

Исследование электрического сопротивления пленок галлия на реконструированной поверхности Si(111)

© Д.А. Цуканов,^{1,2} М.В. Рыжкова¹

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
690041 Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет,
690090 Владивосток, Россия
e-mail: tsukanov@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2024 г.

Принято к публикации 25 апреля 2024 г.

Представлены результаты исследования кристаллической структуры и электрического сопротивления подложек кремния Si(111) после осаждения галлия на предварительно сформированные поверхностные реконструкции в системах Ga/Si(111), Tl/Si(111), Au/Si(111). Для исследования изменений структуры кристаллической решетки поверхности использован метод дифракции медленных электронов, а для измерения электрического сопротивления подложек в условиях *in situ* — четырехзондовый метод. Рассмотрено влияние концентрации адсорбированных атомов галлия на структурные и электрические свойства пленок. Показана роль поверхностных реконструкций в качестве буферного слоя для последующего роста сверхтонких пленок.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностная реконструкция, электрическое сопротивление, дифракция медленных электронов, четырехзондовый метод измерения сопротивления подложки.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58551.143-24

Введение

Сверхтонкие металлические пленки и материалы на их основе являются предметом пристального внимания в связи с повышенным интересом к низкоразмерным структурам, которые могут быть использованы в качестве приборных элементов в микро- и нанoeлектронике. Одной из проблем таких пленок является их пониженная электропроводность по сравнению с объемными пленками из такого же материала. Это связано главным образом с тем, что толщина сверхтонких пленок существенно ограничивает длину свободного пробега электронов, однако существенную роль играет и качество эпитаксиального роста, так как дефекты кристаллической структуры пленок, возникающие в процессе их выращивания, сильно снижают подвижность носителей заряда, и, согласно правилу Матиссена [1], добавляют свой вклад в рост удельного электрического сопротивления образцов.

Для того чтобы получать пленки высокого структурного качества, необходимо контролировать условия их роста, в том числе и состояние поверхности подложки, на которой формируется пленка. В условиях сверхвысокого вакуума состояние поверхности может определяться поверхностной реконструкцией подложки, вызванной модификацией самого верхнего слоя кристалла по отношению к структуре соответствующих атомных плоскостей в объеме [2]. С одной стороны, реконструкции на поверхности Si(111), индуцированные адсорбцией атомов металлов, привлекают внимание в связи с большим разнообразием их структурных и электронных

свойств [3–9]. С другой стороны, реконструированная поверхность сама по себе может служить шаблоном для выращивания низкоразмерных структур с уникальными свойствами [10–12], которые можно использовать в нанoeлектронике, оптоэлектронике и других прикладных областях, где востребованы наноматериалы.

В последнее время интерес к сверхтонким пленкам и двумерным системам продолжает возрастать. Среди множества исследуемых подобных систем к таким, например, можно отнести сверхтонкие пленки галлия, которые являются двумерным металлом, а также проявляют свойства сверхпроводимости на подложках GaN(0001) [13] и SiC [14]. Кроме того, пленки галлия демонстрируют большое разнообразие структур в зависимости от толщины пленки, температуры подложки и давления, являясь так называемым „молекулярным“ металлом [15]. В этой связи исследование условий формирования сверхтонких пленок галлия на поверхности подложек кремния может представлять не только научный, но и практический интерес.

Одним из условий формирования двумерных сверхтонких пленок галлия на поверхности подложки Si(111) является то, что галлий должен осаждаться на поверхность с предварительно сформированной реконструкцией, благодаря которой адсорбированные атомы не будут взаимодействовать как с атомами подложки кремния, так и с атомами в поверхностной реконструкции. В качестве таких кандидатов могут служить, например, атомы свинца [16] или таллия. Так, галлий и таллий слабо растворяются друг в друге и не образуют объемных сплавов, а при попытке образовать совместный сплав в такой

пленке формируются их отдельные кристаллы. Даже в жидком растворе этих металлов при температуре 500°C возникает эмульсия наподобие воды и масла [17]. Таким образом, можно предположить, что упомянутые свойства системы Ga–Tl позволят сформировать двумерные металлические пленки галлия на поверхности подложки Si(111). В данной системе упорядоченный слой таллия образует буферный слой, который будет стабилизировать первый слой галлия и подавлять формирование реконструкции Ga/Si(111), в случае появления которой на подложке начинается преимущественно дефектный рост пленки [18].

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования условий формирования, периодической структуры и электрических свойств сверхтонких пленок галлия, осажденных на поверхность Si(111), с предварительно подготовленными реконструкциями $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga, 1×1 -Tl, 6×6 -Tl, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и другими. Для контроля кристаллической структуры поверхности был использован метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Поскольку хорошо известно, что проводимость существенным образом зависит от изменений в поверхностной атомной структуре и морфологии поверхности (см., например, [19–23]), были проведены измерения удельного сопротивления пленок Ga, выращенных на реконструированных поверхностях Si(111), с помощью четырехзондового метода *in situ*, с целью определить, каким образом можно улучшить проводящие свойства таких пленок в зависимости от концентрации адсорбированного материала, их кристаллической структуры и структуры поверхности исходной подложки.

1. Условия эксперимента

Для проведения исследований в настоящей работе была использована сверхвысоковакуумная камера RIBER DEL-300 с рабочим давлением $\sim 10^{-10}$ Торр. Установка оснащена дифрактометром медленных электронов SPECTALEED фирмы Scienta Omicron и четырехзондовой головкой для проведения электрических измерений в условиях *in situ*. Головка размещена на выдвижном манипуляторе, вольфрамовые зонды расположены по углам квадрата с межзондовым расстоянием 0.6 mm. В качестве измерителей использовались прецизионный источник постоянного и переменного тока Keithley 6221 с низким уровнем шума и нановольтметр Keithley 2182A, которые в режиме дельта-системы обеспечивают надежную и воспроизводимую характеризацию исследуемых материалов за счет разделения измерений тока и напряжения. Измерения электрического сопротивления образцов проводились в стабильных условиях в сверхвысоком вакууме и при комнатной температуре. В качестве единицы измерения электрического сопротивления использовалась величина $R = U/I$, где I и U — непосредственно измеренные в эксперименте значения тока (от 5 до $50 \mu\text{A}$) и напряжения, соответственно,

при пропускании постоянного тока поочередно через одну пару зондов и измерении напряжения на другой паре с дальнейшим усреднением результатов измерений. Подложка Si(111) со сформированной на поверхности сверхтонкой металлической пленкой представляет собой систему из двух параллельных каналов проводимости (объемная подложка и пленка), поэтому все изменения в тонком слое на поверхности подложки (количество адсорбированного материала, кристаллическая структура пленки, ее морфология и прочее) фиксируются при измерениях удельного сопротивления подложки, что и было использовано в настоящей работе.

