

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ

На правах рукописи

Цуканов Дмитрий Анатольевич

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУР
НА РЕКОНСТРУИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Зотов А.В.

Владивосток

2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕКОНСТРУКЦИИ, НАНОСТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	16
1.1 Введение	16
1.2 Поверхность и поверхностные реконструкции.....	16
1.2.1 Поверхность полупроводников и двумерная кристаллография.....	16
1.2.2 Элементарные наноструктуры на поверхности кремния.....	20
1.2.3 Свойства наноструктур.....	23
1.3 Электропроводность поверхности полупроводников.....	26
1.3.1 Общие сведения об электропроводности полупроводников.....	26
1.3.2 Электропроводность приповерхностной области полупроводников.....	30
1.3.3 Влияние поверхностных реконструкций на электропроводность подложки.....	40
1.4 Экспериментальное оборудование и методы.....	43
1.4.1 Экспериментальная установка.....	43
1.4.2 Метод дифракции медленных электронов.....	47
1.4.3 Метод сканирующей туннельной микроскопии.....	50
1.4.4 Четырёхзондовый метод измерения удельного сопротивления.....	52
1.4.5 Подготовка образцов и экспериментальные процедуры.....	56
1.5 Измерение поверхностной проводимости.....	57
1.5.1 Поверхностная проводимость.....	57
1.5.2 Экспериментальное изучение влияния поверхностных структур на свойства полупроводниковой поверхности.....	59
1.5.3 Способы измерения поверхностной проводимости.....	62
1.5.4 Влияние подложки на результаты измерений.....	69
1.5.5 Анизотропия поверхностной проводимости.....	72
1.6 Заключение к главе 1.....	75
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОДЛОЖКИ.....	76
2.1 Введение.....	76
2.2 Электрическая проводимость поверхностных фаз различных адсорбатов на кремнии Si(100).....	77
2.2.1 Атомарно-чистая поверхность кремния Si(100)2×1.....	77
2.2.2 Исследование электрической проводимости поверхностных фаз Si(100)-Au.....	80

2.2.3	Исследование электрической проводимости поверхностных фаз $Si(100)-Al$	88
2.2.4	Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3-Na$	92
2.2.5	Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $Si(100)4 \times 3-In$	98
2.2.6	Обобщение результатов исследований электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии (100).....	99
2.3	Электрическая проводимость поверхностных фаз различных адсорбатов на кремнии $Si(111)$	100
2.3.1	Атомарно-чистая поверхность кремния $Si(111)$	100
2.3.2	Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $Si(111)5,55 \times 5,55-Cu$	104
2.3.3	Исследование электрической проводимости поверхностных фаз $Au/Si(111)$	108
2.3.4	Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $Si(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$	110
2.3.5	Исследование электрической проводимости поверхностных фаз $In/Si(111)$	115
2.3.6	Обобщение результатов исследований электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии (111).....	122
2.4	Заключение к главе 2.....	128
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РЕКОНСТРУИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ		
		131
3.1	Введение.....	131
3.2	Влияние процессов адсорбции на проводимость подложки.....	131
3.2.1	Влияние молекулярного кислорода на проводимость поверхностных фаз.....	132
3.2.2	Измерение проводимости при экспозиции поверхности $Si(100)2 \times 1$ и $Si(100)2 \times 3-Na$ в атмосфере атомарного водорода.....	138
3.2.3	Проводимость поверхностных фаз при адсорбции атомов кремния.....	144
3.3	Влияние доменных границ на поверхностную проводимость.....	152
3.3.1	Сравнение проводимости одно- и трёхдоменной поверхностной фазы $Si(111)5 \times 2-Au$	152
3.3.2	Влияние доменных границ поверхности $Au/Si(111)$ на электрическую проводимость.....	157
3.4	Влияние шероховатости поверхности подложки на проводимость.....	163
3.4.1	Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $Si(100)c(4 \times 12)-Al$ при формировании островков индия.....	163

3.4.2 Влияние шероховатости поверхности на электрическую проводимость поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3-Na$	168
3.5 Заключение к главе 3.....	174
ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РЕКОНСТРУИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	
4.1 Введение.....	177
4.2 Проводимость трехкомпонентных поверхностных фаз.....	178
4.2.1 Изучение электрической проводимости трехкомпонентных поверхностных фаз в системе $(Au, In)/Si(111)$	178
4.2.2 Влияние стехиометрического состава поверхностной фазы $Si(111) \sqrt{21} \times \sqrt{21}-(Au, Ag)$ на электрическую проводимость подложки.....	185
4.2.3 Измерение проводимости при напылении натрия на поверхность $Si(111)-\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Au$	196
4.3 Влияние фазовых переходов на поверхностную проводимость.....	205
4.3.1 Измерение электрической проводимости при переходе от поверхностной фазы $Si(111)4 \times 1-In$ к поверхностной фазе $Si(111)4 \times 2-(In, Na)$	205
4.3.2 Фазовые переходы и электрическая проводимость в субмонослойной системе $(Au, Ag)/Si(111)$	209
4.3.3 Электрическая проводимость при переходе от поверхностной фазы $Si(111)-\beta-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Au$ к поверхностной фазе $Si(111)6 \times 6-(Au, Ag)$	216
4.4 Заключение к главе 4.....	220
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУР НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ.....	
5.1 Введение.....	223
5.2 Влияние начальных стадий роста сверхтонких плёнок адсорбатов на поверхностную проводимость подложки $Si(100)2 \times 1$	223
5.2.1 Измерение проводимости при напылении золота на поверхность $Si(100)2 \times 1$	224
5.2.2 Измерение проводимости при напылении алюминия на поверхность $Si(100)2 \times 1$	232
5.2.3 Измерение проводимости при напылении сурьмы на поверхность $Si(100)2 \times 1$	234
5.3 Проводимость сверхтонких металлических пленок, осаждённых на реконструированной поверхности кремния $Si(111)$	236
5.3.1 Электрическая проводимость сверхтонких пленок золота на реконструированной поверхности $In/Si(111)$	236
5.3.2 Электрическая проводимость сверхтонких пленок золота на поверхности $Si(111)5,55 \times 5,55-Cu$	240

5.3.3 Влияние кислорода на электрические свойства пленок <i>Au/Si(111)5,55×5,55-Cu</i>	245
5.3.4 Проводимость нанопроволок в системе <i>Cu/Si(111)5,55×5,55-Cu</i>	248
5.4 Проводимость сверхтонких слоёв фуллерена на реконструированной поверхности Si(111).....	259
5.4.1 Электропроводность плёнок фуллерена на поверхности кремния.....	260
5.4.2 Влияние адсорбции металлов на электропроводность реконструированной поверхности кремния, покрытой предварительно осаждённым слоем фуллеренов....	266
5.4.3 Формирование и электрическая проводимость сверхтонкой плёнки фуллерида <i>Na_xC₆₀</i> на поверхности Si(111).....	272
5.5 Заключение к главе 5.....	277
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	280
ПРИМЕЧАНИЕ.....	284
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	285

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

МС	монослой
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
ДМЭ	дифракция медленных электронов
ФЭСУР	фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением
МОП	метал-окисел-полупроводник
ВАХ	вольт-амперная характеристика
ЭОС	электронная Оже-спектроскопия
КТ	комнатная температура
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
СХПЭЭ	спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время прогресс в области микроэлектроники связан, главным образом, с повышением степени интеграции микросхем в соответствии с правилом Мура [1]. В 2011 году характерный размер транзисторов составлял 32 нм [2], в 2014 году предполагается, что он составит уже 22 нм, а после 2015 года ожидается очередной скачок - до 12 нм [2,3]. При этом очевидно, что размеры элементов интегральных схем фактически достигли своего физического предела [4]. Дело в том, что дальнейшее уменьшение линейных размеров полупроводниковых приборов приведёт к тому, что механизмы транспорта носителей заряда в них будут существенно отличаться от классических представлений, характерных для объемного материала [5]. Особенно это характерно для наноэлектроники, которая использует квантово-размерные объекты для построения полупроводниковых приборов нанометрического масштаба [6].

Среди наиболее возможных кандидатов для построения таких квантово-размерных систем особо выделяются упорядоченные наноструктуры на поверхности полупроводников, которые формируются методом самоорганизации в определённом диапазоне температур и концентраций вещества [7]. Метод самоорганизации позволяет получать упорядоченные массивы нанообъектов на значительных площадях поверхности [8]. При этом упорядоченные структуры на таких подложках могут служить как для управления механизмами роста нанообъектов, так и непосредственно в качестве структурных элементов полупроводниковых приборов [9].

Таких структур – атомных реконструкций (или поверхностных фаз) – только на кремнии известно более 300 [7], причем в последнее время они являются предметом интенсивных исследований с точки зрения их атомной и электронной структуры. В то же время электрофизические свойства поверхностных фаз до сих пор исследованы достаточно слабо. В первую очередь это связано с тем, что исследования проводятся на монокристаллической подложке, линейные размеры которой существенно превышают размеры исследуемых объектов, поэтому для их изучения требуются методы, очень чувствительные к изменениям на поверхности. Во вторую очередь накладывается требование проводить измерения в условиях сверхвысокого вакуума, чтобы избежать неконтролируемых загрязнений таких структур чужеродными веществами после формирования поверхностных фаз на подложке.

Изучение структуры и свойств поверхностных фаз на кремнии представляет собой непростую экспериментальную задачу. Наиболее распространённым методом изучения поверхностных фаз является исследование корреляции их свойств с атомарной и кристаллической структурой. Этот метод используется и для исследования электронной

структуры поверхностных фаз с помощью ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии [10-13], причем как расчётные, так и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поверхностные фазы, подобно объёмным материалам, можно условно отнести к металлическим или полупроводниковым (изолирующим) [13]. Такое разделение основывается на данных исследований зонной структуры поверхностных состояний. Так, например, поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-As}$ и бездефектная поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$ обладают полупроводниковыми свойствами, а поверхности $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ и $\text{Si}(111)7 \times 7$ – металлическими [13]. Последний пример является особенно показательным, так как металлическими свойствами обладает атомарно-чистая поверхность кристалла полупроводника. С другой стороны, присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника возмущает электронную структуру в объёме полупроводникового материала, приводя к изгибу зон в приповерхностной области подложки [12]. При этом область пространственного заряда вблизи поверхности может представлять либо обеднённый носителями заряда, либо обогащённый, либо инверсный слои в зависимости от состояния поверхности. Всё это, в принципе, позволяет получить целую гамму электрофизических свойств поверхности кремниевого кристалла, что расширяет возможности использования поверхностных структур в полупроводниковых технологиях.

Такое разнообразие свойств поверхности полупроводников способствует повышенному интересу исследователей к изучению их электрофизических параметров, в том числе и электрической проводимости. Связь между структурными превращениями и изменением поверхностной проводимости была обнаружена ещё в 70-х годах прошлого века [14]. К настоящему моменту принято считать, что электропроводность поверхностных фаз в действительности может представлять собой сумму трёх основных вкладов [16]. Это вклады проводимости зоны поверхностных состояний, слоя пространственного заряда приповерхностной области подложки, а также проводимости самого слоя адсорбата при покрытии выше некоторого критического значения. Фактически, поверхностные фазы, с точки зрения их проводящих свойств, являются дополнительными к "объёму" каналами проводимости на кремнии [17]. При этом необходимо учитывать, что на проводимость поверхности кристалла сильное влияние оказывает присутствие дефектов на поверхности. Атомные ступени и дефекты кристаллической решётки могут действовать как барьеры для носителей заряда, что, например, подтверждается наблюдениями осцилляций Фриделя вблизи ступеней и дефектов [18]. Следует отметить, что изучение электрических свойств поверхностных фаз может само по себе служить еще одним методом исследований различных процессов на

поверхности, таких как механизмы формирования поверхностных фаз и различных структур на кремнии, процессов адсорбции, агломерации и т.п. За последние 10-15 лет уже накопилось определённое количество данных по измерению электрической проводимости поверхностных упорядоченных структур и наноструктур (сверхтонких плёнок, нанопроволок), которые нуждаются в обобщении и систематизации [19,20].

Всё вышесказанное определило актуальность выбранного направления исследований – изучение электрической проводимости реконструированной поверхности кремния и наноструктур на модифицированной поверхности.

Целью диссертационной работы является исследование электрической проводимости наноструктур и сверхтонких плёнок адсорбатов на подложках кремния Si(100) и Si(111) с реконструированной поверхностью и определение влияния поверхностных реконструкций и наноструктур на электрические свойства приповерхностной области подложек.

Для достижения цели работы ставятся следующие задачи:

1. С помощью четырёхзондового метода в условиях сверхвысокого вакуума отработать методику измерений электрической проводимости подложек кремния со сформированными на них поверхностными фазами и наноструктурами.
2. Провести экспериментальные исследования электрической проводимости поверхности кремния Si(100) и Si(111) со сформированными поверхностными фазами и наноструктурами. Показать влияние поверхностных фаз и наноструктур на электрические свойства подложки.
3. Установить влияние дефектов кристаллической структуры поверхностных фаз, а также морфологии поверхности на электрическую проводимость приповерхностной области подложки.
4. Исследовать влияние структурно-фазовых превращений в двумерных упорядоченных плёнках адсорбата на электрическую проводимость. Показать возможности управления свойствами двумерных плёнок для достижения требуемых параметров электропроводности.

Научная новизна работы заключается в создании нового направления в области физики наноструктур, связанного с изучением электрического транспорта в упорядоченных реконструкциях на поверхности кремния, а также наноструктур, сформированных на такой поверхности. Предложено рассматривать поверхностные фазы на кремнии как каналы проводимости, в которых электрический ток протекает в направлении,

параллельном поверхности подложки. В работе получены новые экспериментальные результаты, основными из которых являются следующие:

1. Экспериментально установлено влияние поверхностных фаз в субмонослойных системах Au/Si(100), Al/Si(100), Na/Si(100), In/Si(100), Cu/Si(111) на электрическую проводимость подложки кремния. Предложена модель системы подложка-поверхностная фаза, в которой поверхностная фаза представляет на поверхности подложки дополнительный канал проводимости, свойства которого определяются структурным качеством кристаллической решётки, электронной структурой, а также морфологией поверхности.
2. Установлено влияние адсорбции атомов золота, алюминия, сурьмы, кремния, а также экспозиции в кислороде и атомарном водороде на электрическую проводимость реконструированной поверхности подложек кремния Si(100) и Si(111) при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме. Показана корреляция поверхностной проводимости с упорядочением/разупорядочением кристаллической структуры поверхности.
3. Обнаружено увеличение электрической проводимости реконструированной поверхности кремния Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au при адсорбции малых количеств индия (0,7-0,8 МС), серебра (0,01-0,02 МС) или натрия (0,07-0,09 МС).
4. Предложен способ модификации поверхностной проводимости в субмонослойной бинарной системе Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au,Ag) путём изменения соотношения количеств золота и серебра в данной фазе с сохранением суммарного покрытия адсорбатов (1,1-1,2 МС).
5. Изучено влияние адсорбции фуллеренов на поверхностную проводимость подложки Si(111). Установлено, что молекулярные слои фуллерена оказывают влияние на электрический заряд поверхностного слоя, что приводит в случае поверхности C₆₀/Si(111) 7×7 и C₆₀/Si(111) 3×1 -Na к повышению поверхностной проводимости, а в случае с C₆₀/Si(111) 5×2 -Au – к уменьшению поверхностной проводимости. Кроме того, было показано, что для адсорбированных атомов золота, серебра и натрия молекулы фуллеренов являются акцепторами заряда, из-за чего меняется влияние адсорбированных атомов на поверхностную проводимость реконструированного слоя.

Практическая ценность работы состоит в том, что исследуемые наноструктуры могут служить основой для разработки функциональных материалов для нанoeлектроники. Комплексный подход к экспериментальному исследованию и анализу проводимости

упорядоченных реконструкций и наноструктур на поверхности кремния демонстрирует новые возможности для создания приборных структур на их основе.

В данной работе измерена электрическая проводимость упорядоченных слоёв адсорбатов на подложке кремния, определено их влияние на электрофизические свойства подложки, сформированы наноструктуры на поверхности кремния: сверхтонкие плёнки и нанопроволоки – и измерена их электропроводность. Установлено, что свойства данных структур существенно отличаются от свойств объёмного материала. Было показано, что нанопроволоки меди на поверхности Si(111) обладают наиболее низким удельным сопротивлением по сравнению с известными нанопроволоками на основе силицидов металлов. К тому же в процессе самоорганизации таких нанопроволок, используя соответствующую морфологию поверхности образца, возможно формирование проводящих каналов в виде колец, петель т.п. Сверхтонкие плёнки золота, сформированные на поверхности Si(111) $5,55 \times 5,55$ -Cu, демонстрируют более высокие электрофизические характеристики из-за «сглаженной» морфологии поверхности за счёт подавления формирования объёмного силицида, в отличие от плёнки меди на атомарно-чистой поверхности Si(111) 7×7 . Упорядоченный слой Si(111) $5,55 \times 5,55$ -Cu может служить каналом проводимости в полупроводниковых элементах на основе кремния, а при осаждении на него плёнки золота с покрытием выше 3 МС такие слои демонстрируют хорошую стабильность при выдержке в атмосфере кислорода. Подобные системы имеют высокую практическую ценность и могут быть использованы при разработке токопроводящих элементов нанометрового масштаба.

Бинарные упорядоченные системы (Au,Ag)/Si(111), (Au,In)/Si(111) и (Au,Na)/Si(111) демонстрируют возможности управления электрическими параметрами сверхтонких слоёв путём изменения концентрации атомов и их стехиометрического состава. Так, было показано, что адсорбция натрия в количестве 0,07-0,09 МС на поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au при температуре подложки 350°C приводит к резкому повышению электрической проводимости, а дальнейшее напыление натрия при комнатной температуре в зависимости от концентрации натрия уменьшает проводимость данной фазы вплоть до значения, соответствующего исходной подложке. Кроме того, свойства упорядоченных слоёв можно изменять, управляя морфологией поверхности, плотностью линейных дефектов (например, антифазных доменных границ), концентрацией адсорбированных атомов. Такие свойства также могут найти практическое применение.

Основные защищаемые положения

1. Формирование упорядоченных поверхностных реконструкций (поверхностных фаз) Au/Si(100), Si(100)_c(4×12)-Al, Au/Si(111), Si(111)4×1-In, Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In, Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и Si(111)5,55×5,55-Cu приводит к увеличению поверхностной проводимости образца по сравнению с атомарно-чистыми поверхностями Si(100)2×1 и Si(111)7×7, соответственно. Поверхностные фазы Si(100)4×3-In, Si(100)2×2-Al не изменяют поверхностную проводимость, а поверхностная фаза Si(100)2×3-Na уменьшает поверхностную проводимость образца. Такое влияние поверхностных фаз на свойства подложки связано с изменениями пространственного заряда в приповерхностной области подложки и (или) природой (металлической или полупроводниковой) поверхностных состояний, а также определяется анизотропностью кристаллической структуры и морфологией поверхности.
2. На начальной стадии адсорбции атомарного водорода, кислорода, атомов золота, сурьмы, алюминия на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре наблюдается уменьшение поверхностной проводимости образца, которое коррелирует с уменьшением интенсивности рефлексов ДМЭ исходной поверхности. Адсорбция кремния на поверхностные реконструкции приводит к уменьшению проводимости лишь в случае поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In, когда атомы кремния не входят в состав поверхностной фазы.
3. Морфология поверхности подложки оказывает влияние на электрическую проводимость реконструированной поверхности. Поверхностная проводимость однодоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au выше, чем для трёхдоменной. Формирование островков индия на поверхностной фазе Si(100)_c(4×12)-Al приводит к уменьшению её поверхностной проводимости. Шероховатость поверхности Na/Si(100), возникшая вследствие массопереноса кремния в процессе формирования поверхностной фазы Si(100)2×3-Na, уменьшает поверхностную проводимость подложки по сравнению с атомарно-чистой поверхностью Si(100)2×1.
4. Удаление антифазных доменных границ реконструированной поверхности Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при адсорбции индия или натрия приводит к увеличению поверхностной проводимости подложки. Данное повышение проводимости связано с увеличением плотности состояний в поверхностной зоне S₁, причём эффект повышения проводимости выше при адсорбции натрия на Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при температуре 350°C, чем при адсорбции индия. Адсорбция натрия на поверхность Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -

- (Au,Na) при комнатной температуре приводит к исчезновению зоны поверхностных состояний S_1 и, соответственно, уменьшению поверхностной проводимости.
5. Изменение стехиометрического состава поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) отражается на поверхностной проводимости образца. При увеличении концентрации золота в данной поверхностной фазе и, соответственно, уменьшении концентрации серебра, поверхностная проводимость увеличивается из-за возрастающего влияния слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки на результаты измерений.
 6. Адсорбция меди и золота при комнатной температуре на поверхность $\text{Si}(111)5,55\times 5,55$ -Cu приводит к формированию наноструктур с повышенной проводимостью по сравнению с адсорбцией на чистую поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$. Так, нанопроволоки, формирующиеся при адсорбции 15 МС меди на поверхность $\text{Si}(111)5,55\times 5,55$ -Cu при комнатной температуре, демонстрируют наиболее высокую анизотропию поверхностной проводимости ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}=4,8$). Адсорбция более 4 МС золота на реконструкцию $\text{Si}(111)5,55\times 5,55$ -Cu при комнатной температуре приводит формированию неупорядоченной плёнки с проводимостью более высокой, чем после адсорбции такого же количества золота на поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$.
 7. Слои фуллеренов C_{60} (1-2 МС), предварительно осаждённые на реконструированные поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag, исполняют роль акцепторов для адсорбированных атомов золота и серебра, соответственно. При этом атомы золота и серебра проникают через упорядоченные слои фуллеренов и взаимодействуют с поверхностной реконструкцией под ними: в случае с фазой золота слой объёмного заряда не изменяет свои свойства, а в случае серебра пик проводимости, соответствующий максимальной плотности состояний в зоне S_1 , смещается в область более высоких покрытий ($\sim 0,5$ МС).

Научная обоснованность и достоверность представленных в диссертационной работе экспериментальных результатов определяется корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением взаимодополняющих методов исследования поверхности, а также соответствием полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными.

Апробация результатов работы Основные результаты работы докладывались на международных, российских и региональных конференциях, в том числе:

III, V, VII, IX Российско-Японском (RJSSS, г. Владивосток) и IV, VI, VIII, X Японско-Российском (JRSSS, университеты г. Нагоя, г. Тояма, г. Сендай, г. Токио Япония) семинарах по поверхностям полупроводников (1998-2012 гг.); Международной конференции по атомарно-контролируемым поверхностям, границам раздела и наноструктурам (ACSIN-5, Экс-ен-Прованс, Франция, 6-9 июля 1999 г.; ACSIN-7, Нара, Япония, 16-20 ноября 2003 г.; ACSIN-10, Гранада, Испания, 21-25 сентября 2009 г.); Всероссийской конференции «Нанофотоника» (Нижний Новгород, 20-25 марта 2000 г.); Азиатско-Тихоокеанской конференции по фундаментальным проблемам опто- и микроэлектроники (Владивосток, 11-15 сентября 2000 г. и 30 сентября – 4 октября 2002 г.); Международном семинаре по двумерной проводимости поверхностных состояний и монослоев WE-Heraeus-Seminar “2D Conductivity in Surface States and Monolayers” (Бад-Хоннеф, Германия, 5-8 марта 2001 г.) (приглашенный доклад); Международной конференции Nanomeeting (Минск, Беларусь 22-25 мая 2001 г. и 28-31 мая 2013 г.), III международной конференции по физике низкоразмерных структур (PLDS-3, Черноголовка, 15-20 октября 2001 г.); Третьей Всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (СПбГУ, Санкт-Петербург, 5-8 декабря 2001 г.); I, II, III, IV, VI, VII, VIII, IX, X конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (ПДММ-1997, ПДММ-1998, ПДММ-1999, ПДММ-2000, ПДММ-2002, ПДММ-2003, ПДММ-2004, ПДММ-2005, ПДММ-2006) (ИАПУ ДВО РАН, г. Владивосток); Региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (ДВГУ, г. Владивосток, 1998, 1999, 2002 гг.); Региональной научной конференции «ФИЗИКА: Фундаментальные и прикладные исследования, образование» (ТОГУ, Хабаровск, 2001 г.; АмГУ, Благовещенск, 2002 г.; ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, 2003 г.; АмГУ, Благовещенск, 2006 г.; ДВГУ, Владивосток, 2007 г.; ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, 2011, АмГУ, Благовещенск, 2012 г.); Второй Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (23-28 сентября 2002 г., Санкт-Петербург-Хилово, Псковская обл., Россия); Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Самсоновские чтения) (4-6 ноября 2002 г. и 12-15 апреля 2006 г., Хабаровск); IV Международной научно-технической конференции “Электроника и информатика - 2002” (МИЭТ, Зеленоград, 19-21 ноября 2002 г.); 2-й монгольской конференции по фотоэлектрике (2nd MOPVC, Улан-Батор. Монголия, 4-6 сентября 2003 г.); 9-й Международной конференции по формированию межфазных границ в полупроводниках (ICFSI-9, Мадрид, Испания, 15-19 сентября 2003 г.); I и III Российском совещании по росту кристаллов и плёнок кремния и исследованию их

физических свойств и структурного совершенства (Кремний-2004, Иркутск, 5-9 июля 2004 г. Кремний-2006, г. Красноярск, 4-6 июля 2006 г., Кремний-2012, Санкт-Петербург, 9-13 июля 2012 г.); 15-м, 16-м, 19-м и 20-м Международном симпозиуме «Наноструктуры: физика и технология» (Новосибирск, 25-29 июня 2007 г.; Владивосток, 14-18 июля 2008 г.; Екатеринбург, 20-25 июня 2011 г., Нижний Новгород, 24-30 июня 2012 г.), Международной конференции «Наноэлектронные устройства для обороны и безопасности» (NANO-DDS, Арлингтон. США, 18-21 июня 2007 г.), XIII и XVII Международных симпозиумах "Нанофизика и нанoeлектроника" (Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 16-20 марта 2009 г., 11-15 марта 2013 г.), Азиатской школе-конференции по физике и технологии наноструктурированных материалов (ASCO-NANOMAT) (Владивосток, 21-28 августа 2011 г.), 6-м Международном симпозиуме по науке о поверхности (ISSS-6, Токио, Япония, 11-15 декабря 2011 г.).

Личный вклад автора диссертации охватывает все результаты экспериментальных исследований электрической проводимости реконструированной поверхности подложек кремния Si(100) и Si(111) в сверхвысоком вакууме. Измерения проводились как лично автором, так и с его непосредственным участием в соавторстве с Рыжковым С.В., Утасом О.А., Рыжковой М.В., Бондаренко Л.В., Белоусом И.А. Исследования морфологии и структуры поверхности с помощью сканирующей туннельной микроскопии проводились в соавторстве с А.А. Сараниным, А.В. Зотовым, Д.В. Грузневым, В.Г. Котляром. Автором предложен и разработан метод измерения поверхностной проводимости подложек кремния с реконструированной поверхностью и наноструктурами, выполнен анализ экспериментальных исследований, получены новые результаты, имеющие научную и практическую значимость.

Публикации По теме диссертации опубликовано 27 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК, два патента РФ, одно свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 338 страниц, включая 131 рисунок и список литературы из 657 наименований.

ГЛАВА 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕКОНСТРУКЦИИ, НАНОСТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Введение

В настоящее время известно более 300 поверхностных реконструкций (или поверхностных фаз) на кремнии, кристаллическая и электронная структура которых является предметом интенсивных исследований [7]. Очевидно, что такой интерес не является случайным. Поверхностные реконструкции, во-первых, являются примером двумерного материала, свойства которого существенно отличаются от свойств такого же материала, только объемного. Во-вторых, наличие поверхностных реконструкций оказывает влияние на свойства более глубоко лежащих слоев (например, толщина приповерхностного слоя области пространственного заряда подложки со сформированной поверхностной фазой может достигать нескольких микрон). В-третьих, поверхностные реконструкции влияют и на характеристики эпитаксиальных слоев материала, которые выращиваются поверх таких реконструкций, выступая, например, в качестве серфактанта, а также представляют собой площадку для формирования различных наноструктур (наноточек, нанопроволок, эпитаксиальных сверхтонких пленок и т.д.) на поверхности подложки.

Данная глава содержит основные сведения о поверхностных реконструкциях и наноструктурах на поверхности кремния (100) и (111), в том числе даются основные представления о кристаллографии поверхности и способах формирования поверхностных реконструкций и наноструктур. Представлены общие сведения об электронной структуре приповерхностной области полупроводников и её связи с электропроводностью, показаны основные механизмы электропроводности. Приведены основные сведения о методах исследования, используемых в данной работе – дифракции медленных электронов, сканирующей туннельной микроскопии и четырёхзондового метода измерения удельного сопротивления полупроводников. Рассмотрены возможности четырёхзондового метода для изучения электрической проводимости поверхностных реконструкций, сверхтонких пленок и наноструктур.

1.2 Поверхностные реконструкции и наноструктуры

1.2.1 Поверхность полупроводников и двумерная кристаллография

Кристаллографические и электронные свойства атомарных слоев на поверхности кристаллов принципиально отличаются от свойств объемного материала. Структура и свойства поверхности определяются структурой верхнего атомного слоя в равновесном состоянии, которое возникает в результате его реконструкции (когда атомная структура

верхнего слоя модифицирована) либо релаксации (атомная структура верхнего слоя может незначительно смещаться относительно положений объёмных атомов) [13]. Реконструкция поверхности характерна, например, для большинства поверхностей полупроводников, когда объёмоподобная свободная поверхность нестабильна из-за большого количества ненасыщенных (оборванных) связей. Для уменьшения свободной энергии поверхности атомы смещаются из своих первоначальных положений, чтобы насытить оборванные связи, что может сопровождаться переносом заряда между оставшимися ненасыщенными связями. С другой стороны, смещение атомов может приводить к возникновению механических напряжений в кристаллической решетке. Результат противодействия этих тенденций и определяет структуру и свойства реконструированной поверхности. При этом реконструкция верхнего слоя может сопровождаться релаксацией и более глубоких слоев.

Поверхностные реконструкции могут быть сформированы на атомарно-чистой поверхности подложки и с участием чужеродных атомов, например, при конденсации из пара (адсорбция), сегрегации из объема или диффузии атомов вдоль поверхности [21-28]. Такие примеси на поверхности обычно называют *адсорбатами*. На поверхности монокристаллов взаимодействие между адсорбатами и подложкой часто приводит к появлению на границе раздела адсорбат/подложка дальнего порядка. Сформированные подобным образом двумерные слои могут состоять только из атомов адсорбата (в случае *физосорбции* - слабом взаимодействии между адсорбатом и подложкой) либо могут включать в себя как атомы адсорбата и атомы подложки (в случае *хемосорбции* – сильного взаимодействия). Такие двумерные слои называются *поверхностными фазами*, которые, как и объёмные фазы, характеризуются своей собственной кристаллической и электронной структурой, химическим составом, областью температурной и концентрационной устойчивости, другими свойствами (в литературе могут использоваться и другие термины – реконструкция, сверхрешётка, упорядоченный слой адсорбата и другие) [13,28]. Знание областей существования поверхностных фаз позволяет управлять физическими процессами на поверхности, что дает большие возможности для направленного роста различных наноструктур на подложке, а также получения желаемых электрофизических свойств – металлической или полупроводниковой электропроводности, оптических и магнитных свойств.

Поверхности кристаллов и границ раздела являются по существу двумерными (*2D*) объектами. При этом для идентификации поверхностных фаз, например, методом дифракции медленных электронов, наиболее широко используется их геометрическая структура в силу своей наглядности [13]. Для обозначения специфической структуры

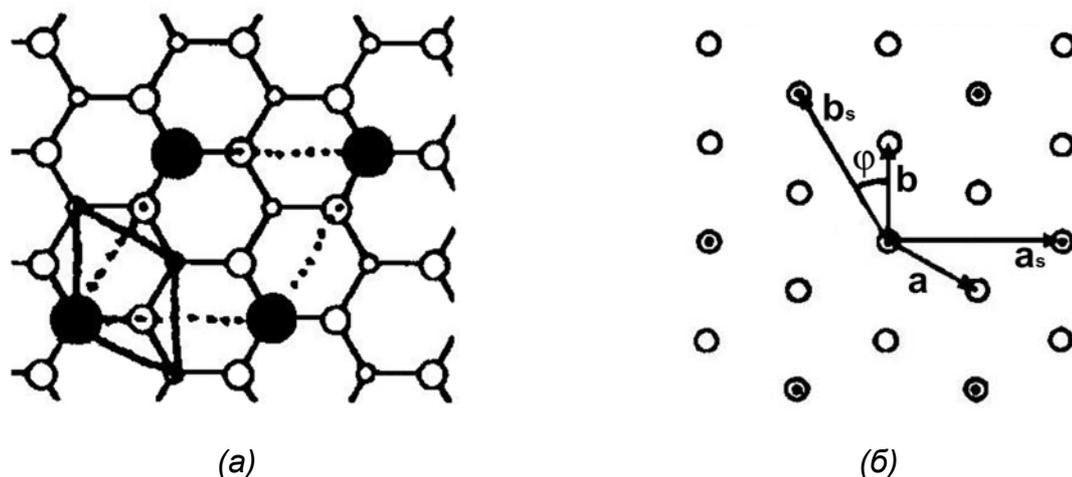


Рисунок 1.1 – Сверхструктура $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$: (а) – расположение атомов в поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Al}$ (адатомы алюминия показаны черным цветом, атомы верхнего двойного слоя кремния - белым), (б) схема той же сверхрешётки в реальном пространстве (кружки с точками) на решётке подложки $\text{Si}(111)1\times 1$ (белые кружки).

верхнего атомного слоя принято использовать термин *сверхструктура*. Запись для описания сверхструктуры связывает её двумерную решетку с решеткой идеальной плоскости подложки. Один из способов описания сверхструктур был предложен Вудом [29]. В этой записи указывается соотношение длин векторов примитивных трансляций сверхструктуры (\mathbf{a}_s и \mathbf{b}_s) и плоскости подложки (\mathbf{a} и \mathbf{b}), а также при необходимости ещё указывается и угол φ , на который следует повернуть элементарную ячейку поверхности, чтобы её оси совместились с векторами примитивных трансляций подложки (Рисунок 1.1). Таким образом, если на поверхности подложки $X(hkl)$ (h , k и l – индексы *Миллера*, описывающие ориентацию плоскости кристалла) образовалась сверхструктура с векторами примитивных трансляций

$$|\mathbf{a}_s| = m|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}_s| = n|\mathbf{b}| \quad (1.1)$$

и углом поворота φ° , то эта структура поверхности описывается в виде

$$X(hkl)m\times n\text{-R}\varphi^\circ. \quad (1.2)$$

В случае, когда оси элементарной ячейки совпадают с осями подложки ($\varphi^\circ = 0$), то угол поворота не указывается, например $\text{Si}(100)2\times 1$. Если формирование сверхструктуры вызвано адсорбатом, то в конце записи указывается химический символ адсорбата (например, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$). Для обозначения центрированной решётки используется буква *c*, как в случае с записью $\text{Si}(100)c(8\times 2)\text{-Au}$.

Такой способ записи структуры поверхности применим в случаях совпадения внутренних углов элементарных ячеек сверхструктуры и подложки, например, когда обе решётки принадлежат к одному типу решёток Браве или когда одна решётка квадратная, а другая – прямоугольная. В остальных случаях используется матричная запись [30].

Особенности строения твёрдого тела проявляются как результат природы химической связи, обуславливающей образование твёрдого тела, которое связано с электронной структурой атомов. Так элементы IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева и их соединения с азотом или кислородом можно рассматривать как типичные ковалентные кристаллические и стеклообразные вещества, а элементы I и II групп и переходные элементы могут формировать металлические решётки. Для анализа структуры электронных зон в двумерной кристаллографии используются двумерные зоны Бриллюэна. Такие зоны для основных граней г.ц.к., о.ц.к. и г.п.у. кристаллов связаны с соответствующими объёмными зонами Бриллюэна, являясь их проекциями на плоскость грани (Рисунок 1.2). Точки и направления с высокой симметрией указываются согласно записи Боукэрта-Смолюковского-Вигнера [31].

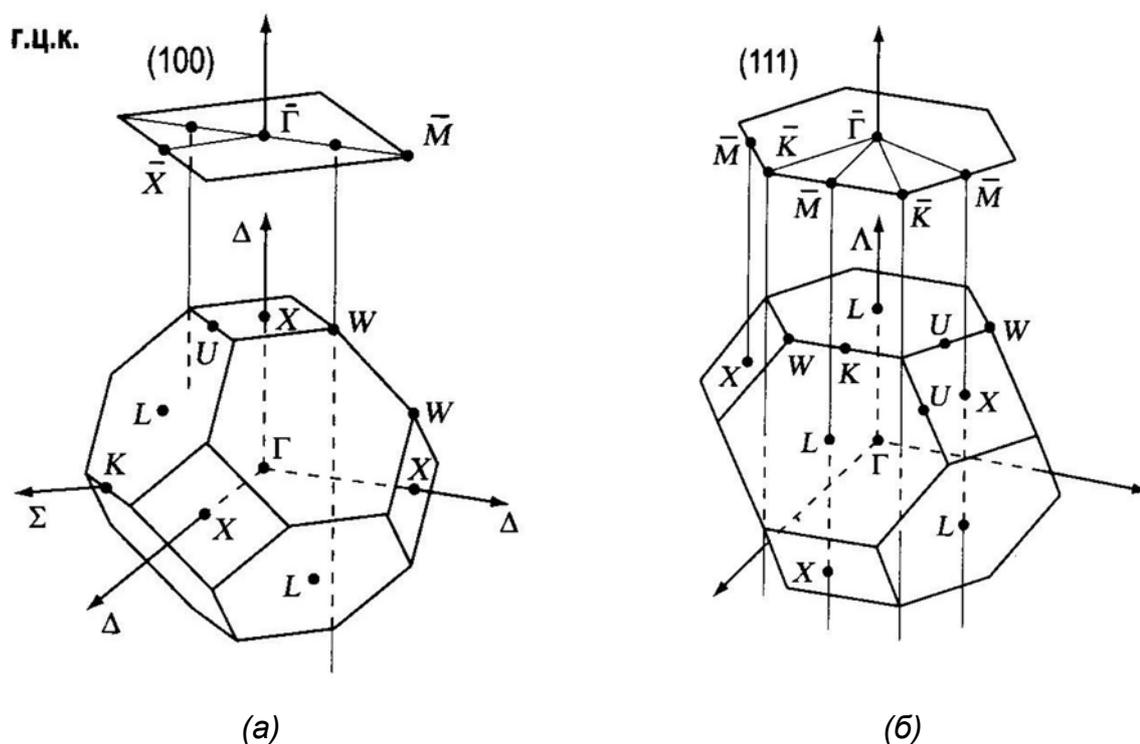


Рисунок 1.2 – Связь между двумерными зонами Бриллюэна плоскостей (100) и (111) г.ц.к. кристалла и объёмной зоной Бриллюэна.

1.2.2 Элементарные наноструктуры на поверхности кремния

В настоящее время принято считать наноразмерными объектами или *наноструктурами* объекты, размер которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляет менее 100 нанометров [5,6]. На поверхности монокристаллического кремния базовыми элементарными наноструктурами являются наноплёнки, нанопроволоки и наноточки [8,13,32].

Самоорганизующиеся нанопленки представлены широким классом двумерных поверхностных фаз (реконструкций), образующихся в результате адсорбции на атомарно-чистой поверхности полупроводника сверхтонкой (толщина менее 2-3 нм) пленки адсорбата монослойной или субмонослойной толщины [7,13,33,34]. При этом для обозначения поверхностной концентрации адсорбата принято использовать величину покрытия, которая измеряется в монослоях: одному монослою (МС) соответствует концентрация, когда на элементарную ячейку 1×1 идеальной нереконструированной поверхности подложки приходится один атом (или молекула) адсорбата. Так, для поверхности Si(111) 1 МС равен поверхностной концентрации атомов $7,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а для Si(100) $1 \text{ МС} = 6,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [7]. Поверхностные фазы являются объектом интенсивных исследований уже более 40 лет, и научным сообществом накоплен значительный объем информации об их кристаллической структуре, условиях формирования, свойствах. В частности, данные о более чем 300 поверхностных фазах на кремнии и около 100 на германии обобщены в справочниках [7,35]. Хорошо известно [13], что поверхностные фазы обладают дальним порядком, имеют свою кристаллическую решётку, являются сплошными (в пределах кристаллической ступени подложки или домена) и формируются путём молекулярно-лучевой эпитаксии, твёрдофазной эпитаксии, диффузии и других способов эпитаксиального роста в условиях сверхвысокого вакуума.

Необходимо отметить, что дополнительные возможности управления структурой и свойствами поверхностных фаз открываются при добавлении в них атомов второго адсорбата [36-47]. Так, например, адсорбция 0,15 МС атомов индия на поверхностную фазу Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au при 600°C трансформирует гетерогенную поверхность с доменными границами в идеальную гомогенную поверхность, свободную от доменных границ [43]. Другой пример – формирование поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag,Au) при адсорбции 0,14 МС золота на поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag при комнатной температуре, что приводит к появлению двумерной зоны металлических поверхностных состояний в энергетическом спектре приповерхностной области подложки [46].

Известен ряд поверхностных фаз, которые, благодаря особенностям их кристаллической структуры, имеют сильно выраженную анизотропию электронных

свойств. Эти фазы содержат линейные цепочки атомов металла, и наиболее ярким представителем таких фаз являются поверхностные фазы $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ [48,49] и $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ [50] (Рисунок 1.3а,б). Квазиодномерная природа фазы $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ прямо отражается в анизотропии её электронных [51,52] и оптических [53] свойств. Таким образом, поверхностная фаза $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ может рассматриваться как упорядоченный массив квази-одномерных проводников.

Кроме упорядоченных двумерных реконструкций большой интерес для практического использования представляют и сверхтонкие неупорядоченные слои атомов адсорбата с толщиной от одного до нескольких атомарных слоёв. При этом механизмы их роста часто могут определяться состоянием нижележащего слоя, которым может являться, например, поверхностная реконструкция, а также морфологией поверхности – наличием дефектов, ступеней, как, например, в случае адсорбции меди и золота на реконструированную поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$. Это, в свою очередь, влияет на свойства таких плёнок – морфологию, анизотропию роста, электрические свойства [54-56]. С помощью самоорганизации можно формировать не только массивы, но и отдельные нанопроволоки. Одним из направлений решения этой задачи является создание условий, стимулирующих анизотропный рост наноструктур. В качестве примера можно привести самоорганизацию квантовых проволок на основе силицидов редкоземельных металлов (ErSi_2 , DySi_2 , GdSi_2 и др.) на поверхности $\text{Si}(100)$ [57-60] (Рисунок 1.3в). Рекордная анизотропия роста обусловлена анизотропией несоответствия решеток силицида и кремния в ортогональных направлениях. Альтернативный подход заключается в использовании атомного рельефа поверхности для формирования анизотропных наноструктур. Так, например, при осаждении атомов индия на реконструированную поверхность $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$ при комнатной температуре формируются двумерные островки индия вытянутой прямоугольной формы (Рисунок 1.3г) с соотношением сторон до 1:10 [61]. Анизотропия роста задается атомной структурой реконструкции $4 \times 3\text{-In}$, в результате длинная сторона островков всегда ориентирована вдоль направления $\times 4a$ реконструкции подложки. Подобный эффект наблюдался и для пленок серебра на поверхности $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$, когда анизотропный рельеф плёнки формировался за счёт анизотропии нижележащего слоя [62,63].

