационных распределений  $C_{Ni}(x)$  на поверхности Si(111), наблюдавшихся в наших экспериментах, показаны на рис. 3. Подобно

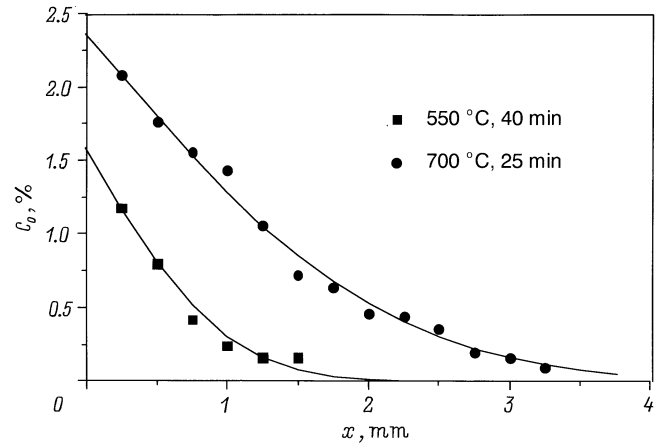


Рис. 3. Типичные концентрационные распределения  $C_{Ni}(x)$  на поверхности Si(111). Сплошной линией показана зависимость, описываемая выражением (1).

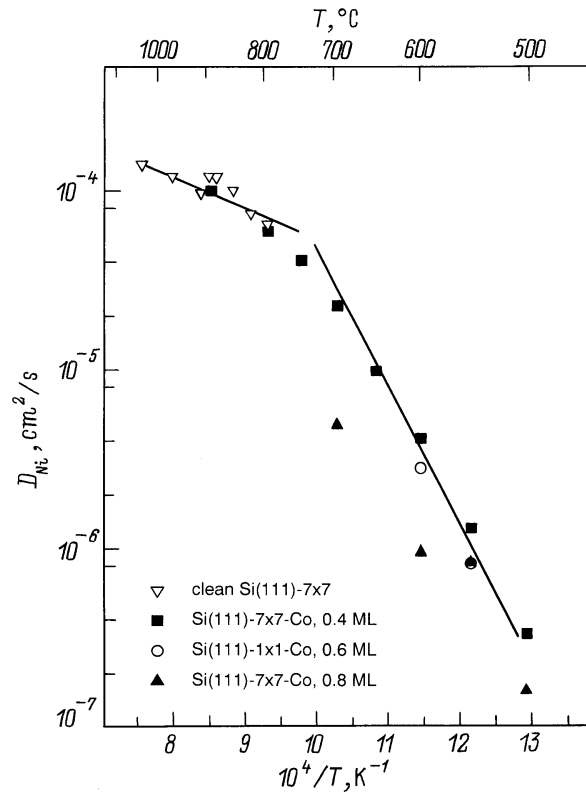


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Ni на чистой и адсорбированной Co поверхности Si(111).

получавшимся на чистых поверхностях, они подчинялись соотношению

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

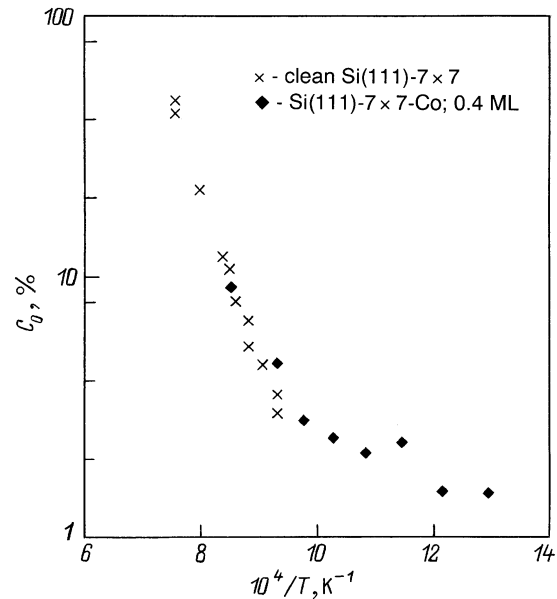
Такие распределения характерны для одномерной диффузии из источника постоянной мощности.

