

Влияние стехиометрического состава поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ на электрическую проводимость подложки

© Д.А. Цуканов*[†], М.В. Рыжкова, Е.А. Борисенко

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690041 Владивосток, Россия

* Дальневосточный федеральный университет,
690000 Владивосток, Россия

(Получена 30 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Исследована электрическая проводимость подложки кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$. Обнаружено, что в зависимости от соотношения количества золота и серебра в данной структуре поверхностная проводимость такой подложки различается. Анализ поведения проводимости поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ при адсорбции серебра свидетельствует о влиянии слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки на результаты измерений.

1. Введение

Одной из актуальных задач нанoeлектроники является разработка физических основ работы приборов с нанометровыми размерами, что стимулирует исследования электрофизических свойств наноструктур на поверхности полупроводников. Примером таких наноструктур являются двумерные упорядоченные структуры атомов адсорбата на монокристаллической подложке [1,2], которые демонстрируют свойства, характерные для объемных материалов, используемых в полупроводниковой микроэлектронике, такие как металлический и полупроводниковый характер проводимости [3], а также сверхпроводимость [4], фазовые переходы, сопровождающиеся изменением свойств [5,6], и др.

В последние годы появилось значительное число публикаций, посвященных изучению закономерностей электрической проводимости поверхностных структур при изменении их кристаллической и электронной структуры [3,4,7–11]. При этом основной акцент делается на измерении электрической проводимости поверхностных состояний, которые определяются особенностями структуры упорядоченных пленок, а также их дефектами и свойствами подложки. Такие исследования позволяют получить более полную информацию о механизмах протекания электрического заряда в двумерных системах на поверхности полупроводников, а также дают возможность управлять электрофизическими параметрами сверхтонких пленок.

Один из способов управления свойствами упорядоченных структур адсорбатов на кремнии — это изменение их стехиометрического состава. Примером такой системы является поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$, которая формируется при совместной адсорбции золота и серебра на поверхности кремния $\text{Si}(111)$. Данная поверхностная фаза является уникальным случаем двумерного электронного сплава Юм–Розери [12,13], и в ней наблюдается сильная корреляция между соотношением числа электронов проводимости к числу

атомов и ее кристаллической структурой. В работе [12] сообщается, что поверхностная структура $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ может быть сформирована различными адсорбатами, например атомами золота и серебра, при этом их общее покрытие всегда составляет 1.1–1.2 МС, а отношение числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке для данной структуры равно 3. Это означает, что электронная структура такой поверхности не зависит от соотношения количества атомов адсорбата на поверхности. В работах [7,14] приводятся экспериментальные результаты исследований поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ и сообщается о доминировании поверхностных состояний в ее проводимости. И хотя принималось во внимание, что стехиометрический состав этой фазы может существенно различаться [14,15], исследований влияния состава данной фазы на ее электропроводность не проводилось.

Цель данной работы — исследование влияния поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ на электрическую проводимость подложки в зависимости от соотношения количества адсорбатов: серебра и золота — в данной структуре.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной камере RIBER DEL-300 (базовое давление порядка $\sim 10^{-10}$ Торр), оснащенной методами дифракции медленных электронов и четырехзондовой головкой для измерения поверхностной проводимости подложек кремния в условиях *in situ*. Для исследований были использованы монокристаллические образцы кремния $\text{Si}(111)$ с удельным сопротивлением 10–25 Ом·см, *n*-типа, размером $15\times 5\times 0.45$ мм. Подготовка поверхности, адсорбция и все исследования проводились в сверхвысоковакуумной камере (остаточное давление $\sim 10^{-10}$ Торр). Кристаллическая структура поверхности наблюдалась с помощью метода дифракции медленных электронов (ДМЭ). Измерения электрической проводимости осуществлялись с помощью четырехзондового метода, при

[†] E-mail: tsukanov@iacp.dvo.ru

этом измерительные зонды располагались по углам квадрата со сторонами 0.6×0.6 мм. Измерения проводились при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума. Выбор подложки n -типа был обусловлен необходимостью изолировать проводящий слой на поверхности от шунтирующего влияния объема подложки, что достигается за счет создания инверсного слоя в приповерхностной области подложки после высокотемпературного отжига (1250°C) [16,17]. Проводимость подложки со сформированными поверхностными фазами определялась путем измерения отношения $\sigma = \frac{I}{U}$, где I — ток (мкА), пропускаемый через одну пару зондов, а U — напряжение (мВ), измеряемое на другой паре зондов. Среднее значение проводимости определялось путем измерения соотношения тока и напряжения при различных комбинациях пропускания тока, а также измерения проводимости в нескольких точках на поверхности подложки. Для достижения устойчивых значений проводимости измерения проводились после примерно 1 ч после высокотемпературного отжига подложки.

