

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
СО РАН

На правах рукописи

Долбак Андрей Евгеньевич

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ Ge И МЕТАЛЛОВ, АДсорбированных
НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н. Б. З. Ольшанецкий

Новосибирск - 2010

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ат – атомные

ДМЭ – дифракция медленных электронов

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

МС – монослой

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ: СТРУКТУРА, ГЕТЕРОДИФФУЗИЯ.....	11
1.1. Поверхностные структуры на сингулярных гранях кремния....	11
1.1.1. Основные понятия и обозначения.....	11
1.1.2. Структура чистых поверхностей.....	15
1.1.2.1. Структура поверхности грани Si(111).....	15
1.1.2.2. Структура поверхности грани Si(100).....	17
1.1.2.3. Структура поверхности грани Si(110).....	19
1.2. Диффузия инородных атомов по поверхности кристалла.....	19
1.2.1. Случайные блуждания.....	19
1.2.2. Диффузия из источника постоянной мощности.....	21
1.2.3. Диффузия из источника постоянной мощности с учетом объёмной диффузии.....	23
1.2.4. Твёрдофазное растекание.....	24
1.2.5. Особенности поверхностной диффузии.....	26
1.2.6. Гетеродиффузия в присутствии атомов третьего элемента. Сурфактанты.....	28
Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКА...31	
2.1. Дифракция медленных электронов.....	31
2.1.1. Физические основы дифракции.....	31
2.1.2. Аппаратура.....	40
2.2. Электронная оже-спектроскопия.....	41
2.2.1. Физические принципы оже-спектроскопии.....	41
2.2.2. Устройство оже-спектрометра.....	41
2.2.3. Количественный анализ с помощью оже-спектроскопии.....	45
2.3. Экспериментальная аппаратура.....	47
2.4. Подготовка образцов кремния.....	49

2.5.	Методика эксперимента.....	52
2.5.1.	Осаждение инородных атомов на поверхность кремния.....	54
2.5.2.	Обработка экспериментальных результатов.....	56
Глава 3.	ДИФФУЗИЯ АТОМОВ НА ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КРЕМНИЯ.....	61
3.1.	Диффузия Ge по поверхностям кремния (111), (100) и (110).....	61
3.2.	Диффузия Pb по поверхностям кремния (111), (100) и (110).....	68
3.2.1.	Особенности исследования диффузии Pb.....	70
3.2.2.	Механизм диффузии атомов Pb.....	75
3.2.3.	Электромиграция атомов Pb.....	77
3.3.	Диффузия Sn по поверхностям кремния (111), (100) и (110).....	79
3.3.1.	Механизм диффузии атомов Sn.....	81
3.3.2.	Электромиграция атомов Sn.....	86
3.4.	Перенос Ni вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110).....	87
3.5.	Перенос Co вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110).....	96
3.6.	Перенос Cu вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110).....	101
	Выводы.....	109
Глава 4.	ДИФФУЗИЯ АТОМОВ Ge И Ni НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНОРОДНЫХ АТОМОВ.....	111
4.1.	Диффузия Ge по поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Sn.....	111
4.2.	Перенос Ni вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Co.....	115
4.3.	Перенос Ni вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Fe.....	129
4.4.	Перенос Cu вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Sn.....	134
	Выводы.....	138
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических процессов на поверхности стимулируется как научными, так и практическими интересами. Для решения вопросов катализа, адсорбции, роста плёнок необходимы исследования структуры и морфологии атомарно-чистых поверхностей, реконструкции поверхности, влияния на неё адсорбции инородных атомов, поверхностной диффузии. В одной из наиболее динамично развивающихся областей техники – микроэлектронике – дальнейший прогресс связан с увеличением степени интеграции и переходом к приборам, в которых используются квантово-размерные эффекты. Для создания объектов с квантово-размерными эффектами, а также тонких плёнок с заданным составом, структурой и уровнем легирования применяется метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Формирование таких объектов определяется свойствами поверхности и процессами, происходящими на ней. Структура поверхности, наличие ступеней и особенности поверхностной диффузии адсорбированных атомов непосредственно влияют на процессы, протекающие при МЛЭ. Таким образом, изучение поверхностной диффузии является важной и актуальной задачей.

Несмотря на то, что диффузия адсорбированных атомов непосредственно влияет на процессы, происходящие при эпитаксии на поверхности кремния, большая часть работ, посвящённых исследованию диффузии, связана с поверхностями металлов. Число работ, связанных с исследованием диффузии на поверхности кремния, сравнительно немногочисленно. Так, установлено, что коэффициенты поверхностной диффузии золота и индия зависят от структуры поверхности [1, 2]. Изучена поверхностная диффузия элементов первой группы – калия, рубидия и цезия [3]. В то же время для большого числа элементов, которые интенсивно исследуются и используются в технологии, данные о поверхностной диффузии фрагментарны или полностью отсутствуют. Исследование

диффузии адсорбированных атомов возможно большего числа элементов на поверхности кремния может способствовать установлению связи между механизмами и характеристиками диффузии и свойствами этих элементов.

Адсорбция атомов третьего элемента может приводить к изменению характеристик диффузии исследуемого элемента вплоть до смены её механизма. Известно, что механизм роста ряда веществ на поверхности кремния в присутствии элементов, называемых сурфактантами, может изменяться. Этот эффект связывают с изменением подвижности атомов на поверхности, но количественные данные об этом в настоящее время отсутствуют.

В представляемой работе исследовалась диффузия атомов Ge, Sn, и Co вдоль сингулярных граней кремния, а так же влияние атомов Co, Fe на диффузию Ni, а Sn – на диффузию Ge и Cu. Свойства этих веществ, такие, например, как растворимость и коэффициенты диффузии в объёме кремния, сильно различаются, что может оказывать существенное влияние как на параметры, так и на механизмы диффузии их вдоль поверхности. Медь, дисилициды кобальта и никеля используются для создания контактов и проводников в микросхемах. В последнее время проводятся многочисленные исследования по росту объектов с квантово-размерными эффектами и плёнок германия. При этом рост осуществляется в присутствии сурфактантов, одним из которых является олово.

Цель данной работы – исследование с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) механизмов и параметров диффузии атомов Ge и металлов (Sn, Co) вдоль сингулярных граней кремния (111), (100) и (110), а также влияния на диффузию атомов Ge, Ni и Cu предварительно адсорбированных атомов третьего элемента (Sn, Co, Fe).

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и заключения.

В первой главе даны основные понятия и определения терминам,

используемым в работе. Представлены литературные данные о структуре атомарно-чистых поверхностей Si(111), Si(100), Si(110). Рассмотрены известные теоретические модели и особенности диффузии вещества по поверхности.

Вторая глава посвящена описанию основных принципов работы методов ДМЭ и ЭОС. Рассмотрены особенности этих методов и объектов исследования. Изложены процедуры подготовки поверхностей кремния, методы калибровки испарителей адсорбируемых веществ и особенности формирования источника атомов для исследования. Изложены способы расчёта коэффициентов диффузии.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования диффузии атомов Ge, Pb, Sn, Ni, Co и Cu вдоль сингулярных граней кремния. Описаны известные данные о диффузии этих элементов и поверхностных структурах формируемых ими. Показаны результаты проведённых нами исследований по формированию индуцированных Co и Fe структур. Описаны механизмы диффузии атомов этих элементов. Перенос атомов германия по поверхности осуществляется по механизму случайного блуждания. Диффузия свинца и олова осуществляется по механизму твёрдофазного растекания. Перенос никеля и меди вдоль поверхности кремния происходит путем диффузии их через объём и сегрегации на поверхность. Медь выходит на поверхность в процессе отжига образца, а никель во время охлаждения его после выключения нагрева. Рассмотрены особенности диффузии свинца и олова, такие, как поверхностная электромиграция атомов этих элементов и в ряде случаев реконструкция поверхности как результат её действия. Для большинства исследованных элементов установлены температурные зависимости коэффициентов диффузии.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования влияния предварительно адсорбированных атомов олова на диффузию атомов германия, а кобальта и железа – на перенос атомов никеля

вдоль поверхности кремния (111). Показано, что адсорбция олова приводит к увеличению подвижности атомов германия, но не приводит к изменению механизма диффузии, тогда как адсорбция кобальта или железа приводит к появлению нового механизма диффузии, при котором сегрегация никеля на поверхность происходит не только во время охлаждения образца, но и в процессе отжига. Адсорбция олова уменьшает сегрегацию меди на поверхность Si(111) и приводит к росту коэффициентов диффузии вдоль неё.

На защиту выносятся:

1. Диффузия атомов Sn вдоль атомарно-чистых поверхностей кремния (111), (100), (110) осуществляется по механизму твёрдофазного растекания, а Ge вдоль (110) – по механизму случайного блуждания.
2. Адсорбция атомов Sn на поверхность Si(111) приводит к увеличению коэффициентов диффузии атомов Ge и Cu на несколько порядков величины.
3. Перенос атомов Ni вдоль поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Co или Fe при температурах ниже 750°C происходит путём диффузии их через объём кремния и сегрегации на поверхность во время отжига.
4. При адсорбции атомов Co формируются ранее неизвестные поверхностные структуры: $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ на Si(111), 5×8 и 2×1 на Si(110).

Научная новизна:

1. Установлены механизмы диффузии атомов Ge по атомарно-чистой поверхности кремния (110), а Sn – по (111), (100) и (110). Диффузия атомов Ge происходит по механизму случайного блуждания, а Sn – по механизму твёрдофазного растекания. Сделана оценка коэффициентов диффузии кобальта вдоль поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110).

2. Впервые наблюдалось увеличение на несколько порядков коэффициентов диффузии Ge на поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными атомами Sn. Механизм диффузии при этом не изменился.

3. Обнаружено, что адсорбция атомов Sn на поверхность Si(111) уменьшает сегрегацию меди на поверхность и приводит к росту коэффициентов диффузии меди вдоль неё.

4. Обнаружено, что на поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Co или Fe перенос атомов Ni вдоль поверхности происходит путём диффузии его через объём и сегрегации на поверхность не только при охлаждении образца, как это происходит на чистой поверхности, но и в процессе отжига. Диапазон температур, в котором методом ЭОС можно наблюдать диффузию, при этом расширяется в сторону низких температур.

5. Получены зависимости коэффициентов диффузии Ge и Sn от температуры на атомарно-чистых поверхностях кремния (111), (100) и (110), а также Ge – на поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными атомами Sn. Установлены температурные зависимости эффективного коэффициента диффузии Ni вдоль поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Co и Fe.

6. Впервые наблюдались поверхностные структуры $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -Co на Si(111) и 5×8 -Co и 2×1 -Co на Si(110).

Практическая ценность:

1. Знание механизмов диффузии и температурных зависимостей коэффициентов диффузии Ge и Sn на атомарно-чистых поверхностях кремния (111), (100) и (110) позволяют создавать контролируемые латеральные концентрационные профили, использование которых возможно при создании новых приборов.

2. Используя данные, полученные при исследовании диффузии германия на поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Sn, можно

управлять процессами формирования островков германия во время роста его на этой поверхности.

3. Предварительная адсорбция атомов Co или Fe приводит к изменению коэффициентов диффузии Ni, а Sn – коэффициентов диффузии Cu вдоль поверхности Si(111), а также к изменению концентрационных профилей этих элементов на ней. Полученные данные могут быть использованы при создании приборов, основанных, например, на магнитных эффектах.

Общий объём диссертации 155 страницы, включая 57 рисунков и список литературы, состоящий из 140 наименований. Нумерация рисунков и формул – сквозная в пределах главы.

ГЛАВА 1.

ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ: СТРУКТУРА, ГЕТЕРОДИФФУЗИЯ

При образовании поверхности происходит разрыв связей между атомами. На поверхности кристалла у атомов число ближайших соседей меньше, чем в объёме и соответственно силы, действующие на них, отличаются от сил, действующих на атомы, расположенные в глубине кристалла. Это может приводить к изменению положения атомов на поверхности, то есть к релаксации поверхности с целью минимизации её свободной энергии. В процессе релаксации поверхности обычно происходит изменение её структуры – реконструкция. Адсорбция инородных атомов также может вызывать реконструкцию. Параметры диффузии инородных атомов по поверхности обычно отличаются от соответствующих параметров диффузии этих же атомов в объёме.

1.1. Поверхностные структуры на сингулярных гранях кремния

1.1.1. Основные понятия и обозначения

Различаются атомарно-чистые поверхности и поверхности с адсорбированными атомами инородных материалов. Атомарно-чистой поверхностью называется такая поверхность, на которой отсутствуют инородные атомы и она структурно совершенна. Практически поверхность считается атомарно-чистой, когда концентрации инородных атомов не превышают чувствительности измерительного прибора.

Различаются три типа атомарно-чистых поверхностей: атомно-гладкие, ступенчатые и поверхности, ограниченные фасеточными плоскостями.

Атомно-гладкие – это поверхности, ограниченные атомными плоскостями с теми же кристаллографическими индексами, что и у самой поверхности.

Как правило, это плотноупакованные атомные плоскости с низкими индексами Миллера.

Ступенчатые поверхности – это поверхности, состоящие из террас, разделенных ступенями высотой в одно или более межплоскостное расстояние. Поверхности террас характеризуются плоскостями с низкими индексами Миллера.

Поверхности, ограненные фасеточными, т. е. отклонёнными на некоторый угол от исходной поверхности, плоскостями. Огранка поверхности приводит к увеличению её общей площади. Это возможно в том случае, если удельная свободная поверхностная энергия формирующихся граней значительно ниже, чем у исходной поверхности. Обычно ограняются высокоиндексные поверхности.

Получить идеальные атомно-гладкие поверхности невозможно. Из-за погрешностей при изготовлении образцов поверхность получается отклоненной на небольшой угол относительно требуемой. На сингулярных гранях это приводит к образованию ступеней на поверхности. Чем меньше угол, тем больше ширина террасы между ними.

В результате перестройки на атомно-гладких поверхностях формируются поверхностные структуры с периодами, отличными от периодов в параллельных поверхности плоскостях в объёме кристалла. Для обозначения поверхностных структур часто используют обозначения, предложенные Э. Вудом [4]:

$$X(hkl)-m \times n-A,$$

где X – химический символ атомов кристалла, (hkl) – индексы Миллера поверхности, m и n – отношение векторов элементарной ячейки поверхностной структуры к соответствующим векторам в неперестроенной плоскости в объёме кристалла. Если реконструкция поверхности вызвана инородными атомами, то добавляется химический символ этого вещества – A .

На рис. 1.1 показаны варианты обозначения поверхностной структуры

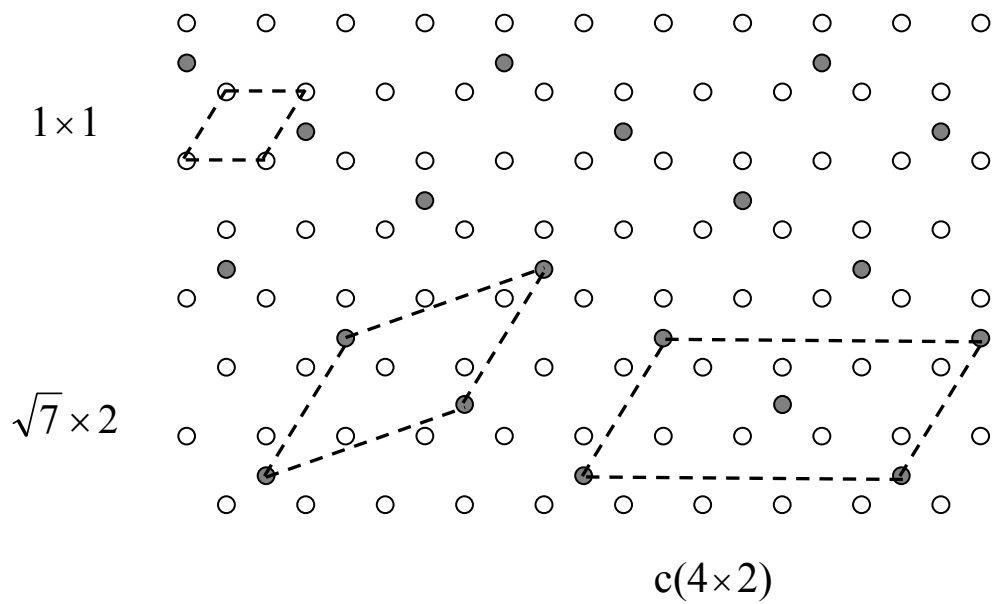


Рис. 1.1. Пример обозначения одной и той же поверхностной структуры разными способами.

при различном выборе элементарных ячеек $\sqrt{7} \times 2$ и $c(4 \times 2)$.

Наиболее универсален способ обозначения поверхностной структуры с помощью матрицы. Обозначим вектора элементарной ячейки поверхностной структуры плоскости $X(hkl)$ как:

$$\vec{a}_1 = m_{11}\vec{a} + m_{12}\vec{b} \quad \text{и} \quad \vec{b}_1 = m_{21}\vec{a} + m_{22}\vec{b}$$

или в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

где \vec{a} и \vec{b} – вектора элементарной ячейки неперестроенной плоскости в объёме кристалла, а $\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$ – матрица перехода. Обозначение поверхностной структуры приобретает следующий вид:

$$X(hkl) - \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} - A,$$

где A – обозначение примесного элемента, если структура формируется под его воздействием.

Характер реконструкции поверхности при адсорбции инородных атомов определяется энергией взаимодействия адатомов между собой, атомов подложки друг с другом и атомов адсорбата с атомами подложки. В случае если энергия взаимодействия между адатомами и подложкой значительная, возможна реконструкция поверхности подложки с образованием новой структуры. Такие поверхностные структуры обычно соизмеримы со структурой подложки. Соизмеримой называется такая структура, для которой элементы матрицы перехода имеют целочисленные значения.

Отличие свойства приповерхностной области кристалла от аналогичных свойств в объёме связано не только с их атомными структурами, но и структурами энергетических зон электронов и динамическими

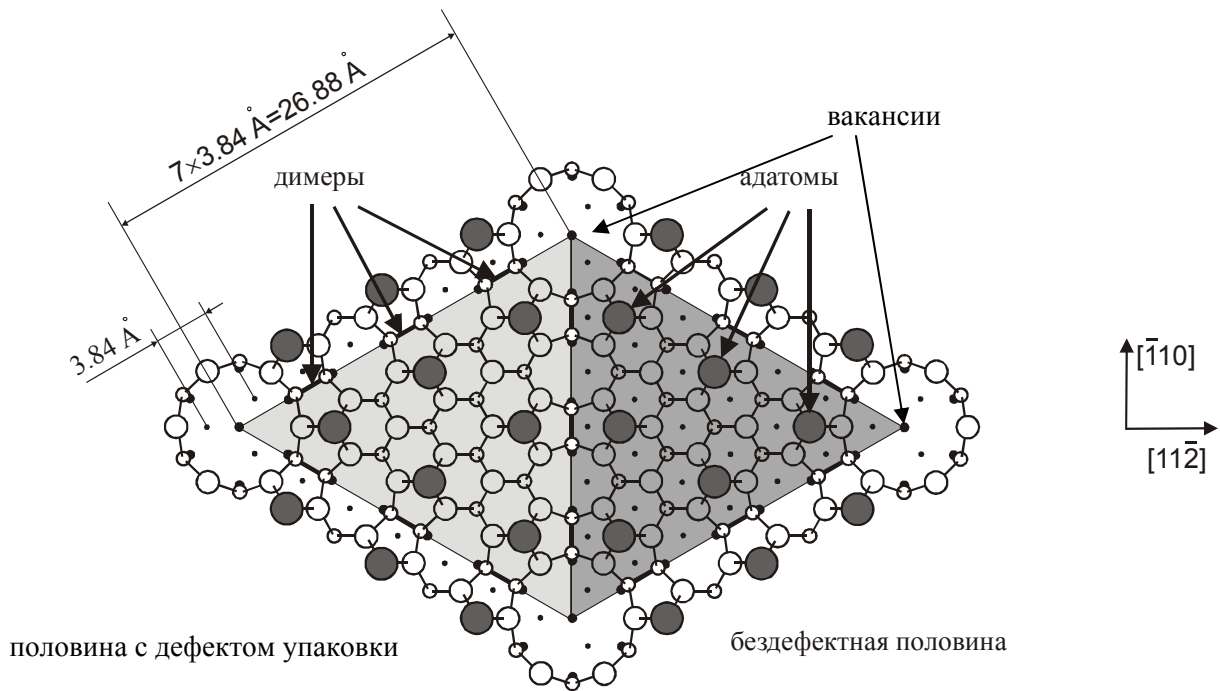
характеристиками решёток. Следовательно, термодинамические функции поверхностной и объёмной решёток также отличны друг от друга. Поэтому принято считать приповерхностную область кристалла особой фазой. Поверхностная фаза находится в состоянии термодинамического равновесия с подложкой и обладает отличными от объёма характеристиками и свойствами [5].

Адсорбция инородных атомов, изменение температуры и другие условия могут приводить к фазовым переходам. Фазовые переходы сопровождаются изменениями структуры поверхности при неизменности структуры в объёме кристалла. Эти переходы могут быть как обратимыми, так и необратимыми.

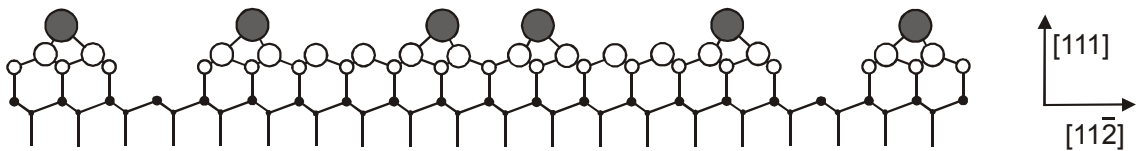
1.1.2. Структуры чистых поверхностей кремния

1.1.2.1. Структура поверхности грани Si(111)

Атомарно-чистая поверхность Si(111) характеризуется структурой 7×7 . Были предложены различные модели, объясняющие её строение. В настоящее время общепризнанной является так называемая DAS-модель (dimers, adatoms, stacking faults – димеры, адатомы, дефекты упаковки), предложенная в работе [6]. Эта модель основана на анализе распределения интенсивностей дифракционных рефлексов в методе просвечивающей электронной дифракции и согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [7]. Согласно этой модели элементарная ячейка содержит 12 адатомов, 6 атомов со связями, соответствующими неперестроенной поверхности, глубокие вакансии в вершинах ячейки и слой с дефектом упаковки в одной из половинок ячейки (рис. 1.2). Такая модель имеет только 19 оборванных связей по сравнению с 49 для неперестроенной поверхности, что и



а



б

Рис. 1.2. Схема расположения атомов кремния в элементарной ячейке структуры (7×7) . а – вид сверху; б – сечение вдоль большей диагонали ромба.

обеспечивает энергетический выигрыш при формировании ячейки.

Поверхность (111) характеризуется осью симметрии третьего порядка. Структура 7×7 устойчива вплоть до температур отжига $830-880^\circ\text{C}$, при которых происходит обратимый фазовый переход типа порядок - беспорядок по данным ДМЭ [8, 9] и СТМ [10].

Кроме структуры 7×7 на атомарно-чистой поверхности Si(111) наблюдались и другие структуры. Так, на поверхности, полученной методом скола, существует структура 2×1 [11]. При температуре отжига свыше 200°C на поверхности происходит необратимый фазовый переход, при котором вместо структуры 2×1 формируется структура 7×7 . Переход от 2×1 к 7×7 происходит с образованием промежуточной структуры 5×5 [12]. Локальные области с метастабильными структурами 5×5 , 9×9 , 2×2 , $c(4\times 2)$ и $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ формируются на поверхности при комбинированном лазерном и термическом отжиге [13].

1.1.2.2. Структура поверхности грани Si(100)

Атомарно-чистая поверхность Si(100) характеризуется структурой 2×1 . Поверхность исследовалась различными экспериментальными методами ДМЭ [14], СТМ [15] и др. С полученными данными наиболее согласуется модель асимметричных доменов [16]. Характерной особенностью данной модели является образование димеров при попарном сближении поверхностных атомов (рис. 1.3). На соседних террасах, разделенных ступенью в одно межплоскостное расстояние, оборванные связи ориентированы вдоль взаимно перпендикулярных направлений, что приводит к формированию на них взаимно перпендикулярных димеров и, соответственно, структуры 2×1 на одной террасе и 1×2 на соседней. Поверхность (100) характеризуется осью симметрии второго порядка. Структура 2×1 устойчива до температур отжига около 1180°C [17].

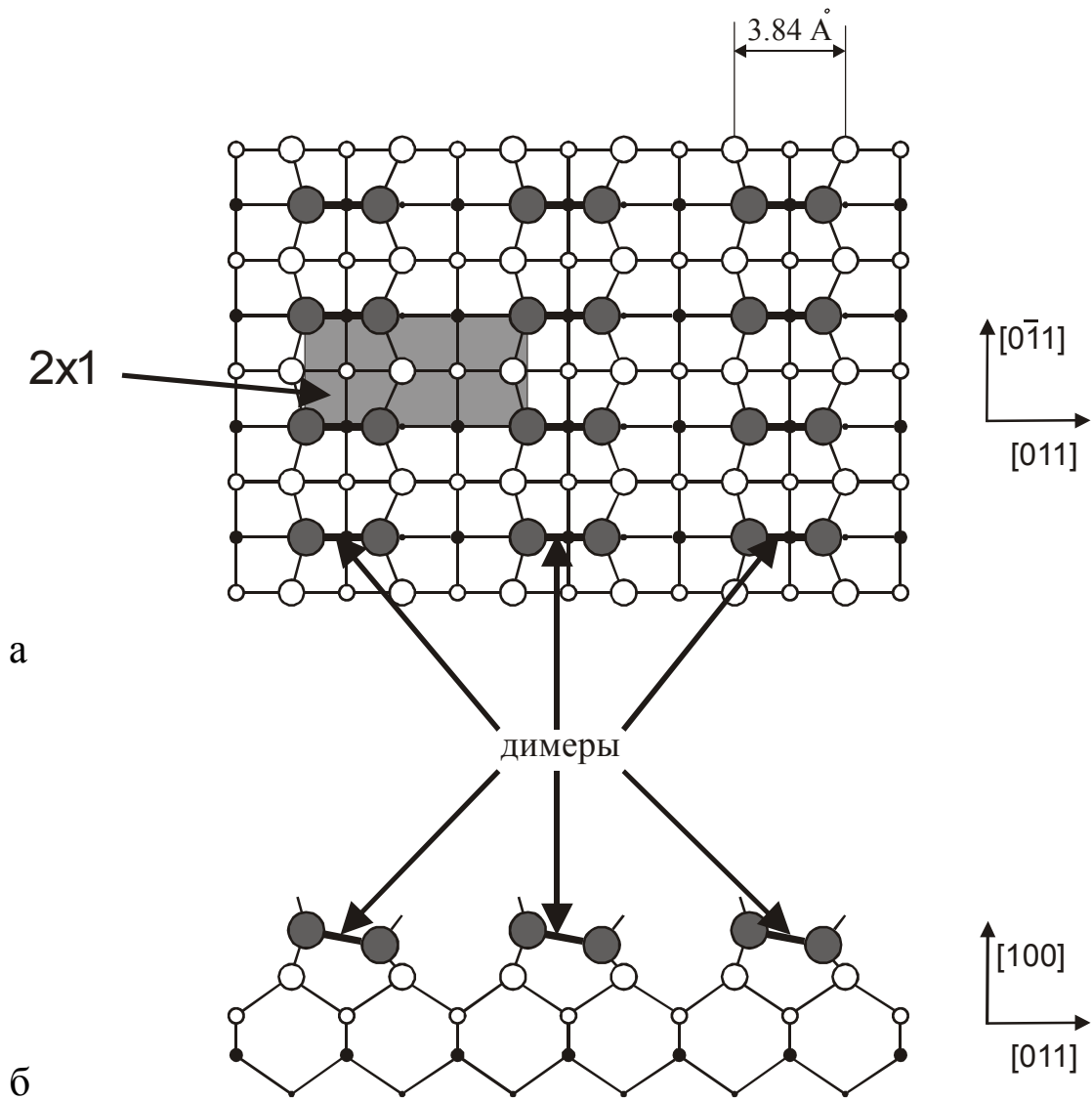


Рис. 1.3. Схема расположения атомов кремния на поверхности Si(100) со структурой (2×1) . а – вид сверху; б – сечение вдоль большей стороны ячейки структуры (2×1) .

На грани Si(110) первоначально наблюдалось большое количество поверхностных структур – 4×5 , 2×1 , 5×1 , $7(9) \times 1$ [18]. Позднее было установлено, что формирование этих структур вызвано малыми концентрациями примесных атомов никеля [19, 20, 21]. Структуру, соответствующую чистой поверхности, авторы работы [20] обозначили как " 16×2 ". В настоящее время считается, что эта структура соответствует атомарно-чистой поверхности грани Si(110). В матричном виде обозначение поверхностной структуры " 16×2 " имеет следующий вид $\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ \bar{2} & 2 \end{pmatrix}$ [21]. В работах [20, 21] было установлено, что структура $\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ \bar{2} & 2 \end{pmatrix}$ устойчива вплоть до температуры отжига около 740°C , при которой происходит обратимый фазовый переход $\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ \bar{2} & 2 \end{pmatrix} - 1 \times 1$. В более поздней работе [22] с помощью высокотемпературного СТМ было показано, что переход происходит в диапазоне температур $695-770^\circ\text{C}$.

1.2. Диффузия инородных атомов по поверхности кристалла

1.2.1. Случайные блуждания

Представим себе, что адатом находится в адсорбционном положении на кристалле, поверхность которого представляет собой идеальную двухмерную решётку. Предположим, что все соседние адсорбционные положения идентичны и энергия, необходимая для перехода в соседнее адсорбционное положение, меньше энергий десорбции и растворения в кристалле. При получении энергии, превышающей энергетический барьер E , адатом перескакивает в одно из соседних адсорбционных положений, находящихся на расстоянии a . Такое поведение с некоторым приближением можно

назвать случайным блужданием или диффузией. Частота, с которой происходят прыжки, описывается выражением:

$$\Gamma = \nu \exp(-E/kT), \quad (1.1)$$

где ν – частота колебаний атома, равная $\sim 10^{13}$ Гц. Здесь k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Полагается, что $E \gg kT$.

Обозначим расстояние, которое пройдет атом за время t , как Δr . Мерой расстояния, на которое переместится атом от своего первоначального положения, служит среднеквадратичная величина $\overline{\Delta r^2}$, которая определяется как:

$$\overline{\Delta r^2} = zDt,$$

где $z = 2$ для одномерной диффузии, а для двухмерной диффузии на квадратной и гексагональной решётках – соответственно 4 и 6. D – коэффициент диффузии, характеризующий подвижность адсорбированных атомов, записывается как:

$$D = \Gamma a^2 / z. \quad (1.2)$$

Используя выражения 1.1 и 1.2, можно получить температурную зависимость коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp(-E/kT),$$

где $D_0 = \nu a^2 / z$. Величину D_0 часто называют частотным фактором, а E принято называть энергией активации. Измеряя D для разных значений температуры, можно определить D_0 и E .

В случае большого количества адсорбированных атомов и неоднородного распределения их на поверхности в результате случайного блуждания возникают потоки, приводящие к выравниванию концентрации атомов. Если отсутствуют взаимодействие частиц друг с другом, градиенты температуры, давления и другие факторы, поток атомов для одномерного процесса по первому закону Фика пропорционален градиенту концентрации

C диффундирующих атомов:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}.$$

Пространственно-временное распределение концентрации атомов в этом случае описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (1.3)$$

Такую диффузию иногда называют диффузией по механизму “перекати-поле”.

1.2.2. Диффузия из источника постоянной мощности

Источником постоянной мощности с резкой границей считается такой источник, у которого концентрация атомов C_0 на границе остается неизменной:

$$C(0, t) = C_0 \text{ для } t \neq 0,$$

$$C(x, 0) = 0 \text{ для } x > 0.$$

В этом случае решение уравнения 1.3 [23] имеет вид:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (1.4)$$

Дополнительная функция ошибок $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$,

где функция ошибок

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy.$$

Вид распределений $C(x, t)$ для разных значений t показан на рис. 1.4.

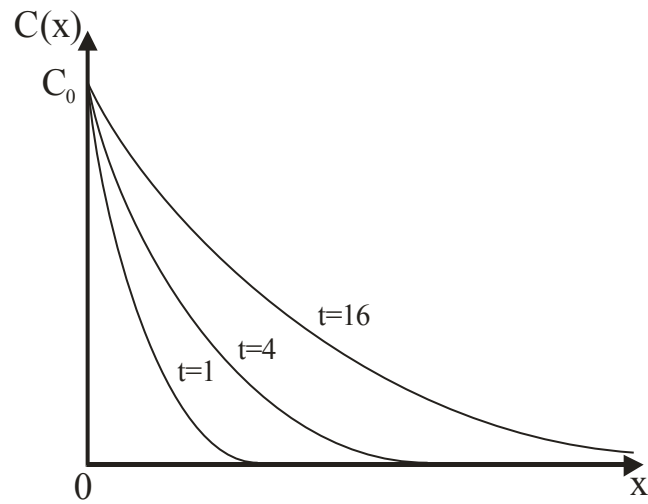


Рис. 1.4. Профили концентрационных распределений не взаимодействующих друг с другом частиц при диффузии их из источника постоянной мощности, полученные при разных длительностях отжига t .

1.2.3. Диффузия из источника постоянной мощности с учётом объёмной диффузии

Для определения пространственного распределения адсорбированных атомов необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D_v \left(\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \right), y > \delta,$$

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{D_v}{\delta} \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial y^2}, y = \delta, C(x, y, t) = C_0 \text{ при } x = 0,$$

где D_v – коэффициент объёмной диффузии, δ – толщина слоя, в котором осуществляется поверхностная диффузия, y – расстояние от поверхности кристалла.

Точное решение было получено в работе [24] и записывается следующим образом:

$$C(x, y, t) = C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc} X \frac{d\sigma}{\sigma^{\frac{3}{2}}} \right),$$

где $X = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta - 1}{\Delta - \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi + \frac{\sigma - 1}{\beta} \right)$, $\eta = \frac{x}{\sqrt{D_v t}}$, $\xi = \frac{y - \delta}{\sqrt{D_v t}}$, $\Delta = \frac{D_s}{D_v}$, $\beta = (\Delta - 1)\alpha$,

$$\alpha = \frac{\delta}{\sqrt{D_v t}}.$$

Величина α является параметром, характеризующим степень влияния объёмной диффузии на поверхностные концентрационные распределения. Как было установлено в работе [25], при значении $\alpha \approx 10$ и выше влиянием объёмной диффузии можно пренебречь. Распределения $C(x)$ в этом случае с большой степенью точности описываются выражением 1.4.

1.2.4. Твёрдофазное растекание

Под воздействием адсорбированных атомов на поверхности может происходить формирование новой поверхностной фазы. Если коэффициент диффузии атомов по поверхностной фазе много больше, чем по чистой поверхности, то диффузия атомов осуществляется по механизму твёрдофазного растекания. Этот механизм еще называют механизмом “развертывающегося ковра” [26]. Перенос вещества вдоль поверхности осуществляется посредством диффузии атомов по сформировавшейся поверхностной фазе от источника к краю распределения. На краю распределения атомы, попадая на чистую поверхность, образуют поверхностную фазу, тем самым увеличивая площадь, занятую ею, и способствуя движению фронта распределения. Концентрационные распределения, получающиеся в этом случае, резко отличаются от распределений, рассмотренных ранее. Вид распределений $C(x,t)$ для разных значений t представлен на рис. 1.5. Считая, что диффундирующие по поверхностной фазе атомы не взаимодействуют друг с другом и источником этих атомов является источник постоянной мощности, можно записать:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{для } 0 < x < \xi, t > 0,$$

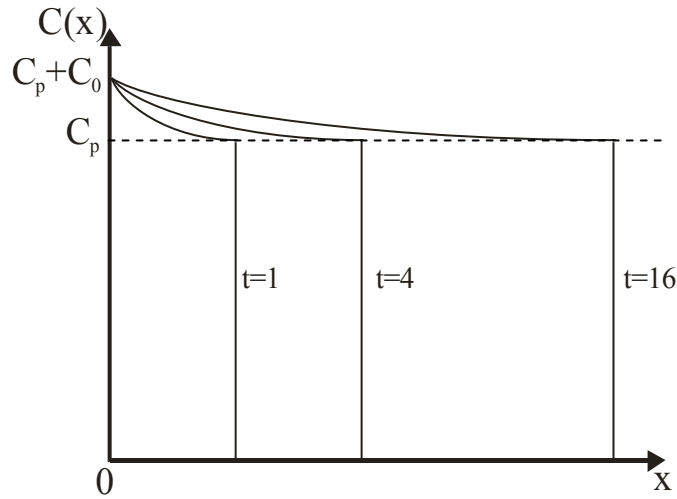
$$C(0,t) = C_0 + C_p \quad \text{для } t > 0,$$

$$C(x,0) = 0 \quad \text{для } x > 0,$$

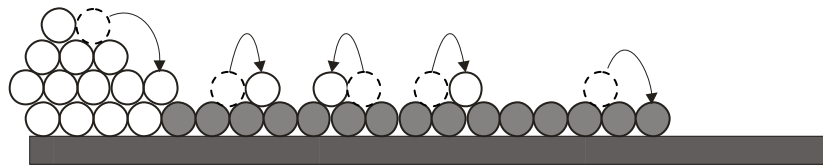
$$C(\xi,t) = C_p \quad \text{для } \xi > 0, t > 0,$$

$$D \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\xi} = -C_p \frac{\partial \xi(t)}{\partial t} \quad \text{для } \xi > 0,$$

где ξ – расстояние от источника до границы распространения адсорбированных атомов, C_p – концентрация атомов в поверхностной фазе. Решение данной задачи было выполнено в работе [27] и записывается следующим образом:



а



б

Рис. 1.5. Диффузия невзаимодействующих друг с другом частиц по механизму твёрдофазного растекания из источника постоянной мощности.

а – профили концентрационных распределений на поверхности, полученные при разных длительностях отжига t . б – схематичное изображение диффундирующих по поверхности атомов. Серые шарики – атомы, сформировавшие поверхностную фазу.

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

$$C(x,t) = 0 \quad \text{для } x > \xi.$$

Движение границы распространения адсорбированных атомов описывается следующим выражением:

$$\xi(t) = 2\sqrt{qDt} \quad \text{для } t > 0, \quad (1.5)$$

q находится из уравнения:

$$\frac{C_0}{C_p} = e^q (\pi q)^{1/2} \operatorname{erf}(\sqrt{q}).$$

(1.6)

В результате численного решения уравнения 1.6 была построена зависимость q от $\frac{C_0}{C_p}$, представленная на рис. 1.6.

Диффузия по механизму твёрдофазного растекания является частным случаем более общего случая, когда диффундирующие атомы формируют не одну, а несколько поверхностных фаз. Коэффициенты и энергии активации диффузии атомов по этим фазам, а также по чистой поверхности отличаются друг от друга. Подобным образом осуществляется диффузия золота [1] и индия [2] по поверхности Si(111).

