

Диффузия Cu по чистой поверхности Si(111)

© А.Е. Долбак, Р.А. Жачук, Б.З. Ольшанецкий[†]

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

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 14 февраля 2001 г.)

Методами электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов исследована диффузия Cu по атомарно-чистой поверхности Si(111). Установлено, что в результате диффузии на поверхности кремния образуются концентрационные распределения меди с резкой границей и формируется поверхностная фаза Si(111)- 5×5 -Cu. Показано, что процесс переноса меди по поверхности Si(111) происходит путем твердофазного растекания, известного как механизм "развертывающегося ковра". Получена зависимость коэффициента поверхностной диффузии Cu на поверхности Si(111) от температуры, которая имеет вид $D_{Cu} = 10^4 \exp(-1.9/kT) \text{ см}^2/\text{с}$.

1. Введение

Исследования поверхностной диффузии важны для физики поверхности и ее применения в технологии. Известно, что процесс поверхностной диффузии может зависеть от ориентации поверхности, ее структуры, концентрации атомных ступеней, химической природы и концентрации адсорбированных атомов, внешних полей и т.п. (см., например, [1–4]). Так, в работе [5] методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) было показано, что коэффициент диффузии золота по поверхности кремния зависит от того, по поверхности с какой структурой, индуцированной золотом, происходит диффузия. В отличие от этого в работе [6] было показано, что транспорт Ni вдоль поверхности кремния осуществляется не посредством собственно поверхностной диффузии, а путем диффузии атомов Ni через объем кремния с последующей их сегрегацией на поверхность при охлаждении образца из-за уменьшения растворимости никеля в объеме кремния. Аналогичные результаты были получены в отношении диффузии Co вдоль поверхности кремния [7,8].

Хотя система Cu/Si(111) достаточно хорошо исследована [9–16], в литературе отсутствуют данные о поверхностной диффузии меди. Большая часть работ была посвящена исследованию несоизмеримой поверхностной структуры квази- 5×5 , образующейся после отжига при температурах 300–600°C [9]. Эта структура часто обозначается как Si(111)- 5×5 -Cu. Формирование структуры 5×5 завершается при покрытии поверхности примерно 1 МС (МС — монослой). Дальнейшее осаждение меди приводит к формированию островков Cu_3Si , сосуществующих с поверхностной структурой 5×5 . Известно, что Cu обладает большим коэффициентом диффузии в объеме кремния [17]. Цель данной работы — установление механизма диффузии меди вдоль поверхности кремния и измерение коэффициентов диффузии.

2. Методика эксперимента

Мы проводили эксперименты на образцах кремния с ориентацией (111) *p*-типа, с сопротивлением 5–10 Ом·см и размерами $22 \times 5 \times 0.3 \text{ мм}^3$. Очистку поверхности проводили при давлении $(1-2) \cdot 10^{-10} \text{ мм рт.ст.}$ путем прогрева образца при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 1–2 мин. Образцы прогревали пропусканием переменного тока. Температуру образца контролировали с помощью оптического пирометра.

Для изучения диффузии меди вдоль поверхности кремния мы в камере предварительной подготовки образца напыляли полоску меди с резкой границей на атомарно-чистую поверхность Si(111). Толщина покрытия на полоске составляла около 40 МС, т.е. была достаточно большой, чтобы мощность источника Cu оставалась неизменной в течение эксперимента. Источником для напыления служили кусочки меди, приваренные к танталовой полоске. Концентрация примеси в Cu не превышала 0.001%. Танталовая полоска прогревалась электрическим током. Мы калибровали поток атомов Cu, измеряя концентрацию осажденной меди и время, в течение которого производилось напыление. Концентрацию Cu измеряли с помощью ЭОС, используя оже-пики Cu MNN (60 эВ), LMM (920 эВ) и оже-пик Si (92 эВ). Коэффициенты элементной чувствительности использовали те же, что и в работе [18]. Чтобы определить величину покрытия меди, мы сравнивали наши данные с данными, полученными в [13], где определенной величине покрытия Cu, измеренной с помощью кварцевых микровесов, поставлена в соответствие величина оже-сигналов Cu и Si. После прогревов образца от поверхности медной полоски наблюдались картины ДМЭ, соответствующие поверхностной структуре Si(111)- 5×5 -Cu, что, по-видимому, обусловлено образованием на поверхности островков Cu_3Si [9–12], между которыми имеются участки поверхности кремния с указанной структурой. Диаметр пучка электронов в оже-спектрометре был около 30 мкм, а диаметр первичного пучка в системе ДМЭ — около 0.8 мм. Скорость напыления меди составляла 0.2 МС/мин при давлении $p \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ мм рт.ст.}$