Атомарно-чистая поверхность подложки кремния формировалась путем кратковременного отжига при температуре 1250°C в условиях сверхвысокого вакуума, что подтверждается наблюдением реконструкции $\text{Si}(111)7 \times 7$ методом ДМЭ. Для напыления золота и серебра использовалась вольфрамовая корзинка, покрытая соответствующим материалом. Скорость осаждения золота калибровалась по наблюдениям с помощью ДМЭ реконструкций поверхности с известной концентрацией атомов адсорбата. Так, например, формирование поверхностной фазы $\text{Si}(111)5 \times 2$ -Au соответствует покрытию золотом 0.6 монослоя [18,19] (1 монослой (МС) соответствует концентрации атомов $7.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для нереконструированной поверхности $\text{Si}(111)$ [1]), а покрытие золотом для поверхностных фаз $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au составляет 0.8 и 1 МС соответственно [20]. Скорость осаждения серебра калибровалась по формированию поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, которая формируется при покрытии серебром, равном 1 МС [21]. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) формировалась путем совместного осаждения золота от 0.1 до 0.8 МС и серебра от 0.2 до 1 МС на поверхность подложки $\text{Si}(111)$, причем порядок осаждения адсорбатов не имеет значения, а важно суммарное покрытие адсорбатов, которое должно составлять 1.1–1.2 МС [12]. При этом адсорбция осуществлялась на поверхность подложки $\text{Si}(111)7 \times 7$, находящуюся при температуре 450°C , а исключением является только поверхность $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, формируемая путем адсорбции 0.10–0.15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag при комнатной температуре [22,23].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показана зависимость электрической проводимости подложки с поверхностной фазой

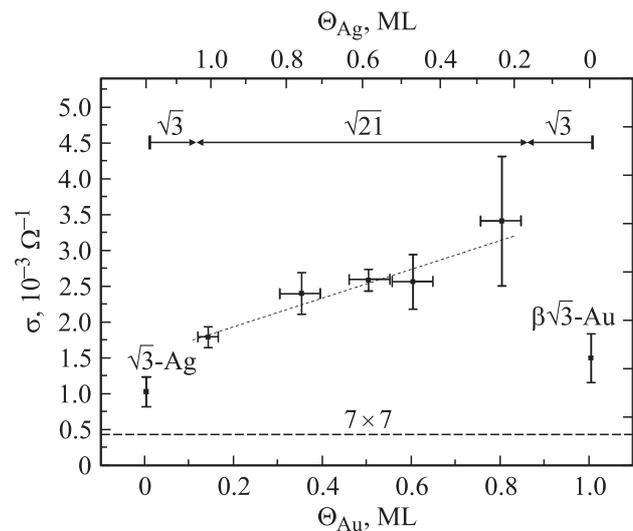


Рис. 1. Поверхностная проводимость подложки кремния со структурой $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ при различных покрытиях золотом и серебром. Для сравнения приведены значения проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag ($\sqrt{3}$ -Ag) и $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au ($\beta\sqrt{3}$ -Au), с покрытием серебром 1 МС и покрытием золотом 1 МС соответственно. Стрелками показаны области существования поверхностных реконструкций $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ согласно наблюдениям картин дифракции медленных электронов. Горизонтальная штриховая линия — поверхностная проводимость чистой подложки $\text{Si}(111)7 \times 7$.

$\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) от соотношения количества атомов адсорбата (золота и серебра). Видно, что с увеличением покрытия золотом и соответственно с уменьшением покрытия серебром поверхностная проводимость подложки возрастает, хотя суммарное покрытие адсорбатов остается в пределах 1.1–1.2 МС [12]. На первый взгляд, данные результаты противоречат выводам работы [12], где говорится о том, что для структуры $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, которая является электронным сплавом, количество электронов на элементарную ячейку остается постоянным вне зависимости от соотношения атомов адсорбата. Это действительно верно, но лишь в том случае, если принимать во внимание электропроводность, обусловленную наличием носителей заряда в зоне поверхностных состояний. Вместе с тем в работе [14] уже сообщалось, что транспорт носителей заряда в поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) осуществляется как в приповерхностной области в области объемного заряда, так и в самом верхнем слое атомов благодаря накоплению избыточного заряда в зоне поверхностных состояний S_1 . Такое накопление заряда связано с заполнением данной зоны электронами, которые донируют атомы золота, находящиеся в положении адатомов и формирующие сверхструктуру $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$. Проводимость такого верхнего слоя в свою очередь будет определяться плотностью состояний в этой зоне, которая является дисперсной и имеет металлический характер [12].