Полученные зависимости коэффициентов диффузии Ni от температуры на чистых поверхностях Si(111) и

поверхностях с адсорбированным Со представлены на рис. 4. Точность расчета диффузионных коэффициентов с использованием распределений  $C_{Ni}(x)$  составляла  $\pm 30\%$ . Температурная зависимость коэффициентов диффузии Ni на поверхностях Si(111) с адсорбированным Со в выбранных на рис. 4 координатах содержит два линейных участка, соответствующих диффузии с разными энергиями активации: при температурах 500–750°C и выше 750°C. По сравнению с чистой поверхностью коадсорбция Со привела к значительному расширению диапазона температур, в котором можно регистрировать диффузию Ni методами ДМЭ и ЭОС.

При температурах выше 750°C коэффициенты диффузии Ni с хорошей точностью совпадают с коэффициентами, измеренными на изначально чистой поверхности Si(111)-7 × 7. Отсюда можно сделать вывод, что основной вклад в перенос Ni на чистой и адсорбированной Со поверхностях Si(111) при температурах выше 750°C вносит один и тот же механизм. Из наших экспериментов следует, что перенос Ni вдоль чистых поверхностей Si осуществляется путем диффузии через объем с последующей сегрегацией на поверхность, вызванной уменьшением растворимости Ni в кремнии при охлаждении кристалла. Этот вывод основан на том, что оже-сигнал Ni в оже-спектрах от поверхности образца во время диффузии Ni отсутствует, что оже-сигнал Ni от поверхности напыленной полоски Ni и оже-сигнал Si от остальной поверхности во время отжига образца наблюдались. Концентрационные распределения  $C_{Ni}(x)$  на чистой поверхности Si появлялись только после охлаждения образца. Перенос Ni на изначально чистой поверхности Si(111)-7 × 7 наблюдался только при температурах выше 750°C. При температурах ниже 750°C уменьшалось количество растворенного в кремнии никеля, и чувствительности оже-спектрометра оказывалось недостаточно для регистрации распределений концентраций  $C_{Ni}(x)$ . Мы не могли обнаружить такие распределения после отжига при 700°C в течение 60 min. Вывод о переносе Ni путем диффузии через объем согласуется с отсутствием зависимости коэффициентов диффузии Ni от ориентации поверхности и ее структуры [15], которую можно было ожидать, если бы диффузия Ni шла по поверхности. Кроме того, рассчитанные по нашим экспериментальным данным диффузионные коэффициенты согласуются с величинами коэффициентов диффузии Ni по междоузлиям в кремнии, полученными в [21,22] и составляющими  $10^{-4}$ – $10^{-5}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  при 1100°C. Но поверхностная диффузия Ni на чистой поверхности кремния все же имеет место. Она проявляется в формировании упорядоченных структур, индуцированных никелем, и в образовании эпитаксиальных островков дисилицида никеля NiSi<sub>2</sub>. Однако вклад поверхностной диффузии в перенос никеля пренебрежимо мал по сравнению с диффузией через объем кремния.

Наше заключение о механизме транспорта Ni на чистых поверхностях Si было подтверждено в [23].

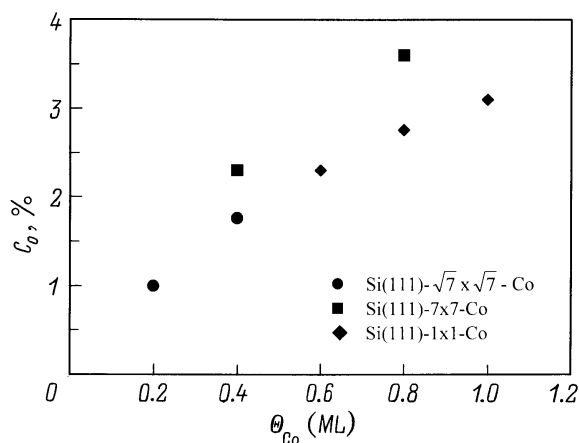


**Рис. 5.** Измеренная на поверхности Si(111)-7 × 7-Co при  $\Theta_{\text{Co}} = 0.4 \text{ ML}$  зависимость предэкспоненциального коэффициента  $C_0$  из уравнения (1) от обратной температуры.