1.2.5. Особенности поверхностной диффузии

На реальных поверхностях всегда присутствуют такие дефекты, как ступени, изломы, вакансии, примесные атомы и др. Наличие дефектов приводит к изменению энергии связи в местах их расположения по сравнению с бездефектными участками поверхности. Если атомы в процессе диффузии перемещаются на расстояния, превышающие расстояние между

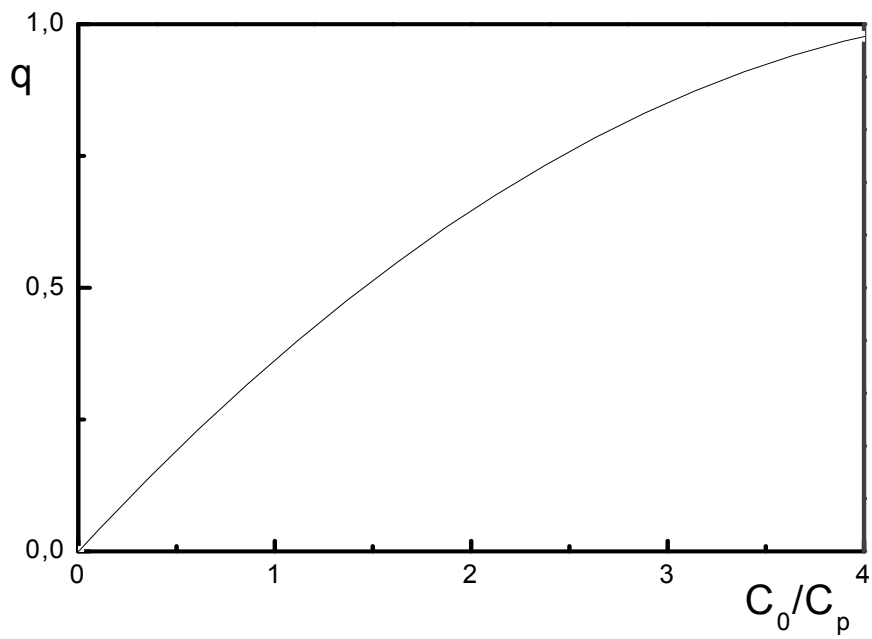


Рис. 1.6. Зависимость q от C_0/C_p , полученная в результате численного решения уравнения 1.6.

дефектами, то наличие дефектов приводит к изменению значений коэффициентов диффузии этих атомов. В этом случае говорят о диффузии массопереноса.

При значительной концентрации диффундирующих частиц необходимо учитывать их взаимодействие друг с другом. Уравнение Фика в этом случае имеет вид:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C(x,t)) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right).$$

Аналитическое решение этого уравнения существует лишь для частного вида зависимостей $D(C(x,t))$, таких, например, как $D(C(x,t))=a(C(x,t))^n$ (a и n – положительные постоянные) [28]. Распределения $C(x,t)$, получающиеся в этом случае, отличаются от распределений, формирующихся при диффузии невзаимодействующих друг с другом частиц. На рис. 1.7 показаны профили концентрации для разных значений n , формирующиеся в том случае, когда зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующих частиц имеет вид $D(C(x,t))=a(C(x,t))^n$. Можно отметить, что в данном случае существует фронт диффузии, за пределами которого концентрация частиц равна нулю.

1.2.6. Гетеродиффузия в присутствии атомов третьего элемента. Сурфактанты

Изменение свойств поверхности может приводить к изменению параметров диффузии. Такие изменения возможны при диффузии атомов одного элемента по поверхности с предварительно адсорбированными атомами другого элемента. Поверхностные фазы, сформированные атомами третьего элемента, могут изменять коэффициенты диффузии атомов исследуемого вещества. Если на чистой поверхности в процессе отжига диффундирующие частицы формируют поверхностные фазы, то наличие на поверхности атомов третьего элемента может приводить как к

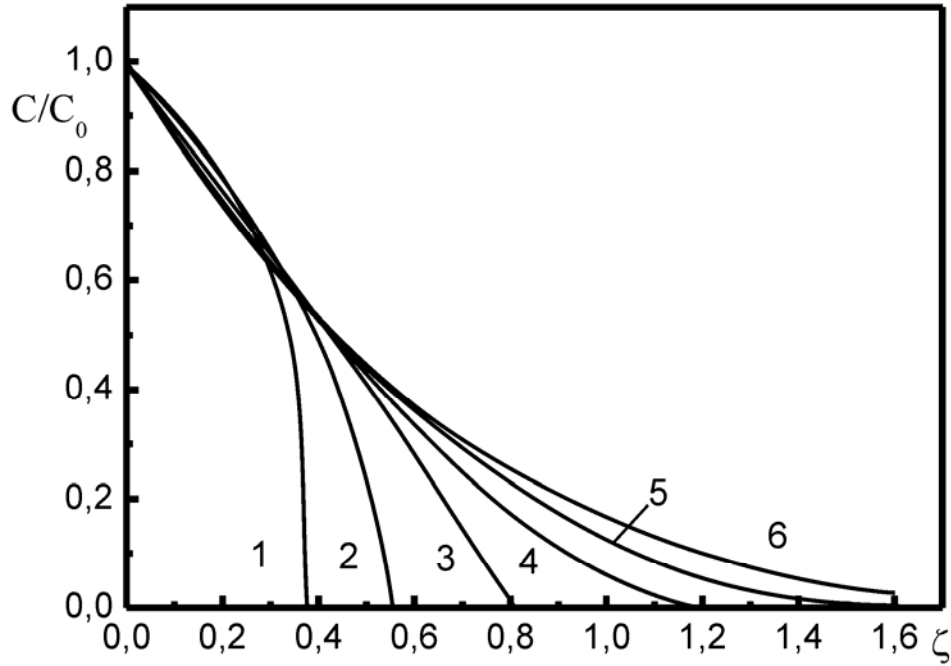


Рис. 1.7. Профили концентрации при степенной зависимости коэффициента диффузии от концентрации, в зависимости от показателя степени n : 1 – 4, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0,5, 5 – 0,25 и 6 – 0 ($D=D^0$). Диффузия из источника постоянной мощности.

$\zeta = \frac{x}{2\sqrt{D^0 t}}$, D^0 – коэффициент диффузии, когда он не зависит от концентрации.

невозможности образования этих фаз, так и образованию новых трёхкомпонентных фаз. В результате этого возможно изменение механизма диффузии.

При молекулярно-лучевой эпитаксии существует три механизма роста кристаллов. Это послойный рост (механизм Франка-Ван дер Мерве), островковый рост (механизм Вольмера-Вебера) и сначала послойный, а затем островковый рост (механизм Странского-Крастанова). Для изменения механизма роста в нужном направлении используют сурфактанты. Сурфактанты – это поверхностно активные вещества, осаждение которых на поверхность другого вещества приводит к изменению энергии поверхности и кинетики процессов на ней. Присутствие сурфактантов может способствовать как послойному, так и островковому росту на поверхности. Так при использовании в качестве сурфактантов элементов III, IV группы (As, Sb, Bi и Te) (работа [29]) происходит подавление островкового роста при эпитаксии Ge на Si. Авторы работы связывают это с уменьшением подвижности атомов германия. В то же время при использовании в качестве сурфактантов элементов V и VI группы (Ga, In, Sn и Pb), наоборот, наблюдается рост трёхмерных островков, что, в свою очередь, объясняется увеличением подвижности атомов германия. В работе [30] говорится о том, что подавление роста трёхмерных островков может быть связано не с уменьшением подвижности осаждаемых атомов, а с пассивацией сурфактантом краёв ступеней. В этом случае при подавлении роста размеров сформировавшихся островков происходит образование новых островков вплоть до момента их объединения.

ГЛАВА 2.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

2.1. Дифракция медленных электронов

2.1.1. Физические основы дифракции

Дифракция электронов – это явление рассеяния пучка электронов атомами вещества с образованием максимумов рассеяния под определенными углами к первичному пучку. В результате воздействия рассеянных электронов на люминесцентный экран можно наблюдать дифракционные картины. В формировании дифракционной картины участвуют около 1% первичных электронов, упруго-отразившихся от поверхности. Расположение и интенсивность рефлексов на этих картинах находятся в соответствии со структурой поверхности.

Медленными электронами принято считать электроны с энергиями в диапазоне 10-500 эВ. Длина волны электрона определяется выражением

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} = \sqrt{\frac{150,4}{U(\text{Å})}} \text{ Å},$$

где h – постоянная Планка, m_e – масса электрона, E – энергия электрона, e – заряд электрона, а U – ускоряющее напряжение. При исследовании поверхности наиболее удобен диапазон энергий 30-150 эВ с длиной волны $\sim 1-2 \text{ Å}$.

Глубина проникновения медленных электронов в решётку кристалла определяется потерями энергии на фонах и, главным образом, при электрон-электронном (рассеяние на плазмонах и одночастичных электронных возбуждениях) взаимодействии. В настоящее время нет строгой теории, позволяющей её рассчитывать. В связи с этим глубина

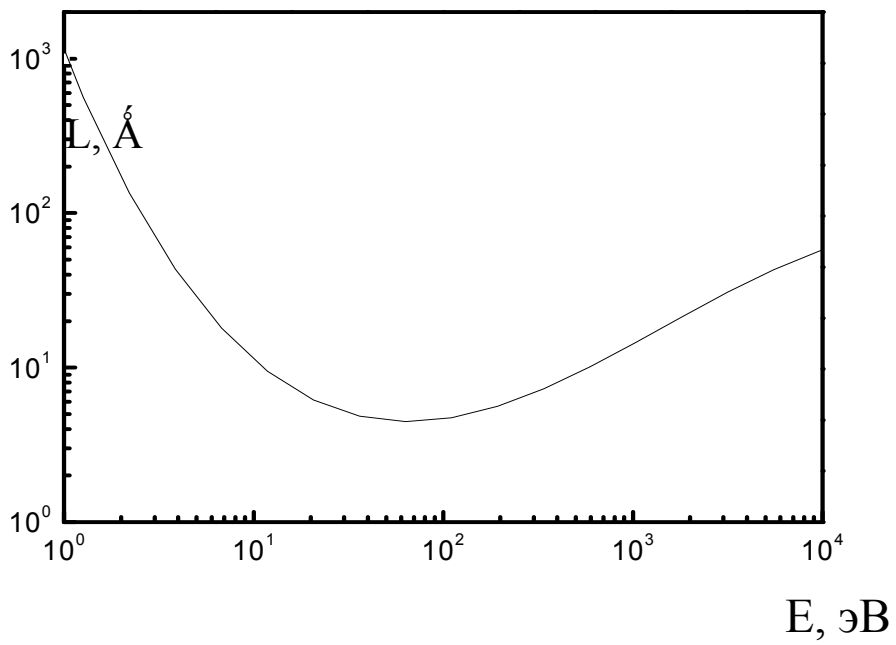


Рис. 2.1. Средняя длина свободного пробега электронов в различных материалах в зависимости от их энергии.

выхода электронов обычно определяется экспериментально и в диапазоне энергий 30-150 эВ составляет 5-10 Å или порядка 2-3 атомных слоев (рис. 2.1). Таким образом, дифракционная картина формируется упруго-рассеянными электронами и содержит в себе информацию о верхних атомных плоскостях.

Рассмотрим дифракцию на простейшей системе – линейной цепочке атомов с вектором трансляции \bar{a} (рис. 2.2). Пусть на эту цепочку атомов под углом φ_0 из бесконечно удаленного источника излучения падает луч с длиной волны λ и волновым вектором

$$\bar{k}_i = \frac{2\pi\bar{v}}{\lambda},$$

где \bar{v} – единичный вектор в направлении \bar{k}_i . Условием появления дифракционного максимума является разность хода лучей, рассеянных соседними атомами, равная целому числу длин волн. Разность хода двух лучей, рассеянных двумя соседними атомами, можно записать следующим образом:

$$a(\cos\varphi_0 - \cos\varphi) = \bar{a}(\bar{v} - \bar{v}'),$$

где φ – угол выхода рассеянных лучей, а \bar{v}' – единичный вектор в направлении \bar{k}_f . Тогда условие дифракции имеет вид

$$\bar{a}(\bar{v} - \bar{v}') = m\lambda,$$

где m – целое число. Умножив левую и правую часть на $\frac{2\pi}{\lambda}$, получаем

$$\bar{a}(\bar{k}_i - \bar{k}_f) = 2\pi m$$

или

$$\bar{a}\bar{K} = 2\pi m, \quad (2.1)$$

где $\bar{K} = \bar{k}_i - \bar{k}_f$. Это выражение называют условием дифракции Лауэ на одномерной решётке.

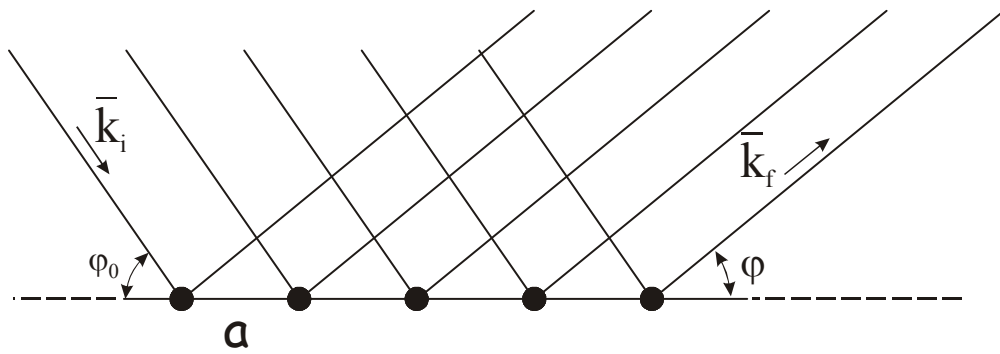


Рис. 2.2. Дифракция на линейной решётке.

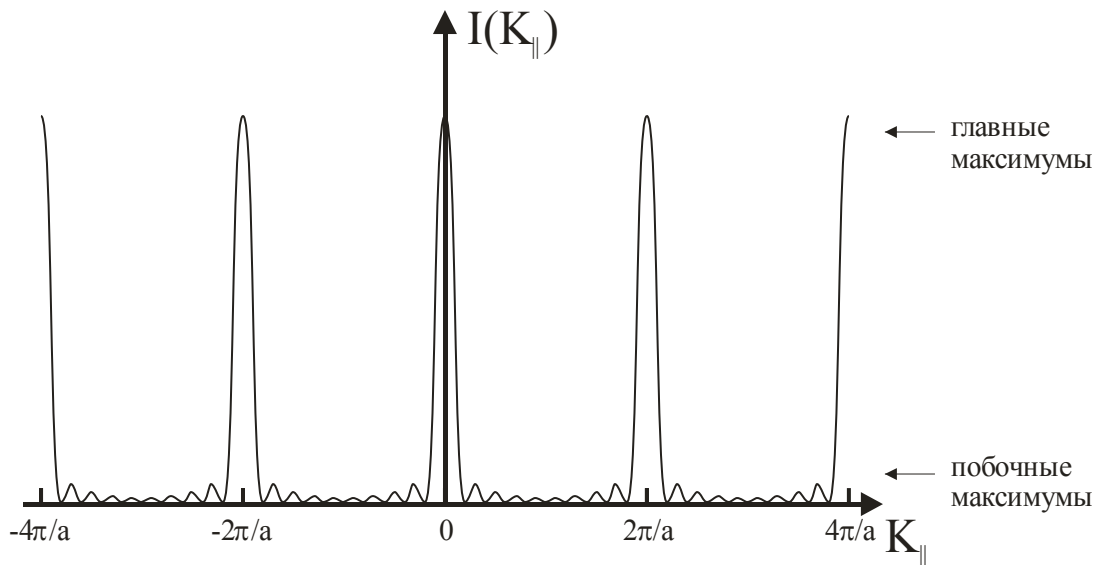


Рис. 2.3. Зависимость интенсивности дифрагированной волны от вектора рассеяния при дифракции на цепочке из 10 атомов.

В трехмерном случае главные максимумы интенсивности дифрагированных волн достигаются при

$$\bar{a}\bar{K} = 2\pi m_1, \quad \bar{b}\bar{K} = 2\pi m_2, \quad \bar{c}\bar{K} = 2\pi m_3. \quad (2.2)$$

Здесь \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} – элементарные векторы трансляций кристалла, m_1 , m_2 , m_3 – целые числа. Решение уравнений (2.2) можно записать в виде:

$$K = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*,$$

где h , k , l – целые числа, \bar{a}^* , \bar{b}^* , \bar{c}^* – основные векторы обратной решетки, определяемые выражениями:

$$\bar{a}^* = 2\pi \frac{\bar{b} \times \bar{c}}{\bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{c}}, \quad \bar{b}^* = 2\pi \frac{\bar{c} \times \bar{a}}{\bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{c}}, \quad \bar{c}^* = 2\pi \frac{\bar{a} \times \bar{b}}{\bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{c}}. \quad (2.3)$$

Трехмерная обратная решетка представляет собой систему узлов в виде точек с периодами, обратными периодам в реальной решетке.

В случае двумерной решетки с векторами элементарной ячейки \bar{a}^* и \bar{b}^* обратная решетка представляет собой сумму стержней, перпендикулярных плоскости реальной решетки, причем, векторы основных трансляций \bar{a}^* и \bar{b}^* в обратной решетке подчиняются соотношениям:

$$\bar{a}^* = 2\pi \frac{\bar{b} \times \bar{n}}{\bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{n}}, \quad \bar{b}^* = 2\pi \frac{\bar{n} \times \bar{a}}{\bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{n}},$$

где \bar{n} – единичный вектор, перпендикулярный к векторам \bar{a}^* и \bar{b}^* .

Удобным графическим построением для определения положений дифракционных максимумов волны является построение сферы Эвальда. Для этого проведем вектор \bar{k}_i так, чтобы его конец находился в начале координат обратной решетки. Затем из начала этого вектора строим сферу радиусом $k = 2\pi/\lambda$, где λ – длина волны электронов. Точки пересечения узлов обратной решетки со сферой Эвальда соответствуют положениям дифракционных максимумов. То есть дифракционная картина представляет собой сечение обратной решетки сферой Эвальда. Пример построения сферы

Эвальда для двумерной решетки в случае нормального падения первичных электронов показан на рис. 2.4.

Полная информация о структуре поверхности должна включать размеры элементарной ячейки и координаты атомов в ее пределах. Симметрия и периоды поверхностной решетки могут быть определены по геометрии электронограмм. Данные о положении атомов в элементарной ячейке в принципе должны извлекаться из зависимостей интенсивностей рефлексов от энергии электронов $I(E)$. Однако, в случае ДМЭ расшифровка структуры по кривым $I(E)$ наталкивается на большие трудности. Как упоминалось ранее, для медленных электронов эффективное сечение упругого рассеяния очень велико – 10^{-15} - 10^{-17} см², что на порядки величин больше, чем для рентгеновских лучей. Поэтому в ДМЭ существенную роль играют процессы многократного рассеяния, и оказывается неприменимой кинематическая или геометрическая теория дифракции, учитывающая лишь однократное рассеяние и пренебрегающая возможностью того, что дифракционные пучки могут, в свою очередь играть роль первичных электронов. ДМЭ обычно называют «динамическим» процессом. Динамическая теория ДМЭ создана, но, как уже отмечалось, строгий структурный анализ поверхностных решеток с использованием динамической теории пока практически неосуществим из-за необходимости проведения большого объема вычислительных операций при расчетах структур с большими элементарными ячейками.

В настоящее время наиболее богатая информация о структуре поверхности извлекается из геометрического анализа электронограмм, полученных при разных длинах электронных волн, при качественном учете соотношения интенсивностей различных рефлексов и их формы. В то время, как интенсивности дифракционных пучков зависят от сложных механизмов взаимодействия электронов с поверхностью кристалла, положения рефлексов однозначно определяются относительными фазами отраженных волн, которые зависят только от периодов поверхностной структуры, но не от механизма рассеяния. Поэтому геометрия картин ДМЭ может

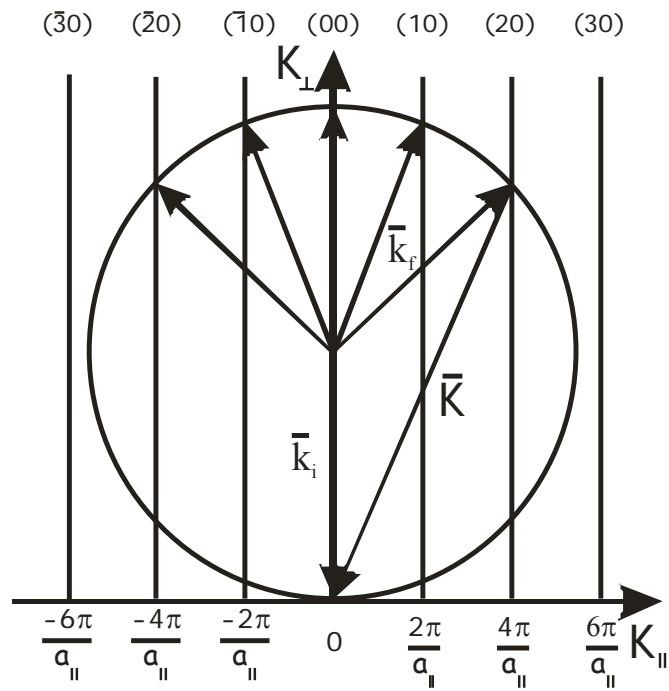


Рис. 2.4. Построение сферы Эвальда для плоской поверхностной решётки с периодом a_{\parallel} . \bar{k}_i и \bar{k}_f – волновые векторы падающей и отраженной волн.

анализироваться с использованием кинематической теории дифракции. При этом получается информация о симметрии поверхностной решетки и периодах элементарных ячеек, изменениях поверхностных структур в результате превращений на поверхности. Могут быть измерены высота атомных ступеней, ширина террасы между ступенями, индцированы фасеточные плоскости на поверхности и т. д. Важная информация может быть получена из анализа формы дифракционных рефлексов.

Рассмотрим некоторые сведения из кинематической теории дифракции электронов.

Амплитуду волны, рассеянной на цепочке, состоящей из N атомов, можно представить, как сумму амплитуд волн, рассеянных всеми рассеивающими центрами:

$$\Psi(\bar{K}) = \sum_{q=0}^{N-1} \exp(iqa\bar{K}) \quad (2.4)$$

Тогда распределение интенсивности рассеянной волны:

$$I(\bar{K}) = \left| \sum_{q=0}^{N-1} \exp(iqa\bar{K}) \right|^2 \propto \left| \frac{\exp(iNa\bar{K}) - 1}{\exp(ia\bar{K}) - 1} \right|^2 = \frac{1 - \cos(Na\bar{K})}{1 - \cos(a\bar{K})} = \frac{\sin^2 \frac{Na\bar{K}}{2}}{\sin^2 \frac{a\bar{K}}{2}}, \quad (2.5)$$

где суммирование производится с помощью формулы для геометрической прогрессии, а переход к тригонометрическим функциям осуществляется с помощью формулы Эйлера. Интенсивность рассеянной волны достигает максимума при значении $\sin \frac{a\bar{K}}{2} = 0$, то есть при выполнении условия 2.1. Её значение при этом пропорционально N^2 . Можно показать, что ширина максимумов на полувысоте обратно пропорциональна N . Зависимость интенсивности $I(\bar{K})$ для $N = 10$ представлена на рис. 2.3. Помимо главных максимумов имеются второстепенные максимумы, число которых равно $N-2$. Интенсивность этих максимумов быстро убывает с увеличением N .

Приведённые соотношения получены на основе представления

электрона в виде монохроматической волны, что является грубым приближением. Более близким является представление электрона в виде волнового пакета. Дифракционная картина представляет собой результат наложения актов взаимодействия отдельных электронов с веществом. При этом площадь поверхности, о которой получается информация, определяется пространственной протяженностью волнового пакета или его когерентной длиной. Как следует из соотношения неопределенностей, пространственная протяженность волнового пакета в некотором направлении обратно пропорциональна разбросу по волновому числу в том же направлении:

$$\Delta x \cdot \Delta k_x \approx 2\pi, \quad \Delta y \cdot \Delta k_y \approx 2\pi.$$

Волновой пакет можно представить в виде цилиндра с поперечной и продольной длинами когерентности. Поперечная длина когерентности описывается следующим выражением:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\left(1 + \frac{\Delta E}{2E}\right)\beta}, \quad (2.6)$$

где, β – угол схождения первичного пучка электронов, а E и ΔE – соответственно, средняя энергия электрона и её разброс в пучке. В силу симметрии электронного пучка длины когерентности вдоль осей Δx и Δy равны. Влияние β и ΔE на длину когерентности неодинаково. Установлено, что тепловой разброс электронов и нестабильность источников питания настолько малы, что они не играют существенной роли, и ими можно пренебречь [31, 32]. Поэтому выражение 2.6 приобретает вид:

$$\Delta x = \Delta y \approx \frac{\lambda}{\beta}.$$

Для характерных величин λ и β , равных, соответственно, единицам A° и около 10^{-2} радиан, Δx имеет величину порядка сотен A° . Если участки с поверхностной структурой имеют размеры меньше когерентной длины электронов, дифракционные рефлексии будут уширяться, а их интенсивность

– уменьшаться. По уширению рефлексов можно оценить Δx , используя формулу:

$$\Delta x = \frac{2\pi}{d^*},$$

где d^* – ширина рефлекса на его полувысоте.

Участки поверхности с неупорядоченной структурой не приводят к появлению дифракционных рефлексов, и на картинах ДМЭ вносят свой вклад в фоновую засветку экрана.

Используя кинематическое приближение, можно также определять параметры ступеней (ширину террасы, высоту ступени) и угол наклона ступенчатой поверхности по отношению к плоскости террасы, определять индексы и структуру фасеточных плоскостей. В некоторых случаях можно также определить средние размеры островков, расстояния между ними, их форму.

2.1.2. Аппаратура

Схема метода ДМЭ представлена на рис. 2.5. Часть электронов, рассеянных или излучённых образцом, движутся в сторону люминесцентного экрана. Первая сетка служит для создания пространства вокруг образца, свободного от электрического поля. На вторую и третью сетки подан отрицательный потенциал по величине несколько меньший величины ускоряющего напряжения электронной пушки. Эти сетки пропускают в сторону экрана только упруго отраженные электроны. Последняя, четвертая, сетка необходима для уменьшения искажения поля в области второй и третьей сетки напряжением, приложенным к экрану. Упруго рассеянные электроны, прошедшие через сетки, ускоряются высоким напряжением, приложенным к экрану, и при попадании на люминофор вызывают его свечение. Дополнительную информацию о методе ДМЭ можно найти в работах [31, 33, 34].

2.2. Электронная оже-спектроскопия

2.2.1. Физические принципы оже-спектроскопии

Оже-процесс заключается в следующем: падающий электрон, если он обладает достаточной энергией, может выбить электрон с внутренней оболочки K атома (K, L, M, N , и т.д. – буквы, обозначающие электронные оболочки атомного ядра). Образовавшаяся вакансия может быть заполнена другим электроном, располагавшимся до этого на другой оболочке, например, L_1 . Выделяющаяся при этом энергия $E_K - E_{L_1}$ либо излучается в виде фотона, либо передается другому электрону, находящемуся, например, на уровне L_2 . Этот электрон выходит в вакуум и регистрируется как оже-электрон. Оже-сигнал, регистрируемый оже-анализатором, обозначается как $Z_{KL_1L_2}(E_i)$ где Z – химический элемент, а E_i – энергия оже-электронов этого элемента в эВ. Величина энергии E_i определяется по формуле:

$$E_i = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \phi,$$

где ϕ – работа выхода.

Для разных химических элементов энергии оже-электронов различны, что делает возможным с помощью ЭОС определение состава исследуемого вещества. Длина свободного пробега оже-электронов не велика (4-40Å), что способствует высокой чувствительности метода к составу поверхности.

2.2.2. Устройство оже-спектрометра

Существует несколько типов оже-спектрометров. В настоящее время наиболее часто используются спектрометры типа цилиндрическое зеркало. Эти спектрометры обладают хорошим отношением сигнал/шум. Схема такого спектрометра приведена на рис. 2.7. Конструктивно такой спектрометр состоит из двух коаксиальных цилиндров. Пучок электронов, создаваемый электронной пушкой, фокусируется до диаметра в несколько

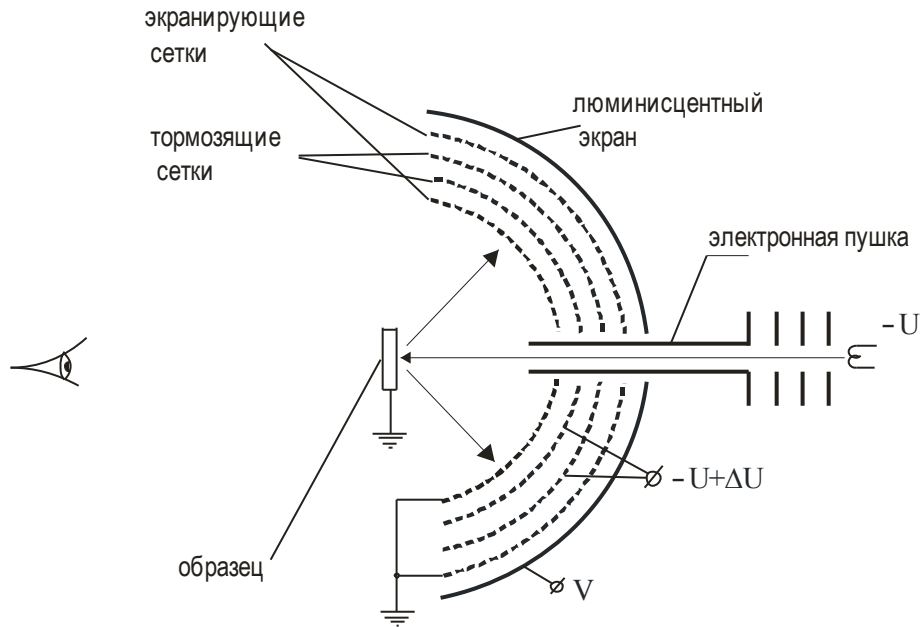


Рис. 2.5. Схема метода ДМЭ.

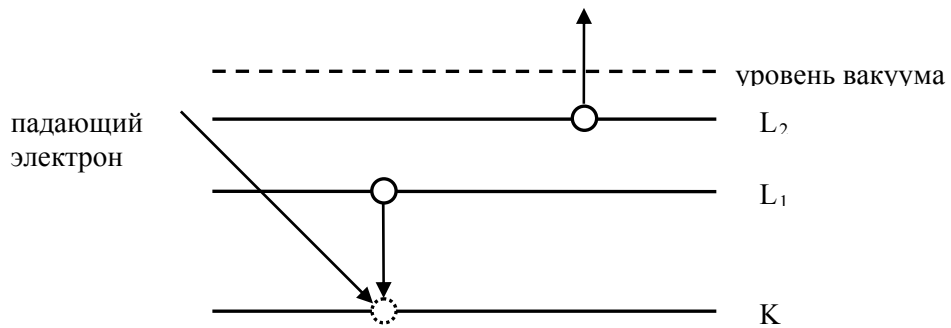


Рис. 2.6. Схема оже-процесса.

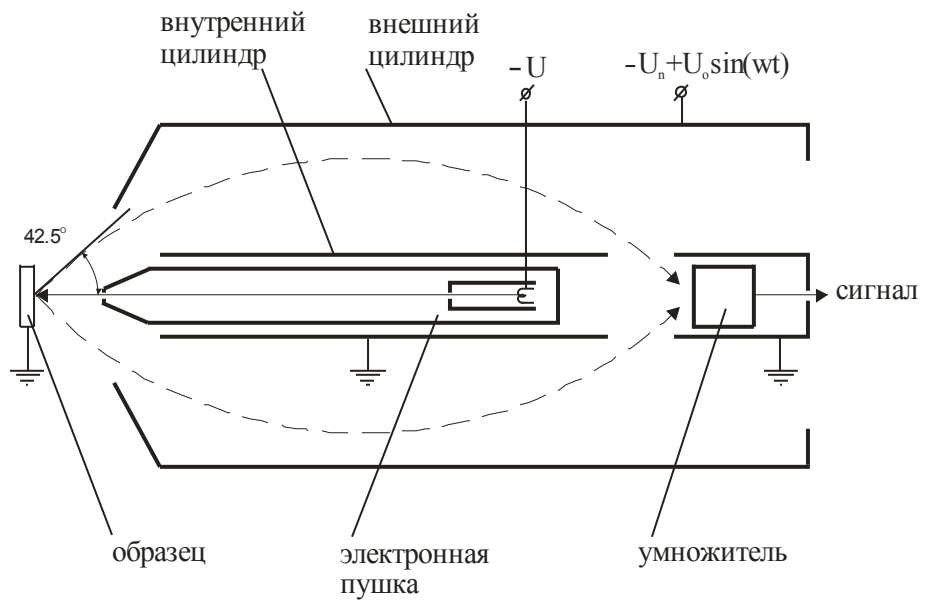


Рис. 2.7. Схема цилиндрического зеркального энергоанализатора.

мкм и менее на поверхности образца. Первичные электроны вызывают вторичную эмиссию. Вторичные электроны, вылетающие под средним углом $42^{\circ}20'$ к оси симметрии, попадают в кольцевую входную щель. Пилообразно изменяющийся отрицательный потенциал, прикладываемый к внешнему цилиндру, искривляет траектории электронов и направляет их в выходную щель, а затем в выходную диафрагму. При некоторой величине приложенного к внешнему цилиндру напряжения пройти через выходную щель и попасть на электронный умножитель могут только электроны с определенной энергией. Поскольку потенциал на внешнем цилиндре пилообразно изменяется, сигнал на выходе анализатора показывает распределение вторичных электронов по энергии $N(E)$. Спектры $N(E)$ содержат оже-пики при определенных энергиях. Более четко их можно регистрировать на дифференциальных спектрах $N'(E)$ распределения. Чтобы получить спектры $N'(E)$, на пилообразное напряжение U_n накладывается переменный сигнал малой амплитуды $U = U_0 \sin(\omega t)$. Ток оже-электронов, попавших в умножитель при этом $I_i = I(U_i + U)$. Так как U много меньше U_n , то I_i можно разложить в ряд Тейлора:

$$I(U_i + U) = I(U_i) + I'U_0 \sin \omega t - \frac{I''}{4}U_0^2 \cos(2\omega t) + \dots$$

Дифференциальную кривую энергораспределения получают, подавая сигнал с коллектора на синхронный детектор. Выделение этой кривой происходит при подаче на синхронный детектор опорного сигнала с частотой ω . Энергетическое положение оже-пигов определяется по положению их минимумов на дифференциальной кривой энергораспределения. Амплитуды оже-пигов исследуемых материалов обычно определяют как расстояние по вертикали между минимумом и максимумом каждого из них. В том случае, если низкоэнергетичная часть оже-пика искажена из-за неупругого взаимодействия оже-электронов с решёткой, его амплитуду следует определять как расстояние по вертикали между минимумом и уровнем шума.

Увеличение амплитуды модуляции приводит к росту интенсивности оже-сигнала, но одновременно с этим падает разрешение анализатора по энергии.

2.2.3. Количественный анализ с помощью оже-спектроскопии

Ток оже-электронов от атомов элемента А описывается следующим выражением [35]:

$$I_A = I_p \sigma_A T \gamma_A (1 + r_A) \frac{1}{4\pi} \iiint N_A(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_A \cos \alpha}\right) \sin \alpha d\varphi d\alpha dz$$

где I_p – ток первичного пучка электронов с энергией E_p , σ_A – сечение

ионизации внутреннего уровня электронами с энергией E_p , T – пропускание анализатора, γ_A – вероятность оже-перехода, $(1+r_A)$ – фактор обратного рассеяния электронов, $N_A(z)$ – концентрация атомов элемента А в зависимости от глубины z , λ_A – глубина выхода оже-электронов в материале исследуемого образца и приближенно равна длине свободного пробега, φ – азимутальный угол выхода оже-электронов, α – угол выхода оже-электронов относительно нормали к поверхности. Для тока оже-электронов, поступающих в оже-анализатор при нормальном расположении поверхности исследуемого образца по отношению к оси анализатора, угол α соответствует углу между осью анализатора и направлением выхода оже-электронов, попадающих в анализатор, и равен 42.5° . Для расчёта концентрации элемента с помощью этой формулы необходимо измерять I_p и знать значения остальных параметров. В настоящее время из-за сложностей с определением σ_A , γ_A и $(1+r_A)$ этот метод не применяется, а используется метод коэффициентов элементной чувствительности.

Рассмотрим однородную двухкомпонентную систему, состоящую из элементов А и В. Удобнее рассматривать не I_A и I_B , а отношение I_A / I_B ,

сравнивая его с I_A^∞ / I_B^∞ , где I_A^∞ и I_B^∞ – интенсивности сигналов от чистых элементов А и В. Если пренебречь обратным рассеянием и глубиной выхода оже-электронов, то выражение, описывающее атомную долю вещества А имеет следующий вид:

$$\theta_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{I_A / I_A^\infty + I_B / I_B^\infty} = \frac{I_A / S_A}{I_A / S_A + I_B}, \quad (2.7)$$

где $S_A = I_A^\infty / I_B^\infty$ – относительная чувствительность элемента А к элементу В (её еще называют коэффициентом элементной чувствительности), которую можно получить с помощью атласа оже-спектров чистых элементов [36] или путем измерения I_A и I_B в калибровочных экспериментах. Для многокомпонентной системы выражение 2.7 имеет вид:

$$\theta_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_i I_i / S_i}. \quad (2.8)$$

Использование 2.8 при расчёте концентраций элементов системы с неоднородным составом или со сформированными на поверхности трёхмерными островками адсорбата приводит к дополнительным погрешностям в вычислениях.

Если атомы примеси находятся на поверхности, не перемешиваясь с атомами подложки, и величина образующегося покрытия не превышает одного монослоя, то концентрацию этой примеси можно рассчитать более точно, чем при использовании 2.8. В этом случае сигнал от слоя элемента А, находящегося на поверхности подложки может быть представлен следующим образом:

$$I_A = I_A^\infty \theta_A \left(1 - \exp \left[-a_A / \lambda_A(E_A) \cos \alpha \right] \right), \quad (2.9)$$

где a_A – межатомное расстояние в веществе А, $\lambda_A(E_A)$ – длина свободного пробега оже-электрона вещества А с энергией E_A в веществе А [37].

Сигнал подложки В, не полностью покрытый монослоем элемента А, описывается простой суммой неослабленной эмиссии с $(1-\theta_A)$ доли поверхности подложки и ослабленной эмиссии с θ_A доли поверхности подложки:

$$I_B = I_B^\infty \left(1 - \theta_A + \theta_A \exp \left[-\frac{a_A}{\lambda_A(E_B)} \cos \alpha \right] \right). \quad (2.10)$$

Подставляя 2.9 и 2.10 в 2.7 получаем следующее выражение:

$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \frac{\theta_A (1 - \exp[-a_A/\lambda_A(E_A) \cos \alpha])}{1 - \theta_A (1 - \exp[-a_A/\lambda_A(E_B) \cos \alpha])}.$$

Для расчёта концентрации элемента на поверхности удобнее преобразовать это выражение следующим образом:

$$\theta_A = \frac{I_A/S_A}{I_B \left(1 - \exp \left[-\frac{a_A}{\lambda_A(E_A)} \cos \alpha \right] \right) + I_A/S_A \left(1 - \exp \left[-\frac{a_A}{\lambda_A(E_B)} \cos \alpha \right] \right)}. \quad (2.11)$$

2.3. Экспериментальная аппаратура

Исследования проводились на установке LAS-2000 фирмы Riber. Установка состоит из шлюзовой и рабочей камер. В рабочей камере размещены оже-спектрометр и дифрактометр медленных электронов.