При этом приповерхностная область, однако, является обедненной [14], поэтому проводимость, обусловленная носителями заряда в поверхностных состояниях, вносит основной вклад в измерения, который нами оценивался как $(7.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ (разница между поверхностной проводимостью подложки с реконструкцией $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) и подложки с реконструкцией $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag) для фазы $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag), которая формировалась путем напыления 0.10–0.15 МС золота на поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (покрытие серебра в которой составляло 1 МС). Наши результаты измерения проводимости для подложки *n*-типа полностью соответствуют результатам измерения проводимости в работе [14] (при покрытии золотом ~ 0.10 –0.15 МС). В то же время, согласно нашим данным, если увеличивать покрытие золотом в фазе $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) и соответственно уменьшать покрытие серебром таким образом, чтобы их суммарное покрытие оставалось в пределах 1.1–1.2 МС, то поверхностная проводимость такой подложки будет возрастать (рис. 1).

Электрическая проводимость поверхностных фаз определяется суммой $\sigma_{SS} + \sigma_{SCL}$, т.е. тем, какой вклад в проводимость дают ее поверхностные состояния σ_{SS} , а также приповерхностный слой объемного заряда σ_{SCL} [7]. Причем необходимо помнить, что измерения обычно проводятся на подложке, вклад которой σ_B в измеряемую поверхностную проводимость может быть довольно значительным. Таким образом, поверхностные фазы по отношению к подложке играют роль дополнительных каналов проводимости, которые проводят ток параллельно поверхности [8], и измеряемая проводимость будет являться суммой вкладов каждой из ее компонент: $\sigma = \sigma_B + \sigma_{SS} + \sigma_{SCL}$. Так как поверхностная фаза $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) характеризуется наличием поверхностных состояний, которые имеют металлический характер, а кристаллическая структура поверхности $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ остается неизменной, причем это свойство не зависит от их количественного соотношения [12], то на основании данного вывода можно считать, что вклад поверхностных состояний в проводимость (σ_{SS}) будет одинаковым для представленных на рис. 1 измерений. Следовательно, можно заключить, что оставшаяся доля проводимости будет возложена на слой объемного заряда в приповерхностной области подложки (σ_{SCL}), и эта доля растет с увеличением количества золота в поверхностной фазе $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) и соответственно уменьшением количества серебра.

В качестве модели поверхностной структуры Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) принята модель Ичимии [15], в которой 9 атомов золота занимают положения T4, а атомы серебра занимают положения неэквивалентных треугольников (НЭТ), а также места адатомов над треугольной структурой из атомов золота или атомов серебра. Причем данная структура была рассчитана для покрытия серебром 0.7 МС и золотом — 0.4 МС. Как мы предполагаем, увеличение концентрации атомов золота и соответственно уменьшение концентрации атомов

серебра в данной структуре приводит к тому, что атомы золота вытесняют атомы серебра из положений НЭТ, что в принципе не изменяет кристаллическую структуру поверхности, так как атомы золота и серебра имеют сходный размер. Лишь при повышении концентрации золота до величины, когда все атомы серебра в положении НЭТ вытеснены атомами золота, с большой долей вероятности продолжается вытеснение атомов серебра, только теперь уже из положения адатомов. Это подтверждается наблюдением перехода от картины ДМЭ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ к картине $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ как раз при покрытии золотом выше 0.8 МС и покрытии серебром ниже 0.3–0.4 МС (рис. 1). При этом одновременно при установлении связей атомов золота с атомами кремния нижележащего слоя начинается перетекание заряда в подложку, что и вызывает изменения свойств слоя объемного заряда в приповерхностной области.