Фактором, способным стимулировать анизотропный рост, могут служить и атомные ступени. Так, атомы меди, осажденные при комнатной температуре на предварительно сформированную реконструкцию $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, могут свободно мигрировать по поверхности террас, но на атомных ступенях они закрепляются, и происходит декорирование ступеней атомами меди. Формирующиеся на ступенях островки меди

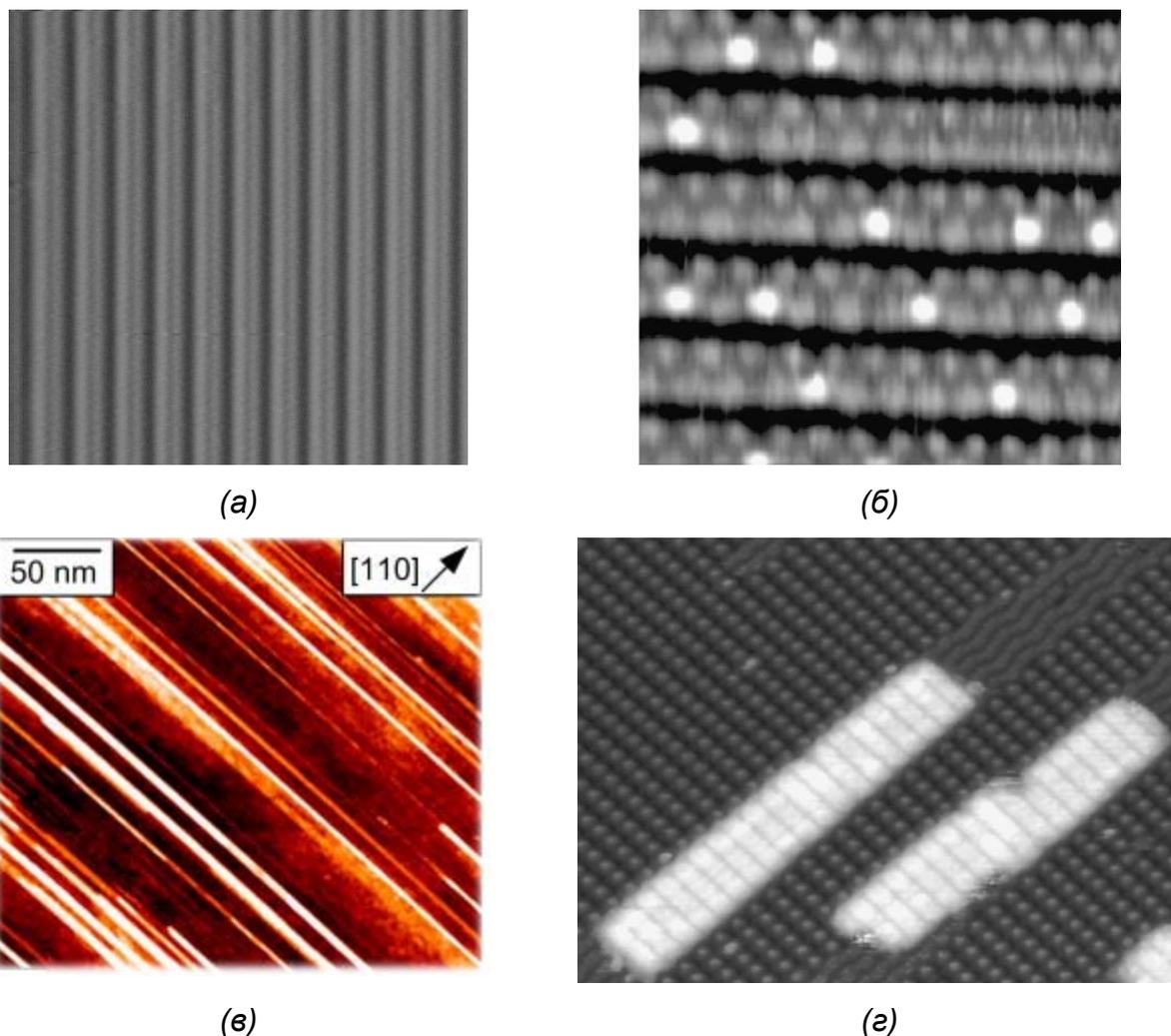


Рисунок 1.3 – СТМ изображения поверхностных фаз (а) $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ ($15 \times 15 \text{ nm}^2$) [64], (б) $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ ($-1,5 \text{ В}$, $9 \times 9 \text{ nm}^2$) [65], (в) нанопроволок ErSi_{2-x} на поверхности $\text{Si}(100) 2,5^\circ$ ($250 \times 250 \text{ nm}^2$) [60], (г) поверхности $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$ ($50 \times 33 \text{ nm}^2$) [61].

срастаются, образуя протяженные нанопроволоки [54]. Изменяя рельеф поверхности (например, конфигурацию ступеней), можно формировать нанопроволоки практически любой заданной формы [55], что существенно расширяет возможности их применения в различных нанoeлектронных устройствах.

В качестве наноточек на поверхности кремния могут быть использованы нанокластеры, которые на монокристаллической поверхности самоорганизуются в упорядоченные массивы. Самосборка массивов наноточек на поверхности реализуется, как правило, в результате островкового роста по механизмам Вольмера-Вебера и Странского-Крастанова [13]. В зависимости от условий роста размер nanoостровков может варьироваться от десятков нм до величин порядка 1-2 нм [32] (в последнем случае островок представляет собой атомный кластер, содержащий несколько атомов). Соответственно, типичные значения поверхностной концентрации островков варьируются в диапазоне от $\sim 10^{10}$ до $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [32]. Из-за того, что процессы зародышеобразования и

роста островков имеют стохастическую природу, островки в массиве обычно имеют конечное распределение по размерам и располагаются на поверхности случайным образом. Известно, что атомные и электронные свойства нанокластеров сильно зависят от их размера [66]. Поэтому для практических приложений важно, чтобы распределение нанокластеров по размерам было как можно более острым, а в идеале желательно, чтобы массив кластеров был монодисперсным, и все кластеры имели идентичную структуру и размер. Такие кластеры принято называть «магическими», так как число атомов в таких кластерах не произвольное, а точно равно определенному «магическому» числу [13,32], и их можно формировать, используя процесс самоорганизации.

Таким образом, поверхность кремния, а также и поверхности других монокристаллических полупроводников (например, германия, арсенида галлия) и металлов (благородных и полублагородных г.ц.к. металлов и переходных о.ц.к. металлов) могут служить площадкой для формирования самоорганизующихся наноструктур.

1.2.3. Свойства наноструктур

Одним из наиболее перспективных сфер прикладного значения для наноструктур является наноэлектроника, где самоорганизующиеся наноструктуры будут играть роль функциональных элементов, которые обладают полупроводниковыми, а также металлическими, диэлектрическими и магнитными свойствами [67,68]. Как показали многочисленные исследования методами фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии, поверхностные фазы демонстрируют широкий спектр электронных свойств и могут быть как полупроводниковыми, так и металлическими [13]. Так, например, поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ демонстрирует полупроводниковые свойства, поверхностная фаза $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ является квазиодномерным металлом, а поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ – двумерным металлом [69]. Обнаружение металлической проводимости, то есть значения проводимости выше некоторого минимума, который называется порогом Йоффе-Регеля [70,71], является в настоящее время основной целью изучения транспорта носителей заряда в наноструктурах. Электрическая проводимость в низкоразмерных системах подвержена влиянию дефектов в гораздо большей степени, чем в объёмных материалах, из-за Андерсоновской локализации [72,73]. Однако, двумерные упорядоченные плёнки, как оказалось, довольно часто демонстрируют высокую проводимость благодаря возможности образовывать протяжённые массивы с малым количеством дефектов, например, поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ [69], которая кроме того демонстрирует сверхпроводимость при температуре, близкой к 3 К [74,75]. Похожее поведение наблюдалось и у других

наноструктур, например, у одномерных молекулярных цепочек полианилина [76], а также графена [77,78].

Другой пример поверхностной фазы, которая имеет повышенный интерес для изучения электрического транспорта – $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$. Данная фаза состоит из массива рядов металлических цепочек из атомов индия [49] и широко известна благодаря наличию квазиодномерных поверхностных состояний, имеющих металлический характер [79], а также обнаруженному в ней низкотемпературному фазовому переходу с удвоением периода структуры, предположительно вызванном Пайерлсовской нестабильностью [80-86]. При температуре ниже 130 К поверхность 4×1 трансформируется в структуру $8\times 2'$, которая имеет полупроводниковый характер [87,88]. В поверхностной фазе $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$, представляющей собой массив металлических нанопроволок, добавление атомов кремния превращает металлические атомарные цепочки в полупроводниковые [50].

Поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ является наиболее изученной и рассматривается в качестве прототипа поверхности полупроводника, покрытой металлом [89-91]. Электронная структура для данной поверхностной фазы также хорошо исследована, имеет зону поверхностных состояний S_1 , которая пересекает уровень Ферми [92-94] и представляет пример двумерной системы свободных электронов на поверхности (Рисунок 1.4). Такая система демонстрирует свойства двумерного электронного газа на поверхности полупроводника, что проявляется, например, при наблюдении волн зарядовой плотности вблизи дефектов [95]. Кроме того, было установлено [96], что адсорбция небольшого количества атомов серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при комнатной температуре приводит к появлению двумерного газа адатомов. При этом, как было показано с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), адатомы серебра донируют электроны в полосу поверхностных состояний, что приводит к значительному увеличению поверхностной проводимости [96]. При понижении температуры подложки до 250 К и ниже миграция адатомов серебра по поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ замедляется, и на поверхности формируется новая сверхструктура $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-Ag}$, которая демонстрирует высокую проводимость [97]. Подобный результат можно получить при адсорбции золота или меди на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$: формируется сверхструктура $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ с более высокой электрической проводимостью [46,92,93,98].

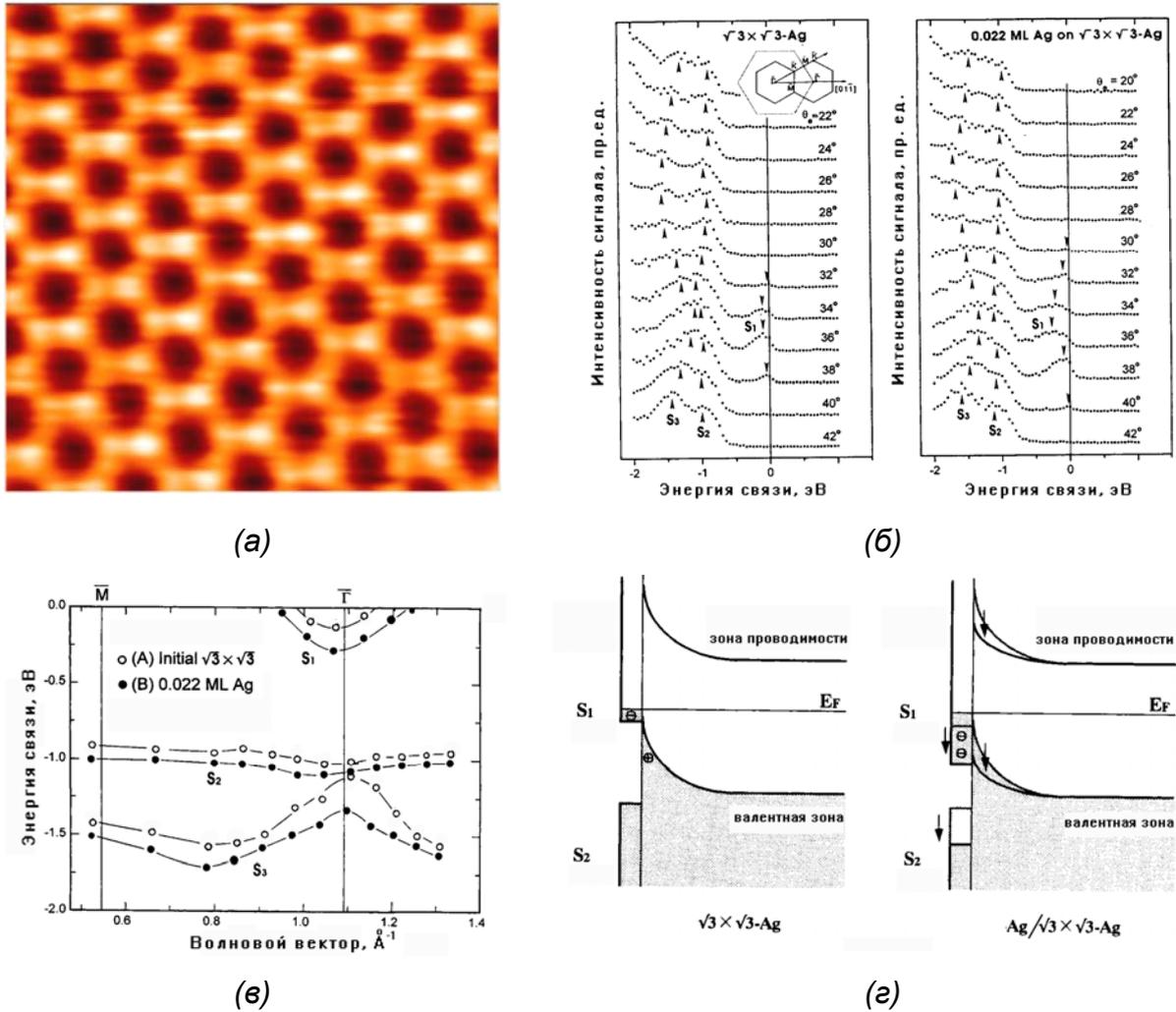


Рисунок 1.4 – (а) СТМ изображение ($5 \times 5 \text{ нм}^2$) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ (любезно предоставлено Д.В. Грузневым). (б) Спектры ФЭСУР и (в) дисперсия поверхностных состояний S_1 , S_2 и S_3 для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ и той же поверхности с адсорбированным серебром [96]. (г) Схематическая диаграмма поверхностных состояний и изгиба зон в приповерхностной области подложки [19].

Другой пример двумерного материала с относительно высокой проводимостью – тонкие плёнки висмута, которые демонстрируют квантовый размерный эффект [99], с одной стороны, а с другой – обладают поверхностью с металлической проводимостью [100,101], в то время как висмут является полуметаллом. Проводимость поверхностных состояний плёнки висмута $\text{Bi}(111)$ на поверхности $\text{Si}(111)$ оценивалась как $1,5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}/\square$ [102,103], что существенно выше, чем параметр Йоффе-Регеля для двумерного случая – $39 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$ [15].

Кроме того, упорядоченные поверхности являются перспективными для формирования магнитных структур. Например, островки кобальта на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ проявляют анизотропию магнитных свойств [104]. Более того, в

настоящее время основными проблемами спинтроники является генерация и контроль спин-поляризованных электронов [105]. Эффект Рашбы [106], возникающий в результате спин-орбитального взаимодействия, позволяет формировать зоны энергий, в которых находятся электроны с различными спинами, в немагнитном материале. Данным эффектом можно управлять приложением электрического напряжения. Данный эффект может найти применение в различных областях спинтроники, например, спиновых полевых транзисторах [107], а также может использоваться для разделения электронов с различным спином и в спиновом эффекте Холла [108-110]. Поверхностные состояния некоторых металлов, таких как золото [111], висмут [112] и сурьма [113] демонстрируют довольно сильный эффект Рашбы. Однако, из-за того, что электроны в поверхностных состояниях локализованы только в очень тонком слое в приповерхностной области подложки, данный эффект может проявляться только вблизи поверхности и не влияет на свойства подложки в целом, что важно для нанoeлектроники. Такое явление наблюдалось, например, для поверхностной реконструкции $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Bi, сформированной на поверхности плёнки серебра с покрытием 15 МС на подложке Si(111) [114,115].

Что касается электронного транспорта в упорядоченных поверхностных структурах, то их можно представить в виде аналога двумерной электронной системы [116], например, структур металл-окисел-полупроводник (МОП) на кремнии или в гетероструктурах на основе арсенида галлия [117]. Однако, в силу своей сверхмалой толщины электронные системы на основе поверхностных сверхструктур являются в этом смысле действительно двумерными, и, вследствие этого, представляют интерес как идеальная система для исследований двумерного электронного транспорта.

Таким образом, упорядоченные двумерные структуры, нанопроволоки и сверхтонкие плёнки на поверхности кремния представляют в последнее время повышенный интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и рассматриваются как потенциальные кандидаты для использования в полупроводниковой микро- и нанoeлектронике благодаря своим уникальным свойствам.

1.3 Электропроводность поверхности полупроводников

1.3.1 Общие сведения об электропроводности полупроводников

Внешнее электрическое поле, приложенное к однородному кристаллу, вызывает появление электрического тока, обусловленного переносом свободных носителей в разрешённых зонах кристалла, плотность которого

$$j = \sigma \cdot E . \quad (1.3)$$

Коэффициент пропорциональности σ называется удельной проводимостью вещества [118]. Согласно модели свободных электронов, когда наиболее слабо связанные электроны составляющих металл атомов могут довольно свободно перемещаться в объеме кристаллической решётки, электропроводность выражается как

$$\sigma = en\mu, \quad (1.4)$$

где n – концентрация носителей заряда, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд, μ [см²/В·с] – подвижность носителей заряда [118]. Для трёхмерных систем электрическая проводимость имеет размерность [Ом⁻¹·см⁻¹] (удельная проводимость), для трёхмерного случая $\sigma = [\text{Ом}^{-1}/\square]$ (поверхностная проводимость, то есть проводимость на единицу площади поверхности). Поверхностная проводимость σ не зависит от геометрических размеров кристаллического образца [117]. Из (1.4) следует, что изменения электрической проводимости образца могут быть вызваны изменением концентрации носителей заряда n и (или) их подвижности μ .

Подвижностью носителей заряда называют параметр, связывающий дрейфовую скорость носителей заряда с напряжённостью приложенного электрического поля:

$$v_d = \mu \cdot E, \quad (1.5)$$

откуда

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle, \quad (1.6)$$

где m^* - эффективная масса носителей заряда, которая обычно отличается от массы свободного электрона m_0 вследствие воздействия потенциального поля кристаллической решётки. $\langle \tau \rangle$ - среднее время свободного пробега, то есть среднее время движения электрона между двумя соударениями. Скорость дрейфа носителей v_d , через которую выражается плотность тока

$$j = nev_d \quad (1.7)$$

уменьшается экспоненциально со временем $\langle \tau \rangle$ после включения электрического поля. Обычно величина $\langle \tau \rangle$ имеет порядок 10^{-13} с [19], которая соответствует подвижности ~ 2000 см²/В·см, принимая $m^*=0,1m_0$. То есть при напряжении в 1 В, приложенном к образцу длиной 1 см, носители будут двигаться со скоростью 2000 см/с. Подвижность носителей заряда определяется рассеянием носителей на дефектах и на тепловых колебаниях решётки (фононах) [118].

Эффективная масса m^* может быть получена из зависимости $E(k)$ для валентной зоны и зоны проводимости:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (1.8)$$

где \hbar – постоянная Планка, k – волновой вектор. Согласно (1.8), m^* можно получить, исследуя изгиб энергетических зон, например, методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). В модели свободных электронов для металлов в трёхмерном случае концентрацию электронов можно вычислить, используя сферу Ферми:

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{|k| < k_F} dk. \quad (1.9)$$

Для поверхности сферы Ферми, площадь которой $S_F = 4\pi k_F^2$,

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{S_F}{4\pi} \right)^{3/2}, \quad (1.10)$$

с учётом (1.4) проводимость σ может быть записана, как

$$\sigma = \frac{e^2 l}{6\pi^2 \hbar} S_F, \quad (1.11)$$

где $l = v_F \langle \tau \rangle$ – длина свободного пробега, $v_F = (\hbar k_F)/m^*$. Концентрация носителей в (1.10) обычно вычисляется через плотность состояний $N(E)$:

$$n = \int_0^\infty f(E) N(E) dE, \quad (1.12)$$

где функция распределения Ферми-Дирака $f(E)$ задаётся как

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{T-E_F}{k_B T}} + 1} \cong \begin{cases} 1, (E \leq E_F) \\ 0, (E > E_F) \end{cases}, \text{ где} \quad (1.13)$$

k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для трёхмерных систем в модели свободных электронов

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1.14)$$

Подставляя (1.13) и (1.14) в (1.12), получим (1.10).

Подобным образом для двумерного случая S_F должна быть окружностью диска Ферми ($S_F = 2\pi k_F$), то есть

$$\sigma = \frac{e^2 l}{2\pi \hbar} S_F, \quad (1.15)$$

где

$$n = \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{|k| < k_F} dk = \frac{S_F^2}{(2\pi)^3}. \quad (1.16)$$

В рамках модели свободных электронов для двумерных систем плотность состояний

$$N(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \quad (1.17)$$

есть постоянная величина, которая не зависит от E , что отличается от трёхмерного случая.

Необходимо учитывать, что вышеуказанное можно отнести только к металлам или вырожденным полупроводникам, когда функция распределения Ферми-Дирака задаётся параметрической функцией. Для собственных или слаболегированных полупроводников такое приближение не может быть правильным, поскольку уровень Ферми E_F локализован в запрещённой зоне таким образом, что хвост распределения Ферми-Дирака играет важную роль в определении концентрации носителей. В таком случае вместо распределения Ферми-Дирака (1.13) часто используется распределение Больцмана

$$f_e(E) \cong e^{\frac{-(E-E_F)}{k_B T}} \quad (1.18)$$

для электронов проводимости, где E_F лежит ниже зоны проводимости на несколько величин $k_B T$. Подобным образом распределение дырок в валентной зоне определяется как

$$f_p(E) \cong e^{\frac{-(E_F-E)}{k_B T}}, \quad (1.19)$$

где E_F лежит выше валентной зоны.

Энергия электронов и дырок проводимости около дна или потолка зоны проводимости или валентной зоны, соответственно, может быть аппроксимирована как

$$E_n(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad E_p(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}, \quad (1.20)$$

где E_c и E_v – энергии дна и потолка соответствующих зон, m_n^* и m_p^* – эффективные массы электронов и дырок, соответственно.

Плотность состояний для трёхмерной системы с учётом (1.14):

$$N_n(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \quad (1.21)$$

$$N_p(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}.$$

Следовательно, концентрацию электронов проводимости и дырок можно получить, используя (1.12):

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f_n(E) N_n(E) dE \cong N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}}, \quad (1.22)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} f_p(E) N_p(E) dE \cong N_V e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}},$$

соответственно, где

$$N_c = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad N_V = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.23)$$

есть эффективная плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно. Эти уравнения говорят о том, что электрическая проводимость полупроводника осуществляется преимущественно электронами (полупроводник n -типа), когда E_F расположена вблизи E_c (что видно из (1.23) и (1.24) с учётом $(E_F - E_c)/k_B T \cong 0$ и $(E_F - E_V)/k_B T \gg 1$), либо дырки являются основными носителями (полупроводник p -типа), когда E_F лежит вблизи E_V ($(E_c - E_F)/k_B T \gg 1$ и $(E_V - E_F) \cong 0$). Положение E_F определяется условием нейтральности заряда между подвижными носителями и ионизированными примесями (донорами или акцепторами). Если использовать в полупроводнике в качестве примеси доноры, то в зоне проводимости происходит накопление электронов, уровень Ферми E_F будет подниматься в направлении зоны проводимости E_c . Если мы будем вводить акцепторную примесь, образование отрицательно заряженных ионов приведёт к исходу электронов из валентной зоны, что будет способствовать образованию дырок в данной полосе, а это, в свою очередь, вызовет сдвиг E_F в сторону E_V . В чистых или собственных полупроводниках концентрации электронов и дырок равны, и в данном случае E_F лежит посередине запрещённой зоны. Таким образом, концентрация носителей в объёме полупроводника определяется положением E_F , который зависит от типа и степени легированности материала, а также определяется температурой.

1.3.2. Электропроводность приповерхностной области полупроводников

Из-за разрыва трёхмерной периодичности объёмного кристалла электронные свойства вблизи поверхности сильно отличаются от электронных свойств в объёме. Дополнительные модификации в электронную структуру вносит и реконструкция поверхности, в том числе и вызванная адсорбцией других атомов при определённых условиях. Модификации касаются перераспределения плотности заряда в приповерхностной области, а также появления специфических электронных состояний, называемых *поверхностными состояниями*. Формирование новой электронной структуры

проявляется при исследовании транспортных свойств поверхности, например, поверхностной проводимости.

Рассмотрим основные механизмы проводимости и электронные эффекты в низкоразмерных структурах.

1.3.2.1 Проводимость через полосу поверхностных состояний.

Нарушение периодичности потенциала кристаллической решётки у поверхности приводит к появлению поверхностных энергетических состояний, которые значительно изменяют структуру энергетического спектра носителей заряда вблизи поверхности. Если мы имеем дело с поверхностью металлов или узкозонных полупроводников, где для описания электронной структуры применяется модель почти свободных электронов, то обычно говорят о *состояниях Шокли* [119]. Для обычных полупроводников обычно предполагается значительное возмущение потенциала в области поверхности, связанное, например, с реконструкцией поверхности или присутствием ненасыщенных (оборванных) связей. В этом случае речь идёт о *состояниях Тамма* [120,121]. Кроме того, возникновение поверхностных состояний может быть обусловлено наличием дефектов кристаллической решётки на поверхности, а также адсорбцией атомов на поверхности [122].

В реальных кристаллах поверхностные электронные состояния обычно формируются при наличии на поверхности координационно-ненасыщенных атомов. Дело в том, что для атомов самого верхнего слоя со стороны вакуума отсутствуют атомы-партнёры, с которыми можно было бы связываться так же, как в объёмной решётке. Это означает, что их волновые функции не перекрываются с волновыми функциями соседних атомов или перекрываются лишь частично. Каждая из атомных орбиталей, включенных в химические связи и формирующих одну из объёмных зон на поверхности, может давать вклад в один из уровней поверхностных состояний. Чем сильнее атомы на поверхности кристалла смещаются из своих объёмных положений в кристаллической решётке, тем сильнее отклонения поверхностных уровней энергии от объёмных.

Так, если в полупроводнике два атомных уровня формируют, соответственно, объёмные валентную зону и зону проводимости, разделённые запрещённой зоной, то на поверхности из-за того, что отсутствует часть соседних атомов, эти уровни становятся близкими уровням свободных атомов и отщепляются от объёмных зон [123]. Таким образом, на поверхности в запрещённой зоне объёмного полупроводника появляются уровни поверхностных состояний, которые в зависимости от близости расположения к валентной зоне или зоне проводимости имеют донорный или акцепторный характер (Рисунок 1.5).

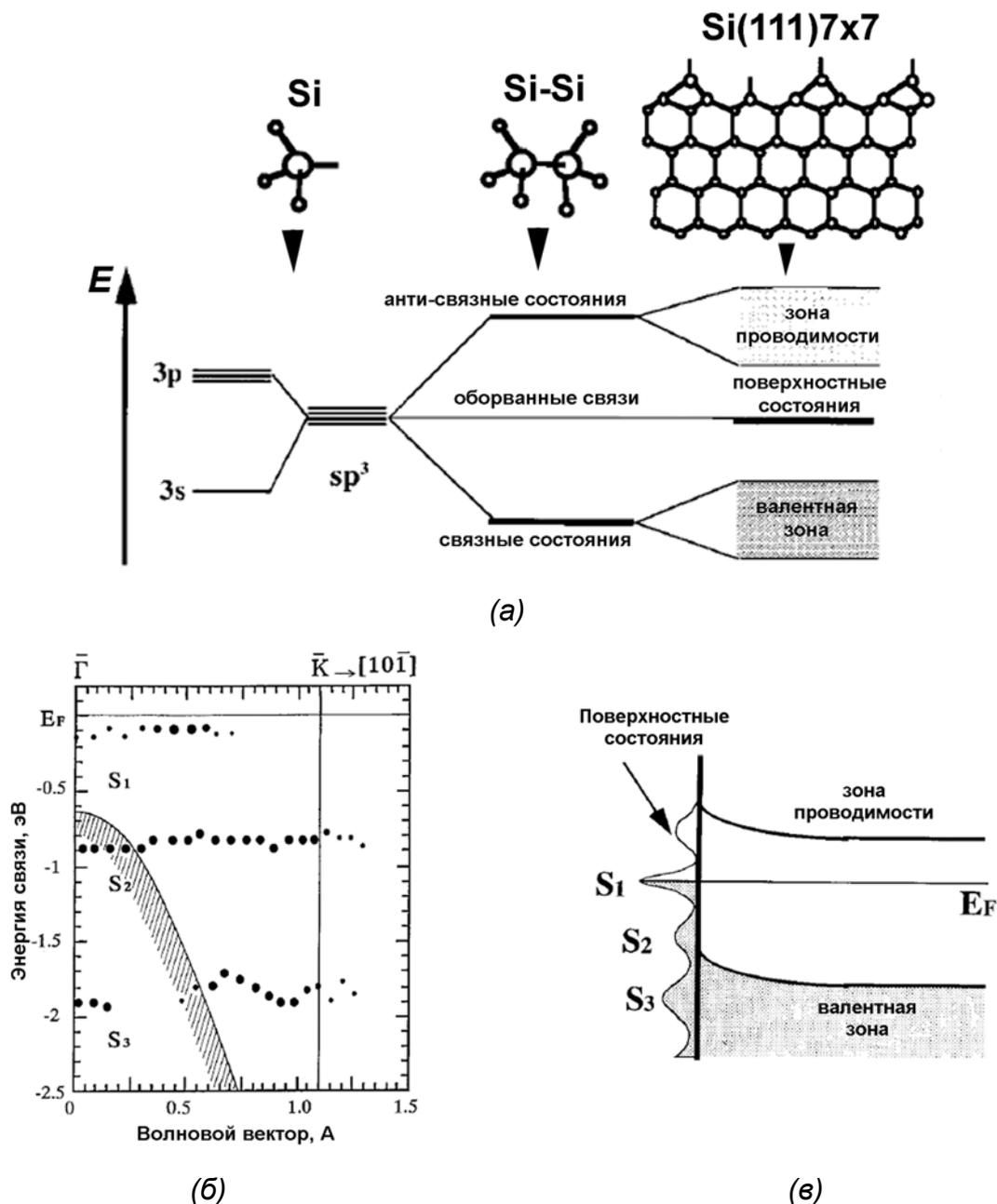


Рисунок 1.5 – (а) Схема энергетической структуры атома кремния и связей в объёме кристалла кремния и на поверхности Si(111)7×7. (б) Диаграмма дисперсии поверхностных состояний Si(111)7×7. (в) Зонная диаграмма приповерхностной области подложки Si(111)7×7. [19]

Такие нехарактерные для объёмного вещества энергетические уровни можно наблюдать для большинства полупроводниковых поверхностей, например, Si(111)7×7 (Рисунок 1.5б). Поверхностные состояния существенно изменяют энергетический спектр приповерхностной области полупроводника, приводя и к изменению пространственного заряда (изгиб зон) (Рисунок 1.5в). При этом в самом верхнем слое атомов формируется

уникальная электронная структура, абсолютно не похожая на электронную структуру объёмного вещества, которая может характеризоваться своей плотностью заряда, а также энергетической щелью (запрещённой зоной). Поэтому, подобно объёмным материалам, поверхности можно разделить на металлические и полупроводниковые (и даже изолирующие) в зависимости от зонной структуры поверхностных состояний. При этом металлическая поверхность имеет заметную плотность электронных состояний на уровне Ферми, или, другими словами, существует поверхностное состояние с дисперсией $E(\mathbf{k}_{\parallel})$, пересекающей уровень Ферми. Это означает, что зона поверхностного состояния заполнена частично. У полупроводниковой поверхности уровень Ферми находится в запрещённой зоне, и обычно зоны поверхностных состояний имеют меньшую дисперсию (зона с маленькой дисперсией соответствует большей величине эффективной массы электрона m^* , см. формулу (1.8)). Примерами полупроводниковых поверхностей являются поверхности Si(100)2×1 [124,125] и бездефектная Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In [126,127], а поверхности Si(111)7×7 [128,129] и Si(111)4×1-In [69] – металлические. Пример поверхности Si(111)7×7 показывает, что кристалл полупроводника может иметь поверхность с металлическими свойствами.

Когда адатомы на поверхности подложки формируют дальний порядок, образуя реконструкцию, их энергетические уровни становятся двумерными из-за того, что волновые функции адатомов перекрываются между собой и распространяются вдоль поверхности. Таким образом, при формировании на поверхности подложки упорядоченной реконструкции формируется дополнительная энергетическая зона, которая благодаря малой толщине реконструированной области и обширной площади поверхности имеет двумерный характер и достаточно большую протяжённость. Носители заряда в этой области под действием электрического поля двигаются вдоль поверхности так же, как и в объёме, с учётом, конечно же, размерного эффекта и явлений рассеяния на дефектах поверхности, что сильно уменьшает подвижность носителей. При этом электрический транспорт сильно зависит от природы зоны поверхностных состояний, металлической или полупроводниковой, а также от эффективной массы носителей в ней. Так, например, было установлено, что поверхностные состояния реконструкции Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag, также как и для реконструированных поверхностей Cu(111), Au(111), Ag(111), хорошо описываются в рамках модели свободных электронов [19,130], демонстрируя изотропную параболическую дисперсию с положительной эффективной массой m^* и минимумом энергии в точке $\bar{\Gamma}$ поверхностной зоны Бриллюэна. Из-за того, что в направлении, перпендикулярном поверхности подложки электронные состояния быстро затухают, электроны двигаются только в направлении вдоль поверхности, что

является аналогом двумерной электронной системы [131], только на поверхности кристалла.

1.3.2.2 Проводимость через слой пространственного заряда.

Присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника возмущает электронную структуру в объёме полупроводникового материала, приводя к изгибу зон в приповерхностной области (см. рисунок 1.5в).

Рассмотрим полупроводник *n*-типа (Рисунок 1.6а). Глубоко в объёме положение уровня Ферми смещено из-за легирования от середины запрещённой зоны в сторону дна зоны проводимости. На поверхности положение поверхностных состояний закреплено внутри запрещённой зоны. Если поверхность и объём полупроводника привести в состояние контакта заполненные донорные уровни объёма оказываются выше незаполненных поверхностных состояний. Такая ситуация является энергетически невыгодной, и для того, чтобы область контакта привести в состояние равновесия, электроны с донорных уровней будут переходить на свободные поверхностные состояния до тех пор, пока уровни Ферми объёма и поверхности не выровняются (Рисунок 1.6б). В результате на поверхности аккумулируется дополнительный отрицательный заряд, а приповерхностная область оказывается обеднённой электронами. Эту область называют *слоем пространственного заряда*. Аналогичное рассмотрение для случая полупроводника *p*-типа показывает, что поверхность аккумулирует положительный заряд и зоны изогнуты вниз к поверхности. Данные примеры соответствуют случаю, когда слой пространственного заряда представляет собой обеднённый слой, то есть носители вытеснены из приповерхностной области, и, следовательно, электрическая проводимость слоя пространственного заряда мала. В случае, когда зона поверхностных состояний расположена близко к краю запрещённой зоны объёма, то изгиб зон приводит к образованию обогащённого слоя. Этот слой будет обогащён дырками, если зона поверхностных состояний находится вблизи потолка валентной зоны объёма, и обогащён электронами, если поверхностная зона находится вблизи дна зоны проводимости. Обогащение свободными носителями приводит к увеличению поверхностной проводимости. В случае сильного изгиба зон неосновные носители могут преобладать в слое пространственного заряда, и образуется инверсный слой.

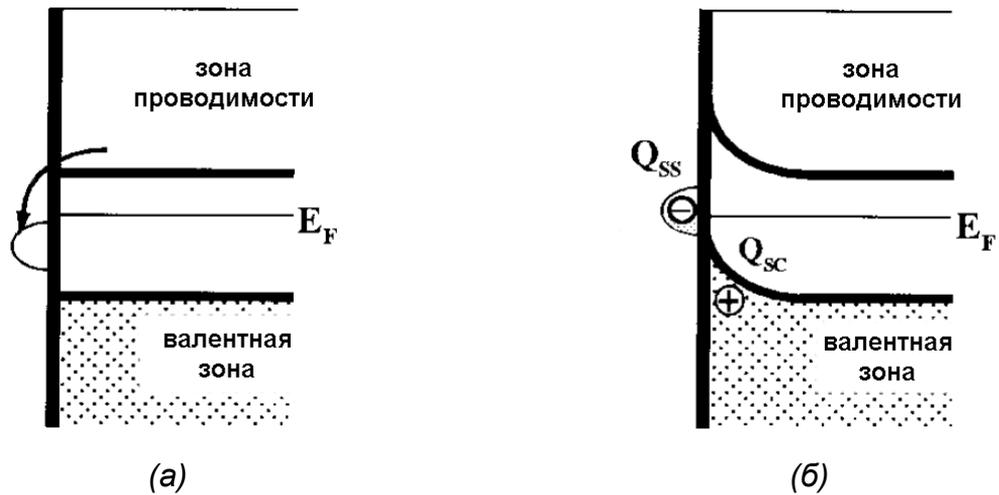


Рисунок 1.6 – Формирование слоя объёмного заряда в приповерхностной области подложки, индуцированного поверхностными состояниями в запрещённой зоне: (а) неравновесное состояние, (б) равновесное состояние.

Концентрация избыточных носителей в слое пространственного заряда может быть вычислена с помощью решения уравнения Пуассона [132], если известна величина изгиба зоны. Вычисление осуществляется для направления z , расположенном нормально к поверхности, причём за положительное направление принимается движение вглубь полупроводника от поверхности, где $z = 0$, а для области вакуума $z < 0$ (Рисунок 1.7). Вертикальная ось на рисунке 1.7 показывает энергию электрона, между зоной проводимости и валентной зоной имеется запрещённая зона. $E_i(z)$ – середина запрещённой зоны и является функцией z , E_F – уровень Ферми – не является функцией и располагается горизонтально.

Разницу потенциалов возле поверхности можно выразить как

$$\Phi(z) = \frac{1}{e}(E_F - E_i(z)), \quad (1.24)$$

уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}, \quad (1.25)$$

где ε - диэлектрическая постоянная полупроводника.

Плотность заряда $\rho(z)$ представляется как

$$\rho(z) = e(N_D - N_A + p(z) - n(z)), \quad (1.26)$$

где N_D и N_A – плотности ионизированных доноров и акцепторов, $p(z)$ и $n(z)$ – концентрации дырок и электронов проводимости, соответственно. Первые два члена в

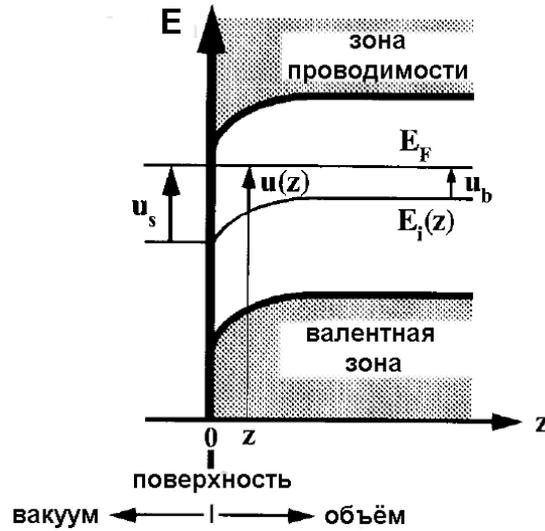


Рисунок 1.7 – Параметры для расчёта концентрации носителей заряда в приповерхностной области пространственного заряда.

формуле (1.26) являются постоянными величинами, тогда как $p(z)$ и $n(z)$ являются переменными.

В объёме $z \rightarrow \infty$, $p(z) = p_b$ и $n(z) = n_b$ – концентрации дырок и электронов, соответственно, в объёме, которые, в свою очередь, должны быть равными N_D и N_A для невырожденных полупроводников, в которых легирующая примесь полностью ионизирована. Согласно статистике Ферми, и, используя безразмерную величину $u(z) = e\Phi(z)/k_B T = (E_F - E_i(z))/k_B T$, получим концентрации носителей

$$n(z) = n_i e^{u(z)}, \quad p(z) = n_i e^{-u(z)}. \quad (1.27)$$

Для объёма получаем

$$N_D = n_b = n(z \rightarrow \infty) = n_i e^{u_b}, \quad N_A = p_b = p(z \rightarrow \infty) = n_i e^{-u_b} \quad (1.28)$$

где n_i – собственная концентрация носителей, которая равна

$$n_i = N_c e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = N_v e^{\frac{E_g}{2k_B T}} = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (1.29)$$

Для простоты примем $m_n^* \equiv m_p^* \equiv m^*$, $E_g = E_c - E_v$. $u_b \equiv u(z \rightarrow \infty)$ определим, как положительную для полупроводников n -типа и отрицательную для p -типа. Для поверхности величина $u_s \equiv u(z \rightarrow 0)$, которая отличается от u_b , если зоны искривлены, и равна u_b , если зоны плоские. Тогда уравнение Пуассона можно переписать как

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} = -\frac{2en_i}{\varepsilon} \{sh(u_b) - sh(u(z))\}. \quad (1.30)$$

Интегрируя данное уравнение, получим первую производную потенциала $d\Phi(z)/dz$, которая равна электрическому полю:

$$\frac{d\Phi(z)}{dz} = \sqrt{\frac{2n_i k_B T}{\varepsilon}} F(u(z), u_b), \quad (1.31)$$

где функция $F(u(z), u_b)$ определяется как

$$F(u, u_b) = \sqrt{2} \{ (u_b - u) \operatorname{sh}(u_b) - \operatorname{ch}(u_b) + \operatorname{ch}(u) \}^{1/2}. \quad (1.32)$$

В результате мы получим концентрацию электронов Δn [см⁻²] в приповерхностном слое объёмного заряда:

$$\Delta n = \int_0^\infty \{ n(z) - n_b \} dz = n_i L_D \int_{u_s}^{u_b} \frac{e^u - e^{u_b}}{F(u, u_b)} du, \quad (1.33)$$

$$\text{где } L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2e^2 n_i}} - \text{длина Дебая.} \quad (1.34)$$

Последнее выражение получено интеграцией по u вместо z , используя отношение $du/dz = (e/k_B T)(d\Phi/dz)$. Аналогичное выражение можно получить для дырок:

$$\Delta p = \int_0^\infty \{ p(z) - p_b \} dz = n_i L_D \int_{u_s}^{u_b} \frac{e^{-u} - e^{-u_b}}{F(u, u_b)} du. \quad (1.35)$$

В конечном итоге проводимость через слой объёмного заряда может быть представлена умножением подвижности носителей и их концентрации:

$$\Delta \sigma_{SC} = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p), \quad (1.36)$$

где μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок в слое. Они предполагаются быть такими же, как и в объёме, но могут быть и меньше из-за рассеяния носителей на поверхности [133]. На рисунке 1.8 показана проводимость $\Delta \sigma_{SC}$, как функция положения E_F внутри запрещённой зоны.

Если у поверхности E_F расположен около максимума валентной зоны, полосы изгибаются вверх таким образом, что приповерхностный слой становится обогащённым носителями-дырками. Если E_F расположен вблизи зоны проводимости, полосы изгибаются вниз, и мы имеем дело с избытком электронов в слое объёмного заряда. Оба случая будут приводить к увеличению поверхностной проводимости. Если учитывать рассеяние носителей на поверхности, $\Delta \sigma_{SC}$ будет уменьшаться более плавно на краях запрещённой зоны. Если E_F находится посередине запрещённой зоны, слой объёмного заряда будет обеднённым, и проводимость будет низкой.

Для того, чтобы оценить изгиб энергетических зон и проводимость слоя объёмного заряда, необходимо знать положение E_F в приповерхностной области, информацию о

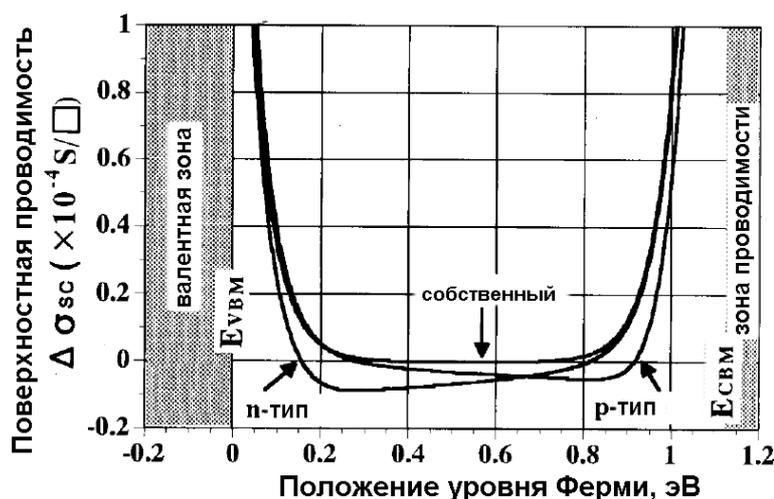


Рисунок 1.8 – Зависимость поверхностной проводимости для слоя объёмного заряда от положения уровня Ферми для подложки кремния *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением 20 Ом·см и собственного кремния при комнатной температуре. E_{VBM} и E_{CBM} – уровни энергии для потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, соответственно [19].

котором можно получить с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии.

Инверсный слой на поверхности, который является электрически изолированным от объёма нижележащим обеднённым слоем, представляет большой интерес для изучения явлений электронного транспорта. Носители заряда в этом слое свободно перемещаются вдоль поверхности и представляют собой двумерный электронный газ. В направлении, перпендикулярном поверхности, энергетические уровни квантованы вследствие того, что потенциал ограничен между обеднённым слоем под поверхностью и вакуумом. Аналогом такого двумерного газа можно считать скопление носителей заряда в гетеропереходах, например, таких как GaAs/GaAlAs [117]. Подобные системы демонстрируют уникальные свойства, например, квантовый эффект Холла и различные магниторезистивные эффекты [134,135].