В качестве образцов использовались прямоугольные пластины кремния размером $15 \times 5 \times 0.45$ mm n -типа, легированные фосфором, с удельным сопротивлением 300–1700 $\Omega \cdot \text{cm}$. Очистка поверхности образца проводилась сначала путем промывания и очистки в органических растворителях, сушки. Далее образцы помещались в сверхвысоковакуумную камеру, где сначала проводилась их дегазация при температуре до 600°C в течение нескольких часов путем пропускания переменного тока, а затем осуществлялся кратковременный нагрев (вспышка) до температуры 1250°C . Подготовленные таким образом образцы демонстрировали четкую картину дифракции 7×7 , характерную для атомарно-чистой поверхности кремния (см. Приложение, рис. 5, *a*).

Для напыления галлия и таллия использовались ячейки Кнудсена, нагреваемые постоянным током. Золото напылялось из вольфрамовой корзинки. Скорость осаждения адсорбированного материала калибровалась с помощью ДМЭ по картинам дифракции от реконструированной поверхности с известной величиной покрытия адсорбированного материала в монослоях (ML) (1 ML соответствует концентрации атомов $7.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ для нереконструированной поверхности Si(111)). Ошибку в покрытии адсорбатов, откалиброванную таким способом, можно оценить, как ± 0.05 ML. Перед напылением галлия на подложке предварительно формировались поверхностные реконструкции, в качестве которых были использованы следующие: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga (см. Приложение, рис. 5, *b*), Si(111) 1×1 -Tl (см. Приложение, рис. 6, *a*), Si(111) 6×6 -Tl (см. Приложение, рис. 7, *a*), Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (см. Приложение, рис. 8, *a*) и Si(111) 6×6 -Au (см. Приложение, рис. 8, *d*). Поверхностная реконструкция Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga формировалась путем напыления 0.3 ML галлия на подложку Si(111) 7×7 при температуре 450°C . Поверхностная реконструкция Si(111) 1×1 -Tl была получена напылением 1 ML таллия на подложку Si(111) 7×7 при температуре 150– 200°C . Поверхностная реконструкция Si(111) 6×6 -Tl была получена напылением 1.4 ML таллия на поверхность Si(111) 1×1 -Tl при комнатной температуре. Поверхностные реконструкции Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и Si(111) 6×6 -Au были получены путем напыления 1 и 1.25 ML золота, соответственно, на атомарно-чистую поверхность подложки Si(111) 7×7 при температуре 750°C . Для получения

пленок галлия использовалось напыление атомов галлия на предварительно сформированные реконструкции на подложке Si(111), остывшей до комнатной температуры.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Известно, что атомарно-чистая поверхность кремния Si(111) 7×7 плохо подходит для выращивания атомарно-гладких металлических пленок из-за наличия оборванных связей, которые способствуют высокой химической активности поверхности, в результате чего послыйный рост пленок затруднен. Так, например, напыление золота, серебра, индия и других металлов на такую поверхность при комнатной температуре приводит к формированию неупорядоченных аморфных пленок с низкой электропроводностью из-за существенного рассеяния носителей заряда на высокодефектной поверхности [24,25]. После отжига таких пленок при повышенных температурах на поверхности наблюдаются упорядоченные реконструкции с покрытием адсорбированного материала порядка одного и менее монослоя, в то время как избыточные атомы адсорбата собираются в островки (рост по механизму Странски–Крастанова).

На рис. 1 показано поведение электрического сопротивления подложки после напыления от 0 до 6 ML галлия на атомарно-чистую поверхность Si(111) 7×7 при комнатной температуре (кривая 1). Картины дифракции показывают постепенное угасание рефлексов 7×7 при увеличении покрытия галлия, при этом новые рефлексы не наблюдаются, что говорит о формировании неупорядоченной пленки галлия. Отжиг такой подложки при температуре 450°C приводит к появлению дифракционной картины $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, характерной для упорядоченной реконструкции галлия Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga [26], причем электрическое сопротивление подложки с данной реконструкцией слабо отличается от сопротивления исходной атомарно-чистой подложки Si(111) 7×7 из-за того, что обе поверхности обладают низкой электропроводностью. Необходимо отметить, что в субмонослойной системе Ga/Si(111) существует еще несколько реконструкций: Si(111) 6.3×6.3 -Ga, Si(111) 11×11 -Ga и Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Ga, которые формируются после отжига подложки при 560–600°C при покрытиях галлия 0.6, 0.8 и 1 ML соответственно [3].

В таблице указаны измеренные на одном и том же образце значения сопротивления подложки с реконструкциями Ga/Si(111). Образец при этом не подвергался высокотемпературному отжигу, а упорядоченные фазы формировались путем добавления дополнительного количества галлия с последующим отжигом не выше 550°C. Измерения электрического сопротивления подложки осуществлялись после продолжительного, более 1 h, остывания подложки до комнатной температуры. Видно, что сопротивление подложки с неупорядоченной пленкой галлия примерно такого же поряд-

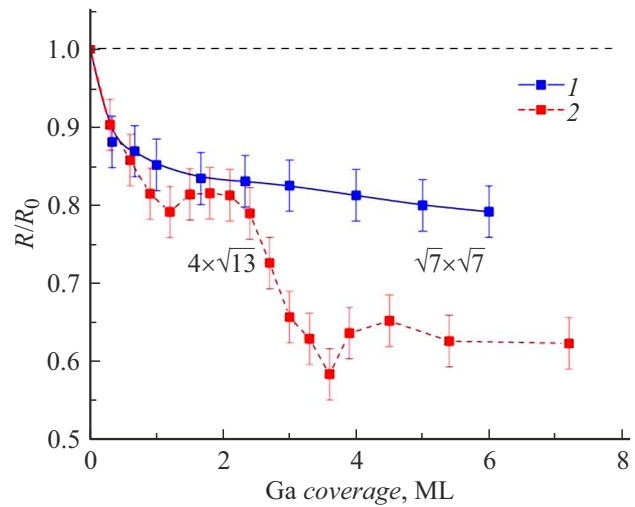


Рис. 1. Электрическое сопротивление образцов кремния после осаждения галлия на поверхность Si(111) 7×7 (кривая 1) и поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga (кривая 2) при комнатной температуре. Горизонтальными стрелками показаны области существования поверхностных реконструкций Si(111) $4 \times \sqrt{13}$ -Ga и Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Ga согласно наблюдаемым картинам ДМЭ. За R_0 принято электрическое сопротивление атомарно-чистой подложки Si(111) 7×7 .