Для того чтобы изучить влияние объемного заряда на свойства поверхности $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag), необходимо вызвать такие изменения в этом приповерхностном слое, при которых периодичность ее структуры не нарушается. Это довольно трудная задача, так как адсорбция чужеродных атомов часто приводит к разрушению периодической структуры поверхностных фаз [24], а значит, и исчезновению канала проводимости через поверхностные состояния [25], не говоря уже о том, что приповерхностный слой объемного заряда при этом также подвергается модификации [7]. Однако, согласно данным, полученным при наблюдении структуры поверхности с помощью дифракции медленных электронов, при адсорбции до 1 МС серебра на поверхность Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) при комнатной температуре сверхрефлексов картины $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ не исчезают, а значит, дальний порядок кристаллической структуры $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ не нарушается. В то же время, согласно наблюдениям ДМЭ, адсорбция золота на такую поверхность уже при покрытии около 0.3 МС приводит к постепенному угасанию рефлексов от структуры $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, и поверхность перестраивается в $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. В случае же напыления более 1 МС серебра на поверхность Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) сверхрефлексы $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ начинают постепенно исчезать, а структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ уже не появляется вследствие формирования неупорядоченной пленки адсорбата. Так как поверхностная фаза Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) фактически является проводящим каналом на поверхности подложки, такие изменения на поверхности должны сказаться и на измерениях проводимости. Так, например, при переходе от фазы $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ к $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ вследствие адсорбции золота при комнатной температуре проводимость резко уменьшается [7], что подтверждает вывод о разрушении канала проводимости. Однако необходимо отметить, что изучение проводимости после адсорбции серебра на поверхность $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ при комнатной температуре ранее не проводилось.

Для того чтобы установить связь проводимости поверхностной фазы $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ с проводимостью слоя

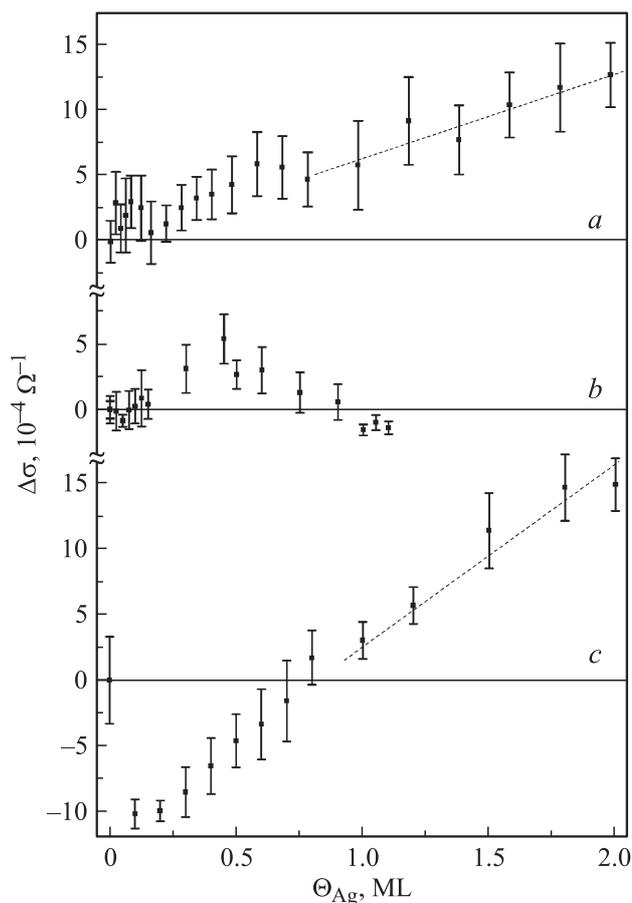


Рис. 2. Изменения поверхностной проводимости при адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$, сформированной совместной адсорбцией золота и серебра при комнатной температуре: *a* — при покрытии золотом 0.10–0.15 МС и покрытии серебром 1 МС, *b* — при покрытии золотом 0.4 МС и покрытии серебром 0.7 МС, *c* — при покрытии золотом 0.8 МС и покрытии серебром 0.3 МС.