1.3.2.3 Проводимость сверхтонких плёнок адсорбата

Если покрытие адсорбата достаточно для того, чтобы образовать сплошную плёнку на поверхности подложки, электрическая проводимость по такой сверхтонкой плёнке (её толщина может быть сравнима с размерами атомов адсорбата) может осуществляться только выше некоторого порога перколяции [136]. Начальная стадия роста плёнки приводит сначала к появлению двумерных островков на поверхности, которые с

увеличением покрытия адсорбата начинают увеличиваться и иногда (например, серебро при низких температурах [137] или золото на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu [56] при комнатной температуре) растут в плоскости, постепенно перекрываясь с соседними островками и образуя подобие сетки проводящих островков, соединённых друг с другом.

Транспорт носителей заряда, рассеивающихся на поверхности или межфазной границе между плёнкой и подложкой, зависит от морфологии поверхности и кинетики процессов, происходящих в этой плёнке в момент её формирования или при воздействии на неё дополнительной адсорбцией или иными неравновесными условиями.

Хорошо известно, что при послойном росте атомных слоёв на поверхности наблюдаются периодические изменения электрической проводимости [138-141]. Это вызвано действием либо классического размерного эффекта, либо квантового эффекта, благодаря которым подвижность носителей может существенно изменяться. Размерный эффект обусловлен периодическими изменениями плотности ступеней и террас при послойном росте атомного слоя. Ступени оказывают рассеивающее действие на носители заряда, уменьшая их длину свободного пробега, и это есть основная причина уменьшения их подвижности, тогда как на террасах носители отражаются упруго, что слабо сказывается на их длине свободного пробега. Так как послойный рост заключается в периодическом образовании и исчезновении двумерных островков, плотность ступеней меняется также периодически, а, следовательно, осциллирует и проводимость такой плёнки.

Квантовые эффекты начинают сказываться, когда толщина проводящего слоя равна половине длины волны носителей, которые находятся в этом слое. При этом условии рассеяние носителей на поверхности и на границе подложка-плёнка уменьшается, что приводит к увеличению электрической проводимости. Согласно [142], когда толщина d атомного слоя составляет половину длины волны Ферми носителей заряда:

$$d = \frac{n}{2} \lambda_F, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.37)$$

электроны занимают новые энергетические уровни, увеличивая, таким образом, плотность состояний на уровне Ферми, что в итоге приводит к увеличению проводимости. Так как толщина атомного слоя кратна размеру атомов, из которых состоит плёнка, то требование к такой плёнке моноатомной толщины будет выражаться как

$$d_0 n' = \frac{n}{2} \lambda_F, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad n' = 1, 2, 3, \dots \quad (1.38)$$

Квантовый эффект возникает, когда разница между $d_0 n'$ и $n \lambda_F / 2$ мала по сравнению с λ_F [138].

Другой аспект электропроводности сверхтонких слоёв – это перколяция проводимости. Если покрытие материала превышает некоторый порог перколяции, когда, например, островки растущего слоя начинают соединяться между собой, формируя на поверхности путь для прохождения тока, проводимость через такую систему начинает возрастать [143,144]. Теория перколяции [145] предсказывает рост проводимости вблизи порога перколяции в зависимости от покрытия материала на поверхности:

$$\Delta\sigma(\theta) \sim (\theta - \theta_c)^t \text{ для } \theta > \theta_c, \quad (1.39)$$

где θ_c – критическое покрытие. Согласно теории, критическое покрытие всегда находится вблизи 1 для послойного роста материала (двумерный случай) [146], а для треугольной решётки значение $\theta_c=0,5$ [147].

1.3.3 Влияние поверхностных реконструкций на электропроводность подложки

Если к поверхности монокристаллического полупроводника с поверхностной фазой подвести два электрических контакта и приложить напряжение, возникший электрический ток будет протекать как в объёме полупроводника, так и в некоторой приповерхностной области (Рисунок 1.9). Соответственно, измеряемая проводимость такого образца будет иметь вид:

$$\sigma = \sigma_b + \Delta\sigma_s, \quad (1.40)$$

где σ_b – проводимость объёмного вещества, а $\Delta\sigma_s$ – некоторое дополнение к объёмной проводимости, связанное с поверхностью. Как было показано выше, эта дополнительная проводимость может быть обусловлена протеканием электрического заряда (а) через полосу поверхностных состояний, присутствующих в электронной структуре поверхностных реконструкций, (б) через слой пространственного заряда в приповерхностном слое подложки, (в) через металлические или полупроводниковые слои, формирующиеся на поверхности при концентрации адсорбированных атомов выше порога перколяции.

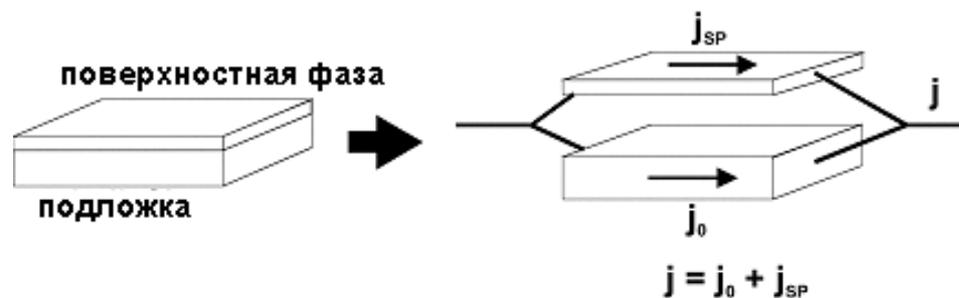


Рисунок 1.9 – Схема разделения каналов проводимости: объёмного – через объёмную часть подложки и дополнительного – через приповерхностную область подложки.

Для того, чтобы выделить вклад поверхности в проводимость, необходимо измерить изменения проводимости в условиях сверхвысокого вакуума после контролируемых изменений состояния поверхности. При этом необходимо соблюдать условия, при которых объёмная составляющая проводимости не подвергается существенной модификации, или эта модификация свойств объёма проводится контролируемым образом. Если данные условия соблюдены, то можно считать, что изменения проводимости подложки связаны только с изменениями на поверхности образца. Такие изменения можно вызвать, например, адсорбцией чужеродных атомов на поверхность. Атомы могут иметь избыточный заряд, который при перетекании его на поверхность вызывает изгиб зон в приповерхностной области подложки. В случае же формирования новой сверхструктуры электронная структура поверхности может измениться существенным образом благодаря появлению новых электронных состояний. Если же адсорбция атомов не приводит к формированию новых упорядоченных структур на поверхности, атомы адсорбата могут вызвать разрушение кристаллической структуры поверхностной фазы, которая находилась на поверхности до адсорбции, и такой процесс тоже может привести к изменению поверхностной проводимости (Рисунок 1.10а). Другой способ модификации проводимости – это уменьшение количества дефектов на поверхности: удаление доменных стенок, сглаживание рельефа поверхности, фазовые переходы на поверхности – совершенствование данных способов, несомненно, даст возможность управлять свойствами поверхности, что будет иметь широкое практическое значение при построении наноразмерных приборов для полупроводниковой микроэлектроники.

Представляется возможным следующий подход к определению проводимости поверхностных фаз на полупроводниковой поверхности. Толщина поверхностной фазы является очень малой величиной и определяется кристаллической структурой самого верхнего слоя подложки, изменившего свои свойства после взаимодействия атомов адсорбата и атомов подложки в результате релаксации или реконструкции. При этом при описании поверхностных структур обычно говорится не о толщине двумерной упорядоченной плёнки, а о покрытии, как атомов адсорбата, так и атомов подложки, измеряемой в монослоях. Толщину поверхностных структур можно определить лишь оценочно, например, определяя её из таблицы соответствия толщины 1 монослоя атомов какого-либо вещества на соответствующей поверхности. Так, например, толщина 1 МС золота на поверхности Si(100) равна 0,115 нм [7]. Поэтому очевидно, что электрический контакт измерительного зонда с поверхностной фазой обеспечить довольно трудно, не

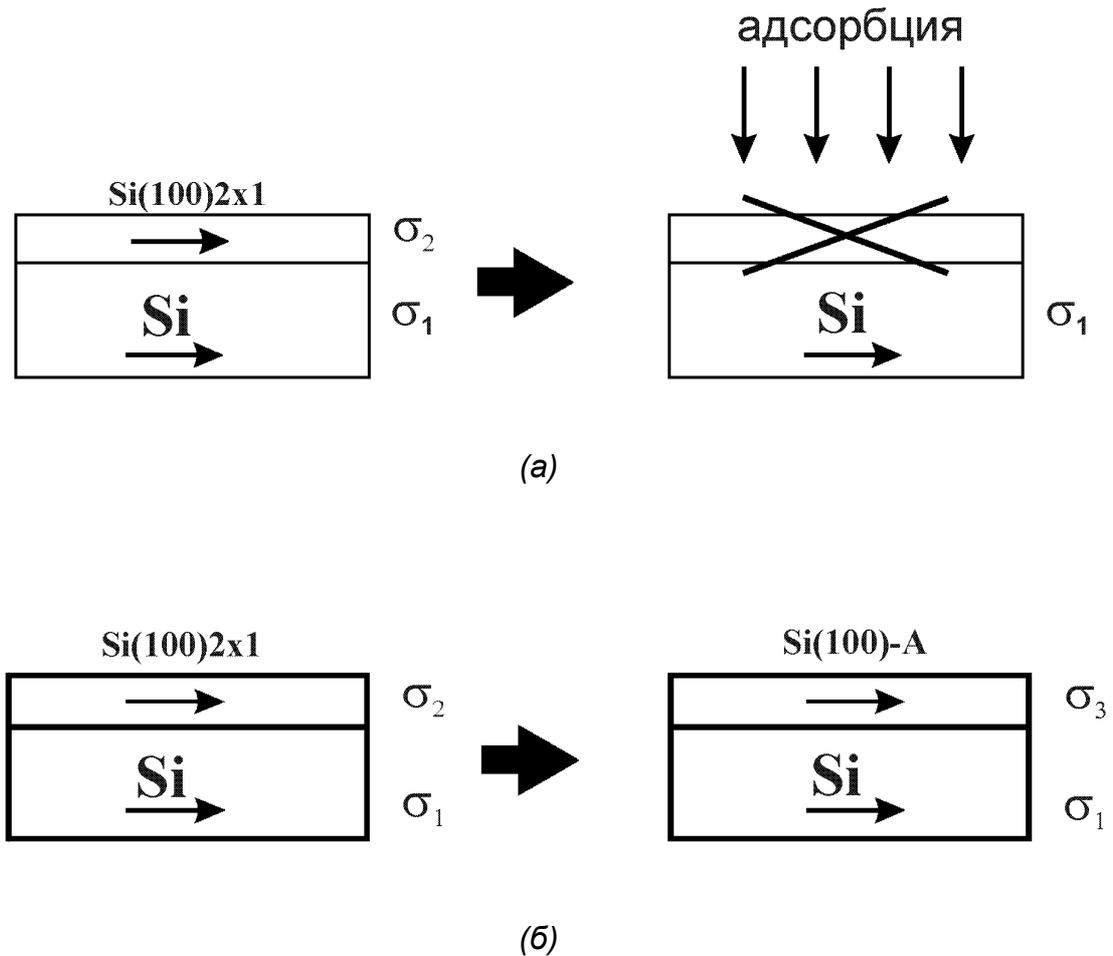


Рисунок 1.10 – (а) Удаление дополнительного канала проводимости при разрушении поверхностной фазы. (б) Образование нового канала проводимости при формировании поверхностной фазы кремний-адсорбат.

контактируя при этом с объёмом подложки. К тому же механический контакт зонда неизбежно приводит к локальному разрушению упорядоченной структуры поверхности той области, которая находится непосредственно под зондом [148]. Это приводит к тому, что измеряемая таким образом проводимость всегда имеет две составляющие: проводимость через объёмный кремний и через поверхностную фазу, которая, если обладает проводящими свойствами, образует дополнительный канал проводимости на поверхности подложки, где электрический ток протекает в самом верхнем приповерхностном слое параллельно поверхности.

После формирования некоторых поверхностных фаз на кремниевой подложке при равновесных условиях электрические измерения, проведённые четырёхзондовым методом, часто фиксируют изменение электрической проводимости подложки. При этом необходимо помнить, что поверхностная фаза может не только изменять кристаллическую

структуру поверхности подложки, но и влиять на электронную структуру приповерхностной области подложки. Это происходит в результате изгиба зон приповерхностной области подложки, вызванным наличием дополнительного заряда, индуцированного новыми электронными состояниями, появившимися в запрещённой зоне [13]. Если мы измерим проводимость атомарно-чистой подложки кремния, которая, в свою очередь, при высокотемпературной очистке поверхности тоже реконструируется и образует свои поверхностные фазы $\text{Si}(111)7\times 7$ или $\text{Si}(100)2\times 1$, то измеренное значение проводимости будет состоять из проводимости объёма подложки σ_1 и проводимости поверхностной фазы чистого кремния σ_2 (Рисунок 1.10б). Адсорбируя некоторое количество адсорбата А, достаточного, чтобы сформировать поверхностную фазу Si-A, мы получим поверхностную фазу, свойства которой отличаются от свойств поверхностной фазы чистого кремния. Тогда проводимость такой подложки будет состоять из проводимости объёма σ_1 , которая будет такой же, как и в предыдущем случае, и проводимости новой поверхностной фазы Si-A - σ_3 . Таким образом, можно оценить вклад поверхностной фазы адсорбата в проводимость подложки как

$$\Delta\sigma = (\sigma_1 + \sigma_3) - (\sigma_1 + \sigma_2) = \sigma_3 - \sigma_2. \quad (1.41)$$

Фиксируемые изменения проводимости, как показали эксперименты, однако, не являются значительными, что связано с сильным шунтирующим действием подложки. Но если принять во внимание тот факт, что толщина поверхностной фазы может быть порядка нескольких ангстрем, а подложки – около 500 микрон, то становится вполне очевидным, что фиксируемые значения проводимости свидетельствуют о хороших проводящих свойствах этого материала.

Таким образом, чтобы выделить и измерить вклад поверхностной фазы в общую проводимость подложки, необходимо в сверхвысоком вакууме сформировать на кремниевой подложке поверхностную фазу, измерить поверхностную проводимость такой подложки и сравнить с проводимостью чистого кремния.

1.4 Экспериментальное оборудование и методы

1.4.1 Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной (СВВ) установке DEL-300 “RIBER” в лаборатории технологий двумерной микроэлектроники Института автоматики и процессов управления ДВО РАН. Установка оснащена магниторазрядным ионным насосом, измерителем давления остаточных газов (ионизационный манометр), системой дифракции медленных электронов, четырёхзондовой головкой для измерения удельного

сопротивления и проводимости кремниевых подложек *in situ*. Предельный вакуум в установке составляет $2 \cdot 10^{-10}$ Тор, рабочий вакуум не хуже $1 \cdot 10^{-9}$ Тор.

Схема СВВ установки приведена на рисунке 1.11. По окружности камеры на разъёмных фланцевых соединениях с медными уплотнителями располагаются основные приборы и испарители. На верхнем горизонтальном фланце смонтирован прецизионный манипулятор, позволяющий перемещать образец в горизонтальной плоскости в пределах ± 12 мм вдоль взаимно перпендикулярных осей и в пределах ± 20 мм по вертикали, а также перемещать образец вокруг вертикальной оси на 360° . Точность перемещений составляет 0,01 мм, точность поворота $0,1^\circ$. Держатель образцов жёстко соединён с манипулятором. Конструкция держателя рассчитана на одновременное помещение в камеру двух образцов. Образцы монокристаллического кремния устанавливались в предварительно отожжённые танталовые лепестки. Нагрев образцов осуществлялся пропусканием через них переменного тока. Источники адсорбатов находятся на разных фланцах и закрываются друг от друга с помощью экранов из танталовой фольги.

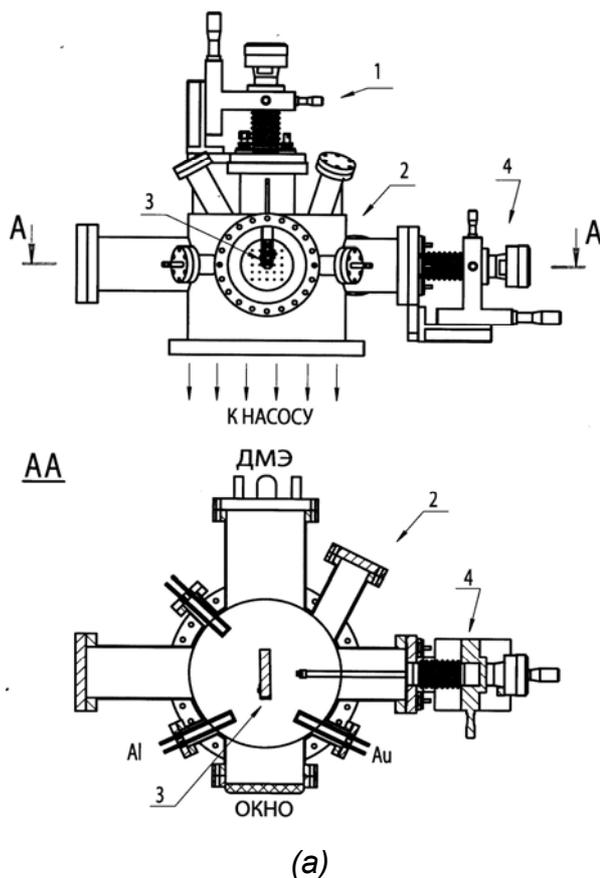
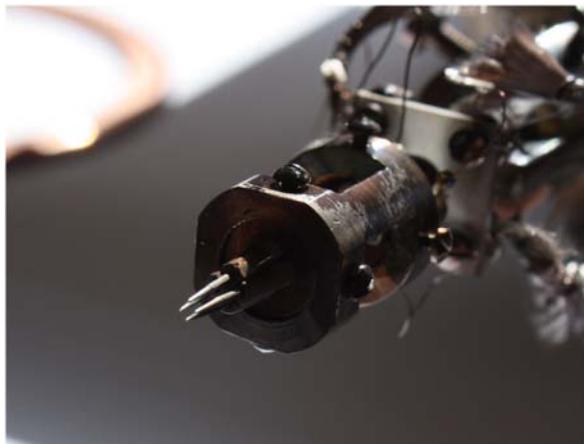


Рисунок 1.11 – (а) Схема экспериментальной установки RIBER DEL-300: 1 – манипулятор, 2 – основная камера, 3 – исследуемый образец, 4 – четырёхзондовая приставка для электрических измерений. (б) Фотография установки.



(a)



(б)

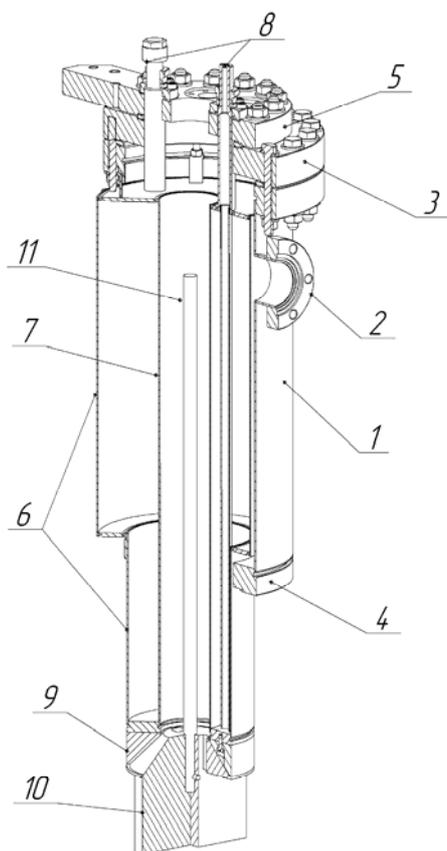
Рисунок 1.12 – Фотографии измерительных четырёхзондовых головок в СВВ камере: (а) с расположением зондов в линию, (б) с расположением зондов по углам квадрата.

В качестве основных методов исследования поверхности подложек кремния (100) и (111) использовались метод дифракции медленных электронов и метод измерения удельного сопротивления полупроводниковых подложек четырёхзондовым методом.

Для изучения дифракции медленных электронов использовался дифрактометр SPECTALEED фирмы Omicron NanoTechnology GmbH, совмещённый с электронным Оже-спектрометром с анализатором типа задерживающее поле.

Четырёхзондовая головка для электрических измерений смонтирована на четырёхступенном манипуляторе на отдельном фланце (см. рисунок 1.11). Зонды изготовлены из вольфрама, в качестве изоляции использовалась керамика, соединительные провода – медные. Использовались два типа четырёхзондовых головок: одна – с расположением зондов в линию с межзондовым расстоянием 1,3 мм и вторая – с расположением зондов по углам квадрата с межзондовым расстоянием 0,6 мм (Рисунок 1.12). Зонды оснащены пружинами для достижения достаточно упругого контакта, чтобы обеспечить равномерное прилегание зондов к поверхности. Заточка зондов производилась электролитическим методом в 10% растворе КОН.

Для измерения поверхностной проводимости использовался источник тока, совмещённый с измерителем напряжения Keitley 2000, который позволяет проводить измерения четырёхзондовым методом в диапазоне токов 1 нА – 1 мА и обладает внутренним сопротивлением более 10^9 Ом. Измерения проводились как при комнатной температуре образцов, так и при пониженных температурах при охлаждении образцов жидким азотом. Значения тока менялись от 0 до 100 мкА, фиксируемое напряжение не превышало 50 мВ. При каждом измерении контролировалась вольт-амперная



(a)



(б)

Рисунок 1.13 – Низкотемпературная приставка для охлаждения образцов *in situ* жидким азотом: (а) Схема: 1 – внешний корпус, 2 – фланец DN38, 3 – переходник, 4 – нижний фланец DN100, 5 – верхний фланец DN100, 6 – внешняя стенка резервуара, 7 – внутренняя стенка резервуара, 8 – трубки для подачи жидкого азота, 9 – медное основание, 10 – медный грибок, 11 – вращающаяся ось, на которой закреплён грибок.

(б) Фото низкотемпературной приставки, смонтированной на СВВ установке DEL-300 RIBER в сборе с манипулятором.

характеристика измерительной системы с целью соблюдения её линейности, подтверждающей хорошую омичность контактов.

Для охлаждения образцов использовалась низкотемпературная приставка, представляющая собой резервуар с жидким азотом (Рисунок 1.13), который устанавливался на сверхвысоковакуумной камере. Образец размещался в специальном держателе, который находился в контакте с медным грибком, в верхнем положении которого он соединялся с резервуаром. При этом положение образца позволяло проводить наблюдения картин ДМЭ при охлаждении, а также измерять электропроводность в диапазоне температур от 150 до 300 К. Температура образца контролировалась с помощью термопары, находящейся в непосредственном контакте с держателем образца.

Часть исследований кристаллической структуры подложек и морфологии поверхности была проведена на отдельной СВВ установке, оснащенной сканирующим туннельным микроскопом OMICRON NanoTechnology.

В следующих параграфах приводится краткое описание используемых в настоящей работе методов исследования.

1.4.2 Метод дифракции медленных электронов

Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) является одним из основных дифракционных методов изучения структуры поверхности [10]. В основе этого метода лежит угловое распределение упруго отраженных электронов с энергией 10-500 эВ при облучении поверхности моноэнергетическим электронным пучком. Высокая чувствительность метода ДМЭ к структуре поверхности обусловлена в первую очередь тем, что длина свободного пробега медленных электронов до неупругого рассеяния очень мала ($\sim 10 \text{ \AA}$), то есть электрон, проникший на глубину более 5 \AA от поверхности, имеет очень мало шансов возвратиться в вакуум без потерь энергии и дать вклад в дифракционную картину. Следовательно, в формировании картины ДМЭ принимают участие только ближайшие к поверхности слои атомов.

Монохроматичный пучок электронов с энергией E и волновым вектором k ($k=2\pi/\lambda$, где λ - длина волны электрона) падает на поверхность кристалла под углом ϕ к нормали. При дифракции на двумерной поверхности решётки с периодами \mathbf{a} и \mathbf{b} образуется ряд дифрагированных пучков с энергией E и волновым вектором $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{G}(hk)$, где $\mathbf{G}(hk)$ – вектор двумерной обратной решётки [10]. Возникающие дифракционные пучки определяются пересечением сферы Эвальда радиусом $1/\lambda$ с обратной решёткой кристалла, имеющей в случае двумерной дифракции вид стержней (Рисунок 1.14а). Для случая рассеяния электронов на поверхностном слое атомов, то есть дифракции на двумерной решётке с векторами основных трансляций \mathbf{a} и \mathbf{b} , мы имеем обратную решётку, представляющую собой набор прямых линий, пересекающих плоскость прямой решётки в точках, определяемых единичными векторами обратного пространства \mathbf{a}^* и \mathbf{b}^* , где

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0; \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Дифракционные максимумы наблюдаются при выполнении условия Вульфа-Брегга:

$$k'_n = k_n^0 + 2\pi G, \quad (1.43)$$

где k'_n и k_n^0 – компоненты волнового вектора электрона до и после рассеяния, параллельные плоскости решётки, G – вектор обратной решётки. Направление

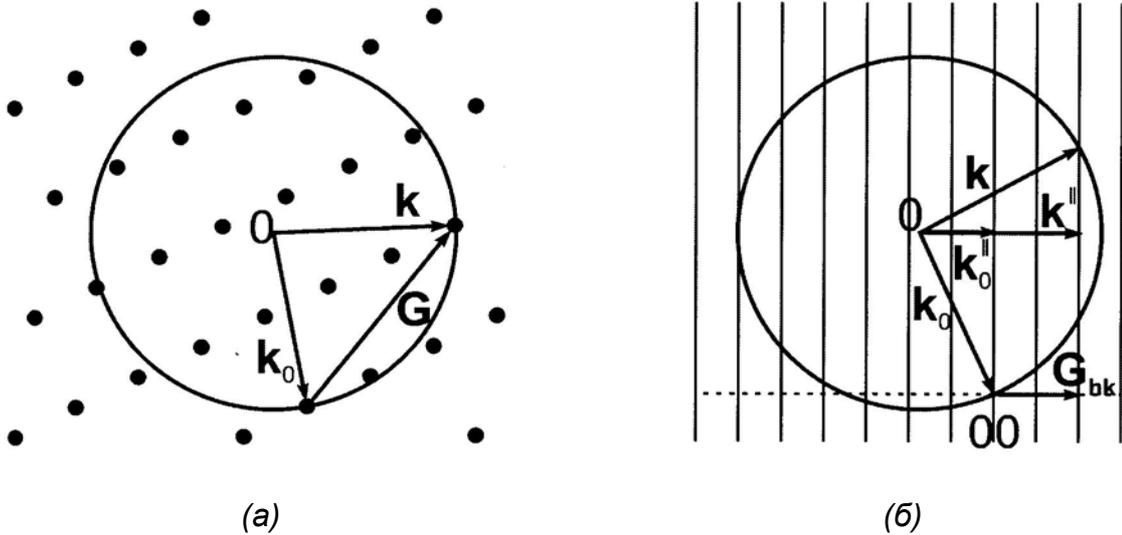


Рисунок 1.14 – Построение Эвальда: (а) для дифракции на трёхмерной решётке, (б) для дифракции на двумерной решётке поверхности [13].

дифракционных максимумов определяется точками пересечения сферы Эвальда радиусом k с линиями обратной решётки (Рисунок 1.14б). Для строго двумерного случая линии обратной решётки непрерывны, поэтому для любых энергий электронов может быть выполнено условие (1.43), при этом интенсивность дифракционных максимумов не зависит от длины волны.

Анализ дифракционной картины позволяет найти симметрию и периоды поверхностной решётки. При нормальном падении первый дифракционный пучок будет давать рефлекс на некотором расстоянии от центра, равном

$$r = R \frac{\lambda}{a} = \frac{2\pi\hbar}{a\sqrt{2mE_p}}, \quad (1.44)$$

где R – радиус кривизны экрана, a – минимальное расстояние между атомами на поверхности, m – масса электрона.

Важной характеристикой электронного пучка, применяемого для исследования поверхности, является ширина когерентности первичных электронов [149]. Причиной некогерентности электронов в пучке является разброс скоростей электронов по величине и направлениям, что обусловлено температурой катода и несовершенством электронной оптики пушки. Оценки показывают, что характерная величина электронного волнового пакета составляет порядка 100 \AA . Участок поверхности такого размера даёт когерентное рассеяние электронов. Малая величина Δx является причиной того, что метод ДМЭ нечувствителен к крупномасштабным несовершенствам поверхности. Четкие картины ДМЭ наблюдаются до тех пор, пока на поверхности имеется достаточное количество

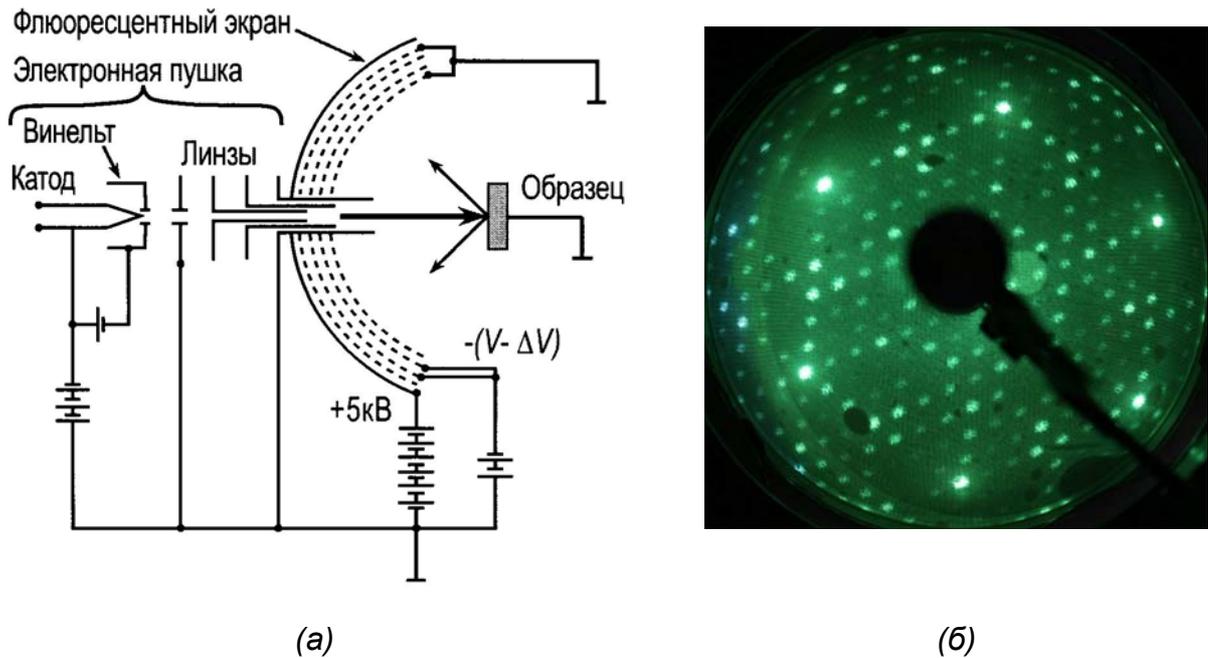


Рисунок 1.15 – (а) Схема стандартной четырёхсеточной установки ДМЭ [13] и (б) картина ДМЭ от поверхности Si(111)7×7 (энергия электронов $E_p=50$ эВ).

участков размером больше Δx . Протяжённые дефекты дают вклад в фон. Таким образом, метод ДМЭ даёт информацию об атомной структуре, а не о топографии поверхности.

Ещё один важный фактор необходимо учитывать при анализе дифракционных картин. Если на поверхности сосуществуют различные фазы, то общая картина представляет собой наложение картин от этих фаз. Когда одна из фаз не имеет дальнего порядка, остаётся система рефлексов лишь от другой фазы. Таким образом, при анализе картин ДМЭ необходимо следить за интенсивностью различных рефлексов при изменении концентрации атомов на поверхности и использовать дополнительную информацию.

Схема стандартной экспериментальной установки для прямого наблюдения картин ДМЭ показана на рисунке 1.15. Основные элементы установки: электронная пушка, генерирующая пучок электронов низких энергий; полусферический флуоресцентный экран с набором из четырёх сеток; держатель с исследуемым образцом, помещённый в центр кривизны экрана и сеток. Катод электронной пушки находится под отрицательным потенциалом $(-V)$, а последняя апертурная линза, образец и первая из сеток заземлены. Таким образом, электроны, эмитированные катодом, ускоряются до энергии eV , а затем рассеиваются на образце. Вторая и третья сетки используются для отсека неупруго рассеянных электронов: их потенциал близок к потенциалу катода, но несколько меньше по абсолютной величине $-(V - \Delta V)$. Чем больше ΔV , тем ярче картина ДМЭ, но выше уровень фона. Поэтому задерживающий потенциал выбирается таким образом, чтобы

получить картину с максимальным контрастом. Четвёртая сетка заземлена и экранирует другие сетки от флуоресцентного экрана, который находится под потенциалом порядка +5 кВ. В результате упруго рассеянные электроны после прохождения тормозящих сеток вновь ускоряются до высоких энергий, чтобы вызвать флуоресценцию экрана, на котором и наблюдается дифракционная картина. Сравнение геометрии экрана ДМЭ (Рисунок 1.15) и построения Эвальда для двумерной решётки (Рисунок 1.14б) показывает, что картина дифракции, наблюдаемая на экране, соответствует обратной решетке поверхности. Наблюдаемые рефлексy индексируются так же, как и узлы обратной решётки, то есть индексами Миллера h и k (см. п. 1.2.1). Картина ДМЭ представляет собой набор рефлексов (основных – от объёмоподобных атомных слоёв и сверхрефлексов – от реконструированных слоёв подложки). Если в элементарной ячейке на поверхности $a^* \neq b^*$, то для поверхности Si(100) картина ДМЭ отображается для двух возможных ортогональных ориентаций (двухдоменная картина), а для подложки Si(111) существует три эквивалентных направления (трёхдоменная картина).

Из всего вышесказанного видно, что ДМЭ является эффективным методом исследования поверхности, позволяющим изучать двумерные структуры, которые образуются на поверхности монокристалла при адсорбции атомов или молекул, при реконструкции поверхностных слоёв или при осаждении тонких субмонослойных плёнок.

1.4.3 Метод сканирующей туннельной микроскопии

Основной принцип работы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) состоит в следующем. Очень острая игла, например, из вольфрама, приближается настолько близко к исследуемой поверхности, что волновые функции наиболее близкого атома иглы и атомов поверхности образца перекрываются. Это условие выполняется при величине промежутка игла-образец порядка $\sim 5 \div 10 \text{ \AA}$. Если между иглой и образцом приложить напряжение U , то через данный промежуток потечёт туннельный ток. В упрощённой форме плотность туннельного тока j может быть представлена как

$$j = \frac{D(U)U}{d} \cdot \exp\{-A\phi_B^{1/2}d\}, \quad (1.45)$$

где d – эффективная ширина туннельного промежутка, $D(U)$ отражает плотность электронных состояний, A – константа, ϕ_B – эффективная высота барьера туннельного перехода [13].

Согласно формуле (1.45), высокое разрешение СТМ по вертикали обусловлено экспоненциальной зависимостью туннельного тока от ширины промежутка. Изменение промежутка на 1 \AA приводит к изменению тока на порядок величины, или если ток

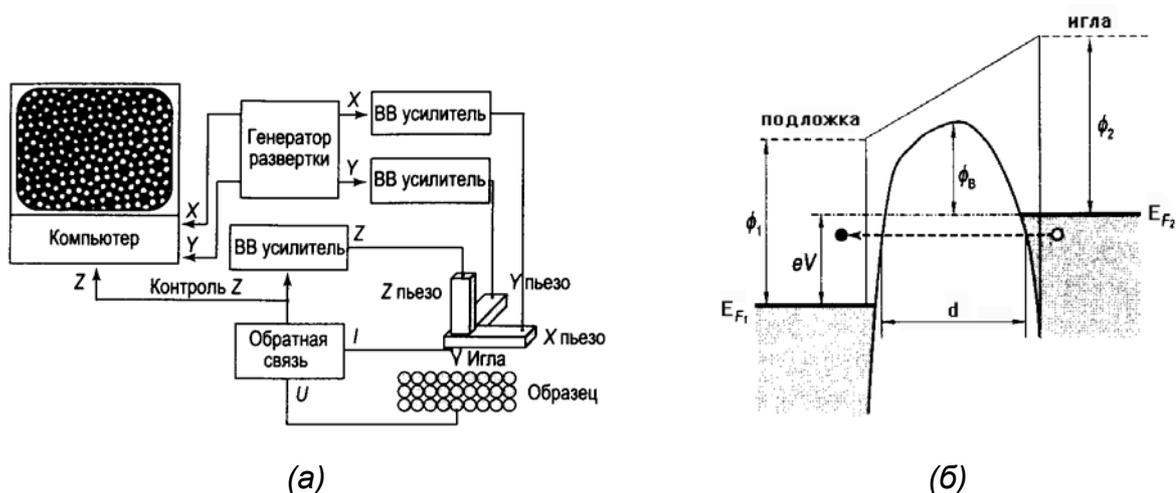


Рисунок 1.16 – (а) Схема установки СТМ. (б) Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ и металлического образца (E_{F1} и E_{F2} – уровни Ферми поверхности и иглы, ϕ_1 и ϕ_2 – работы выхода поверхности и иглы, ϕ_B – эффективная высота барьера, d – эффективная ширина туннельного промежутка, V – приложенное напряжение) [13].

поддерживается постоянным, то промежуток остаётся неизменным с точностью $0,01 \text{ \AA}$. Сканируя иглой вдоль поверхности, можно получить картину топографии поверхности с горизонтальным разрешением близким к 2 \AA . Однако, нужно учитывать, что СТМ чувствителен не столько к положению атомов, сколько к локальной плотности электронных состояний.

В формуле (1.45) показана зависимость плотности тока j от локальной электронной плотности $D(U)$. На рисунке 1.16б схематично показано положение уровня Ферми поверхности образца относительно уровня Ферми иглы СТМ, в случае, когда к игле прикладывается отрицательное напряжение относительно подложки. Чем больше незаполненных состояний в локальной области поверхности образца, тем больше поток электронов от металлической иглы к поверхности и наоборот. При переключении полярности иглы уровень Ферми образца становится выше уровня Ферми иглы и происходит изменение направления туннелирующего потока электронов. Чем больше электронов находится на внешних энергетических уровнях атомов на поверхности, тем больше туннельный ток от образца к игле.

Когда потенциал иглы положительный по отношению к образцу, то картина СТМ соответствует карте заполненных состояний. Соответственно, при отрицательном потенциале на игле получают картину незаполненных состояний поверхности. Следовательно, максимумы на картине СТМ могут соответствовать и топографическим особенностям поверхности, и участкам с повышенной плотностью состояний.

Выделяют три основных режима работы СТМ:

1) *Режим постоянного тока.* В этом режиме туннельный ток I и напряжение U поддерживаются постоянными, горизонтальные координаты x и y меняются в ходе сканирования, а высота z измеряется. При этом система обратной связи поддерживает постоянным значение туннельного тока за счёт изменения расстояния между иглой и поверхностью. Изображение поверхности представляет собой зависимость вертикальной координаты иглы от положения иглы в плоскости сканирования, то есть $z(x,y)$. Преимуществом данного режима является низкая вероятность повреждения иглы благодаря тому, что между иглой и поверхностью образца всегда существует зазор. Это позволяет работать с шероховатыми поверхностями, а также определять высоты объектов на поверхности, что делает этот метод наиболее часто используемым на практике. Недостатком данного режима является относительно небольшая скорость сканирования за счёт определённой инертности цепи обратной связи.

2) *Режим постоянной высоты.* В данном случае z и U поддерживаются постоянными, x и y меняются в ходе сканирования, а измеряется туннельный ток I . СТМ изображение представляет из себя зависимость туннельного тока от положения иглы в плоскости сканирования $I(x,y)$. Преимуществом данного режима является высокая скорость сканирования. К недостаткам можно отнести высокую вероятность повреждения иглы, так как присутствие на поверхности высоких островков или отклонение плоскости сканирования от параллельности поверхности образца может привести к прямому контакту иглы с поверхностью и, как следствие, неминуемому повреждению иглы.

3) *Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС)* представляет целый набор режимов, в которых варьируется только U . В каждой точке сканирования измеряется зависимость туннельного тока от напряжения при постоянном расстоянии от иглы до образца. Из измеренных вольт-амперных характеристик можно рассчитать $(dI/dU)/(I/U)$, что близко соответствует плотности электронных состояний образца. Таким образом, можно получить пространственное распределение плотности данных состояний. Таковую методику называют туннельной спектроскопией токовых изображений. СТС даёт возможность зондировать локальные электронные свойства заранее выбранной области и, в принципе, одного атома на поверхности. Спектроскопическая информация полезна при наблюдении ширины запрещённой зоны, искривления зон у поверхности, химических связей.

1.4.4. Четырёхзондовый метод измерения удельного сопротивления

Для измерения удельного сопротивления и проводимости полупроводников широко применяется четырёхзондовый метод вследствие простоты конструкции и высоких метрологических показателей [148,150-158]. Основное преимущество четырёхзондового

метода состоит в том, что не требуется создания омических контактов к образцу, а условием его применимости является наличие плоской поверхности образца, линейные размеры которого превосходят линейные размеры системы зондов.

Кроме того, метод предполагает возможность проведения измерений удельного сопротивления как объёмных монокристаллов, так и полупроводниковых слоёв в различного рода слоистых структурах. Этот метод основан на явлении растекания тока в точке контакта металлического острия зонда с полупроводником и заключается в следующем. На плоской поверхности образца, геометрические размеры которого много больше расстояния между зондами, вдоль одной линии размещаются четыре зонда. Через крайние зонды 1 и 4 пропускают ток I , между средними зондами 2 и 3 измеряют падение напряжения U (Рисунок 1.17а). Если через контакт зонда с поверхностью образца проходит ток I , то в точке, удалённой от контакта на расстояние r_0 (Рисунок 1.17б), плотность тока j , напряжённость электрического поля E и соответственно потенциал φ равны

$$j = \frac{I}{2\pi r_0^2}; \quad (1.46)$$

$$E = j\rho, \quad (1.47)$$

$$\varphi = -\frac{I\rho}{2\pi r_0} + A, \quad A = \text{Const}. \quad (1.48)$$

Знак потенциала определяется направлением тока (Рисунок 1.17в). Потенциалы второго и третьего зонда, определяемые наложением потенциалов от первого и четвёртого зондов, равны

$$\varphi_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{s} + \frac{1}{2s} \right) + A, \quad (1.49)$$

$$\varphi_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{2s} \right) + A. \quad (1.50)$$

Разность потенциалов или падение напряжения между средними зондами

$$U = \varphi_3 - \varphi_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \cdot \frac{1}{s}. \quad (1.51)$$

Удельное сопротивление ρ и проводимость σ для полуограниченного образца определяется из соотношения

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \left(\frac{I}{U} \right) 2\pi s, \quad (1.52)$$

где s – расстояние между зондами [151].