[†] E-mail: olshan@isp.nsc.ru
Fax: (3832)333502

3. Результаты исследований и их обсуждение

Эксперименты проводились в диапазоне температур 550–650°С. Исследования при температурах ниже 550°С не проводились, потому что при этих условиях получение диффузионных профилей, разрешимых методом ЭОС, требовало значительного времени отжига. Выше температуры 650°С существенным становится испарение меди с поверхности кремния, что регистрировалось с помощью метода ДМЭ по исчезновению структуры Si(111)-²⁵×5²-Cu и с помощью ЭОС по уменьшению оже-пиков меди. После отжига образца при определенной температуре в течение времени t он охлаждался до комнатной температуры со скоростью не менее 50°С/с. Затем с помощью ЭОС мы измерили распределение концентрации меди $C_{Cu}(x)$ вдоль поверхности (x — расстояние от края полоски меди) и исследовали структуру поверхности по картинам ДМЭ.

Эксперименты показали, что оже-пики от Cu на поверхности кремния можно регистрировать во время отжига образца, т.е. в процессе диффузии. При этом концентрация Cu, измеренная в какой-то точке поверхности на расстоянии x от края полоски меди, равняется концентрации, измеренной в той же точке поверхности после быстрого охлаждения образца до комнатной температуры. Это свидетельствует о том, что перенос Cu вдоль поверхности кремния осуществляется посредством собственно поверхностной диффузии.

Типичное распределение концентрации меди $C_{Cu}(x)$ после отжига в течение 16 ч при температуре 600°С показано на рис. 1. По данным ДМЭ, на участках поверхности кремния, содержащих адсорбированную медь, формируется упоминавшаяся выше поверхностная структура Si(111)-²⁵×5²-Cu. Это распределение имеет резкую границу. Вид этого распределения свидетельствует о том, что диффузия меди происходит по механизму твердофазного растекания, который иногда называется механизмом "развертывающегося ковра" [2]. Данный

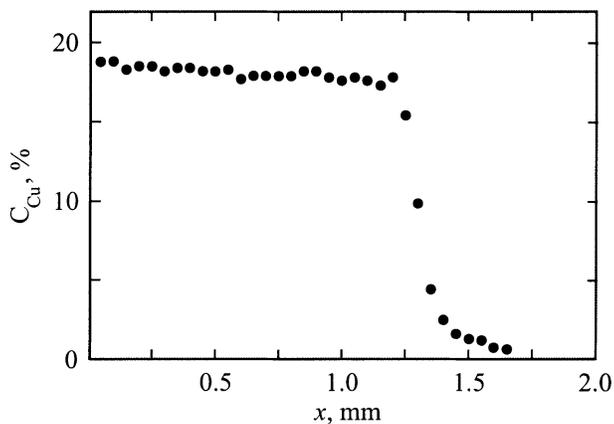


Рис. 1. Типичное распределение концентрации меди $C_{Cu}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига в течение 16 ч при температуре 600°С.

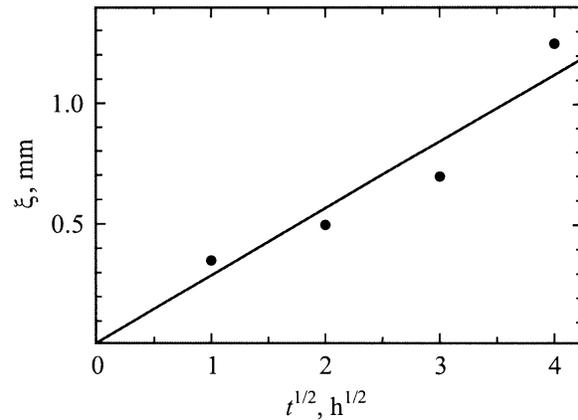


Рис. 2. Зависимость положения фронта диффузии Cu от времени t после прогревов образца при температуре 600°С.