пространственного заряда в приповерхностной области подложки, были проведены следующие эксперименты. На поверхность подложки $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ при комнатной температуре порциями адсорбировалось серебро до покрытия 2–3 МС, и измерялась проводимость подложки. Известно, что атомы серебра при адсорбции на упорядоченную поверхность $\text{Au/Si}(111)$ и $\text{Ag/Si}(111)$ донируют свой электрон в подложку, влияя тем самым на свойства ее верхнего слоя [7]. Например, адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$ приводит к изгибу зон в приповерхностной области таким образом, что сначала на поверхности формируется обедненный слой (покрытие серебром при этом составляет около 0.2 МС), а при дальнейшем увеличении покрытия адсорбата этот слой становится обогащенным носителями заряда. В то время как адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ приводит к обогащению зоны поверхностных состояний электронами, слой пространственного заряда при этом остается

обедненным. Такие изменения в области пространственного заряда хорошо заметны при измерениях проводимости. На рис. 2 показаны результаты измерения поверхностной проводимости при напылении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ при комнатной температуре при различных соотношениях количества золота и серебра в этой фазе. Видно, что изменения проводимости имеют различный характер для всех трех случаев.

При напылении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ с покрытием серебром 1 МС и золотом 0.10–0.15 МС наблюдается небольшой монотонный рост проводимости (рис. 2, *a*). Такое поведение проводимости невозможно объяснить ростом металлической пленки, так как для формирования сплошного слоя необходимо адсорбировать не менее 1 МС серебра. Рост проводимости при адсорбции менее 1 МС серебра можно наблюдать, например, при осаждении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ [26]. При этом рост проводимости в этом случае является скачкообразным и связан с ростом плотности поверхностных состояний S_1 при увеличении концентрации адатомов серебра на поверхности. Адаомы донируют свой электрон в состояние S_1 , которое находится вблизи уровня Ферми, и таким образом на поверхности образуется полоса заполненных состояний, электроны в которой двигаются вдоль поверхности, участвуя в электрической проводимости. При формировании поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ напылением 0.15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при комнатной температуре состояния S_1 уже являются заполненными [27]. Прибывающие адатомы серебра адсорбируются на поверхности $\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$, не разрушая ее кристаллической структуры. Однако, если принять во внимание факт, что приповерхностный слой заряда для поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ является обедненным, адсорбированные атомы серебра, донируя свой электрон в подложку, обогащают данный слой носителями заряда, что и приводит к постепенному увеличению проводимости.

В случае, когда серебро напыляется на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$, где покрытие серебром составляет 0.7–0.8 МС, а покрытие золотом 0.3–0.4 МС, наблюдается сначала небольшое уменьшение проводимости, а затем — возрастание, а далее проводимость опять начинает уменьшаться (рис. 2, *b*). Такое сложное поведение может быть связано с тем, что на данной поверхности, возможно, существуют области, где кристаллическая структура поверхности не претерпевает изменений, однако заметно меняется ее стехиометрический состав. Дело в том, что, как предполагается в работе [15], взаимодействие золота и серебра с кремнием отличается в связи с их различной электроотрицательностью. Так, электроотрицательность серебра и кремния равна 1.9, в то время как атом золота обладает гораздо большей электроотрицательностью — 2.4. В результате атомы золота на поверхности вытесняя-

ют атомы серебра из связей с кремнием и в свою очередь образуют ковалентные связи золото–кремний. Если покрытия золотом недостаточно, чтобы вытеснить все атомы серебра, то на поверхности образуются области, где атомы серебра и золота образуют структуру НЭТ нижележащего слоя, поверх которого формируется массив адатомов, формирующих сверхрешетку $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$. По мере возрастания концентрации атомов золота атомы серебра вытесняются в первую очередь из структуры НЭТ, а затем, в последнюю очередь, из мест, которые были заняты адатомами серебра. Данное соображение подтверждается тем фактом, что совместная адсорбция более 0.8 МС атомов золота и менее 0.2 МС атомов серебра уже не сопровождается формированием структуры $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, а формируется поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - (Au, Ag) [28]. В случае с поверхностью $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ полоса поверхностных состояний S_1 не будет подвергаться существенным изменениям до тех пор, пока структура поверхности остается неизменной, однако изменения могут касаться области зоны объемного заряда в приповерхностном слое подложки. Так, формирование реконструкции $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Au при покрытии золотом 0.8 МС вызывает изгиб зон таким образом, что у поверхности формируется инверсный слой p -типа [7]. Адсорбция атомов серебра на такую поверхность приводит к тому, что прибывающие атомы начинают донировать свой электрон в данный слой, с увеличением покрытия адсорбата постепенно изменяя его свойства — от инверсного до обедненного, а затем — обогащенного носителями заряда [7]. Таким образом, поведение проводимости при адсорбции атомов серебра на такую поверхность в данном случае может выступать в качестве индикатора состояния слоя объемного заряда в приповерхностной области подложки.