ка, как и сопротивление подложки с реконструкцией Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Ga.

Как отмечалось в работе [27], для роста упорядоченных пленок галлия необходимо использовать поверхность с предварительно подготовленной реконструкцией Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga для того, чтобы избежать взаимодействия атомов кремния подложки с прибывающими атомами галлия в процессе их адсорбции. Дело в том, что поверхностные реконструкции Si(111) 6.3×6.3 -Ga, Si(111) 11×11 -Ga и Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Ga представляют собой напряженный (несоизмеримый) кристаллический слой, который содержит большое количество дефектов из-за разницы постоянных решеток кремния и галлия. Таким образом, предварительно подготовленная реконструкция Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga на поверхности образца будет являться защитным барьером, отделяющим выращиваемую пленку галлия от подложки Si(111). Следуя данной процедуре, по картинам ДМЭ было установлено, что после напыления примерно 1.5 ML галлия на поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga при комнатной температуре наблюдается структура поверхности $4 \times \sqrt{13}$ (см. Приложение, рис. 5, c), что, согласно данным, полученным с помощью сканирующей туннельной микроскопии, соответствует формированию первого сплошного слоя галлия [28]. Далее напыление еще 2 ML галлия приводит к появлению картины дифракции $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (см. Приложение, рис. 5, d), которая соответствует формированию следующего слоя галлия, полностью покрывающего всю поверхность подложки. Более того, в работе [28] сообщается, что данный упорядоченный

Значение электрического сопротивления подложки Si(111) для образцов с поверхностными реконструкциями

Поверхность образца	Электрическое сопротивление R, Ω	Отношение R/R_0
Si(111) 7×7	1394 ± 64	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga	1308 ± 14	0.94
Si(111) 6.3×6.3 -Ga	1107 ± 30	0.79
Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Ga	1024 ± 22	0.73
Si(111) $4 \times \sqrt{13}$ -Ga	1172 ± 9	0.84
Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Ga	916 ± 30	0.66
Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au	930 ± 30	0.67
Si(111) $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -(Au,Ga)	508 ± 15	0.36
Si(111) 2×2 -(Au,Ga)	383 ± 6	0.27

Примечание. R_0 — электрическое сопротивление образца с атомарно-чистой поверхностью Si(111) 7×7 .

слой галлия описывается как кристаллическая структура галленина, двумерного слоя галлия на поверхности пленки.

Электрические измерения показали, что напыление галлия на поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga при комнатной температуре приводит к уменьшению сопротивления подложки. На рис. 1 приведены результаты показаний электрического сопротивления подложки четырехзондовым методом в зависимости от количества адсорбированного галлия с контролем состояния кристаллической структуры поверхности с помощью ДМЭ (кривая 2). Видно, что при достижении покрытия, соответствующего области существования поверхностной реконструкции $4 \times \sqrt{13}$, сопротивление выходит на плато, а затем снижается до тех пор, пока на поверхности не сформируется новая поверхностная реконструкция $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, а после этого электрическое сопротивление подложки остается примерно на этом же уровне. Такое поведение очень похоже на осцилляции электрического сопротивления, возникающие при послойном росте металлической пленки [29]. В случае с пленкой галлия можно отметить, что возрастание сопротивления наблюдается при покрытиях галлия, соответствующих начальной стадии формирования поверхностных фаз как $4 \times \sqrt{13}$, так и $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, когда с помощью ДМЭ уже фиксируются картины дифракции, но поверхность представляет собой обширные области поверхностной реконструкции [27], которые разделены между собой и не образуют перколяционного пути для электрического тока; тем самым создаются условия для рассеяния носителей заряда на многочисленных доменных границах и неоднородностях. Как только такая фаза на всей поверхности подложки сростается, преодолевается порог перколяции, и проводимость пленки начинает возрастать (соответственно сопротивление на графике уменьшается).

Предложенная модель атомной структуры в работе [27] представляет систему из нескольких слоев атомов галлия: первый слой атомов галлия (1 ML) непосредственно примыкает к нереконструированной поверх-

ности Si(111), выше расположен двойной слой атомов галлия (покрытие галлия оценивается как 2.14 ML), остальные атомы галлия поверх этих слоев находятся в состоянии адатомов, достаточно подвижных на поверхности, и увеличение их концентрации не меняет картину дифракции $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. Аналогично выглядит модель атомной структуры и реконструкции $4 \times \sqrt{13}$ [28], когда поверхность при повышении покрытия галлия некоторое время не перестраивается в $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, пока атомы галлия не достигнут нужной концентрации на поверхности. Это также объясняет плато на графике сопротивления, так как адатомы не образуют сплошного слоя или агломераций, соответственно не принимают участие в формировании проводящего слоя. Что касается исследований электронной структуры для данной системы, в работе [27] были проведены измерения электронных состояний с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, которые показали, что в запрещенной зоне есть металлические заполненные состояния, которые сильно размыты вблизи уровня Ферми, что говорит в пользу присутствия андерсоновской локализации, вызванной слабой разупорядоченностью системы. Таким образом, формирование буферного слоя Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga способствует росту гладкой сверхтонкой пленки галлия на поверхности подложки, однако присутствие слабой разупорядоченности, вызванной напряженностью слоя, ограничивает проводящие свойства этого материала. При этом проводимость поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Ga оказывается выше из-за более высокой концентрации атомов металла, чем для поверхностных фаз Si(111) 6.3×6.3 -Ga, Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Ga и Si(111) $4 \times \sqrt{13}$ -Ga (см. таблицу).

В качестве другого буферного слоя для роста сверхтонких пленок галлия были выбраны реконструкции в системе Tl/Si(111). Так, например, реконструкция Si(111) 1×1 -Tl представляет собой один слой из атомов таллия, находящихся в местах T_4 на объемоподобной решетке кремния Si(111), с покрытием атомов таллия 1 ML [30]. Таким образом, исключается взаимо-

действие атомов галлия с атомами кремния подложки; более того, как было указано выше, атомы галлия и атомы таллия слабо взаимодействуют друг с другом и не образуют совместных соединений или сплавов. В качестве другой поверхности в эксперименте использовалась реконструкция $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$, которая представляет собой двойной слой атомов таллия с общим покрытием 2.4 ML, дающий картину дифракции „6 × 6“ [31].