В исходном состоянии установка была рассчитана на загрузку одной платформы с закрепленным на ней образцом. Нагрев образцов в этой платформе осуществлялся косвенным методом, что не давало возможности производить очистку поверхности путем прогрева её при температуре порядка 1250°C. В установке также отсутствовали испарители, с помощью которых можно было бы осуществлять адсорбцию атомов различных материалов на поверхность образца. В связи с этим были сконструированы и изготовлены новая платформа, держатель новой платформы, накопитель образцов и испарители. На рис. 2.8 и рис. 2.9 схематично показана

платформа с закреплённым на ней образцом. На рис. 2.9 – платформа, установленная в держатель платформы, который закреплён на манипуляторе,

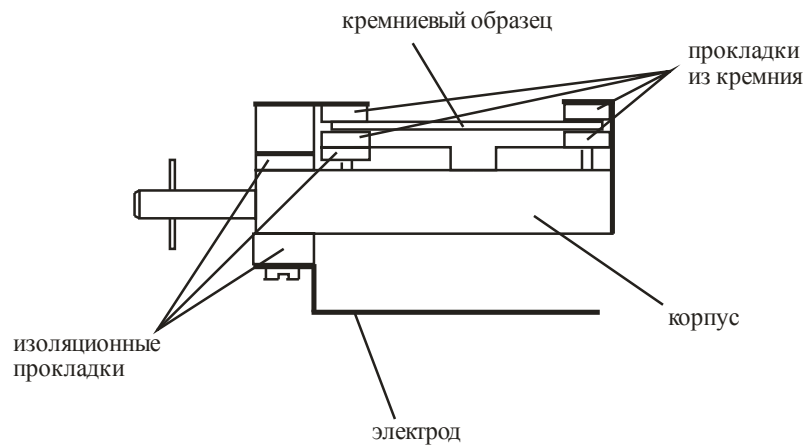


Рис. 2.8. Схема платформы с закрепленным на ней кремниевым образцом.

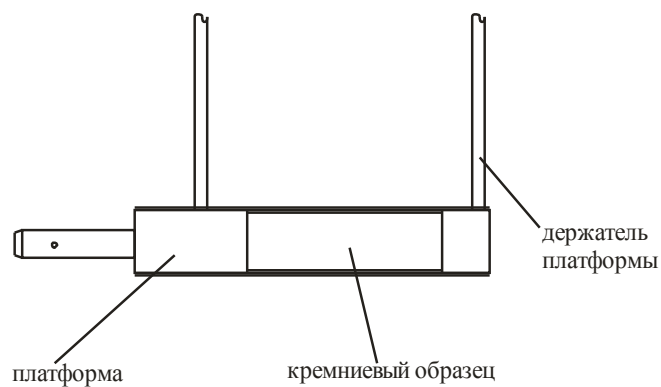


Рис. 2.9. Схема держателя платформы с установленной платформой (вид со стороны закреплённого в платформе образца)

находящемся в основной камере. При изготовлении платформ использовались молибден и тантал. Для исключения непосредственного контакта с металлическими деталями платформы кремниевый образец закрепляется на платформе через прокладки так же изготовленные из кремния. Новая платформа была сконструирована так, что прогрев образца, закреплённого на ней, осуществляется путем пропускания тока непосредственно через образец. Подвод тока к образцу осуществляется через корпус и электрод платформы. Кроме того, были минимизированы размеры как платформы, так и держателя платформы. Это делалось для того чтобы при работе с ДМЭ платформа и держатель платформы как можно меньше загорали люминисцентный экран дифрактометра.

Накопитель образцов и испарители были размещены в шлюзовой камере (рис. 2.10). Три испарителя установлены на нижнем фланце шлюзовой камеры и отделены друг от друга разделительными экранами. Поток атомов формируется коллиматором, а его прерывание осуществляется заслонкой.

Накопитель образцов расположен над испарителями, и имеет четыре посадочных места. В одном из них образец можно одновременно прогревать и осаждать на него вещество из испарителей. Положение образца при этом можно регулировать с помощью манипулятора, на котором закреплен накопитель. Испарители можно менять в зависимости от того, какие материалы необходимо осаждать на поверхность образца.

2.4. Подготовка образцов кремния

Исходные пластины необходимой ориентации получали из слитков монокристаллического кремния марки КДБ-1. Для этого слитки ориентировали и резали на шайбы. Полученные шайбы подвергались химико-механической полировке. Для удаления нарушенного слоя,

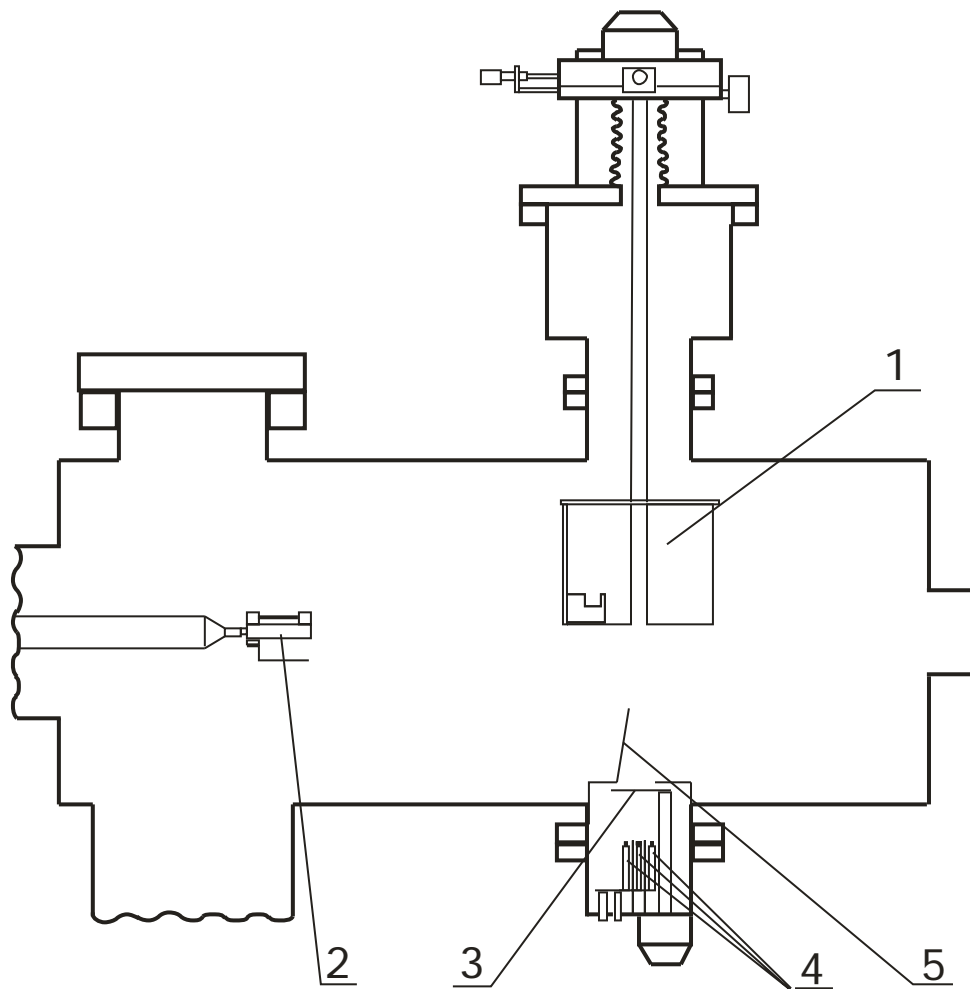


Рис. 2.10. Схема шлюзовой камеры. 1 – накопитель образцов, 2 – платформа с кремниевым образцом, 3 – заслонка, 4 – испарители, 5 – коллиматор.

образующегося при шлифовке и полировке, проводилось окисление пластин. Из пластин нарезались образцы с размерами порядка $20 \times 5 \times 0,3$ мм³. Точность ориентации образцов контролировалась с помощью рентгеновского дифрактометра и составляла 10-15 минут. В экспериментах использовались образцы кремния ориентации (111), (100) и (110).

Перед установкой в камеру образцы обезжиривались в толуоле. В концентрированной плавиковой кислоте с поверхности образцов удалялся окисленный слой, а затем они промывались в деионизованной воде. Обработанные таким образом образцы устанавливались в платформу и помещались затем в вакуумную камеру. Кремниевые прокладки, через которые образец закрепляется в платформе, перед установкой также подвергались обезжириванию и травлению.

Температура образца во время прогрева задавалась величиной пропускаемого тока. Для установки требуемой температуры рассчитывалась зависимость температуры образца от величины пропускаемого тока с учетом его размеров. Расчёт осуществлялся исходя из равенства подводимой к образцу и излучаемой им мощности для коэффициента серости кремния в пределах 0,7-0,8 и основывался на измерениях, проводившихся с помощью оптического пирометра при температурах выше 800°C. Расчёт зависимостей проводился для температур от 300°C до 1300°C, при которых проводимость в образце определяется собственными носителями. Таким образом, можно устанавливать температуру образца с точностью $\pm 20^\circ\text{C}$. Контроль температуры образца в диапазоне от 100°C до 300°C осуществлялся с помощью термопары.

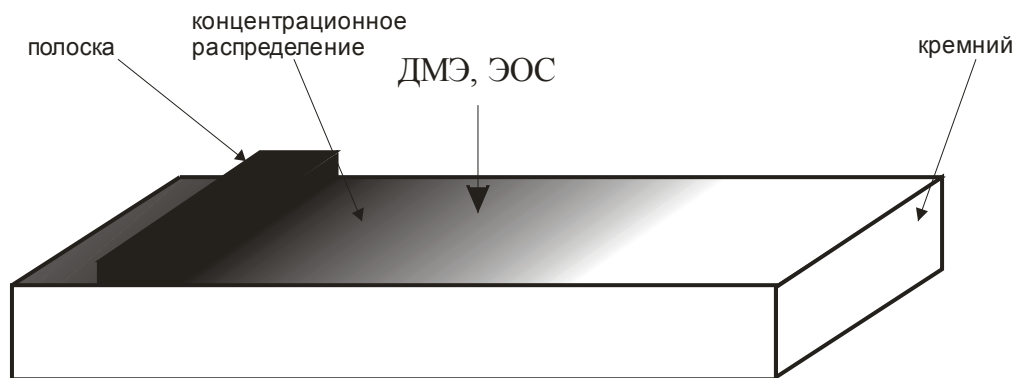
Для получения атомарно-чистой поверхности образцы прогревались в вакуумной камере при давлении 10^{-10} мм рт.ст. при 600°C в течение нескольких часов. Окончательная очистка происходила в результате отжига при температуре около 1250°C в течение 1–2 минут. После охлаждения образцов с помощью ДМЭ можно было наблюдать дифракционные картины

от хорошо известных структур Si(111)–7×7, Si(100)–2×1 и Si(110)– $\begin{pmatrix} 11 & 5 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$.

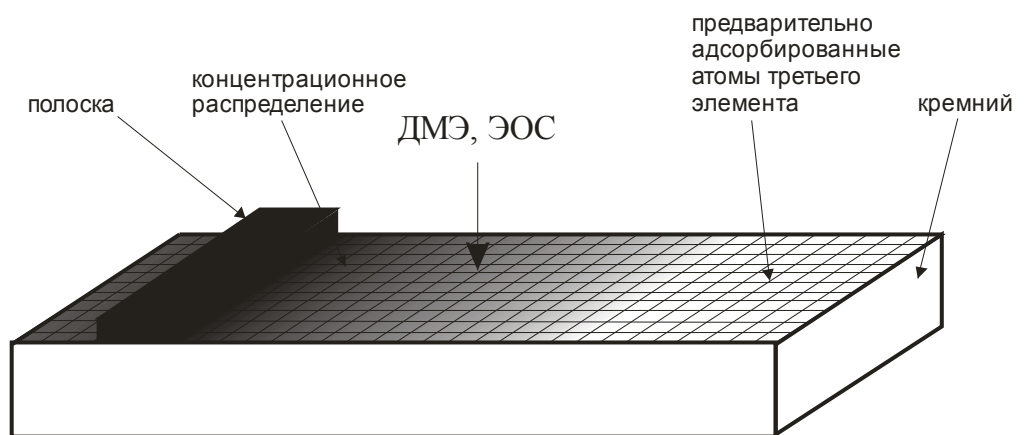
Охлаждение происходило благодаря радиационному излучению и отводу тепла через крепления образца после отключения тока, протекающего через образец. Средняя скорость охлаждения в диапазоне температур 600–1250°C составляла 100–150°C/сек. Наличие примесей контролировалось с помощью оже-спектрометра. Отношение сигнал/шум для пика Si_{LVV} (92 эВ) составляло около 2×10^3 . Диаметр первичного пучка электронов имел величину порядка 30 мкм при токе 1 мкА, а энергия $E_p=3000$ эВ. Структура поверхности контролировалась с помощью ДМЭ. Диаметр электронного пучка дифракционной пушки составлял величину около 0,8 мм.

2.5. Методика эксперимента

Эксперименты выполнялись по следующей схеме. На первом этапе на поверхность подготовленного образца осаждается полоска вещества шириной несколько миллиметров и толщиной около 40 монослоёв (МС), как это показано на рис. 2.11а. Затем образец прогревается при определенной температуре в течение времени, достаточного для получения в результате диффузии протяженного концентрационного распределения вещества $C(x)$ (x – расстояние от края полоски). Полученное распределение фиксируется с помощью ЭОС, а структура поверхности исследуется методом ДМЭ. На заключительном этапе по распределению $C(x)$ осуществляется расчёт диффузионных параметров. В том случае, если диффузия вещества исследуется не по чистой поверхности, а по поверхности с адсорбированными атомами третьего элемента, то перед напылением полоски проводится осаждение атомов этого вещества на всю поверхность образца (рис. 2.11б). Рассмотрим более подробно составляющие эксперимента.



а



б

Рис. 2.11. Схема эксперимента при исследовании диффузии адсорбированных атомов. а – вдоль чистой поверхности кремния; б – вдоль поверхности кремния с предварительно адсорбированными атомами третьего элемента.

2.5.1. Осаждение инородных атомов на поверхность кремния

В качестве испарителей атомов металлов использовались танталовые полоски с размерами $30 \times 2 \times 0,05$ мм³ с прикрепленными к ним кусочками испаряемого материала. Кусочки закреплялись на полосках с помощью точечной сварки на воздухе или путём расплавления их непосредственно в вакуумной камере. При изготовлении испарителей олова и германия применялись полоски из вольфрама и кремния соответственно. Полоска кремния имела размеры $20 \times 3 \times 0,3$ мм³. Давление остаточных газов в процессе напыления не превышало 1×10^{-9} мм рт. ст. Концентрации примесей в испаряемых веществах были менее 0,01% за исключением никеля, для которого концентрация примесей не превышала 0,1%. Нагрев источников осуществлялся путем прямого пропускания тока. Скорость осаждения составляла 0,01–0,2 МС/мин. Скорость напыления определялась по величине покрытия и времени напыления. Плотность адсорбированных атомов, соответствующих величине покрытия в 1 МС, зависит от ориентации поверхности. Для Si(111) - 1 МС = $7,8 \times 10^{14}$ см⁻², для Si(100) - 1 МС = $6,8 \times 10^{14}$ см⁻², и для Si(110) 1 МС = $9,6 \times 10^{14}$ см⁻². Количество нанесенного вещества определялось несколькими способами, описанными ниже.

Определить количество осаждённого вещества можно в том случае, если известна зависимость структуры поверхности от величины покрытия адсорбированных атомов и температуры отжига. Точность измерений повышается, если известны граничные значения покрытий, при которых существуют поверхностные структуры. Воспроизведя поверхностную структуру вблизи границы её существования, можно определить величину покрытия по расположению этой границы на диаграмме состояний структуры поверхности. Этот способ использовался при определении количества осаждённого германия (разделы 3.1 и 4.1) по нижней границе начала формирования структуры Si(111)–5×5–Ge, которой соответствует 1,5 МС германия [38–40]. Структура Si(111)– $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ –Sn (разделы 3.3, 4.1,

4.4) формировалась вблизи нижней границы её существования при количестве осаждённого олова около 1 МС [41].

Зависимость оже-сигнала от количества адсорбированного вещества будет иметь излом, если рост этого вещества происходит по механизму Странского–Крастанова. Это связано с завершением формирования смачивающего слоя, после чего начинается рост трёхмерных островков. Малая длина свободного пробега оже-электронов приводит к нелинейной зависимости оже-сигнала от количества осаждённого вещества и соответственно появлению излома при формировании трёхмерных островков. Этот способ использовался при определении величины покрытия свинца (раздел 3.2). В процессе роста свинца на грани Si(100) при комнатной температуре излом наблюдается по достижению покрытия, равного величине в 1 МС [42].

Если в литературе приводятся оже-спектры от поверхности с определенной величиной покрытия адсорбата, то, экспериментальным путем изменяя время напыления и температуру источника, можно получить такие же оже-спектры и тем самым определить количество напылённого вещества. Описанный способ применялся при определении величины покрытия никеля, кобальта, меди и железа по оже-спектрам и соответствующим им покрытиям, приведенным в соответствующих работах [43], [44], [45] и [46] (разделы 3.4, 3.5, 3.6, 4.2 и 4.3). Измерение количества осаждённого вещества в приведённых работах проводилось с помощью кварцевых весов.

Источником диффундирующих атомов на поверхности образца служила полоска осаждённого вещества. Количество осаждённого вещества было около 40 МС. Из-за того, что испарители не являются точечными источниками, концентрация адсорбируемых атомов на краю полоски плавно менялась от максимума до нуля. Протяженность этой области определялась геометрией испарителей, коллиматора и образца и была менее 100 мкм.

Измерения с помощью ЭОС показали наличие примесей углерода и кислорода на поверхности, занятой полоской, с концентрациями менее 1-2 атомных (ат.) %, а на поверхности вне полоски менее 1 ат. %.

2.5.2. Обработка экспериментальных результатов

Для измерения концентраций адсорбированных атомов на поверхности кремния с помощью ЭОС использовались оже-пики: Si_{LVV} (92 эВ), Ge_{LMM} (1147 эВ), Ni_{LMM} (848 эВ), Co_{LMM} (775 эВ), Cu_{LMM} (920 эВ), Sn_{MNN} (430 эВ), Fe_{LMM} (703 эВ), C_{KLL} (272 эВ), O_{KLL} (503 эВ). Из-за наложения оже-пигов Si_{LVV} (92 эВ) и Pb_{NOO} (94 эВ) для измерения концентрации свинца использовались оже-пики Si_{KLL} (1619 эВ) и Pb_{NOO} (249 эВ). В качестве примера на рис. 2.12 представлен оже-спектр от поверхности Si(110) с адсорбированным Sn.

При расчёте концентраций Ge, Pb и Cu на чистой поверхности кремния использовалось выражение 2.11, т. к. предполагалось, что атомы этих элементов находятся на поверхности и величина покрытия не превышает 1 МС. В других случаях расчёт концентраций адсорбированных атомов проводился с помощью выражения 2.8. При расчётах использовались размеры a_A атомов элементов, взятые из справочника [47].

Для расчёта коэффициентов диффузии по полученным распределениям $C(x)$ необходимо определить положение точки $x=0$. Эта точка находится на краю полоски вещества, осаждённого при комнатной температуре. Так как концентрация вещества на краю полоски меняется от максимума до нуля не резко, а постепенно, на протяжении примерно 100 мкм, то за точку $x=0$ принимаем такую точку концентрации вещества, в которой ближе всего подходит к распределению, сформировавшемуся на поверхности вне полоски.

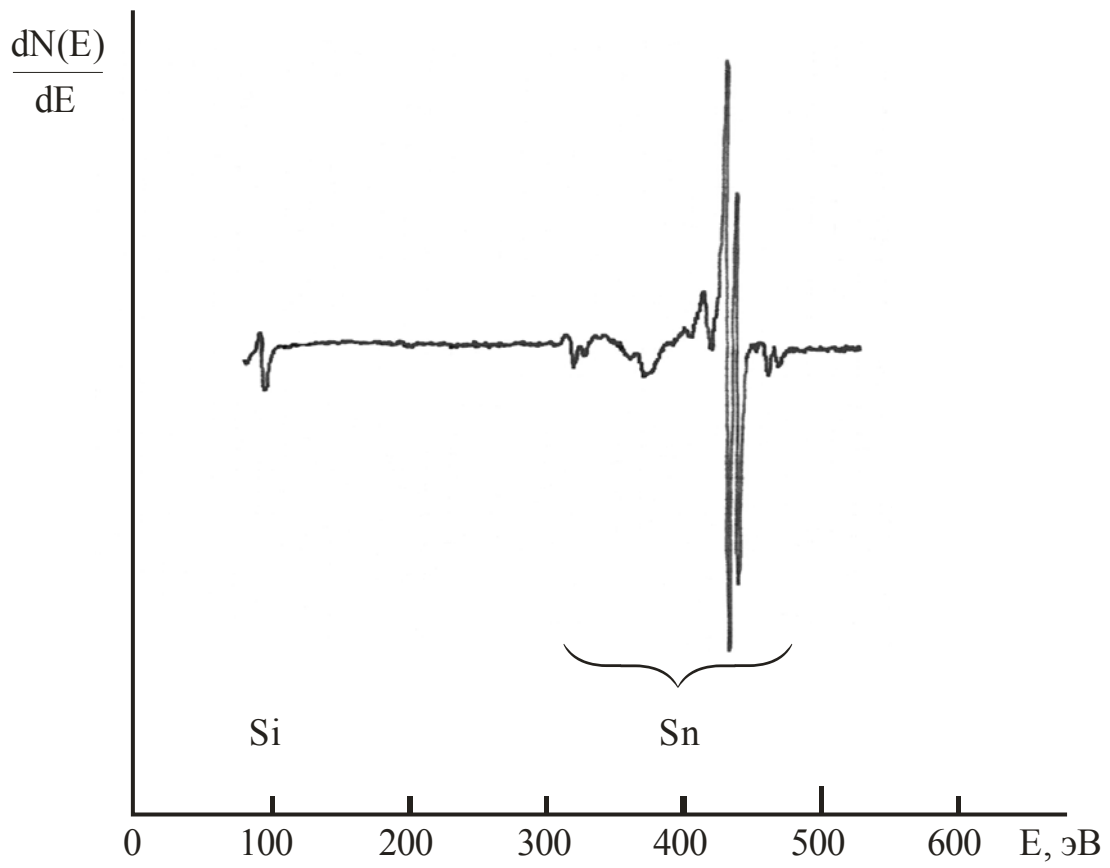


Рис. 2.12. Оже-спектр от поверхности Si(110) с адсорбированным Sn. Энергия первичных электронов 3000 эВ.

Формировавшиеся на поверхности источники атомов были источниками постоянной мощности т. к. величина C_0 не зависела от времени отжига при одной и той же температуре в каждом эксперименте. На рис. 2.13 для примера показаны концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$ полученные на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжигов при 860°C в течение 15, 60 и 240 секунд.

Расчёты коэффициентов диффузии выполнялись следующим образом. Если диффузия происходит по механизму случайного блуждания, то расчёт коэффициента диффузии осуществлялся с помощью выражения 1.4

$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$. Для этой цели была создана программа,

работающая по циклу. По известным C_0 и t по всем точкам имеющегося распределения $C(x)$ вычислялось среднее значение коэффициента диффузии D . Используя полученный D , рассчитывалось новое среднее значение C_0 с

помощью выражения $C_0 = C(x, t) / \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$. Далее цикл повторяется и

при расчётах используется новое значение C_0 . Вычисления завершаются тогда, когда значения коэффициентов диффузии, полученных в двух последних циклах отличаются не более, чем на один процент. Таким способом можно рассчитывать значение C_0 в том случае, если имеется только часть распределения $C(x)$, и C_0 по нему определить не удаётся.

Если диффузия протекает по механизму твёрдофазного растекания, то для расчёта коэффициента диффузии необходимо знать расстояние от края полоски до фронта диффузии ξ , отношение концентрации атомов, находящихся на поверхностной фазе при $x=0$ к концентрации атомов в поверхностной фазе $\frac{C_0}{C_p}$, и время отжига. С помощью зависимости q от $\frac{C_0}{C_p}$,

представленной на рис. 1.6, определяем q . Расчёт коэффициента диффузии

осуществляется с помощью выражения 1.5 $\xi(t) = 2\sqrt{qDt}$.

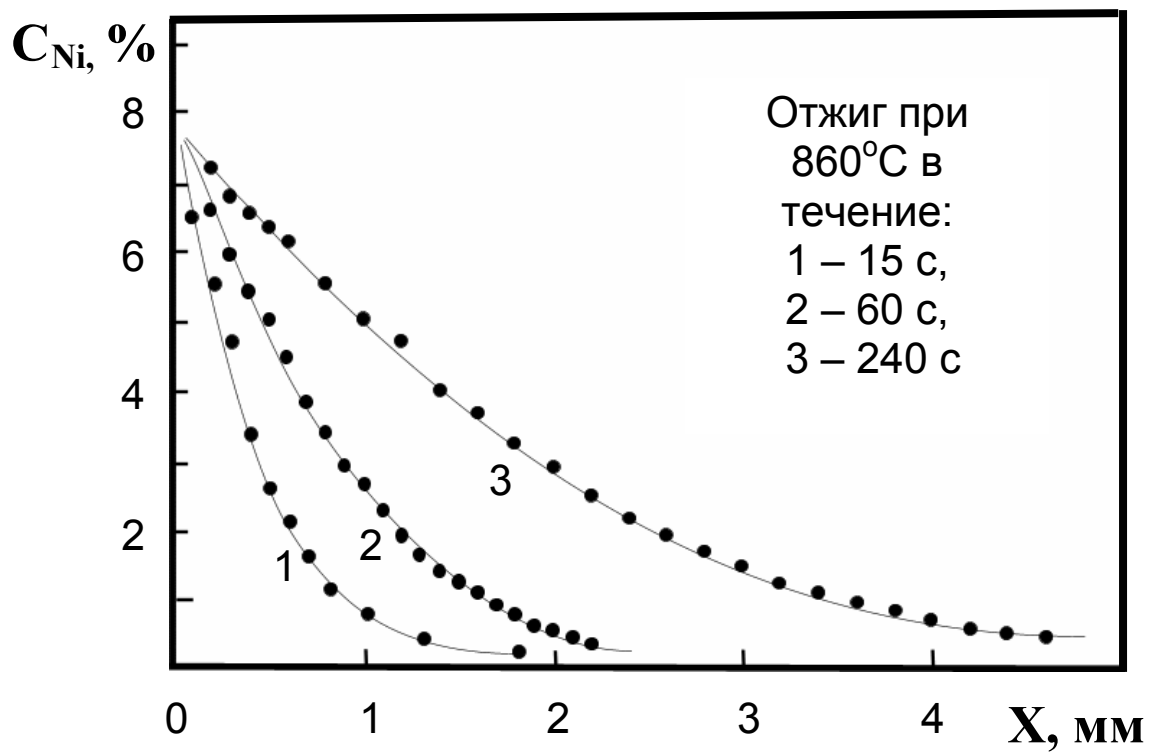


Рис. 2.13 Концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжигов при 860°C в течение 15, 60 и 240 секунд.

Рассчитывая D по концентрационным распределениям, полученным при различных температурах, определяли температурную зависимость коэффициента диффузии.

Зависимость интенсивности оже-сигнала от количества адсорбированного вещества имеет разный наклон в диапазонах покрытий 0-1 МС и 1-2 МС. Это приводит к дополнительным ошибкам в расчёте зависимости $C(x)$, если количество вещества на поверхности превышает 1 МС (как это имеет место при исследовании диффузии Sn на Si(100)), и соответственно к несколько завышенным значениям рассчитанных коэффициентов диффузии.

Когда не удастся точно измерить концентрационное распределение или определить механизм диффузии, то оценить коэффициент диффузии можно, используя выражение:

$$D = \xi^2 / 2t, \quad (2.12)$$

где ξ – расстояние от края полоски адсорбированных атомов до места на распределении $C(x)$, где концентрация атомов по сравнению с C_0 уменьшится в e раз. Положение точки ξ определяется как фронт диффузии. Полученные таким образом значения коэффициентов диффузии невзаимодействующих между собой частиц по порядку величины правильны. Если распределение $C(x)$ описывается выражением 1.4, то значения коэффициентов диффузии, рассчитанные с помощью этого выражения и выражения 2.12, будут отличаться на ~20%.

Так как расстояния, на которые перемещаются атомы в процессе поверхностной диффузии, много больше расстояний между различными дефектами на поверхности, то дефекты влияют на диффузионные процессы и значения диффузионных параметров. Таким образом, рассчитываемые нами коэффициенты диффузии характеризуют не собственную диффузию адсорбированных атомов по идеальной поверхности, а диффузию массопереноса.

ГЛАВА 3.

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ НА ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КРЕМНИЯ

3.1. Диффузия Ge по поверхностям кремния (111), (100) и (110)

Гетероструктуры Ge–Si и наноструктуры Ge на поверхности кремния представляют интерес с точки зрения создания оптоэлектронных приборов [48-50]. Диффузия играет значительную роль при формировании таких структур.

Адсорбция Ge может приводить к реконструкции поверхности. Так на поверхности Si(111) при адсорбции германия можно наблюдать формирование структур 7×7 и 5×5 . Структура 7×7 -Ge образуется после напыления менее 1,5 МС германия, а 5×5 -Ge – свыше 1,5 МС и последующих отжигах при температуре от $\sim 400^\circ\text{C}$ до $\sim 700^\circ\text{C}$ [38-40].

На поверхности Si(100) формируются структуры $2 \times n$ -Ge. При $\sim 0,5$ МС германия n имеет наибольшую величину, которую не удаётся точно определить. С ростом количества германия n уменьшается до ~ 12 при 1 МС и достигает ~ 8 при 2 МС [51, 52].

На поверхности Si(110) авторы работы [53] наблюдали структуры $\begin{pmatrix} 10 & \bar{1} \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ при адсорбции соответственно 0,3-0,7 МС и 0,8 МС германия и последующего отжига при температурах свыше 550°C и 450°C соответственно. По данным работы [54] на поверхности формируются структуры $\begin{pmatrix} 10 & 1 \\ \bar{3} & 4 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ \bar{2} & 1 \end{pmatrix}$. Эти структуры можно наблюдать соответственно при адсорбции 0,4-0,95 МС и 0,95-3,5 МС германия и температурах отжига от 400°C до 730°C .

Существует ряд работ, в которых изучалась диффузия Ge по чистым поверхностям кремния. Так в работе [55] проводились как теоретические

исследования диффузии Ge на Si(111)–7×7 методом молекулярной динамики, так и экспериментальные – с помощью микроскопа, использующего вторую гармонику отражённого света (second-harmonic microscopy). Экспериментально было установлено, что макроскопическая диффузия подчиняется Аррениусовскому уравнению и в диапазоне температур 680–840°C описывается выражением $D_{Ge} = 6 \cdot 10^2 \exp(-2,48 \text{ эВ} / kT)$ см²/с. Коэффициенты диффузии, полученные в результате моделирования, совпадают с экспериментальными. Теоретические расчёты диффузии Ge на Si(100)–2×1 методом молекулярной динамики представлены в работе [56]. Полученная в результате расчётов температурная зависимость коэффициента макроскопической диффузии имеет вид $D_{Ge} = 4,3 \times 10^{-4} \exp(-0,73 \text{ эВ} / kT)$ см²/с. Авторы также обнаружили анизотропию диффузии, которая наиболее легко осуществляется в направлении вдоль рядов димеров. В этом направлении диффузия подчиняется выражению $D_{Ge}^{\perp} = 2,8 \times 10^{-3} \exp(-1,17 \text{ эВ} / kT)$ см²/с. Расчёты поверхностной диффузии Ge на Si(100), исходя из первых принципов, приводят к энергии активации диффузии вдоль и поперек рядов димеров соответственно 0,62 и 0,95 эВ [57]. Исследование диффузии Ge на Si(111)–7×7 и Si(100)–2×1 методом ЭОС представлено в работе [58]. Приведенные авторами оценки коэффициентов диффузии говорят о том, что их величина на поверхности Si(100)–2×1 примерно на два порядка больше, чем на поверхности Si(111)–7×7. Исследуя азимутальную зависимость коэффициента диффузии, авторы не обнаружили каких-то предпочтительных направлений. Экспериментальные исследования анизотропии диффузии атомов Ge на Si(100)–2×1 с помощью СТМ приводятся в работе [59]. Авторы установили, что диффузия вдоль рядов димеров в 1000 раз быстрее, чем поперек их.

Представленные результаты в некоторых случаях различаются. Так, в работах [55] и [56] значения коэффициентов диффузии, полученные на поверхностях (111) и (100) при температуре 600–750°C, отличаются на 3–4

порядка, тогда как в работе [58] – на два порядка. Кроме того, отсутствуют данные о диффузии Ge на поверхности Si(110). В связи с этим наша задача заключалась в определении механизма диффузии Ge на атомарно-чистой поверхности Si(110) и установлении температурных зависимостей коэффициентов диффузии на сингулярных гранях кремния [60].

Нами проводилось исследование диффузии Ge на Si(111), Si(100) и Si(110) в диапазонах температур 700-800°C, 675-800°C и 600-800°C, соответственно. Нижняя граница температур определяется временем, в течение которого получают распределения $C_{Ge}(x)$, достаточно протяженные, чтобы их можно было зафиксировать оже-спектрометром. Эксперименты при температурах выше 800°C не проводились, так как уже при этой температуре наблюдаются отклонения от линейной зависимости $\ln D_{Ge}$ на всех гранях.

В результате отжига образца с нанесенной на него полоской Ge формируется распределение $C_{Ge}(x)$. На рис. 3.1 представлено типичное распределение, полученное на грани Si(111). Аналогичные распределения наблюдались и на других гранях Si(100) и Si(110).

Форма полученных распределений свидетельствует о том, что перенос атомов Ge на всех поверхностях осуществляется по механизму случайного блуждания. В этом случае для расчёта коэффициентов диффузии можно использовать выражение $C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, описывающее одномерную диффузию невзаимодействующих между собой частиц из источника постоянной мощности при отсутствии десорбции этих частиц и диффузии их в объём кристалла. В наших экспериментах концентрация C_0 при $x=0$ не зависела от времени отжига, что свидетельствует о постоянстве источника атомов Ge.

Диффузия Ge в объём искажает вид распределения $C_{Ge}(x,t)$, что, в свою очередь, может привести к невозможности использования выражения 1.4

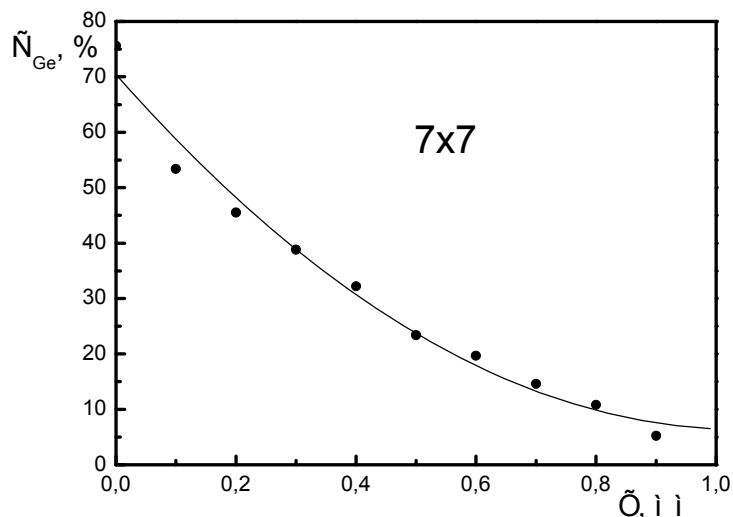


Рис. 3.1. Типичное концентрационное распределение $C_{Ge}(x)$, полученное на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 750°C течение 21 часа.

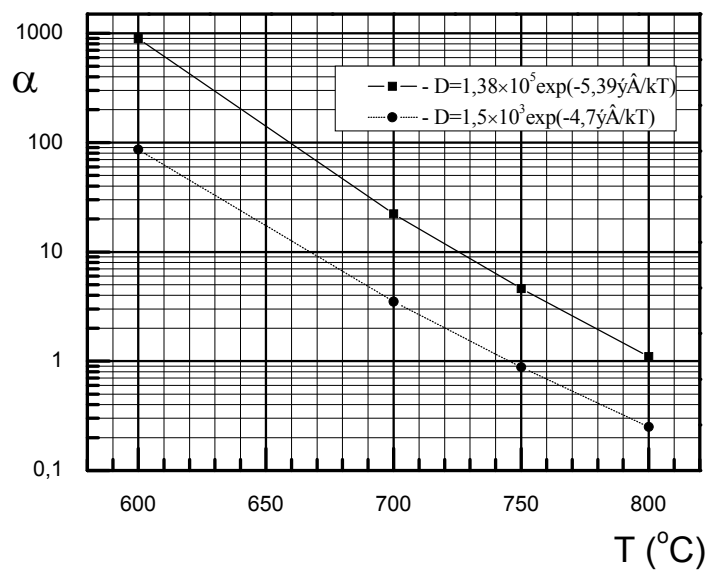


Рис. 3.2. Зависимость величины α , рассчитываемой с помощью выражения 3.1, от температуры отжига. При расчёте α использовались коэффициенты диффузии Ge в объёме кремния, взятые из литературы, и время отжига 21 час.

для расчёта коэффициентов диффузии. Критерием, определяющим применимость этого выражения, служит величина

$$\alpha = \frac{\delta}{\sqrt{D^V t}} \quad 3.1$$

(см. раздел 1.2.3.). Использование выражения 1.4 для расчёта коэффициентов диффузии возможно при α , превышающих величину ~ 10 . Для расчёта α использовались температурные зависимости коэффициента объёмной диффузии Ge в Si $D_{Ge}^V = 1,5 \times 10^3 \exp(-4,7 \text{ эВ} / kT)$ см²/с [61, 62] и $D_{Ge}^V = 1,38 \times 10^5 \exp(-5,39 \text{ эВ} / kT)$ см²/с [63], рассчитанные для температур 1200–1384°C, 1000–1200°C, соответственно, и экстраполированные до температуры 600°C. Толщина слоя δ , в котором осуществляется диффузия, была принята равной ковалентному диаметру атома Si, имеющему величину 2,35 Å, а время отжига t взято максимальное, равное 21 часу. На рис. 3.2 показаны две зависимости α от температуры отжига, построенные на основе зависимостей $D_{Ge}^V(T)$, приведенных выше. Видно, что на этих зависимостях значения максимальной температуры отжига при $\alpha = 10$, для которой возможно еще использование выражения 1.4, расходятся примерно на 100°C. Такие отличия вызваны разными значениями D_{Ge}^V при одних и тех же температурах отжига, полученными в работах [61, 62] и [63]. В работах [61, 62] эксперименты проводились на Si, легированном фосфором, с концентрацией $\sim 10^{14}$ см³. Авторы [63] работали с образцами Si, легированными бором, концентрации которого были $\sim 10^{16}$ и $\sim 10^{18}$ см³. Авторами последней работы была обнаружена зависимость коэффициента диффузии от концентрации легирующей примеси. Рост концентрации легирующей примеси у них сопровождался ростом коэффициента диффузии атомов Ge. Приведенная выше зависимость D_{Ge}^V от температуры отжига была получена при концентрации легирующей примеси $\sim 10^{16}$ см³. В наших экспериментах мы использовали Si, легированный бором, концентрация которого была меньше – $\sim 10^{15}$ см³. Поэтому для расчёта α мы пользовались

коэффициентами диффузии, полученными в работе [63]. В этом случае α принимает значение близкое к 10 при температуре отжига около 750°C. Таким образом, корректный расчёт коэффициентов поверхностной диффузии Ge на всех поверхностях Si с помощью выражения 1.4 возможен по распределениям $C_{Ge}(x)$, полученным при температурах отжига до 750°C.