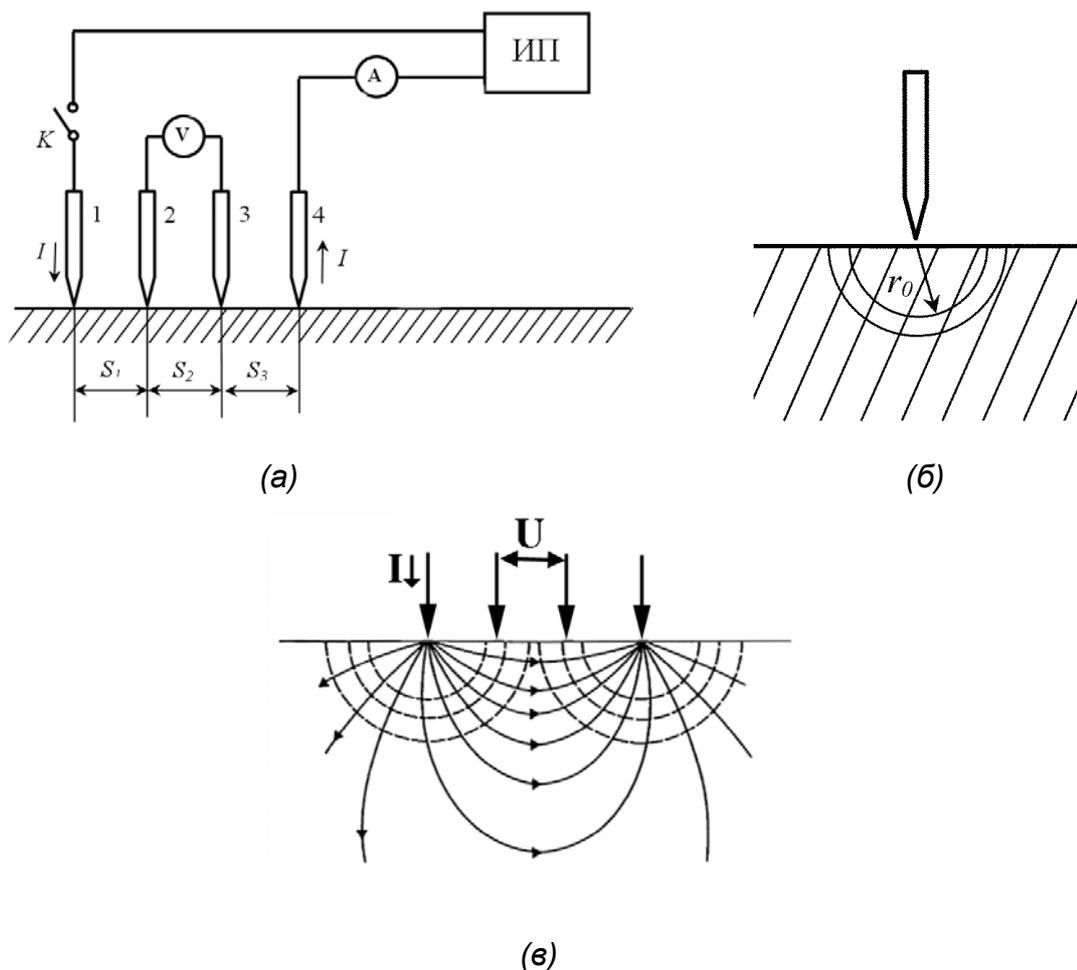


Рисунок 1.17 – (а) Схема измерения удельного сопротивления четырёхзондовым методом (К – ключ, ИП – источник питания); (б) модель зонда, (в) распределение эквипотенциальных линий и линий тока для полубесконечного образца.

Для пропускания тока и измерения напряжения можно использовать различные комбинации пары зондов, однако наиболее предпочтительными являются комбинации токовых 1-4 и 2-3, а потенциальных – 2-3 и 1-4, соответственно, так как они обеспечивают наибольшее регистрируемое напряжение. Для образцов правильной геометрической формы вводится поправочный коэффициент G , зависящий от геометрических размеров образца и конструкции зондовой головки [152]. В этом случае поверхностная проводимость σ_s определяется как

$$\sigma_s = \sigma \cdot d = G \cdot \frac{I}{U}, \quad (1.53)$$

где d – толщина образца [152].

Расположение зондов по вершинам квадрата (Рисунок 1.18) обеспечивает снижение случайных ошибок в два раза [151]. Это достигается за счет выполнения измерений последовательно через каждую пару соседних зондов и изменения каждый раз полярности

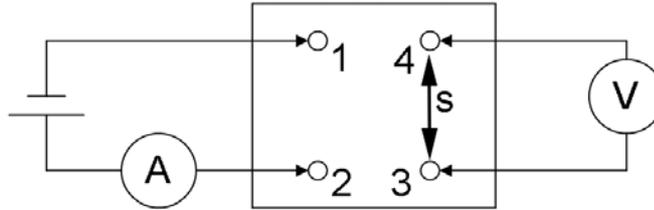


Рисунок 1.18 – Схема измерения удельного сопротивления четырёхзондовым методом с расположением зондов по углам квадрата.

приложенного напряжения. Среднее значение удельного сопротивления вычисляется по результатам восьми измерений. При таком расположении зондов удельное сопротивление будет определяться как

$$\rho = \frac{2\pi s}{2 - \sqrt{2}} \frac{U_{34}}{I_{12}}. \quad (1.54)$$

Погрешность измерения удельного сопротивления определяется совокупностью его составляющих, в том числе погрешности входящих в формулу величин и случайные погрешности, зависящие от условий и режимов проведения измерений. Рассмотрим эти составляющие подробнее.

Размер контактной площадки. В формуле для расчёта проводимости и удельного сопротивления (1.52) предполагается, что контакт зонда с поверхностью полупроводника точечный. На практике это условие никогда не выполняется, и в результат измерений вносится систематическая погрешность. При размещении зондов в линию значение и знак систематической погрешности δ определяются тем, для какого из зондов, токового или потенциального, не выполняется условие точечности. Если контактная площадка образуется под одним из потенциальных зондов, погрешность будет

$$\delta = -\left(\frac{1}{2 \ln 2}\right) \ln \left[\frac{2 + \frac{r^2}{s^2}}{2 - \frac{r^2}{s^2}} \right]. \quad (1.55)$$

Если условие точечности нарушается для одного из токовых зондов, то

$$\delta = \left(\frac{1}{2 \ln 2}\right) \ln \left[\frac{6 - \frac{r^2}{s^2}}{6 - \frac{2r^2}{s^2}} \right]. \quad (1.56)$$

Если все четыре контакта не являются точечными и образуют контактные площадки, то результирующую систематическую погрешность можно приближённо оценить как сумму составляющих.

Расстояние между зондами. Если положение контакта каждого зонда с полупроводником флуктуирует независимо со среднеквадратичным отклонением Δs , то случайная погрешность измерения удельного сопротивления с доверительной вероятностью 0,95 будет определяться как

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \left(\frac{\sqrt{5}}{2\ln 2} \right) \left(\frac{2\Delta s}{s} \right) [151]. \quad (1.57)$$

Напряжение. Чтобы избежать появления в измеряемой разности потенциалов составляющих, обусловленных падением напряжения на контактных сопротивлениях, необходимо исключить прохождение тока через потенциальные зонды. Для этого рекомендуется использовать вольтметр с входным сопротивлением порядка 10^8 Ом и более, при этом сопротивление изоляции между зондами и любым элементом конструкции измерительного прибора должно быть не менее 10^9 Ом.

Ток. При прохождении тока образец может нагреваться, при этом изменение температуры образца может привести к значительным изменениям его сопротивления. Кроме того, вследствие неравномерного выделения тепла на контактных сопротивлениях токовых зондов возможно появление вдоль образца градиента температуры. В этом случае на потенциальных зондах возникнет дополнительная разность потенциалов из-за продольной термоэдс. Чтобы исключить этот источник погрешностей, ток через зонды выбирается минимальным, который обеспечивает точность измерения тока и напряжения. Измерения проводят при двух полярностях тока, и удельное сопротивление определяют как среднее из двух полученных значений.

1.4.5 Подготовка образцов и экспериментальные процедуры

В качестве подложек использовались прямоугольные пластины кремния Si(111), Si(100) *n*-типа с удельным сопротивлением 10-25 и 50 Ом·см, соответственно, размером $15 \times 5 \times 0,45$ см³, вырезанные из стандартных шайб. Перед помещением в СВВ камеру образцы очищались в органических растворителях. Окончательную очистку, заключающуюся в удалении поверхностного окисла и остаточных углеродных загрязнений, проводили в СВВ многократным прогревом выше 1200°C в течение короткого промежутка времени (1-5 с) путём пропускания через образец переменного тока. Очищенные образцы показывали картины дифракции медленных электронов 2×1 и 7×7 , характерные для чистых поверхностей Si(100) и Si(111), соответственно. Наличие

этих сверхструктур и низкий уровень фона картин дифракции является признаком высокой чистоты и структурного совершенства поверхности кремния.

Выбор подложки *n*-типа был обусловлен необходимостью изолировать проводящий слой на поверхности от шунтирующего влияния объёма подложки, что достигается за счёт создания инверсного слоя в приповерхностной области подложки после высокотемпературного отжига (1250°C) [88,159]. Проводимость подложки со сформированными поверхностными фазами определялась путём измерения отношения $\sigma = \frac{I}{U}$, где *I* – ток (мкА), пропускаемый через одну пару зондов, а *U* – напряжение (мВ), измеряемое на другой паре зондов. Состояние контактов контролировалось с помощью наблюдений вольтамперных характеристик измеряемой системы. 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 0,5-1 часа после высокотемпературного отжига подложки.

1.5 Измерение поверхностной проводимости

1.5.1 Поверхностная проводимость

При измерении электрических параметров тонких плёнок на поверхности полупроводников обычно используется понятие слоевого (или поверхностного) сопротивления R_s [150]. При этом имеется в виду, что ток протекает в такой плёнке параллельно её плоскости. В объёмном материале электрическое сопротивление R представлено как

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad (1.58)$$

где ρ - удельное сопротивление материала, L – длина проводника, а $S = h \cdot d$ – площадь поперечного сечения проводника (h – ширина, d - толщина) (Рисунок 1.19). Тогда для квадратного участка поверхностного слоя толщиной d , у которого длина L равна ширине h данное соотношение будет описывать уже поверхностное сопротивление

$$R_s = \rho / d .$$

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной проводимостью вещества

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (1.59)$$

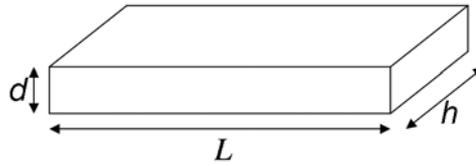


Рисунок 1.19 – Схема геометрии образца для определения поверхностного сопротивления.

Аналогично слоевому сопротивлению для характеристики проводимости поверхности полупроводников используется понятие поверхностной проводимости [153]:

$$\sigma_s = \frac{1}{R_s} = \sigma \cdot d. \quad (1.60)$$

При этом подразумевается, что измеряемая плёнка однородна по толщине, что в реальности встречается редко. Как правило, в случае поверхности полупроводника такое условие не соблюдается из-за того, что поверхностные реконструкции могут вызывать сильный изгиб зон в приповерхностной области, поэтому поверхностная проводимость является результатом сложения проводимостей слоёв, в которых задействован тот или иной механизм прохождения электрического тока. Вклад в проводимость могут давать, во-первых, объём подложки (номинальная проводимость вещества) σ_b , во-вторых, свой вклад в проводимость будет давать слой объёмного заряда в приповерхностной области $\Delta\sigma_{SC}$, в-третьих, наличие заполненных зон поверхностных состояний тоже даст свой вклад в поверхностную проводимость $\Delta\sigma_{SS}$. Поэтому изучение поверхностной проводимости полупроводниковых подложек в сверхвысоком вакууме связано с наблюдением её изменений, которые возникают при различном физическом воздействии на такую поверхность: адсорбции атомов, формировании упорядоченных структур, фазовых переходах и т.д. Основной проблемой четырёхзондового метода при измерении электрической проводимости поверхностных структур является разделение вкладов объёмной и поверхностной составляющей. Это можно сделать, например, измеряя проводимость подложки до формирования сверхструктуры и после её формирования, вычитанием из полученной проводимости вклада объёма подложки. Однако, остаётся проблема разделения уже вклада поверхности, который может состоять, в свою очередь, из вклада слоя пространственного заряда и вклада поверхностных состояний.

1.5.2 Экспериментальное изучение влияния поверхностных структур на свойства полупроводниковой поверхности

Когда в конце 50-х - начале 60-х гг. прошлого века были разработаны методы, позволяющие выполнять разнообразные операции с кристаллами, подготавливать и исследовать атомарно-чистые поверхности в условиях сверхвысокого вакуума, было обнаружено [160], что атомы такой поверхности претерпевают относительно большие смещения относительно их положений, соответствующих объёму бесконечного кристалла, что неизбежно должно приводить к изменению кристаллической и электронной структуры поверхности, а значит и влиять на электрофизические свойства поверхности. Так, Аллен и Гобели [161], исследуя фотоэлектрические свойства поверхности кремния в вакууме, обнаружили уменьшение работы выхода после отжига кристалла при 700°C, предположив при этом, что эти изменения были связаны со структурными изменениями поверхности Si(111), полученной сколом в сверхвысоком вакууме. Неизбежно возникает вопрос, а как со структурой поверхности полупроводника коррелируют и другие свойства: поверхностная проводимость, высота барьера Шоттки на границе металл-полупроводник, фотопроводимость и другие параметры, которые могут находиться в сильной зависимости от кристаллической и электронной структуры поверхности или межфазной границы? Так, барьер Шоттки формируется вследствие переноса заряда, который компенсирует разницу работ выхода металла и полупроводника. Однако, в действительности реальные контакты металл-полупроводник не всегда находятся в точном соответствии с основными параметрами, предсказываемыми данной теорией. Это часто связано с наличием электронных состояний на межфазной границе, которые фиксируют уровень Ферми в определённом положении [162-166]. Причём эти состояния как раз чувствительны именно к атомарной и кристаллической структуре межфазной границы и непосредственно влияют на высоту барьера Шоттки для таких систем металл-полупроводник, как NiSi₂/Si [167], Me/GaAs [168], Pb/Si [169-172], Ag/Si [173].

Первые попытки измерить поверхностную проводимость атомарно-чистой поверхности полупроводников были предприняты тогда же, когда начались систематические исследования монокристаллических поверхностей кремния и германия в условиях сверхвысокого вакуума. Так, Хандлер и др. впервые использовали четырёхзондовый метод для измерения проводимости поверхности кремния, полученную сколом в сверхвысоком вакууме [174,175]. Поверхностная проводимость чистого кремния в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-11}$ Тор) в вакууме была исследована в начале 70-х гг. группой М.Хенцлера [14]. Они показали, что поверхностная проводимость подложки

кремния коррелирует с кристаллической структурой её поверхности. Чистая поверхность кремния (111), полученная сколом в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре, имеет сверхструктуру 2×1 . Эта сверхструктура преобразуется в 7×7 после отжига при температуре выше 350°C . Когда на поверхности происходит перестраивание сверхструктуры из 2×1 в 7×7 , что хорошо фиксируется при помощи ДМЭ, то наблюдается скачкообразное уменьшение проводимости. Когда при температуре выше 400°C на поверхности кремния формируется сверхструктура 7×7 , поверхностная проводимость опять увеличивается. В данной работе было предположено, что изменения поверхностной проводимости вызваны изменениями в распределении поверхностных состояний, которые, в свою очередь, приписываются либо изменению периодичности структуры поверхности либо качественному и количественному изменению доменных границ. Измерения проводились четырёхзондовым методом на полужонках с удельным сопротивлением порядка $10000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, то есть фактически использовался полупроводник, близкий к собственному. Проводимость сверхструктуры 7×7 оценивалась как $9 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}$. Эта величина, возможно, и является вкладом в проводимость подложки, который, согласно формуле (1.40), добавляется к объёмной проводимости вследствие формирования сверхструктуры 7×7 .

В работах [176-178] проводились измерения поверхностной проводимости подложек кремния в ходе осаждения адсорбатов различных металлов – серебра, золота, индия – на поверхность кремния в условиях *in situ*. Было показано, что на начальной стадии напыления адсорбатов на атомарно-чистую поверхность подложки Si(111) проводимость находится в прямой зависимости от кристаллической структуры поверхности. В данных работах изменения проводимости объяснялись изменениями в области объёмного заряда в приповерхностной области подложки, которые, в свою очередь, определяются электронной структурой поверхностных фаз.

К работам, которые можно считать первыми, в которых предпринята попытка исследовать электрофизические свойства поверхностных фаз, можно отнести публикации Гаспарова и Лифшица [179-182]. В работе [179] исследовались слоевое сопротивление и магнитосопротивление поверхностных фаз Si(111) 1×1 -In и Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Cr в области температур от 1,2 до 300 К, причём измерения проводились на образцах кремния с поверхностными фазами, покрытыми слоем аморфного кремния (20 Å). Для поверхностных фаз кремний-индий было отмечено, что данная система является полупроводниковой, а подвижность носителей при температуре 50 К оценивалась как $3 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что примерно в 10 раз выше, чем для чистого кремния. В работах [181,182] проведены исследования электрических свойств поверхностных фаз Si(111) 1×1 -In и

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ в сверхвысоком вакууме. Было отмечено, что данные фазы демонстрируют полупроводниковые свойства. Для поверхностных фаз кремний-свинец проводимость при изменении температуры подложки от 50 до 100 К резко увеличивается на три порядка, а затем в диапазоне температур от 100 до 300 К начинает медленно уменьшаться, что согласуется, как утверждают авторы [181,182], с классической теорией перколяции, то есть на поверхности формируется плёнка, состоящая из металлических островков, которые перекрываются друг с другом и тем самым образуют проводящие цепочки.

Кроме того, исследовались электрофизические характеристики поверхностных фаз, захороненных слоем аморфного кремния. Было показано [183], что поверхностная фаза $\text{Si}(100)2\times 1\text{-Sb}$, захороненная слоем аморфного кремния, демонстрирует концентрацию носителей выше, чем в случае легированного слоя Si:Sb , полученного методом твердофазной эпитаксии [184,185]. Были также исследованы электрические свойства различных поверхностных фаз Si-Al и Si-B на подложках $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(111)$, покрытых аморфным кремнием [186,187]. Только встроенные поверхностные фазы бора на кремнии демонстрируют металлические свойства: в них наблюдается практически полная электрическая активация примеси и отсутствие "вымораживания" носителей заряда вплоть до минимальных исследованных температур около 20 К. Напротив, все поверхностные фазы Si-Sb и Si-Al (независимо от их структуры и состава) после напыления слоя аморфного кремния демонстрируют весьма малую активацию легирующей примеси. Наблюдаемое отличие в электрических характеристиках связано со строением поверхностных фаз: в то время, как атомы Al и Sb во всех поверхностных фазах занимают положения сверху атомов кремниевой подложки, атомы B занимают замещающие положения в приповерхностном слое решетки кремния. Выяснилось, что электрические свойства поверхностных фаз существенно зависят от ориентации подложки. Так, при комнатной температуре, на грани (100) атомы бора встраиваются в замещающие положения, а на грани (111) остаются в положении адатомов. Величины подвижности носителей заряда (дырок) в случае упорядоченной поверхностной фазы $\text{B/Si}(100)$, сформированной в равновесных условиях при температуре около 700°C , систематически выше, примерно в 1,5 раза по сравнению с неупорядоченной фазой $\text{B/Si}(100)$, сформированной при комнатной температуре. А в многослойных структурах, содержащих встроенную поверхностную фазу бора и дополнительно слои германия удалось получить достаточно высокие подвижности дырок ($\sim 60 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) [188]. Предполагается, что при оптимизации параметров многослойных структур (толщина

слоев, температура их формирования, слоевая концентрация бора) могут быть достигнуты еще более высокие значения подвижности.

Необходимо отметить, что к моменту начала работы над данной диссертацией (1996 г.), согласно публикациям в периодической печати, в мире проблемами электрической проводимости поверхностных фаз на поверхности полупроводников систематически занимались только три научных группы – группа профессора М. Хенцлера (университет Ганновера, Германия), группа профессора Шуджи Хасегава (университет Токио, Япония) и д.ф.-м.н. В.А. Гаспаров совместно с д.ф.-м.н. В.Г. Лифшицем (Институт физики твёрдого тела РАН из г. Черноголовка и Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток). Данные исследования были проведены только для некоторых поверхностных фаз и были явно недостаточными для более полного представления о механизмах проводимости поверхностных фаз и влиянии на проводимость различных факторов, таких, например, как дефекты поверхности, модификация электронных состояний поверхности, характер проводимости – металлический, полупроводниковых и т.д.

1.5.3 Способы измерения поверхностной проводимости

Кроме четырёхзондового метода, приведённого в п. 1.4.4, для измерения проводимости можно использовать одно-, двух- и трёхзондовые методы [152-154], хотя они имеют свои ограничения и являются гораздо более сложными с точки зрения интерпретации полученных результатов. Однако, с их помощью можно получать дополнительную информацию о свойствах измеряемых структур.

1.5.3.1 Однозондовый метод

Метод сопротивления растекания точечного контакта основан на измерении сопротивления структуры, состоящей из полупроводникового образца и металлического зонда, установленного на плоскости. Если металлический зонд имеет с поверхностью полупроводника металлический контакт малой площади, то сопротивление структуры, измеряемое при пропускании тока через этот контакт, называют сопротивлением растекания. Предполагается, что второй контакт к полупроводнику представляет собой контакт большой площади, расположенный на большом расстоянии от металлического зонда, и характеризующийся пренебрежимо малым сопротивлением [154].

Сопротивление растекания может быть измерено для полупроводниковых материалов, а также использовано для анализа более сложных систем, например, интегральных микросхем [189]. Измерить сопротивление растекания можно с

использованием проводящего зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) [190-193]. При данном способе к зонду прикладывается напряжение смещения, и проводятся измерения результирующего тока через образец в зависимости от положения зонда одновременно с получением данных о рельефе. При заданном смещении величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца. Однако, существенным недостатком данного метода является разрушение измеряемого слоя при непосредственном контакте с зондом.

Другой способ реализации однозондового метода – использование иглы сканирующего туннельного микроскопа, когда электрическая проводимость может быть определена из измерений туннельного тока при подведении иглы к поверхности исследуемого образца, причём измерения могут производиться как в туннельном режиме, так и в условиях контакта с поверхностью. Здесь же можно упомянуть использование СТМ для туннельной спектроскопии токовых изображений, полученная информация которой может использоваться для определения ширины запрещённой зоны, оценки искривления зон у поверхности [194,195].

При измерениях с помощью СТМ проводимость определяется из соотношения разности потенциалов V между иглой и поверхностью и туннельного тока I и описывается через дифференциальную проводимость dI/dV , однако, фактически это есть проводимость туннельного перехода, и она напрямую не связана с поверхностной проводимостью. Аворис и др. [196,197] предположили, что электрическая проводимость поверхностной фазы Si(111)7×7 должна фиксироваться как ток утечки при контакте между иглой СТМ и поверхностью кремния. В режиме туннелирования (расстояние между иглой и поверхностью от 1 до 4 Å) для образцов кремния *n*- и *p*-типа вольт-амперные характеристики (ВАХ) одинаковы. Однако, когда игла находится ближе к поверхности, эти характеристики начинают различаться, демонстрируя выпрямляющий эффект, что указывает на формирование барьера Шоттки между иглой и поверхностью кремния. Тем не менее, проводимость, измеренная при $V=0$ В для образцов с разным типом проводимости (10^{-6} Ом⁻¹), получается на шесть порядков больше, чем ожидалось для барьера Шоттки (10^{-12} Ом⁻¹). Это говорит о том, что в месте контакта возникает ток утечки по поверхности кристалла. В данном эксперименте в качестве поверхности использовались поверхности кремния Si(111)7×7 и Si(100)2×1, а также поверхность золота. В режиме туннелирования, когда расстояние между иглой и поверхностью достаточно большое, проводимость увеличивается экспоненциально при сближении иглы с поверхностью. Когда игла приходит в контакт с поверхностью, проводимость выходит на насыщение, но уровень насыщения различен для разных поверхностей. Отмечается, что

проводимость поверхности 7×7 выше, чем для 2×1 . Однако, если поверхность 7×7 подвергнуть экспозиции в атмосфере кислорода, то проводимость уменьшается. Авторы работы [196] предполагают, что кислород насыщает оборванные связи кремния, тем самым уменьшая плотность состояний вблизи уровня Ферми, что приводит к уменьшению проводимости.

В работе [198] было изучено прохождение тока через атом кремния на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ при его контакте с иглой СТМ. Был обнаружен эффект кулоновской блокады [199] из-за периодического изменения ёмкости между иглой и поверхностью. Авторы работы [200] сообщили, что они смогли оценить проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)7 \times 7$. Приложением высокого напряжения на поверхности 7×7 были сформированы изолирующие канавки. После этого были проведены наблюдения полученной структуры при обычном режиме работы СТМ. Было обнаружено, что область внутри канавок была ниже, чем снаружи, на 0,1 нм, тогда как при приложении обратного напряжения области внутри и снаружи находятся на одинаковой высоте. Эти данные были интерпретированы как результат возникновения барьера Шоттки между поверхностью и объёмом кремния. При отображении пустых состояний (empty states) электроны из вольфрамовой иглы, как утверждают авторы, туннелируют в оборванные связи на поверхности, а затем по поверхностным состояниям поверхностной фазы $\text{Si}(111)7 \times 7$ двигаются вдоль поверхности и уходят в объём. Однако, если область вокруг такого контакта ограничить изолятором, и поместить внутрь этой области иглу СТМ, туннелирующие электроны вытекают из этой области, благодаря высокому сопротивлению канавок и барьеру Шоттки между поверхностью и объёмом. Следовательно, между внутренней областью и объёмом возникает падение напряжения, что приводит к уменьшению напряжения между иглой и поверхностью. Чтобы поддерживать туннельный ток постоянным, игла ближе перемещается к поверхности. В результате поверхность внутри области, ограниченной канавками, и вне неё, выглядит так, как будто они находятся на разной высоте. В случае же отображения заполненных состояний (filled states), по мнению авторов электроны легко перемещаются из валентной полосы объёма в поверхностные состояния, так как барьер Шоттки является прямым для этого случая. Авторы оценили электрическую проводимость по оборванным связям поверхностной фазы $\text{Si}(111)7 \times 7$ как $8,7 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$, что значительно меньше, чем оценочная величина проводимости 10^{-6} Ом^{-1} для данной поверхностной фазы, полученной в работе [196], хотя и выше, чем ожидалось для барьера Шоттки между иглой и поверхностью (10^{-12} Ом^{-1}). Таким образом, данный метод можно применять для измерения проводимости локальных областей подложки.

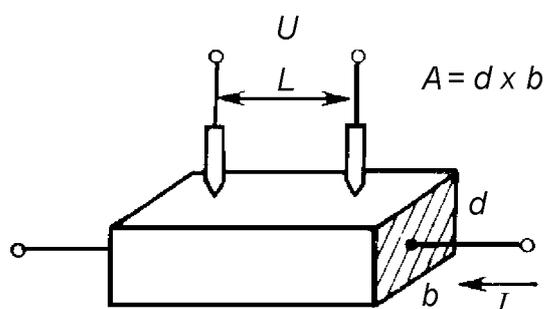


Рисунок 1.20 – Схема измерения удельного сопротивления подложки двухзондовым методом [152].

1.5.3.2 Двухзондовый метод

Двухзондовый метод применяется для измерения удельного сопротивления образцов, имеющих правильную геометрическую форму с известным поперечным сечением A (Рисунок 1.20). Через торцевые границы образца с нанесенными на них омическими контактами пропускается электрический ток I . На поверхности образца вдоль силовых линий тока располагаются два металлических зонда на расстоянии L один от другого и измеряется разность потенциалов U между ними. Удельное сопротивление образцов вычисляется по формуле

$$\rho = \frac{UA}{IL} = \frac{Udb}{IL} \quad [153]. \quad (1.61)$$

Для исключения падения напряжения на контактных сопротивлениях зондов разность потенциалов U измеряется потенциометром или вольтметром с большим входным сопротивлением.

Основной недостаток данного метода заключается в том, что при измерении удельного сопротивления необходимо учитывать электрическое сопротивление зондов, соединительных проводов, контактов зонда с полупроводником, самого измеряемого полупроводника. Так, контакт металлического зонда с полупроводниковой поверхностью приводит к возникновению барьера Шоттки, который значительно повышает электрическое сопротивление контакта, а также приводит к его неомичности, то есть контакт будет выпрямляющим, что будет сильно искажать измеренные значения. Данная проблема решается при использовании четырёхзондового метода вместо двухзондового. Однако, двухзондовый метод иногда более удобен в использовании при проведении некоторых измерений, когда, например, необходимо наблюдать изменения электрической проводимости подложки в процессе осаждения адсорбата на поверхностную фазу. При этом необходимо иметь достаточно большое межзондовое расстояние, чтобы область

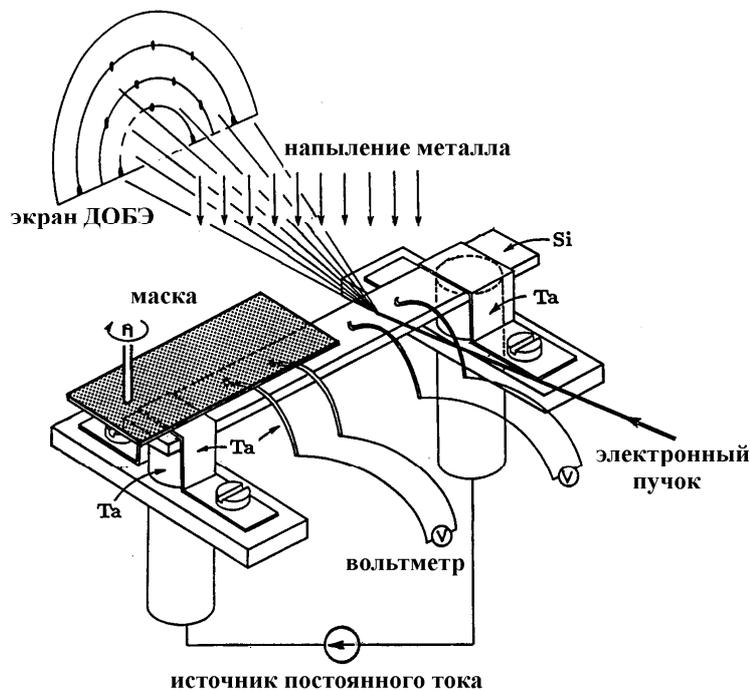


Рисунок 1.21 – Схема держателя образца и размещения зондов для измерений электрической проводимости и наблюдения картин ДОБЭ при формировании поверхностных фаз на подложке кремния *in situ* [201].

между зондами можно было бы контролировать, например, методом дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ) [177]. Другая особенность использования данного метода – необходимо обеспечить хороший контакт токовых электродов. Несоблюдение данного условия нарушит условие эквипотенциальности токовых линий, и соответственно, приведёт к большой погрешности измерений [152].

Так, в работе [201] двухзондовый метод был использован для измерения электрической проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ (Рисунок 1.21). При этом ток пропускался через подложку $\text{Si}(111)$ через контакты на концах образца, два зонда использовались для измерения проводимости поверхностной фазы, а ещё два зонда использовались для измерения проводимости чистой поверхности кремния, которая защищалась маской от осаждения атомов адсорбата. Таким образом, значения проводимости поверхностных фаз можно было сравнивать с проводимостью чистого кремния.

Другой способ использования двухзондового метода для измерения поверхностной проводимости – это использование двух игл СТМ в туннельном режиме [202,203]. Преимущество данного способа измерения проводимости состоит в том, что в туннельном режиме зонды не контактируют непосредственно с поверхностью, а значит, в области контакта поверхностная реконструкция не повреждается. С другой стороны, туннельный

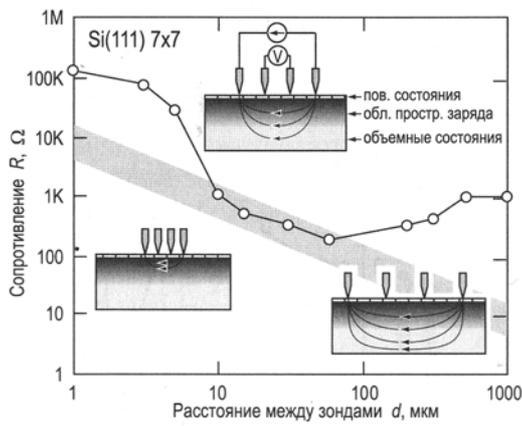
контакт обладает очень высоким сопротивлением (порядка 4-6 ГОм [202]), что отражается в очень низкой оценке измеренной поверхностной проводимости. Так, в этой же работе проводимость поверхностной фазы Si(111)7×7 оценивается как $9 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1}$, что является самой низкой величиной проводимости, измеренной для данной поверхности.

Ещё один способ применения двухзондового метода для изучения электрической проводимости поверхностных фаз был использован в работе [204]. В этом случае условия контакта зонда с поверхностью намеренно делались разными: один контакт представлял собой вольфрамовую пружину, покрытую золотом, и размещался на поверхности подложки, а второй зонд (игла СТМ) устанавливался в произвольной области поверхности с фазой Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Поверхностная проводимость определялась из вольтамперной характеристики измерительной системы, причём в расчёт принималась только её положительная ветвь с линейным участком. Значение сопротивления для фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag таким образом было определено как $\sim 1,9 \times 10^4 \text{ Ом}/\square$, что соответствует результатам измерения для данной фазы в работе [205].

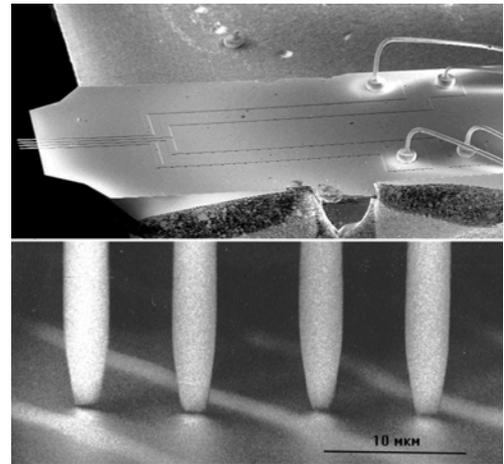
1.5.3.3 Использование микрозондов

Несмотря на то, что четырёхзондовый метод измерения удельного сопротивления достаточно удобен в использовании и обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами измерения электропроводности полупроводниковых материалов, при исследовании проводимости наноструктур на полупроводниковых поверхностях существует проблема более ясного разделения объёмной и поверхностной составляющих проводимости. Более детальное рассмотрение линий распространения электрического тока в измеряемом образце приводит к выводу, что чувствительность четырёхзондового метода к поверхности можно повысить, уменьшая межзондовое расстояние настолько, что ток начинает протекать только в самой близкой к поверхности области подложки.

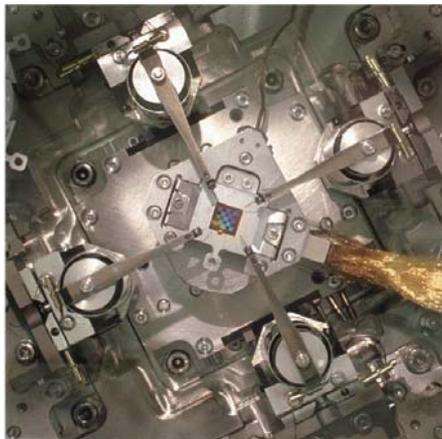
В работе [206] было показано, как вклад поверхности в проводимость может быть усилен при уменьшении межзондового расстояния s . Сопротивление подложки измерялось четырёхзондовым методом с изменяемым межзондовым расстоянием от 1 мм до 1 мкм. Было показано, что экспериментальные данные согласуются с расчётными ($R_s = \rho / 2\pi s$) только в интервале 10-100 мкм (Рисунок 1.22а). А в случае межзондового расстояния выше 100 мкм и ниже 10 мкм экспериментальные значения R_s выше расчётных. Для больших значений s (s больше толщины подложки) распределение тока ограничено толщиной образца и зависимость $R_s \sim 1/s$ перестаёт выполняться. При $s < 10$ мкм ток протекает только вблизи поверхности, и сопротивление выше расчётного из-за того, что слой объёмного заряда является обеднённым. Результаты измерений



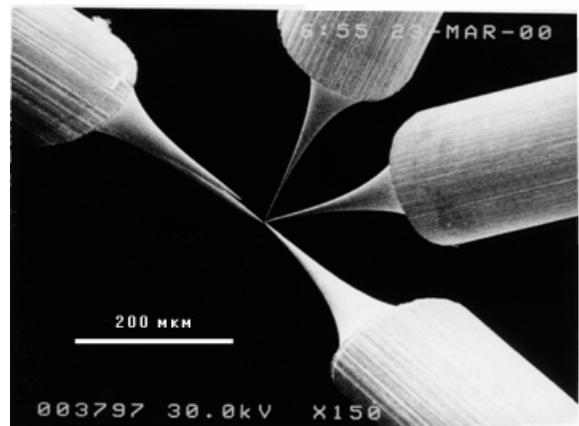
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 1.22 – (а) Сопротивление образца Si(111)7×7 как функция расстояния между зондами [206]. (б) Измерительная головка с микрозондами [210]. (в) Четырёхзондовый СТМ [211]. (г) Позиционирование измерительных зондов с помощью четырёхзондового микроскопа. Снимок сделан с помощью электронного микроскопа [211].

показывают, что при уменьшении межзондового расстояния измерения становятся более чувствительными к вкладу поверхности.

Для изготовления зондовых головок с межзондовым расстоянием порядка нескольких десятков микрометров и менее используется кремниевая микротехнология [207]. Она заключается в использовании тонкоплёночных технологий, используемых в микроэлектронике, для формирования высокоточных микроструктур, кантелливеров для АСМ, в том числе и для формирования микрозондов на кремниевом кристалле (Рисунок 1.22б) [208,209].

Однако, необходимо отметить, что в случае, когда поверхностная фаза имеет достаточно высокую проводимость (близкую к металлической проводимости), а изгиб зон в приповерхностной области подложки соответствует формированию обеднённого слоя

(характерная ситуация для подложек кремния *n*-типа с удельным сопротивлением выше 5 Ом·см), то для измерения проводимости поверхностных фаз достаточно использовать четырёхзондовый метод с межзондовым расстоянием порядка нескольких сотен мкм [212]. При этом, конечно же необходимо учитывать влияние рассеяния носителей на дефектах поверхности, фонах и другие факторы, которые могут влиять на результаты измерений.

Чтобы рассеяние носителей на дефектах поверхности (ступени, доменные границы) не влияло на результаты измерений, было предложено измерять проводимость с помощью СТМ, оснащённого четырьмя иглами, каждая из которых имеет независимый подвод и электрическую изоляцию друг от друга [212]. Кроме того, такой СТМ должен быть оснащён сканирующим электронным микроскопом (СЭМ), который позволяет наблюдать измеряемые объекты на поверхности подложки, а также контролировать конфигурацию зондов (Рисунок 1.22в,г). Тем не менее, такой инструмент оказался довольно сложным по сравнению с обычным четырёхзондовым методом. Важным показателем здесь является количество научных публикаций с использованием четырёхзондового СТМ, которое является незначительным, хотя прошло уже более 10 лет со времени начала использования данного метода для измерений проводимости, см., например [213,214].

1.5.3.4 Другие способы измерения проводимости

Кроме обычных зондовых методов для измерения проводимости могут применяться и другие, в том числе и бесконтактные методы. В работе [215] удельное сопротивление определялось как $\rho = \rho(\hbar\omega)$, где $\hbar\omega$ - энергия плазменных колебаний, определявшаяся из данных характеристических потерь энергий электронов (ХПЭЭ). Для палладиевых плёнок толщиной 2,5 Å с увеличением частоты ω сопротивление уменьшается, однако, если подвергнуть такую плёнку экспозиции в атмосфере атомарного водорода, сопротивление увеличивается. Как утверждают авторы данной работы, до экспозиции водорода поверхность Si(111) имеет поверхностные состояния, которые металлизуют поверхность, что позволяет электронам туннелировать из одного кластера палладия в другой через эти состояния. Результатом адсорбции атомов водорода явилось исчезновение данных поверхностных состояний, что привело, как и ожидалось, к увеличению сопротивления.

1.5.4 Влияние подложки на результаты измерений.

Результаты измерений удельного сопротивления подложек кремния в условиях *in situ* показывают, что наиболее подходящими подложками для изучения электрической

проводимости поверхностных структур и сверхтонких плёнок являются низколегированные пластины кремния с удельным сопротивлением не ниже 10-25 Ом·см. Использование пластин кремния с удельным сопротивлением ниже данного значения приводит к тому, что пропускаемый через подложку ток проходит, в основном, в объёме подложки, и на его фоне изменения проводимости, связанные с формированием поверхностных структур, являются незначительными (находятся в пределах ошибки измерений). Использование пластин кремния с высоким удельным сопротивлением (более 1000-3000 Ом·см) также является нецелесообразным из-за того, что в области контакта металлического зонда с поверхностью такой подложки возникает высокое сопротивление. Это приводит к тому что, во-первых, характеристики таких контактов не являются стабильными, а во-вторых, для обеспечения требуемых значений тока необходимо прикладывать достаточно большое напряжение (порядка единиц вольт), что приводит к искажению измеряемых значений удельного сопротивления.

Для измерений поверхностной проводимости кремниевых подложек широко используются зонды, изготовленные из вольфрама, тантала или молибдена. Несмотря на то, что контакт зонда с подложкой является выпрямляющим – контакт металл-полупроводник – контактное сопротивление не оказывает влияние на результаты измерений, если используется четырёхзондовый метод. Однако, необходимым условием для получения линейной вольтамперной характеристики является наличие атомарно-чистой и ровной поверхности. Такую поверхность подложки обычно получают краткосрочным высокотемпературным отжигом (вспышкой) в течение 1-2 секунд при температуре около 1250°C. В противном случае нахождение окисла, металлических островков и прочих загрязнений поверхности приведёт к отклонению вольтамперной характеристики от линейности, что существенно повысит ошибку измерений. Поэтому обязательной процедурой при проведении электрических измерений является наблюдение вольтамперной характеристики измеряемой системы. Кроме того, на результаты измерений может оказывать влияние термоэлектрический эффект при локальном разогреве области контакта, а также влияние внешнего освещения, которое приводит к возникновению тока фотопроводимости. Для того, чтобы избежать влияния данных факторов на результаты измерений, необходимо использовать небольшие токи (порядка единиц и десятков микроампер при напряжении на внутренних зондах не более 50 мВ [152]), а также закрывать окна исследовательской камеры и отключать источники света внутри камеры (ионизационная лампа, адсорбционные источники и проч.).

В принципе, измерения поверхностной проводимости могут выполняться в атмосфере различных газов, например, кислорода или водорода. Так, в работе [216] измерения

проводимости подложек Si(100) и Si(111) в атмосфере молекулярного кислорода проводились с помощью зондов из карбида вольфрама, которые могли контактировать с подложкой и отводиться после завершения измерений. Несколько последовательных подводов и отводов зондовой головки позволяют добиться высокой воспроизводимости результатов измерений и исключить случайные выбросы. Недостатком данного метода является невозможность измерения проводимости при больших экспозициях кислорода, когда из-за формирующегося окисной плёнки теряется контакт зонда с подложкой, и вольтамперные характеристики перестают воспроизводиться. Однако, при относительно небольших экспозициях (до 10000 Л) измерения проводимости позволяют проводить исследования начальных стадий адсорбции кислорода [217]. Похожая проблема возникает, например, при измерении поверхностной проводимости после напыления аморфного кремния, который при покрытии более 3 МС при комнатной температуре существенно ухудшает свойства контактов.

Кроме прижимных контактов, можно использовать и другие способы обеспечения хорошего электрического контакта с подложкой, которые совместимы с высокотемпературным отжигом. Например, в работе [218] в качестве контактных площадок на кремнии использовался ниобий, с которым прижимались вольфрамовые зонды. В работе [143] также использовались контактные площадки напылением плёнки молибдена толщиной 100 нм и их отжигом при 450°C. Перед напылением молибдена область контактных площадок иногда легировалась бором методом ионной имплантации до концентрации $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [219]. Такой способ формирования контактов хорошо зарекомендовал себя при измерениях проводимости при низких температурах, а также при измерениях подложек с высоким удельным сопротивлением (более 1000 Ом·см). Высокотемпературный прогрев не изменяет свойства таких контактов из-за формирования силицида молибдена в области контакта, который устойчив к высоким температурам (около 1250°C).

Другая проблема – высокотемпературный прогрев подложки может привести к перераспределению легирующей примеси в объёме образца [220] таким образом, что вблизи поверхности подложки кремния *p*-типа может формироваться слой, обогащённый дырками, в то время как в приповерхностной области поверхности кремния *n*-типа формируется инверсный слой [88,159,210-223]. В обоих случаях распределение тока в объёме подложки при измерении удельного сопротивления четырёхзондовым методом осуществляется по-разному. В случае обогащенного слоя (подложка *p*-типа) приповерхностный слой обладает высокой проводимостью по сравнению с объёмом подложки. При этом изменения структуры поверхности такой подложки слабо

сказываются на значении измеренной проводимости из-за того, что проводимость поверхностного канала шунтируется проводимостью обогащённого слоя. Это приводит к тому, что поверхностная проводимость при формировании поверхностных фаз и наноструктур на данной подложке меняется либо незначительно, либо изменения не фиксируются. В случае же инверсного слоя вблизи поверхности подложки формируется *p-n* переход, который не даёт току распространяться вглубь подложки, в результате чего весь ток проходит вблизи поверхности. При этом обычно проводимость данного слоя не является высокой по сравнению с предыдущим случаем, поэтому поверхностная проводимость такой подложки более чувствительна к изменениям на поверхности – формирование новых сверхструктур и сверхтонких плёнок, влияние дефектов и прочее. В работе [223] толщина инверсного слоя для образца *n*-типа с удельным сопротивлением 1-10 Ом·см оценивалась как 70-260 нм.