Галлий напылялся при комнатной температуре на подложку $\text{Si}(111)$ с предварительно подготовленными реконструкциями, индуцированными адсорбцией таллия. С помощью дифракции медленных электронов было установлено, что поверхность подложки с увеличением покрытия адсорбируемого галлия при комнатной температуре перестраивает свою кристаллическую структуру. Так, осаждение до 1 ML галлия на реконструкцию $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$ приводит сначала к формированию реконструкции 5×5 (см. Приложение, рис. 6, *b*), а затем 5×1 ; при дальнейшем напылении от 1 до 1.2 ML галлия появляется дифракционная картина 9×9 (см. Приложение, рис. 6, *c*); далее наблюдается картина 7×3 (см. Приложение, рис. 6, *d*), формирующаяся после напыления около 1.2–1.3 ML галлия, а следующая картина 5×5 (см. Приложение, рис. 6, *e*) видна после напыления от 1.3 до 2 ML галлия. Напыление галлия в диапазоне покрытий от 0 до 2.5 ML на реконструкцию $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$ вызывает последовательное формирование реконструкций „ 9×9 “ (см. Приложение, рис. 7, *b*), 5×1 (см. Приложение, рис. 7, *c*), „ 4×3 “ (см. Приложение, рис. 7, *d*) и $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (см. Приложение, рис. 7, *e*) (обозначение векторов трансляции решетки в кавычках здесь означает, что картины дифракции являются отражением несоразмерной решетки, что также может быть вызвано напряженностью поверхностного слоя). Исходя из того факта, что данные картины дифракции никогда ранее не наблюдались отдельно ни для субмонослойной системы $\text{Tl}/\text{Si}(111)$, ни для системы $\text{Ga}/\text{Si}(111)$, можно сказать, что полученные в эксперименте реконструкции являются результатом формирования упорядоченной пленки, в кристаллическую структуру которой входят как атомы галлия, так и атомы таллия, точное расположение которых может быть установлено путем сопоставления данных сканирующей туннельной микроскопии и расчетов кристаллической структуры из первых принципов. Кроме того, установлено, что данные структуры сохраняются на поверхности до температуры подложки 150–200 °C.

На рис. 2 показаны результаты измерений электрического сопротивления подложки $\text{Si}(111)$ после осаждения галлия на реконструированную поверхность $1 \times 1\text{-Tl}$ (кривая 1), а также на поверхность с другой реконструкцией таллия — $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$ (кривая 2). Видно, что исходные поверхности обладают разными свойствами: так, подложка с упорядоченным слоем таллия $1 \times 1\text{-Tl}$ обладает высоким сопротивлением, примерно соответствующим электрическому сопротивлению атомарно-чистой подложки кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$, в то время как

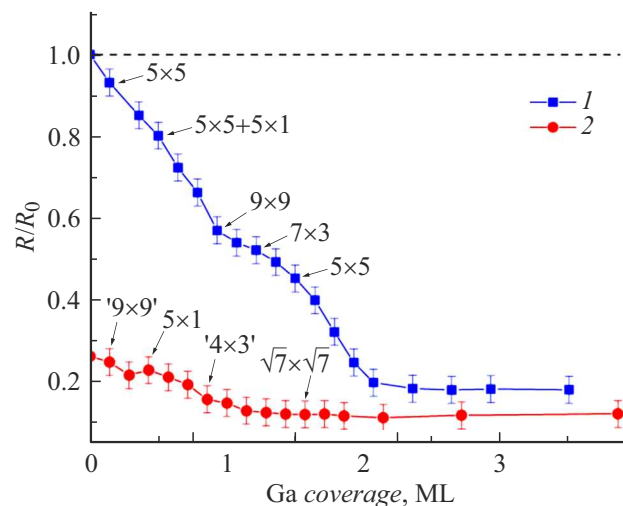


Рис. 2. Электрическое сопротивление образцов кремния после осаждения галлия на поверхность с реконструкцией $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$ (кривая 1) и реконструкцией $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$ (кривая 2) при комнатной температуре. Стрелками указаны точки, в которых наблюдались соответствующие картины дифракции.

подложка с реконструкцией $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$ демонстрирует низкое сопротивление, поскольку хорошо известно, что данная фаза является двумерным металлом [32]. Однако в обоих случаях напыление галлия на данные поверхности приводит к уменьшению сопротивления, которое выходит на насыщение после осаждения более 2.5 ML галлия. Существенным в данных результатах является то, что снижение сопротивления R является не монотонным, в соответствии с соотношением $R \propto 1/d$, характерным для металлических пленок в зависимости от их толщины, где d — толщина пленки [33], а близким к ступенчатому, что видно на рис. 2 (кривая 1), например, при переходе от структуры 5×1 к 9×9 , от 9×9 к 7×3 и так далее. Из графика видно, что, во-первых, такие изменения сопротивления хорошо коррелируют с перестройкой структуры поверхности, когда менее плотная поверхностная фаза меняется на более плотную фазу, которая существует в определенном диапазоне концентраций адсорбированных атомов, а во-вторых, постепенное снижение сопротивления может являться признаком послойного роста пленки из-за увеличения концентрации металлических атомов на поверхности. Исходя из концентрации атомов металлов, оцененных из значений покрытий, полученных при калибровке источников адсорбированного материала (галлия и таллия), можно оценить примерную толщину пленки в 3–4 атомных слоя. Далее выход зависимости сопротивления от концентрации галлия на насыщение указывает на то, что дальнейший рост пленки (после покрытия галлия более 2.5 ML) осуществляется по островковому механизму. Другой особенностью является то, что поверхности с разной исходной реконструкцией таллия,

Si(111)1 × 1-Tl или Si(111)6 × 6-Tl, но с одинаковой кристаллической структурой поверхности по данным дифракции, например, Si(111)5 × 1-(Tl,Ga) имеют различное электрическое сопротивление, что может быть связано с разной концентрацией атомов таллия в них, соответствующей покрытию 1 и 2.4 ML соответственно. Это означает, что поверхностная решетка с точки зрения ДМЭ отображается одинаково, но может быть различной концентрация атомов в структурных слоях пленки, что требует проведения дополнительных исследований. Причем во всех случаях очевидно, что осаждение галлия уменьшает электрическое сопротивление системы, которая обладает еще и структурной упорядоченностью, что, например, позволяет с очень высокой точностью контролировать толщину такой пленки, и, зная зависимость сопротивления от толщины, рассчитать ее электрические параметры, наблюдая кристаллическую структуру ее поверхности.

