

13,03

## Диффузия Ag и Pb по поверхности Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn

© А.Е. Долбак

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: dolbakae@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2022 г.

Принята к публикации 25 сентября 2022 г.

Методами электронной Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов изучена диффузия Ag и Pb по поверхности Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn. Установлен механизм диффузии атомов этих элементов по поверхности Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn и измерены температурные зависимости коэффициентов диффузии. Проведено сравнение параметров диффузии Ag по поверхностям Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn и Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn.

**Ключевые слова:** поверхность, поверхностная диффузия, Ge(111), Ag, Pb, Sn.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53937.479

### 1. Введение

Металлы на поверхности полупроводников представляют значительный интерес, как с научной, так и практической точки зрения. Формирующиеся на поверхности структуры с количеством осажденного металла от доли монослоя до нескольких монослоев обладают разнообразными структурными и электронными свойствами. Наиболее широко проводились исследования на кремнии и германии однокомпонентных структур таких металлов как Ag, Pb, Sn, Au, In, Tl [1–6]. Использование второго элемента может приводить к двухкомпонентным структурам (Ag, Au) [7], (In, Au) [8], (In, Pb) [9,10], (Sn, Ag) [11,12]. Второй элемент в некоторых случаях, может использоваться в качестве сурфактанта. Сурфактанты изменяют энергию поверхности и тем самым влияют на процессы (подвижность, встраивание в края ступеней и др.), происходящие на ней при росте адсорбируемых металлов. Так для формирования хорошо упорядоченных пленок Ag на Si(111) осаждение его осуществляют при температуре 100 K, а формирование атомно-плоских пленок толщиной менее 5 ML (ML — монослой) затруднено [13,14]. Адсорбция Ag на поверхности Si(111) с предварительно сформированной структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga или  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In или  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn приводит к формированию упорядоченных пленок Ag при комнатной температуре, а толщина их при этом может быть менее 5 ML [15–17].

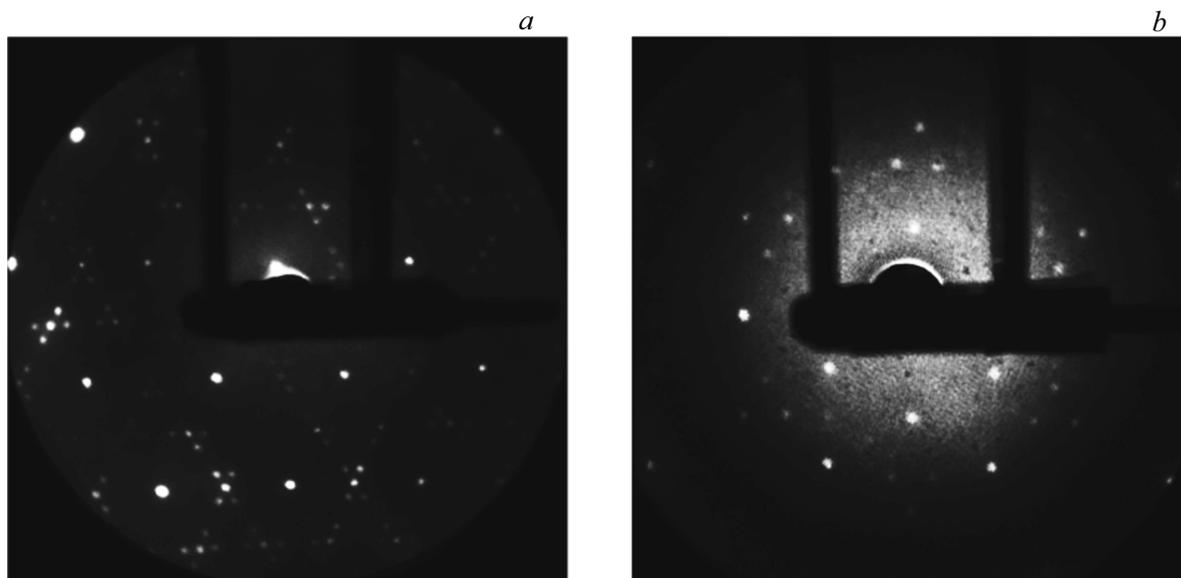
Диффузия Sn, Ag и Pb как по атомарно-чистой поверхности Si(111) так и по атомарно-чистой поверхности Ge(111) происходит по механизму твердофазного растекания [18–21]. В этом случае коэффициенты диффузии атомов металлов по чистым поверхностям много меньше, чем по формируемым этими атомами поверхностным фазам. При этом атомы, составляющие поверхностную фазу, неподвижны. На поверхности формируются поверхностные фазы  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn,