Данные наблюдения подтверждаются выводами работы [159], где сопротивление подложки *p*-типа обратно пропорционально межзондovому расстоянию четырёхзондовой головки в пределах от 70 до 700 мкм, в то время как для подложки *n*-типа сопротивление подложки не зависит от межзондovого расстояния. В работе [205] было показано, что электрическое сопротивление, измеренное четырёхзондовым методом, для однородных полубесконечных образцов (трёхмерный случай) имеет обратную зависимость от межзондovого расстояния, в то время как для бесконечных плоских образцов (двумерный случай) значение сопротивления не зависит от межзондovого расстояния. Из этих результатов можно сделать вывод, что обратная зависимость сопротивления от межзондovого расстояния для образцов *p*-типа возникает из-за того, что распределение тока в таком образце имеет трёхмерный характер, то есть ток распространяется по всему объёму подложки. С другой стороны, проводимость образцов *n*-типа имеет двумерный характер благодаря проводимости только в узком слое в приповерхностной области. Вывод работы [159] также заключается в том, что подложка *n*-типа обладает более высокой чувствительностью к проводимости поверхности.

1.5.5 Анизотропия электрической проводимости

При измерении электрического сопротивления полубесконечных пластин ток, пропускаемый через одну пару зондов, протекает, в основном, вблизи поверхности, что в последнее время было хорошо показано при измерении поверхностной проводимости пластин кремния с помощью так называемых микрозондов, то есть зондов, расстояние между которыми составляет от единиц до сотни микрометров [206,210,211,224]. Решение уравнения Пуассона для сопротивления анизотропного полубесконечного образца с двумя

компонентами проводимости σ_x и σ_y различается для двух конфигураций зондов – линейного (четыре зонда расположены на одной прямой) и квадратной (зонды расположены по углам квадрата) [225,226]. Для случая двумерного или сверхтонкого слоя сопротивление, измеренное с помощью линейной конфигурации зондов определяется выражением [227]:

$$R_{\text{лин}} = \frac{\Delta U}{I} = \frac{1}{\pi \sqrt{\sigma_x \sigma_y}} \ln 2. \quad (1.62)$$

Для квадратной конфигурации зондов электрическое сопротивление будет иметь вид [227]:

$$R_{\text{квадрат}} = \frac{\Delta U}{I} = \frac{1}{2\pi \sqrt{\sigma_x \sigma_y}} \ln\left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right). \quad (1.63)$$

Таким образом, при измерении электрического сопротивления анизотропной структуры на поверхности с помощью линейной конфигурации зондов перемена мест σ_x и σ_y не оказывает влияние на итоговое значение сопротивления, в то время как для квадратной конфигурации зондов слагаемое $\frac{\sigma_y}{\sigma_x}$ обуславливает различное значение сопротивления для разных направлений протекания тока.

В работе [227] приводятся результаты экспериментов по измерению анизотропии проводимости для поверхностной фазы Si(111)4×1-In. Измерения проводились при комнатной температуре четырёхзондовым методом с зондами, расположенными по углам квадрата и расстоянием между зондами около 60 мкм. Проводимость вдоль металлических рядов из атомов индия оценивалась как $(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹/□, а если измерять проводимость в перпендикулярном направлении, то она оказалась почти в 60 раз меньше, чем при измерении вдоль цепочек. Такое различие объяснялось тем, что в этих направлениях ток протекает по разным каналам. При пропускании тока перпендикулярно цепочкам индия, ток проходит в основном через приповерхностную область подложки – область пространственного заряда, а при пропускании тока вдоль рядов индия ток проходит через металлические цепочки из атомов индия [228]. Решение уравнения Пуассона для поверхности даёт следующую зависимость электрической проводимости от угла θ [227]:

$$\frac{\Delta U}{I} = \frac{1}{2\pi \sqrt{\sigma_x \sigma_y}} \ln \sqrt{\frac{(\frac{\sigma_x}{\sigma_y} + 1)^2 - 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\frac{\sigma_x}{\sigma_y} - 1)^2}{(\sin^2 \theta + \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \cos^2 \theta)^2}}. \quad (1.64)$$

В этой же работе [227] приводились результаты измерений анизотропии проводимости поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In. Анизотропия проводимости $\frac{\sigma_y}{\sigma_x}$ составила 1,1 – 1,8.

В работе [229] описаны результаты экспериментов по исследованию влияния ступеней поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag на электрическую проводимость. Была проведена оценка электрического сопротивления, возникающего в результате рассеяния носителей заряда на ступенях поверхности, наблюдаемого, например, в виде Фриделевских осцилляций [18,229-231]. Поверхностная фаза Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag рассматривалась как двумерный проводящий слой, разделённый одномерными потенциальными барьерами. Проводимость измерялась с помощью четырёхзондового метода с расположением зондов по углам квадрата. Конфигурация зондов осуществлялась с помощью четырёхзондового СТМ и контролировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Отношение проводимостей, измеренных перпендикулярно и параллельно ступеням, составило $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \frac{23 \cdot 10^{-6}}{14 \cdot 10^{-6}} \approx 1,6$, а электрическое сопротивление ступени составило

1700 Ом [229]. При этом предполагается, что носители заряда при прохождении ступени туннелируют через потенциальный барьер, возникающий из-за разницы уровней Ферми на поверхности и на ступенях, и соответствующий высоте моноатомной ступени для поверхности кремния [227]. Другой пример измерения анизотропии проводимости – исследование электропроводности вицинальной поверхности Si(557)-Au [223]. Данная поверхность состоит из террас шириной 1,9 нм, которые разделены ступенями моноатомной толщины [232], и каждая терраса содержит одну цепочку из атомов золота [233]. Измерения проводились также квадратным четырёхзондовым методом.

Анизотропия поверхностной проводимости составила $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = 2,7 \pm 0,3$, что выше, чем для моноатомных ступеней поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag [229], возможно из-за того, что проводимость цепочек золота выше, чем поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag.

1.6 Заключение к главе 1

В главе рассмотрены основные вопросы и понятия, касающиеся двумерной кристаллографии поверхности полупроводников, приведены некоторые элементарные наноструктуры на поверхности кремния и их свойства. Указаны общие сведения об электропроводности полупроводников, а также современные представления об электропроводности сверхтонких пленок и поверхностных упорядоченных структур. Описаны экспериментальные методы исследования, использованные в настоящей работе, такие как дифракция медленных электронов, сканирующая туннельная микроскопия, четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводниковых подложек, адаптированный к измерениям в условиях сверхвысокого вакуума. Представлены основные способы измерения поверхностной проводимости, показано влияние подложки на результаты измерений.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОДЛОЖКИ.

2.1 Введение

После формирования поверхностной фазы на поверхности кремния такую подложку можно представить в виде гетеросистемы, состоящей из объемной и поверхностных фаз [7]. Поверхностная фаза представляет собой двумерный слой, характеризующийся своей собственной атомной и электронной структурой, стехиометрическим составом, областью температурной и концентрационной стабильности и свойствами [13,28]. Это указывает на то, что поверхностные фазы имеют свои, отличные от объема, свойства, причём это отличие может качественно менять природу данного слоя, например, поверхностная фаза $\text{Si}(111)7\times 7$ атомарно-чистой подложки $\text{Si}(111)$ обладает металлическими свойствами, хотя объёмная подложка является полупроводниковой, вне зависимости от типа легирования, электронного или дырочного [128,129,234]. Таким образом, в слое, близком к атомарному по толщине, на поверхности полупроводника в энергетической зоне может образовываться двумерная полоса, в которой носители заряда после приложения электрического поля способны двигаться параллельно поверхности. При этом концентрация носителей заряда в объеме кремния и в его поверхностной фазе могут существенно различаться из-за того, что поверхностная фаза, фактически, представляет собой отличное от объёмного вещество со своей кристаллической решеткой, что, например, в спектрах ХПЭЭ приводит к появлению различных пиков потерь, соответствующих плазменным колебаниям электронов объемной и поверхностной фаз [27,235]. Проводимость в такой двумерной полосе зависит от её природы, металлической или полупроводниковой, а также эффективной массы носителей в ней и других факторов [131]. Кроме того, теоретические работы показывают, что проводимость поверхностных состояний выше, чем объёмных, вследствие их меньшей дисперсии [236]. Однако, только экспериментальные исследования поверхностной проводимости подложек кремния со сформированными на них поверхностными фазами позволяют выяснить, как кристаллическая и электронная структура поверхностных фаз определяют электрофизические свойства систем «подложка - поверхностная фаза».

В данной главе представлены результаты исследований электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии (100) и (111), в том числе и по данным периодической печати. Дается представление о поверхностных фазах, как о каналах проводимости, дополнительных к объёмному каналу, образованному подложкой. Показано, что электрическая проводимость поверхностных фаз в зависимости от их свойств по-разному

влияет на проводимость кремниевой подложки. Проведено обобщение результатов измерений электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии.

2.2. Электрическая проводимость поверхностных фаз различных адсорбатов на кремнии Si(100)

Структурные и электрические свойства поверхности Si(100) являются предметом пристального изучения в связи с её технологической важностью. Данная поверхность наиболее часто применяется в полупроводниковой промышленности, в частности производстве интегральных схем по КМОП-технологии [237]. На поверхности кремния Si(100) при адсорбции различных атомов формируется большое количество поверхностных фаз [7], из которых в данном разделе рассматриваются поверхностные фазы в субмонослойных системах Au/Si(100), Na/Si(100), Al/Si(100), электрическая проводимость которых ранее не исследовалась. Несмотря на то, что данные элементы являются металлами, было установлено, что формирование ими реконструкций на поверхности Si(100), как показали проведенные эксперименты, оказывает существенное влияние на поверхностную проводимость подложки.

2.2.1 Атомарно-чистая поверхность кремния Si(100)2×1

На рисунке 2.1а,б показаны картина ДМЭ и её схематическое изображение для атомарно-чистой поверхности кремния Si(100)2×1. Идеальная объёмоподобная поверхность Si(100) представляет собой квадратную решётку, образованную верхними атомами кремния, каждый из которых связан с двумя атомами нижнего слоя, а две оставшиеся связи являются ненасыщенными (Рисунок 2.1в). На реконструированной поверхности Si(100) атомы сближаются, образуя димеры, уменьшая число оборванных связей вдвое [160], при этом релаксации подвержены шесть слоев кремния [125,238]. Из димеров формируются ряды, которые, в свою очередь, формируют периодичность поверхности 2×1. В равновесном состоянии поверхность Si(100)2×1 имеет двухдоменную структуру (Рисунок 2.1г), домены которой расположены перпендикулярно направлениям рядов димеров и разделены ступенями моноатомной толщины [239,240]. Электронная структура поверхности Si(100)2×1 (Рисунок 2.1д) содержит заполненные поверхностные состояния вблизи валентной зоны, незаполненные состояния выше уровня Ферми на 0,3 эВ [241-243] и имеет полупроводниковый характер [124,125], а, следовательно, её проводимость не должна быть высокой. Возможно, это оказало сдерживающее влияние на выбор данной поверхности для исследования электрической проводимости, и таких работ в зарубежной и отечественной периодической печати очень мало.

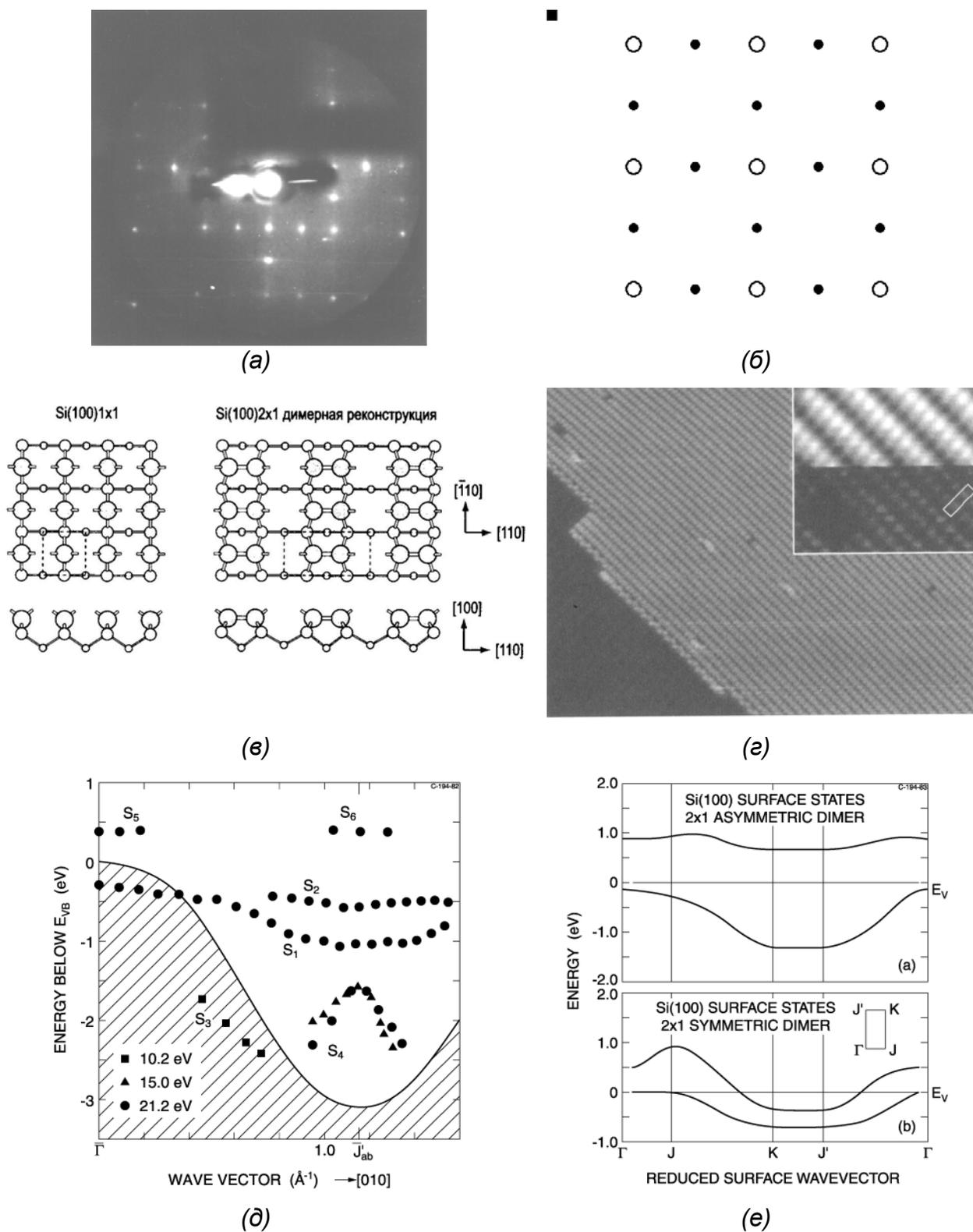


Рисунок 2.1 – Поверхность Si(100)2×1: (а) картина ДМЭ ($E_p=100$ эВ), (б) схематическое изображение для поверхностной решётки 2×1, (в) структурная модель поверхностной фазы Si(100)2×1 [13]; (г) СТМ изображение поверхности Si(100)2×1 (200×200 нм², заполненные состояния), вставка – СТМ изображение высокого разрешения структуры димерного ряда (верхняя часть – заполненные состояния, нижняя часть – незаполненные состояния) [13]; (д) электронная структура поверхности Si(100)2×1 [241]; (е) дисперсия поверхностных состояний для димеров поверхности Si(100)2×1 в симметричном и несимметричном положении [125].

Измерить электропроводность поверхностной фазы Si(100)2×1 экспериментальным путём довольно трудно, так как для этого необходимо в сверхвысоком вакууме сформировать нереконструированную поверхность Si(100) и сравнить её свойства с реконструированной поверхностью. Один из способов определить её проводимость – это разрушение упорядоченной реконструкции и наблюдение за изменениями её свойств. Так, наблюдения изменений проводимости поверхности Si(100)2×1 при ухудшении вакуума в исследовательской камере от 10^{-10} до 10^{-5} Тор показали уменьшение поверхностной проводимости подложки (см. рисунок 3.1) примерно на $\sim 3 \times 10^{-5}$ Ом⁻¹/□. Это подтверждает предположение о наличии на исходной поверхности канала проводимости, образованного данной фазой, проводимость которого шунтируется объёмной подложкой, и уменьшается после разрушения упорядоченной структуры поверхности.

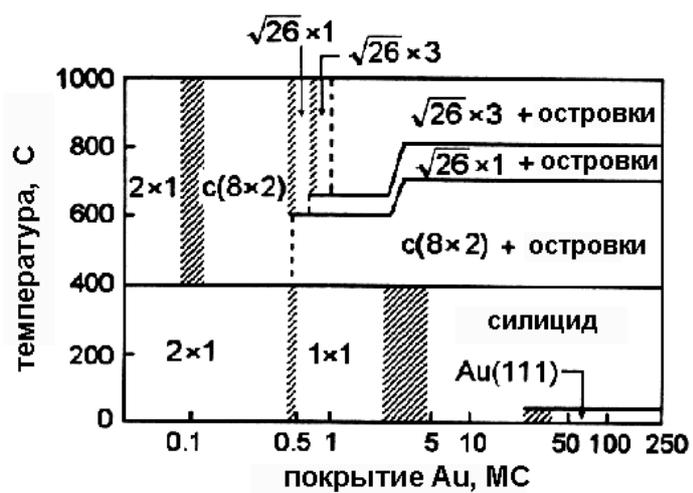
Для того, чтобы минимизировать влияние подложки на результаты измерений, группой Вейтеринга было проведено изучение проводимости поверхностной фазы Si(100)2×1 на подложке Si/SiO₂/Si (материал кремний-на-изоляторе) [244-246]. Использование сверхтонкого слоя кремния (менее 200 нм), выращенного эпитаксиально на поверхности SiO₂/Si(100), по мнению авторов, позволяет избавиться от вклада объёма подложки, а также вклада слоя объёмного заряда в приповерхностной области в проводимость [247]. Согласно полученным результатам, проводимость поверхностной фазы Si(100)2×1 была оценена как 10^{-4} Ом⁻¹/□ [244]. Кроме того, при охлаждении данной поверхности был зарегистрирован минимум проводимости при температуре около 200 К [244-246], который авторы объясняют разупорядоченностью поверхности при фазовом переходе поверхности из структуры 2×1 в структуру c(4×2) [248]. Однако, результаты температурных измерений проводимости поверхностной фазы Si(100)2×1 находятся в противоречии с полупроводниковым характером электронной структуры, так как экспериментально измеренная проводимость растёт с уменьшением температуры подложки, то есть ведёт себя как металл. Кроме того, величина проводимости поверхностных состояний реконструкции Si(100)2×1, измеренная данным способом, как и для реконструкции Si(111)7×7 [244], оказалась слишком велика по сравнению с результатами измерений, полученными другими группами [15]. Видимо, такое несоответствие результатов связано с использованием буферного слоя SiO₂, назначение которого было отделить проводимость поверхностного слоя от объёма подложки, однако, возможно, что электронные состояния на границе раздела Si/SiO₂ [249] привели к искажению результатов эксперимента.

2.2.2. Исследование электрической проводимости поверхностных фаз Si(100)-Au

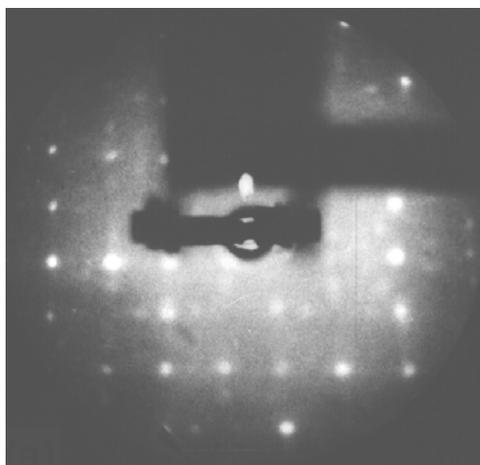
Субмонослойная система Au/Si(100) хорошо подходит для исследования роли поверхностных фаз в проводимости подложки из-за того, что при увеличении покрытия золота (от 0 до 1 МС) формируется ряд поверхностных фаз: Si(100)2×1, Si(100)c(8×2)-Au, Si(100)5×1-Au, Si(100)√26×3-Au (Рисунок 2.2) [250]. Данные поверхностные фазы формируются после прогрева при температуре выше 400°C образцов с плёнками золота субмонослойных покрытий. Если рассматривать поверхностные фазы на кремнии в качестве дополнительных каналов проводимости, то смену поверхностных фаз при увеличении покрытия адсорбата можно представить как смену каналов проводимости на подложке.

Для исследований были использованы монокристаллические образцы кремния Si(100) с удельным сопротивлением 50 Ом·см, *n*-типа, размером 15×5×0,45 мм³. Подготовка поверхности, адсорбция и измерения проводились в сверхвысоковакуумной камере (остаточное давление ~10⁻¹⁰ Тор). Кристаллическая структура поверхности наблюдалась с помощью метода дифракции медленных электронов (ДМЭ). Измерения поверхностной проводимости подложки проводились четырёхзондовым методом в условиях *in situ*. Зондовая головка размещалась на выдвижном манипуляторе, зонды располагались линейно с межзондовым расстоянием 1,3 мм. Выбор подложки *n*-типа был обусловлен необходимостью изолировать проводящий слой на поверхности от шунтирующего влияния объёма подложки, что достигается за счёт создания инверсного слоя в приповерхностной области подложки после высокотемпературного отжига (1250°C) [88,159]. Измерения поверхностной проводимости осуществлялись при комнатной температуре спустя примерно 1 час после высокотемпературного отжига.

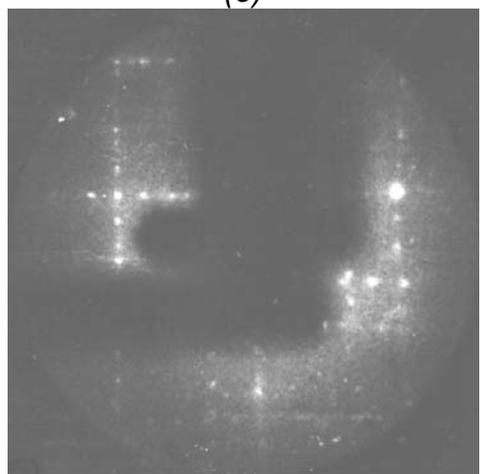
Для выяснения роли поверхностных фаз в проводимости подложки были проведены измерения поверхностной проводимости подложки с поверхностными фазами золота на Si(100) и полученные данные сравнивались с поверхностной проводимостью атомарно-чистой подложки Si(100)2×1. Поверхностные фазы формировались, согласно фазовой диаграмме (Рисунок 2.2а), после адсорбции золота в количестве от 0 до 1 МС на поверхность Si(100)2×1, находящуюся при температуре 850°C. При увеличении покрытия золота после отжига подложки на поверхности наблюдались картины ДМЭ от соответствующей структуры поверхности: 2×1, c(8×2), 5×1, √26×3 (Рисунок 2.2). Измерения проводились в нескольких точках образца, затем вычислялось среднее значение проводимости с учётом статистической погрешности.



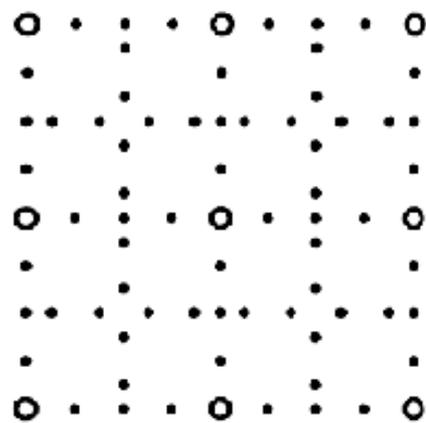
(a)



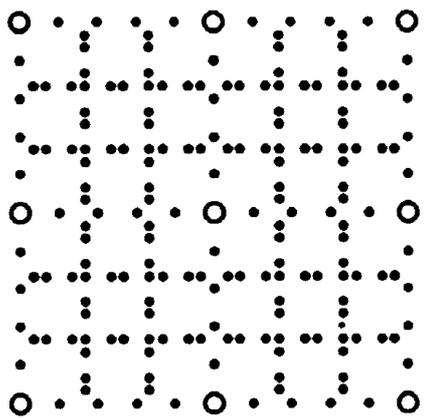
(б)



(г)



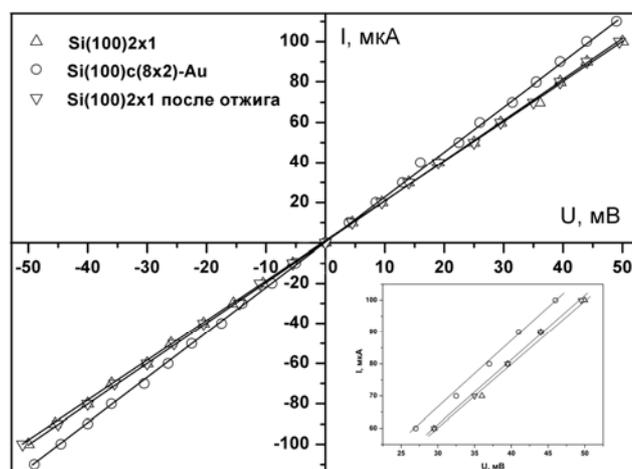
(в)



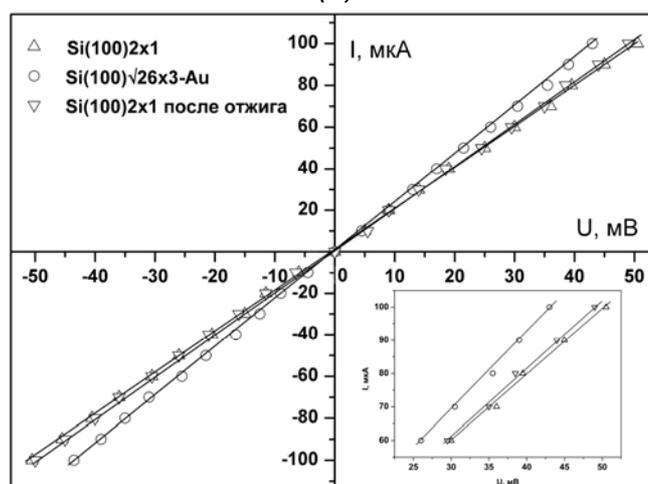
(д)

Рисунок 2.2 – (а) Фазовая диаграмма субмонослойной системы Au/Si(100) [250]. Картины ДМЭ поверхностных фаз: б) $\text{Si}(100)c(8 \times 2)\text{-Au}$ ($E_p=67$ эВ), г) $\text{Si}(100)\sqrt{26} \times 3\text{-Au}$ ($E_p=50$ эВ), а также схематические изображения для поверхностных решёток: в) $c(8 \times 2)$, д) $\sqrt{26} \times 3$.

Вольтамперные характеристики зондовой головки при измерениях поверхностной проводимости для поверхностей $\text{Si}(100)c(8 \times 2)\text{-Au}$ и $\text{Si}(100)\sqrt{26 \times 3}\text{-Au}$ приведены на рисунке 2.3. Сначала измерения проводились для атомарно-чистой подложки $\text{Si}(100)2 \times 1$ при комнатной температуре. Затем на подложке формировалась поверхностная фаза кремний-золото, подложка охлаждалась до комнатной температуры в течение часа, и снова проводились измерения. Далее высокотемпературным прогревом около 1250°C поверхностная фаза десорбировалась с поверхности, и структура атомарно-чистой поверхности кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$ снова восстанавливалась. Видно, что влиянием высокотемпературного прогрева подложки на результаты измерений можно пренебречь, так как значение проводимости чистой подложки до и после формирования поверхностной фазы не изменяется в пределах ошибки измерений (2-5%).



(a)



(б)

Рисунок 2.3 – Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами: а) $\text{Si}(100)c(8 \times 2)\text{-Au}$, б) $\text{Si}(100)\sqrt{26 \times 3}\text{-Au}$.

Зависимость изменений проводимости подложки от покрытия золота показала, что проводимость субмонослойной системы Au/Si(100) выше, чем проводимость чистой подложки с поверхностной фазой Si(100)2×1 (Рисунок 2.4). Такой результат в принципе не является удивительным из-за того, что золото является хорошим проводником (электропроводность объёмного материала при температуре 295 К равна $4,55 \times 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [118]). Однако нужно учитывать, что толщина 1 МС золота на поверхности Si(100) составляет 0,155 нм [7], что по сравнению с толщиной подложки (450 мкм) составляет очень малую величину.

Тем не менее, согласно результатам измерений (Рисунок 2.4), поверхностная проводимость стала увеличиваться уже после напыления около 0,05 МС золота на подложку, нагретую до 850°C. Картина ДМЭ при этом показывала структуру 2×1 со следами формирующейся сверхструктуры c(8×2). Далее при увеличении концентрации адсорбата до 0,25 МС на поверхности формируется сверхструктура c(8×2), а проводимость при этом несколько стабилизируется, а затем снова начинает увеличиваться при покрытии адсорбата 0,5 МС. Далее данные электрических измерений демонстрируют, что с формированием поверхностной фазы Si(100)5×1-Au проводимость подложки стала ещё выше, чем для Si(100)c(8×2)-Au. Согласно фазовой диаграмме [250], поверхностная фаза Si(100)5×1-Au по концентрации атомов адсорбата (0,6 МС) находится после поверхностной фазы Si(100)c(8×2)-Au. Иногда в литературе сверхструктура 5×1 интерпретируется как $\sqrt{26} \times 1$, хотя они имеют похожую структуру [250]. В то же время вклад в поверхностную проводимость следующей поверхностной фазы Si(100) $\sqrt{26} \times 3$ -Au оказался ещё выше, чем для предыдущих сверхструктур. При этом покрытие адсорбата для данной поверхностной фазы составляет 0,7-1 МС [250], что выше, чем для остальных поверхностных фаз: Si(100)c(8×2)-Au и Si(100)5×1-Au. В общем случае видно, что проводимость субмонослойной системы Au/Si(100) увеличивается с ростом покрытия золота, и можно предположить, что проводимость в данной субмонослойной системе зависит от концентрации носителей заряда, которая, в свою очередь, пропорциональна количеству атомов адсорбата в поверхностной фазе: 0,1-0,5 МС для c(8×2)-Au, 0,5-0,6 МС для 5×1-Au и более 0,7 для $\sqrt{26} \times 3$ -Au.

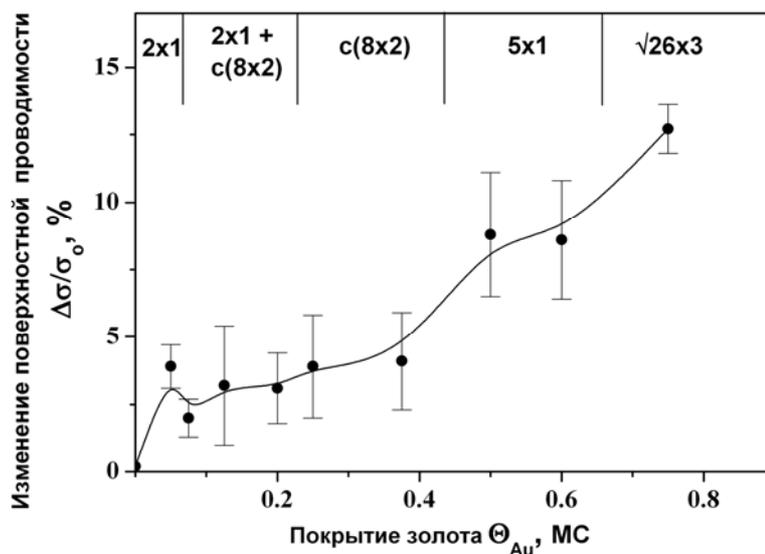


Рисунок 2.4 – Изменения поверхностной проводимости и картин ДМЭ после формирования поверхностных фаз в субмонослойной системе Au/Si(100).

Хотя по фазовой диаграмме покрытие золота в поверхностной фазе Si(100) $\sqrt{26}\times 3$ -Au лежит в диапазоне от 0,7 до 1 МС, согласно данным, полученным в работе [251], после высокотемпературного отжига до 1000°С насыщенным покрытием для золота является покрытие 0,6-0,7 МС. Избыточные атомы адсорбата либо десорбируются с поверхности кремния или диффундируют в объём подложки [251], либо собираются в островки [250]. Как предполагают авторы работы [251], поверхность $\sqrt{26}\times 3$ является смесью фаз $\sqrt{26}\times 3$ и 5×3 , которые очень близки по кристаллической структуре, а структура $\sqrt{26}\times 1$ соответствует структуре разупорядоченной фазы 5×3 [252]. Данные, полученные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), показали, что при формировании фазы $\sqrt{26}\times 3 + 5\times 3$ наблюдается распределение золота в трёх-четырёх слоях кремния [251]. К настоящему времени данных об электронной структуре поверхности Si(100) $\sqrt{26}\times 3$ -Au в литературе не опубликовано, однако, можно предположить, что проводимость данной поверхностной фазы, возможно, осуществляется по слою упорядоченного силицида золота, а также в области пространственного заряда, индуцированного данной фазой в приповерхностной области подложки, как в случае с поверхностными фазами в системе Au/Si(111) [19]. Результаты исследований с помощью метода анализа профилей интенсивности рефлексов ДМЭ [253], а также СТМ-исследования [251,252] показывают, что как фаза Si(100)c(8×2)-Au, так и фаза Si(100) $\sqrt{26}\times 3$ -Au представляют полосчатые структуры, которые всегда выстраиваются перпендикулярно соседним доменам (Рисунок 2.5). Однако, из-за того, что на поверхности

Si(100) домены ориентированы преимущественно в двух перпендикулярных направлениях, в целом поверхность остаётся изотропной.

Здесь же необходимо отметить, что в последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению поверхности Ge(100)c(8×2)-Au [254-257], которая по своей кристаллической структуре и условиям формирования аналогична поверхностной фазе Si(100)c(8×2)-Au. Исследования поверхности Ge(100)c(8×2)-Au методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показали наличие анизотропных металлических состояний [256], а результаты измерений сканирующей туннельной спектроскопии [255] показали, что цепочечная структура поверхностной фазы представляет собой набор одномерных проводников, электрически изолированных от подложки. Поверхностная фаза Si(111)5×2-Au, которая формируется на Si(111) при покрытии золота 0,6 МС также демонстрирует одномерные металлические состояния [258], хотя их вклад в проводимость, как отмечается в работе [201], является незначительным из-за того, что проводящие цепочки расположены в нескольких кристаллографических направлениях на поверхности. По аналогии с поверхностью Ge(100)c(8×2)-Au можно предположить наличие металлических состояний и в системе Si(100)c(8×2)-Au, которые могут участвовать в проводимости. Однако из-за того, что цепочки расположены в разных доменах перпендикулярно друг другу, их общий вклад в проводимость является незначительным, и осуществляется, в основном, по слою пространственного заряда, что отмечается и для поверхностной фазы Si(111)5×2-Au [201].

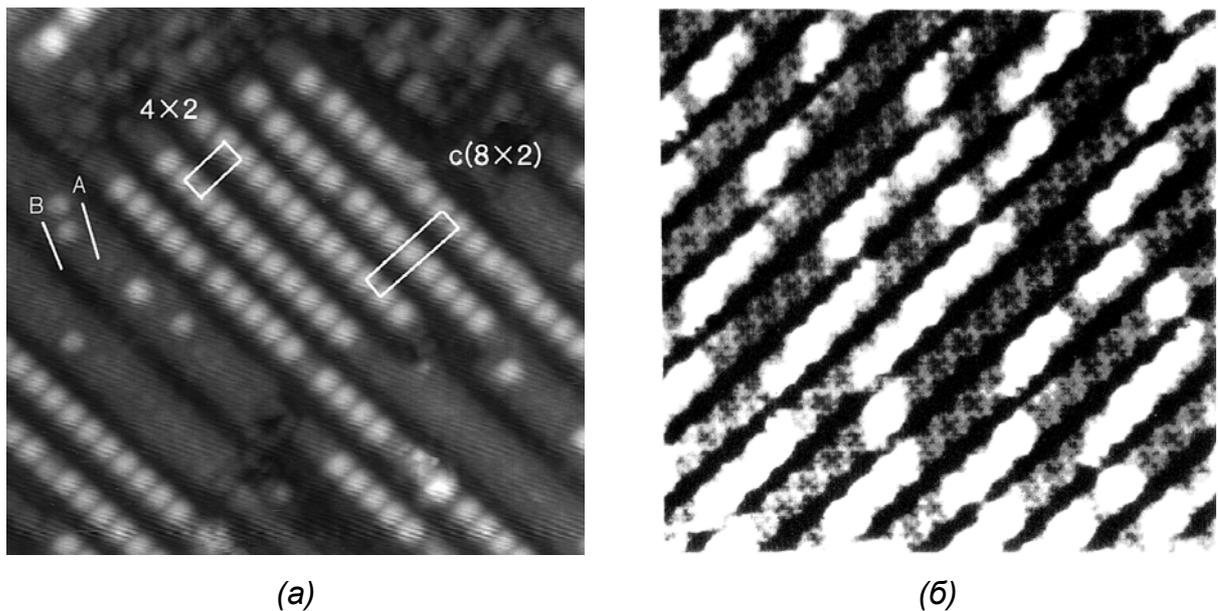


Рисунок 2.5 – СТМ изображения поверхности Au/Si(100): а) Si(100)c(8×2)-Au (20×20 нм², -1,5 В) [252], б) Si(100)√26×3-Au (20×20 нм², заполненные состояния) [251].

Таким образом, результаты измерений показали, что для покрытий золота 0,4 МС и 1 МС, максимально возможных для формирования поверхностных фаз Si(100)c(8×2)-Au и Si(100)√26×3-Au, соответственно, разность поверхностной проводимости относительно подложки с поверхностной фазой чистого кремния Si(100)2×1 составила $(6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(11,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, также соответственно. Можно отметить, что проводимость поверхностной фазы Si(100)√26×3-Au, концентрация атомов адсорбата в которой выше в два раза, чем для поверхностной фазы Si(100)c(8×2)-Au, также больше, чем проводимость поверхностной фазы Si(100)c(8×2)-Au, также примерно в два раза. Если представить, что концентрация носителей в сверхтонкой плёнке (при условии, что плёнка металлическая, сплошная и без дефектов) при покрытии золота 1 МС составляет порядка 10^{14} см^{-2} , а концентрация носителей заряда в объёмной подложке (подложка *n*-типа, удельное сопротивление 50 Ом·см) – порядка 10^{11} см^{-2} , то можно предположить, что проводимость такого сверхтонкого слоя должна быть значительно выше, чем проводимость объёмного кремния в 1000 раз. Тем не менее, нужно учитывать и подвижность носителей, которая может сильно различаться на поверхности подложки и в её объёме. В работе [201] при расчёте проводимости поверхностных фаз использовалась величина подвижности, характерная для объёмного кремния – 495 см²/В·с и 1330 см²/В·с, для носителей заряда – дырок и электронов, соответственно, хотя такой подход не является правильным из-за того, что подвижность носителей в приповерхностной области подложки будет существенно ограничена различными механизмами рассеяния – рассеяние от поверхности, рассеяние на дефектах плёнки, на дефектах поверхности подложки и т.п. Но в любом случае высокая концентрация носителей заряда с учётом вышеуказанных факторов будет определять проводимость поверхностного канала, что и отражается в результатах эксперимента, как общее повышение поверхностной проводимости подложки. Кроме того, проводимость фазы Si(111)5×2-Au в работе [201] определена как $(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, что соответствует проводимости поверхностной фазы Si(100)c(8×2)-Au, определённой в нашей работе как $((6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square)$ и с большой степенью вероятности подтверждает сходство механизмов проводимости в данных фазах [259].

Для того чтобы показать, что на результаты измерений поверхностной проводимости не оказывает влияние высокотемпературный прогрев подложки при формировании поверхностных фаз и после её испарения, был проведён следующий эксперимент. Между источником золота и подложкой кремния ставилась маска, закрывающая половину

образца, на вторую половину поверхности подложки из сублимационного источника осаждались атомы золота (Рисунок 2.6).

Затем подложка отжигалась при температуре 850°C для того, чтобы сформировать поверхностную фазу $\text{Si}(100)\sqrt{26\times 3}\text{-Au}$, а затем, чтобы испарить эту фазу, проводился высокотемпературный отжиг подложки при температуре 1250°C . После каждого этапа проводились измерения сопротивления подложки, причём потенциальные зонды измерительной головки располагались так, чтобы измерить проводимость поверхности подложки с поверхностной фазой чистого кремния $\text{Si}(100)2\times 1$ на одной половине подложки и провести измерения поверхностей $\text{Si}(100)2\times 1$ (до и после отжига), $\text{Si}(100)\sqrt{26\times 3}\text{-Au}$ и аморфной плёнки золота с покрытием адсорбата 1 МС на другой половине той же подложки.

В точке с координатой $x = 18$ (Рисунок 2.7а) находится граница между соответствующими половинками образца. Данные измерений показывают (Рисунок 2.7б), что высокотемпературный отжиг не оказывает значительного влияния на значения электрического сопротивления подложки в области, закрытой маской. Следовательно, можно сделать вывод, что изменения слоевого сопротивления, отмеченные после напыления золота на область, не закрытую от источника, вызваны для плёнки золота, осаждённой при КТ – проводимостью металлической плёнки, а для поверхностной фазы $\text{Si}(100)\sqrt{26\times 3}\text{-Au}$ – проводимостью данной поверхностной фазы.

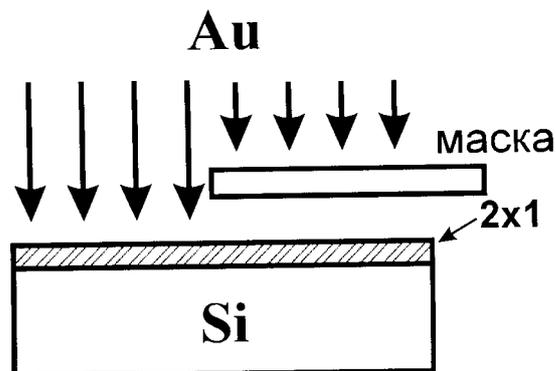


Рисунок 2.6 –Схема способа формирования двух областей фаз $\text{Si}(100)\sqrt{26\times 3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(100)2\times 1$ на поверхности подложки.

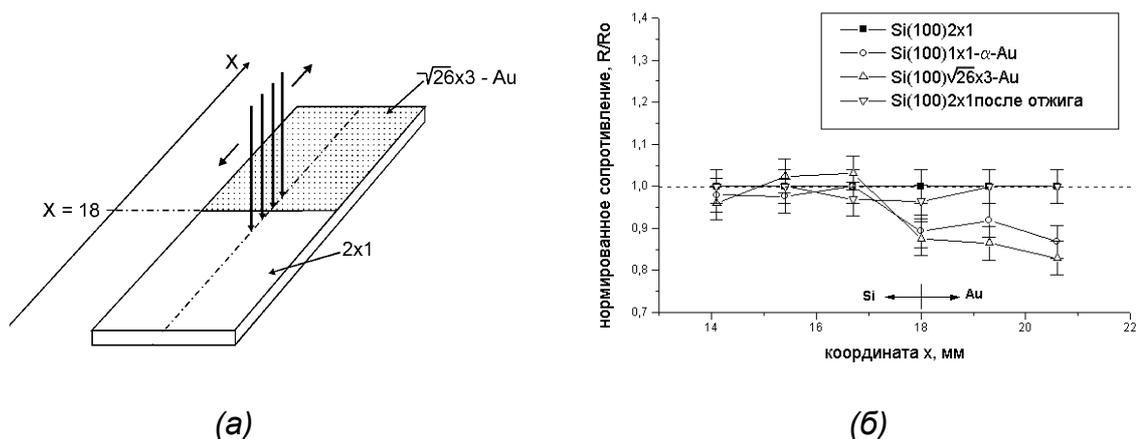


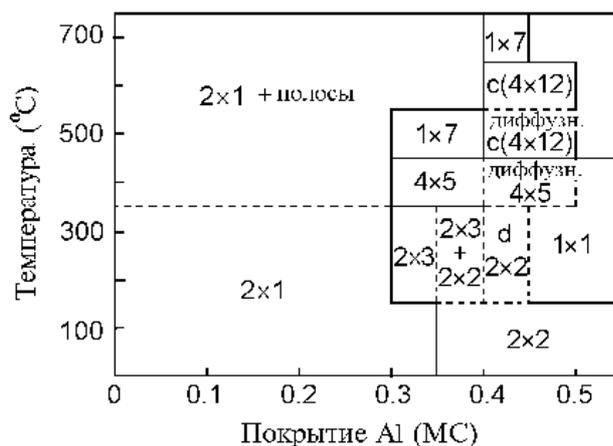
Рисунок 2.7 – (а) Конфигурация и направление движения зондов относительно поверхности образца. (б) Нормированное сопротивление, измеренное при перемещении зондов вдоль координаты x – направлении, перпендикулярном границе контакта двух фаз $\text{Si}(100)\sqrt{26}\times 3\text{-Au}$ и $\text{Si}(100)2\times 1$ (способ формирования см. на рисунке 2.6).