В качестве примера пленки, в которой адсорбированные элементы взаимодействуют друг с другом, образуя сплав, была использована система (Ga,Au)/Si(111). Известно [34], что напыление галлия на поверхность Si(111)α-√3 × √3-Au при комнатной температуре приводит к формированию островков сплава AuGa₂ на поверхности подложки. На первом этапе адсорбции (покрытие галлия 1 ≤ ML) галлий покрывает исходную поверхность таким образом, что атомы галлия на поверхности √3 × √3 образуют неупорядоченный верхний слой. При дальнейшем напылении галлия (более 1 ML) на поверхности начинают формироваться островки сплава AuGa₂, причем в процессе сплавообразования атомы золота извлекаются из нижнего слоя, и начинается активное перемешивание атомов золота и галлия [34]. В настоящей работе данные результаты подтверждаются наблюдениями картин дифракции: рефлексы исходной структуры √3 × √3 начинают гаснуть и исчезают полностью после напыления около 2 ML галлия, а основные рефлексы от решетки кремния Si(111)1 × 1 становятся слабыми. Электрические измерения для данной подложки показали (рис. 3, кривая 1), что на первом этапе сопротивление возрастает из-за разрушения поверхностной реконструкции золота, а на втором этапе изменения сопротивления уже являются незначительными, так как поверх двойного слоя из атомов галлия и золота идет формирование островков сплава. Аналогично ведет себя и сопротивление подложки с другой реконструкцией золота Si(111)6 × 6-Au после напыления галлия: с увеличением количества адсорбированного галлия сначала наблюдается возрастание электрического сопротивления подложки, затем идет его насыщение (рис. 3, кривая 2). Отличие от кривой 1 состоит в том, что насыщение сопротивления происходит немного позже (при большем покрытии галлия), а также сопротивление подложки на конечном этапе измерений остается ниже, чем в предыдущем случае. Это связано с тем, что покрытие золота на исходной поверхности (поверхностная реконструкция Si(111)6 × 6-Au) выше,

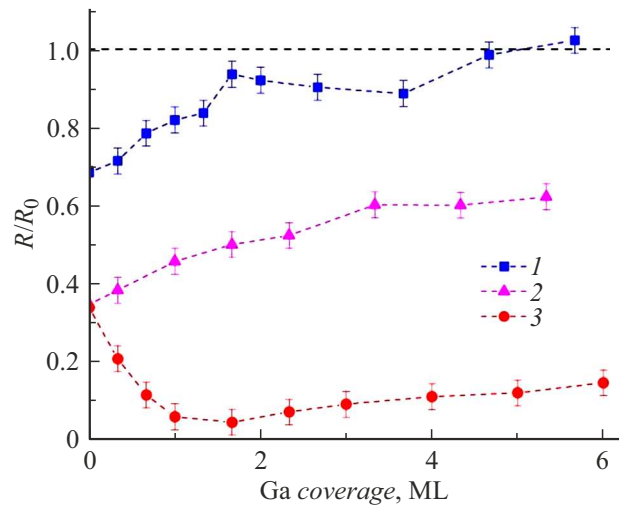


Рис. 3. Электрическое сопротивление образцов кремния после осаждения галлия при комнатной температуре на поверхность с реконструкцией Si(111)α-√3 × √3-Au (кривая 1), реконструкцией Si(111)6 × 6-Au (кривая 2) и атомарно-чистой подложки Si(111)7 × 7 с предварительно сформированным аморфным слоем золота (~ 1 ML Au) (кривая 3).

чем для поверхности Si(111)α-√3 × √3-Au (1.25 и 1 ML соответственно [35]), а значит образование сплошного слоя сплава со стехиометрией AuGa₂ сдвигается по покрытию галлия в сторону более высокой концентрации, что существенно сказывается на проводящих свойствах для данных поверхностей. Интересным с этой точки зрения представляется поведение сопротивления неупорядоченной пленки золота после напыления галлия (рис. 3, кривая 3). Дело в том, что напыление 1 ML золота при комнатной температуре на поверхность подложки Si(111)7 × 7 приводит к формированию аморфной пленки, в которой проводимость осуществляется перколяционным путем [22], так как на поверхности остаются участки с остатками реконструкции 7 × 7 чистого кремния [36], что отмечается на картинах дифракции в виде структуры δ7 × 7. Прибывающие атомы галлия заполняют свободные участки поверхности из-за взаимодействия с атомами кремния и формируют сплошную пленку, соответственно ее сопротивление снижается, а далее сопротивление растет, так как начинается процесс образования сплава, что сопровождается извлечением атомов золота из пленки для образования островков AuGa₂.

Интересной особенностью системы (Au,Ga)/Si(111) является формирование упорядоченных реконструкций. Установлено, что если на поверхность Si(111)α-√3 × √3-Au напылить 0.15 или 0.6 ML галлия при температуре подложки 350°C, то на поверхности формируются хорошо упорядоченные поверхностные фазы Si(111)3√3 × 3√3-(Au,Ga) (см. Приложение, рис. 8, b) и Si(111)2 × 2-(Au,Ga) (см. Приложение, рис. 8, c) соответственно. Значения

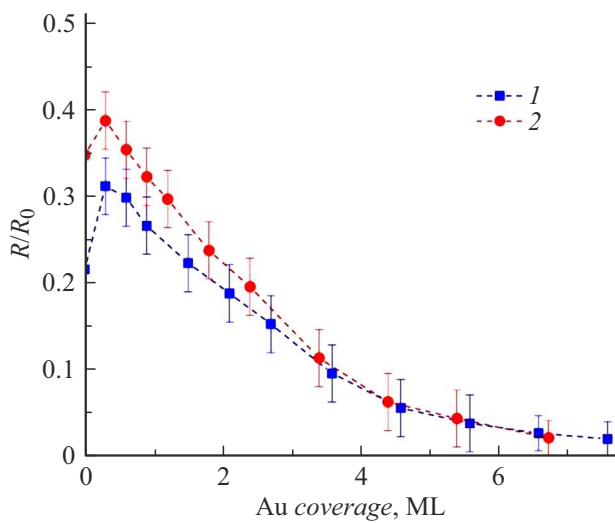


Рис. 4. Электрическое сопротивление образцов кремния после осаждения золота при комнатной температуре на поверхность подложки с реконструкцией $\text{Si}(111)2 \times 2\text{-(Au,Ga)}$ (кривая 1) и реконструкцией $\text{Si}(111)3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}\text{-(Au,Ga)}$ (кривая 2).

сопротивления подложки, измеренные для данных поверхностей, указаны в таблице. Видно, что в отличие от эксперимента с напылением галлия на поверхность $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times 3\text{-Au}$ при комнатной температуре сопротивление подложки с фазой $\text{Si}(111)2 \times 2\text{-(Au,Ga)}$ ниже при примерно том же количестве адсорбируемого галлия, что говорит о том, что проводимость упорядоченной системы выше, чем для пленки с тем же стехиометрическим составом, но с плохим структурным качеством. С другой стороны, упорядоченная реконструкция, как указывалось выше, может служить буферным слоем, предотвращающим взаимодействие адсорбируемого материала с атомами подложки.