Поведение проводимости на рис. 2, *b* можно прояснить, рассмотрев следующий случай, когда поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ - (Au, Ag) формируется при покрытии серебром 0.2–0.3 МС и золотом ~ 0.8 МС (рис. 2, *c*). Видно, что поверхностная проводимость при адсорбции серебра при КТ ведет себя следующим образом: на начальной стадии напыления серебра — резкое уменьшение проводимости, а затем проводимость начинает монотонно возрастать. Такое поведение проводимости характерно, например, для поверхности $\text{Si}(111)5 \times 2$ -Au при напылении серебра при КТ, а также для поверхностей $\text{Si}(111)5 \times 2$ -Au, $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\text{Si}(111)6 \times 6$ -Au при напылении золота при КТ [7]. Это означает, что изначально слой объемного заряда в приповерхностной области данных фаз был инверсным, а при напылении 0.1–0.2 МС адсорбата он становится обедненным. При дальнейшем росте концентрации атомов серебра начинается рост проводимости сначала из-за обогащения приповерхностного слоя носителями заряда, а дальнейшее увеличение проводимости при покрытии адсорбата выше 1 МС обеспечивается за счет роста металлической пленки по механизму Франка–ван-дер-Мерве (последний рост) [29].

В предыдущем случае с поверхностью $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ - (Au, Ag) , где покрытие серебром составляет 0.7–0.8 МС, а покрытие золотом 0.3–0.4 МС (рис. 2, *b*), на начальной стадии напыления серебра в тех областях поверхности, где слой объемного заряда был инверсным, прибывающие атомы адсорбата начинают изменять его состояние от инверсного к обедненному, что проявляется в виде небольшого уменьшения поверхностной проводимости на начальном этапе, а затем с накоплением числа носителей заряда начинается постепенный рост проводимости. Однако в тех местах на поверхности, где находятся области с атомами серебра в положениях НЭТ, пленка серебра растет в виде островков, что в итоге при увеличении покрытия серебром препятствует дальнейшему послойному росту пленки, что отражается в виде уменьшения проводимости. Разницу в механизмах роста пленки на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ - (Au, Ag) можно отметить, сравнивая разный наклон зависимости проводимости от количества атомов адсорбата (при покрытии 1 МС и более) (пунктирная линия на рис. 2, *a* и *c*). В первом случае проводимость растет медленнее, чем во втором, а значит, неупорядоченная пленка адсорбата во втором случае имеет более гладкий рельеф, а следовательно, и более высокую проводимость.

На рис. 3 показаны результаты измерения поверхностной проводимости подложки с поверхностными фазами $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, а также с неупорядоченной пленкой золота (покрытие золотом 0.8 МС) после напыления серебра при комнатной температуре. Поверхностные фазы $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au содержат 0.8 и 1 МС золота соответственно, столько же, примерно, как и фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ - (Au, Ag) — 0.8 МС на рис. 2, *c*. Видно, что графики поверхностной проводимости в зависимости от покрытия адсорбированным серебром имеют схожее поведение (см. рис. 2, *c* и 2, *a, b*). Отличие состоит в том, что при покрытии серебром около 0.2 МС наиболее сильно проводимость уменьшается у поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ - (Au, Ag) (примерно на $1 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$), в то время как для $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au при данном покрытии адсорбированным серебром проводимость уменьшается лишь на $\sim 0.2 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$. Такое уменьшение проводимости свидетельствует о формировании обедненного слоя объемного заряда при покрытии серебром ~ 0.2 МС. Это означает, что при этом проводимость поверхностных фаз будет осуществляться только благодаря зоне поверхностных состояний. Как известно [30], $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au поверхностные фазы также обладают частично заполненными состояниями S_1 (или имеют незначительный сдвиг ниже области Ферми), электроны в которых принимают участие в электрической проводимости, однако проводимость сильно ограничена из-за наличия большого количества антифазных границ, которые рассеивают носители заряда [11]. Другая особенность графиков — это близкие значения