В экспериментах на поверхностях Si с адсорбированным Со оже-сигнал от Ni можно было наблюдать во время его диффузии, и это означает, что атомы Ni диффундируют по поверхности кремния. При температурах 500–750°C величина оже-сигнала от Ni, измеренного в некоторой точке образца, не отличается от величины, измеряемой после охлаждения образца до комнатной температуры. Следовательно, адсорбция Со на поверхностях кремния приводит к резкому увеличению вклада поверхностной диффузии в перенос атомов Ni, и в диапазоне температур 500–750°C вклад поверхностной диффузии в перенос Ni является определяющим.

Оже-сигнал Ni на поверхностях с адсорбированным Со можно наблюдать в процессе его диффузии и при температурах выше 750°C, но измерить коэффициенты собственно поверхностной диффузии Ni при этих температурах мы не смогли, поскольку измерение концентрационных распределений  $C_{Ni}(x)$  при этих условиях требовало намного большего времени, чем то, за которое происходила диффузия атомов Ni на расстояние, сравнимое с длиной образца. Это не позволило разделить вклады в перенос Ni поверхностной диффузии и диффузии через объем.

Рассчитанная энергия активации поверхностной диффузии Ni на поверхности Si(111)-7 × 7-Co в диапазоне температур 500–750°C составляет 1.3 eV, а температурная зависимость коэффициентов поверхностной диффузии может быть выражена как  $D = 1 \times 10^2 \exp(-1.3/kT) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (рис. 5). Соответствующее выражение для температур выше 750°C имеет вид  $D = 2.4 \times 10^{-3} \exp(-0.32/kT) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (данные этой работы и работы [15]).



**Рис. 6.** Измеренная после отжига образцов при температуре около  $600^\circ\text{C}$  зависимость предэкспоненциального коэффициента  $C_0$  из уравнения (1) от величины  $\theta_{Co}$ .

Таким образом, при коадсорбции Co в дополнение к имеющему место на чистых поверхностях кремния механизму переноса Ni путем диффузии через объем появляется перенос атомов Ni путем их поверхностной диффузии.

Для объяснения механизма поверхностной диффузии Ni следует учесть свойства поверхности Si с адсорбированным Co. Адсорбция Co на чистой поверхности кремния приводит к формированию ряда поверхностных структур, зависящих от концентрации кобальта и температуры отжига (рис. 1, b) [16]. Эти структуры обусловлены наличием на поверхности равномерно и упорядоченно расположенных атомов Co, входящих в состав элементарной ячейки поверхностной структуры. Избыточные атомы Co, не входящие в состав элементарной ячейки, взаимодействуют с кремнием, в результате чего формируются зародыши фазы дисилицида кобальта  $\text{CoSi}_2$  в виде эпитаксиальных островков [16]. Во время отжига при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  на эти островки из прилегающих областей поверхности диффундируют атомы кобальта, концентрация равномерно расположенных атомов Co на этих участках поверхности уменьшается, и восстанавливается характерная для чистой поверхности структура Si(111)- $7 \times 7$ . Суммарная площадь поверхности, занимаемая островками  $\text{CoSi}_2$ , составляет небольшую долю всей площади, и вид картин ДМЭ определяется структурой поверхности между островками. Таким образом, поверхность  $7 \times 7$ -Co содержит островки  $\text{CoSi}_2$ , окруженные участками чистой поверхности со структурой  $7 \times 7$ . Поскольку диффузия Ni на чистой поверхности кремния методом ЭОС не регистрируется, логично ее появление при адсорбции Co с образовавшимися эпитаксиальными островками  $\text{CoSi}_2$ .

На рис. 5 представлены зависимости от обратной температуры предэкспоненциального коэффициента  $C_0$  их уравнения (1) для чистой и адсорбированной Co

поверхности Si(111). Коэффициент  $C_0$  характеризует количество Ni, участвующего в диффузии. Для объяснения зависимости  $C_0(T)$  при  $500$ – $750^\circ\text{C}$ , когда перенос Ni осуществляется путем поверхностной диффузии, следует принять во внимание, что источником атомов Ni в экспериментах была полоска дисилицида никеля  $\text{NiSi}_2$  [24], который образуется в результате взаимодействия Ni с Si при температурах выше  $300$ – $350^\circ\text{C}$ . С ростом температуры увеличивается число атомов Ni, высвобождающихся из  $\text{NiSi}_2$  и участвующих в поверхностной диффузии. При температурах выше  $750^\circ\text{C}$  перенос Ni осуществляется путем его диффузии через объем, и рост  $C_0$  связан с увеличением растворимости Ni в Si [19] и, следовательно, увеличением общего числа атомов Ni, диффундирующего через объем кремния.