Аналогичный способ измерения проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ был предложен в работе [201], когда на одной поверхности подложки формировались области с поверхностью $\text{Si}(111)7\times 7$ и с поверхностной фазой золота или серебра (см. рисунок 1.25). Результаты измерений также показали, что высокотемпературный прогрев не оказывает значительного влияния на результаты измерений. Однако данный способ имеет свои недостатки, которые заключаются в том, что высокотемпературному прогреву подвергаются также и зонды, которые закреплены неподвижно на поверхности подложки, что может влиять на свойства контактов, а также поверхности подложки вблизи зондов.

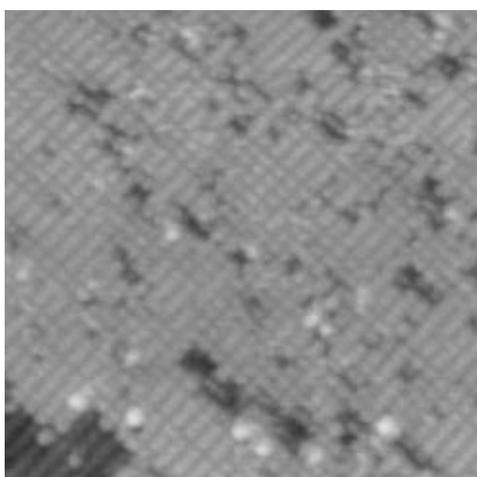
Таким образом, показано, что при формировании поверхностных фаз в субмонослойной системе $\text{Au}/\text{Si}(100)$ поверхностная проводимость подложки кремния увеличивается, что связано с тем, что поверхностные фазы золота вносят свой вклад в проводимость, являясь с этой точки зрения дополнительными каналами проводимости на полупроводниковой подложке.

2.2.3. Исследование электрической проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(100)\text{-Al}$

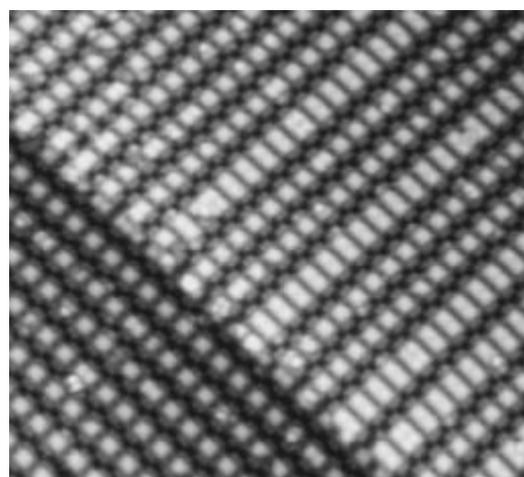
Известно, что в субмонослойной системе $\text{Al}/\text{Si}(100)$ образуется несколько поверхностных реконструкций, таких как $\text{Si}(100)2\times 2\text{-Al}$, $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Al}$, $\text{Si}(100)4\times 5\text{-Al}$, $\text{Si}(100)1\times 7\text{-Al}$ и $\text{Si}(100)c(4\times 12)\text{-Al}$ [260-262]. Наиболее интересными являются фазовые



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.8 – (а) Фазовая диаграмма субмонослойной системы Al/Si(100) [260]. СТМ изображения поверхности: (б) Si(100)2×2-Al (25×25 нм², -1,6 В) и (в) Si(100)c(4×12)-Al (40×40 нм², -2,2 В) [263].

переходы Si(100)2×1→Si(100)2×2-Al и Si(100)2×2-Al→Si(100)c(4×12)-Al. Первый переход происходит при осаждении алюминия в количестве 0,5 МС на поверхность чистого кремния Si(100)2×1 при комнатной температуре, а второй – при прогреве подложки с поверхностной фазой Si(100)2×2-Al при температуре около 600°C. Фазовая диаграмма субмонослойной системы Al/Si(100) [260] и СТМ изображения поверхности Si(100)2×2-Al и Si(100)c(4×12)-Al из работы [263] приведены на рисунке 2.8.

Для формирования поверхностных фаз в субмонослойной системе Al/Si(100) использовался источник алюминия в виде вольфрамовой корзинки, нагреваемой пропусканием стабилизированного постоянного электрического тока. Скорость напыления алюминия составляла 1/3 МС/мин и определялась по фазовой диаграмме для системы Al/Si(100) [261]. Кристаллическая структура поверхности контролировалась с

помощью метода ДМЭ. Измерения поверхностной проводимости осуществлялись при комнатной температуре.

Данные электрических измерений подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ показали, что после формирования данной фазы поверхностная проводимость подложки существенно не изменяется. Так, вклад в проводимость подложки поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ был оценён как $(0,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, то есть её проводимость почти не различима на фоне электропроводности подложки.

Согласно данным, полученным в работе [264], кристаллическая структура поверхности $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ представляет собой ряды, перпендикулярные либо параллельные димерам кремния на подложке $\text{Si}(100)2 \times 1$, и на основании полученных данных было предложено две модели реконструкции 2×2 : параллельных и перпендикулярных димеров. Результаты расчётов из первых принципов показали [265,266], что модель параллельных димеров является наиболее выгодной. Другие экспериментальные работы [267-269] также подтвердили модель параллельных димеров из атомов алюминия. При этом эти две конкурирующие модели – перпендикулярных димеров и параллельных димеров, как было установлено расчётами из первых принципов [270], имеют разную электронную структуру: для модели перпендикулярных димеров поверхность имеет очень маленькую ширину запрещённой зоны, то есть свойства поверхности близки к металлическим, в то время как модель параллельных димеров демонстрирует полупроводниковую электронную структуру. В работе [271] с помощью исследований электронной структуры поверхности $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$, проведённых с помощью ФЭСУР, было установлено, что данная поверхность является полупроводниковой с шириной запрещённой зоны более 0,6 эВ. Наши измерения поверхностной проводимости для фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ в большей степени соответствуют выводам работы Йома и др. [271], которая, в свою очередь, подтверждает модель параллельных димеров. Если бы поверхность 2×2 была металлической, то электрические измерения должны были показать увеличение проводимости подложки.

Изменение проводимости при переходе от поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ к $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ было изучено в следующем эксперименте. Известно, что поверхностная реконструкция $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ формируется на поверхности $\text{Si}(100)$ при том же покрытии алюминия, что и для фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ (0,5 МС), однако, отличие состоит в том, что для её формирования требуется прогрев подложки при температуре около 600°C [261]. На рисунке 2.9 представлены вольтамперные характеристики измерений для поверхностной фазы чистого кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$, фазы $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ и подложки с $\text{Si}(100)2 \times 1$, полученной после термического отжига поверхности $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ при

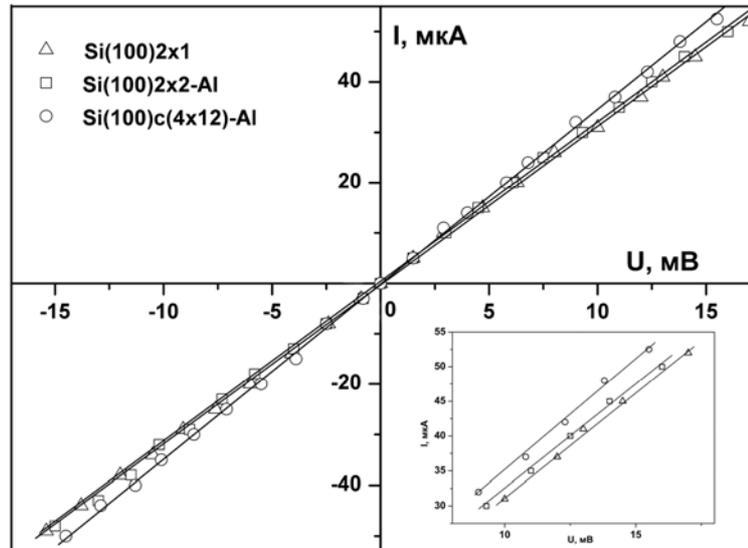


Рисунок 2.9 - Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами Si(100)2×1, Si(100)2×2-Al и Si(100)c(4×12)-Al.

1250°C. Такая последовательность измерений связана с тем, что необходимо контролировать проводимость подложки до и после высокотемпературного отжига, чтобы исключить влияние возможной диффузии или десорбции легирующих примесей подложки в ходе прогрева. Видно, что электрическая проводимость подложки с поверхностной фазой Si(100)c(4×12)-Al выше, чем поверхностная проводимость чистого кремния, то есть канал, образованный данной фазой алюминия, обладает более высокой проводимостью, чем, например, канал, образованный фазой Si(100)2×2-Al или Si(100)2×1. Вклад поверхностной фазы алюминия в проводимость подложки оценивается как $(6 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, в то время как проводимость поверхностной фазы Si(100)2×2-Al не отличается от проводимости фазы Si(100)2×1.

Данные СТМ исследований показывают, что поверхность Si(100)c(4×12)-Al представляет собой массив упорядоченных нанокластеров (Рисунок 2.8в). Причём то, что нанокластеры алюминия на поверхности кремния являются металлическими, отмечается в работе [262], хотя при этом поверхность под кластерами может быть изолирующей. Данные измерений, полученных с помощью СТС [262], показали наличие в структуре c(4×12)-Al вблизи уровня Ферми зоны заполненных состояний (ниже уровня Ферми на 0,3 эВ), в то время как для поверхности 2×2-Al зона заполненных состояний находится ниже уровня Ферми на 1,1 эВ, а для поверхности Si(100)2×1 эта величина составляет -0,9 эВ [272]. В работе [273] сообщается о металлическом характере проводимости поверхности Si(100)c(4×12)-Al, причём проводимость данной поверхностной фазы определяется проводимостью как слоя пространственного заряда, так и проводимостью

металлических состояний. При этом вклад в поверхностную проводимость подложки для данной фазы в данной работе оценивался как $1-2 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$.

Таким образом, было установлено, что формирование поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ путём адсорбции 0,5 МС алюминия на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ при комнатной температуре не приводит к существенному изменению поверхностной проводимости подложки. В то же время прогрев подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ при 600°C приводит к появлению другой структуры $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$, а электрическая проводимость такой подложки заметно выше проводимости атомарно-чистой подложки $\text{Si}(100)2 \times 1$ и подложки с фазой $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$.

2.2.4 Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$

Также как и золото, натрий относится к одновалентным элементам периодической таблицы Д.И. Менделеева, поэтому изучение электрической проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ представляет большой интерес для сравнения с субмонослойной системой $\text{Au/Si}(100)$. Как будет показано далее, свойства поверхностной фазы натрия на $\text{Si}(100)$ существенно отличаются от свойств поверхностных фаз золота, что связано с тем, что эти элементы по-разному взаимодействуют с подложкой и образуют различные по структуре и составу поверхностные фазы.

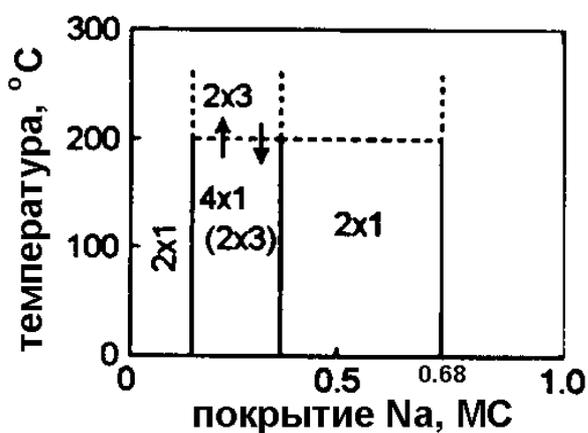
Среди других субмонослойных систем металлов на поверхности кремния поверхность с адсорбированным слоем щелочного металла является одной из наиболее интенсивно исследуемых [274-280]. Это связано с тем, что данная поверхность демонстрирует уникальные химические и электронные свойства, которые могли бы найти применение при разработке различных приборов [281-283]. Атомы щелочных металлов имеют простую электронную структуру, и, кроме того, они не формируют на поверхности кремния силицидов, а значит, являются хорошим прототипом для изучения процессов адсорбции на поверхности твёрдого тела. Также адсорбция щелочных металлов интересна тем, что эти атомы обычно выступают в качестве доноров электронов, перемещая свой заряд в оборванные связи на поверхности полупроводников, увеличивая тем самым плотность носителей вблизи уровня Ферми [284].

Известно, что адсорбция натрия при комнатной температуре на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ приводит к образованию ионной связи с атомами кремния, а также сильному понижению работы выхода [286]. Это говорит о перемещении заряда от атомов натрия к атомам кремния. Исследования адсорбции натрия на $\text{Si}(100)$ при температуре подложки выше 200°C показывают [285], что при покрытии натрия 1/3 МС на поверхности формируется упорядоченная реконструкция 2×3 (Рисунок 2.12). При этом предполагалось,

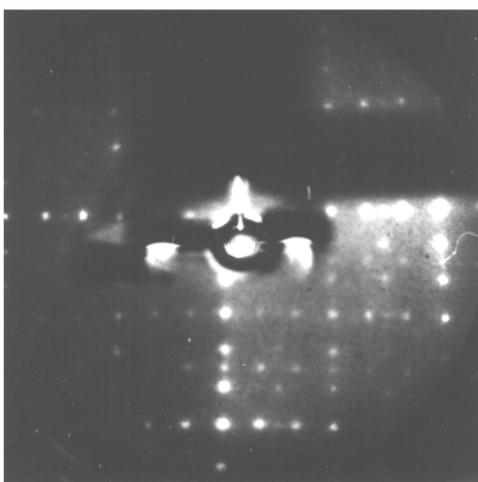
что формирование данной реконструкции сопровождается и перестройкой нижележащих слоёв кремния, в отличии, например, от реконструкций 2×3 , формируемых на поверхности Si(100) атомами калия [287], цезия [288], бария [289] и стронция [290], когда их адсорбция не приводит к существенному перераспределению атомов кремния.

Поверхностная фаза Si(100) 2×3 -Na была выбрана для изучения проводимости в связи с тем, что натрий на поверхности кремния проявляет металлические свойства, начиная с покрытия 1 МС и выше (при напылении при комнатной температуре), однако при меньших покрытиях атомы натрия ионизируются, отдавая свой неспаренный $3s^1$ электрон в подложку [286] и тем самым может оказывать влияние на слой пространственного заряда в приповерхностном слое подложки, а, следовательно, и на электропроводность приповерхностного слоя подложки.

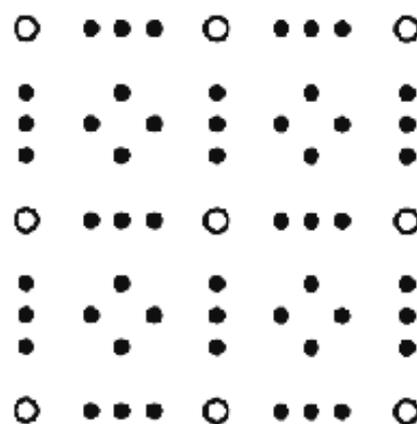
Для исследований использовались образцы кремния Si(100) n-типа (50 Ом·см). Натрий



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.10 – (а) Фазовая диаграмма субмонослойной системы Na/Si(100) [7].

(б) Картина ДМЭ поверхности Si(100) 2×3 -Na ($E_p=100$ эВ) и (в) схематическое изображение двумерной дифракционной решётки 2×3 .

напылялся на подложку кремния, находящуюся при температуре около 200°C, из гетероисточника фирмы SAES Getters путём резистивного нагрева. Скорость напыления составляла около 0,2 МС/мин. Источник калибровался по появлению картины дифракции 2×3 при покрытии натрия 1/3 МС [7]. Картина ДМЭ для данной сверхструктуры приведена на рисунке 2.10б.

Были проведены измерения электрической проводимости для подложки с поверхностной фазой Si(100)2×3-Na, а затем проведено сравнение полученных результатов с проводимостью чистого кремния Si(100)2×1. На рисунке 2.11 представлены результаты измерений в виде вольтамперных характеристик для таких подложек. Эти измерения показали, что по сравнению с проводимостью образца с поверхностной фазой чистого кремния изменение проводимости для поверхностной фазы Si(100)2×3-Na имеет отрицательное значение и составляет $-(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□. Меньшая поверхностная проводимость кремния с поверхностной фазой Si(100)2×3-Na по сравнению с подложкой Si(100)2×1 может быть обусловлена несколькими причинами. Известно [286], что связь атома натрия и атома кремния подложки имеет ионный характер. Как считают авторы данной работы, атомы натрия донируют свой 3s¹ электрон в подложку кремния. Данные по распределению заряда в приповерхностной области подложки показывают [286], что между первым и вторым слоями кремния происходит обеднение области пространственного заряда, в то время как между слоем натрия и самым верхним слоем кремния, наоборот, наблюдается накопление заряда. Это говорит о том, что приповерхностная область является обеднённой, а проводимость через поверхностную фазу должна, наоборот, увеличиваться. С другой стороны, даже при покрытии 1 МС металлической плёнки из атомов натрия не формируется из-за слабого взаимодействия между атомами натрия в фазе, а в энергетической структуре наблюдается щель между зоной проводимости и валентной зоной, то есть такая плёнка является полупроводниковой, однако это наблюдалось для плёнок натрия, адсорбированных на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре [286]. Процессы металлизации поверхности наблюдались и при адсорбции калия на поверхность Si(100)2×1 [291]. Таким образом, можно сделать вывод, что в самом верхнем слое возможно накопление избыточного заряда, который может принимать участие в проводимости параллельно поверхности подложки, причём область пространственного заряда в этом случае будет обеднённой. Как тогда можно объяснить уменьшение поверхностной проводимости подложки после формирования реконструкции Si(100)2×3-Na?

Исследование процесса формирования поверхностной фазы Si(100)2×3-Na с помощью СТМ [292] показали, что образование данной сверхструктуры сопровождается сильным

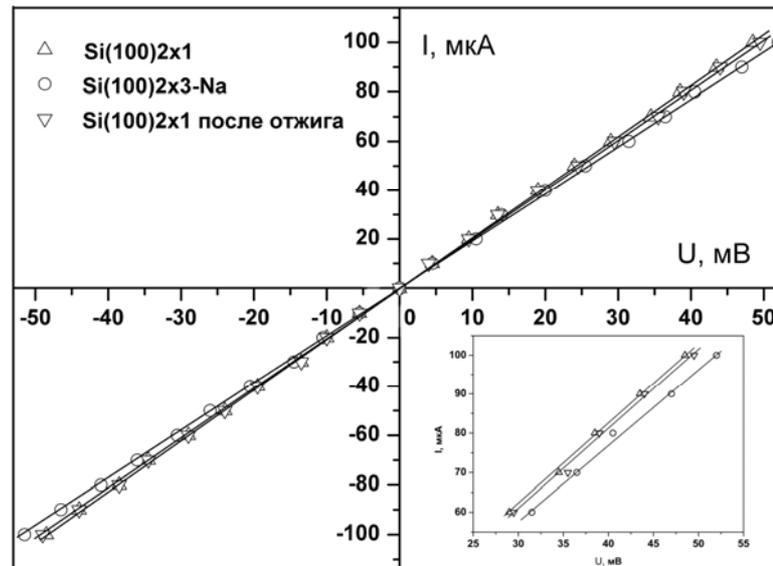


Рисунок 2.11 - Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами $\text{Si}(100)2 \times 1$, $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ и $\text{Si}(100)2 \times 1$ после высокотемпературного отжига.

массопереносом кремния из участков поверхности с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 1$ к поверхностной фазе $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$, что приводит к формированию шероховатой поверхности.

На рисунке 2.12 показаны изображения участка поверхности кремния ($80 \times 80 \text{ нм}^2$), полученные методом СТМ после формирования поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$. На рисунке 2.12а показана поверхность чистого кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$ до напыления натрия. Видно, что поверхность состоит из террас шириной около 50 нм, разделённых моноатомными ступенями. Адсорбция натрия на подложку, нагретую до температуры выше 200°C , приводит к сильному изменению кристаллической структуры и морфологии поверхности. На начальных стадиях адсорбции натрия вблизи краёв ступеней появляются области с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$, а также большое количество впадин и островков (Рисунок 2.12б). Более детальное изучение поверхности показало, что поверхность и островков и впадин также покрыта поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (Рисунок 2.12в). Сильная трансформация поверхности кремния в процессе образования поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ даёт основание предполагать, что при её формировании существует значительный массоперенос кремния. Атомы кремния из верхнего слоя подложки перемещаются в области на поверхности, которые отображаются на картине СТМ как впадины на террасах с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$. Остальные атомы кремния агломерируются друг с другом и прибывающими атомами натрия и формируют островки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (Рисунок 2.12в,г).

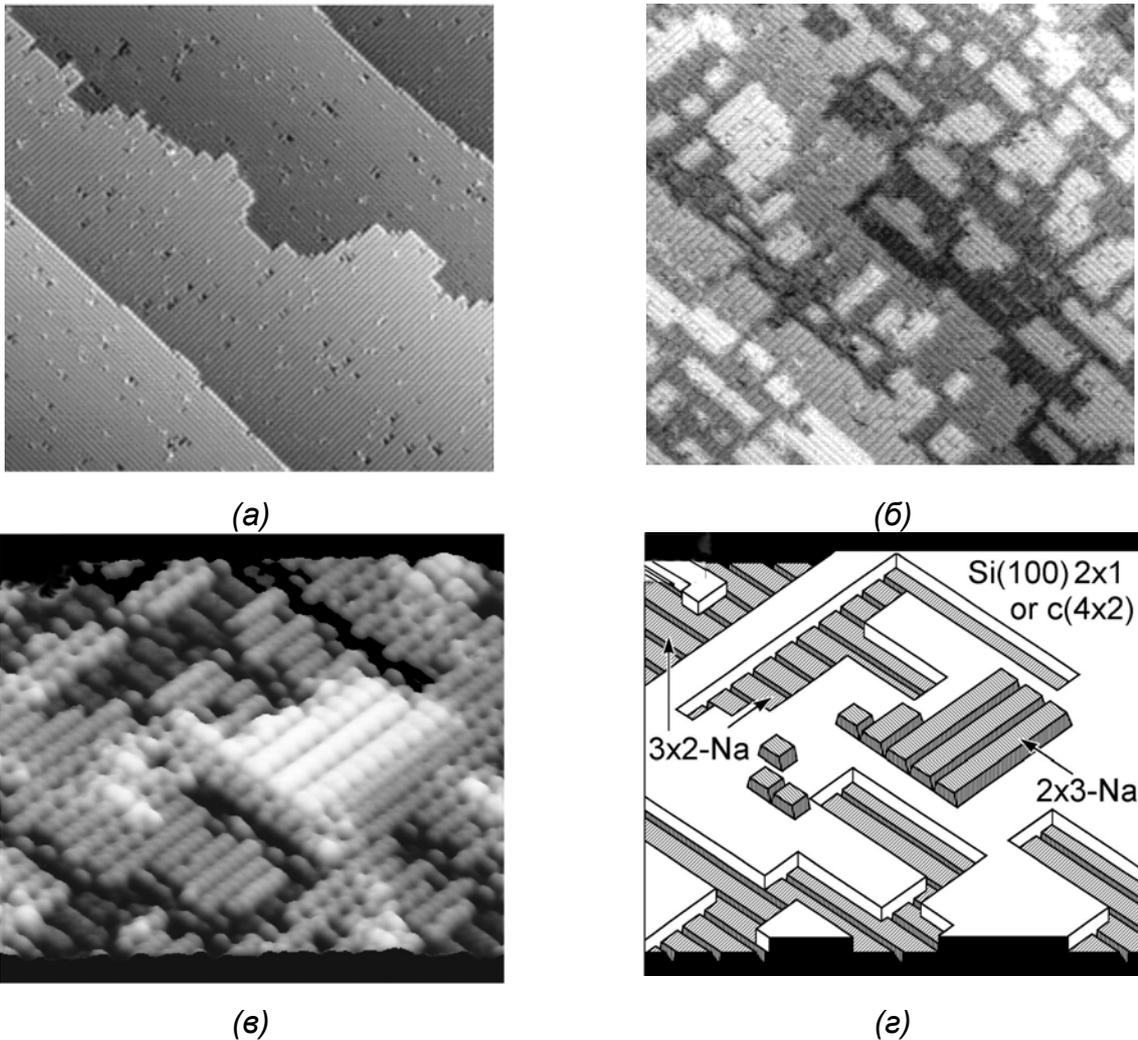


Рисунок 2.12 – а) СТМ изображение атомарно-чистой поверхности кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$ ($80 \times 80 \text{ нм}^2$, +1,8 В, 0,2 нА) и б) поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (0,35 МС натрия, $80 \times 80 \text{ нм}^2$, +1,8 В, 0,2 нА), в) область поверхности на начальной стадии формирования фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ ($22 \times 22 \text{ нм}^2$), г) схема формирования поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ [292].

На рисунке 2.13 показан схематично процесс формирования поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ вблизи краёв ступеней. Атомы кремния, отрывающиеся от этих краёв, идут на формирование поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$, и область поверхности, занятая этой фазой, начинает расширяться за счёт дополнительного прибытия атомов натрия и кремния. Вследствие того, что самые большие области с фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ наблюдаются вблизи краёв ступеней, то вероятность отрыва атома кремния от края ступени должна быть выше, чем отрыв атома кремния от террасы. Этот массоперенос прекращается, когда на верхней террасе также формируется поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$. Процесс формирования поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ приходит к насыщению, когда на подложке больше не остаётся областей с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 1$. СТМ изображение такой поверхности приведено на рисунке 2.12б. Видно, что поверхность состоит из островков прямоугольной формы с поверхностной фазой

Si(100)2×3-Na, область между островками также покрыта поверхностной фазой Si(100)2×3-Na, но с перпендикулярной относительно островков ориентацией доменов. Покрытие натрия для данной поверхностной фазы при насыщении составляет около 1/3 МС [274, 292].

Определение доли области поверхности S подложки, покрытой поверхностной фазой Si(100)2×3-Na, благодаря картинам СТМ, позволяет оценить плотность атомов кремния в данной фазе. Поверхность между островками, которые занимают область $(1-S)$, есть источник поступления атомов кремния для поверхностной фазы Si(100)2×3-Na. Количество атомов кремния в островках с поверхностной фазой Si(100)2×3-Na составляет $(1-S)(1-\Theta_{Si})$ или $S\Theta_{Si}$. Можно составить уравнение баланса [292]:

$$(1-S)(1-\Theta_{Si}) = S\Theta_{Si}, \quad (2.1)$$

откуда

$$\Theta_{Si} = 1-S. \quad (2.2)$$

Плотность атомов кремния в поверхностной фазе Si(100)2×3-Na равна доли области поверхности, расположенной между островками. Для оценки плотности атомов кремния было использовано СТМ-изображение поверхности Si(100)2×3-Na при насыщающем покрытии натрия (1/3 МС). При этом количество атомов кремния в данной поверхностной фазе составила $0,38 \pm 0,08$ МС, или примерно 1/3 МС. Таким образом, согласно данным, полученным с помощью метода СТМ, в формировании поверхностной фазы Si(100)2×3-Na принимают участие 1/3 МС атомов натрия и 1/3 МС атомов кремния. В работе [292] предложена модель, когда на одну ячейку 2×3 приходится два атома натрия и один кремниевый димер. Похожая конфигурация для двух атомов калия на поверхности Si(100) приводит к появлению металлических состояний вблизи уровня Ферми в направлении Γ [291] из-за заполнения электронами π^* зоны, которая в кремниевых димерах на поверхности Si(100)2×1 обычно является незаполненной. По аналогии с вышеуказанной поверхностью в системе Si(100)2×3-Na также возможно появление металлических состояний, участвующих в проводимости, однако их вклад нивелируется большим количеством дефектов поверхности (впадин и островков, см. рисунок 2.12в) [293-296], возникших в процессе перераспределения кремния при формировании фазы Si(100)2×3-Na. В итоге измеренная проводимость оказалась ниже, чем поверхностная проводимость атомарно-чистого кремния Si(100)2×1. Здесь же можно отметить, что формирование поверхностной фазы Si(111)3×1-Na также сопровождается массопереносом

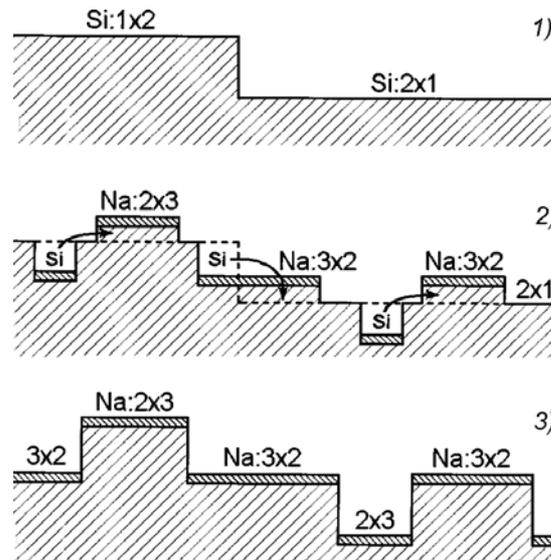


Рисунок 2.13 – Схематичное изображение процесса формирования поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$: 1) террасы $\text{Si}(100)2 \times 1$, разделённые моноатомными ступенями до напыления натрия; 2) начальная стадия формирования поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (стрелками показаны направления перемещения атомов кремния, пунктирной линией показано расположение террас до напыления натрия); 3) завершение формирования поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ [292].

кремния [297]. В следующей главе будет показано, что сглаживание рельефа поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ приведёт к увеличению проводимости подложки.

Таким образом, поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ является примером того, что поверхностная проводимость подложки при её формировании, наоборот, уменьшается. Тем не менее, данная фаза также является каналом проводимости, характеристики которого могут быть значительно улучшены, если избавиться от дефектов поверхности.

2.2.5 Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$

Поверхность $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$ формируется при покрытии индия 0,5 МС и представляет собой упорядоченный массив кластеров [298-300]. Исследование электронной структуры данной поверхности [301], а также расчёты из первых принципов [302] показали, что кластеры Si_7In_6 , из которых состоит поверхностная фаза $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$, являются полупроводниковыми с шириной запрещённой зоны 0,54 эВ. Данный характер электронной структуры кластеров возможно и определяет свойства данной поверхности. Наши измерения поверхностной проводимости для $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$ продемонстрировали (Рисунок 2.14), что её проводимость слабо отличается от проводимости атомарно-чистой

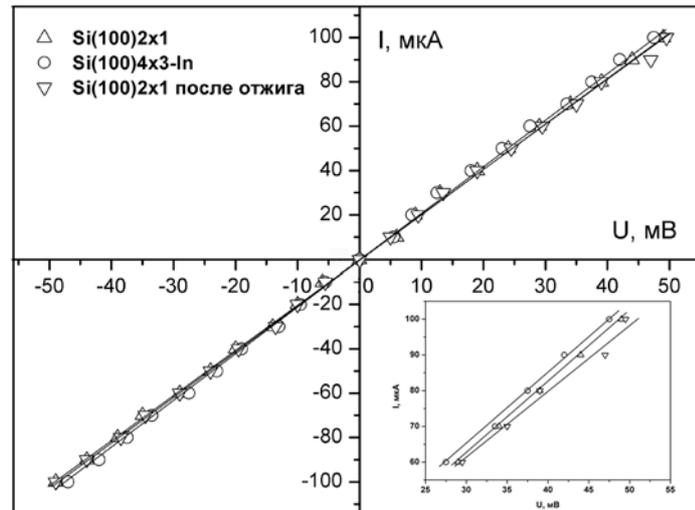


Рисунок 2.14 - Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами Si(100)2×1, Si(100)4×3-In и Si(100)2×1 после высокотемпературного отжига.

поверхности Si(100)2×1, которая также является полупроводниковой [124, 125]. Разница в проводимости для данных поверхностей составила $(0,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

2.2.6 Обобщение результатов исследований электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии (100)

Работ по исследованию проводимости поверхности Si(100), а также поверхностных фаз адсорбатов на Si(100) в литературе очень мало, что связано с тем, что в последнее время основные усилия направлены на исследование электронных эффектов на поверхности Si(111). Хотя, на поверхности кремния (100), например, очень перспективным с точки зрения изучения электрической проводимости, представляется поверхностная фаза Si(100)c(8×2)-Au благодаря тому, что она представляет собой массив нанопроволок. В работе [253] исследования аналогичной поверхности Ge(100)c(8×2)-Au с помощью СТС показали, что такой массив представляет собой металлические нанопроволоки, которые электрически не связаны с подложкой, то есть представляют идеальный одномерный проводник.

Результаты измерений поверхностных фаз на поверхности кремния Si(100) приведены в таблице 2.1. Измерения проведены при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума на монокристаллических подложках Si(100). Из таблицы 2.1 видно, что поверхностные фазы Si(100)c(8×2)-Au, Si(100)5×1-Au, Si(100)√26×3-Au, Si(100)c(4×12)-Al увеличивают проводимость подложки, проводимость поверхностных

фаз Si(100)2×2-Al и Si(100)3×4-In не отличается от проводимости подложки Si(100)2×1, а поверхностная фаза Si(100)2×3-Na уменьшает проводимость.

Таблица 2.1 – Проводимость поверхностных фаз на поверхности Si(100) в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре относительно проводимости атомарно-чистой поверхности кремния Si(100)2×1.

Подложка	адсорбат	Покрытие, МЛ	Структура поверхности	T _{осаждения}	Изменение поверхностной проводимости Δσ, Ом ⁻¹ /□	Ссылка
n-Si(100) 50 Ом·см	Au	0,5	c(8×2)	850	$(6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-5}$	
		0,6	5×1		$(8,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	
		1,0	√26×3		$(11,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	
n-Si(100) 50 Ом·см	Al	0,5	2×2	КТ	$(0,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	
			c(4×12)	600	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	
p-Si(100) 4,5 Ом·см	Al	0,5	c(4×12)		$1-2 \cdot 10^{-4}$ Ом ⁻¹	[273]
n-Si(100) 50 Ом·см	Na	0,3	2×3	250	$-(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	
n-Si(100) 50 Ом·см	In	0,5	4×3	450	$(0,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	

2.3 Электрическая проводимость поверхностных фаз различных адсорбатов на кремнии Si(111)

Поверхность Si(111) считается одной из наиболее привлекательных для исследования физических процессов на поверхности кремния. На поверхности кремния Si(111) при адсорбции различных атомов формируется большое количество поверхностных фаз [7], из которых в данном разделе рассматриваются поверхностные фазы в субмонослойных системах Au/Si(111), Ag/Si(111), Cu/Si(111), In/Si(111) и другие.

2.3.1 Атомарно-чистая поверхность кремния Si(111)

На атомарно-чистой поверхности Si(111) наблюдаются две основные реконструкции: 2×1 и 7×7 [13]. Поверхность 2×1 получается при сколе кристалла кремния вдоль грани (111). Данная структура является метастабильной и необратимо переходит в реконструкцию 7×7 при прогреве до температуры около 400°C [7]. Кристаллическая структура реконструкции 7×7 содержит димеры, адатомы и дефекты упаковки (модель «димеры-адатомы-дефекты упаковки» или DAS-модель [304]), где каждый адатом занимает положение T4 и имеет

ненасыщенные связи (Рисунок 2.15), которые называют «оборванными», направлены от поверхности в вакуум и являются частично заполненными [128,129,233,305]. Данная структура имеет 19 ненасыщенных связей на элементарную ячейку, поэтому поверхность Si(111)7×7 является достаточно активной при взаимодействии с атомами адсорбата. Эти связи формируют поверхностные состояния в объёмной запрещённой зоне и таким образом они являются как бы электрически отделёнными от подложки, если рассматривать транспорт параллельно поверхности.

Как уже говорилось, основной проблемой при измерении электрической проводимости поверхностных фаз является измерение электропроводности именно самого верхнего слоя, который подвергся реконструкции, и при этом вклад подложки должен быть, насколько это возможно, исключён. Один из таких объектов исследования – это поверхностная фаза чистого кремния Si(111)7×7, особенность которой состоит в том, что по данным ФЭС [128,306] и расчётным данным [307], данная поверхность является металлической. Несмотря на то, что подложка объёмного кремния при этом является полупроводником, неважно, *n*-типа или *p*-типа, область пространственного заряда для данной поверхности является обеднённой [19]. Транспорт носителей через поверхностные состояния фазы Si(111)7×7 стал в последнее время объектом интенсивных исследований, см., например [14,15,177,196,200,202,244,308-311], причём данные, полученные в разных экспериментах, отличаются друг от друга.

Измерения поверхностной проводимости, полученные при экспозиции подложки Si(111)7×7 на воздухе, позволяют оценить вклад поверхностной фазы 7×7 в проводимость подложки как $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ (см. п. 3.2.1). Анализ результатов исследований поверхности Si(111)7×7, полученных с помощью ХПЭЭ [310], показал её вклад в проводимость как $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$, и примерно такого же порядка оценивалась проводимость фазы Si(111)7×7 в работе [196]. В работах [15,309] проводимость поверхностной фазы 7×7 оценивалась в пределах от $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$ до $30 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$ для разных типов зондовых головок (с различным межзондовым расстоянием), хотя при этом проводимость через слой объёмного заряда в приповерхностной области и проводимость через поверхностные состояния не разделялась.

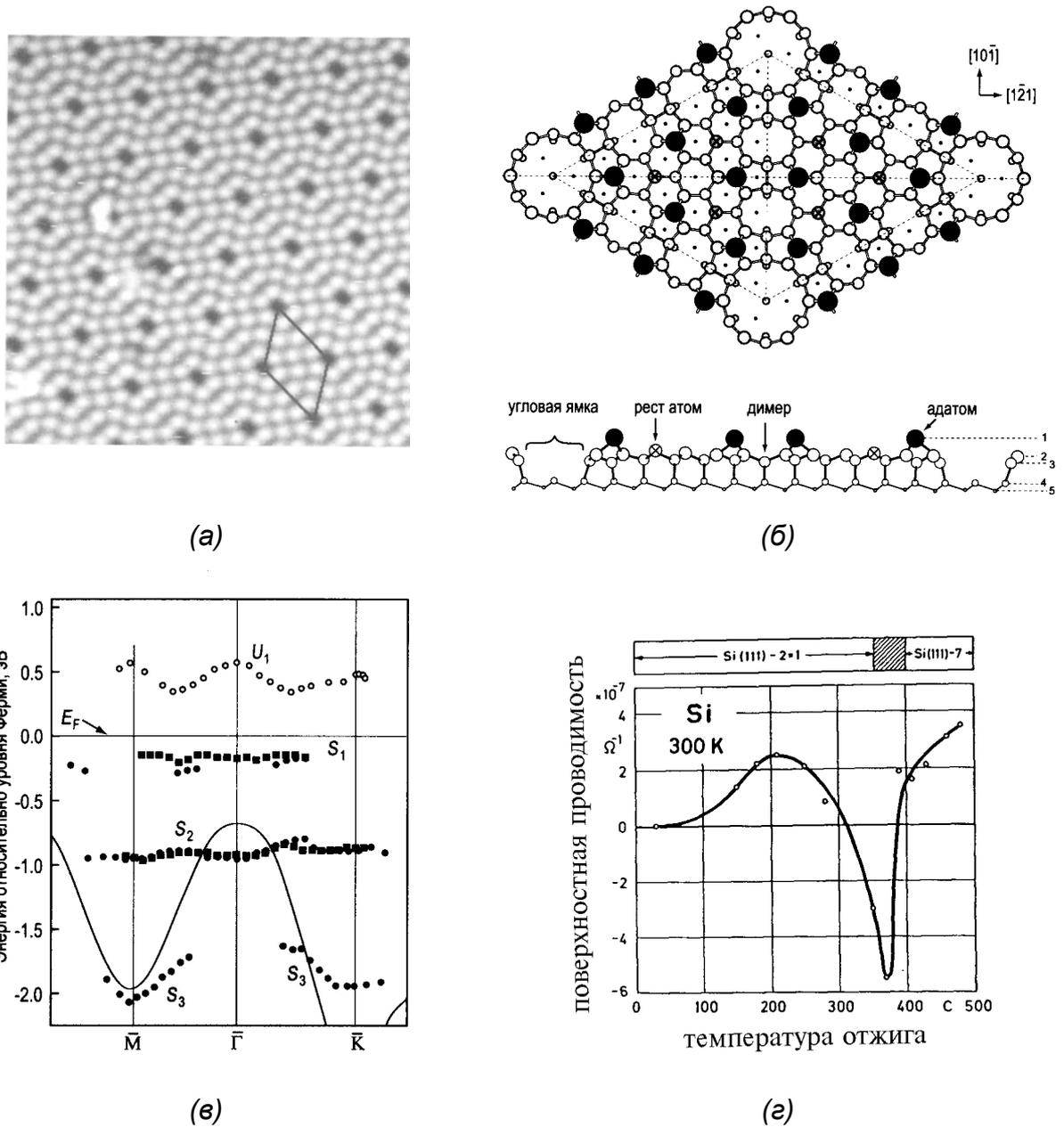


Рисунок 2.15 – Поверхностная фаза Si(111)7×7: (а) СТМ изображение поверхности Si(111)7×7 (20×20 нм², +1,6 В, незаполненные состояния) [13], (б) модель поверхностной реконструкции 7×7 (цифрами показаны номера атомных слоёв) [304], (в) структура поверхностных зон поверхности Si(111)7×7 [13], (г) изменение поверхностной проводимости и картин ДМЭ как функция температуры отжига подложки Si(111) [14].

В работе [244] объёмная составляющая проводимости подавлялась выращиванием слоя полупроводник-на-изоляторе, затем на этом слое выращивалась тонкая плёнка монокристаллического кремния и на ней формировалась сверхструктура 7×7. Однако,

значение проводимости фазы Si(111)7×7 при этом оценивалась, как $\sim 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$, а в работе [200] значение проводимости для данной фазы приводилось порядка $10^{-9} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Таким образом, разброс значений проводимости получился довольно большим: $(10^{-3} \div 10^2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$ (см. таблицу 2.2). Если взять величину параметра Йоффе-Регеля для двумерного случая:

$$\sigma_{\text{Й-Р}} = \frac{e^2}{h} (k_F l), \quad (2.3)$$

где k_F – номер волнового вектора Ферми, l – длина свободного пробега электрона [70,71], то её оценка даёт значение проводимости $39 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$ [15]. Данная величина существенно выше, чем проводимость поверхности 7×7, измеренная различными способами [15,20,177,196,200,309,310], исключая работу [244], что говорит о том, что проводимость поверхности Si(111)7×7 не является металлической. В работе [244] при измерениях не учитывалась проводимость через слой монокристаллического кремния, который был сформирован на плёнке оксида кремния SiO₂, что, видимо, привело к завышенному значению проводимости. Кроме того, не учитывался вклад в электрическое сопротивление фактора рассеяния носителей на дефектах поверхности: вакансиях, ступенях поверхности и доменных границах. Хотя в работе [15] указывается, что реконструкция 7×7 имеет довольно большой период ($\sim 30 \text{ \AA}$), незначительное количество дефектов и большую ширину террас поверхности (порядка нескольких десятков нанометров), в то время как длина свободного пробега носителей заряда оценивается величиной от нескольких десятков до сотен ангстрем [159,312]. Всё это говорит о слабом влиянии механизмов рассеяния на результаты проводимости, а существенное влияние на результаты измерений могут оказывать как локализация носителей на оборванных связях адатомов [313,314], так и квантовая интерференция [315,316].

Таблица 2.2 – Измерения электрической проводимости поверхностной фазы Si(111)7×7.