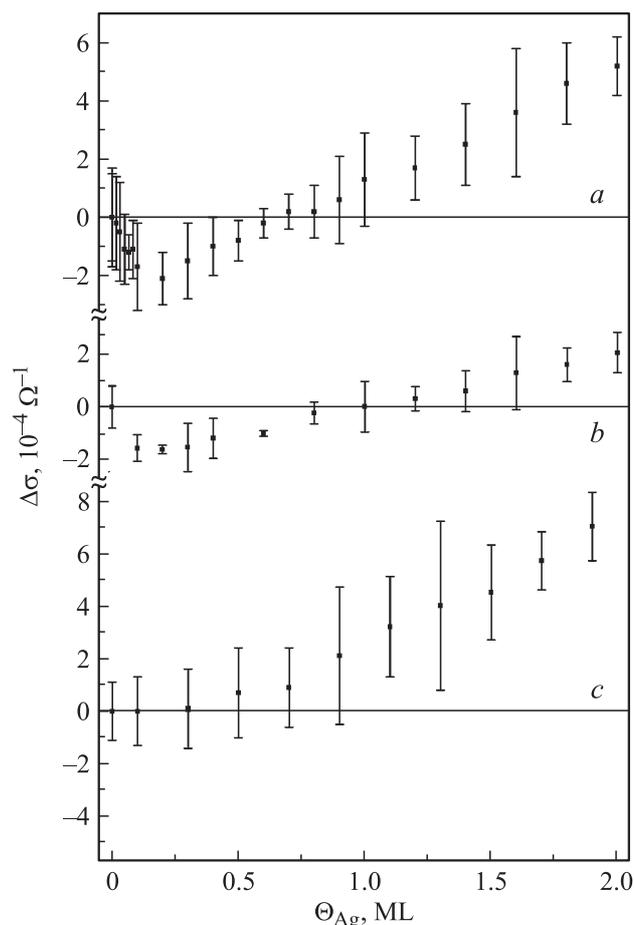


Рис. 3. Изменения поверхностной проводимости при адсорбции серебра при комнатной температуре на поверхность: *a* — $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, *b* — $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и *c* — неупорядоченную пленку золота с покрытием 0.8 МС на подложке $\text{Si}(111)$.

покрытий серебром, при которых проводимость возвращается к первоначальному значению (при покрытии адсорбированным серебром 0.8–1 МС). Данный параметр говорит о том, что для изменения состояния области пространственного заряда поверхностных фаз $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (рис. 3, *a* и *b*) и $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ (с покрытием золотом 0.8 МС) (рис. 2, *c*) требуется одинаковое количество адсорбированного серебра (для фазы $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ требуется около 1 МС серебра, так как покрытие золотом в данной фазе тоже примерно составляет 1 МС). Таким образом, для того чтобы вернуть концентрацию носителей заряда в области пространственного заряда в приповерхностной области в первоначальное состояние, нужно определенное количество атомов-доноров, которое, согласно нашим наблюдениям в пределах ошибки измерений, соответствует концентрации атомов золота в поверхностной фазе. Таким образом, данные результаты демонстрируют влияние слоя объемного заряда на результаты измерений при комнатной температуре.

Если серебро адсорбировать на неупорядоченную пленку золота (покрытие золотом 0.8 МС), то проводимость начинает расти при покрытии адсорбатом 0.5–1 МС (рис. 3, *c*), что может быть связано с формированием сплошной металлической пленки. При этом эффект дополнительного легирования слоя объемного заряда, исходя из изменений поверхностной проводимости на начальной стадии адсорбции серебром (0–0.5 МС), не наблюдается.

Таким образом, экспериментально было обнаружено, что в зависимости от соотношения количества золота и серебра в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ поверхностная проводимость такой подложки различается. Анализ поведения проводимости поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au, Ag)}$ при адсорбции на нее серебра при комнатной температуре свидетельствует о влиянии слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки на результаты измерений. Знания закономерностей изменения свойств бинарных структур на монокристаллической подложке в дальнейшем представляются перспективным направлением для управления свойствами таких структур, что может быть использовано, например, в нанoeлектронике.