Из зависимости предэкспоненциального коэффициента  $C_0$  (уравнение (1)) от покрытия Co, измеренной после отжига образцов при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 6), следует, что на одном и том же образце количество диффундирующего по поверхности Ni увеличивается с ростом покрытия Co.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Перенос Ni на поверхности Si(111) при адсорбции кобальта может осуществляться двумя механизмами: путем диффузии через объем Si с последующей сегрегацией на поверхность из-за уменьшения растворимости Ni в Si при уменьшении температуры и путем поверхностной диффузии.

Вклад каждого из механизмов в перенос Ni на поверхности кремния зависит от температуры. При температурах выше  $750^\circ\text{C}$  главный вклад дает диффузия через объем, а при температурах в диапазоне  $500$ – $750^\circ\text{C}$  — поверхностная диффузия.

Поверхностная диффузия Ni обусловлена наличием островков дисилицида кобальта.

При коадсорбции Ni и Co на поверхности Si(111) формируются поверхностные структуры с периодами, характерными для структур, образующихся при адсорбции только Co.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17843) и Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-1.17).

## Список литературы

- [1] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, Л. (1972). 384 с.
- [2] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. Энергоиздат, М. (1984). 124 с.
- [3] J. Yuhara, R. Ishigami, K. Morita. Surface Sci. **326**, 1, 133 (1995).
- [4] H. Daimon, C. Chung, S. Ino, Y. Watanabe. Surface Sci. **235**, 1, 142 (1990).

- [5] I. Homma, Y. Tanishiro, K. Yagi. *Surface Sci.* **242**, 1, 81 (1991).
- [6] Y.L. Gavriluk, V.G. Lifshits, N. Enebish. *Surface Sci.* **297**, 2, 345 (1993).
- [7] A.V. Zotov, S.V. Ryzhkov, V.G. Lifshits. *Surface Reviews and Letters* **1**, 2/3, 285 (1994).
- [8] A. Vantomme, M.F. Wu, G. Langouche, J. Tavares, H. Bender. *Nuclear Inst. Meth. in Phys. Res. Sect.* **B106**, 2, 404 (1995).
- [9] S. Hong, C. Porri, P. Wetzel, G. Gewinner. *Phys. Rev.* **B55**, 19, 13040 (1997).
- [10] X.N. Li, Z. Zhang, C. Dong, Z.X. Gong, T.C. Ma, S. Jin. *Thin Solid Films* **304**, 1–2, 196 (1997).
- [11] D. Mangelinck, L. Wang, C. Lin, P. Gas, J. Grahn, M. Oestling. *J. Appl. Phys.* **83**, 8, 4193 (1998).
- [12] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. Mac-Donnald. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Phys. Elek. Ind. Inc., Minnesota (1972).
- [13] J.W. Ridgway, D. Haneman. *Surface Sci.* **26**, 2, 687 (1971).
- [14] N. Cherief, R. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan, J.Y. Veuillen. *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 241 (1989).
- [15] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys, T.A. Gavrilova. *Surface Sci.* **218**, 1, 37 (1989).
- [16] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.A. Teys. *Surface Sci.* **373**, 1, 43 (1997).
- [17] J.G. Clabes. *Surface Sci.* **145**, 1, 87 (1984).
- [18] A.J. Van Bommel, F. Meyer. *Surface Sci.* **8**, 1–2, 467 (1967).
- [19] Eicke R. Weber. *Appl. Phys.* **A30**, 1, 1 (1983).
- [20] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийса, Р.А. Жачук. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 9 611 (1977).
- [21] М.К. Бахадырканов, Б.И. Болтакс, Г.С. Куликов. *ФТТ* **12**, 1, 181 (1970); [*Sov. Phys. Solid State* **12**, 1, 144 (1970)].
- [22] H. Kitagava, K. Hashimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1, 173 (1977).
- [23] M.Y. Lee, P.A. Bennett. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 24, 4460 (1995).
- [24] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys. *Surface Sci.* **247**, 1, 32 (1991).