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, HIC-Pb (Hexagonal InCommensurate структура, состоящая из доменов структуры  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, разделенных между собой доменными стенками [22]) и  $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb соответственно. Ранее нами было установлено, что коэффициенты диффузии Ge по поверхности Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn на несколько порядков больше, чем по чистой поверхности [23]. Подвижность атомов Ag на этой поверхности так же много больше, чем по чистой поверхности, а коэффициент диффузии зависит от концентрации атомов [24]. Поверхностные фазы Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn и Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn имеют близкие свойства, так при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  они обратимо перестраиваются с образованием поверхностных фаз  $1 \times 1$ -Sn [25]. Величины коэффициентов диффузии олова по этим фазам очень близкие [18,21]. Возможно, что подвижность атомов серебра и свинца по индуцированной оловом поверхностной фазе Ge(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn также будет выше, чем по чистой поверхности Ge(111).

Целью настоящей работы было установление механизмов диффузии массопереноса атомов Ag и Pb по поверхностной фазе  $3 \times 2\sqrt{3}$ -Sn сформированной на атомарно-чистой поверхности Ge(111), построение температурных зависимостей коэффициентов диффузии и сравнении параметров диффузии Ag на поверхностях Ge(111) и Si(111).

### 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в установке LAS-2000 (Riber) на образцах германия (111) *p*-типа с сопротивлением около  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  и размерами  $22 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}$ . Для получения атомарно-чистой поверхности со структурой  $C(2 \times 8)$  (рис. 1,а) проводилась ее очистка посредством нескольких циклов травления поверхности ионами Ar с энергией 750 eV и отжига образцов при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Нагрев образцов осуществлялся



**Рис. 1.** Дифракционные картины *a* — атомарно-чистой поверхности Ge(111)-C(2 × 8) (90 eV), *b* — поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn (70 eV).

пропусканием переменного тока. Температура образцов измерялась с помощью инфракрасного пирометра. В диапазоне температур 200–350°C температуру определяли с помощью термопары. Структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), а состав поверхности — с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Использовались пики Ag (351 eV), Sn (430 eV), Pb (94 eV) и Ge (1147 eV). Диаметр первичного пучка электронов в Оже-спектрометре был около 15 μm, энергия первичных электронов составляла 3 keV. Диаметр первичного пучка в системе ДМЭ имел величину порядка 0.8 mm. Чувствительность ЭОС была не менее 2 at.% по Ge, 0.1 at.% по Ag, 0.2 at.% по Sn и 0.3 at.% по Pb.

Концентрации рассчитывались исходя из модели однородного распределения элементов с использованием коэффициентов элементной чувствительности, взятых из работы [26]. При расчете концентрации Ag с использованием пика Ag (351 eV) учитывалось близкое расположение пика Sn (367 eV). Для этого на поверхности со сформированной структурой 3 × 2√3-Sn записывался пик Sn (430 eV) и оже-сигнал в том диапазоне энергий, в котором записывался пик Ag (351 eV). Интенсивность полученного сигнала учитывалась при расчете концентрации Ag в каждой точке распределения C<sub>Ag</sub>(*x*) пропорционально интенсивности пика Sn (430 eV) в этой же точке.

Формирование поверхностной фазы Ge(111)-3 × 2√3-Sn осуществлялось путем осаждения 1.1–1.2 ML (для Ge(111) 1 ML равен 7.21 · 10<sup>14</sup> at/cm<sup>2</sup>) олова [27] на атомарно-чистую поверхность образца нагретого до 400°C. Дифракционная картина от такой поверхности представлена на рис. 1, *b*. Скорость

осаждения Sn была около 0.05 ML/min при давлении 2–4 · 10<sup>-8</sup> Pa.

Источником атомов Ag и Pb при исследовании диффузии служила полоска серебра или свинца с резкой границей, осажденная на поверхность образца германия со структурой 3 × 2√3-Sn. Толщина полосок была ~ 10 ML с резкой границей. Ширина полоски была ~ 4 mm. Край полоски был перпендикулярен длинной стороне образца. Полоска формировалась с помощью коллиматора. Размытие края полоски связанное с геометрией расположения источника, коллиматора и образца было не более 20 μm. Скорость осаждения металлов была около 0.1 ML/min при давлении 2–4 · 10<sup>-8</sup> Pa. Концентрация примесей в Sn, Ag и Pb не превышала 10<sup>-2</sup> at.%.