механизм реализуется в тех случаях, когда коэффициент диффузии атомов распространяющегося вещества по чистой поверхности подложки много меньше коэффициента диффузии по поверхностной фазе, индуцированной этим веществом на поверхности подложки. При этом атомы распространяющегося вещества, вошедшие в поверхностную фазу, остаются неподвижными. Распространение фронта диффузии осуществляется за счет диффузии атомов распространяющегося вещества по поверхностной фазе. По достижении фронта диффузии эти атомы реагируют с чистой поверхностью и образуют поверхностную фазу Si(111)-²⁵×5²-Cu, увеличивая таким образом занятую ею площадь.

Для проверки предположения о механизме диффузии мы приготовили источник для диффузии меди в виде полоски толщиной в 1 мс. При такой величине покрытия меди завершается формирование поверхностной фазы Si(111)-²⁵×5²-Cu на поверхности кремния. Отжиг образца с такой полоской в течение 8 ч при температуре 600°С не привел к появлению распределения концентрации меди вдоль поверхности. Этот эксперимент подтвердил, что атомы меди, встроенные в структуру Si(111)-²⁵×5²-Cu, не участвуют в процессе диффузии.

Задача о диффузии из источника постоянной мощности по механизму "развертывающегося ковра" для предельного случая, когда коэффициент диффузии по чистой поверхности равен нулю, решена в [19,20]. Диффузионное распределение по истечении времени t имеет вид

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{\operatorname{erf}[x/2(Dt)^{1/2}]}{\operatorname{erf}(q^{1/2})} \right) \quad \text{при } 0 < x < \xi, \quad (1)$$

$$\xi = 2(qDt)^{1/2} \quad \text{при } t > 0, \quad (2)$$

где $C_0 = C(0, t)$ — концентрация меди в источнике, x — расстояние от края источника, D — коэффициент диффузии атомов Cu, t — время диффузии, ξ — положение фронта диффузии, а q — константа, являющаяся

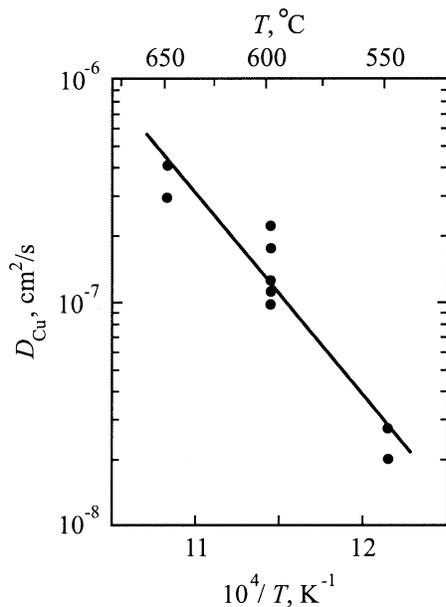


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поверхностной диффузии Cu на поверхности Si(111)- 5×5 -Cu.

решением уравнения

$$C_0 C_{5 \times 5} = e^q (q\pi)^{1/2} \operatorname{erf}(q^{1/2}), \quad (3)$$

где $C_{5 \times 5}$ есть концентрация атомов меди на поверхности, равная ее концентрации в поверхностной структуре Si(111)- 5×5 -Cu. В случае диффузии Cu по поверхности Si(111) величина C_0 близка к $C_{5 \times 5}$. Это, по-видимому, связано с тем, что выход атомов меди из островков силицида меди Cu_3Si лимитирован. Мы не наблюдали зависимости C_0 от температуры в диапазоне 550–650°C. Полагая $C_0 = C_{5 \times 5}$ и численно решая уравнение (3), получаем $q \approx 0.384$. Таким образом, используя соотношение $D = \xi^2/1.536t$, мы можем определить коэффициент диффузии меди по структуре Si(111)- 5×5 -Cu. На рис. 2 показана экспериментальная зависимость ξ от \sqrt{t} . Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую $\xi/\sqrt{t} = \text{const}$. Это говорит о том, что время, необходимое для создания структуры Si(111)- 5×5 -Cu, не является лимитирующим фактором при распространении меди по поверхности.