На рис. 3.3 представлены зависимости коэффициентов диффузии Ge от температуры на поверхностях Si (111), (100) и (110). При расчётах использовалось выражение 1.4. Зависимости $\ln D_{Ge}$ линейны на всех поверхностях Si до температуры отжига 750°C и описываются следующими выражениями:

$$D_{Ge/Si(100)} = 3,3 \times 10^{-2} \exp(-1,2 \hat{A} / kT) \quad \text{см}^2/\text{с},$$

$$D_{Ge/Si(110)} = 1,7 \times 10^3 \exp(-2,4 \hat{A} / kT) \quad \text{см}^2/\text{с} \quad \text{и} \quad D_{Ge/Si(111)} = 4,0 \times 10^6 \exp(-3,1 \hat{A} / kT) \quad \text{см}^2/\text{с}.$$

Это хорошо согласуется с приведенной выше оценкой температурного диапазона, в котором влияние D_{Ge}^V на $C_{Ge}(x,t)$ несущественно. Значения коэффициента диффузии, полученные при температуре отжига 800°C, не ложатся на линию $\ln D_{Ge}(1/T)$. Эти отклонения могут быть связаны как с диффузией Ge в объём Si, так и с десорбцией атомов с поверхности. Известно, что десорбция Ge с поверхности Si(111) наблюдается при температуре около 900°C [64].

Полученные нами коэффициенты диффузии на поверхностях Si(111) и Si(100) отличаются при одних и тех же температурах примерно на два порядка, что согласуется с данными, приведенными в работе [58]. На поверхности Si(100) наиболее близкие к нам результаты получены в теоретической работе [56]. Сравнение параметров диффузии на реальной поверхности Si(100) с параметрами диффузии вдоль или поперек рядов димеров, которые приводятся в работах [57, 59], некорректно. Это связано с тем, что на реальной поверхности Si(100) всегда существуют ступени, на которых ряды димеров располагаются перпендикулярно друг другу. Параметры диффузии по такой поверхности будут иметь значения промежуточные между параметрами диффузии, полученными вдоль и

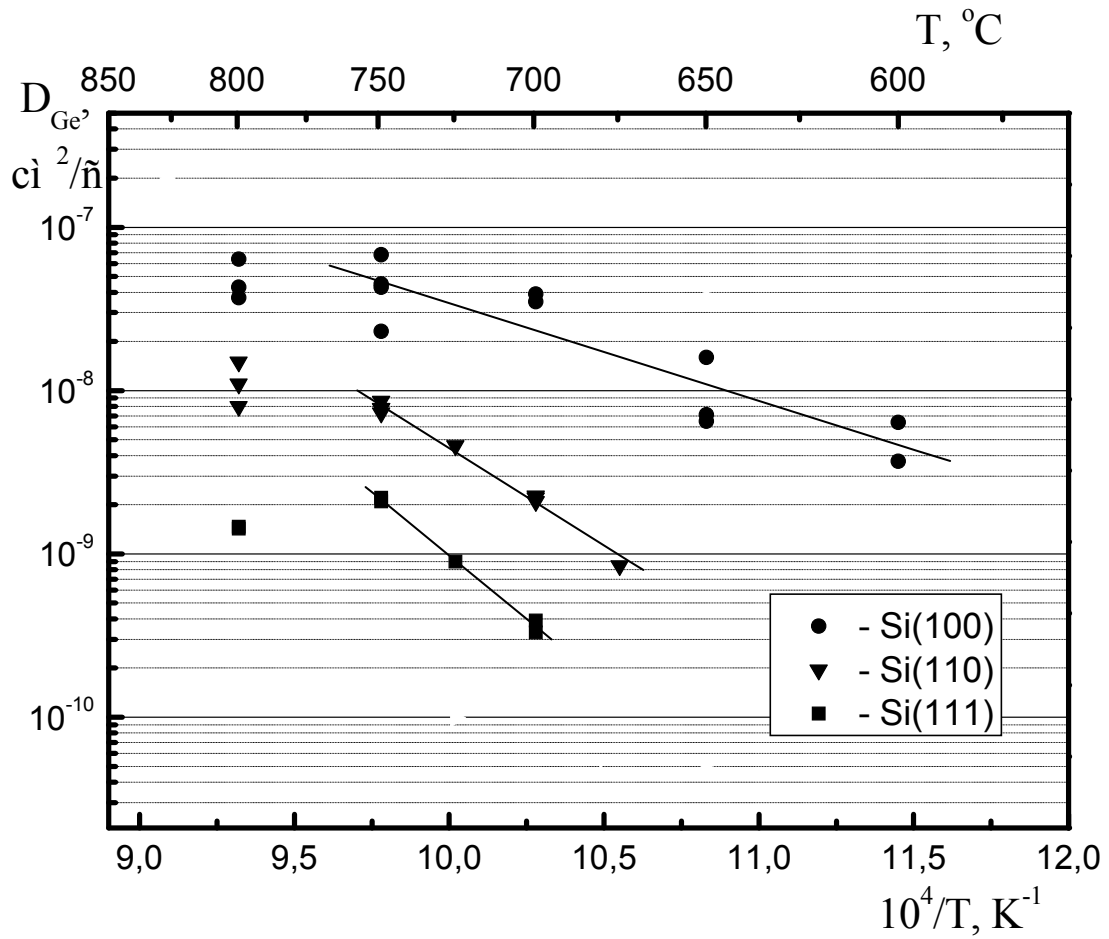


Рис. 3.3. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Ge на поверхностях Si(111), Si(100) и Si(110) от температуры.

поперёк рядов димеров. Коэффициенты диффузии Ge, полученные нами на поверхности Si(111), несколько больше тех, что получены в работе [55]. В этой работе эксперименты проводились на Si, легированном бором, с концентрацией почти на четыре порядка превышающей концентрацию бора в образцах, использовавшихся нами. Рост концентрации бора в Si согласно [63] приводит к росту коэффициента диффузии Ge в объёме Si. Авторы [55] ничего не сообщают о том, учитывали ли они объёмную диффузию при расчёте поверхностной диффузии Ge или нет. Расчёт коэффициентов диффузии Ge по поверхности без учёта объёмной диффузии может приводить к заниженным значениям.

3.2. Диффузия Pb по поверхностям кремния (111), (100) и (110)

Pb слабо взаимодействует с Si. Силициды свинца не образуются. Растворимость Pb в Si мала [65]. Поэтому изучение системы Pb/Si представляет значительный интерес с точки зрения поверхностной диффузии, роста и формирования барьера Шоттки.

В результате адсорбции свинца на поверхность Si(111) формируются структуры $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\beta-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 3×3 , 1×1 , HIC (Hexagonal InCommensurate) и SIC (Striped InCommensurate) [66-70]. Структуры HIC и SIC обозначаются как $\begin{pmatrix} 6 & 5 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Pb, $\begin{pmatrix} 13 & 13 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Pb или $\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}$ -Pb, $13 \times \sqrt{3}$ -Pb, соответственно, и представляют собой упорядоченно расположенные домены структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb [71].

Структуры 2×3 , 2×2 , $c(4 \times 8)$, 4×1 , 2×1 и $c(4 \times 4)$ формируются на поверхности Si(100) при адсорбции свинца уже при комнатной температуре [72-75]. Эти структуры наблюдаются после осаждения свинца в диапазоне покрытий от 0,5 МС до 1,5 МС.

Адсорбция свинца на поверхности Si(110) исследовалась в работе [76]. В

процессе десорбции предварительно осаждённого свинца при температуре отжига $\sim 410^\circ\text{C}$ авторы наблюдали структуру $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -Pb.

Отжиг на всех поверхностях при температурах выше 300°C приводит к десорбции свинца с поверхности кремния.

Некоторая информация о поверхностной диффузии Pb имеется в ряде работ. Так, в работе [77] авторы путем прямого наблюдения с помощью высокотемпературного СТМ исследовали обмен между атомами Pb и Si на поверхности Si(111). Было установлено, что температурная зависимость частоты обмена подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса равна 1,2 эВ. Коэффициент диффузии атомов Pb при этом для температуры 300°C и $\theta_{Pb} = 0,17\text{MC}$ имеет величину порядка $10^{-15}\text{ см}^2/\text{с}$. Авторам [78] с помощью СТМ удалось, наблюдая за отдельными атомами, измерить их коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии свинца на поверхности Si(111) $\sim 7 \times 7$ при комнатной температуре для сверхмалых покрытий $\theta_{Pb} = 0,005\text{MC}$ составляет около $10^{-17}\text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации процесса была 0,56 эВ. В другой работе энергия активации была определена как 0,62 эВ [79]. Авторы работы [80] говорят о большой подвижности атомов Pb на поверхности Si(100). Они основывают свое утверждение на том, что формирование поверхностных структур, образованных свинцом, происходит уже при комнатной температуре. В этой же работе говорится о том, что в процессе осаждения Pb на поверхность по завершении формирования структуры Si(100)-с(4×4)-Pb, происходит образование островков. На основании того, что расстояния между островками велики, авторы говорят о том, что диффузия атомов Pb по поверхности с этой структурой может быть очень быстрой. Таким образом, количественные данные о диффузии Pb по поверхностям (100) и (110) отсутствуют. Приводимые в работах величины коэффициента диффузии свинца 10^{-15} – $10^{-17}\text{ см}^2/\text{с}$ по поверхности Si(111) на 5–7 порядков меньше той величины, которую мы можем измерить с

помощью ЭОС. Перенос атомов свинца возможен не только по чистой поверхности, но и по поверхностной структуре, индуцированной им. Нашей целью было установление механизма диффузии Pb по атомарно-чистым поверхностям Si и определение количественных параметров, описывающих её [81].

3.2.1. Особенности исследования диффузии Pb

Исследование диффузии свинца на поверхностях кремния проводилось в диапазоне температур 100–300°C. Ограничение сверху связано с заметной десорбцией свинца с поверхности [82]. Наши измерения также подтверждают это. Так, отжиг образца Si(100) со структурой поверхности 2×1–Pb при температуре 350°C приводит к реконструкции поверхности в следующей последовательности: 2×1–Pb → c(4×8)–Pb → 2×3–Pb → 2×1 и, следовательно, к очистке поверхности. Структура Si(100)–2×3–Pb была обнаружена нами впервые. Дифракционная картина от этой поверхностной структуры представлена на рис. 3.4.

При более низких температурах из-за инерционности системы образец – держатель уменьшается точность измерений температуры и времени отжига. Кроме того, возрастает длительность диффузионного отжига, в течение которого возможно получение концентрационных распределений такой длины, чтобы их можно было исследовать методами ДМЭ и ЭОС, т.е. увеличивается продолжительность эксперимента. В связи с этим возрастает число адсорбированных на поверхности частиц из остаточной атмосферы, что может повлиять на подвижность атомов Pb. Так, было установлено, что выдержка в вакууме 5×10^{-10} мм рт. ст. продолжительностью свыше 5 часов приводит к полной остановке переноса свинца по поверхности.

На вид распределения $C_{Pb}(x,t)$, помимо десорбции атомов с поверхности, может оказывать существенное влияние диффузия их в объём Si. В системе Pb/Si объёмная диффузия не играет существенной роли, так

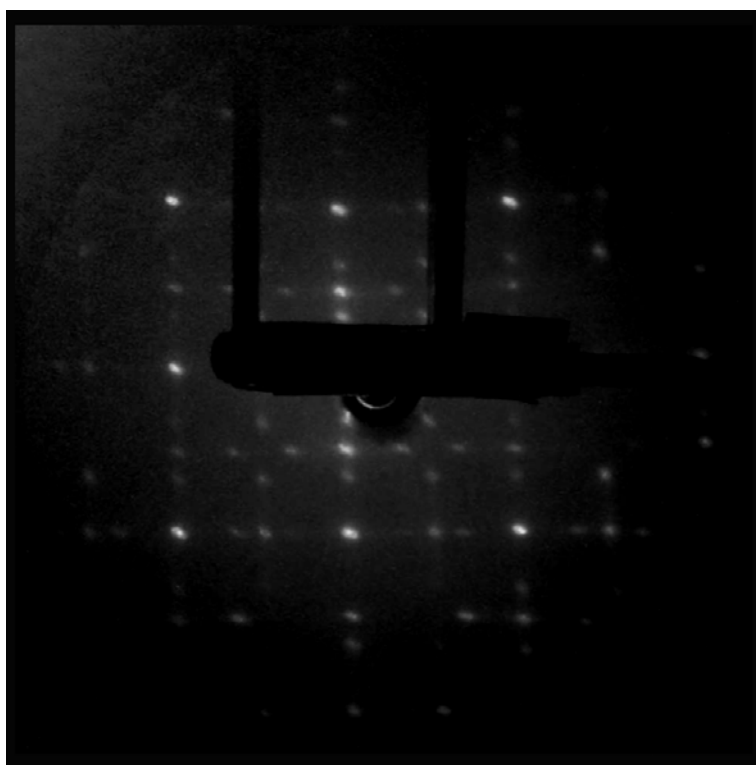


Рис. 3.4. Дифракционная картина от поверхности со структурой $\text{Si}(100)-2 \times 3-\text{Pb}$. Энергия электронов 67 эВ

как растворимость Pb в Si чрезвычайно мала [65]. Несущественная роль объёмной диффузии говорит о том, что перенос атомов Pb осуществляется по поверхности Si.

Сразу после осаждения на поверхность кремния при комнатной температуре полоски Pb до проведения диффузионного отжига можно было наблюдать некоторое распределение $C_{Pb}(x)$. Это приводит к удлинению распределения $C_{Pb}(x)$, получаемого в результате отжига. Для исключения этого эффекта осаждение Pb проводилось на поверхность, нагретую до рабочей температуры. По достижении требуемого времени нагрев образца и осаждение на него Pb прекращались, и проводились измерения распределения $C_{Pb}(x)$.

При осаждении Pb на нагретый до рабочей температуры образец, на начальном этапе до достижения покрытия в источнике-полоске 1-2 мс Pb возникает нехватка атомов Pb. Зная время, в течение которого на поверхность осаждается такое покрытие и общее время отжига, можно оценить погрешность в определении коэффициентов диффузии. Эта погрешность для максимального времени осаждения 1-2 мс Pb и минимального времени отжига не превышает 1–2%.

Было обнаружено, что при совпадении направления диффузии и нагревающего тока фронт распределения Pb получался неровный. Фронт распределения можно было наблюдать на мониторе, изображение на котором создается вторичными электронами, испускаемыми в результате облучения первичными электронами пушки ЭОС. Этот эффект наблюдался в диапазоне температур 150–250°C и особенно ярко был выражен на поверхности Si(100) (рис. 3.5а). Можно избежать формирования неровного фронта распределения Pb, если осаждают полоску Pb, служащую источником атомов свинца, так, чтобы край полоски на поверхности Si совпадал с направлением тока (рис. 3.5б). Установить причины этого явления нам не удалось.

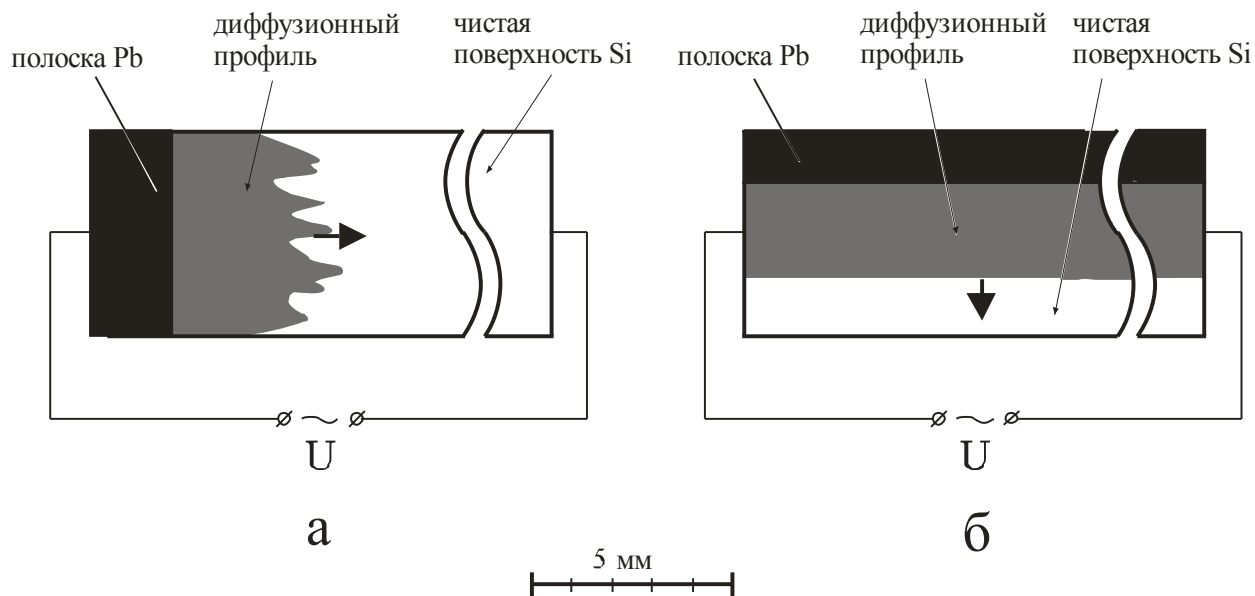


Рис. 3.5. Схематичное изображение формы фронта диффузионного распределения на грани Si(100) при $T=200^{\circ}\text{C}$ в зависимости от направления пропускаемого переменного тока, а – направление пропускаемого переменного тока параллельно направлению движения диффузионного фронта, б – направление пропускаемого переменного тока перпендикулярно направлению движения диффузионного фронта. Рисунки сделаны на основе изображений, полученных во вторичных электронах при облучении поверхности электронами из пушки системы ЭОС.

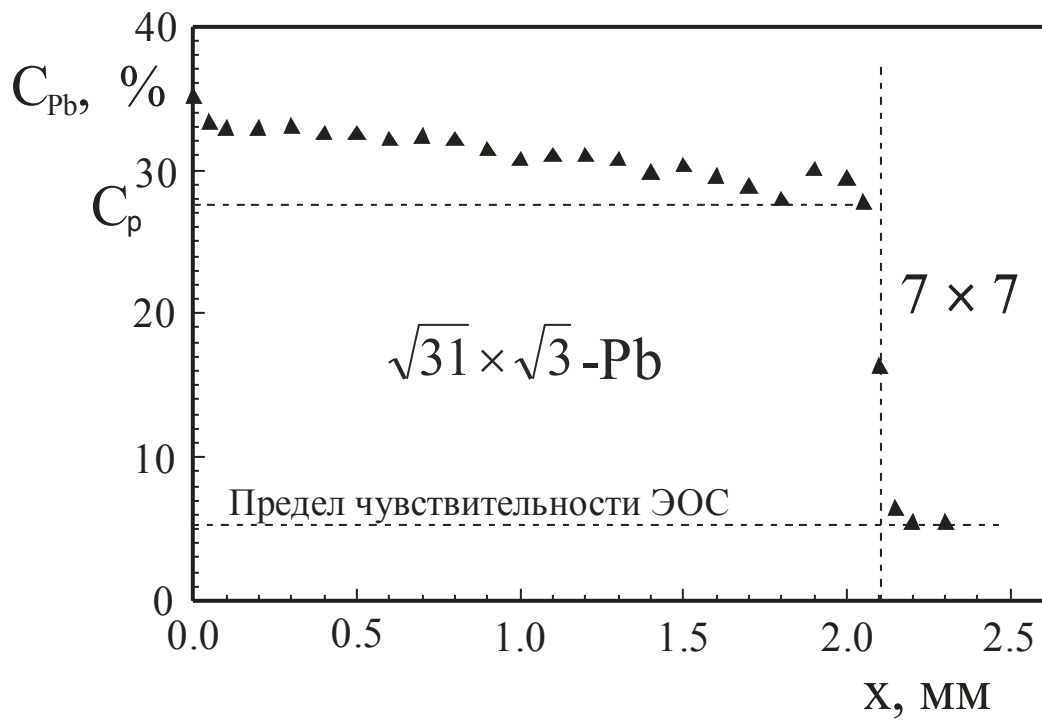


Рис. 3.6. Типичное концентрационное распределение $C_{Pb}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 250°C в течение 30 минут.

3.2.2. Механизм диффузии атомов Pb

В наших экспериментах концентрация Pb на распределениях $C_{Pb}(x, t)$ при $x = 0$ не зависела от времени отжига при одной и той же температуре. Это свидетельствует о том, что диффузия атомов Pb осуществляется из источника постоянной мощности.

Типичное распределение $C_{Pb}(x)$, характерное для всех граней Si (111), (100) и (110), представлено на рис. 3.6. Оно получено на поверхности Si(111)–7×7 в результате отжига в течение 30 минут при 300°C. Распределение имеет резкий край. На поверхности, занятой распределением, наблюдается структура Si(111)–НІС–Pb, которую можно обозначить также как $\sqrt{31} \times \sqrt{3} - Pb$. Вид распределения говорит о том, что диффузия идет по механизму твёрдофазного растекания.

Зная температуру и время отжига, измеряя расстояние ξ от края источника до фронта распределения и $\frac{C_0}{C_p}$, где C_p – концентрация атомов свинца в поверхностной фазе, а C_0 – концентрация свинца, находящегося на поверхностной фазе, при $x = 0$, используя выражение 1.5, рассчитываем коэффициент диффузии D . На рис. 3.7 показана температурная зависимость коэффициента диффузии свинца по поверхностной фазе Si(111)–НІС–Pb. Она описывается выражением $D_{Pb/Si(111)} = 1,14 \times 10^3 \exp(-0,8эВ/kT)$ см²/с. Рассчитанный с помощью этого выражения коэффициент диффузии Pb для комнатной температуры имеет величину около 10^{-10} см²/с. То есть величина коэффициента диффузии Pb по поверхностной фазе Si(111)–НІС–Pb примерно на 7 порядков больше величины коэффициента диффузии его по чистой поверхности Si(111)–7×7 [78]. Распределения $C_{Pb}(x)$ на всех гранях (111), (100) и (110) подобны друг другу, и, следовательно, перенос свинца на

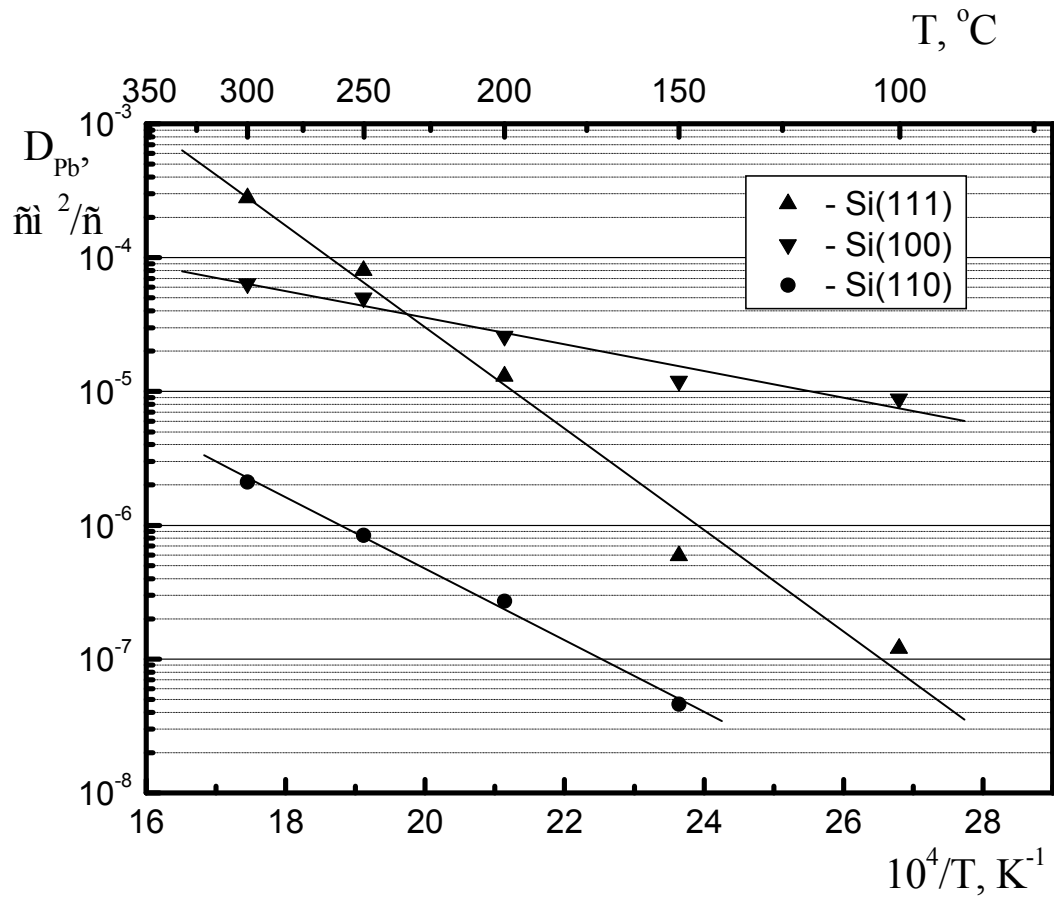


Рис. 3.7. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Pb на поверхностях Si(111), Si(100) и Si(110) от температуры.

них происходит по одному и тому же механизму – твёрдофазному растеканию.

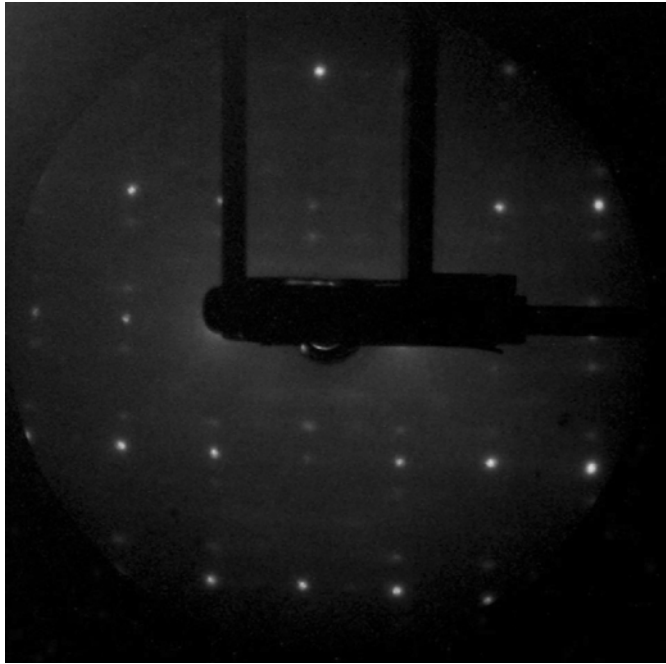
Диффузия свинца на поверхности Si(100) осуществляется по поверхностной структуре Si(100)–2×1–Pb, отличной от структуры чистой поверхности. Температурная зависимость коэффициента диффузии свинца по такой поверхности, описываемая выражением $D_{Pb/Si(100)} = 3,6 \times 10^{-3} \exp(-0,2\hat{y}\hat{A}/kT)$ см²/с, представлена на рис. 3.7.

На поверхности Si(110) диффузия свинца происходит по поверхностной структуре Si(110)–2×4–Pb. Эта структура впервые была обнаружена нами. Дифракционная картина от этой структуры и схема элементарной ячейки на поверхности Si(110) показаны на рис. 3.8а и 3.8б соответственно. Температурная зависимость коэффициента диффузии свинца по этой фазе представлена на рис. 3.7 и описывается выражением $D_{Pb/Si(110)} = 0,13 \exp(-0,5\hat{y}\hat{A}/kT)$ см²/с.

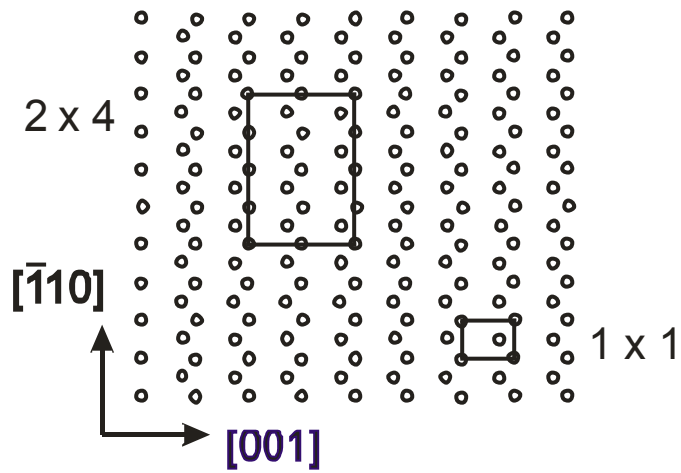
С практической точки зрения может представлять интерес расстояние от источника до границы распространения адсорбированных атомов ξ . Это расстояние можно вычислить с помощью выражения $\xi(t) = 2\sqrt{qDt}$ (1.5), используя полученные величины коэффициентов диффузии D по поверхностной фазе и значение q . Мы не обнаружили зависимости q от температуры. На поверхностях Si(111), Si(100), Si(110) q имеют значения ~0,1, ~0,2 и ~0,3 соответственно.

3.2.3. Электромиграция атомов Pb

При прогреве образца постоянным током можно было наблюдать значительное влияние направления пропускаемого тока, на профиль полученного ранее диффузионного распределения $C_{Pb}(x)$. Электромиграция атомов происходила к отрицательному электроду. Следовательно, атомы свинца обладают положительным суммарным эффективным зарядом.



а



б

Рис. 3.8. а – дифракционная картина от поверхностной структуры Si(110)-2×4-Pb. Энергия электронов 128 эВ. б – схема элементарной ячейки структуры 2×4-Pb на поверхности Si(110).

В том случае, когда направление протекания постоянного тока совпадает с направлением движения диффузионного фронта, форма получаемых распределений $C_{Pb}(x)$ 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 $C_{Pb}(x)$ остаётся неизменной, независимо от времени отжига. В этом случае на поверхностях Si(100) и Si(111) не только атомы, находящиеся на поверхностной фазе, но и часть атомов, составляющих поверхностную фазу, уходят под действием постоянного тока в сторону источника атомов свинца. Уход атомов приводит к образованию на части поверхности занятой распределением $C_{Pb}(x)$, новой поверхностной фазы с меньшим содержанием Pb, вместо поверхностной фазы, сформировавшейся в результате прогрева переменным током. Так на грани Si(100) на части поверхности, первоначально занятой структурой 2×1 -Pb, формируется структура $c(4 \times 8)$ -Pb. Последующий отжиг переменным током приводит к быстрому восстановлению исходного состояния. Последний факт наглядно свидетельствует о том, что коэффициенты диффузии свинца по структуре $c(4 \times 8)$ -Pb меньше, чем по структуре 2×1 -Pb в рассматриваемом диапазоне температур. На грани Si(111) в результате электромиграции формируется структура 1×1 -Pb вместо структуры H1C-Pb.

3.3. Диффузия Sn по поверхностям кремния (111), (100) и (110)

Sn так же, как и Pb, слабо реагирует с Si и не образует силицидов [83]. Поэтому изучение диффузии, роста и формирования барьера Шоттки на поверхности Si при адсорбции Sn представляет значительный интерес.

Под воздействием атомов олова на поверхности Si(111) формируются

структуры $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\gamma-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ [41]. Структура $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Sn}$ получается при осаждении 1/3 МС олова и отжига при температуре от 500°C до 800°C. Структура $\gamma-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Sn}$ получается из $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Sn}$ прогревом её при 825°C. $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-\text{Sn}$ формируется при 1 МС олова и отжиге при 650°C. При температурах свыше 650°C начинается десорбция атомов олова с поверхности.

Адсорбция олова на поверхности Si(100) в количестве 0,5-1 МС приводит к формированию структуры 2×2 уже при комнатной температуре [84]. Структуры $c(4 \times 4)$, 6×2 , $c(8 \times 4)$ и 5×1 наблюдались в работе [85] после отжига при температуре свыше 500°C и покрытиях олова соответственно 0,2-0,375 МС, 0,375-0,5 МС, 0,5-1 МС и 1-1,5 МС. Авторы работы [86] наблюдали еще одну структуру 4×1 при покрытии олова 0,6 МС. Структуры с периодом n ($5 < n < 11$) в одном направлении и 2 в другом, а также несоизмеримая структура с периодом $p = 6,7 \pm \delta$ ($0 \leq \delta \leq 0,2$) описаны в работе [87]. Структуры наблюдались во время отжига при температуре 400°C. Период n увеличивался с уменьшением концентрации олова на поверхности.

Структуры $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ \bar{2} & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ \bar{1} & 3 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ \bar{2} & 1 \end{pmatrix}$ формируются на поверхности

Si(110) при адсорбции соответственно 0,14-0,44 МС, 0,4-0,69 МС и 0,63-0,92 МС олова уже при комнатной температуре [88]. Эти структуры, по данным авторов, существуют до температур отжига 820°C, 580°C и 580°C, соответственно. В работе [89] авторы после напыления 2-3 МС олова и отжига при 620°C с помощью СТМ наблюдали структуры $\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ \bar{2} & 1 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ \bar{4} & 2 \end{pmatrix}$.

Последующие отжики при 730°C привели сначала к образованию на поверхности структур $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ \bar{1} & 4 \end{pmatrix}$ и $c(4 \times 2)$, а затем $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ \bar{1} & 3 \end{pmatrix}$ и, в заключение,

$\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ \bar{2} & 2 \end{pmatrix}$.

Работы, в которых бы непосредственно исследовалась диффузия олова на поверхности кремния, отсутствуют. В работе [90] авторы изучали образование в процессе отжига кластеров олова на поверхностях Si(111) и Si(100). Авторами были получены энергии активации этого процесса 0,32 эВ и 1 эВ, соответственно, на Si(111) и Si(100) в диапазоне температур 350-530°C. В данном разделе приводятся результаты исследований диффузии атомов Sn по атомарно-чистым поверхностям кремния - её механизм и характеристики [91].

3.3.1. Механизм диффузии атомов Sn

В системе Sn/Si объёмная диффузия не играет существенной роли, так коэффициенты диффузии олова в Si малы [92-94]. Поэтому перенос атомов Sn вдоль поверхности Si осуществляется посредством собственно поверхностной диффузии.

Типичные распределения $C_{Sn}(x)$, характерные для граней кремния (111), (100) и (110) представлены на рис. 3.9-3.11. На поверхности Si(111) распределения наблюдались в диапазоне температур 350-700°C, тогда как на Si(110) и Si(100), соответственно, в диапазонах 500-700°C и 550-700°C. Концентрация олова при одной и той же температуре отжига в точке $x = 0$ не зависела от длительности отжига, что свидетельствует о том, что источник атомов олова является источником постоянной мощности.

Распределения $C_{Sn}(x)$, полученные на гранях кремния (111) и (110) имеют резкий край. На поверхности занятой распределениями наблюдаются соответственно структуры Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn и Si(110)- $\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ -Sn. Вид распределений говорит о том, что диффузия идет по механизму твёрдофазного растекания. Зная температуру и время отжига, определив

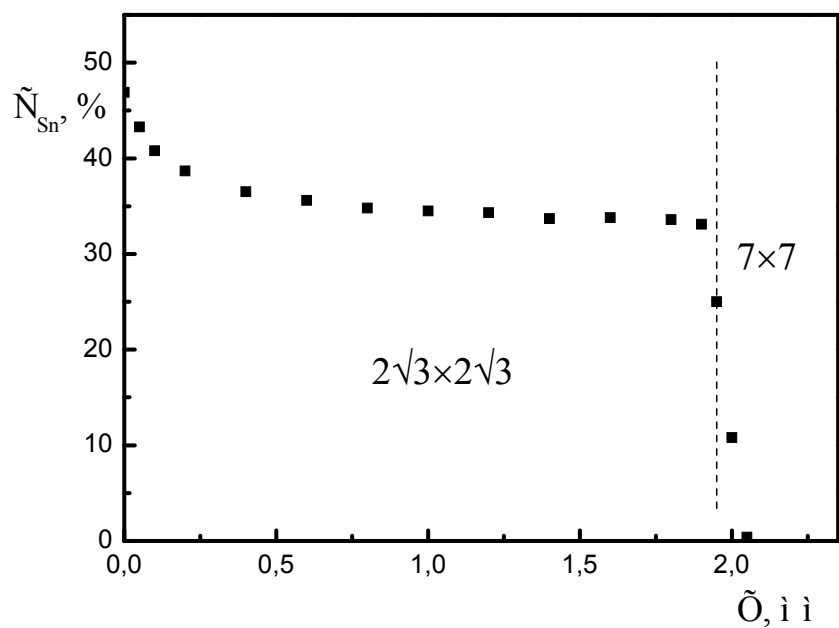


Рис. 3.9. Типичное концентрационное распределение $C_{Sn}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 450°C в течение 5 минут.

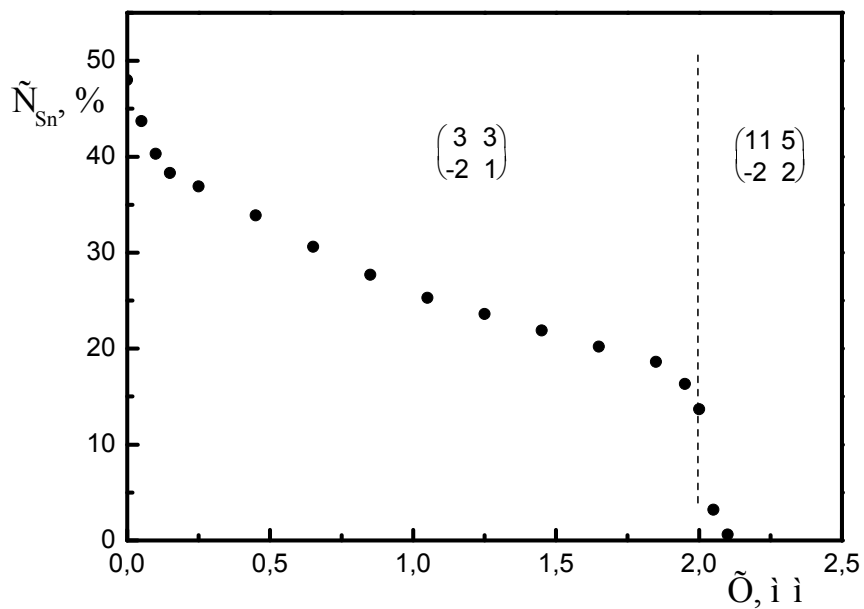


Рис. 3.10. Типичное концентрационное распределение $C_{Sn}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(110) после отжига при 650°C в течение 130 минут.

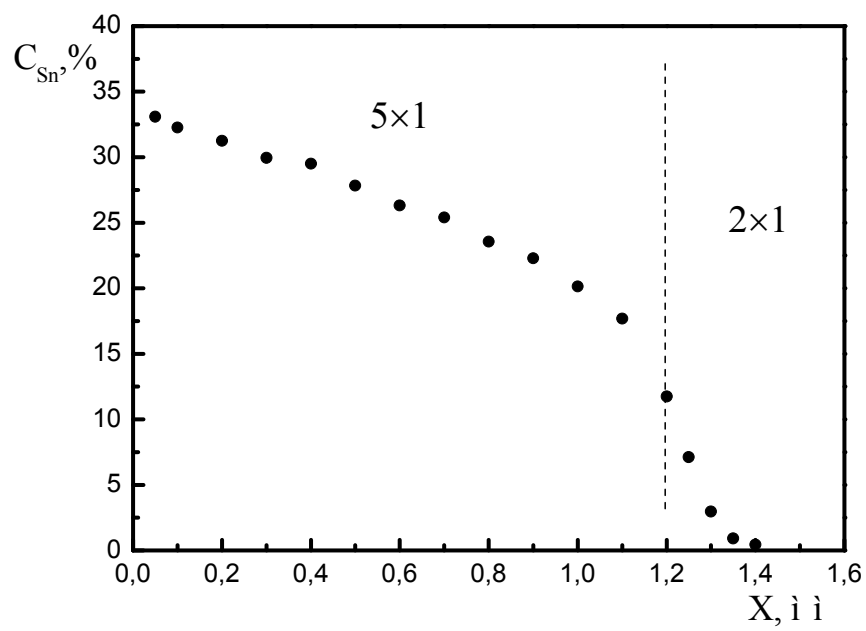


Рис. 3.11. Типичное концентрационное распределение $C_{Sn}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(100) после отжига при 650°C в течение 65 минут.