В частности, на рис. 4 показаны результаты эксперимента по измерению сопротивления подложки после напыления до 7–8 ML золота при комнатной температуре на реконструированные поверхности $\text{Si}(111)3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}\text{-(Au,Ga)}$ (кривая 1) и $\text{Si}(111)2 \times 2\text{-(Au,Ga)}$ (кривая 2). Можно отметить две особенности поведения сопротивления. На начальной стадии напыления золота наблюдается небольшое возрастание сопротивления. Это может обусловлено двумя причинами: во-первых, на данном этапе (до 1 ML золота) возникает разупорядоченность системы из-за прибывающих адсорбированных атомов, когда комнатной температуры подложки недостаточно для формирования новой поверхностной фазы, во-вторых, может иметь место изменение заряда в приповерхностной области подложки, что ранее предполагалось для случая напыления золота на поверхность $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ [23]. В данном случае можно предположить, что имеют значение оба этих фактора. На втором этапе (после напыления более

1–1.5 ML золота) наблюдается быстрое уменьшение сопротивления вследствие формирования на поверхности сплошной пленки золота. Такая зависимость сопротивления от количества адсорбируемого золота говорит о том, что в данном случае мы имеем дело с послойным ростом сверхтонкой пленки золота. Монотонный характер графиков, а также отсутствие упорядоченной структуры по данным ДМЭ свидетельствуют о том, что пленка золота растет равномерно без образования в процессе роста упорядоченных реконструкций или явного островкового механизма роста пленки.

Заключение

В результате проведенных экспериментов по изучению влияния адсорбции галлия на кристаллическую структуру и электрическое сопротивление подложек кремния $\text{Si}(111)$ со сформированными на их поверхности реконструкциями было установлено, что электрическое сопротивление образцов со сверхтонкими пленками галлия зависит не только от степени покрытия адсорбированного материала, но также хорошо коррелирует с кристаллической структурой пленки, которая, в свою очередь, определяется тем, как атомы адсорбируемого галлия взаимодействуют с нижележащей реконструкцией поверхности, играющей в этом случае роль буферного слоя, предотвращающего взаимодействие галлия с атомами подложки. В качестве таких поверхностных реконструкций были использованы следующие: $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ga}$, $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$, $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$, $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Au}$. Установлено, что наименьшее электрическое сопротивление демонстрируют пленки галлия, осажденные на реконструированные поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$ и $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Tl}$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FFW-2021-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение

Картинки дифракции медленных электронов для образцов, использованных в настоящей работе

На рис. 5–8 представлены картинки дифракции для поверхностных реконструкций, полученных в работе с энергией электронов 40 eV. Для каждой реконструкции показаны элементарные ячейки поверхности подложки $\text{Si}(111)1 \times 1$ (пунктирная линия) и вектора трансляции

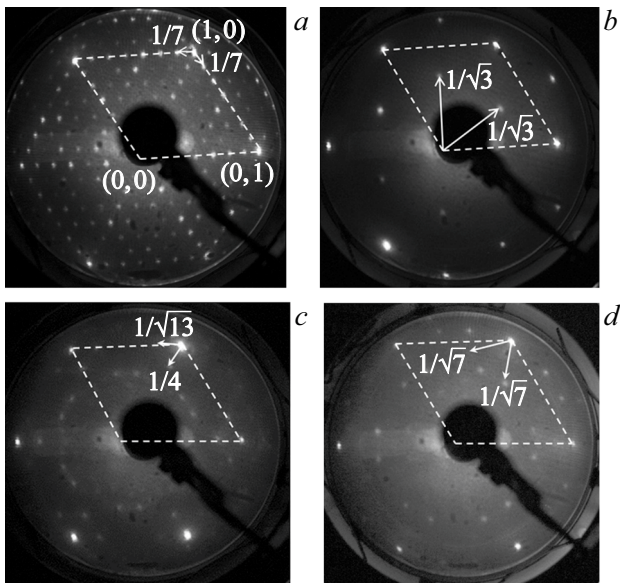


Рис. 5. Картины дифракции медленных электронов для поверхностей: *a* — Si(111) 7×7 ; *b* — Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga; *c* — Si(111) $4 \times \sqrt{13}$ -Ga; *d* — Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Ga. Энергия пучка 40 eV.

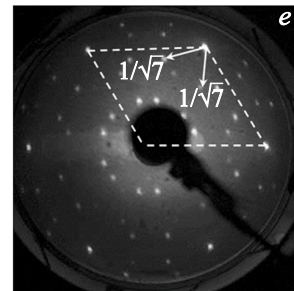
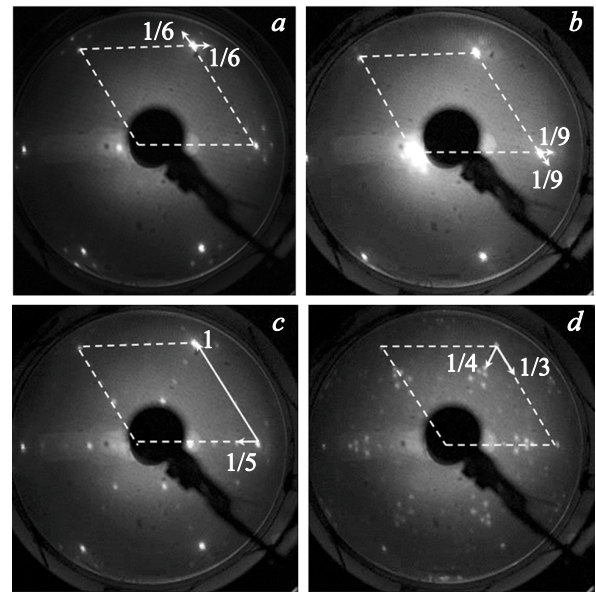


Рис. 7. Картины дифракции медленных электронов для поверхностей: *a* — Si(111) 6×6 -Tl; *b* — Si(111) 9×9 -(Ga,Tl); *c* — Si(111) 5×1 -(Ga,Tl); *d* — Si(111) $4 \times 3 + 7 \times 3$ -(Ga,Tl); *e* — Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -(Ga,Tl). Энергия пучка 40 eV.