Зависимость коэффициента диффузии Cu по поверхности Si(111)- 5×5 -Cu от температуры приведена на рис. 3. Незначительное отклонение экспериментальных точек от прямой линии, вероятно, вызвано началом процесса десорбции Cu при температуре 650°C [21]. Оттоком атомов меди в объем образца в нашем случае можно пренебречь, так как растворимость Cu в Si в диапазоне температур 550–650°C не превышает величину порядка 10^{15} см^{-3} [22]. Таким образом, температурная зависимость коэффициента диффузии меди по поверхности кремния (111) может быть представлена выражением

$$D_{Cu} = 10^4 \exp(-1.9/kT) \text{ см}^2/\text{с}.$$

4. Заключение

Установлено, что перенос меди вдоль поверхности Si(111) происходит посредством собственно поверхностной диффузии меди, протекающей по механизму "развертывающегося ковра", с образованием поверхностной структуры Si(111)- 5×5 -Cu. Получена зависимость коэффициента поверхностной диффузии Cu по поверхности Si(111) от температуры.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, федеральной программы "Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения" Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации и межгосударственной российско-украинской программы "Нанотехнологии и нанотехнология".

Список литературы

- [1] A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula. Surf. Sci. Rep., **4**, 365 (1984).
- [2] Я.Е. Гегузин. В сб.: *Поверхностная диффузия и растекание*, под ред. Я.Е. Гегузина (М., Наука, 1969) с. 11.
- [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] Ю.Л. Гаврилюк, В.Г. Лифшиц. Поверхность, **4**, 82 (1983).
- [6] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys. Surf. Sci., **218**, 37 (1989).
- [7] А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий, С.А. Тийс. Поверхность, **11**, 29 (1996).
- [8] M.Y. Lee, P.A. Bennett. Phys. Rev. Lett., **75**, 4460 (1995).
- [9] E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan, J.M. Layet. Surf. Sci., **154**, 267 (1985).
- [10] M. Mundschau, E. Bauer, W. Telieps, W. Swiech. J. Appl. Phys., **65**, 4747 (1989).
- [11] S.A. Chambers, J.H. Weaver. J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 1929 (1985).
- [12] L. Calliari, F. Marchetti, M. Sancrotti. Phys. Rev. B, **34**, 521 (1986).
- [13] H. Dallaporta, A. Cross. Surf. Sci., **178**, 64 (1986).
- [14] R.J. Wilson, S. Chiang, F. Salvan. Phys. Rev. B, **38**, 12 696 (1988).
- [15] D.D. Chamblis, T.N. Rhodin. Phys. Rev. B, **42**, 1674 (1990).
- [16] J. Nichols, F. Salvan, B. Reihl. Phys. Rev. B, **34**, 2945 (1986).
- [17] A.A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, Eicke R. Weber. Phys. Rev. Lett., **81**, 1243 (1998).
- [18] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. Mac-Donnald. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Phys. Elek. Ind. Inc., Minnesota, 1972).
- [19] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1947) p. 71.
- [20] H. Fujita. J. Chem. Phys., **21**, 700 (1953).
- [21] T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh, T. Ichinokawa. Surf. Sci., **336**, 76 (1995).
- [22] Eicke R. Weber. Appl. Phys. A, **30**, 1 (1983).

Редактор Т.А. Полянская

Copper diffusion across a clean Si(111) surface

A.E. Dolbak, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Copper diffusion across a clean Si(111) surface has been studied by the Auger electron spectroscopy and the low energy electron diffraction. It has been established that enhanced Cu density areas confined within noticeable boundaries manifest themselves and a Si(111)-"5 × 5"-Cu surface phase is being formed as a result of diffusion. It has been shown that the Cu transport along Si(111) surface goes on according to a solid state spreading process, which is known as the "unwinding carpet" mechanism. The temperature dependence of the Cu diffusion coefficients peculiar to Si(111) surface has been measured: $D_{\text{Cu}} = 10^4 \exp(-1.9/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$.