ξ и $\frac{C_0}{C_p}$ из $C_{Sn}(x)$ с помощью выражения 1.5 рассчитываем коэффициенты диффузии D (раздел 2.5.2). Рассчитывая D для диапазона температур, определяем температурную зависимость коэффициента диффузии. Такие зависимости для граней Si(111) и Si(110) описываются выражениями $D_{Sn/Si(111)} = 6,2 \times 10^{-2} \exp(-0,4 \hat{A} / kT) \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{Sn/Si(110)} = 5,3 \times 10^{-2} \exp(-0,8 \hat{A} / kT) \text{ см}^2/\text{с}$ представлены на рис. 3.10.

Определить расстояние от источника до границы распространения адсорбированных атомов можно с помощью полученных нами коэффициентов диффузии и значений q равных $\sim 0,5$ для Si(110) и $\sim 0,15$ для Si(111), используя выражение 1.5.

На грани (100) формирующиеся распределения $C_{Sn}(x)$ также имеют резкий фронт, и на поверхности, занятой этими распределениями, наблюдается структура Si(100)–5×1–Sn, то есть диффузия так же осуществляется по механизму твёрдофазного растекания. Концентрационное распределение олова, фиксируемое на поверхности Si(100)–5×1–Sn, имеет не экспоненциальную зависимость от координаты, характерную для диффузии невзаимодействующих друг с другом атомов, а зависимость близкую к линейной. Подобный вид распределения получается в случае диффузии взаимодействующих друг с другом атомов при степенной зависимости коэффициента диффузии от концентрации с показателем степени равным единице (рис. 1.11). Таким образом, распространение олова по поверхности кремния (100) протекает по механизму твёрдофазного растекания, путем диффузии, по-видимому, взаимодействующих друг с другом атомов олова по фазе Si(100)–5×1–Sn. Для оценки коэффициентов диффузии атомов олова мы использовали выражение $D = \xi^2 / 2t$, где ξ – длина диффузионного распределения олова. Полученная таким образом температурная зависимость коэффициента диффузии олова представлена на рис. 3.12 и описывается

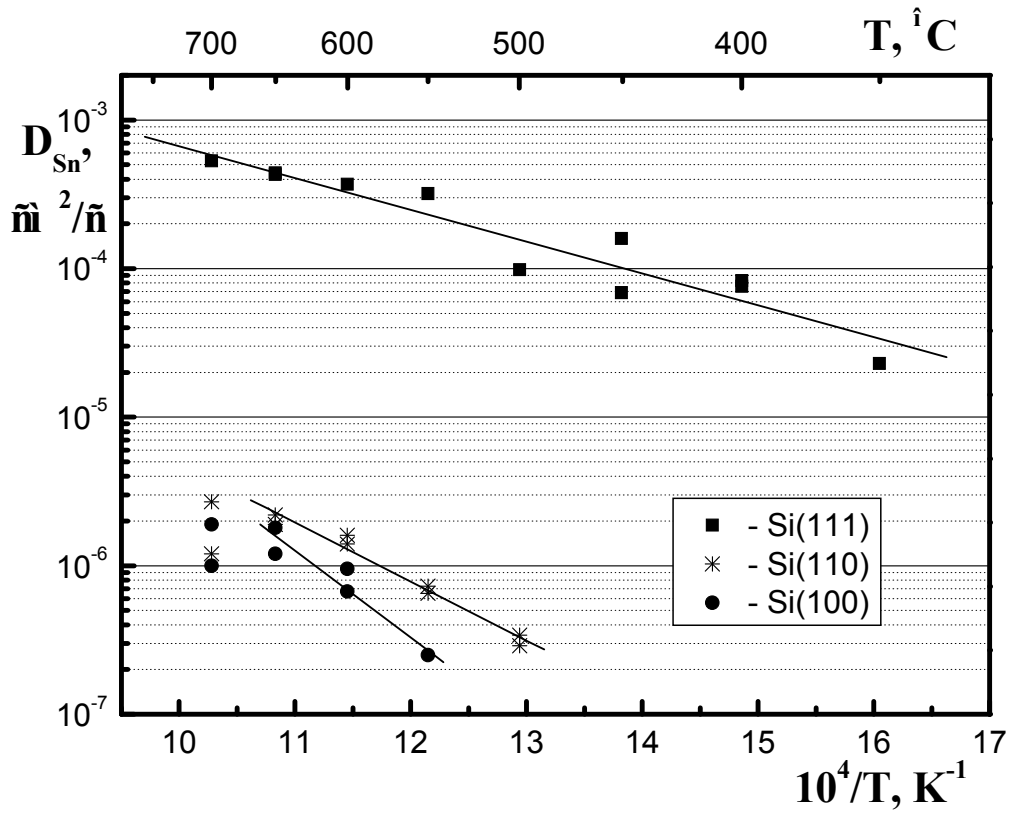


Рис. 3.12. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Sn по поверхностям Si(111), Si(100) и Si(110) от температуры.

выражением $D_{Sn/Si(100)} = 5,8 \exp(-1,2 \hat{A} / kT)$.

Рассчитанные нами энергии активации диффузии олова на гранях (111) и (100) 0,4 эВ и 1,2 эВ близки к энергиям активации образования кластеров олова в процессе отжига на тех же гранях соответственно 0,32 эВ и 1 эВ, полученным в работе [90].

На гранях (100) и (110) рассчитанные коэффициенты диффузии для температуры отжига 700°C не ложатся на линию $\ln D_{Sn}$ и их значения уменьшаются с увеличением времени отжига. На поверхности, занятой концентрационными распределениями, полученными при этой температуре, формировались как структура, которая наблюдалась после отжигов при меньших температурах, так и структуры с меньшим содержанием в них олова. Это, по-видимому, связано с десорбцией олова с поверхности.

3.3.2. Электромиграция атомов Sn

На исследуемых поверхностях при прогреве образца постоянным током наблюдается электромиграция атомов олова. Перемещение атомов при этом происходит к отрицательному электроду. Таким образом, атомы олова обладают положительным суммарным эффективным зарядом.

При исследовании диффузии олова прогрев образца постоянным током приводит к изменению распределения $C_{Sn}(x)$ аналогично тому, что наблюдалось при исследовании диффузии свинца. Если постоянный ток протекает в направлении противоположном направлению движения диффузионного фронта, то длина распределения $C_{Pb}(x)$ остаётся неизменной независимо от времени отжига. Под действием постоянного тока часть атомов, составляющих распределение $C_{Sn}(x)$, уходит в сторону источника олова. При этом форма распределения $C_{Sn}(x)$ меняется, и на области поверхности, с которой мигрировала часть атомов олова, формируется другая поверхностная фаза с меньшим содержанием олова. Так, на грани Si(111) на

части поверхности первоначально занятой структурой $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn формируется структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn, на Si(100) вместо 5×1 -Sn формируется 4×1 -Sn, а на Si(110) вместо $\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ -Sn – $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -Sn.

3.4. Перенос Ni вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110)

Эпитаксиальный дисилицид никеля перспективен с точки зрения использования его в качестве проводников и контактов как омических, так и Шоттки, в оптоэлектронных устройствах и энергонезависимых ячейках памяти. Проводятся исследования формирования нанопроволок и наноточек NiSi₂ и их свойств [95, 96]. Важную роль при создании и эксплуатации таких устройств играет диффузия атомов никеля.

На поверхности Si(111) при адсорбции никеля были обнаружены структуры $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ [97] и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [98].

Адсорбция атомов никеля на поверхности Si(100) приводит к формированию структуры $2 \times n$ [99]. С ростом концентрации никеля авторы работы наблюдали плавное изменение положения рефлексов на дифракционных картинах от положения, соответствующего структуре 2×10 , к положению, соответствующему структуре 2×6 .

На поверхности Si(110) наблюдались структуры 5×1 , 2×1 и 4×5 , формирующиеся в результате адсорбции атомов никеля [100]. Концентрации никеля, измеренные с помощью ЭОС, изменялись при этом от 0,4 ат. % до 1,3 ат. %.

Работы, в которых бы приводились данные о поверхностной диффузии никеля, отсутствуют. О том, что перенос никеля вдоль поверхностей кремния имеет место, можно судить по формированию поверхностных структур. В данном разделе приводятся результаты исследований механизма переноса

атомов Ni вдоль атомарно-чистых поверхностей кремния и температурной зависимости коэффициентов диффузии [101, 102].

При исследовании диффузии никеля нагрев образцов осуществлялся как переменным, так и постоянным током. Влияния полярности постоянного тока на полученные в результате отжига концентрационные распределения не было обнаружено.

Концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$ можно было наблюдать после отжига при температуре 750°C и выше. Отжиги при температурах меньше 750°C не приводили к формированию распределений, которые можно было бы обнаружить с помощью ЭОС. При температурах выше 1050°C отжиги не проводились. Это связано с тем, что продолжительность отжига, в результате которого получают распределения $C_{Ni}(x)$, не превышающие длину образца, становится очень коротким.

Атомы никеля, растворённые в объёме кремния, находятся в междоузлиях и вакансиях кристаллической решётки. Число атомов, расположенных в междоузлиях, в 10^3 – 10^4 раз больше числа атомов, находящихся в вакансиях [103–105]. Температурная зависимость коэффициента диффузии никеля по междоузлиям в кремнии в диапазоне температур 800–1300°C описывается выражением $D_{Ni} = 2 \times 10^{-3} \exp(-0,47 \hat{A} / kT)$ см²/с [104] и на несколько порядков превышает соответствующие величины коэффициентов диффузии никеля по вакансиям, описываемых выражениями $D_{Ni} = 0,1 \exp(-1,9 \hat{A} / kT)$ см²/с для 450–800°C [106], $D_{Ni} = 1,3 \times 10^{-2} \exp(-1,4 \hat{A} / kT)$ см²/с для 800–1200°C [103] и $D_{Ni} = 2,3 \times 10^{-3} \exp(-1,7 \hat{B} / kT)$ см²/с для T > 870°C [107]. Таким образом, диффузия никеля в объёме кремния осуществляется преимущественно по междоузлиям.

Согласно имевшимся представлениям, коэффициенты диффузии атомов по поверхности твёрдого тела должны быть больше, а энергия активации

диффузии меньше, чем соответствующие величины в объёме. Действительно, как было показано выше, коэффициент диффузии Ge по поверхности Si(111)–7×7 при 800°C составляет величину около 10^{-8} см²/с, в то время как в объёме она равна $\sim 10^{-21}$ см²/с. Подобная же картина наблюдается и для Au на Si(111)–7×7, где коэффициенты поверхностной и объёмной диффузии при 900°C равны, соответственно, $2,4 \times 10^{-2}$ см²/с и $3,5 \times 10^{-8}$ см²/с [1, 108]. Коэффициент диффузии Ni в кремнии при таких температурах около 10^{-5} см²/с. Эта величина значительно больше коэффициентов диффузии Ge и Au в объёме кремния, и может оказывать существенное влияние на перенос никеля вдоль поверхности.

Для определения вклада объёмной диффузии в перенос никеля вдоль поверхности нами были проведены следующие эксперименты. В течение эксперимента проводились измерения интенсивности оже-сигнала от никеля на поверхности, занятой распределением $C_{Ni}(x)$, не только после, но и во время отжига. Оказалось, что никель во время прогрева на поверхности не наблюдается, и формирование распределения происходит в процессе охлаждения кремниевого образца. Второй эксперимент заключался в том, что вдоль длинной стороны посередине образца осаждалась узкая полоска никеля. Затем образец с нанесенной полоской отжигался при температуре 1000°C в течение 40 с. После этого проводилось измерение концентрационного распределения $C_{Ni}(y)$ на лицевой и обратной стороне образца (рис. 3.13), где y – это расстояние от середины образца в направлении, перпендикулярном его длинной стороне. Время отжига было подобрано так, чтобы границы распределений не достигали краёв образца. Затем измерялось распределение никеля на тыльной стороне образца (распределение 2 на рис. 3.13). Это распределение не могло сформироваться за счет поверхностной диффузии никеля, а является результатом его диффузии через объём кремния. Отсутствие никеля на поверхности во время отжига говорит о том, что перенос никеля вдоль поверхности осуществляется

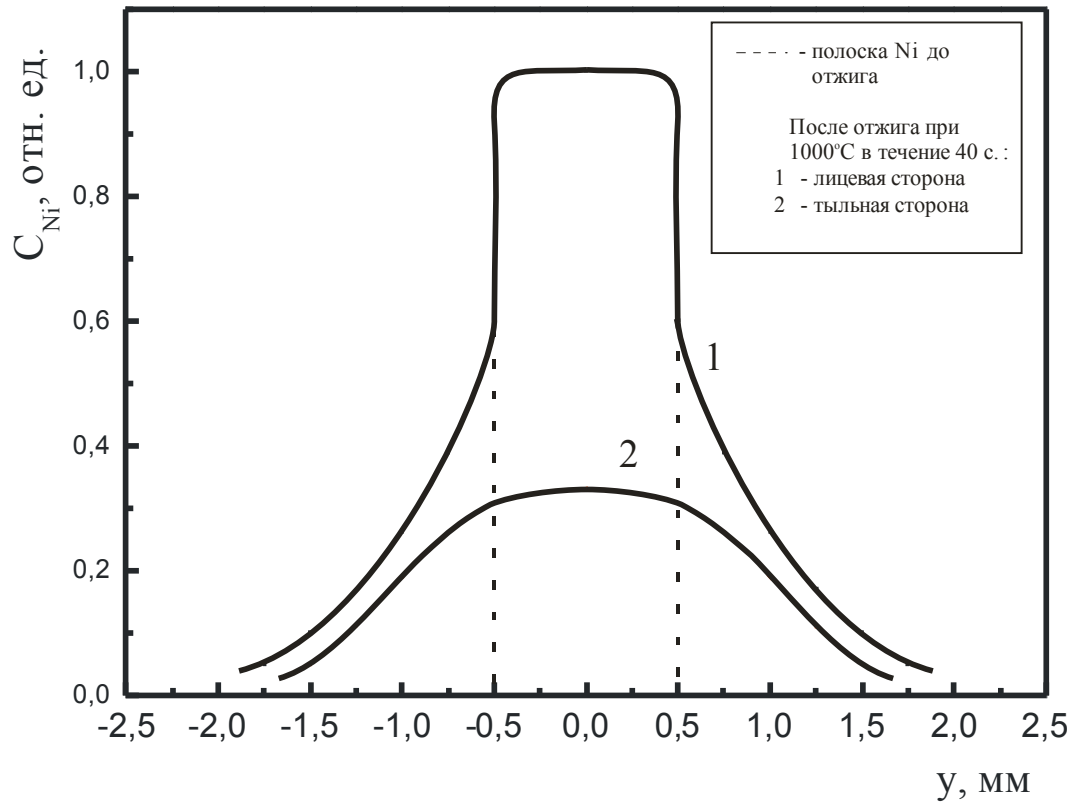


Рис. 3.13. Концентрационное распределение $C_{Ni}(y)$ на поверхности Si(111) с лицевой и тыльной стороны образца после напыления Ni полоски при комнатной температуре и последующего отжига при 1000°C в течение 40 с.

путем диффузии его через объём кремния.

Таким образом, перенос никеля вдоль поверхности кремния можно описать следующим образом. Нагрев образца приводит к растворению в нем никеля из осаждённой полоски. Затем никель диффундирует в кремнии по междоузлиям. В результате диффузии в объёме кремния формируется распределение $C_{Ni}^V(x)$. Прекращение прогрева приводит к сегрегации никеля на поверхность из-за уменьшения растворимости его в кремнии по мере охлаждения образца. Количество никеля, вышедшего на поверхность, может зависеть от толщины образца и скорости его охлаждения.

Типичное распределение $C_{Ni}(x)$, полученное на поверхности Si(111) при температуре отжига 860°C и характерное для всех распределений, формирующихся в диапазоне температур $750\text{--}860^\circ\text{C}$, представлено на рис. 3.14. В наших экспериментах длина распространения никеля вдоль поверхности можно рассматривать как одномерный процесс. Концентрация никеля при $x = 0$ не зависела от времени отжига. Это говорит о том, что используемый в наших экспериментах источник является источником постоянной мощности.

Распределения, полученные на поверхности Si(111) после отжигов при температурах $750\text{--}860^\circ\text{C}$, с хорошей точностью подчиняются выражению 1.4:

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

описывающему одномерную диффузию

невзаимодействующих друг с другом атомов из источника постоянной мощности. При более высоких температурах отжига на распределениях наблюдаются отклонения положения точек от описанной выше зависимости. Отклонения появляются по достижении концентрации никеля порядка 6 ат. % при завершении формирования структуры $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ и увеличиваются по мере приближения к источнику никеля (рис. 3.15).

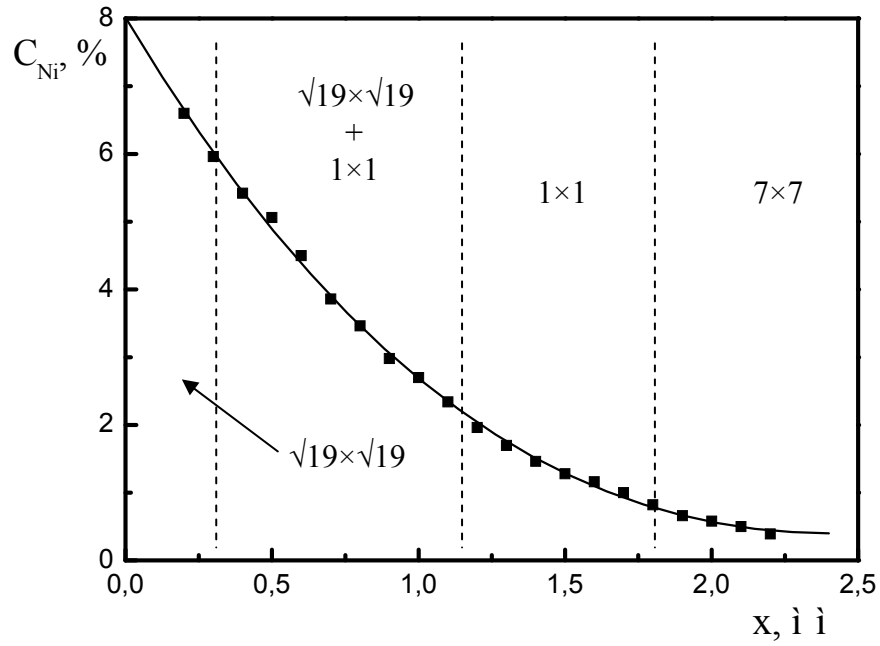


Рис. 3.14. Концентрационное распределение $C_{Ni}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 860°C в течение 1 минуты.

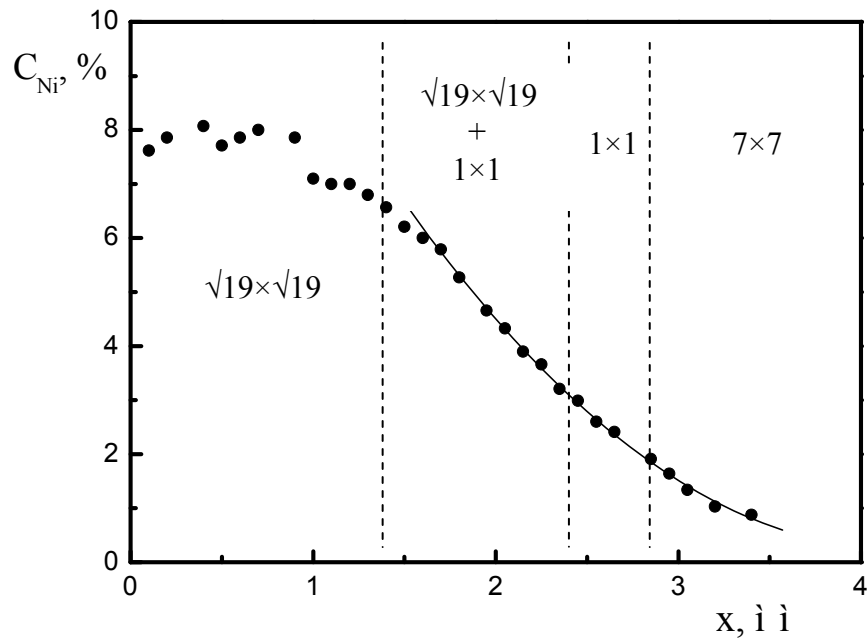


Рис. 3.15. Концентрационное распределение $C_{Ni}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 920°C в течение 160 с.

Описываемые отклонения связаны с формированием на поверхности островков. Островки наблюдались в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). На поверхностях Si(100) и Si(110) островки наблюдались во всем диапазоне температур отжига. Отклонения $C_{Ni}(x)$ от зависимости, описываемой выражением 1.4, на этих поверхностях наблюдались, начиная с концентраций никеля 1 ат. % после завершения формирования структуры 2×7 и 2,5 ат. % после формирования структуры 4×5 , соответственно. В связи с этим расчёт D и C_0 в таких случаях осуществлялся по той части точек, отклонение которых от зависимости, описываемой выражением 1.4, на распределении $C_{Ni}(x)$ было минимально. На поверхностях Si(100) и Si(110) количество точек, которые можно использовать для расчёта коэффициента диффузии и величины концентраций никеля в них, существенно меньше, чем на поверхности Si(111). Это приводит к увеличению погрешности рассчитываемых параметров.

Разброс значений коэффициентов диффузии D , рассчитанных с помощью выражения 1.4 по всем точкам распределений $C_{Ni}(x)$, не превышает 15% относительно средних значений D . Рассчитанные таким образом величины являются эффективными коэффициентами диффузии никеля вдоль поверхности кремния. Энергия активации диффузии никеля вдоль поверхности равна сумме энергий активации составляющих процессов: растворения никеля в объёме кремния, диффузии по междоузлиям и сегрегации на поверхность. На рис. 3.16 представлены полученные нами эффективные коэффициенты диффузии никеля вдоль поверхности и показана температурная зависимость коэффициента диффузии никеля в объёме кремния, экстраполированная в область низких температур [104]. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии никеля построена для грани (111) и может быть представлена выражением $D_{Ni/Si(111)} = 2,4 \times 10^{-3} \exp(-0,32 \hat{y} \hat{A} / kT)$ см²/с. Полученные величины эффективных коэффициентов диффузии никеля вдоль поверхностей Si(111),

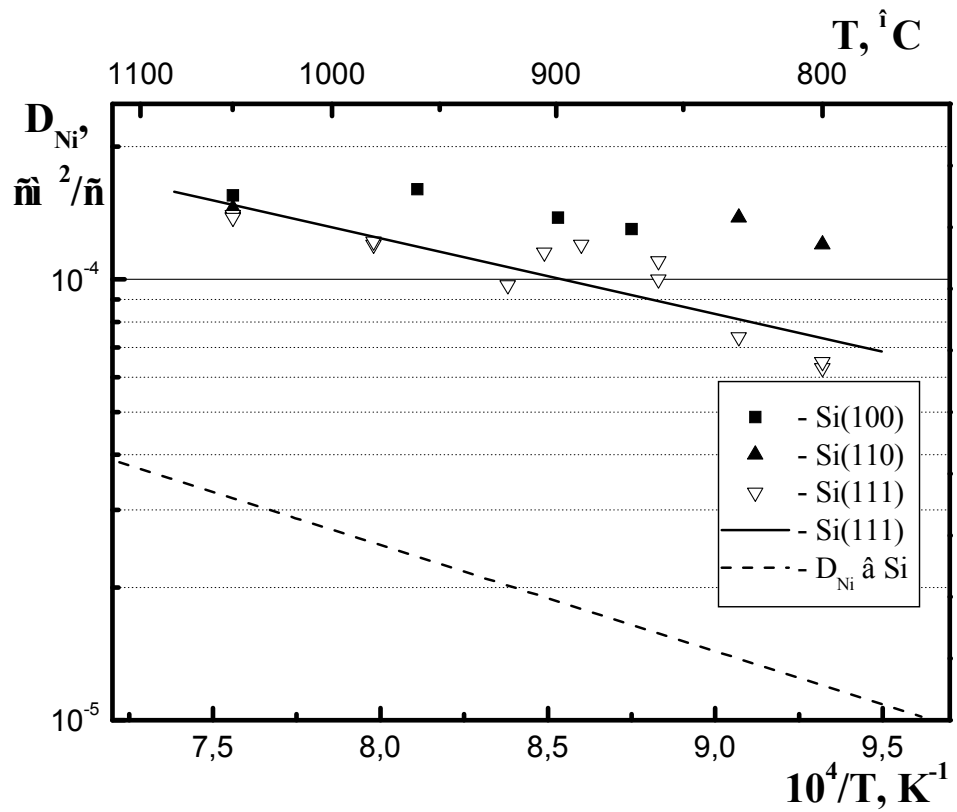


Рис. 3.16. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Ni вдоль поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110) и в объёме кремния [104] от температуры.

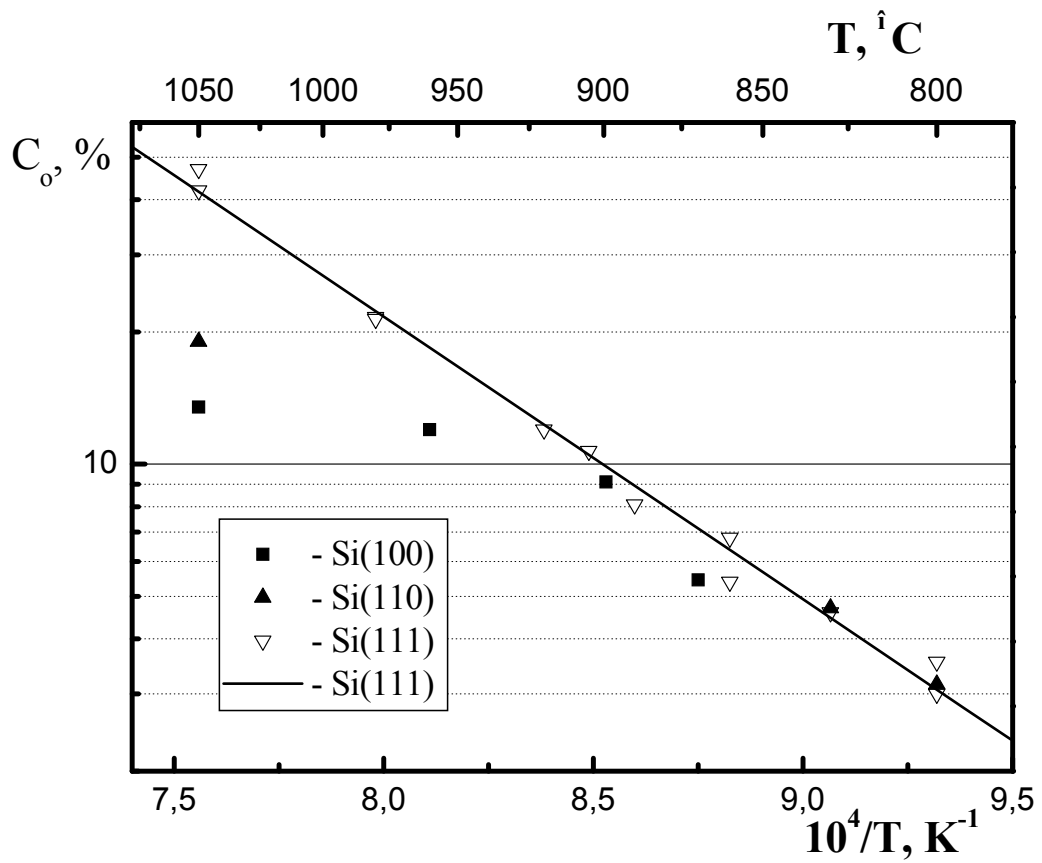


Рис. 3.17. Зависимости концентрации Ni на границе источника на поверхностях Si(111), Si(100) и Si(110) от температуры.

Si(100) и Si(110) мало отличаются друг от друга, что объясняется одним и тем же способом переноса никеля во всех случаях. Энергии активации диффузии никеля вдоль поверхностей Si(111) и в объёме Si имеют близкие значения, тогда как коэффициенты диффузии отличаются. Установить причину отличий не удалось.

На рис. 3.17 представлены зависимости концентрации никеля на границе источника C_0 , измеренные на поверхностях Si(111), Si(100) и Si(110). Температурная зависимость C_0 на грани (111) подчиняется закону Аррениуса и описывается выражением $C_0 = 3 \times 10^6 \exp(-1,28 \text{ эВ} / kT)$. Величины C_0 на гранях (100), (110) и (111) отличаются незначительно. C_0 характеризует максимальное количество никеля, вышедшего из приповерхностного слоя кремния во время его остывания. Если толщина этого слоя не меняется в процессе охлаждения кремниевого образца до температур $\sim 650^\circ\text{C}$, то значения C_0 должны быть прямо пропорциональны растворимости никеля в кремнии. Полученная нами энергия активации 1,28 эВ близка к значению энергии активации растворимости никеля в кремнии 1,68 эВ, приведенной в работе [109].

3.5. Перенос C_0 вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110)

Дисилицид кобальта перспективен при использовании в качестве материала для контактов в полупроводниковой индустрии из-за малого рассогласования его решётки с решёткой кремнием ($-1,2\%$) и высокой проводимости ($\sim 14 \text{ мкОм/см}$).

Исследования адсорбции атомов кобальта на поверхности Si(110), проводившиеся нами, представлены в работах [110, 111]. Структуры, формирующиеся на этой поверхности, показаны на диаграмме рис. 3.18.

Дифракционные картины от впервые обнаруженных нами структур 5×8 и 2×1 и схемы их элементарных ячеек на поверхности можно видеть на рис.

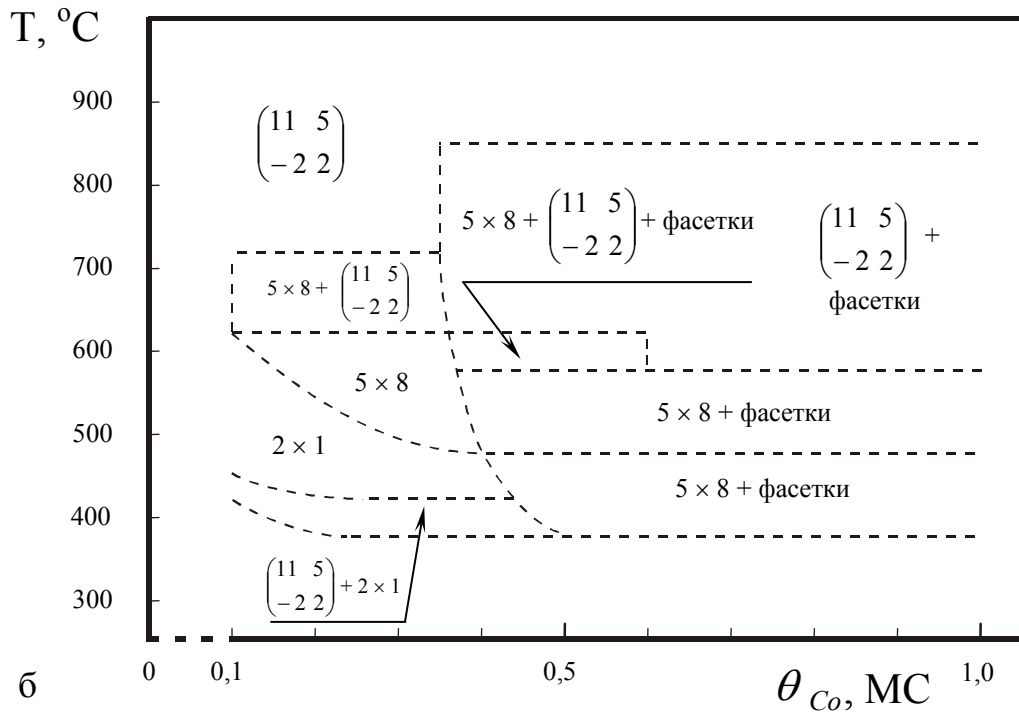
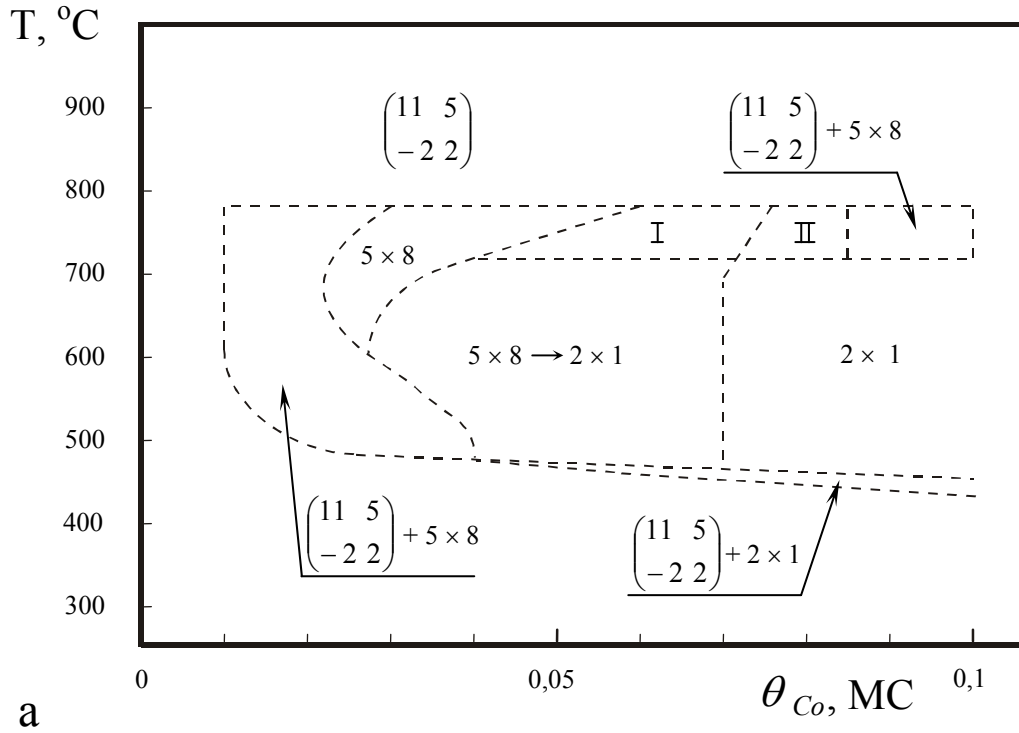


Рис. 3.18. Структуры, формирующиеся на поверхности Si(110) в зависимости от температуры отжига и количества адсорбированного кобальта, а – 0–0,1 МС, б – 0,1–1 МС. В области I происходит плавный переход рефлексов из положения 1/5 в положение 1/2 и обратно в области II.

3.19.

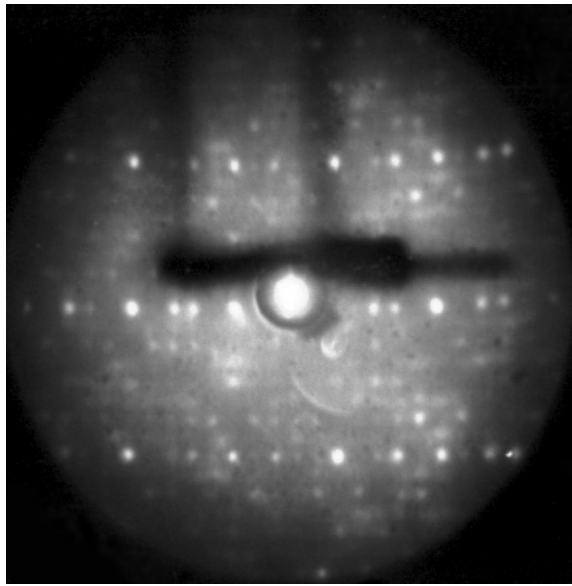
Работы, в которых бы приводились данные о поверхностной диффузии кобальта, отсутствуют. О наличии переноса кобальта вдоль поверхностей кремния, можно судить только по формированию поверхностных структур. Наша задача заключалась в определении механизма диффузии Co на атомарно-чистых поверхностях кремния и установлении температурных зависимостей коэффициентов диффузии [112].

Прогревы образцов с осаждёнными полосками кобальта вплоть до 1100°C не приводили к появлению диффузионного распределения кобальта с концентрациями, превышающими чувствительность оже-спектрометра. Только после отжига при 1100°C на поверхностях Si(111) и Si(100) концентрация кобальта превысила чувствительность оже-спектрометра. На этих поверхностях формировались концентрационные распределения $C_{Co}(x)$. Концентрации кобальта на них незначительно превышали уровень шума и слабо менялись с изменением расстояния от края полоски.

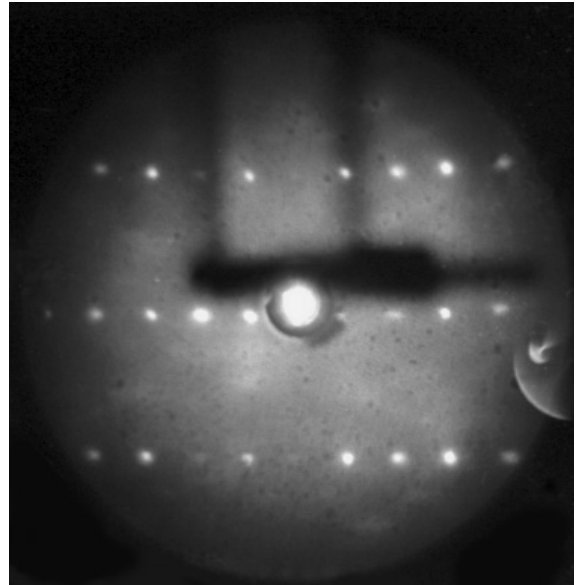
На поверхности Si(110) о диффузии кобальта свидетельствовало формирование вблизи полоски структуры Si(110)-5×8-Co. Эта структура образуется при наименьшем количестве кобальта около 0,03 МС (рис. 3.18).

Максимальное расстояние от полоски, на которое распространялся кобальт, определяемое на всех поверхностях, как с помощью ЭОС, так и ДМЭ, зависело от времени отжига. Оно было приблизительно одинаково для всех поверхностей. Принимая, что на этом расстоянии от полоски находится фронт распределения и, обозначая его как ξ , мы с помощью выражения $D = \xi^2 / 2t$ оценивали величину коэффициента диффузии кобальта вдоль сингулярных поверхностей кремния. Полученная таким образом величина была порядка 10^{-5} см²/сек.