### 3. Результаты

#### 3.1. Диффузия серебра по поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn

На поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn после отжига в диапазоне температур 300–400°C наблюдались концентрационные распределения C<sub>Ag</sub>(*x*, *t*), где *x* — расстояние от источника атомов серебра, а *t* — время отжига. Типичное концентрационное распределение представлено на рис. 2. Форма распределений характерна для диффузии, протекающей по механизму случайного блуждания. Полученные распределения описываются выражением

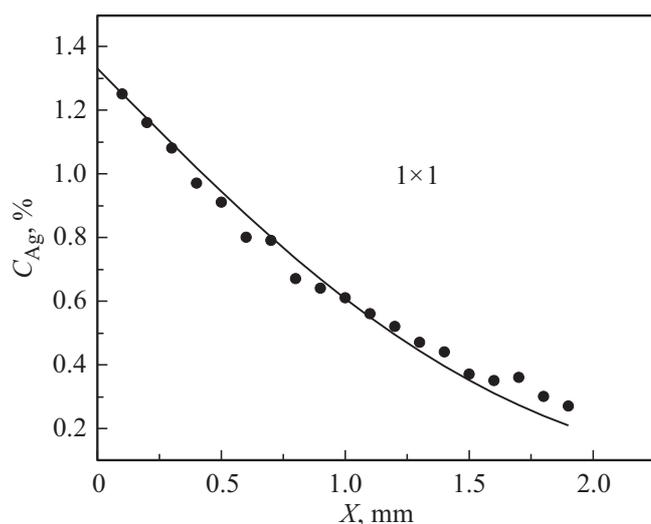
$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1)$$

где C<sub>0</sub> — концентрация атомов при *x* = 0. На рис. 2 сплошной линией показано теоретическое

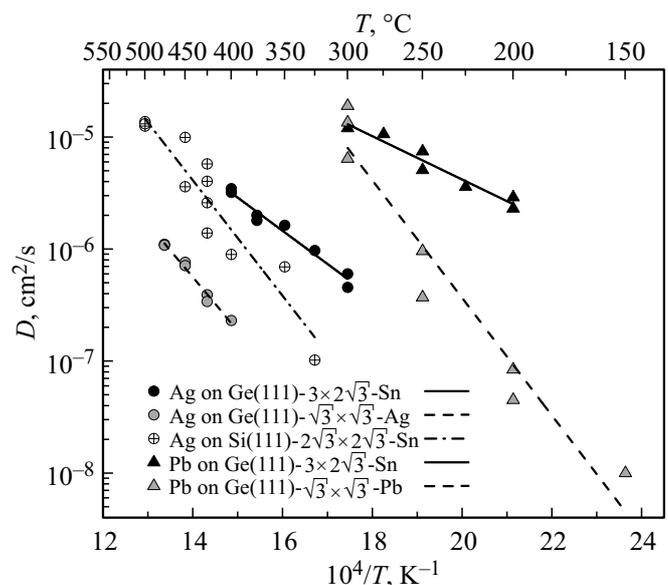
распределение, полученное для коэффициента диффузии рассчитанного по экспериментальным точкам распределения  $C_{Ag}(x)$  с помощью выражения (1). Температурная зависимость коэффициентов диффузии полученных с помощью уравнения (1) представлена на рис. 3 и описывается выражением  $D_{Ag/Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn} = 0.1 \exp(-0.6 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ . На рис. 3 так же представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии серебра по поверхности  $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$  [20] описываемая выражением  $D_{Ag/Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag} = 2.2 \exp(-0.9 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Экстраполируя зависимость  $D_{Ag/Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag}(T)$  до  $300^\circ\text{C}$  получаем, что в диапазоне температур  $300-400^\circ\text{C}$  величины коэффициентов диффузии серебра по поверхности со структурой  $3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  более, чем на порядок превышают соответствующие величины на поверхности  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$ .

Диффузия серебра как по поверхности  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  [24], так и по  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  происходит по механизму случайного блуждания, но на поверхности  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  наблюдается зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующих атомов, а на  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  такую зависимость установить не удалось. Поверхностные фазы  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  и  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  обратимо перестраиваются с образованием поверхностных фаз  $1 \times 1-Sn$  [25]. То есть диффузия атомов серебра на поверхностях кремния и германия при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  происходит по поверхностным фазам  $1 \times 1-Sn$ . Охлаждение образцов приводит к тому,