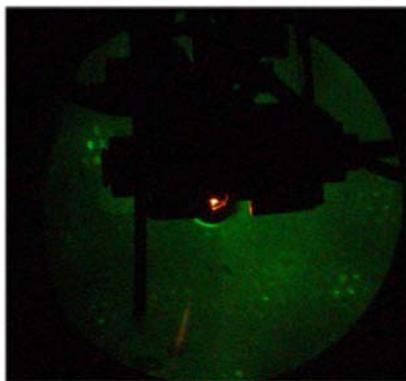
Подложка	Способ измерения	условия эксперимента	температурный диапазон измерений	Изменение проводимости $\Delta\sigma$	Ссылка
Si(111) n-типа, 20 Ом·см	четырёхзондовый, $s=1,3$ мм	ухудшение рабочего давления в СВВ камере	КТ	$\sim 2 \times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
Si(111) n-типа, 1-10 Ом см р-типа, 3900-6400 Ом см	четырёхзондовый, $s=20$ мкм	адсорбция около 0,1 МС натрия при КТ	КТ	$2-4 \times 10^{-6}$ Ом ⁻¹ /□	[15]
КНИ: p-Si(111)/SiO ₂ /n-Si(111) 14 Ом·см	метод Ван-дер-Пау, $s=10$ мм	окисление поверхности	120-300 К	1×10^{-4} Ом ⁻¹ /□	[244]
Si(111) р-типа: 190 Ом·см, 30 Ом·см, 1,3 Ом·см	четырёхзондовый, $s=10$ мкм	охлаждение образца	100-200 К	$\sim 4 \times 10^{-8}$ Ом ⁻¹	[308]
Si(111) р-типа: 10000 Ом·см	четырёхзондовый	изохронный отжиг	КТ	8×10^{-7} Ом ⁻¹	[14]
Si(111) n-типа: 1 Ом·см	однозондовый (СТМ)	экспозиция в атмосфере O ₂ , 4 Л	КТ	8×10^{-6} Ом ⁻¹	[196]
Si(111) n-типа	однозондовый (СТМ)	оценка плотности поверхностных состояний	КТ	$\sim 10^{-9}$ Ом ⁻¹	[200]
Si(111) n-типа	спектроскопия ХПЭЭ		КТ	$\sim 10^{-6}$ Ом ⁻¹	[310]

2.3.2 Исследование электрической проводимости поверхностной фазы Si(111)5,55×5,55-Cu

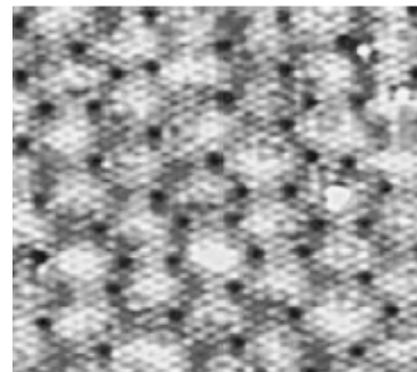
Известно [54], что напыление 2-3 МС меди на поверхность Si(111)7×7 при температуре 550°C приводит к формированию реконструкции Si(111)5,55×5,55-Cu, которая, согласно данным работ [54,317], является упорядоченным слоем силицида Cu₂Si. Несоответствие решёток слоя силицида и подложки Si(111) приводит к формированию так называемой «несоразмерной» решётки с периодом 5,55×5,55 (Рисунок 2.16). После формирования данной поверхностной фазы четырёхзондовым методом было зафиксировано повышение проводимости подложки на $(8,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ Ом⁻¹/□, причём в литературе нет сведений о

когда-либо проведённых измерениях проводимости данной поверхностной фазы. В работе [318] данная поверхность представлена моделью двумерной электронной фазы, в которой гибридные состояния Cu 4s – Si 3p делокализованы и насыщены электронами. Такая поверхность имеет заполненную зону поверхностных состояний вблизи уровня Ферми [319,320], обеспечивая, следовательно, её металлические свойства, а значит и хорошую электрическую проводимость.

Данная особенность поверхностного канала проводимости, образованного поверхностной фазой, может быть применена при разработке полупроводниковых структур на кремнии. Так, поверхностные фазы могут служить, например, каналами проводимости, включенными параллельно с диодом Шоттки. Такие устройства широко применяются в цифровой электронике для повышения быстродействия логических элементов [321]. Для демонстрации данного эффекта на поверхности подложки была сформирована *in situ* следующая структура (Рисунок 2.17а, показана слева): на поверхности подложки Si(111) (*n*-типа, 10-25 Ом·см) сначала была сформирована поверхностная фаза Si(111)5,55×5,55-Cu, затем одна половина образца закрывалась маской, а на вторую половину при комнатной температуре напылялось около 10 МС золота. Далее данная подложка подвергалась экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода (более 10000 Л). После этого область поверхности, покрытая фазой Si(111)5,55×5,55-Cu, согласно данным ДМЭ, демонстрировала отсутствие рефлексов и наличие сильного фона. Как было установлено в работе [322], после экспозиции в атмосфере кислорода проводимость поверхностной фазы Si(111)5,55×5,55-Cu уменьшается и выходит на насыщение, в то время как проводимость сверхтонких плёнок золота с покрытием более 3-5 МС, адсорбированных на поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu, с увеличением экспозиции кислорода не изменяется.



(a)



(б)

Рисунок 2.16 – (а) Картина ДМЭ ($E_p=75$ эВ). (б) Картина СТМ поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu (10×9 нм²) [54].

На рисунке 2.17а изображена эквивалентная схема структуры с диодом Шоттки и электрическим сопротивлением, подключённым параллельно диоду, а также смоделированы вольтамперные характеристики данной схемы (рисунок 2.17б, слева – с подключенным сопротивлением R_1 , а справа – с подключенным сопротивлением R_2). Показано, что изменение сопротивления с условием $R_1 < R_2$ приводит к сдвигу прямой ветви вольтамперной характеристики вправо из-за увеличения общего сопротивления схемы. Уменьшение проводимости канала, образованного поверхностной фазой Si(111)5,55×5,55-Cu, при его экспозиции в атмосфере кислорода как раз соответствует условию, когда поверхностное сопротивление R_1 (электрическое сопротивление канала до экспозиции в кислороде) возрастает до значения R_2 (электрическое сопротивление разрушенного канала).

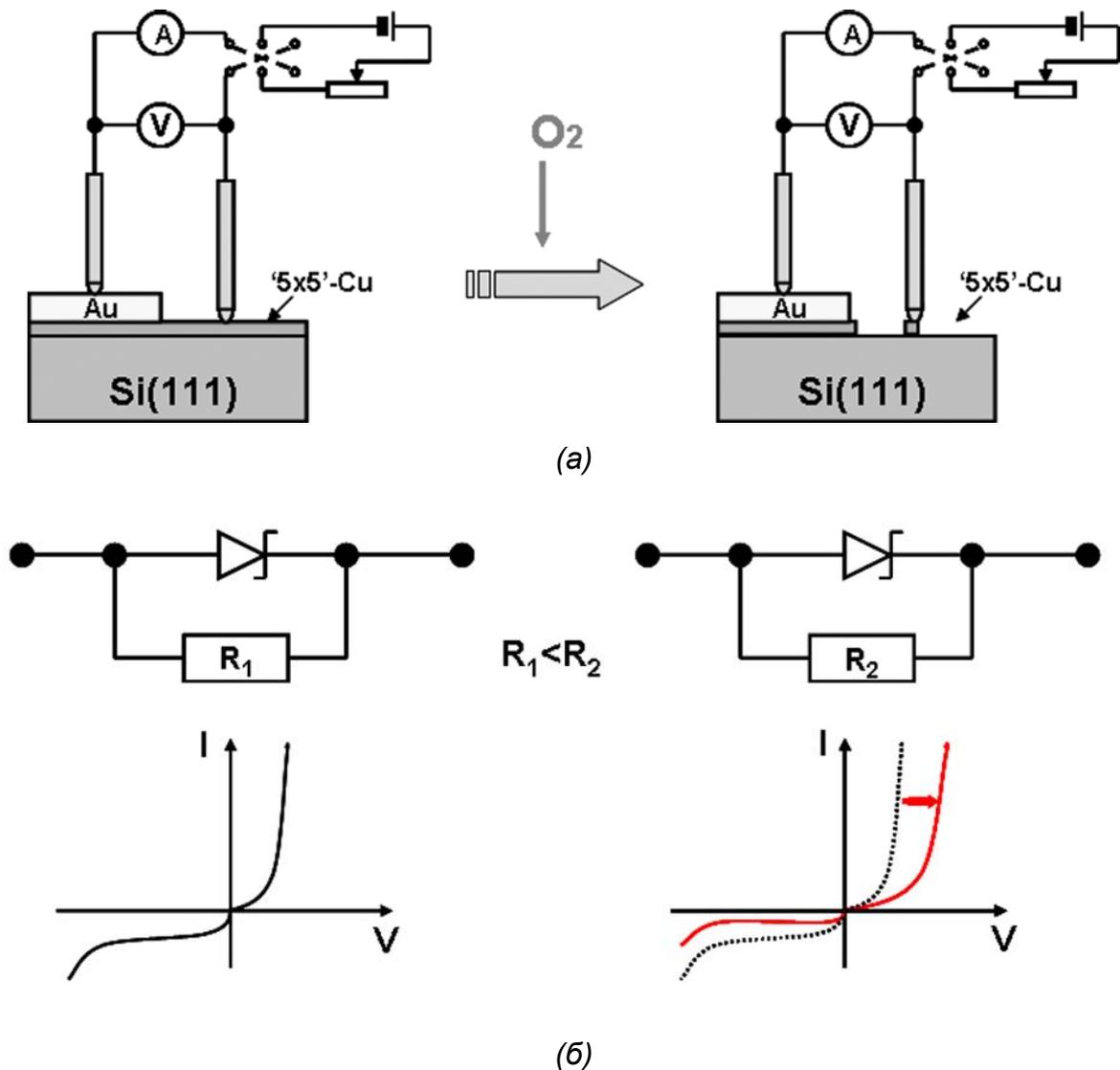


Рисунок 2.17 – (а) Схема эксперимента по формированию проводящего канала на поверхности подложки Si(111), (б) эквивалентная схема и моделирование вольтамперных характеристик сформированных структур.

На рисунке 2.18 представлены результаты измерений вольтамперных характеристик сформированных структур до и после экспозиции в атмосфере кислорода около 20000 Ленгмюр. Измерения проводились двухзондовым методом. Зонды устанавливались таким образом, чтобы граница раздела золото-подложка на поверхности проходила между зондами, что определялось по наблюдению вольтамперных характеристик: при нахождении границы раздела между зондов вольтамперная характеристика имела выпрямляющий характер. На рисунке 2.18 видно, что вольтамперные характеристики имеют выпрямляющий характер, который, однако, является «сглаженным» из-за утечки тока через область пространственного заряда в приповерхностной области подложки, а также наличия поверхностного канала проводимости. Тем не менее, хорошо заметен сдвиг прямой ветви в область более высоких напряжений из-за возрастания сопротивления измеряемой системы после её экспозиции в кислороде. Данное возрастание связано с тем, что канал проводимости, образованный фазой $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, при окислении поверхности исчезает, увеличивая параллельное сопротивление R_2 (Рисунок 2.17б) и, соответственно, сдвигая прямую ветвь вольтамперной характеристики вправо.

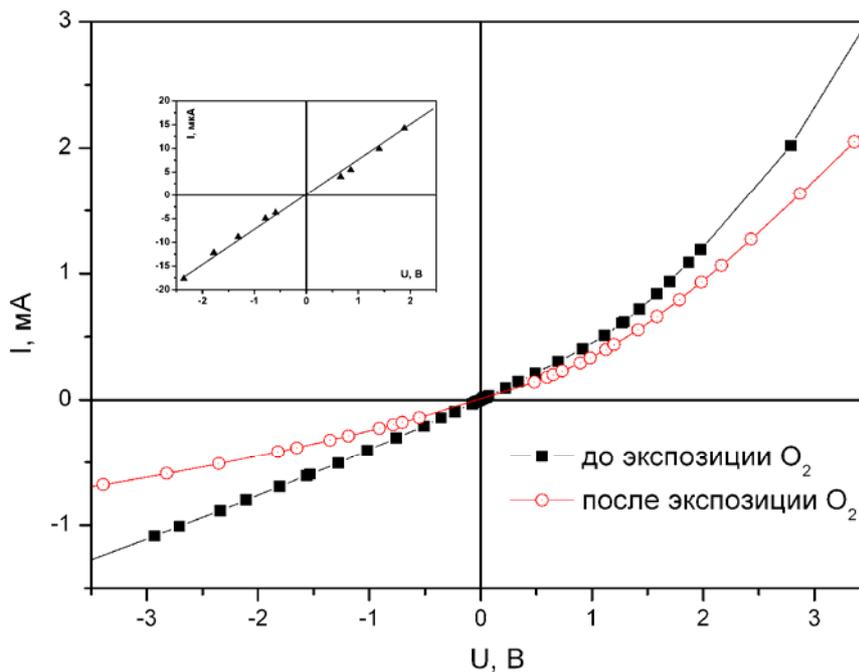


Рисунок 2.18 – Вольтамперная характеристика структуры, показанной на рисунке 2.17а, до и после её экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода. На вставке показана вольтамперная характеристика чистой подложки $\text{Si}(111)7 \times 7$.

2.3.3 Исследование электрической проводимости поверхностных фаз Au/Si(111)

На поверхности Si(111) известен ряд поверхностных фаз Si(111)5×2-Au, Si(111)-α-√3×√3-Au, Si(111)-β-√3×√3-Au и Si(111)6×6-Au, которые формируются при определённых концентрациях золота и температуре подложки [323]. Результаты исследования их кристаллической структуры с помощью ФЭС [258,324] показывают, что поверхности Si(111)-β-√3×√3-Au и Si(111)6×6-Au демонстрируют полупроводниковые свойства, а поверхности Si(111)5×2-Au, Si(111)-α-√3×√3-Au – металлические. Данные свойства подтверждаются результатами температурных измерений электрической проводимости таких подложек [73,325]. Хасегава и др. [19] провели измерения электрической проводимости поверхностных фаз Si(111)5×2-Au, Si(111)-α-√3×√3-Au, Si(111)-β-√3×√3-Au, Si(111)6×6-Au, и на основании данных, полученных с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определили положения уровня Ферми для соответствующих поверхностей [19]. В данной работе было показано, что с увеличением покрытия золота (0,5 МС для Si(111)5×2-Au, 0,8 МС для Si(111)-α-√3×√3-Au, 1 МС – для Si(111)-β-√3×√3-Au и 1,2 МС для Si(111)6×6-Au) поверхностная проводимость растёт, тогда как значения положения уровня Ферми не лежат в такой же последовательности, кроме того, для поверхностных фаз Si(111)-β-√3×√3-Au, Si(111)6×6-Au уровень Ферми располагается вблизи середины запрещённой зоны, то есть в области обеднения [326]. Это говорит о том, что для двух последних поверхностных фаз проводимость осуществляется не только по слою объёмного заряда в приповерхностной области, но также присутствует дополнительный вклад в проводимость. Этот вклад может быть обусловлен присутствием зоны металлических поверхностных состояний, которые были обнаружены при исследовании их электронной структуры методом ФЭС [327]. В работе Ямазаки и др. [325] измерения проводимости в области температур от 15 К до комнатной температуры показали, что проводимость поверхностной фазы Si(111)-α-√3×√3-Au имеет металлический характер, в то время, как проводимость поверхностных фаз Si(111)-β-√3×√3-Au и Si(111)6×6-Au является полупроводниковой.

Измерения поверхностной проводимости упорядоченной субмонослойной системы Au/Si(111), проведённые автором, также показали, что вклад поверхностных фаз в проводимость подложки увеличивается с ростом концентрации атомов золота (Рисунок 2.19). Вклад в проводимость подложки (*n*-типа, удельное сопротивление 10-25 Ом·см) для поверхностной фазы Si(111)5×2-Au оценивается как $(5,6 \pm 2,1) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, поверхностная фаза Si(111)-α-√3×√3-Au повышает проводимость подложки на

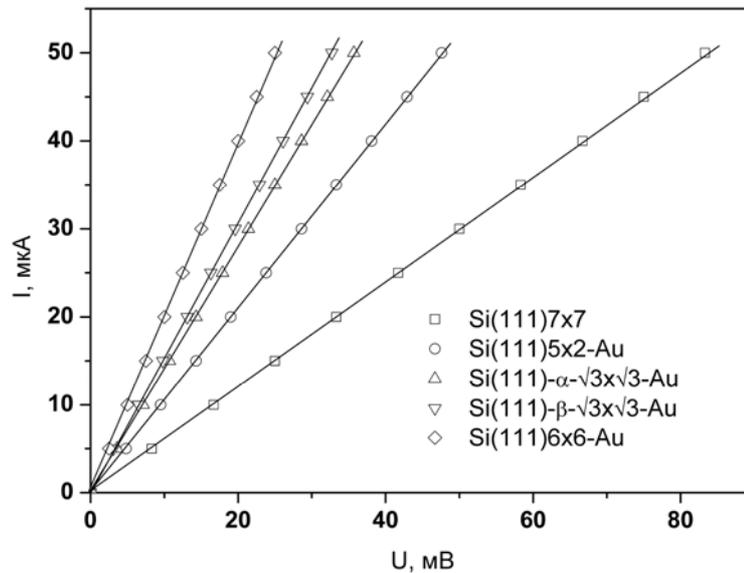
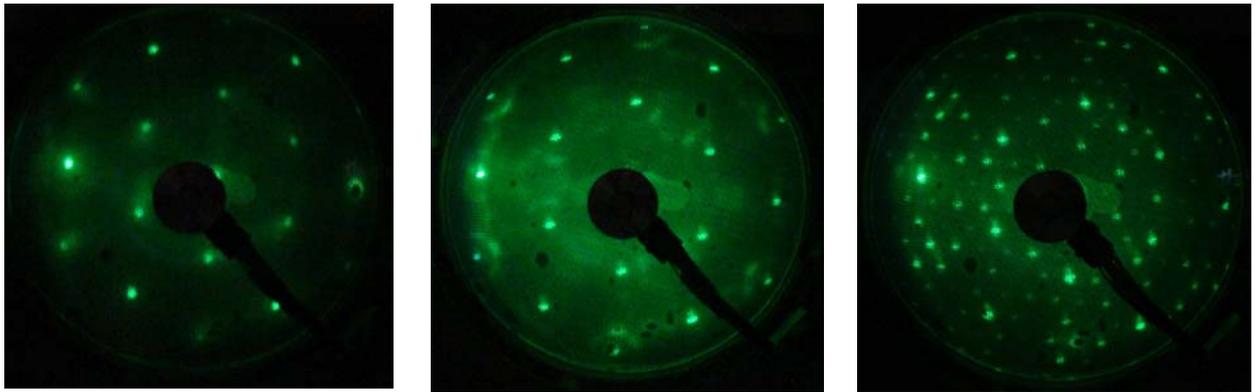


Рисунок 2.19 – Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами Si(111)7×7, Si(111)5×2-Au, Si(111)-α-√3×√3-Au, Si(111)-β-√3×√3-Au, Si(111)6×6-Au.

$(9,8 \pm 2,8) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, поверхностная фаза Si(111)β-√3×√3-Au повышает проводимость подложки на $(11,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, а поверхностная фаза Si(111)6×6-Au - на $(14,7 \pm 3,0) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Данные результаты находятся в соответствии с результатами работы [19,325], полученными при комнатной температуре.

В работе [73] проводилось сравнение проводимости поверхностных фаз Si(111)-β-√3×√3-Au, Si(111)6×6-Au, которые формировались при одном покрытии золота (1 МС), а поверхность 6×6 формировалась путём отжига поверхностной фазы Si(111)-β-√3×√3-Au при 650°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. При этом проводимость поверхности Si(111)6×6-Au всегда оказывалась выше, чем проводимость поверхностной фазы Si(111)-β-√3×√3-Au. Такую разницу в проводимости для данных поверхностей авторы работы [73] объясняют разным кристаллическим совершенством поверхностей. Поверхность Si(111)β-√3×√3-Au (как и поверхность Si(111)-α-√3×√3-Au) представляет собой разупорядоченную структуру √3×√3 с большим количеством доменных границ, в то время как на поверхности 6×6 доменные границы упорядочены [328]. Таким образом, при прогреве поверхности Si(111)-β-√3×√3-Au возникает переход от неупорядоченной структуры доменных границ к упорядоченной (6×6), то есть переход от аморфной фазы (типа «стекло») к кристаллической [73], что и сопровождается увеличением проводимости. Данные особенности можно отметить и на дифракционных картинах, полученных с помощью ДМЭ (Рисунок 2.20). Хорошо видно,



(a)

(б)

(в)

Рисунок 2.20 – Картины ДМЭ поверхности (а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ ($E_p = 70$ эВ), (б) $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ ($E_p = 70$ эВ), (в) $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$ ($E_p = 70$ эВ).

что поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, помимо рефлексов $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, характеризуется наличием размытых полос, происхождение которых связывается с наличием массива неупорядоченных доменных стенок на поверхности [328], картина ДМЭ поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ демонстрирует размытые кольца вокруг рефлексов, которые, согласно мнению авторов работы [324], похожи на подобную структуру поверхности $\text{Ge}(111)\sqrt{39}\times\sqrt{39}\text{-Ag}$ [329]. О влиянии доменных стенок поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ на электрическую проводимость будет более подробно рассмотрено в главе 3 и 4.

2.3.4 Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$

Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ формируется при насыщающей адсорбции серебра (1 МС) на поверхности $\text{Si}(111)7\times7$ при температуре около 500°C . Атомное строение данной фазы достаточно хорошо изучено (см., например, [91,330]), и в качестве модели сначала была предложена сотовая модель «сцепленных» тримеров (НСТ-модель) [13,91], а затем модель неэквивалентных тримеров (ИЕТ-модель) [331-333]. Атомы серебра формируют ковалентные связи с атомами кремния, не оставляя на поверхности оборванных связей. При этом фиксируется энергетическая щель вследствие расширения поверхностных состояний в зоны, и таким образом формируется полупроводниковая электронная структура на поверхности подложки [334]. Поверхностные состояния S_1 и S_2 формируют подобие зоны проводимости и валентной зоны, соответственно. При этом в области волнового вектора, соответствующего направлению $\bar{\Gamma}$, поверхностное состояние S_1 находится чуть ниже уровня Ферми, образуя дисперсную зону, заполненную

электронами [94]. Таким образом, поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, несмотря на полупроводниковую природу, имеет избыточное количество электронов в зоне поверхностных состояний S_1 , что, собственно, и определяет её хорошие проводящие свойства [19,201]. Также экспериментально подтверждается, что уровень Ферми в приповерхностной области расположен вблизи потолка валентной зоны [94,335], что означает, что область пространственного заряда у поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ является обогащенной дырками и также обладает высокой проводимостью.

Данные свойства поверхности определили её популярность для измерений электрической проводимости. Исследования проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ были опубликованы в работах [20,96-98,160,163,201,204,208,229,336-345]. При комнатной температуре вклад проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ в проводимость подложки оценивался в различных работах, как $5\times 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$ [96,159,201,229]. Наши результаты измерения проводимости для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при комнатной температуре также лежат в рамках данного диапазона, при этом вклад этой поверхностной фазы в проводимость подложки оценивался как $(3,0\pm 0,8)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$. А при понижении температуры подложки этот вклад значительно увеличился и при температуре около 160 К составил $(4,8\pm 0,6)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

Поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ представляет дополнительный интерес в связи с тем, что осаждение дополнительного количества серебра при комнатной температуре приводит к увеличению проводимости подложки из-за увеличения плотности носителей заряда в зоне поверхностных состояний S_1 [96,336,346], кроме того, адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при температуре ниже 245 К приводит к появлению сверхструктуры $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ [347], которая также демонстрирует хорошие проводящие свойства [19,97]. Наши измерения подтверждают, что проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ резко увеличивается при напылении около 0,1 МС дополнительного количества серебра при комнатной температуре, что связано с тем, что адатомы донируют свои электроны в зону поверхностных состояний S_1 [96]. А при температуре подложки около 160 К адсорбция 0,1 МС серебра приводит к формированию поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-Ag}$ (Рисунок 2.21в,г), проводимость которой оценивалась как $(7,0\pm 0,8)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Таким образом, изменение структуры поверхностной фазы, инициированное дополнительным напылением малого количества серебра при низкой температуре, приводит к повышению проводимости образца.

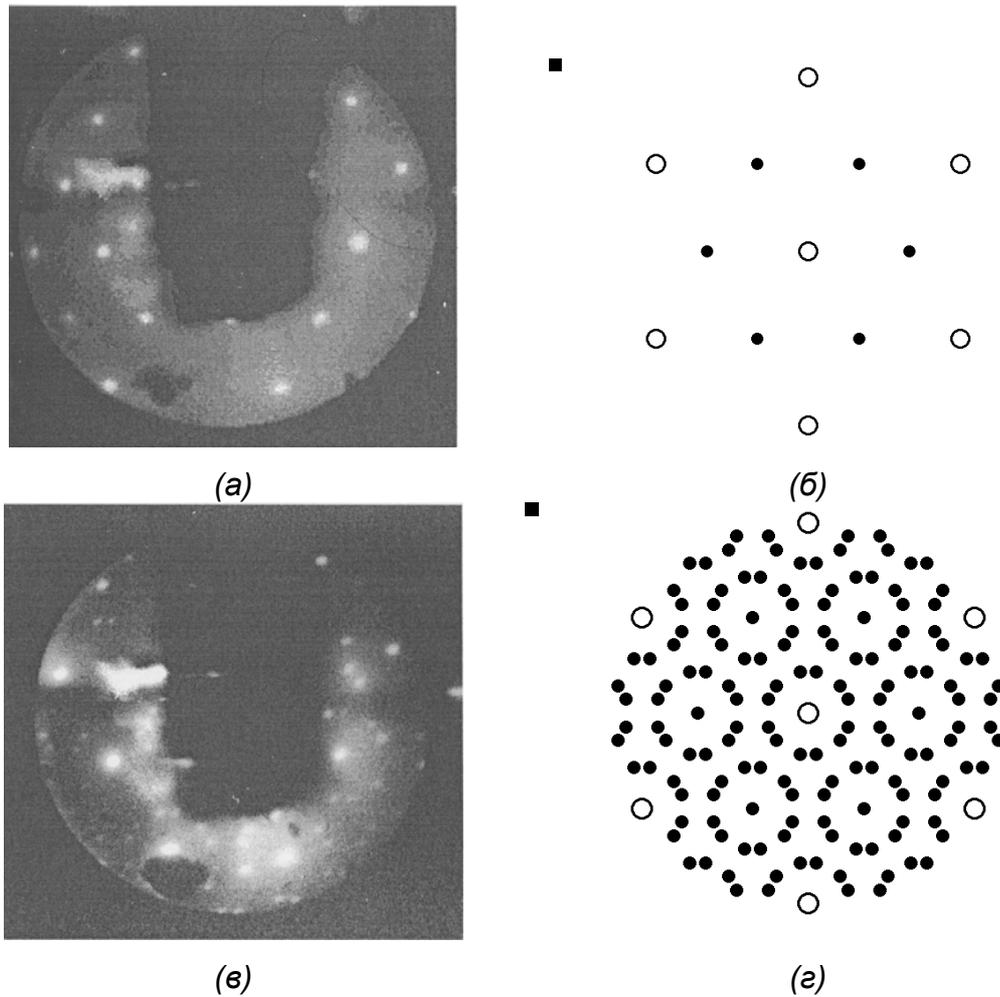
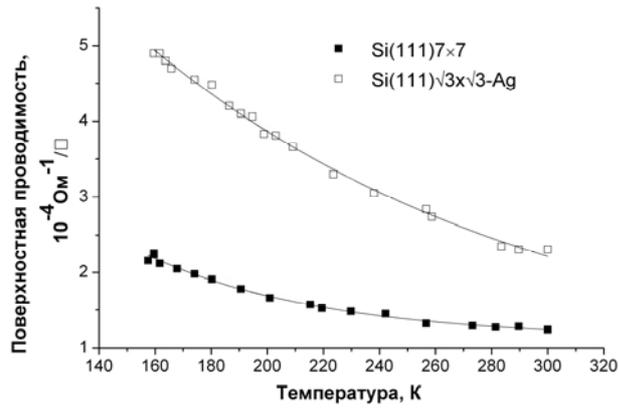
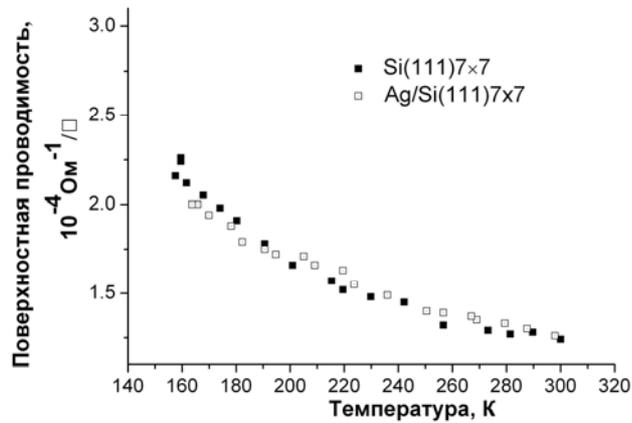


Рисунок 2.21 - Картины ДМЭ поверхностных фаз: а) $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ ($E_p=70$ эВ), в) $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-Ag}$ ($E_p=70$ эВ), а также схематические изображения для поверхностных решёток: б) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, г) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$.

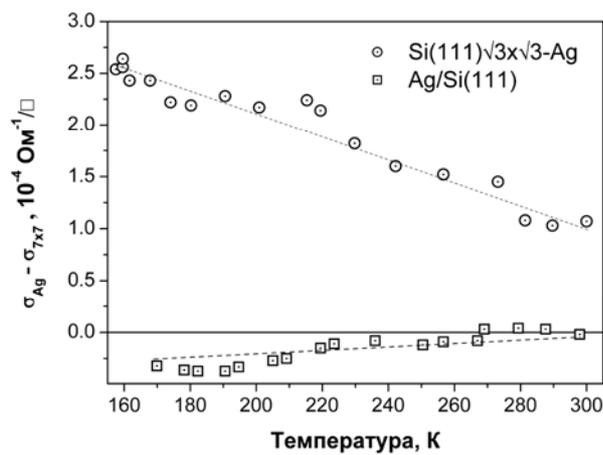
Были проведены эксперименты по исследованию и сравнению электрической проводимости образцов кремния с поверхностными фазами $\text{Si}(111)7 \times 7$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, а также поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ с аморфной плёнкой серебра с покрытием 1 МС, осаждённой при комнатной температуре. Измерения проводимости проводились при охлаждении образца от комнатной температуре до ~ 160 К. Отмечено, что при понижении температуры подложки наблюдается увеличение поверхностной проводимости (Рисунок 2.22), что обычно связывается со снижением рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решётки (рассеяние на фононах) [348]. Однако, можно отметить, что изменение проводимости с понижением температуры различается для разных поверхностей.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.22 – Поверхностная проводимость подложки Si(111) при понижении температуры образцов до 160 К с поверхностью (а) Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и (б) Si(111)7x7 с плёнкой серебра (1 МС), осаждённой при комнатной температуре. (в) Изменения проводимости образцов Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и Ag/Si(111) относительно атомарно-чистой поверхности Si(111)7x7.

Для подложки с поверхностью $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ проводимость является наиболее высокой при температуре 160 К (Рисунок 2.22а), в то время как при этой же температуре проводимость подложки с аморфным серебром меньше, чем для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, и близко к поверхности 7×7 (Рисунок 2.22б). Такое повышение проводимости обусловлено поведением подложки кремния при понижении температуры: с уменьшением температуры снижается рассеяние на фононах, в то время как число электронов проводимости в поверхностной фазе остаётся практически неизменным, вследствие того, что носители заряда при такой температуре ещё не “выморожены” и принимают участие в проводимости. Так как снижение рассеяния на фононах приводит к увеличению длины свободного пробега, то проводимость при понижении температуры становится выше. Чем выше концентрация носителей заряда в поверхностной фазе, тем выше будет проводимость, что и объясняет разницу в проводимости для разных поверхностей. Плёнка серебра на 7×7 при комнатной температуре растёт в виде островков [349], поэтому разница в проводимости такой поверхности слабо отличается от поверхности с фазой 7×7 , причём с тенденцией к снижению проводимости из-за дополнительного рассеяния носителей на неупорядоченных островках (Рисунок 2.22в).

Данный эксперимент показывает, что при понижении температуры увеличение проводимости происходит не только по отношению к начальной точке (значение электрической проводимости образца при комнатной температуре), но и для различных поверхностных фаз по отношению друг к другу. Так, при понижении температуры подложки от комнатной до 150 К разница между поверхностной проводимостью фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ и атомарно-чистой подложкой $\text{Si}(111)7\times 7$ при температуре 160 К увеличивается более чем в 2 раза, а по сравнению с подложкой при комнатной температуре – в 4 раза. Поэтому исследования проводимости поверхностных структур лучше проводить при пониженной температуре, так как вклад поверхностной фазы в проводимость подложки существенно увеличивается.

Подобный приём, например, был использован при измерении анизотропии поверхностной проводимости поверхностных фаз в субмонослойной системе $\text{In}/\text{Si}(111)$ (см. далее п. 2.3.4). Однако, необходимо учитывать, что при понижении температуры подложки в измеряемой системе могут возникать фазовые переходы, которые могут существенно повлиять на поведение проводимости [64,244]. В работе [20,338] сообщается, что при температуре около 200 К на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ существует фазовый переход от структуры, описываемой моделью НСТ, к структуре, которая соответствует модели ИЕТ. Наблюдения ДМЭ при этом не фиксируют каких-либо изменений на поверхности – картина $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ остаётся неизменной во всей области изменения

температуры. Однако, согласно нашим результатам и в работе [159] данный переход не наблюдается, и температурная зависимость проводимости поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ не содержит каких либо резких изменений в диапазоне от 100 до 300 К. Веллс и др. [20,338] считают, что данное расхождение результатов обусловлено использованием разных подложек. В нашей работе использовалась подложка *n*-типа с удельным сопротивлением 45 Ом·см, в работе [159] также использовалась подложка *n*-типа с удельным сопротивлением 2-15 Ом·см, а в работе [20,338] были подложки *p*-типа с удельным сопротивлением 190 Ом·см, 30 Ом·см и 1,3 Ом·см. Однако, в работе [159] подобный результат, как в работе [20,338], наблюдался при покрытии серебра в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ около 0,9 МС, что недостаточно для полного заполнения поверхности подложки поверхностной фазой. В этом случае полоса поверхностных состояний не распространяется на всю поверхность подложки, а значит данный канал проводимости сформирован не полностью. Данный вывод подтверждается расчётами [159], которые показывают полное соответствие такой зависимости проводимости от температуры для модели канала проводимости, в котором протекание тока происходит только через слой объёмного заряда в приповерхностной области подложки без учёта вклада поверхностных состояний в общую проводимость.

2.3.5 *Исследование электрической проводимости поверхностных фаз In/Si(111).*

Хорошо известно, что адсорбция индия в диапазоне субмонослойных покрытий на поверхности $\text{Si}(111)$ приводит к формированию ряда реконструкций: $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, $\text{Si}(111)2\times 2\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ – в зависимости от покрытия адсорбата и условий роста [7,35]. При этом данные фазы обладают различной электронной структурой. Так, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, поверхностные фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ являются полупроводниковыми с шириной запрещённой зоны около 1 эВ [351], а поверхностная фаза $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ демонстрирует квазиодномерную металлическую электронную структуру [79]. При низких температурах (ниже 130 К) поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ меняет свои свойства от металлических к полупроводниковым и перестраивается в 8×2 [80-86]. Исследования электронной структуры поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ показали, что данная система является двумерным металлом [352].

Измерения проводимости поверхностных фаз $\text{In/Si}(111)$ были проведены в работах [69,228,353]. Авторами было показано, что проводимость поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ почти не отличается от проводимости атомарно-чистой поверхности

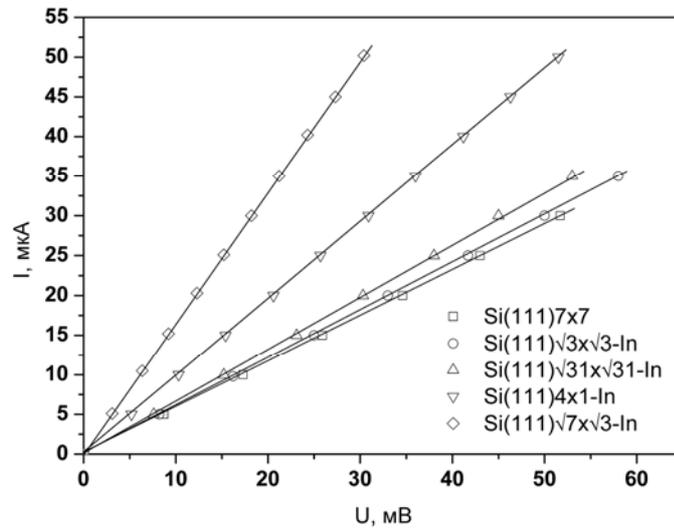


Рисунок 2.23 – Вольтамперные характеристики подложки кремния с поверхностными фазами $\text{Si}(111)7 \times 7$, $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$, $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$.

кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$. Однако, проводимость поверхностных фаз $\text{Si}(111)2 \times 2\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$, сформированных напылением индия (0,7 мс и 3 мс, соответственно) на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$, оказалась существенно выше, чем проводимость изначальной подложки на $(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$, соответственно. При этом расчёт проводимости через слой пространственного заряда показал более низкие значения проводимости, чем было получено экспериментальным путём, в 10 и 20-30 раз, соответственно. Таким образом, был сделан вывод, что проводимость поверхностных фаз $\text{Si}(111)2 \times 2\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ осуществляется, главным образом, через зону поверхностных состояний, что в дальнейшем было подтверждено для поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ [69,75].

Поверхностная фаза $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ была предметом пристального изучения благодаря обнаруженной в ней квазиодномерной металлической зоне поверхностных состояний [79]. Много внимания было уделено переходу «металл-полупроводник» в данной системе при температуре 130 К [80,87], который сопровождается резким изменением проводимости [64].

Измерения поверхностной проводимости подложек кремния со сформированными на них поверхностными фазами индия показали (Рисунок 2.23), что при комнатной температуре влияние поверхностных фаз на проводимость подложки для $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ составило, соответственно, $(0,2 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(0,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Кроме того, было показано, что поверхностные фазы $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ и

Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In увеличивают поверхностную проводимость подложки на $(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$, соответственно. При этом охлаждение подложек с поверхностными фазами Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In и Si(111)4 \times 1-In до температуры 150 К привело к увеличению поверхностной проводимости на $(5,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(9,1 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, соответственно. Данные измерения проводились при протекании тока в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, то есть вдоль длинной оси подложки. Однако в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$, то есть в перпендикулярном направлении, соответствующие изменения проводимости составили уже, соответственно, $(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$ по сравнению с поверхностью кремния Si(111)7 \times 7 при той же температуре и углом поворота зондовой головки. Следовательно, был сделан вывод, что вклад поверхностных фаз в проводимость определяется и направлением прохождения тока в приповерхностной области.

Анизотропия свойств поверхности кристаллических материалов всегда привлекала повышенное внимание [354-360], в том числе анизотропия электрической проводимости [55,227,255]. Наибольший интерес с точки зрения изучения анизотропии физических свойств представляют поверхностные фазы Si(111)5 \times 2-Au [361-363] и Si(111)4 \times 1-In [227,354,364], а также вицинальные поверхности Si(553)-Au и Si(557)-Au [223,365,366]. Такие поверхности рассматриваются как одномерные электронные системы [367], которые формируются в результате самоорганизации линейных цепочек атомов адсорбата и подложки. Хорошо известно, что кристаллическая структура поверхностной фазы Si(111)4 \times 1-In имеет анизотропный характер [227,354,364], однако, и поверхностная фаза Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In представляет интерес для исследования анизотропии поверхностной проводимости благодаря тому, что кристаллическая структура такой поверхности является «квазиоднодоменной» [368]. Это означает, что все три выделенные кристаллографические направления поверхности для трёхдоменной структуры данной поверхностной фазы являются эквивалентными (Рисунок 2.24). При этом кристаллографические направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ такой поверхности совпадают с направлениями, в которых расстояния между атомами индия минимальны. Фактически данные направления характеризуются более высокой плотностью атомов адсорбата в поверхностной кристаллической решётке по сравнению с другими кристаллографическими направлениями, что также свидетельствует об анизотропии кристаллической структуры поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In.

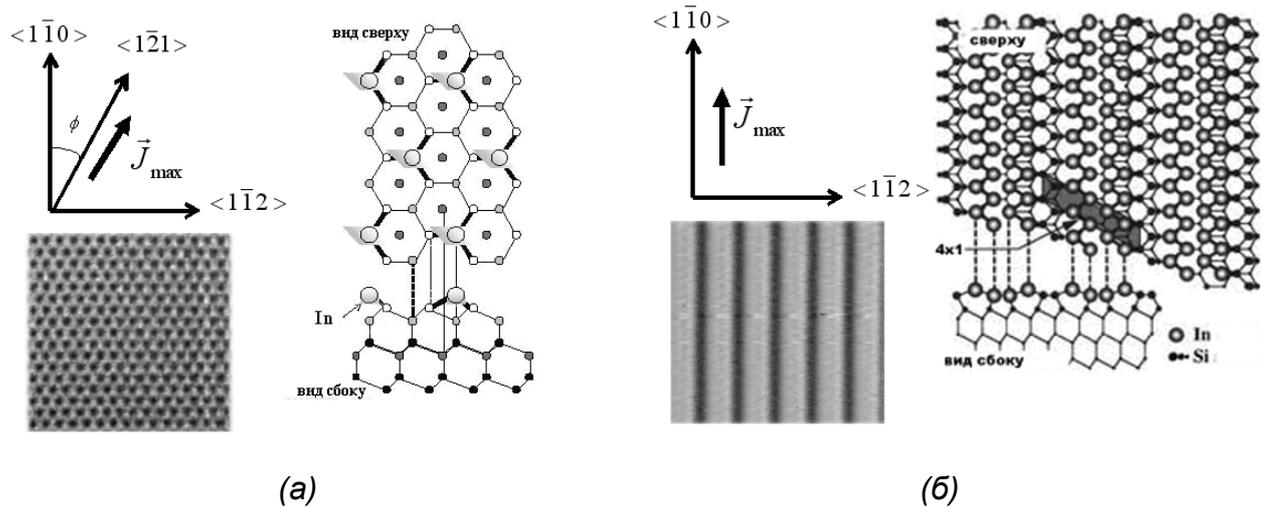


Рисунок 2.24 – СТМ изображение и модели поверхностных фаз (а) $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и (б) $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ ($10\times 10 \text{ нм}^2$, +2 В). Модели поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ [368], $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ [299] и соответствующие картины СТМ приведены согласно показанным кристаллографическим направлениям. Направление \vec{J}_{max} соответствует направлению, в котором фиксировалась максимальное значение проводимости.

Четырёхзондовым методом измерения удельного сопротивления при температуре подложки около 150 К была исследована зависимость проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ от кристаллографического направления поверхности подложки, вдоль которого пропускается электрический ток. Исследование поверхностной проводимости атомарно-чистой подложки $\text{Si}(111)7\times 7$ в зависимости от угла поворота четырёхзондовой головки показало (Рисунок 2.25), что при комнатной температуре анизотропия поверхностной проводимости выражена слабо, однако при температуре подложки 150 К уже можно выделить направления, в которых поверхностная проводимость существенно выше, например, в направлении, близком к $[\bar{1}10]$, вдоль которого располагаются ступени поверхности. Данный эффект влияния ступеней поверхности на проводимость хорошо известен, например, из работ [294,341,342], когда ступени являются центрами рассеяния для носителей заряда. Поэтому при анализе анизотропии электропроводности поверхностных фаз значения их проводимости измерялись относительно проводимости чистой подложки при тех же углах поворота измерительной головки. Это позволяло учитывать влияние подложки на результаты измерений.

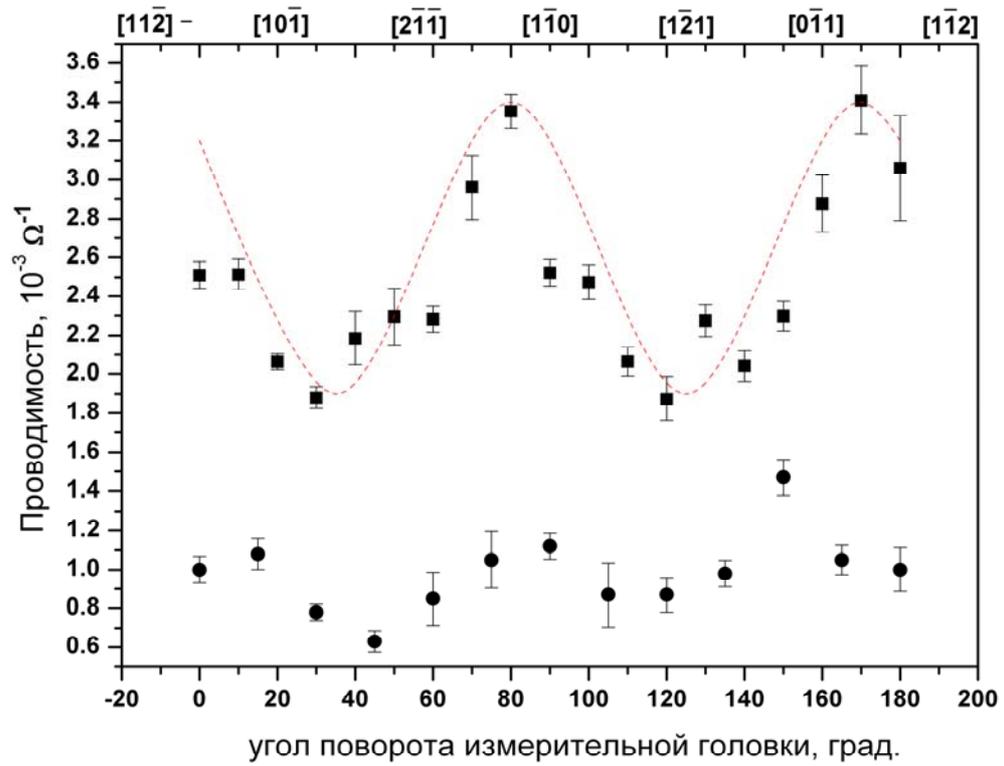


Рисунок 2.25 – Проводимость атомарно-чистой подложки Si(111)7×7 в зависимости от угла поворота измерительной головки: при комнатной температуре (кружки) и при температуре 150 К (квадраты).