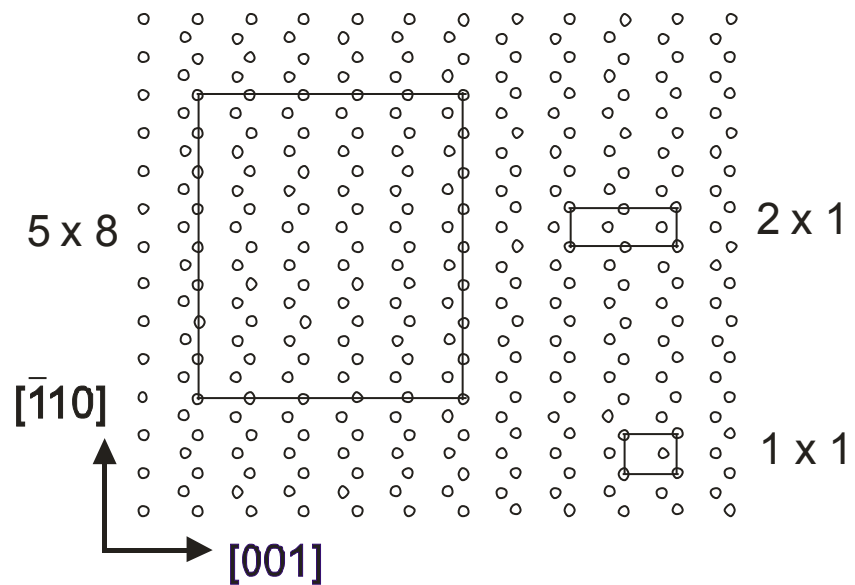
Возможны два механизма распространения атомов кобальта вдоль чистой поверхности кремния. Первый – это диффузия по поверхности.



а



б



в

Рис. 3.19. Дифракционные картины от поверхностных структур: а – Si(110)-5×8-Co, б – Si(110)-2×1-Co. Энергия электронов 59 эВ. в – схемы элементарных ячеек структур 5×8-Co и 2×1-Co на поверхности Si(110).

Второй – диффузия через объём и сегрегация его на поверхность аналогично поведению никеля на кремнии. Установить механизм переноса кобальта вдоль поверхности, так как это было сделано при исследовании переноса никеля, не удаётся из-за того, что концентрации кобальта на концентрационных распределениях незначительно превышают уровень шума. Так, например, не удаётся определить наличие или отсутствие кобальта на поверхности во время прогрева.

Полученная нами оценочная величина коэффициента диффузии кобальта вдоль поверхности кремния совпадает с известными из литературы значениями коэффициента диффузии кобальта в объёме кремния 10^{-6} – 10^{-4} см²/сек в диапазоне температур 1000–1300°С [113] и $\approx 2 \times 10^{-5}$ см²/сек при 1100°С [114]. Таким образом, можно предположить, что перенос атомов кобальта вдоль поверхности осуществляется путем его диффузии через объём кремния и последующей сегрегацией на поверхность, вызванной уменьшением растворимости кобальта в кремнии при охлаждении образца. Малые концентрации кобальта на распределении $C_{Co}(x)$, по-видимому, связаны с малой растворимостью его в объёме кремния. То же самое наблюдается и при исследовании диффузии никеля, когда при температурах отжига 700°С и ниже с помощью оже-спектрометра не удаётся обнаружить диффузионные распределения никеля на поверхности кремния. Растворимость кобальта в кремнии при 1100°С составляет $3\text{--}4 \times 10^{15}$ см⁻³, а никеля при 700°С – около 3×10^{15} см⁻³ [115]. Такие же предположения о характере диффузии кобальта практически одновременно с нами сделали авторы работы [116]. Они так же наблюдали концентрационные распределения атомов кобальта $C_{Co}(x)$, которые не описываются выражением 1.4. Коэффициент диффузии, рассчитанный ими по фронту распределения, имел величину порядка 10^{-4} см²/сек при температуре отжига 920°С. В работе [117] авторы рассчитывали адсорбцию и диффузии Co на Si(100) исходя из первых принципов. Расчёты показали, что атомы кобальта с

поверхности быстро диффундируют в объём, в то время как коэффициенты поверхностной диффузии малы. Полученное авторами значение коэффициента диффузии кобальта из разных положений адсорбции на поверхности в объём кремния лежат в диапазоне от 3×10^{-4} см²/сек до 8×10^{-5} см²/сек при 1100°С.

3.6. Перенос Си вдоль поверхностей кремния (111), (100) и (110)

Медь на кремнии привлекает внимание многих исследователей потому, что интенсивно применяется в полупроводниковой индустрии, в первую очередь, для межконтактных соединений в микросхемах. При создании и эксплуатации таких микросхем может иметь большое значение поверхностная диффузия меди.

На поверхности Si(111) адсорбция меди приводит к формированию одной структуры, которую обозначают как "5×5" [118]. Дифракционные рефлексы от поверхности с такой структурой располагаются в промежуточных положениях относительно положений рефлексов с индексами кратными 1/5 и 1/6. Поэтому структура "5×5" считается несоизмеримой. Формирование её происходит при количестве осаждённой меди около 0,8 МС. Отжиги при 850°С приводят к очистке поверхности.

В работе [119] авторы осаждали медь на поверхность Si(100) при разных температурах отжига и наблюдали структуры $2 \times 2 + 6 \times 2$, $2 \times 2 + 6 \times 5$, $2 \times 2 + 6 \times 5 + 10 \times 5$ и $2 \times 2 + 10 \times 5$.

На поверхности Si(110) по мере возрастания концентрации меди формируются структуры 2×1 , 4×5 , 4×3 и 6×6 [120]. Авторы считают, что десорбция меди происходит при температурах 800°С и выше.

В литературе отсутствуют данные о диффузии меди вдоль поверхности кремния. Медь имеет более высокую растворимость и коэффициенты диффузии в кремнии по сравнению с никелем [115, 121], что может играть решающую роль в переносе меди вдоль поверхности. Цель нашей работы

заклучалась в определении механизма диффузии Cu на атомарно-чистых поверхностях сингулярных граней кремния и установлении температурных зависимостей коэффициентов диффузии [122 - 124].

В наших экспериментах концентрационные распределения $C_{Cu}(x)$ можно было наблюдать после отжигов при температуре 500°C и выше. Отжиги приемлемой продолжительности при температурах меньше 500°C не приводили к формированию распределений, которые можно было бы обнаружить с помощью ЭОС. При температурах выше 650°C отжиги не проводились, так как становилось существенным испарение меди с поверхности кремния. На испарение меди указывало уменьшение интенсивности оже-пиков меди и исчезновение индуцированных ею структур. Концентрация меди на границе источника C_0 не зависела от времени отжига при одной и той же температуре, что свидетельствует о постоянстве мощности источника.

Оже-сигнал от меди в некоторой точке на поверхности кремния можно было наблюдать во время диффузионного отжига. При этом концентрации меди, измеренные во время отжига и после охлаждения образца, мало отличались друг от друга. Это справедливо в том случае, если время, в течение которого проводились оже-измерения, было значительно меньше времени отжига, а охлаждение образца производилось сразу же после измерений. Так, во время отжига при 650°C на поверхности Si(110) измеренная концентрация меди была равна 19,6 ат. %, а после охлаждения образца – 21 ат. %.

Учитывая значительные величины растворимости и коэффициентов диффузии меди в кремнии, для определения влияния их на формирующиеся распределения $C_{Cu}(x)$ был проведен следующий эксперимент (рис. 3.20). Вдоль длинной стороны, посередине образца осаждалась узкая полоска меди, и измерялось полученное распределение меди на поверхности до отжига.

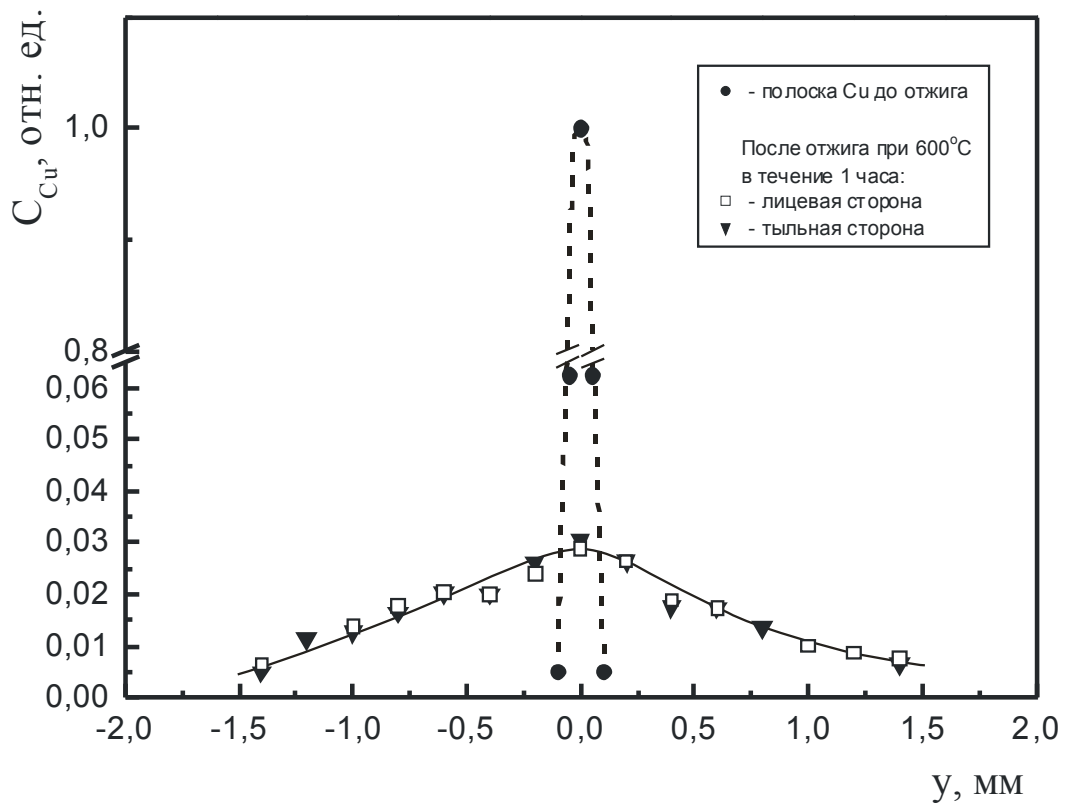


Рис. 3.20. Концентрационное распределение $C_{Cu}(y)$ на поверхности Si(111).
 y – расстояние от середины образца в направлении, перпендикулярном его длинной стороне.

Затем образец с нанесенной полоской отжигался при температуре 600°C в течение одного часа. С помощью ЭОС измерялись получавшиеся распределения $C_{\text{Cu}}(y)$ на лицевой и тыльной сторонах образца. Время отжига было подобрано так, чтобы границы распределения не достигали краёв образца. Формы измеренных распределений на обеих сторонах образца были близки друг к другу. Распределение, полученное на тыльной стороне, могло сформироваться только за счет переноса меди через объём кремния. А наличие меди на поверхности во время отжига говорит о том, что сегрегация её на поверхность происходит не при остывании образца, как в случае с никелем, а непосредственно в процессе отжига.

Основываясь на полученных данных, процесс переноса меди вдоль поверхности кремния можно описать следующим образом. Нагрев образца приводит к растворению в нем меди из осаждённой полоски. Затем одновременно происходит диффузия атомов меди в объёме кремния по междоузлиям [121] и сегрегация их на поверхность. По-видимому, медь выходит на поверхность и во время охлаждения образца подобно тому, как происходит формирование распределения $C_{\text{Ni}}(x)$ при исследовании диффузии никеля. Растворимость меди в кремнии при температурах 650°C ($4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [115]) и ниже мала настолько, что количество меди, вышедшей на поверхность в процессе остывания образца, не оказывает существенного влияния на концентрации, измеренные методом ЭОС. Растворимость никеля в кремнии при температуре 700°C , когда с помощью оже-спектрометра не удаётся обнаружить диффузионные распределения никеля на поверхности кремния, составляла величину около $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [115].

Таким образом, механизм переноса меди отличается от механизма переноса никеля вдоль чистой поверхности кремния. Для оценки коэффициентов диффузии атомов меди мы использовали выражение $D = \xi^2 / 2t$ (2.12). Рассчитанные с его помощью величины D являются эффективными коэффициентами диффузии меди вдоль поверхности

кремния. Энергия активации диффузии меди вдоль поверхности равна сумме энергий активации составляющих процессов: растворения меди в объеме кремния, диффузии по междоузлиям и сегрегации на поверхность.

На рис. 3.21 показаны типичные распределения $C_{Cu}(x)$, полученные на поверхностях кремния (111), (100) и (110) после отжигов при температуре 600°C. На рис. 3.22 представлены полученные нами эффективные коэффициенты диффузии меди вдоль поверхностей Si(111) и Si(110), а также показана температурная зависимость коэффициента диффузии меди в объеме кремния. Распределение, полученное на поверхности Si(111) показано на рис. 3.21а. Концентрация меди на этом распределении быстро достигает максимума и остается постоянной на всем протяжении до источника. Для проверки того, связана ли наблюдаемая форма распределения $C_{Cu}(x)$ с образованием на поверхности островков меди или нет, образцы были исследованы на СЭМ. На поверхности, занятой распределением $C_{Cu}(x)$, островки не были обнаружены. Разрешающая способность СЭМ составляла величину около 50 нм. Аналогичные исследования проводились и на других поверхностях кремния, где островки также не наблюдались. Таким образом, сегрегация меди на поверхности Si(111) прекращается по достижении ею концентрации около 68 ат. %. При этом на поверхности можно наблюдать структуру Si(111)–"5×5"–Cu. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии меди вдоль поверхности Si(111) описывается выражением $D_{Cu/Si(111)} = 1,53 \times 10^3 \exp(-1,77 \hat{A} / kT) \text{ см}^2/\text{с}$.

На рис. 3.21б показано распределение $C_{Cu}(x)$, полученное на поверхности Si(110). Наибольшей величины около 22 ат. % концентрация меди достигает на границе с источником. По мере удаления от источника концентрация меди постепенно уменьшается. На поверхности, занятой распределением, можно было наблюдать структуры Si(110)–4×3–Cu,

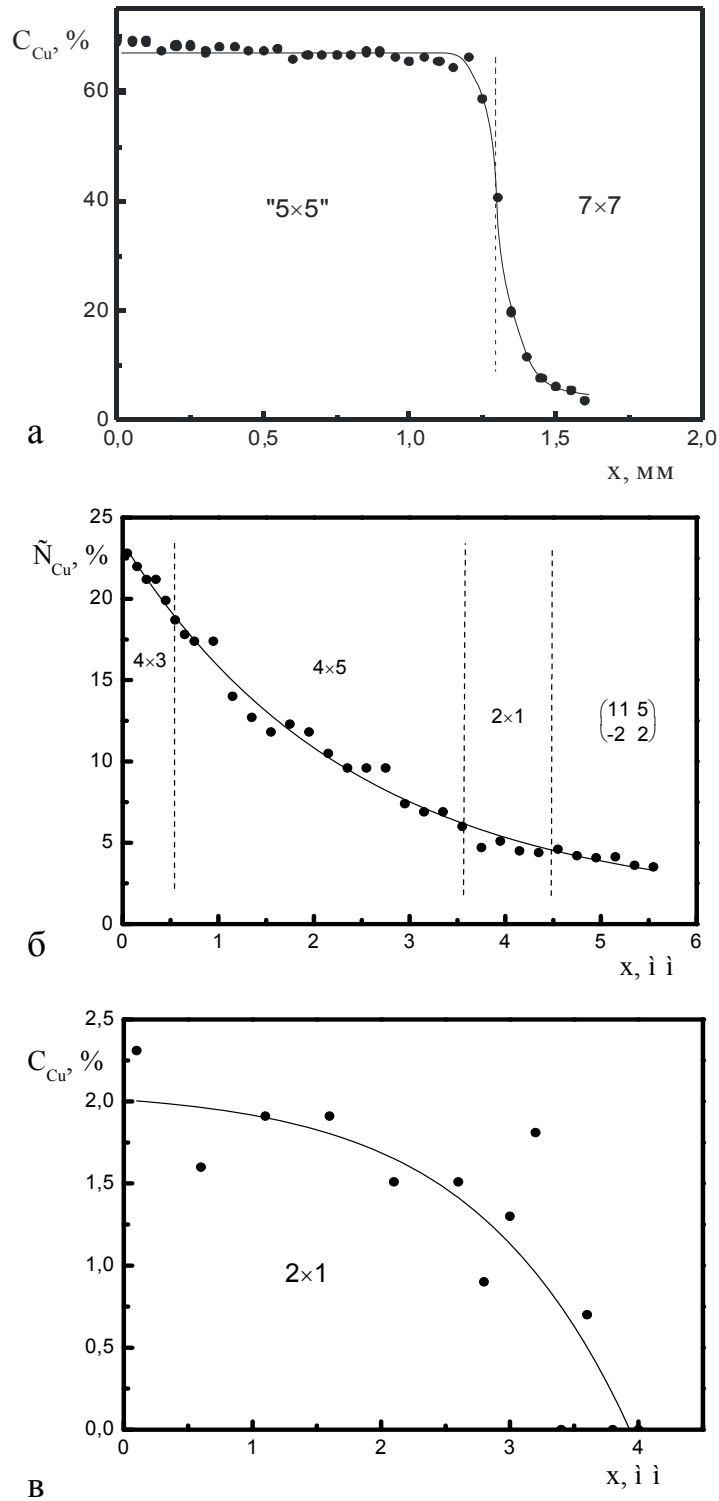


Рис. 3.21. Типичные концентрационные распределения $C_{Cu}(x)$, полученные после отжига при 600°C на атомарно-чистых поверхностях кремния; а – Si(111) в течение 16 часов, б – Si(110) в течение 20 часов, в – Si(100) в течение 21 часа.

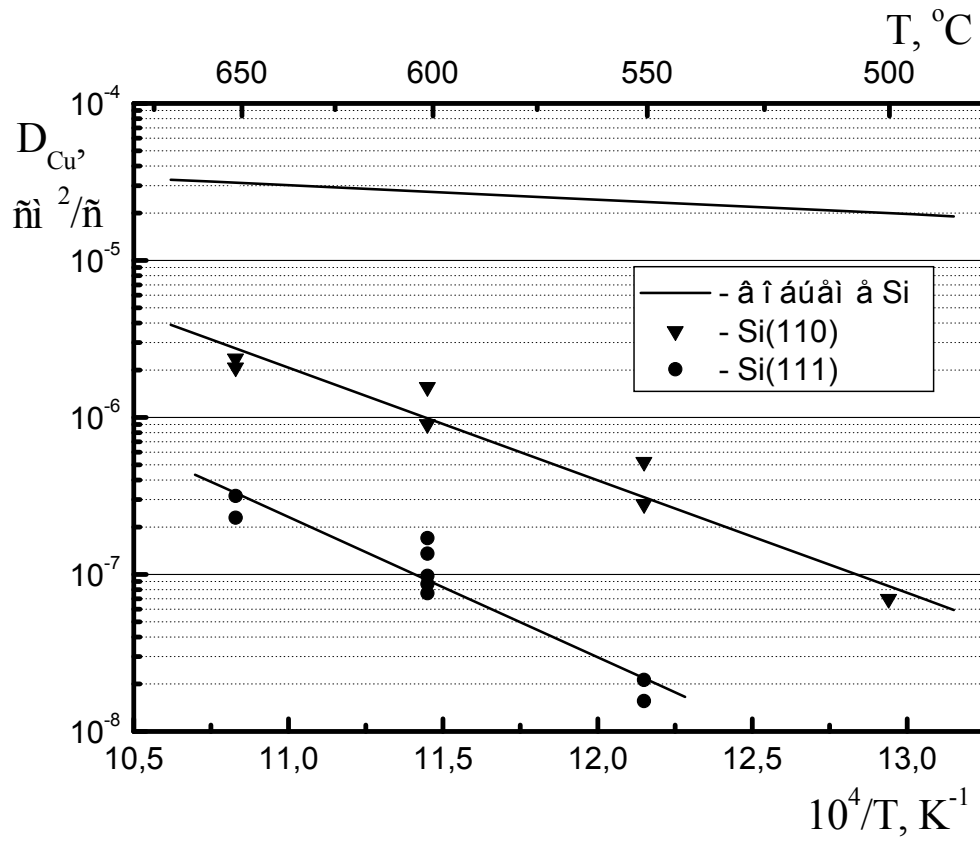


Рис. 3.22. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Cu вдоль атомарно-чистых поверхностей Si(110), Si(111) и в объеме Si от температуры.

Si(110)–4×5–Cu и Si(110)–2×1–Cu. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии меди вдоль поверхности Si(110) описывается выражением $D_{Cu/Si(110)} = 1,56 \times 10^2 \exp(-1,42y\hat{A}/kT)$ см²/с. Можно отметить, что в данном случае величины коэффициентов диффузии, рассчитанные с помощью выражения $D = \xi^2 / 2t$, были близки к значениям, рассчитанным с помощью выражения 1.4: $C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

На рис. 3.21в представлено зафиксированное нами распределение меди, полученное на поверхности Si(100). Диффузию меди вдоль этой поверхности можно было наблюдать после отжига при температуре 550°C. Измеренные концентрации меди не превышали 2-3 ат. %, что не позволило установить температурную зависимость эффективного коэффициента диффузии меди вдоль поверхности Si(100). Оценка коэффициента диффузии на этой поверхности при температуре отжига 600°C дает величину 8×10^{-7} см²/сек. Появление атомов меди на поверхности не приводило к изменению периодичности 2×1 , характерной для чистой поверхности.

Представленные на рис. 3.21 распределения $C_{Cu}(x)$ на разных гранях отличаются как по форме, так и величинам концентраций меди. Эти отличия можно объяснить особенностями сегрегации меди. На поверхности Si(111) по достижении концентрации 68 ат. % и формирования структуры Si(111)–"5×5" сегрегация прекращается. На поверхности Si(110) концентрация меди плавно возрастает. Формирующиеся при этом поверхностные структуры не приводят к прекращению сегрегации меди на поверхность. Коэффициент сегрегации меди имеет наибольшую величину на поверхность Si(111), а наименьшую – на поверхность Si(100).

В рассматриваемом диапазоне температур полученные нами величины эффективных коэффициентов диффузии меди вдоль всех трёх поверхностей кремния меньше соответствующих величин коэффициентов диффузии меди в его объёме. Температурная зависимость коэффициентов диффузии меди в

объёме кремния описывается выражением $D_{Cu} = 3 \times 10^{-4} \exp(-0,18y\hat{A}/kT)$ см²/с [121]. Сегрегация меди на поверхность в процессе отжига приводит к увеличению градиента концентрации и уменьшению длины диффузионного распределения меди в объёме кремния по сравнению с тем, что наблюдается при исследовании диффузии меди в объём кремния, когда влияние поверхности сведено к минимуму. Соответственно и на поверхности градиент концентрации меди выше, а длина распределения меньше по сравнению с тем, что наблюдается в случае объёмной диффузии. Это и приводит к меньшим значениям эффективного коэффициента диффузии меди вдоль поверхности по сравнению со значениями коэффициентов диффузии меди в объёме в отсутствие сегрегации. Чем больше коэффициент сегрегации, тем меньше должен быть рассчитанный коэффициент диффузии меди вдоль поверхности. Среди трёх поверхностей поверхность (111) характеризуется наибольшим коэффициентом сегрегации и наименьшими величинами коэффициентов диффузии меди. На поверхности (100) оценочная величина коэффициента диффузии меди сравнима с величиной, полученной на поверхности (110) при меньшем значении коэффициента сегрегации. Это, по-видимому, связано с большими погрешностями при измерении распределения $C_{Cu}(x)$ из-за малых концентраций меди на поверхности (100).

Выводы

1. Установлены механизмы диффузии атомов германия и олова вдоль чистых поверхностей кремния. Показано, что диффузия атомов германия и олова вдоль чистых поверхностей кремния осуществляется непосредственно по поверхности.

2. Установлено, что диффузия германия осуществляется по механизму случайного блуждания, а олова – по механизму твёрдофазного растекания.

3. Измерены температурные зависимости коэффициентов диффузии германия и олова на чистых поверхностях Si(111), Si(100) и Si(110).

4. Сделаны оценки коэффициентов диффузии кобальта вдоль поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110). Полученные величины на разных гранях кремния мало отличаются и близки к значению коэффициента диффузии кобальта в объёме кремния.

5. Обнаружены и описаны новые поверхностные структуры $5\times 8\text{-Co}$ и $2\times 1\text{-Co}$ на поверхности Si(110).

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ Ge И Ni НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНОРОДНЫХ АТОМОВ

4.1. Диффузия Ge по поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Sn

Считается, что олово увеличивает подвижность диффундирующих по поверхности атомов. В работах [125-129] авторы исследовали рост Ge на Si в присутствии атомов олова, при этом наблюдается рост трёхмерных островков, что связывают с увеличением подвижности атомов германия. Количественные данные о диффузии Ge в этих работах отсутствуют. В данном разделе приводятся результаты исследований диффузии атомов Ge по поверхности кремния (111) в присутствии адсорбированных атомов Sn [130].

Эксперименты проводились по следующей схеме. Перед осаждением полоски германия на поверхности Si(111) формировалась структура $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, индуцированная атомами олова. Для этого на поверхность осаждалось около 1 МС олова, и образец отжигался при 650°C в течение 7 минут. Концентрационные распределения $C_{Ge}(x)$ на такой поверхности можно было наблюдать с помощью ЭОС после отжига при температурах от 300°C до 650°C , тогда как на чистой поверхности этот диапазон был $700-750^\circ\text{C}$. Нижняя граница диапазона определялась приемлемым временем отжига, в течение которого можно было получить разрешимые методом ЭОС концентрационные распределения. Верхняя граница температурного диапазона связана с десорбцией олова с поверхности.

На рис. 4.1 представлены характерные распределения $C_{Ge}(x)$, полученные в результате отжигов при температурах 375°C , 450°C и 650°C .

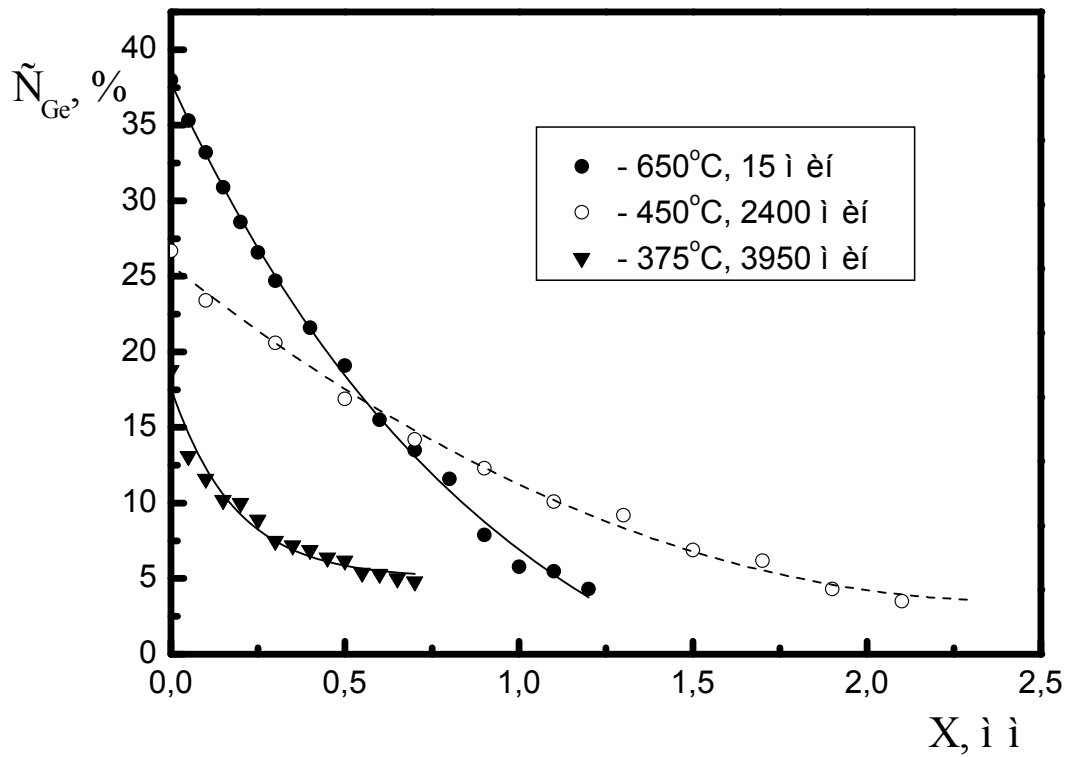


Рис. 4.1. Концентрационные распределения $C_{Ge}(x)$ на поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными на неё атомами Sn после отжига при 650°C, 450°C и 375°C в течение 15, 2400 и 3950 мин, соответственно.

Как было показано в разделе 3.1, влиянием диффузии германия в объём кремния на распределения $C_{Ge}(x)$ можно пренебречь вплоть до температуры 750°C. Таким образом, диффузия атомов германия осуществляется по поверхности, а вид распределений говорит о том, что перенос атомов Ge осуществляется по механизму случайного блуждания. В этом случае расчёт коэффициентов диффузии осуществляется с помощью выражения 1.4:

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

описывающего одномерную диффузию

невзаимодействующих между собой атомов из источника постоянной мощности при отсутствии десорбции их с поверхности и диффузии в объём. В наших экспериментах величина C_0 не зависела от времени отжига при одной и той же температуре. Этот факт свидетельствует о неизменности мощности источника атомов Ge.

На рис. 4.2 показана рассчитанная с помощью выражения 1.4 температурная зависимость коэффициента диффузии Ge на поверхности Si(111) с адсорбированным Sn. Представленная в аналитическом виде, эта зависимость имеет вид $D_{Ge/Si(111)Sn} = 6,2 \exp(-1,4 \hat{A} / kT)$ см²/с. На этом же рисунке для сравнения показана температурная зависимость коэффициента диффузии Ge на чистой поверхности Si(111). Предварительная адсорбция олова привела к уменьшению энергии активации диффузии и величины предэкспоненциального фактора, в результате чего возросли коэффициенты диффузии германия не менее, чем на четыре порядка для температур отжига вплоть до 650°C.

Длительные отжики в течение 960 и более минут при температуре 650°C приводили к изменению формы получаемых распределений $C_{Ge}(x)$ по сравнению с представленными на рис. 4.1. Для выяснения причины этого были проведены эксперименты, в которых изменялась продолжительность отжига при неизменной температуре 650°C. На основании полученных данных рассчитывались коэффициенты диффузии германия и относительные

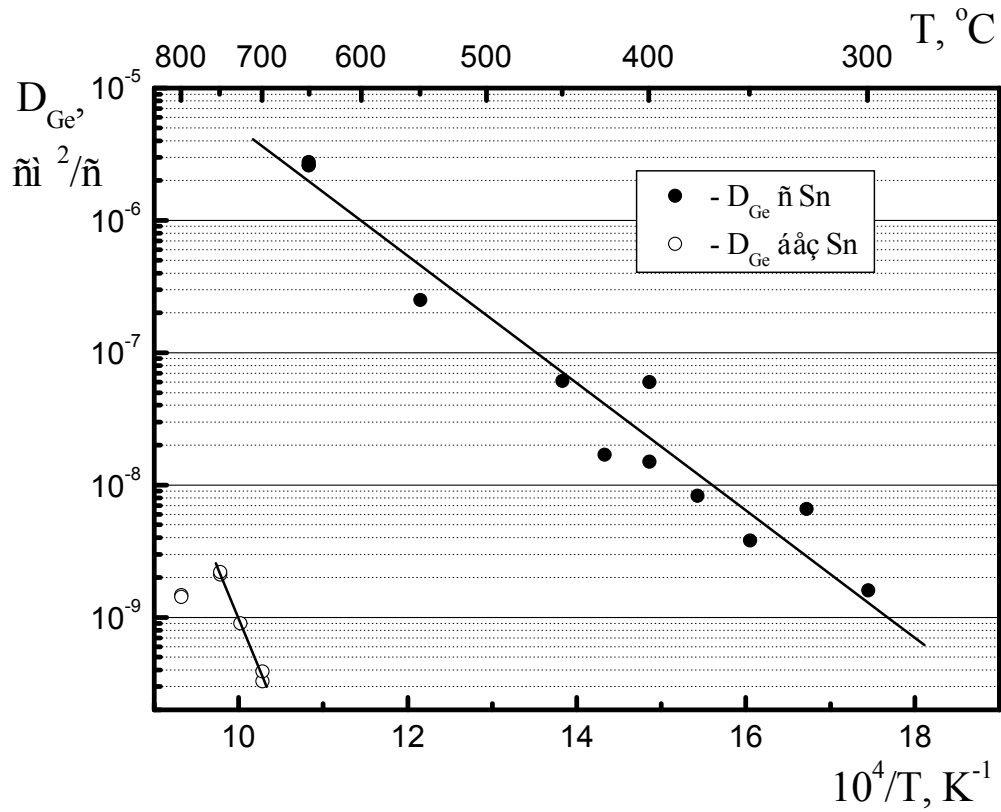


Рис. 4.2. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Ge на атомарно-чистой поверхности Si(111) и на поверхности с предварительно адсорбированными атомами Sn от температуры.

концентрации олова для различных времен отжига. Для определения относительной концентрации олова измерения оже-спектров проводились на той части поверхности образца, где отсутствовал оже-сигнал от германия. Полученные результаты показаны на рис. 4.3. Видно, что с ростом времени отжига уменьшаются как коэффициент диффузии германия, так и концентрация олова. Таким образом, изменение формы распределения $C_{Ge}(x)$ и уменьшение коэффициентов диффузии германия может быть объяснено падением концентрации олова в связи с его десорбцией с поверхности. Изменение величин коэффициентов диффузии, полученных после отжигов длительностью не более 60 минут, не превышает 6%. Поэтому при построении зависимости $D_{Ge}(T)$ (рис. 4.2) мы использовали коэффициенты диффузии германия, рассчитанные по концентрационным распределениям, полученным после отжигов при 650°C в течение не более 60 минут.

После отжига при 650°C в течение 960 минут на поверхности с помощью ДМЭ можно было наблюдать ряд поверхностных структур. Так, у края полоски присутствовала индуцированная германием структура 5×5 . От расположенных далее участков поверхности наблюдались дифракционные картины, характерные для чистой поверхности $Si(111)-7 \times 7$. На еще больших расстояниях от полоски, где концентрация германия была мала или вообще не фиксировалась, на поверхности наблюдались структуры $Si(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и $Si(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, индуцированные атомами олова. То есть, присутствие атомов германия на поверхности кремния способствует десорбции олова.

4.2. Перенос Ni вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Co

В этом разделе приведены результаты исследований влияния адсорбции

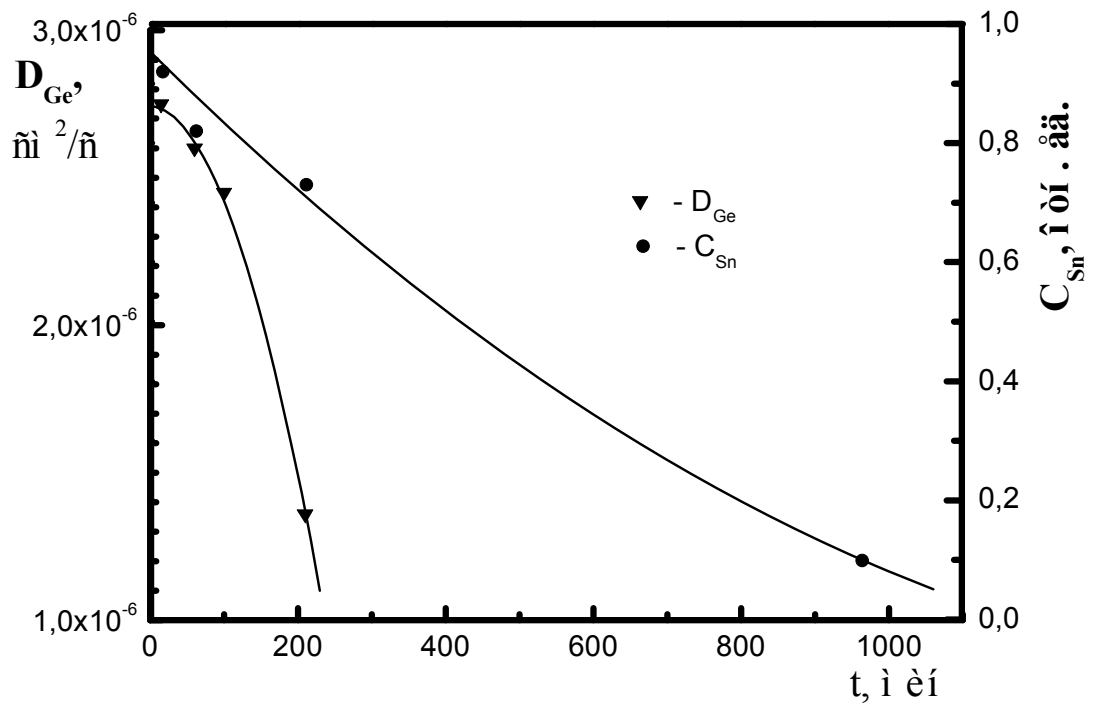


Рис. 4.3. Зависимости коэффициента диффузии Ge по поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными атомами Sn и концентрации Sn от времени отжига при 650°C .

атомов Со на перенос Ni вдоль поверхности кремния [131-133]. В литературе отсутствуют данные о влиянии адсорбции Со на перенос Ni вдоль поверхности кремния.

Известно, что растворимость кобальта в кремнии при температурах ниже 750°C мала (менее 0,01 МС кобальта, равномерно нанесенного на всю поверхность образца, может раствориться в нем при 750°C [113]), а десорбция его с поверхности становится заметной при температурах выше 1200°C. Таким образом, большая часть атомов находится на поверхности во время отжигов, а при температурах 600°C и ниже, кроме того, сохраняются индуцированные этими атомами структуры.

Авторы работы [134] наблюдали формирование структур 2×1 и $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ в результате адсорбции Со на поверхность Si(111). Диаграмма зависимости структуры поверхности от количества адсорбированного Со и температуры последующего отжига на этой поверхности, представленная на рис. 4.4, была получена нами [111, 135]. Дифракционную картину от впервые обнаруженной нами структуры $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$, а так же схемы дифракционной картины и элементарной ячейки на поверхности можно видеть на рис. 4.5.

Диапазон температур, в котором возможно наблюдение распределений никеля $C_{Ni}(x)$ на поверхностях с адсорбированным Со, по сравнению с тем, что имело место на чистой поверхности, расширился в сторону низких температур и достиг 500°C.