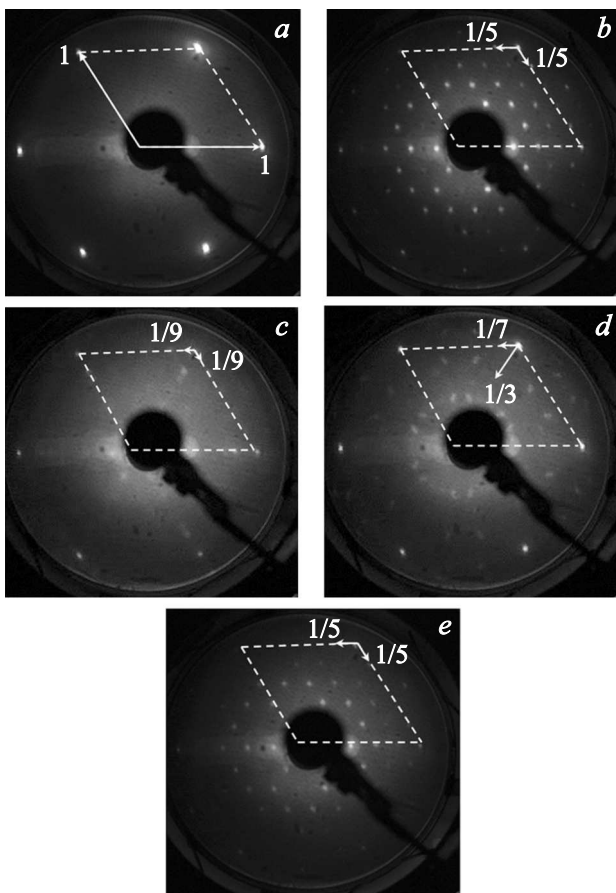


Рис. 6. Картины дифракции медленных электронов для поверхностей: *a* — Si(111) 1×1 -Tl; *b* — Si(111) 5×5 -(Ga,Tl); *c* — Si(111) 9×9 -(Ga,Tl); *d* — Si(111) 7×3 -(Ga,Tl); *e* — Si(111) 5×5 -(Ga,Tl). Энергия пучка 40 eV.

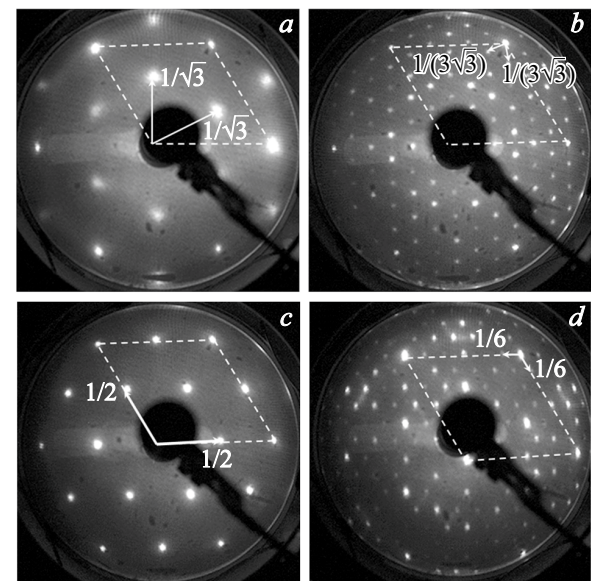


Рис. 8. Картины дифракции медленных электронов для поверхностей: *a* — Si(111) $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au; *b* — Si(111) $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -(Au,Ga); *c* — Si(111) 2×2 -(Au,Ga); *d* — Si(111) 6×6 -Au. Энергия пучка 40 eV.

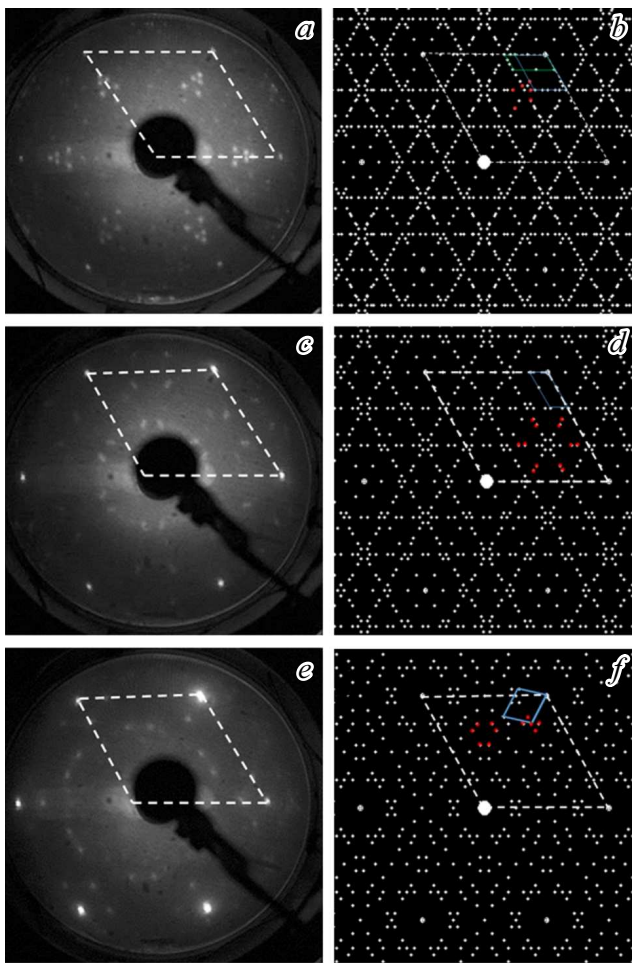


Рис. 9. Картины дифракции медленных электронов и соответствующие им схемы расположения рефлексов для поверхностей: $\text{Si}(111)4 \times 3 + 7 \times 3\text{-(Ga,Tl)}$ (*a, b*), $\text{Si}(111)7 \times 3\text{-(Ga,Tl)}$ (*c, d*), $\text{Si}(111)4 \times \sqrt{13}\text{-Ga}$ (*e, f*). На схеме красным цветом показаны рефлексы, которые видны на картине дифракции.

для элементарных ячеек поверхностной реконструкции (стрелки). Цифрами указаны номера основных рефлексов подложки $\text{Si}(111)1 \times 1$ (только на рис. 5, *a*), а также периоды трансляции для сверхрефлексов. Картины дифракции для более сложных сверхструктур, таких как $\text{Si}(111)4 \times 3 + 7 \times 3\text{-(Ga,Tl)}$, $\text{Si}(111)7 \times 3\text{-(Ga,Tl)}$ и $\text{Si}(111)4 \times \sqrt{13}\text{-Ga}$, показаны на рис. 9 вместе со схемами расположения рефлексов, полученными с помощью программы LEEDPat [37]. Симметрия кристаллической структуры поверхности подложки $\text{Si}(111)$ допускает существование нескольких симметрично эквивалентных доменов [38], обычно трех, а для решетки $4 \times \sqrt{13}$ — шести доменов. Для наглядности красным цветом на схемах выделены рефлексы, которые видны на картине дифракции и являются характерным именно для данной периодической структуры, так как остальные рефлексы можно обнаружить только при других энергиях первичного пучка.