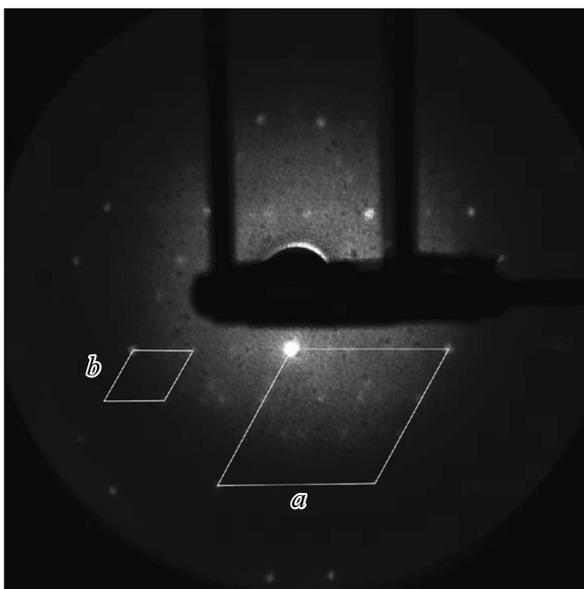
**Рис. 2.** Экспериментальное концентрационное распределение  $C_{Ag}(x)$  (точки) на поверхности  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  после отжига при  $300^\circ\text{C}$  в течение 250 min и теоретическое распределение (сплошная линия) полученное с помощью рассчитанного коэффициента диффузии. Граница осажденной полоски  $Ag$ , служащей источником диффундирующих атомов, находится при  $x = 0 \text{ mm}$ .



**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов диффузии  $Ag$  на поверхностях  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$ ,  $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$  [21],  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  [24] для концентрации  $Ag$  0.85 at.% и  $Pb$  на  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  и  $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Pb$  [21] от температуры.

что на поверхности  $Si(111)$ , занятой распределением  $C_{Ag}(x, t)$  восстанавливается поверхностная фаза  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  [24], тогда как на  $Ge(111)$  поверхностная фаза  $1 \times 1$  остается вплоть до концентрации серебра  $\sim 0.1 \text{ at.}\%$ . При меньших концентрациях наблюдается поверхностная фаза  $3 \times 2\sqrt{3}-Sn$ . Величина коэффициента диффузии серебра по поверхности  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  зависит от его концентрации. Она растет с уменьшением концентрации серебра. При этом величина энергии активации диффузии уменьшается. На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии серебра по поверхности  $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn$  для минимальной концентрации серебра 0.85 at.% из полученных в работе [24]. Эта зависимость описывается выражением  $D_{0.85 Ag/Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-Sn} = 68 \exp(-1.0 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ . Величины коэффициентов диффузии серебра по этой поверхности ближе к соответствующим величинам на поверхности  $Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn$  чем на поверхности  $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$ .

На поверхности занятой полоской служащей источником атомов серебра наблюдалась дифракционная картина, представленная на рис. 4. Этой картине соответствует поверхностная структура несоизмеримая с элементарной ячейкой неперестроенной поверхности  $Ge(111)$ . Вектора элементарной ячейки несоизмеримой структуры примерно в 2.7 раза больше соответствующих векторов поверхности  $Ge(111)$ .



**Рис. 4.** Дифракционная картина (72 eV) от несоизмеримой поверхностной структуры, которая наблюдается на поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn с напыленной на нее полоской серебра. Элементарные ячейки 1 × 1 неперестроенной поверхности Ge(111) и несоизмеримой структур обозначены соответственно как *a* и *b*.

### 3.2. Диффузия свинца по поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn

Концентрационные распределения  $C_{Pb}(x, t)$  на поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn были получены в диапазоне температур 200–300°C. Форма распределений подобна той, что представлена на рис. 2 и соответствует диффузии по механизму случайного блуждания. Коэффициенты диффузии рассчитывались с помощью выражения (1). Температурная зависимость коэффициентов диффузии представлена на рис. 3 и описывается выражением  $D_{Pb/Ge(111)-3 \times 2\sqrt{3}-Sn} = 4.5 \exp(-0.4 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Зависимость коэффициентов диффузии свинца от его концентрации, так же как и серебра, на поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn обнаружить не удалось. Диффузия свинца, подобно серебру, приводит к тому, что на поверхности, где концентрация свинца превышает величину  $\sim 0.5 \text{ at.}\%$  после охлаждения образца до комнатной температуры наблюдается структура 1 × 1. При меньших концентрациях восстанавливается исходная структура 3 × 2√3. На поверхности занятой полоской свинца наблюдалась структура  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . На рис. 3 так же представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии свинца по поверхности Ge(111)-√3 × √3-Pb [21] описываемая выражением  $D_{Pb/Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Pb} = 5.3 \cdot 10^3 \exp(-1.0 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ . В диапазоне температур 200–300°C величины коэффициентов диффузии свинца по поверхности со структурой 3 × 2√3-Sn больше, чем соответствующие

величины на поверхности  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, но отличия меньше чем в случае диффузии серебра.