Как отмечалось ранее, на чистой поверхности кремния никель с помощью ЭОС в процессе отжига образца не фиксировался. В отличие от этого, на поверхности с адсорбированным кобальтом оже-сигнал от никеля можно было наблюдать в процессе отжига. Концентрация никеля, измеренная в любой точке поверхности во время отжига, практически не отличалась от концентрации, измеренной в той же точке после охлаждения образца до комнатной температуры. Это справедливо в том случае, если время, в течение которого проводились измерения, было значительно

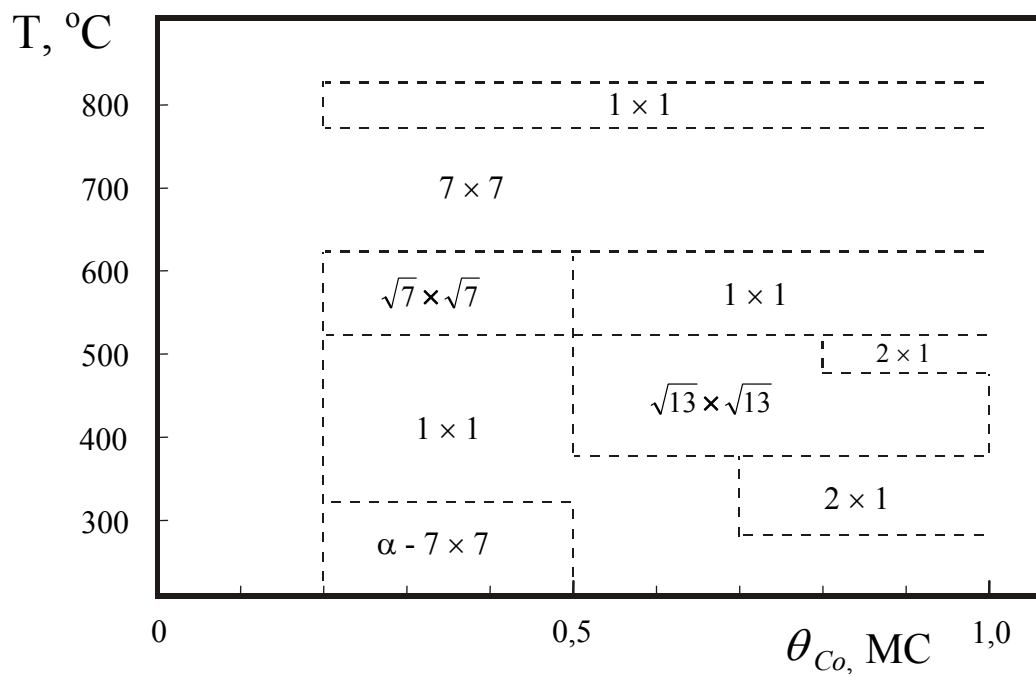
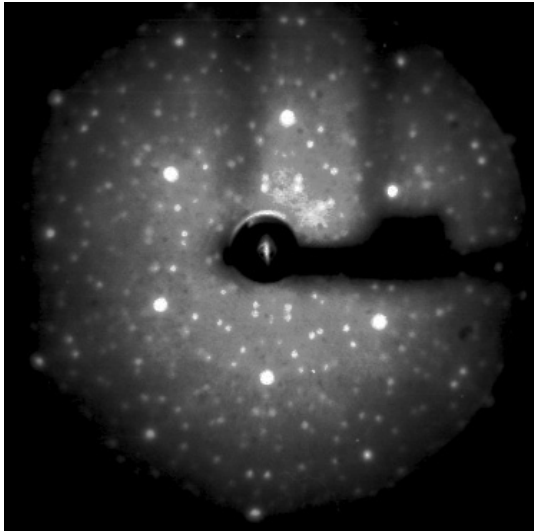
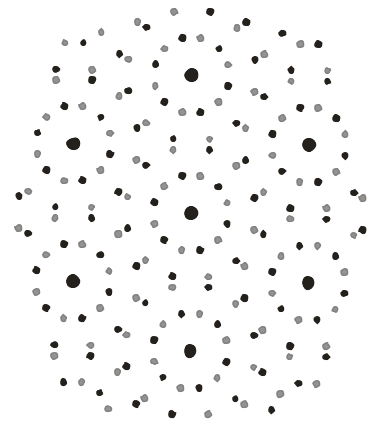


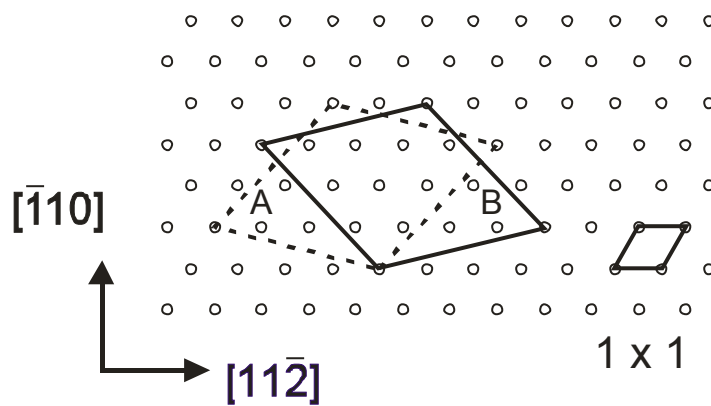
Рис. 4.4. Структуры, формирующиеся на поверхности Si(111) в зависимости от количества адсорбированного кобальта и температуры отжига.



а



б



в

Рис. 4.5. Дифракционная картина (а) и схема дифракционной картины (б) от поверхностной структур $\text{Si}(111)-\sqrt{13} \times \sqrt{13}-\text{Co}$. Большие кружки на схеме – это рефлексы целых порядков, маленькие кружки – рефлексы дробных порядков. Маленькие чёрные и серые кружки показывают положение дробных рефлексов от доменов А и В поверхностной структуры $\sqrt{13} \times \sqrt{13}-\text{Co}$. Энергия электронов 94 эВ. в – схема элементарных ячеек двух типов доменов А и В структуры $\sqrt{13} \times \sqrt{13}-\text{Co}$ на поверхности $\text{Si}(111)$.

меньше времени отжига, температура отжига не превышала 700°C , а охлаждение образца осуществлялось сразу же после измерений. Все это свидетельствует о том, что механизмы переноса никеля на чистой поверхности и на поверхности с адсорбированным кобальтом различны. Возникает вопрос, протекает ли в случае с адсорбированным кобальтом диффузия никеля по поверхности, или наличие никеля на поверхности во время отжига образца обусловлено тем, что кобальт способствует сегрегации диффундирующего никеля на поверхность из объёма. Для ответа на этот вопрос были проведены следующие эксперименты. На чистые поверхности двух образцов кремния (111) осаждалось покрытие кобальта величиной $0,4 \text{ МС}$. После этого образцы отжигались при температуре 700°C . Отжиг не приводил к изменению структуры, характерной для чистой поверхности. На одном из образцов полоска никеля наносилась на участок поверхности, покрытый кобальтом (рис. 4.6), а на втором – полоска Ni наносилась так, что между ней и поверхностью с осаждённым кобальтом был участок чистой поверхности протяженностью около $1,5 \text{ мм}$ (рис. 4.7).

Образцы прогревались при температуре 640°C в течение 40 минут. При этой температуре перенос никеля вдоль чистой поверхности кремния не наблюдается. Полученные в результате отжигов концентрационные распределения никеля представлены на рис. 4.6б и рис. 4.7б. Если бы перенос никеля вдоль поверхности с адсорбированным кобальтом осуществлялся путем диффузии его по поверхности, то в эксперименте, представленном на рис. 4.7б, распределение $C_{Ni}(x)$ отсутствовало бы, так как никель не смог бы преодолеть участок чистой поверхности. Следовательно, распределение, представленное на рис. 4.6б, могло сформироваться только путем диффузии никеля через объём кремния. Наличие никеля на поверхности во время отжига говорит о том, что сегрегация никеля на поверхность происходит не во время охлаждения образца, а в процессе отжига. Исходя из этого, диффузию никеля вдоль поверхности с адсорбированным

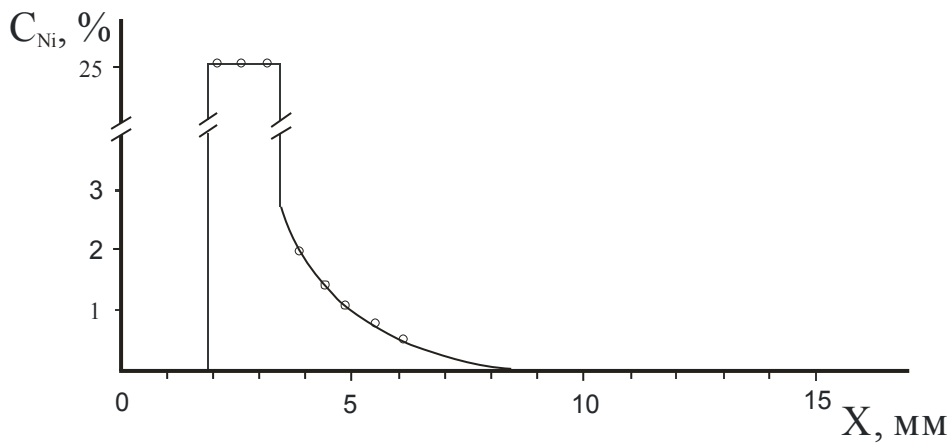
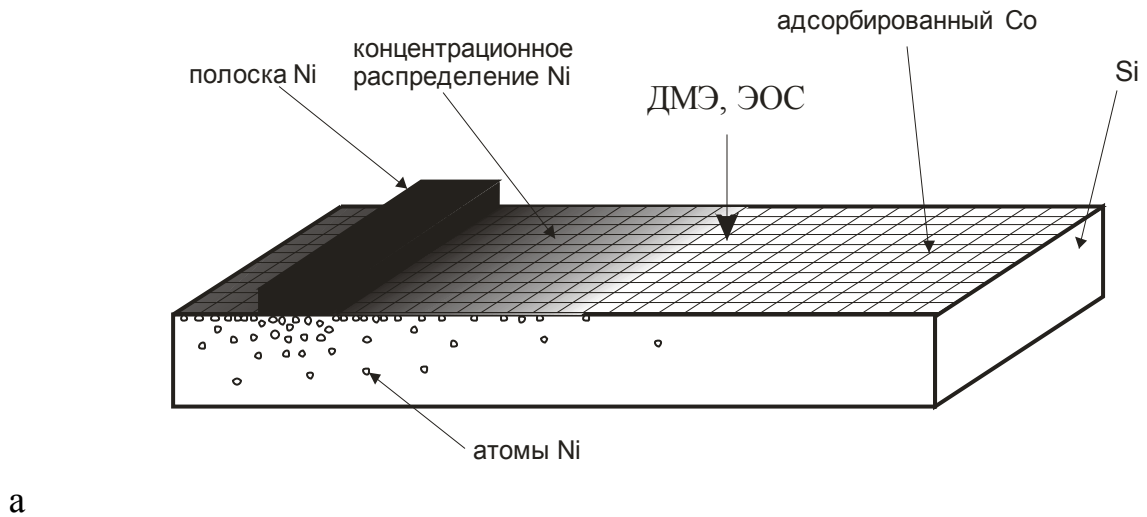
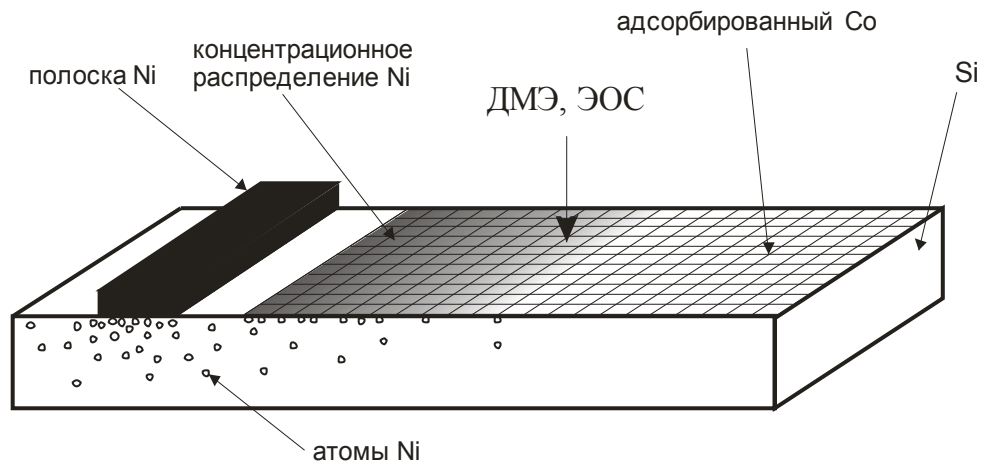
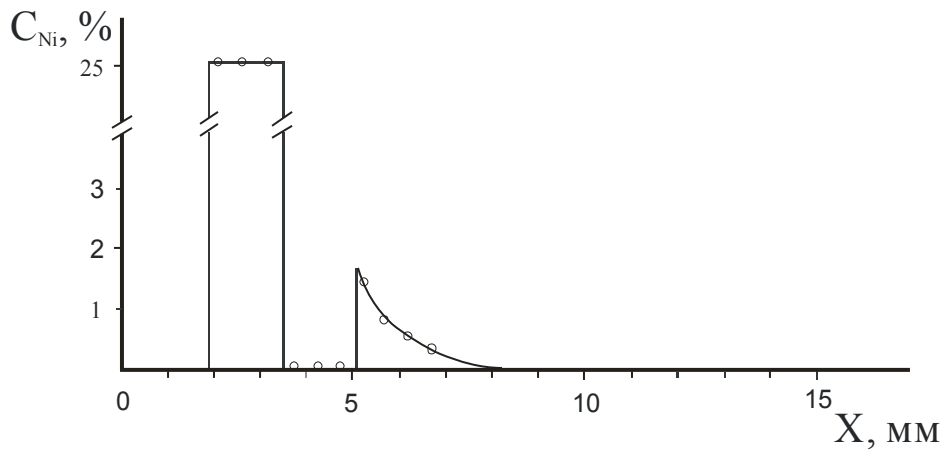


Рис. 4.6. Диффузия атомов Ni вдоль поверхности Si(111)-7×7-Co с покрытием Co $\theta_{Co} = 0,4$ МС. а – схема эксперимента, б – концентрационное распределение $C_{Ni}(x)$, полученное после отжига при 640°C в течение 40 мин.



а



б

Рис. 4.7. Диффузия атомов Ni вдоль поверхности Si(111), когда область со структурой Si(111)-7×7-Co с покрытием Co $\theta_{Co} = 0,4$ MC находится на расстоянии 1,5 мм от полоски Ni. а – схема эксперимента, б – концентрационное распределение $C_{Ni}(x)$, полученное после отжига при 640°C в течение 40 мин.

кобальтом при температурах отжига ниже 750°C можно описать следующим образом. Нагрев образца приводит к растворению никеля из полоски в объёме кремния. Растворённый никель диффундирует в объёме кремния по междоузлиям и одновременно с этим происходит его сегрегация на поверхность с адсорбированным кобальтом. Этот механизм аналогичен механизму диффузии меди вдоль чистой поверхности кремния. Увеличение температурного диапазона, в котором можно наблюдать диффузию никеля, связано с тем, что происходит накопление никеля сегрегирующего на поверхности с адсорбированным кобальтом в количествах, превышающих чувствительность оже-спектрометра.

На рис. 4.8 приведены типичные распределения, полученные на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-Co}$ с $0,4 \text{ MC}$ адсорбированного кобальта и температурами отжига 500°C и 700°C . Концентрация никеля на границе источника C_0 не зависела от времени отжига при одной и той же температуре, что свидетельствует о постоянстве мощности источника. Механизм диффузии никеля вдоль поверхности с адсорбированным кобальтом, так же как и меди вдоль чистой поверхности кремния, отличается от диффузии протекающей по механизму случайного блуждания. В связи с этим для оценки коэффициентов диффузии атомов никеля мы использовали выражение $D = \xi^2 / 2t$ (2.12). Рассчитанные с помощью этого выражения величины D_{Ni} являются эффективными коэффициентами диффузии никеля вдоль поверхности с адсорбированным кобальтом. Энергия активации диффузии никеля вдоль такой поверхности равна сумме энергий активаций составляющих процессов: растворения никеля в объёме кремния, диффузии по междоузлиям и сегрегации на поверхность.

На рис. 4.9 представлены полученные нами эффективные коэффициенты диффузии никеля вдоль поверхности $\text{Si}(111)$ с адсорбированным кобальтом и эффективные коэффициенты диффузии никеля для чистой поверхности кремния в зависимости от температуры

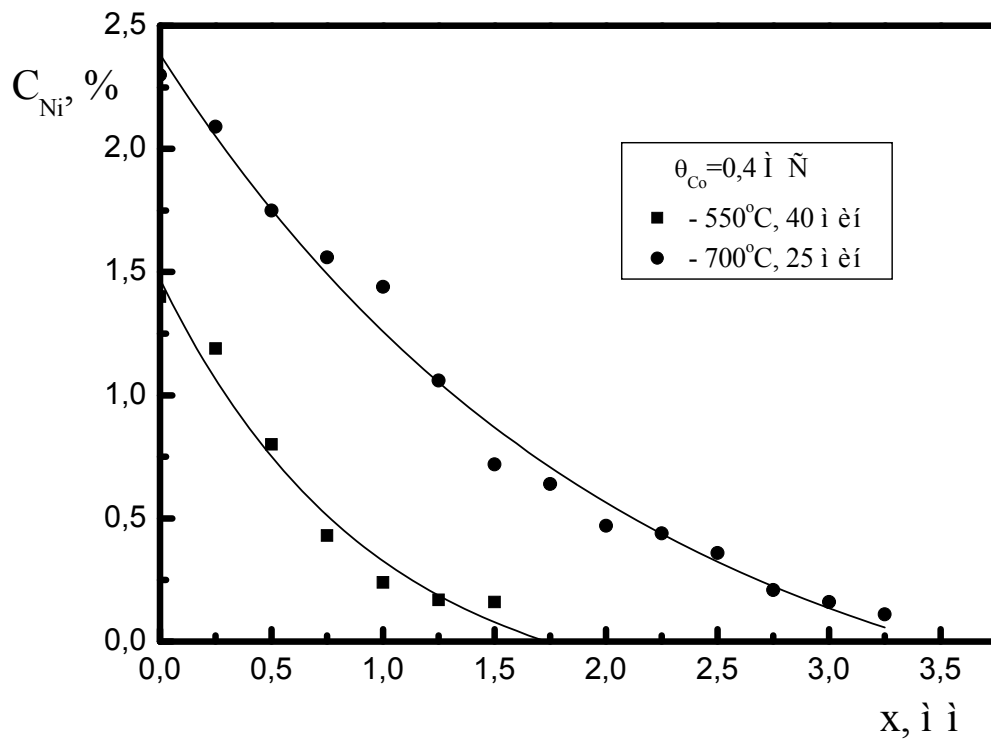


Рис. 4.8. Концентрационные распределения $C_{Ni}(x)$ на поверхности Si(111)-7x7-Co с покрытием Co $\theta_{Co} = 0,4 \text{ ML}$ после отжига при 550°C и 700°C в течение 40 и 25 мин, соответственно.

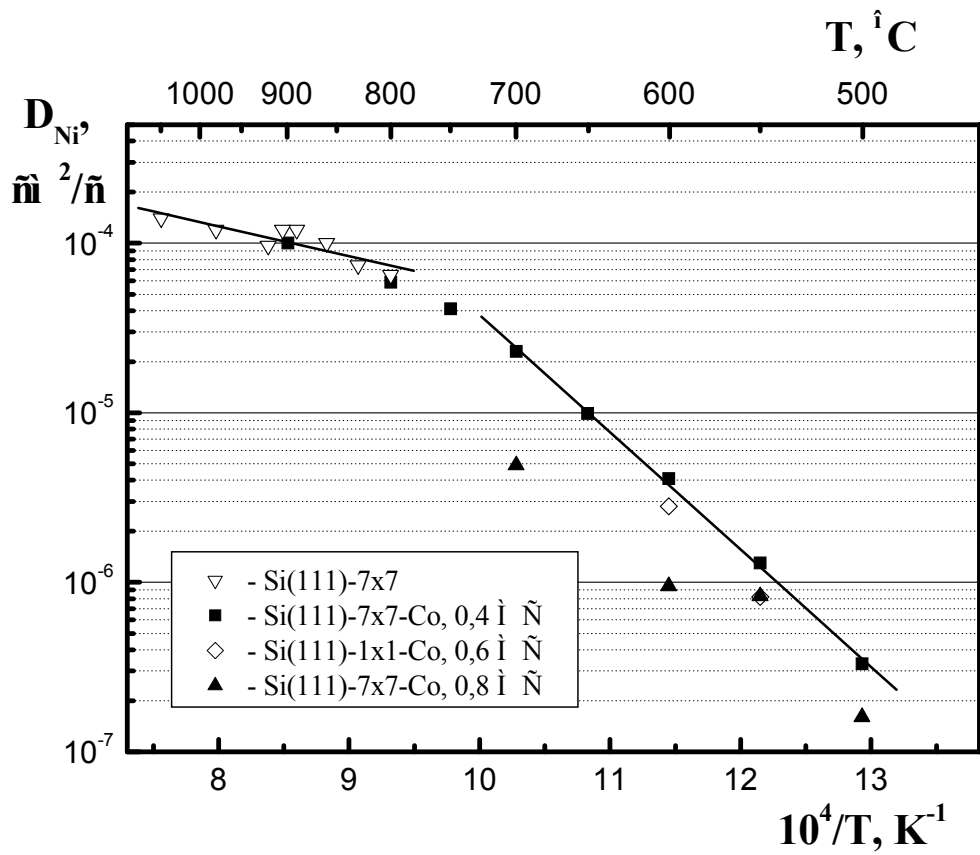


Рис. 4.9. Зависимости эффективных коэффициентов диффузии атомов Ni вдоль атомарно-чистой поверхности Si(111) и вдоль поверхности с предварительно адсорбированными атомами Co от температуры.

отжига. Зависимости измерялись при покрытиях кобальта 0,4 МС, 0,8 МС и 0,6 МС. До осаждения атомов никеля образцы с адсорбированным кобальтом отжигались, соответственно, при температурах 700°С и 600°С. Структура поверхности при покрытиях 0,4 МС и 0,8 МС имела периодичность 7×7, а при покрытии 0,6 МС она была 1×1. Для расчётов эффективных коэффициентов диффузии применялось также выражение

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Отклонение рассчитанных значений коэффициентов диффузии от среднего значения не превышало 30%. Величины коэффициентов диффузии, рассчитанные обоими способами, практически совпадают друг с другом. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии никеля на поверхности Si(111)–7×7–Co с покрытием в 0,4 МС кобальта и температурах ниже 750°С описывается выражением $D_{Ni/Si(111)Co} = 1 \times 10^2 \exp(-1,3эВ / kT)$ см²/с. Экстраполируя температурную зависимость эффективного коэффициента диффузии вдоль чистой поверхности в область температур меньше 750°С, можно сказать, что значения этих коэффициентов больше соответствующих значений эффективных коэффициентов диффузии вдоль поверхности с адсорбированным кобальтом. Объясняется это тем, что сегрегация никеля на поверхность с адсорбированным кобальтом приводит к увеличению градиента концентрации и уменьшению длины диффузионного распределения никеля как в объёме кремния, так и на поверхности по сравнению с тем, что наблюдается в случае отсутствия сегрегации. Чем выше коэффициент сегрегации никеля, тем больше должна быть величина C_0 и меньше рассчитанный коэффициент диффузии. На рис. 4.9 видно, что с ростом концентрации кобальта на поверхности Si(111)–7×7–Co величины коэффициентов диффузии уменьшаются. На рис. 4.10 показаны концентрации никеля C_0 на границе источника как для образцов с поверхностными структурами Si(111)–7×7–Co с 0,4 МС и 0,8 МС

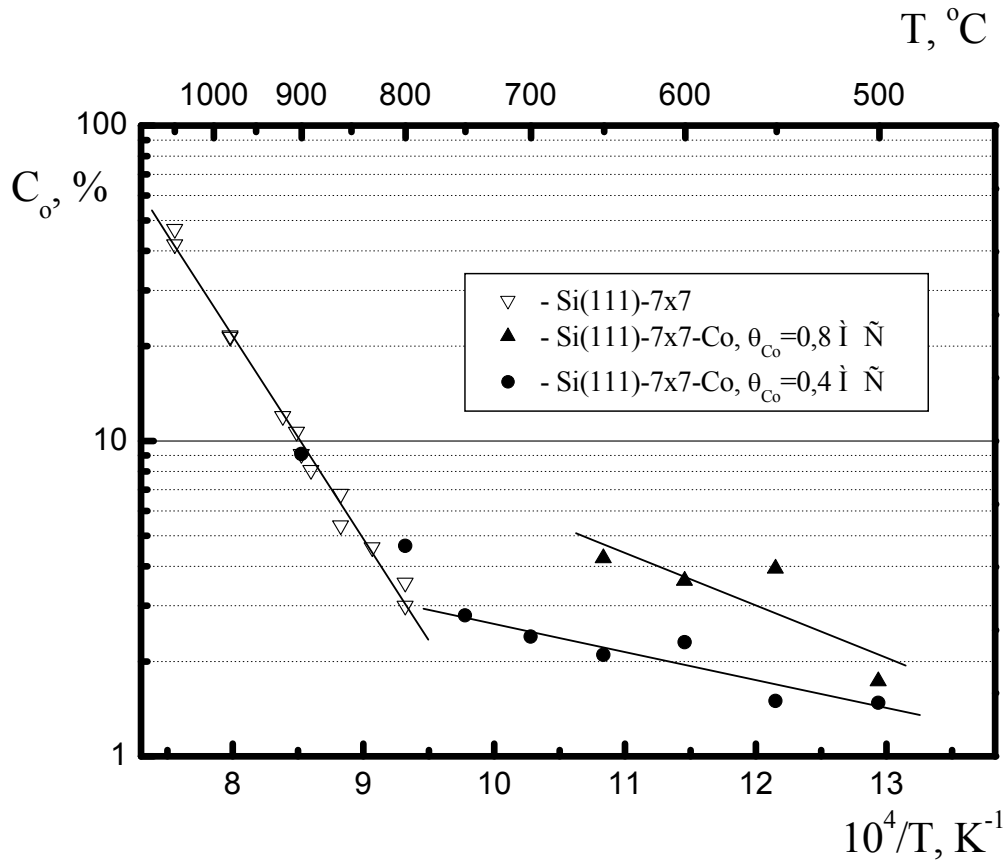


Рис. 4.10. Зависимости концентрации Ni на границе источника на атомарно-чистой поверхности Si(111) и на поверхности с предварительно адсорбированными атомами Co от температуры.

адсорбированного кобальта, так и для образцов с чистой поверхностью. Можно видеть, что на поверхности с большим количеством кобальта больше и величина C_0 .

При температурах отжига выше 750°C также можно было наблюдать оже-сигнал от никеля во время нагрева, но величина его была меньше величины, измеренной после охлаждения образца. Рассчитанные при этом величины коэффициентов диффузии никеля, как вдоль чистой поверхности, так и поверхности с адсорбированным кобальтом, совпадают. Это связано с тем, что определяющее влияние на формирование распределения $C_{Ni}(x)$ оказывает никель, вышедший на поверхность во время остывания кремниевого образца.

Таким образом, диффузию никеля вдоль поверхности с адсорбированным кобальтом в общем случае можно описать следующим образом. Атомы никеля из источника растворяются в объёме кремния. Далее осуществляется диффузия растворенных атомов и одновременная сегрегация их на поверхность. Прекращение отжига приводит к охлаждению образца и сегрегации на поверхность оставшегося в приповерхностном слое никеля из-за уменьшения его растворимости в объёме кремния. Непосредственно в формировании $C_{Ni}(x)$ участвуют два процесса: это сегрегация никеля на поверхность в течение отжига и сегрегация никеля на поверхность во время охлаждения образца. Количество никеля, выходящего на поверхность при охлаждении, пропорционально количеству никеля, растворенному в объёме перед выключением нагрева. Количество никеля, выходящего на поверхность в течение отжига, определяется коэффициентом сегрегации и слабо зависит от температуры. Это видно по изменению величины C_0 на поверхности с адсорбированным кобальтом в диапазоне температур $500-700^\circ\text{C}$ на рис. 4.10. В тоже время растворимость, а, следовательно, и количество выходящего на поверхность во время охлаждения никеля, сильно зависит от температуры (раздел 3.4). Это приводит к тому, что при температурах выше 750°C из-за

высокой растворимости никеля в кремнии вид распределения $C_{Ni}(x)$ определяется тем никелем, который выходит на поверхность во время охлаждения образца. Величины коэффициентов диффузии и максимального количества никеля, которое при этом выходит на поверхность вблизи полоски C_0 , совпадают с величинами, полученными на чистой поверхности. При температурах ниже 750°C сегрегация никеля на поверхность во время охлаждения не играет заметной роли, так как растворимость никеля в кремнии становится настолько малой, что количество никеля, вышедшего на поверхность в процессе остывания образца, не оказывает существенного влияния на концентрации, измеренные методом ЭОС. В этом случае формирование распределения $C_{Ni}(x)$ происходит за счёт сегрегации его на поверхность в процессе отжига.

4.3. Перенос Ni вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Fe

Железо – ближайший сосед кобальта по таблице Менделеева. Оба они принадлежат к переходным металлам. Кроме того, их растворимости в объёме кремния и температуры десорбции с поверхности (111) близки друг к другу [115]. Таким образом, большая часть атомов железа, так же как и кобальта, находится на поверхности кремния (111) в течение диффузионных отжигов. В этом разделе приведены результаты исследований влияния адсорбции атомов Fe на перенос Ni вдоль поверхности кремния [136]. Работы в этом направлении в литературе отсутствуют.

Адсорбция железа на поверхности (111) изучалась в работе [137]. Авторы наблюдали структуру 2×2 . На рис. 4.11 показаны структуры, формирующиеся на поверхности Si(111) в зависимости от количества адсорбированного железа и температуры последующего отжига. Эта зависимость получена нами и представлена в работе [138].

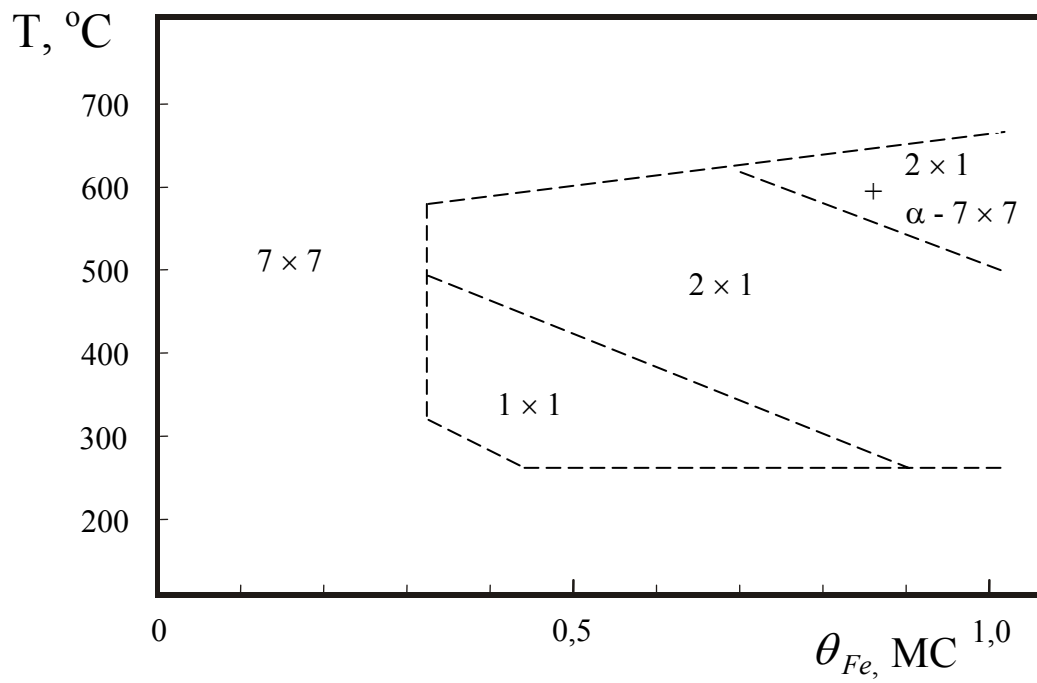


Рис. 4.11. Структуры, формирующиеся на поверхности Si(111) в зависимости от количества адсорбированного железа и температуры отжига.

На поверхности кремниевого образца с адсорбированным железом после отжига формировались распределения $C_{Ni}(x)$. Эти распределения, как и в случае с кобальтом, можно было наблюдать с помощью ЭОС после отжига при температурах ниже 750°C вплоть до 600°C . Так же, как и на поверхности с предварительно адсорбированным кобальтом, адсорбция железа приводила к тому, что оже-сигнал от никеля фиксировался на поверхности во время отжига. Концентрация никеля, измеренная в любой точке поверхности занятой распределением $C_{Ni}(x)$ во время отжига, не отличалась от концентрации, измеренной в той же точке после охлаждения образца до комнатной температуры в том случае, если температура отжига была меньше 750°C . При более высоких температурах концентрации, измеренные после охлаждения образца, были больше концентраций, измеренных во время отжига.

Для определения механизма переноса никеля вдоль поверхности с адсорбированным железом были выполнены эксперименты, аналогичные представленным на рис. 4.6 и рис. 4.7. Эксперименты показали, что образование распределения никеля на поверхности с адсорбированными атомами железа при температуре отжига ниже 750°C так же, как и на поверхности с атомами кобальта, происходит путем диффузии его через объём кремния и сегрегации на поверхность в процессе отжига. Влияние сегрегации во время охлаждения образца на формирование распределения $C_{Ni}(x)$ при этих температурах незначительно, что обусловлено малой растворимостью никеля в объёме кремния. Рост температуры отжига приводит к росту растворимости и, соответственно, к росту количества никеля, выходящего на поверхность в процессе охлаждения образца. Вклад в распределения $C_{Ni}(x)$ никеля, выходящего на поверхность во время отжига, уменьшается и при температурах выше 750°C становится незначительным.

Таким образом, перенос никеля вдоль поверхности с адсорбированным железом, как и в случае с адсорбированным кобальтом, происходит путем

растворения, диффузии его в объёме кремния и сегрегации на поверхность, как во время отжига, так и при охлаждении образца. Наибольший вклад в формирование распределений $C_{Ni}(x)$ при температурах выше 750°C вносит сегрегация во время охлаждения, а при температурах ниже 750°C сегрегация в процессе отжига.

Типичные распределения $C_{Ni}(x)$, полученные в результате отжигов, подобны тем, что представлены на рис. 4.8 (см. раздел 4.2). Концентрация никеля на границе источника C_0 не зависела от времени отжига при одной и той же температуре, что свидетельствует о постоянстве мощности источника. Эффективные коэффициенты диффузии никеля вдоль поверхности с адсорбированными атомами железа рассчитывались так же, как и вдоль поверхности с адсорбированными атомами кобальта.

На рис. 4.12 представлены зависимости эффективных коэффициентов диффузии никеля вдоль поверхности от температуры, полученные на поверхностях со структурой $\text{Si}(111)-7\times 7\text{-Fe}$ и количеством адсорбированного железа $0,4 \text{ MC}$ и $0,8 \text{ MC}$. На рисунке также приведена температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии никеля, полученная на чистой поверхности. При температурах выше 750°C коэффициенты диффузии ложатся на линию, описывающую температурную зависимость коэффициента диффузии никеля на чистой поверхности. Также как и на поверхности с адсорбированным кобальтом, при температурах ниже 750°C коэффициенты диффузии находятся ниже экстраполированной в область низких температур зависимости $\ln D_{Ni}(1/T)$ на чистой поверхности. Меньшие значения коэффициентов диффузии связаны с сегрегацией атомов на поверхность во время отжига.

В отличие от поверхности с адсорбированным кобальтом, на поверхности с адсорбированным железом зависимость $\ln D_{Ni}(1/T)$ не ложится на линию. Уменьшение коэффициентов диффузии может быть

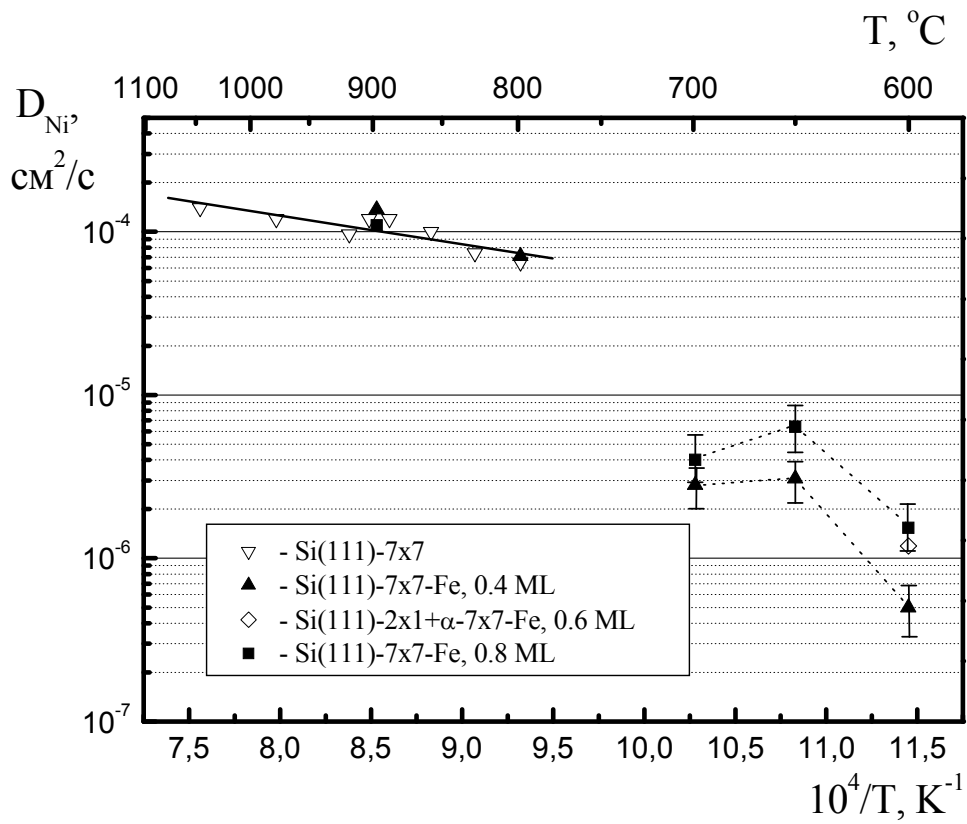


Рис. 4.12. Зависимости эффективных коэффициентов диффузии атомов Ni вдоль атомарно-чистой поверхности Si(111) и вдоль поверхности с предварительно адсорбированными атомами Fe от температуры.

связано с формированием на поверхности Si(111)-7×7-Fe островков дилицида железа, которые с увеличением температуры претерпевают переход $\alpha - FeSi_2 \rightarrow \beta - FeSi_2$ [139, 140]. Изменение состояния островков может приводить к изменению коэффициента сегрегации никеля.

4.4. Перенос Cu вдоль поверхности кремния (111) с адсорбированными атомами Sn

Как было показано ранее (раздел 3.6), перенос меди вдоль поверхности кремния осуществляется путём диффузии её через объём и сегрегации на поверхность в процессе отжига. Собственно поверхностная диффузия не наблюдается, а о её наличии на поверхности Si(111), по-видимому, можно судить только по формированию структуры "5×5"-Cu. Работы по исследованию диффузии Cu по поверхности кремния с адсорбированными атомами Sn отсутствуют. В данном разделе приводятся результаты исследований диффузии атомов Cu вдоль поверхности Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn. В разделе 4.1 было показано, что формирование такой структуры приводит к росту подвижности атомов Ge по поверхности на четыре порядка.

Так же, как и при исследовании диффузии атомов Ge по поверхности кремния (111) в присутствии адсорбированных атомов Sn, перед осаждением полоски Cu на поверхности формировалась структура $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn. В присутствии атомов Sn вид распределения $C_{Cu}(x)$ изменяется. На рис. 4.13 представлено типичное распределение, полученное после отжига при 600°C в течение 110 минут. Для сравнения на рис. 4.14 показано распределение, полученное в тех же условиях, но на чистой поверхности. В разделе 4.1 предполагалось, что медь равномерно расположена на поверхности и величина покрытия не превышает одного монослоя, поэтому расчёт концентраций проводился с помощью выражения 2.11. На поверхности с

адсорбированным оловом суммарная с медью величина покрытия превышает один монослой, поэтому использование выражения аналогичного выражению 2.11 становится некорректным. Для корректного сравнения распределений $C_{Cu}(x)$, полученных на чистой поверхности и поверхности с адсорбированным оловом, расчёт концентраций меди проводился с помощью выражения 2.8.