Список литературы

- [1] W.F. Leonard, S.F. Lin. *Thin Solid Films*, **28**, L9 (1975). DOI: 10.1016/0040-6090(75)90285-0
- [2] C.B. Duke. *Appl. Surf. Sci.*, **65/66**, 543 (1993). DOI: 10.1016/0169-4332(93)90717-P
- [3] V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov. *Surface Phases on Silicon* (Chichester, Wiley, 1993)
- [4] H.W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C.M. Lee, S.D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, S. Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4898 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.4898
- [5] E. Rotenberg, H. Koh, K. Rossnagel, H.W. Yeom, J. Schäfer, B. Krenzer, M.P. Rocha, S.D. Kevan. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 246404 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.246404
- [6] K. Sakamoto, H. Kakuta, K. Sugawara, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Kuzumaki, N. Ueno, E. Annese, J. Fujii, A. Kodama, T. Shishidou, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sato, T. Takahashi, T. Oguchi. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 156801 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.156801
- [7] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, T. Nakayama. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 207001 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.207001
- [8] Y. Fukuya, 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). DOI: 10.1016/j.susc.2012.02.006
- [9] I. Matsuda, F. Nakamura, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W.H. Choi, H.W. Yeom, H. Narita, Y. Fukuya, M. Hashimoto, A. Kawasuso, M. Ono, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, K. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, **82**, 165330 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.165330
- [10] V.G. Kotlyar, A.V. Zotov, A.A. Saranin, T.V. Kasyanova, M.A. Cherevik, I.V. Pisarenko, V.G. Lifshits. *Phys. Rev. B*, **66**, 165401 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.165401
- [11] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. *Surf. Sci. Reps.*, **35**, 1 (1999). DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00005-9
- [12] D.A. Tsukanov, M.V. Ryzhkova, D.V. Gruznev, O.A. Utas, V.G. Kotlyar, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Nanotechnology*, **19**, 245608 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/19/24/245608
- [13] H.-M. Zhang, Y. Sun, W. Li, J.-P. Peng, C.-L. Song, Y. Xing, Q. Zhang, J. Guan, Y. Zhao, S. Ji, L. Wang, K. He, X. Chen, L. Gu, L. Ling, M. Tian, L. Li, X.C. Xie, J. Liu, H. Yang, Q.-K. Xue, J. Wang, X. Ma. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 107003 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.107003
- [14] N. Briggs, B. Bersch, Y. Wang, J. Jiang, R.J. Koch, N. Nayir, K. Wang, M. Kolmer, W. Ko, A.D.L.F. Duran, S. Subramanian, C. Dong, S. Shallenberger, M. Fu, Q. Zou, Y.-W. Chuang, Z. Gai, A.-P. Li, A. Bostwick, C. Jozwiak, C.-Z. Chang, E. Rotenberg, J. Zhu, A.C.T. van Duin, V. Crespi, J.A. Robinson. *Nat. Mater.*, **19**, 637 (2020). DOI: 10.1038/s41563-020-0631-x
- [15] D.Z. Metin, L. Hammerschmidt, N. Gaston. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 27668 (2018). DOI: 10.1039/c8cp05280h
- [16] L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, Y.E. Vekovshinin, D.V. Gruznev, V.G. Kotlyar, T.V. Utas, A.N. Mihalyuk, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *J. Alloys Compd.*, **969**, 172453 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172453
- [17] H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller. *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams* (ASM International, 2016)

- [18] M.Y. Lai, Y.L. Wang. Phys. Rev. B, **60**, 1764 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.60.1764
- [19] E.Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschlager, M. Henzler. Phys. Rev. B, **49**, 4858 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.4858
- [20] T. Kanagawa, R. Hobar, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, S. Hasegawa. Phys. Rev. Lett., **91**, 036805 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.036805
- [21] D.A. Tsukanov, S.G. Azatyan, M.V. Ryzhkova, E.A. Borisenko, O.A. Utas, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Appl. Surf. Sci., **476**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.063
- [22] 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). DOI: 10.1016/j.susc.2009.10.001
- [23] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao. Prog. Surf. Sci., **60**, 89 (1999). DOI: 10.1016/S0079-6816(99)00008-8
- [24] O. Pfennigstorf, K. Lang, H.-L. Günter, M. Henzler. Appl. Surf. Sci., **162**, 537 (2000). DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00247-6
- [25] S. Hasegawa, S. Ino. Surf. Sci., **283**, 438 (1993). DOI: 10.1016/0039-6028(93)91016-1
- [26] P. Kumar, M. Kumar, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad. Appl. Surf. Sci., **256**, 480 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.07.036
- [27] L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, Y.E. Vekovshinin, D.V. Gruznev, A.N. Mihalyuk, D.V. Denisov, A.V. Matetskiy, D.A. Olyanich, T.V. Utas, V.S. Zhdanov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Mol. Syst. Des. Eng., **8**, 604 (2023). DOI: 10.1039/d2me00251e
- [28] M.L. Tao, Y.B. Tu, K. Sun, Y.L. Wang, Z.B. Xie, L. Liu, M.X. Shi, J.Z. Wang. 2D Mater., **5**, 035009 (2018). DOI: 10.1088/2053-1583/aaba3a
- [29] M. Jalochofski, E. Bauer. Surf. Sci., **213**, 556 (1989). DOI: 10.1016/0039-6028(89)90312-9
- [30] S.S. Lee, H.J. Song, N.D. Kim, J.W. Chung, K. Kong, D. Ahn, H. Yi, B.D. Yu, H. Tochihara. Phys. Rev. B, **66**, 233312 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.233312
- [31] A.N. Mihalyuk, L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, D.V. Gruznev, J.-P. Chou, C.-R. Hsing, C.-M. Wei, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Surf. Sci., **668**, 17 (2018). DOI: 10.1016/j.susc.2017.10.010
- [32] S. Ichinokura, L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin, S. Hasegawa. 2D Mater., **4**, 025020 (2017). DOI: 10.1088/2053-1583/aa57f9
- [33] Y. Ke, F. Zahid, V. Timoshevskii, R. Xia, D. Gall, H. Guo. Phys. Rev. B, **79**, 155406 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.155406
- [34] T. Yamanaka, S. Ino. Phys. Rev. Lett., **89**, 196101 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.196101
- [35] L.V. Bondarenko, A.N. Mihalyuk, A.Y. Tupchaya, Y.E. Vekovshinin, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Phys. Rev. B, **101**, 075405 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.075405
- [36] I. Chizhov, G. Lee, R.F. Willis. Phys. Rev. B, **56**, 12316 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.12316
- [37] Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, *LEEDpat4* software <https://www.fhi.mpg.de/958975/LEEDpat4>
- [38] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (Наука, М., 2006)