Исследования поддержаны грантами НШ-774.2012.2, РФФИ 11-02-98516, 12-02-00416, 12-02-31502, грантом Дальневосточного федерального университета № 2.1004.2012 и выполнены в рамках работ по государственным контрактам № 8022 и № 8581 Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov. *Surface phases on silicon: Preparation, structure and properties* (Chichester, John Wiley & Sons, 1994).
- [2] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (М., Наука, 2006).
- [3] S. Yamazaki, Y. Hosomura, I. Matsuda, R. Hobara, T. Eguchi, Y. Hasegawa, S. Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 116 802 (2011).
- [4] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, T. Nakayama. *Phys. Rev. Lett.*, **107** (20), 207 001 (2011).
- [5] H.W. Yeom, K. Horikoshi, H.M. Zhang, K. Ono, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. B*, **65**, 241 307(R) (2002).
- [6] C. Tegenkamp, Z. Kallassy, H. Pfnür, H.-L. Günter, V. Zielasek, M. Henzler. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 176 804 (2005).
- [7] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao. *Progr. Surf. Sci.*, **60**, 89 (1999).
- [8] D.A. Tsoukanov, S.V. Ryzhkov, D.V. Gruznev, V.G. Lifshits. *Appl. Surf. Sci.*, **162–163**, 168 (2000).
- [9] T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, S. Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 036 805 (2003).
- [10] Ph. Hofmann, J.W. Wells. *J. Phys.: Condens Matter*, **21**, 013 003 (2009).
- [11] D.V. Gruznev, A.V. Matetskiy, L.V. Bondarenko, E.A. Borisenko, D.A. Tsukanov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Surf. Sci.*, **605**, 1420 (2011).
- [12] I. Matsuda, F. Nakamura, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W.H. Choi, H.W. Yeom, H. Narita, Y. Fukaya, M. Hashimoto, A. Kawasuso, M. Ono, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, K. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, **82**, 165 330 (2010).

- [13] G.T. de Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou. *Progr. Mater. Sci.*, **50**, 679 (2005).
- [14] T. Hirahara, I. Matsuda, C. Liu, R. Hobara, S. Yoshimoto, S. Hasegawa. *Phys. Rev. B*, **73**, 235 332 (2006).
- [15] Y. Fukaya, I. Matsuda, M. Hashimoto, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W.H. Choi, H.W. Yeom, S. Hasegawa, A. Kawasuso, A. Ichimiya. *Surf. Sci.*, **606**, 919 (2012).
- [16] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa, S. Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 016 801 (2004).
- [17] I. Matsuda, C. Liu, T. Hirahara, M. Ueno, T. Tanikawa, T. Kanagawa, R. Hobara, S. Yamazaki, S. Hasegawa, K. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146 805 (2007).
- [18] I. Barke, F. Zheng, S. Bockenhauer, K. Sell, V.V. Oeynhausien, S.C. Erwin, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. B*, **79**, 155 301 (2009).
- [19] S.C. Erwin, I. Barke, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. B*, **80**, 155 409 (2009).
- [20] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnur, M. Henzler. *Phys. Rev. B*, **57**, 10 100 (1998).
- [21] A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, J.-T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, K. Oura. *Surf. Sci.*, **429**, 127 (1999).
- [22] J. Nogami, K.J. Wan, X.F. Lin. *Surf. Sci.*, **306**, 81 (1994).
- [23] Y. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya. *Surf. Sci.*, **601**, 5187 (2007).
- [24] S.V. Ryjgov, M.V. Lavrinaitis, D.A. Tsukanov, V.G. Lifshits. *Appl. Surf. Sci.*, **237**, 119 (2004).
- [25] M. D'angelo, K. Takase, N. Miyata, T. Hirahara, S. Hasegawa. *Phys. Rev. B*, **79**, 035 318 (2009).
- [26] D.A. Tsukanov, M.V. Ryzhkova, E.A. Borisenko, L.V. Bondarenko, A.V. Matetskiy, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *J. Appl. Phys.*, **110**, 093 704 (2011).
- [27] X. Tong, C.-S. Jiang, S. Hasegawa. *Phys. Rev. B*, **57**, 9015 (1998).
- [28] Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits, N. Enebish. *Surf. Sci.*, **297**, 345 (1993).
- [29] D.V. Gruznev, D.A. Olyanich, D.N. Chubenko, D.A. Tsukanov, E.A. Borisenko, L.V. Bondarenko, M.V. Ivanchenko, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Surf. Sci.*, **603**, 3400 (2009).
- [30] Z.M. Zhang, T. Balasubramanian, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. B*, **66**, 165 402 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) stoichiometric composition on the electrical conductivity of substrate

D.A. Tsukanov, M.V. Ryzhkova, E.A. Borisenko*

Institute of Automatic Control Process,
Far-Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
690041 Vladivostok, Russia

* Far-Eastern Federal University,
69000 Vladivostok, Russia

Abstract The electrical conductivity of silicon surface with Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) surface phase was studied in situ. Difference in surface conductivity was observed according to the gold and silver amount ratio. The analysis of changes in conductivity indicates the influence of space charge layer under the Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au, Ag) surface on results of transport measurements.