## 4. Заключение

Установлены механизмы диффузии атомов серебра и свинца по поверхности со структурой Ge(111)-3 × 2√3-Sn. Диффузия атомов серебра и свинца по этой поверхности протекает по механизму случайного блуждания. Получены температурные зависимости коэффициентов диффузии атомов этих элементов. Зависимость коэффициентов диффузии атомов серебра и свинца от их концентрации, в отличие от диффузии атомов серебра по поверхности Si(111)-2√3 × 2√3-Sn [22], не наблюдается.

Найдено, что величины коэффициентов диффузии атомов серебра и свинца по поверхности Ge(111)-3 × 2√3-Sn в рассматриваемых диапазонах температур больше, чем соответствующие величины по Ge(111)-√3 × √3-Ag и Ge(111)-√3 × √3-Pb, а энергии активации меньше. Величины коэффициентов диффузии атомов серебра по поверхностям Ge(111)-3 × 2√3-Sn и Si(111)-2√3 × 2√3-Sn для концентрации серебра 0.85 at.% близки.

## Финансирование работы

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H.M. Sohail, R.I.G. Uhrberg. Surf. Sci. **635**, 55 (2015).
- [2] X.-Y. Ren, H.-J. Kim, S. Yi, Yu Jia, J.-H. Cho. Phys. Rev. B **94**, 075436 (2016).
- [3] R. Cortés, A. Tejada, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E.G. Michel, A. Mascaraque. Phys. Rev. Lett. **96**, 126103 (2006).
- [4] W.H. Choi, P.G. Kang, K.D. Ryang, H.W. Yeom. Phys. Rev. Lett. **100**, 126801 (2008).
- [5] Eli Rotenberg, H. Koh, K. Rossnagel, H. W. Yeom, J. Schäfer, B. Krenzer, M.P. Rocha, S.D. Kevan. Phys. Rev. Lett. **91**, 246404 (2003).
- [6] P. Garcia-Goiricelaya, I.G. Gurtubay, A. Eiguren. Phys. Rev. B **97**, 201405 (2018).
- [7] X. Tong, C.S. Jiang, S. Hasegawa. Phys. Rev. B **57**, 9015 (1998).
- [8] J.K. Kim, K.S. Kim, J.L. McChesney, E. Rotenberg, H.N. Hwang, C.C. Hwang, H.W. Yeom. Phys. Rev. B **80**, 075312 (2009).
- [9] H.M. Sohail, R.I.G. Uhrberg. Surf. Sci. **649**, 146 (2016).
- [10] S. Owczarek, L. Markowski. Surf. Sci. **693**, 121552 (2020).

- [11] H.M. Sohail, J.R. Osiecki, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B **85**, 205409 (2012).
- [12] H.M. Sohail, R.I.G. Uhrberg. Surf. Sci. **644**, 29 (2016).
- [13] L. Huang, S.J. Chey, J.H. Weaver. Surf. Sci. **416**, L1101 (1998).
- [14] H. Hirayama. Surf. Sci. **603**, 1492 (2009).
- [15] S. Starfelt, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson. Phys. Rev. B **97**, 195430 (2018).
- [16] S. Starfelt, L.S.O. Johansson, H.M. Zhang. Surf. Sci. **692**, 121531 (2020).
- [17] S. Starfelt, R. Lavén, L.S.O. Johansson, H.M. Zhang. Surf. Sci. **701**, 121697 (2020).
- [18] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий. ФТТ **52**, 1215 (2010).
- [19] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий. ЖЭТФ **143**, 1105 (2013).
- [20] А.Е. Dolbak, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky. Central Eur. J. Phys. **2**, 254 (2004).
- [21] А.Е. Долбак, Б.З. Жачук. ЖЭТФ **156**, 467 (2019).
- [22] S. Stepanovsky, M. Yakes, V. Yeh, M. Hupalo, M.C. Tringides. Surf. Sci. **600**, 1417 (2006).
- [23] А.Е. Dolbak, B.Z. Olshanetsky. Central Eur. J. Phys. **6**, 634 (2008).
- [24] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий. ЖЭТФ **147**, 313 (2015).
- [25] Toshihiro Ichikawa. Surf. Sci. **140**, 37 (1984).
- [26] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, L.E. Davis, N.C. MacDonald. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Phys. Elek. Ind. Inc., Minnesota (1976).
- [27] T. Ichikawa. Surf. Sci. **140**, 37 (1984).

*Редактор К.В. Емцев*