Можно видеть, что максимальная концентрация меди на поверхности с адсорбированными атомами олова уменьшилась более, чем на порядок по сравнению с тем, что наблюдается на чистой поверхности. Таким образом, поверхностная структура $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn уменьшает сегрегацию меди на поверхность. Одновременно с этим длина распределения значительно выросла. Коэффициент диффузии меди вдоль поверхности можно оценить с помощью выражения $D = \xi^2 / 2t$. Рассчитанный таким образом коэффициент диффузии для температуры отжига 600°C имеет величину около 5×10^{-6} см²/с.

Уменьшение коэффициента сегрегации меди на поверхность приводит к меньшим искажениям концентрационного распределения её в объёме по сравнению с тем распределением, которое формируется в объёме, когда сегрегация на поверхность отсутствует. Это приводит к уменьшению градиента концентрации меди, как в объёме, так и на поверхности и, соответственно, к увеличению измеренных коэффициентов диффузии вдоль поверхности. Рассчитанные коэффициенты диффузии в этом случае не должны превышать коэффициенты диффузии меди в объёме кремния. Полученный нами коэффициент диффузии больше соответствующего коэффициента диффузии вдоль чистой поверхности, но меньше коэффициента диффузии в объёме кремния (рис. 4.15). Таким образом, измеренные нами распределения могут быть получены путём диффузии меди через объём с последующей сегрегацией на поверхность во время отжига. Формирование распределения $C_{Cu}(x)$ в присутствии олова может происходить

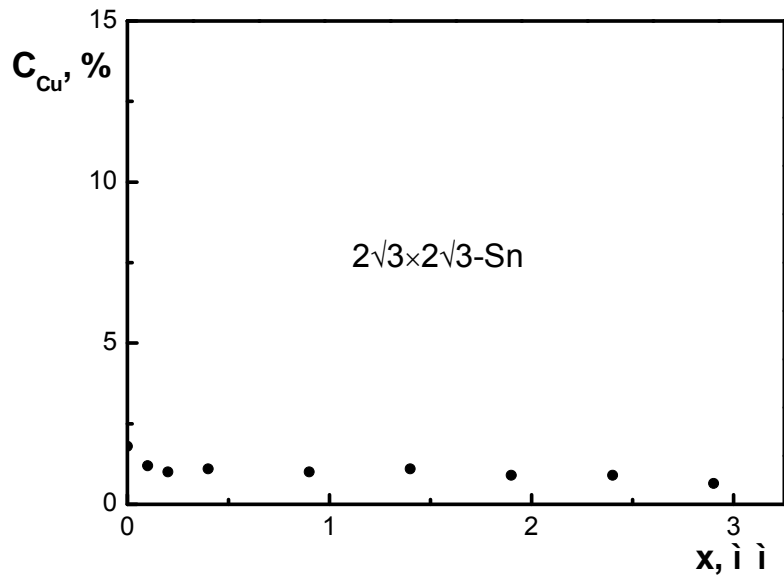


Рис. 4.13. Концентрационное распределение $C_{Cu}(x)$ на поверхности Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn после отжига при 600°C в течение 110 мин.

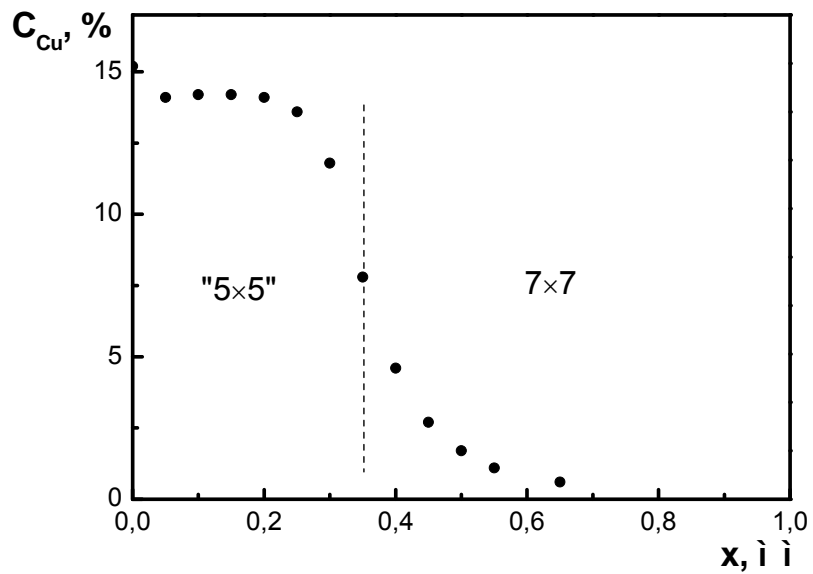


Рис. 4.14. Концентрационное распределение $C_{Cu}(x)$ на атомарно-чистой поверхности Si(111) после отжига при 600°C в течение 110 мин.

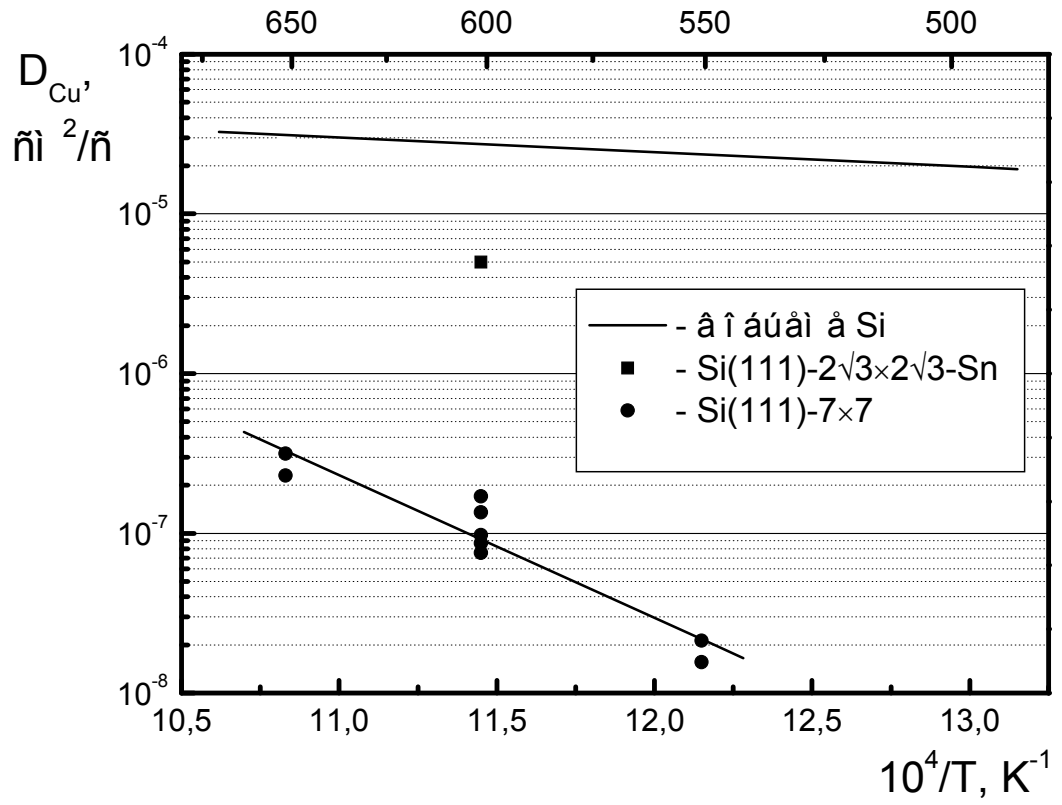


Рис. 4.15. Зависимости коэффициентов диффузии атомов Cu вдоль атомарно-чистой поверхности Si(111), поверхности Si(111)- $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn и в объеме Si от температуры.

и посредством собственно поверхностной диффузии атомов меди. На основании полученных нами данных сделать вывод в пользу какого-либо из этих механизмов не удаётся.

Выводы

1. Подвижность атомов Ge на поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными атомами Sn возрастает более, чем на четыре порядка для температур отжига меньше 700°C. Механизм диффузии Ge при этом не изменяется.

2. Получена температурная зависимость коэффициента диффузии германия на поверхности Si(111) с адсорбированными атомами олова.

3. Предварительная адсорбция атомов Co или Fe на поверхность Si(111) приводит к появлению нового механизма переноса атомов Ni вдоль поверхности. Механизм заключается в диффузии атомов Ni через объём кремния и последующей сегрегации их на поверхность в процессе отжига образца. Диапазон температур, в котором методом ЭОС можно наблюдать диффузию Ni вдоль поверхности кремния, расширился в сторону низких температур.

4. Получены температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии атомов никеля вдоль поверхности Si(111) с адсорбированными атомами кобальта и железа.

5. Предварительная адсорбция атомов олова на поверхность Si(111) приводит к уменьшению сегрегации меди на поверхность и увеличению коэффициента диффузии её вдоль поверхности.

6. Обнаружена и описана новая поверхностная структура $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -Co на поверхности Si(111).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была исследована диффузия германия, олова и кобальта по чистым поверхностям кремния, а также германия, никеля и меди по поверхности с предварительно адсорбированными атомами олова, кобальта и железа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены механизмы диффузии инородных атомов вдоль чистых поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110). Диффузия атомов Ge и Sn осуществляется непосредственно по поверхности кремния. Диффузия Ge происходит по механизму случайного блуждания, а Sn – по механизму твёрдофазного растекания. Получены температурные зависимости коэффициентов диффузии этих элементов. Сделана оценка коэффициентов диффузии кобальта вдоль поверхностей Si(111), Si(100) и Si(110).

2. Коэффициенты диффузии атомов Ge на поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Sn возрастают более, чем на четыре порядка при температурах отжига меньше 700°C. Механизм диффузии Ge при этом не изменяется. Получена температурная зависимость коэффициентов диффузии атомов Ge на этой поверхности.

3. Адсорбция атомов олова на поверхность Si(111) приводит к уменьшению сегрегации меди на поверхность и увеличению коэффициента диффузии её вдоль поверхности.

4. Адсорбция атомов Co или Fe на поверхность Si(111) приводит к тому, что перенос Ni вдоль поверхности осуществляется путём его диффузии через объём Si и сегрегации диффундирующих атомов на поверхность не только во время остывания образца, но и в процессе отжига. Диапазон температур, в котором методом ЭОС можно наблюдать диффузию, при этом расширяется в сторону низких температур. Получены температурные зависимости

эффективных коэффициентов диффузии атомов Ni вдоль поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Co и Fe при температурах меньше 750°C, когда перенос Ni вдоль чистых поверхностей не наблюдается.

5. Обнаружены и описаны новые поверхностные структуры: $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ –Co на поверхности Si(111) и 5×8 –Co, 2×1 –Co на Si(110).

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключается в активном участии в постановке задач и определении способов их решения, анализе и интерпретации полученных результатов. Эксперименты по исследованию переноса атомов Ni вдоль поверхности Si(111) с предварительно адсорбированными атомами Co и Fe и Co вдоль чистых поверхностей, а также обработка результатов в основном проводились соискателем. В остальных случаях эта часть работы осуществлялась соискателем единолично. Соавторы не возражают против использования в диссертации полученных совместно результатов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А. Взаимодействие кобальта с чистыми поверхностями кремния (100) и (110) // Поверхность. 1996. N 11. С. 29-38.
2. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А., Жачук Р.А. Смена механизма диффузии Ni на поверхности Si(111) при адсорбции атомов Co // Письма ЖЭТФ. 1997. Т. 66, вып. 9. С. 611-614.
3. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Zhachuk R.A. On Ni diffusion at Si(111) surface at Fe coadsorption // Physics of Low-Dimensional Structures. 1998. V. 9/10. P. 97-104.
4. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А. О механизме переноса никеля вдоль поверхности Si(111) в присутствии адсорбированных атомов кобальта // Письма ЖЭТФ. 1999. Т. 69, вып. 6. С. 423-425.

5. Долбак А.Е., Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А., Жачук Р.А. Поверхностная диффузия Ni на Si(111) при коадсорбции Co // ФТТ. 1999. Т. 41, вып. 8. С. 1489-1494.
6. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Teys S.A. Mechanisms of Ni diffusion at silicon surface // Physics of Low-Dimensional Structures. 1999. V. 11/12. P. 41-52.
7. Dolbak A. E., Olshanetsky B.Z. Ge diffusion on Si surfaces // Central European Journal of Physics. 2006. V. 4, N 3. P. 310-317.
8. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z. Effect of adsorbed Sn on Ge diffusivity on Si(111) surface // Central European Journal of Physics. 2008. V. 6, N 3. P. 634-637.
9. Долбак А.Е., Ольшанецкий Б.З. Диффузия Sn по чистым поверхностям кремния // ФТТ. 2010. Т. 52, вып. 6. С. 1215-1218.

В заключении, автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Ольшанецкому Б.З. за активное участие, всестороннюю поддержку, внимание и постоянные дискуссии в ходе работы. Особую благодарность автор выражает оппонентам представленной работы: д.ф.-м.н. Альперовичу В.Л. за критические дискуссии и важные замечания по представлению и оформлению работы. Автор выражает глубокую благодарность к.ф.-м.н. Тийсау С.А. и к.ф.-м.н. Жачуку Р.А. за практическую помощь и тесное взаимодействие, без которых данная работа не могла быть выполнена. Автор выражает глубокую благодарность всем сотрудникам лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии Института физики полупроводников за рабочую атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилюк Ю.Л., Лившиц В.Г. Влияние поверхностных фаз на диффузию золота на кремнии // Поверхность. 1983. N 4. С. 82-89.
2. Бехтерева О.В., Гаврилюк Ю.Л., Лившиц В.Г., Чурусов Б.К. Роль поверхностных фаз при адсорбции индия на поверхности Si(111) // Поверхность. 1988. N 8. С. 54-60.
3. Storch R., Stolz H., Wassmuth H.-W. Desorption kinetics and surface diffusion of potassium, rubidium and cesium on a silicon(111)7×7-surface // Ann. Physik. 1992. V. 504, N 5. P. 315-320.
4. Wood E.A. Vocabulary of Surface Crystallography // J. Appl. Phys. 1964. V. 35, N 4. P. 1306-1312.
5. Лифшиц В.Г., Чурусов Б.К., Гаврилюк Ю.Л., Энебиш Н., Котляр В.Г., Кузнецова С.В., Рыжков С.В., Цуканов Д.А. Поверхностные фазы и наноструктуры на поверхности кремния // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. С. 37-60.
6. Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S. and Takahashi M. Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // Surf. Sci. 1985. V. 164, N 2-3. P. 367-392.
7. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch. and Weibel E. 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50, N 2. P. 120-123.
8. Monch W. Physics of reconstructed silicon surfaces // Surf. Sci. 1979. V. 86, N 3. P. 672-679.
9. Bennett P.A. and Webb M.W. The Si(111) 7×7 to "1×1" transition // Surf. Sci. 1981. V. 104, N 1. P. 74-104.
10. Miki K., Morita Y., Tokumoto H., Sato T., Iwatsuki M., Suzuki M. and Fukuda T. Real-time observation of the Si(111):(7×7)-(1×1) phase transition by

- scanning tunneling microscopy // *Ultramicroscopy* 1992. V. 42-44, N 1. P. 851-857.
11. Auer P.P., Monch W. Cleaved Si(111) surfaces: geometrical and annealing behavior // *Surf. Sci.* 1979. V. 80, N 1. P. 45-55.
 12. Feenstra R.M. and Lutz M.A. Kinetics of the Si(111) $2\times 1 \rightarrow 5\times 5$ and 7×7 transformation studied by scanning tunneling microscopy // *Surf. Sci.* 1991. V. 243, N 1-3. P. 151-165.
 13. Becker R.S., Golovchenko J.A., Hamann D.R. and Swartzentruber B. S. New reconstructions on silicon (111) surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57, N 8. P. 1020-1023.
 14. White S.I. and Woodruff D.P. The surface structure of Si(100) surface using averaged LEED. The 2×1 clean surface structure // *Surf. Sci.* 1977. V. 64, N 1. P. 131-140.
 15. Griffith J.E., Kubby J.A., Wierenda P.E., Becker K.S. and Vickers J.S. Tunneling microscopy of steps on vicinal Ge(001) and Si(001) surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* 1988. V. A6(2). P. 493-496.
 16. Chadi D.J. Si(100) surfaces: atomic and electronic structures // *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. V. 16, N 5. P. 1290-1296.
 17. Ольшанецкий Б.З., Ржанов А.В., Эдельман Ф.Л. О структуре грани (100) кремния после окисления и при высоких температурах // *ФТТ.* 1973. Т. 7, N 12. С. 2312-2315.
 18. Jona F. Observations of "clean" surfaces of Si, Ge and GaAs by low-energy electron diffraction // *IBM J. Res. And Develop.* 1965. V. 9, N 5/6. P. 375-387.
 19. Ichinokawa T. and Ishikawa Y. Surface analyses by low energy SEM in ultra high vacuum // *Ultramicroscopy.* 1984. V. 15, N 3. P. 193-204.
 20. Ichinokawa T., Ampo H., Miura S. and Tamura A. Formation of surface superstructures by heat treatments on Ni-contaminated surface of Si(110) // *Phys. Rev.* 1985. V. B 31, N 8. P. 5183-5186.

21. Yamamoto Y., Ino S., Ichicawa T. Surface reconstruction on a clean Si(110) surface observed by RHEED // *Jap. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25, N 4. P. L331-L334.
22. Yamamoto Y., Sueyoshi T., Sato T., Iwatsuki M. High-temperature scanning tunneling microscopy study of the '16×2'-(1×1) phase transition on an Si(110) surface // *Surf. Sci.* 2000. V. 466, N 1-3. P. 183-188.
23. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. 462 с.
24. Whipple R. Concentration contours in grain boundary diffusion // *Philos. Mag.* 1954. V. 45, N 371. P. 1225-1236.
25. Suzuoka T. Mathematical Analysis of Tracer Surface Diffusion // *J. Phys. Soc. Japan.* 1965. V. 20. P. 1259-1270.
26. Диффузия по реальной кристаллической поверхности. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание; под ред. Гегузина Я.Е. М.: Наука, 1969.
27. Hiroshi F. Diffusion with a sharp moving boundary // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 21, N 4. P. 700-705.
28. Малкович Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках. СПб.: Наука, 1999. 389 с.
29. Voigtlander B., Zinner A., Veber T., and Bonzel H. P. Modification of growth kinetics in surfactant-mediated epitaxy // *Phys. Rev.* 1995. V. B 51, N 12. P. 7583-7591.
30. Kandel D. and Kaxiras E. Surfactant mediated crystal growth of semiconductors // *Phys. Rev.* 1995. V. B 75, N 14. P. 2742-2745.
31. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир. 1989. С. 52.
32. Heckingbottom R. LEED patterns and surface perfection // *Surface Sci.* 1969. V. 17, N 2. P. 394-401.

33. Хенцлер М. Электронная дифракция и дефекты поверхности. / В кн.: Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности; под ред. Х. Ибаха. Рига: Зинатне. 1980.
34. Horn-von Hoegen M. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. P. 1-75.
35. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 111 с.
36. Palmberg P. W., Riach G.E., Weber R.E., Mac-Donnald N.C. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Phys. Elek. Ind. Inc. Minnesota. 1972.
37. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
38. Shoji K., Huodo M., Ueba H., and Tatsuyama C. Heteroepitaxial growth and superstructure of Ge on Si(111)-7×7 and (100)-2×1 surfaces // *Jap. J. Appl. Phys.* 1984. V. 22, part 1, N 10. P. 1482-1488.
39. Gossmann H.J., Bean J.C., Feldman L.C., and Gibson W.M. Observation of a (5×5) leed pattern from Ge_xSi_{1-x}(111) alloys // *Surf. Sci.* 1984. V. 138, N 2-3. P. L175-L180.
40. Ichikawa T., and Ino S. Rheed study on the Ge/Si(111) and Si/Ge(111) systems: reaction of Ge with the Si(111)(7×7) surface // *Surf. Sci.* 1984. V. 136, N 2-3. P. 267-284.
41. Tornevik C., Gothelid M., Hammar M., Karlson U. O., Nilsson N. G., Flodstrom S. A., Wigren C., Ostling M. Adsorption of Sn on Si(111): reconstructions in the monolayer regime // *Surf. Sci.* 1994. V. 314, N 2. P. 179-187.
42. Le Lay G., Hricovini K. and Bonnet J.E. Ultraviolet photoemission study of the initial adsorption of Pb on Si(100)-2×1 // *Phys. Rev.* 1989. V. B 39. P. 3927-3930.
43. Ridgway J.W., Haneman D., Auger spectra and LEED patterns from nicel deposits on cleaved silicon // *Surf. Sci.* 1971. V. 26, N 2. P. 683-687.

44. Veuillen J.Y. and Bensaoula A., De Crescenzi M. and Derrien J. Short-range local order of the Co/Si(111) interface studied by the extended Auger fine-structure technique // *Phys. Rev.* 1989. V. B 39, N 14. P. 10398-10401.
45. Dallaporta H. and Cross A. Atomic Bonding at the Si-Au and Si-Cu Interfaces // *Surf. Sci.* 1986. V. 178, N 1-3. P. 64-69.
46. Ridgway J.W., Haneman D., Auger spectra and LEED patterns from vacuum cleaved silicon crystals with calibrated deposits of iron // *Surf. Sci.* 1971. V. 24, N 2. P. 451-458.
47. Эмсли Дж., ЭЛЕМЕНТЫ. М.: Мир, 1993. 256 с.
48. Pearsall T.P., Bevk J., Feldman L.C., Bonar J.M., Mannaerts J.P., and Ourmazd A. Structurally induced optical transitions in Ge-Si superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58, N 7. P. 729-732.
49. Tong S., Liu J. L., Wan J., Wang K.L. Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80, N 7. P. 1189-1191.
50. Li P.W., Liao W.M., David M.T. Kuo, Lin S.W., Chen P.S., Lu S.C., and Tsai M.-J. Fabrication of a germanium quantum-dot single-electron transistor with large Coulomb-blockade oscillations at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85, N 9. P. 1532-1534.
51. Kohler U., Juska O., Muller B., Horn-von Hoegen M., and Pook M. Layer-by-layer growth of germanium on Si(100): Strain-induced morphology and the influence of surfactants // *Ultramicroscopy.* 1992. V. 42-44, N 1. P. 832-837.
52. Tromp R.M. Surface stress and interface formation // *Phys. Rev.* 1993. V. B 47, N 12. P. 7125-7127.
53. Miura S., Kato K., Ide T., and Ichinokawa T. Formation of superstructures in Ge-deposited surfaces of Si(110) by annealing // *Surf. Sci.* 1987. V. 191, N 1-2. P. 259-270.

54. Yamamoto Y. RHEED-TRAXS study of superstructures induced by Ge and Sn adsorption on a Si(110) surface // Surf. Sci. 1993. V. 281, N 3. P. 253-269.
55. Allen C.E., Ditchfield R., and Seebauer E.G. Surface diffusion of Ge on Si(111). Experiment and simulation // Phys. Rev. 1997. V. B 55, N 19. P. 13304-13313.
56. Srivastava D. and Garrison B.J. Adsorption and diffusion dynamics of a Ge adatom on the Si(100)-2×1 surface // Phys. Rev. 1992. V. B 46, N 3. P. 1472-1479.
57. Milman V., Jesson D.E., Pennycook S.J., Payne M.C., Lee M.H. and Stich I. Large scale *ab initio* study of the binding and diffusion of Ge adatom on the Si(100) surface // Phys. Rev. 1994. V. B 50, N 4. P. 2663-2666.
58. Gossmann H.-J. and Fisanick G.J. Surface diffusion and islanding in semiconductor nanostructures: Ge on Si // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. A6, N 3. P. 2037-2038.
59. Mo Y.-W. and Lagally M.G. Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001) // Surf. Sci. 1991. V. 248, N 3. P. 313-320.
60. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z. Ge diffusion on Si surfaces // Central European Journal of Physics. 2006. V. 4, N 3. P. 310-317.
61. McVay G.L. and DuCharme A.R. The diffusion of germanium in silicon // J. Appl. Phys. 1973. V. 44, N 3. P. 1409–1410.
62. McVay G.L. and DuCharme A.R. Diffusion of Ge in SiGe alloys // Phys. Rev. 1974. V. B 9, N 2. P. 627-631.
63. Buchetout A.L., Tabet N., Monty C. Germanium impurity diffusion in boron doped silicon // Materials Science Forum. 1986. V. 10-12. P. 127-132.
64. Toshichiro Ichikawa and Shozo Ino. RHEED study on the Ge/Si(111) and Si/Ge(111) systems: reaction of Ge with the Si(111)(7×7) surface // Surf. Sci. 1984. V. 136, N 2-3. P. 267-284.
65. Elliott R.P. Constitution of Binary Alloys. McGraw Hill. New York: 1965.
66. Ganz E., Hwang I.-S., Xiong F., Theiss K. Silva, Golovchenko J. Growth and morphology of Pb on Si(111) // Surf. Sci. 1991. V. 257, N 1-3. P. 259-273.

67. Seehofer L., Daboul D., Falkenberg G., Johnson R.L. STM study of the incommensurate structures of Pb on Ge(111) and Si(111) surfaces // Surf. Sci. 1994. V. 307-309, N 2. P. 698-703.
68. Seehofer L., Falkenberg G., Daboul D., and Johnson R. L. Structural study of the close-packed two-dimension phase of Pb on Ge(111) and Si(111) // Phys. Rev. 1995. V. B 51, N 19. P. 13503-13515.
69. Hwang I.-S., Martinez R.E., Liu Ch., Golovchenko J.A. High coverage phases of Pb on the Si(111) surface: structures and phase transitions // Surf. Sci. 1995. V. 323, N 3. P. 241-257.
70. Petkova A., Wollschlager J., Gunter H.L. and Henzler M. Formation of an intermediate 3×3 phase from Pb on Si(111) at high temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 9925-9932.
71. Petkova A., Wollschlager J., Gunter H.L. and Henzler M. Formation and commensurate analysis of „incommensurate“ superstructures of Pb on Si(111) // Surf. Sci. 2001. V. 471, N 1-3. P. 11-20.
72. Zhao R.G., Jia J.F. and Yang W.S. Surface superstructures of the Pb/Si(001) system // Surf. Sci. 1992. V. 274, N 2. P. L519-L523.
73. Li L., Koziol C., Wurm K., Hong Y., Bauer E. and Tsong I.S.T. Surface morphology of Pb overlayers grown on Si(100)-(2 \times 1) // Phys. Rev. 1994. V. B 50. P. 10834-10842.
74. Itoh H., Tanabe H., Winau D., Schmid A.K. and Ichinokawa T. Growth mode and surface structures of the Pb/Si(001) system observed by scanning tunneling microscopy // J. Vac. Sci. Technol. 1994. V. B 12. P. 2086-2089.
75. Veuillen J.-Y., Gomez-Rodriguez J.-M. and Cinti R.C. Submonolayer Pb deposition on Si(100) studied by scanning tunneling microscopy // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. B 14. P. 1010-1014.
76. Oyama H. and Ichikawa T. Structural study of reconstructions at Si(110)-Pb surfaces // Surf. Sci. 1996. V. 357-358. P. 476-480.
77. Hibino H., Ogino T. Exchange between Si and Pb adatoms on Si(111) // Surf. Sci. 1995. V. 328, N 3. P. L547-L552.

78. Slezak J., Chab V., Chvoj Z. and Mutombo P. Study of Pb diffusion on Si(111)-(7×7) with scanning tunneling microscopy: Low coverage // *J. Vac. Sci. Technol.* 2000. V. B 18. P. 1151-1155.
79. Gomez-Rodriguez J.M., Saenz J.J., Baro A.M., Veuillen J.-Y. and Cinti R. C. Real-Time Observation of the Dynamics of Single Pb Atoms on Si(111)- (7×7) by Scanning Tunneling Microscopy // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76, N 5. P. 799-802.
80. Li L., Koziol C., Wurm K., Hong Y., Bauer E. and Tsong I. S. T. Surface morphology of Pb overlayers grown on Si(100)-(2×1) // *Phys. Rev.* 1994. V. B 50. P. 10834-10842.
81. Dolbak A.E., Zhachuk R.A., and Olshanetsky B.Z. Surface diffusion of Pb on clean Si surfaces // *Central European Journal of Physics.* 2004. V. 2, N 2. P. 254-265.
82. Zhao R.G., Jia J.F. and W.S. Yang W.S. Surface superstructures of the Pb/Si(001) system // *Surf. Sci.* 1992. V. 274, N 2. P. L519-L523.
83. Cricenti A., Gothelid M., Le Lay G. Optical transitions at the Si(111)-Pb($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) mosaic phase // *Surf. Sci.* 1997. V. 382, N 1-3. P. 182-186.
84. Glueckstein J.C., Evans M.M.R., Nogami J. Growth of Sn on Si(001) at room temperature // *Surf. Sci.* 1998. V. 415, N 1-2. P. 80-94.
85. Ueda K., Kinoshita K., Mannami M. Study of superstructures on Si(001) by means of RHEED-LEED-AES // *Surf. Sci.* 1984. V. 145, N 2-3. P. 261-268.
86. Pedio M., Cricenti A. Electronic properties of Sn/Si(100) ordered interfaces // *Surf. Sci.* 1997. V. 374, N 1-3. P. 251-258.
87. Kimura Y. and Takayanagi K. Incommensurate phase of Sn/Si(100) studied by HR-REM // *Surf. Sci.* 1993. V. 283, N 1-3. P. 349-354.
88. Yamamoto Y. RHEED-TRAXS study of superstructures induced by Ge and Sn adsorption on a Si(110) surface // *Surf. Sci.* 1993. V. 281, N 3. P. 253-269.
89. An T., Yoshimura M., Ueda K. Scanning tunneling microscopy on Sn/Si(110) system // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 130-132. P. 118-122.

90. Zinke–Allmang M., Feldman L. C., and Nakahara S. Role of Ostwald ripening in islanding processes // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51, N 13. P. 975-977.
91. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З. Диффузия Sn по чистым поверхностям кремния // *ФТТ.* 2010. Т. 52, вып. 6. С. 1215–1218.
92. Kringhoj P. and Larsen A. N. Anomalous diffusion of tin in silicon // *Phys. Rev.* 1997. V. B 56, N 11. P. 6396-6399.
93. Yeh T.H., Hu S.M., and Kastl R.H. Diffusion of tin into silicon // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39, N 9. P. 4266-4271.
94. Peter Pichler. Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon. Wien: Springer-Verlag. 2004. 309 p.
95. Aurongzeb D., Patibandla S., Holtza M., Temkin H. Self-assembly of faceted Ni nanodots on Si(111) // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86, N 10. P. 103107.
96. Lin J.-F. and Bird J.P., He Z., Bennett P.A., Smith D.J. Signatures of quantum transport in self-assembled epitaxial nickel silicide nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85, N 2. P. 10834-10842.
97. A. J. van Bommel, Meyer F. LEED study of a nickel induced surface structure on silicon (111) // *Surf. Sci.* 1967. V. 8, N 4. P. 467-472.
98. Clabes J.G. LEED investigations on the interaction of Pd and Ni with different Si(111) surfaces // *Surf. Sci.* 1984. V. 145, N 1. P. 87-100.
99. Kato K., Ide T., Miura S., Tamura A., Ichinokawa T. Si(100) $2 \times n$ structures induced by Ni contamination // *Surf. Sci.* 1988. V. 194, N 1-2. P. L87-L94.
100. Ichinokawa T., Ampo H., Miura S., and Tamura A. Formation of surface superstructures by heat treatments on Ni-contaminated surface of Si(110) // *Phys. Rev.* 1985. V. B 31, N 8. P. 5183-5186.
101. Долбак А.Е., Тийс С.А., Гаврилова Т.А., Ольшанецкий Б. З., Стенин С. И. Поведение никеля на атомарно-чистой поверхности Si(111): транспорт и структура // *Поверхность.* 1989. N 2. С. 91-99.
102. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Stenin S.I., Teys S.A. and Gavrilova T.A. Effect of nickel on clean silicon surfaces: transport and structure // *Surf. Sci.* 1989. V. 218, N 1. P. 37-54.

103. Yoshida M., Furusho K. Behavior of nickel as an impurity in silicon // *Jap. J. Appl. Phys.* 1964. V. 3, N 7. P. 521–529.
104. Бахадырханов М.К., Зайнабидинов С., Хамидов А. Некоторые особенности диффузии и электроперенос никеля в кремнии // *Физ. техн. Полупроводников.* 1980. N 14. С. 412-413.
105. Атомная диффузия в полупроводниках. Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. С. 299.
106. Bonzel H.P. Diffusion of nickel in silicon. // *Phys. Stat. Sol.* 1967. V. 20, N 2. P. 493-512.
107. Усков В.А., Федотов А.Б., Родионов Ф.И., Думаревская Н.С. Взаимная диффузия и фазообразование в системе Ni-Si // *Изв. АН. СССР. Неорг. Материалы.* 1984. Т. 20, N 7. С. 1148-1151.
108. Coffa S., Calcagno L., Campisano S.U., Ferla G. Control of gold concentration profiles by ion implantation // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69, N 3. P. 1350-1354.
109. Wiehl N., Herpers U., Weber E. In *Nuclear physics methods in materials research* / ed. By K. Bethge, H. Baumann, H. Jex, and F. Rauch. Vieweg. Braunschweig: 1980. 334 p.
110. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Teys S.A. Effect of Co adsorption on the Si(110) surface // *Physics of Low-Dimensional Structures.* 1995. V. 10/11. P. 19-28.
111. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Teys S.A. Co interaction with clean silicon surfaces // *Surf. Sci.* 1997. V. 373, N 1. P. 43-55.
112. Долбак А.Е., Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А. Взаимодействие кобальта с чистыми поверхностями кремния (100) и (110) // *Поверхность.* 1996. N 11. С. 29-38.
113. Бахадырханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С. Диффузия, растворимость и электрические свойства кобальта в кремнии // *ФТТ.* 1970. Т. 12, N 1. С. 181-189.

114. Kitagawa H., Hashimoto K. Diffusion coefficient of cobalt in silicon // *Jap. J. Appl. Phys.* 1977. V. 16, N 1. P. 173-174.
115. Weber E.R. Transition metals in silicon // *Appl. Phys. A* 1983. V. 30. P. 1-22.
116. Lee M.Y. and Bennett P.A. Bulk versus surface transport of nickel and cobalt on silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75, N 24. P. 4460-4463.
117. Peng G.W., Huan A.C.H., Tok E.S., and Feng Y.P. Adsorption and diffusion of Co on the Si(001) surface // *Phys. Rev.* 2006. V. B 74. P. 195335-5.
118. Daugy E., Mathiez P., Salvan F., Layet J.M. 7×7 Si(111)-Cu interfaces: combined LEED, AES and EELS measurements // *Surf. Sci.* 1985. V. 154, N 1. P. 267-283.
119. Ikeda T., Kawashima Y., Itoh H., Ichinokawa T. Surface structures and growth mode of the Cu/Si(100) 2×1 surface depending on heat treatment // *Surf. Sci.* 1995. V. 336, N 1-2. P. 76-84.
120. Ikeda T., Kawashima Y., Itoh H., Ichinokawa T. Surface structures and growth mode for the Cu/Si(110) surfaces depending on heat treatment // *Surf. Sci.* 1995. V. 342, N 1-3. P. 11-20.
121. Istratov A.A., Flink Ch., Hieslmair H., Weber E.R. Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81, N 6. P. 1243-1246.
122. Долбак А.Е., Жачук Р.А, Ольшанецкий Б.З. Диффузия Cu по чистой поверхности Si(111) // *Физика и техника полупроводников.* 2001. Т. 35, вып. 9. С. 1063-1066.
123. Долбак А.Е., Жачук Р.А, Ольшанецкий Б.З. Механизм диффузии Cu вдоль поверхности Si(110) // *Физика и техника полупроводников.* 2002. Т. 36, вып. 9. С. 1031-1034.
124. Dolbak A.E., Zhachuk R.A., Olshanetsky B.Z. Mechanism of Cu transport along clean Si surfaces // *Central European Journal of Physics.* 2003. V. 1, N 3. P. 463-473.
125. Bauer M.R., Cook C.S., Aella P., Tolle J., Kouvetakis J., Crozier P.A., Chizmeshya A.V.G., David J. Smith, and Zollner S. SnGe superstructure

- materials for Si-based infrared optoelectronics // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83, N 17. P. 3489-3491.
126. Akihiro Wakahara, Kam Koc Vong, Toshimichi Hasegawa, Akira Fujihara and Akio Sasaki. Surfactant effects of Sn on SiGe/Si heteroepitaxy by molecular beam epitaxy // *J. Crystal Growth.* 1995. V. 151, N 1-2. P. 52-59.
127. Lin X.W., Liliental-Weber, Washburn J., and Weber E.R., Sasaki A., Wakahara A., and Hasegawa T. Sn submonolayer-mediated Ge heteroepitaxy on Si(001) // *Phys. Rev.* 1995. V. B 52, N 23. P. 16581-16587.
128. Roucka R., Tolle J., Cook C., Chizmeshya A.V.G., Kouvetakis J., D'Costa V., Menendez J., Zhihao D. Chen, and Zollner S. Versatile buffer layer architectures based on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86, N 19. P. 191912-3.
129. John Tolle, Radek Roucka, Andrew V.G. Chizmeshya, John Kouvetakis, Vijay R. D'Costa, and Jose Menendez. Compliant tin-based buffers for the growth of defect-free strained heterostructures on silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 25. P. 252112-3.
130. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z. Effect of adsorbed Sn on Ge diffusivity on Si(111) surface // *Central European Journal of Physics.* 2008. V. 6, N 3. P. 634-637.
131. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А., Жачук Р.А. Смена механизма диффузии Ni на поверхности Si(111) при адсорбции атомов Co // *Письма ЖЭТФ.* 1997. Т. 66, Вып. 9. С. 611-614.
132. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А. О механизме переноса никеля вдоль поверхности Si(111) в присутствии адсорбированных атомов кобальта // *Письма ЖЭТФ.* 1999. Т. 69, вып. 6. С. 423-425.
133. Долбак А.Е, Ольшанецкий Б.З., Тийс С.А., Жачук Р.А. Поверхностная диффузия Ni на Si(111) при коадсорбции Co // *ФТТ.* 1999. Т. 41, вып. 8. С. 1489-1494.

134. Pirri C., Peruchetti J.C., Gewinner G., Derrien J. Cobalt disilicide epitaxial growth on the silicon (111) surface // *Phys. Rev.* 1984. V. B 29, N 6. P. 3391-3397.
135. Долбак А.Е., Ольшанецкий Б.З., Соловьёв А.Е. Адсорбция кобальта на чистой поверхности Si(111)-7×7 // *Поверхность.* 1993. N 11. С. 55-63.
136. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Zhachuk R.A. On Ni diffusion at Si(111) surface at Fe coadsorption // *Physics of Low-Dimensional Structures.* 1998. V. 9/10. P. 97-104.
137. Urano T. and Kanaji T. Structures of iron films deposited on Si(111)7×7 surface studied by LEED // *Appl. Surf. Sci.* 1988. V. 33-34. P. 68-74.
138. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Teys S.A., Zhachuk R.A. Effects of Fe-Co, and Ni-Fe coadsorption on the Si(111) surface structure // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1998. V. 7/8. pp. 175-186.
139. Berbezier I., Chevier J., Derrien J. High-resolution electron microscopy study of α -FeSi₂ heteroepitaxy on Si(111) // *Surf. Sci.* 1994. V. 315, N 1-2. P. 27-39.
140. Wohllebe A., Hollaender B., Mesters S., Dieker C., Crecelius G., Michelsen W., Mantl S. Surface diffusion of Fe and island growth of FeSi₂ on Si(111) surfaces // *Thin Solid Films.* 1996. V. 287, N 1-2. P. 93-100.