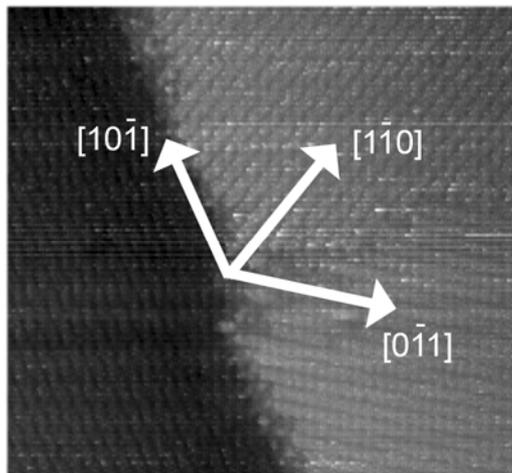
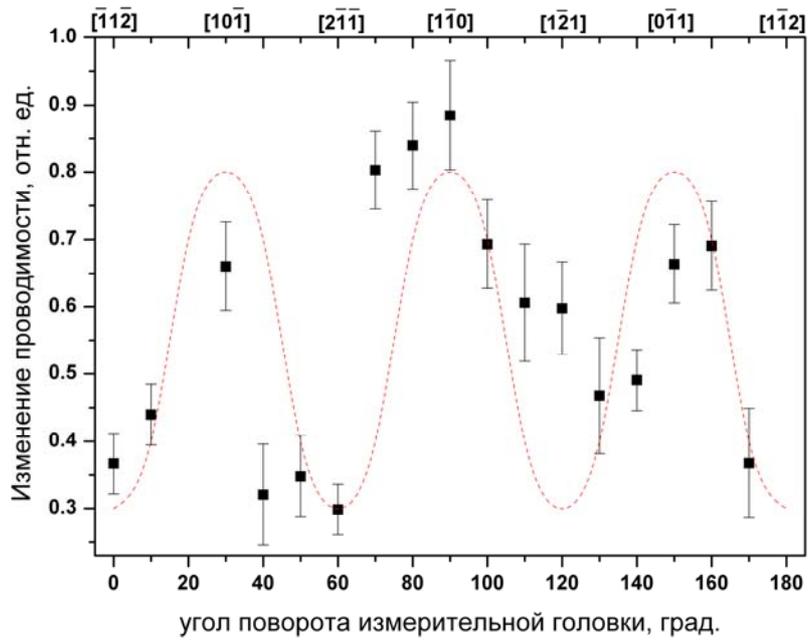


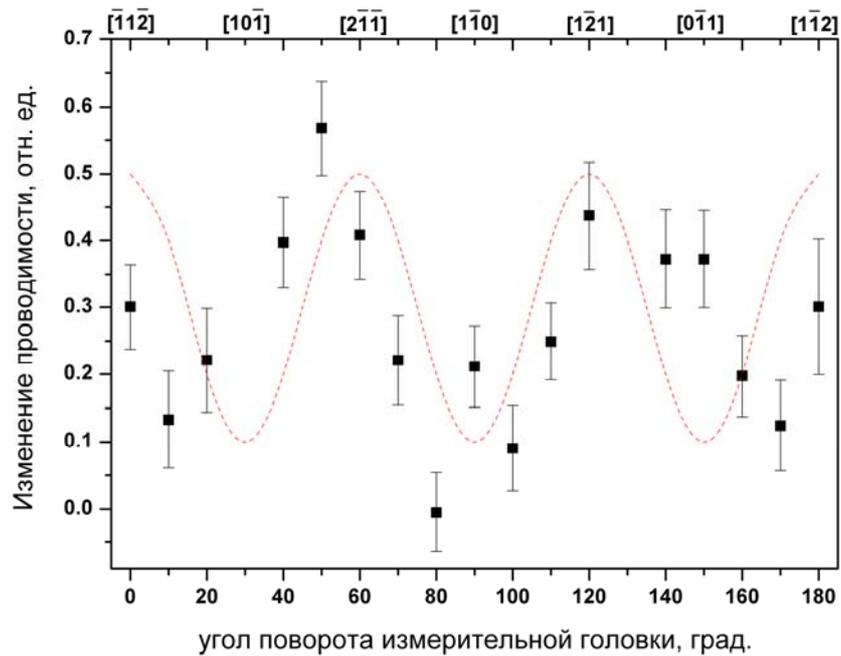
Рисунок 2.26 – СТМ изображение с указанными кристаллографическими направлениями поверхности Si(111)4×1-In (50×50 нм²) (получено автором на СТМ GPI-300).

На рисунке 2.27 представлены изменения электрической проводимости подложки $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ при различных значениях угла поворота измерительной головки (кристаллографического направления азимутальной плоскости поверхности). Видно, что проводимость данной поверхности наиболее высокой является в направлениях $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ и $[0\bar{1}1]$, причём данные направления совпадают с направлениями распространения цепочек индия (Рисунок 2.26). В работе [227] было показано, что электрическая проводимость вдоль направления $[110]$ выше, так как она осуществляется по цепочкам индия (по металлическим состояниям поверхностной фазы $\text{Si}(111)4\times 1$), а в направлении $[211]$ - в приповерхностной области (области пространственного заряда). Из-за того, что поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ была трёхдоменной, наблюдаемые максимумы проводимости повторяются с периодом 60° .

На рисунке 2.27б показаны результаты измерений для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$. На графике можно выделить три направления: $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{2}1]$, в которых наблюдаются наиболее высокие значения проводимости, а в направлениях $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ и $[0\bar{1}1]$ - величины проводимости являются минимальными. Сопоставляя кристаллографические направления, в которых проводились измерения поверхностной проводимости с моделью поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, можно отметить, что направления, в которых значения проводимости принимают максимальные значения, совпадают с направлениями, где расстояние между атомами индия в поверхностной решётке являются наименьшими (см. рисунок 2.24). В то же время, сравнивая модели кристаллической структуры поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, можно отметить, что выделенные направления для них (направления максимальной плотности атомов индия в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и направления одномерных цепочек фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$) отличаются на 30° , что совпадает с разницей в углах поворота зондовой головки, когда проводимость данных фаз была максимальной (Рисунок 2.25).



(a)



(б)

Рисунок 2.27 – Зависимость проводимости поверхностных фаз (а) $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ и (б) $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$ от ориентации зондовой головки относительно кристаллографических направлений подложки кремния. Проводимость нормирована на значения проводимости чистой поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ для тех же направлений. Измерения проводились при температуре 150 К.

Анизотропию поверхностной проводимости обычно рассматривают в виде отношения максимального и минимального значений проводимости при некоторых углах прохождения электрического тока [227]. Так, анизотропия для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, согласно нашей оценке, составляет от 2,6 до 3,2 [479], что существенно меньше, чем анизотропия поверхностной фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, которая составляет около 10. В работе [227] анизотропия поверхностной фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ составляла порядка 60, что гораздо выше нашей оценки, и это связано с тем, что в их работе использовалась четырёхзондовая головка с межзондовым расстоянием порядка 60 мкм. Такие геометрические размеры зондовой головки обеспечивают меньшую утечку измеряемого тока в объём подложки, а, следовательно, и вклад поверхностной фазы в измеряемую проводимость становится выше [206]. С другой стороны, измерения проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ при комнатной температуре при разных углах поворота зондовой головки не показали каких-либо признаков анизотропии, что также связано с влиянием шунтирующего действия подложки на результаты электрических измерений. Понижение температуры подложки до температуры 150 К позволило существенно усилить вклад поверхностной фазы в проводимость. При этом учитывалось, что переход металл-изолятор, характерный для поверхностной фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ происходит при температуре около 130 К [88], то есть при более низкой температуре, чем в нашем эксперименте.

2.3.6 Обобщение результатов исследований электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии (111)

2.3.6.1 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$, $\text{Si}(111)1\times 1\text{-Pb}$

Поверхность $\text{Pb/Si}(111)$ привлекает внимание для исследования поверхностной проводимости вследствие возможности формирования сверхтонкой металлической плёнки свинца в области субмонослойных покрытий [218,370], а также вследствие того, что в зависимости от покрытия адсорбата на поверхности формируется ряд поверхностных реконструкций [7]. Кроме того, поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ характеризуется наличием большого числа доменных стенок, разделяющих области поверхности со структурой $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, которая представляет собой плотноупакованный слой свинца $\text{Pb}(111)$, развёрнутый на 30° по отношению к объёмоподобной поверхности $\text{Si}(111)$ [371,372], и, как и поверхность $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, интересна для изучения влияния доменных стенок на проводимость плёнки [373]. Кроме того, представляет интерес для изучения проводимости и рост неупорядоченных плёнок свинца на поверхности $\text{Si}(111)$, где было обнаружено влияние квантово-размерных эффектов на проводимость [374,375].

Как показали результаты измерений в работе [373], проводимость поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$, покрытие свинца в которой составляет $1/3$ МС [376], почти не отличается от проводимости чистой подложки $\text{Si}(111)7\times 7$. В работах [181,182] была исследована температурная зависимость проводимости фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ с покрытием свинца $1,2$ МС, которая также показала, что данная фаза не проявляет хороших проводящих свойств. Вместе с тем представляют большой интерес результаты измерения проводимости при напылении свинца при комнатной температуре на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ с покрытием адсорбата $1/3$ МС. В работе [373] было показано, что согласно данным ДОБЭ при дополнительной адсорбции $0,46$ МС свинца на поверхности формируется реконструкция 1×1 со слабыми следами от $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Проводимость такой фазы оценивалась как $(4\pm 2)\cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□, причём данный вклад в проводимость обеспечивался слоем объёмного заряда в приповерхностной области подложки, что также показали данные УФЭС [373]. При напылении дополнительно $0,7$ МС свинца на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ формируется так называемая плотно упакованная фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, проводимость которой значительно выше и составляет $(3,4\pm 0,4)\cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹/□, а напыление $0,08$ МС свинца на данную поверхность приводит к дальнейшему росту проводимости ещё на $4\cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹/□, что авторы работы [373] связывают с уменьшением числа доменных границ, а значит и уменьшением центров рассеяния носителей заряда. Кроме того, поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ с покрытием свинца около 1 МС демонстрирует сверхпроводимость при температуре $1,83$ К [74,377].

2.3.6.2 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$

Поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$ формируется при напылении $1/3$ МС атомов олова на поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ и последующем прогреве подложки при температуре около 500°C . Особенностью данной поверхностной фазы является то, что при охлаждении до 6 К в ней не происходит фазовых переходов [378], а также то, что она является «плохим» металлом, несмотря на то, что данные ФЭСУР показали наличие металлических состояний в электронной структуре поверхности [379]. Согласно результатам измерений, проведённых в работе [380], вклад в проводимость подложки для данной фазы составил $\sim 2,5\cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□, причём область пространственного заряда в приповерхностной области подложки является обеднённой. Если сравнивать полученное значение проводимости с двумерным параметром Йоффе-Регеля, который составляет $3,9\cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□ [15], то видно, что проводимость фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$ ниже данного параметра, что также свидетельствует, что проводимость не является металлической. Такие же выводы были сделаны при

измерении зависимости поверхностной проводимости от температуры подложки: проводимость уменьшается с понижением температуры, то есть поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$ является полупроводниковой или диэлектрической [380]. В этой же работе для сравнения температурные измерения были проведены и для «мозаичной» фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$, где половина атомов олова заменяется атомами кремния, причём, как показали данные ФЭС [381], электронная структура такой поверхности не претерпевает значительных изменений, однако изменения проводимости с температурой показали ещё более сильный полупроводниковый характер. Такой же эффект наблюдался при добавлении в фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$ атомов индия и натрия, и это связано с тем, что дополнительные атомы на поверхности играют роль центров рассеяния носителей, дополнительно уменьшая проводимость системы [380].

2.3.6.3 Упорядоченные структуры железа, хрома и магния на поверхности $\text{Si}(111)$

В работах [221,382-384] исследованы транспортные и оптические свойства упорядоченных поверхностных фаз хрома, железа и магния на $\text{Si}(111)$ при комнатной температуре. Было обнаружено, что, согласно данным дифференциальной отражательной спектроскопии и температурных измерений эффекта Холла, поверхностная фаза $\text{Si}(111)7\times 7\text{-Cr}$ обладает металлическим типом проводимости. Атомы хрома замещают атомы кремния в сверхструктуре 7×7 , что приводит к появлению дырок с концентрацией $3,5\cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$, дающие основной вклад в проводимость, величина которой составляет $1,3\div 2\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}$ [221]. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}$ проявляет полупроводниковые свойства, причём основными носителями заряда являются дырки со слоевой концентрацией $4\cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$, а проводимость при комнатной температуре оценивается как $2,8\cdot 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}$ [382]. В работе [180] низкотемпературные измерения эффекта Холла образцов $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}$, захороненных слоем аморфного кремния, показали наличие прыжковой проводимости.

Проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)2\times 2\text{-Fe}$ была изучена в работах [383,384]. Данная фаза формируется в процессе длительного отжига (30-60 мин.) 2-3 МС железа при температуре 400-500°C [385] и является упорядоченным слоем кремния на дисилициде железа $\alpha\text{-FeSi}_2$ [386]. Проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)2\times 2\text{-Fe}$ оценивается как $11,1\cdot 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}$, а температурная зависимость концентрации носителей, удельного сопротивления и подвижности говорит о проявлении свойств полуметаллов для данной системы. Это связано с тем, что данная упорядоченная фаза состоит из сверхтонкого слоя $\alpha\text{-FeSi}_2$ и упорядоченного монослоя кремния [386].

Поверхностная фаза $\text{Si}(111)3 \times 1\text{-Mg}$ является единственной субмонослойной фазой в системе $\text{Mg}/\text{Si}(111)$ [387]. Её проводимость почти не отличается от проводимости атомарно-чистой подложки кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$ и разница составляет $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [384]. По данным дифференциальной отражательной спектроскопии в данной фазе существует небольшая плотность металлических состояний, однако, эта плотность меньше, чем для поверхности кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$ [384].

2.3.6.4 Обобщение результатов

Обобщение результатов измерений электрической проводимости подложек $\text{Si}(111)$ с поверхностными фазами представлено в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Измерения электрической проводимости поверхностных фаз на $\text{Si}(111)$. Показаны изменения поверхностной проводимости по сравнению с поверхностью $\text{Si}(111)7 \times 7$. Измерения проведены при комнатной температуре.

Подложка	Элемент	Покрытие, МЛ	Структура поверхности	$\Delta\sigma$	Ссылка
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Cu	2	5,55×5,55	$(8,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$	
p-Si(111) 20 Ом·см	Au	0,5	5×2	$(5 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ A/B}$	[201]
n-Si(111) 45 Ом·см	Au	0,5	5×2	$(7 \pm 4) \times 10^{-6} \text{ A/B}$	[19]
n-Si(111) 7,5 Ом·см	Au	0,6	5×2 трёхдоменная	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	
n-Si(111) 7,5 Ом·см	Au	0,6	5×2 однодоменная	$(17,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Au	0,52	5×2	$\sim 5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[325]
n-Si(111) 45 Ом·см	Au	0,8	$\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[19]
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Au	0,76	$\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$\sim 12 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[325]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	Au	0,8	$\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$(9,8 \pm 2,8) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	
n-Si(111) 45 Ом·см	Au	1	$\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[19]
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Au	1	$\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$\sim 13 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[325]

Таблица 2.3 - (Продолжение).

Подложка	Элемент	Покрытие, МЛ	Структура поверхности	$\Delta\sigma$	Ссылка
n-Si(111) 10-25 Ом·см	Au	1	$\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$(11,2\pm 2,5)\cdot 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
n-Si(111) 45 Ом·см	Au	1,2	6×6	$(2,7\pm 0,5)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[19]
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Au	1	6×6	$\sim 13\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[325]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	Au	1	6×6	$(14,7\pm 3,0)\cdot 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
n-Si(111) 45 Ом·см	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$(3,8\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[96]
p-Si(111) 20 Ом·см	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$(11,5\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[201]
n-Si(111) 10 Ом·см	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$5,3\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[204]
n-Si(111) 7,5 Ом·см	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$(3,0\pm 0,8)\times 10^{-4}$ Ом ⁻¹ /□	
Si(111) 1,8°	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$2,3\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□ $1,4\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[229]
n-Si(111) 2-15 Ом·см	Ag	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$\sim 4\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[159]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	In	0,3	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$(0,2\pm 0,3)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
p-Si(111) 20 Ом·см	In	0,3	2×2	$(2,3\pm 0,1)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[353]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	In	0,5	$\sqrt{31}\times\sqrt{31}$	$(0,5\pm 0,2)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
n-Si(111) 1-10 Ом·см 1,8°	In	1	4×1	$(7,2\pm 0,6)\times 10^{-4}$ Ом ⁻¹ /□ $(1,2\pm 0,1)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[227]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	In	1	4×1	$(6,7\pm 0,2)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	
n-Si(111) 1-10 Ом·см 1-2°	In	1	4×1	$(2,2\pm 0,1)\times 10^{-4}$ Ом ⁻¹ /□ $(3,3\pm 0,1)\times 10^{-5}$ Ом ⁻¹ /□	[228]

Таблица 2.3 – (Продолжение).

p-Si(111) 20 Ом·см	In	1,2	$\sqrt{7}\times\sqrt{3}$	$(3,8\pm 0,2)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[353]
n-Si(111) 10-25 Ом·см	In	1,2	$\sqrt{7}\times\sqrt{3}$	$(1,2\pm 0,1)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$	
p-Si(111) 20 Ом·см	Pb	0.46	1×1	$(4\pm 2)\times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[373]
p-Si(111) 20 Ом·см	Pb	1	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$\sim(3,4\pm 0,4)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[373]
n-Si(111) 1-10 Ом·см	Sn	1/3	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$\sim 2,5\times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$	[380]
n-Si(111) 4,5 Ом·см	Cr	0,3 nm	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	$2,8\times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$	[382]
p-Si(111) 10 Ом·см	Fe	0,3 nm	2×2	$11,1\times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$	[383]
p-Si(111) 10 Ом·см	Mg	0,3 nm	3×1	$-3\times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	[384]

2.4 Выводы по главе 2

Формирование упорядоченных реконструкций адсорбатов на кремнии приводит к существенным изменениям свойств поверхности, в том числе и поверхностной проводимости. Применительно к процессам формирования наноструктур на кремнии это позволяет получать наноразмерные структуры методом самоорганизации на атомарно-чистых поверхностях. Такие упорядоченные реконструкции, формирующиеся атомами адсорбатов в области субмонослойных покрытий на поверхности кремния (поверхностные фазы), оказывают влияние и на электрические свойства поверхности, в том числе и поверхностную проводимость. Исследования электрической проводимости подложек кремния в условиях сверхвысокого вакуума показали, что поверхностные фазы могут формировать дополнительные каналы проводимости на поверхности подложки, транспорт носителей в которых осуществляется в направлении вдоль поверхности. Влияние поверхностных реконструкций на электропроводность подложек экспериментально показано на некоторых субмонослойных системах, в числе которых Au/Si(100), Al/Si(100), Na/Si(100), Cu/Si(111), Au/Si(111), Ag/Si(111), In/Si(111).

1. Четырёхзондовым методом в условиях сверхвысокого вакуума проведены измерения поверхностной проводимости подложек кремния Si(100) (*n*-типа, удельное сопротивление 50 Ом·см) и Si(111) (*n*-типа, удельное сопротивление 10-25 Ом·см) до и после формирования на их поверхности упорядоченных реконструкций, индуцированных атомами адсорбата – золота, алюминия, натрия, индия, меди, серебра и других элементов.
2. Установлено, что формирование на поверхности кремния поверхностных фаз Si(100)_c(8×2)-Au (покрытие золота 0,5 МС), Si(100)₅×1-Au (покрытие золота 0,6 МС), Si(100)_{√26}×3-Au (покрытие золота 0,7-1 МС) приводит к увеличению поверхностной проводимости подложки на $(6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□, $(8,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□ и $(11,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□, соответственно.
3. Поверхностная фаза Si(100)_c(4×12)-Al (покрытие алюминия 0,5 МС) увеличивает поверхностную проводимость подложки на $(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□. Формирование поверхностной фазы Si(100)₂×2-Al (покрытие алюминия также составляет 0,5 МС) не оказывает существенного влияния на поверхностную проводимость подложки: изменение проводимости составляет $(0,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹/□.

4. Показано, что поверхностная фаза $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$, как и $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ не оказывают влияния на поверхностную проводимость подложки, что связано с полупроводниковым характером их проводимости. При этом поверхностная проводимость подложки с этими поверхностными фазами соответствует проводимости атомарно-чистой поверхности кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$.
5. Показано, что поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ демонстрирует меньшую проводимость, чем поверхностная фаза атомарно-чистой поверхности подложки $\text{Si}(100)2 \times 1$. Данная особенность может быть связана, согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, с большим количеством дефектов (доменных границ и ступеней) поверхности данной фазы.
6. Установлено, что поверхностная фаза $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ увеличивает поверхностную проводимость подложки $\text{Si}(111)$ на $(8,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$. На примере данной реконструкции показано, что поверхностные фазы формируют проводящий канал на поверхности подложки, что может иметь практическое значение.
7. Поверхностные фазы в субмонослойной системе $\text{Au}/\text{Si}(111)$ увеличивают поверхностную проводимость подложки ($\text{Si}(111)$, n -типа, удельное сопротивление $10\text{-}25 \text{ Ом}\cdot\text{см}$): поверхностная фаза $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ - на $(5,6 \pm 2,1) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ на $(9,8 \pm 2,8) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ на $(11,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, а поверхностная фаза $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Au}$ - на $(14,7 \pm 3,0) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$.
8. На примере поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ показано, что понижение температуры подложки приводит к увеличению вклада поверхностной фазы в проводимость образца. При понижении температуры подложки от комнатной до 160 К разница между поверхностной проводимостью фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ и атомарно-чистой подложкой $\text{Si}(111)7 \times 7$ при температуре 160 К увеличивается более чем в 2 раза, а по сравнению с подложкой при комнатной температуре – в 4 раза.
9. В субмонослойной системе $\text{In}/\text{Si}(111)$ поверхностные фазы $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ увеличивают поверхностную проводимость подложки $\text{Si}(111)$ на $(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ и $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$, соответственно, что связано с металлическим характером их электронной структуры. Поверхностные фазы

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ при комнатной температуре не оказывают существенного влияния на поверхностную проводимость подложки из-за полупроводникового характера их электронной структуры.

10. Установлено, что подложки с поверхностной фазой с анизотропной кристаллической структурой, например, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, демонстрируют анизотропию поверхностной проводимости. При этом поверхностная проводимость в направлении вдоль атомарных цепочек выше, чем в других кристаллографических направлениях. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ с «квазиоднодоменной» структурой также демонстрирует анизотропию поверхностной проводимости при температуре 150 К.
11. Проведён анализ и обобщение результатов измерения электрической проводимости поверхностных фаз на кремнии, приведены их сравнительные характеристики с данными, полученными из периодической печати.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РЕКОНСТРУИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

3.1 Введение

Хорошо известно, что проводящие свойства материала определяются среди прочих факторов ещё и структурным качеством. Так, электропроводность поликристаллических плёнок всегда ниже, чем для монокристаллических плёнок из-за того, что носители заряда испытывают многократное рассеяние на дефектах плёнки (границах зёрен). Поверхность даже монокристаллических полупроводников содержит дефекты: дислокации, вакансии, ступени, - которые сказываются на их электропроводности. При формировании на поверхности полупроводниковой подложки сверхструктур из атомов адсорбата, такие дефекты поверхности оказывают существенное влияние на качество их кристаллической структуры. Понимание роли дефектов кристаллической структуры поверхностных фаз в проводимости является необходимым для нахождения способов уменьшения их влияния на проводящие свойства таких каналов.

С другой стороны целенаправленное воздействие на исследуемую поверхность с помощью внесения каких-либо чужеродных атомов или создания дефектов также является одним из способов изучения электропроводности поверхностных фаз, что позволяет делать выводы об их механизмах проводимости. Кроме того, данный способ может использоваться для направленного изменения проводящих свойств материала, например, для получения сверхтонких упорядоченных плёнок с заранее заданными свойствами.

В данной главе представлены результаты изучения проводимости поверхностных фаз при наличии различных дефектов на поверхности, которые задавались адсорбцией чужеродных атомов, изменением кристаллической структуры, формированием островков и прочими способами.

3.2 Влияние процессов адсорбции на проводимость подложки

Как уже отмечалось в главе 2, электрическую проводимость полупроводниковой подложки в сверхвысоком вакууме после формирования на её поверхности упорядоченной структуры или, так же, например, как и при наличии сверхтонкой металлической плёнки, можно разделить на две составляющие: проводимость через объёмную подложку и проводимость через поверхностную фазу, которая в данном случае играет роль дополнительного канала проводимости. Для того, чтобы после формирования поверхностной фазы можно было сохранять её кристаллическую структуру достаточно долгое время, необходимо соблюдать условие атомарной чистоты подложки, что возможно лишь в сверхвысоком вакууме (порядка 10^{-10} Тор), когда поверхность образца

остаётся атомарно-чистой в течение времени эксперимента [10]. Адсорбция атомов на поверхностную фазу может привести к разрушению её кристаллической структуры, и, следовательно, изменению её свойств, в том числе и электрических. Если предположить, что поверхностная фаза на кремнии представляет собой электрический проводник, подключённый параллельно к объёмной подложке, то исчезновение этого проводника должно уменьшить проводимость системы подложка-поверхность. Принимая во внимание (2.1), в данном случае, который, конечно же, является идеальным, общая проводимость σ будет равна σ_1 . Такой метод исследования проводимости можно использовать, например, для изучения проводимости поверхностной фазы чистого кремния (см., например [244]).

О возможном разрушении кристаллической структуры поверхностной фазы при адсорбции чужеродных атомов можно судить, например, по поведению рефлексов картины ДМЭ, интенсивность которых будет уменьшаться при постепенном исчезновении дальнего порядка на поверхности подложки [388]. Кроме того, литературные данные сообщают и о существенных изменениях электронной структуры приповерхностной области при такой адсорбции, например, исчезновении отклика от поверхностных состояний, (см. например, [235]). Исследование стабильности кристаллической и электронной структуры поверхностных фаз является актуальным в связи с тем, что для практического использования сверхтонких упорядоченных плёнок их необходимо закрывать с помощью специальных покрытий от неблагоприятного воздействия окружающей среды [388-391].

3.2.1 Влияние молекулярного кислорода на проводимость поверхностных фаз

Влияние кислорода на электрические свойства поверхности изучались в условиях сверхвысокого вакуума ещё в начале 60-х г.г., то есть кислород рассматривался в качестве химического элемента, который оказывает сильное воздействие на поверхностные состояния кристалла. В работе Хейланда [392] по измерению электропроводности поверхности кремния, полученной сколом в сверхвысоком вакууме, было показано, что проводимость подложки уменьшается с началом экспозиции поверхности кремния на 10^{-6} Ом^{-1} . Результаты интерпретировались влиянием кислорода на свойства объёмного заряда в приповерхностной области. В работе Вормстеера [217] на начальной стадии окисления поверхности Si(100) отмечалось падение проводимости на $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}$. Данные результаты также были интерпретированы влиянием кислорода на свойства слоя объёмного заряда. В работе [216] адсорбция молекулярного кислорода на поверхность Si(100) 2×1 также привела к уменьшению поверхностной проводимости подложки на $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ для подложки *n*-типа и на $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ для подложки *p*-типа при экспозиции

в атмосфере кислорода до 4000 Л. В работах [244-246] также отмечалось уменьшение проводимости при адсорбции кислорода на атомарно-чистые поверхности Si(100)2×1 и Si(100)7×7. Похожим образом ведёт себя проводимость и в экспериментах, где атомарно-чистые подложки кремния Si(100)2×1 и Si(111)7×7, в отличие от предыдущих условий, подверглись экспозиции на воздухе. После того, как на поверхности кремниевых подложек с ориентацией (100) и (111) путём кратковременного отжига при температуре около 1250°С в сверхвысоком вакууме были сформированы поверхностные фазы Si(100)2×1 и Si(111)7×7, соответственно, сверхвысоковакуумная камера задвижным шибером отсекалась от магниторазрядного насоса. После этого с помощью ионизационной лампы было зафиксировано ухудшение вакуума в течение нескольких часов до $1 \cdot 10^{-5}$ Тор. Измерения электрической проводимости проводились через равные промежутки времени, начиная с момента, когда давление в камере было рабочим, то есть порядка 10^{-10} Тор, а последнее измерение было сделано в камере при давлении в камере 10^{-5} Тор. Электрическая проводимость подложек при увеличении давления в исследовательской камере начинает уменьшаться (Рисунок 3.1), и при давлении в камере $7 \cdot 10^{-6}$ Тор для подложки Si(100) разность между проводимостью для кремния с поверхностной фазой Si(100)2×1 и проводимостью для кремния после того, как данная поверхность подверглась воздействию остаточной атмосферы, составила примерно 2,5%, а для подложки Si(111) эта разность составила около 4%. Охлаждение подложки после высокотемпературного прогрева составило более 1 часа, поэтому такое уменьшение проводимости нельзя объяснить продолжающимся остыванием подложки, которое к этому времени уже закончилось, к тому же, при остывании полупроводниковой подложки проводимость только возрастает.

В работе [216] была проведена оценка влияния изгиба зон в приповерхностной области подложки, вызванных адсорбцией кислорода, на изменения проводимости, наблюдаемые в эксперименте. Так, для подложки Si(100) n-типа расчётное изменение проводимости согласно формуле (1.37), используя объёмные значения подвижности ($1330 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для электронов и $495 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для дырок) и значение уровня Ферми 0,31 эВ, составляет $-9 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$. Аналогичная оценка для подложки p-типа даёт расчётное изменение проводимости $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$, что в два раза меньше, чем величина проводимости, полученная экспериментальным путём. Таким образом, полученные данные подтверждают предположение о том, что разрушение поверхностной фазы путём адсорбции чужеродных атомов приводит к уменьшению проводимости кремния из-за исчезновения канала проводимости, образованного ею.

В работе [197] взаимодействие поверхности 7×7 с кислородом тоже привело к уменьшению проводимости подложки. Здесь авторы предполагают, что кислород насыщает оборванные связи кремния и уменьшает плотность состояний в запрещённой зоне, соответственно уменьшается концентрация носителей заряда в поверхностных состояниях, то есть, как утверждают авторы, происходит “разрушение металлических свойств поверхности”. Отметим, что в этом случае проводимость уменьшается экспоненциально с экспозицией кислорода, а затем выходит на насыщение. Причём авторы отдельно указывают, что изменения проводимости для образцов кремния *n*- и *p*-типа отличаются слабо. Такое поведение проводимости: сначала резкое, а затем постепенное уменьшение проводимости с выходом на насыщение - напоминает зависимость покрытия кислорода от экспозиции [393,394]. В случае с экспозицией подложек Si(100) и Si(111) на воздухе (Рисунок 3.1) выход проводимости на насыщение происходит при более высоких экспозициях, чем, например, в работе [216], что связано с тем, что относительная концентрация кислорода в воздухе меньше, чем в случае заполнения СВВ камеры чистым кислородом.

Детальное исследование взаимодействия поверхностей Si(100) 2×1 и Si(111) 7×7 с кислородом методом СХПЭЭ было проведено в работах [395,396], где наблюдалось затухание пиков S_1 , S_2 , S_3 поверхностных состояний. При этом формирование поверхности с плоскими зонами наблюдалась в ряде экспериментов по измерению изгиба зон в ходе хемисорбции кислорода на поверхностях Si(100) и Si(111) с использованием спектроскопии глубоких уровней [397]. Следовательно, в этом случае канал проводимости, образованный поверхностной фазой, разрушается, исчезают как поверхностные состояния, так и область пространственного заряда, индуцированного поверхностной фазой, а значит можно измерить электрическую проводимость подложки без учёта влияния поверхности.

Необходимо отметить, что после окончания измерений давление в камере опять было восстановлено до рабочего ($2 \cdot 10^{-10}$ Тор), и наблюдение структуры поверхности подложки методом ДМЭ показало, что на поверхности наблюдаются сильно размытые рефлексы структур 2×1 и 7×7 для подложек кремния с ориентацией Si(100) и Si(111), соответственно. Такое размытие рефлексов картины ДМЭ от упорядоченных структур 2×1 и 7×7 указывает на то, что поверхностные фазы при воздействии внешней атмосферы разрушаются, и новых поверхностных фаз при этом не образуется, а, следовательно, разрушается и канал проводимости, образованный на поверхности подложки, что и демонстрируют электрические измерения.

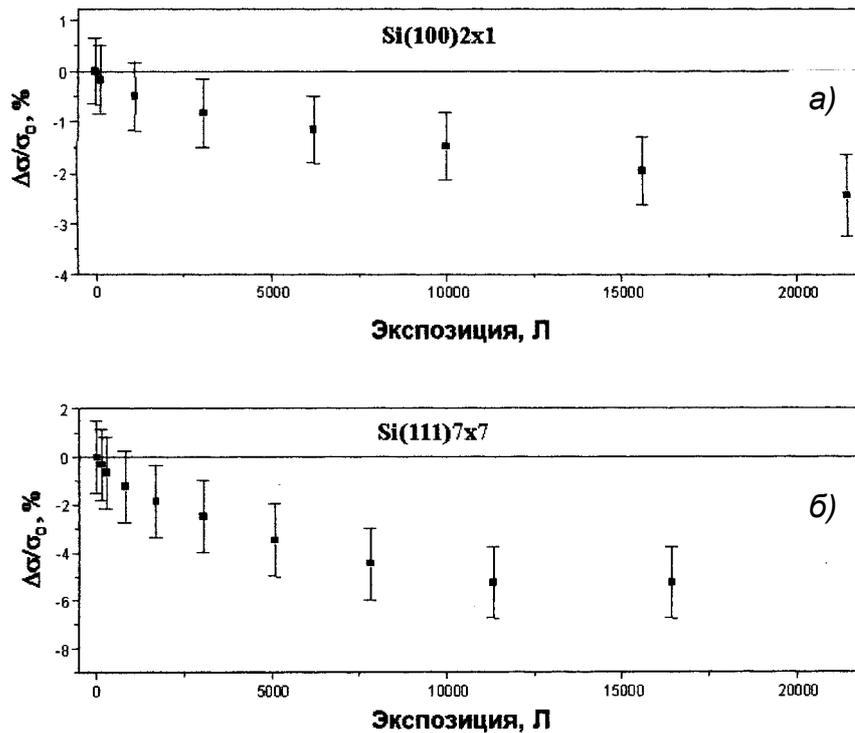


Рисунок 3.1 – Изменение поверхностной проводимости подложек (а) Si(100)2×1 и (б) Si(111)7×7 при их экспозиции на воздухе.

Кроме подложек с атомарно-чистой поверхностью кремния Si(111) и Si(100) представляет интерес и взаимодействие кислорода с поверхностными фазами, и то, как такое взаимодействие сказывается на поверхностной проводимости подложек. В работах [69,398-400] кислород был использован для изучения влияния создаваемых им дефектов кристаллической структуры поверхностных фаз на проводимость. Было установлено, что адсорбция кислорода уменьшает проводимость поверхностных фаз Si(111)4×1-In [398, 399] и Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In [69], а также меняет характер проводимости с металлического на полупроводниковый [69].

Результаты измерения поверхностной проводимости для подложек с поверхностными фазами Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu и Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au в ходе осаждения кислорода показаны на рисунке 3.2. Для осаждения чистого кислорода использовался нагрев до 250°C танталовой трубки с помещенным в нее марганцовокислым калием. Доза кислорода при экспозиции подложки определялась в ленгмюрах (1 ленгмюр (Л) = 10⁻⁶ Тор·с). Для подложки с реконструкцией поверхности 7×7 видно, что осаждение кислорода на её поверхность приводит к уменьшению проводимости. Подобное поведение проводимости для подложек кремния с реконструкцией 7×7 наблюдалось в работах [216,244]. Проводимость системы Si(111)7×7 в настоящее время привлекает повышенное внимание, но при этом оценки

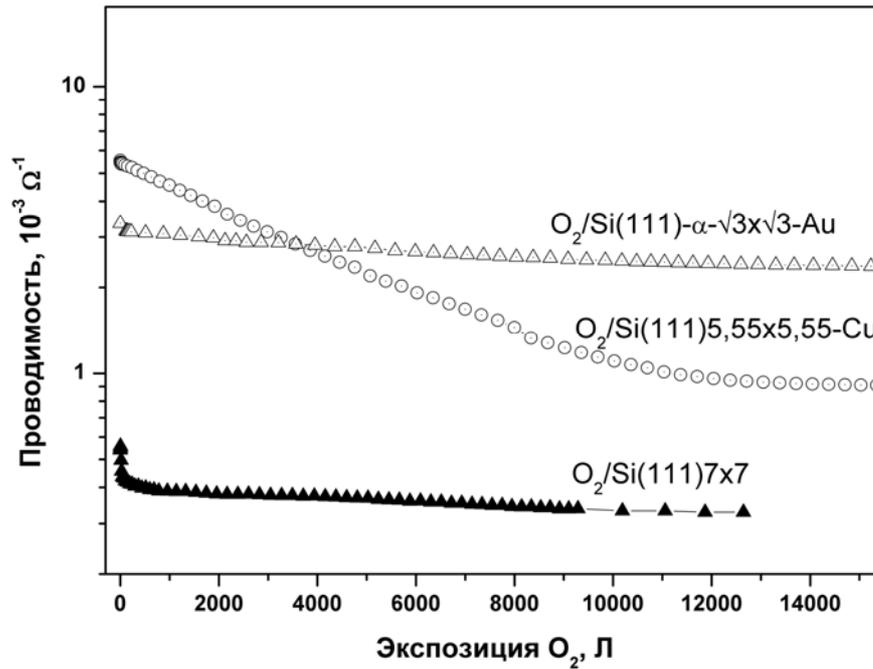
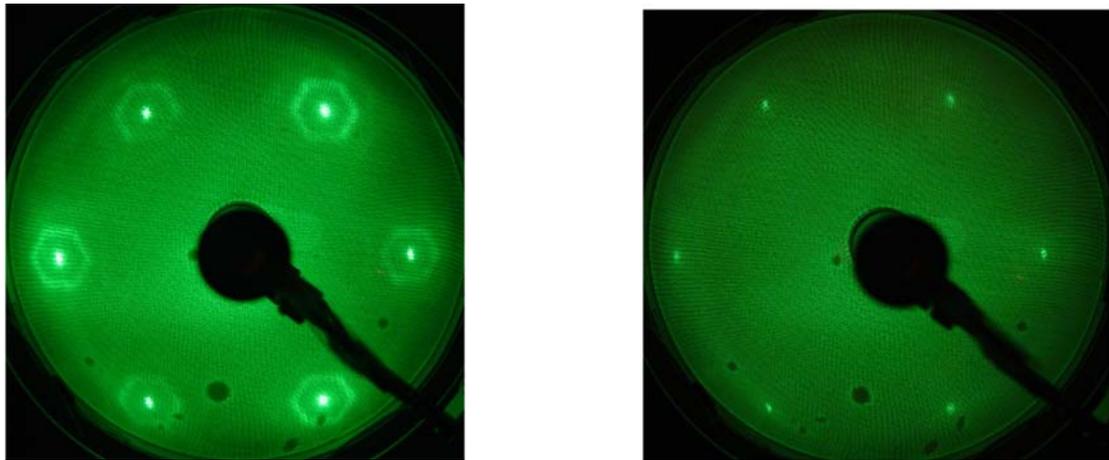


Рисунок 3.2 - Результаты измерения проводимости для поверхностей кремния: Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu и Si(111)√3×√3-Au при их экспозиции в атмосфере кислорода.

абсолютной величины проводимости для данной фазы сильно отличаются (от 10^{-6} до 10^{-9} Ом $^{-1}$) [15]. Вместе с тем, известно [17,19], что поверхностные фазы при определенных условиях (концентрация атомов адсорбата, особенности электронной и кристаллической структуры, морфология поверхности и т.д.) формируют на поверхности дополнительные объёмные каналы проводимости. Поэтому можно предположить, что уменьшение проводимости связано с разрушением кристаллической структуры данной фазы и влиянием образовавшихся дефектов на движение носителей заряда [69,398,399]. Очевидно, что здесь имеет место повышение сопротивления системы из-за нарушения дальнего порядка кристаллической решетки поверхности 7×7, что подтверждается данными наблюдений ДМЭ: картина дифракции 7×7 к концу окисления сменяется на 1×1. Аналогичное поведение для электрической проводимости наблюдается и для системы Si(111)5,55×5,55-Cu. В этом случае проводимость уменьшается гораздо сильнее, что обусловлено тем, что проводимость данного канала была значительно выше, чем для фазы Si(111)7×7. Картина ДМЭ “5×5” после осаждения кислорода постепенно размывается, интенсивность фона увеличивается.

При экспозиции 14000 Л картина ДМЭ демонстрирует слабую 1×1 (Рисунок 3.3), что говорит о сильном разупорядочении структуры поверхности. Соответственно, разрушение такого канала приводит к более сильным изменениям проводимости. Когда в качестве аналогичной системы была использована, например, поверхностная фаза Si(111)√3×√3-



(a)

(б)

Рисунок 3.3 – Картины ДМЭ ($E_p = 50$ эВ) поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu (a) до и (б) после экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода (14000 Л).

Ац, изначальная проводимость которой также была достаточно высока по сравнению с поверхностью 7×7 , то было обнаружено, что окисление данной поверхности не оказывает значительного влияния на ее электрическую проводимость (Рисунок 3.2). При этом картина ДМЭ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ сохраняется и после осаждения кислорода. Устойчивость поверхности кремния в присутствии на ней атомов золота к окислению в отличие от атомарно-чистой поверхности 7×7 была показана в работе [401]. Согласно данным, полученным в этой работе, при исследовании процесса окисления поверхности 7×7 с небольшими покрытиями золота (0 – 0,12 МС) методом сканирующей туннельной микроскопии, кислород не может образовывать связи с атомами кремния самого верхнего слоя, если эти связи заняты атомами золота. В результате кристаллическая структура поверхностной фазы сохраняется, и её электропроводимость, как показали измерения поверхностной проводимости, существенно не изменяется, в отличие от меди, атомы которой образуют ковалентные связи с кислородом [402,403], в результате чего проводимость поверхностной фазы Si(111)5,55×5,55-Cu уменьшается при экспозиции в кислороде.

Таким образом, показано, что экспозиция реконструированной поверхности кремния в атмосфере кислорода может оказывать влияние на поверхностную проводимость подложки. При этом проводимость с увеличением времени экспозиции может уменьшаться, если кислород взаимодействует с атомами в приповерхностном (реконструированном) слое, разрушая упорядоченную структуру поверхности, как, например, в случае с поверхностью Si(100)2×1, Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu. Если поверхность не взаимодействует с кислородом, её кристаллическая структура

сохраняется, соответственно, изменения проводимости незначительны, как в случае с поверхностью $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$.

3.2.2 Измерение проводимости при экспозиции поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ и $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$ в атмосфере атомарного водорода

Из результатов работ [404-413], в которых было исследовано взаимодействие водорода с поверхностью кремния различными методами – ДМЭ, ЭОС, РФЭС и др., известно, что поверхность кремния, имеющая ориентацию с низкими индексами, не взаимодействует с молекулярным водородом. В этом случае водород не диссоциирует на поверхности кремния, а лишь адсорбируется в малых количествах – около 3% покрытия поверхности [407]. Поверхность кремния взаимодействует только с атомарным водородом, который получают, например, в результате диссоциации молекулярного водорода на разогретой до 1800°C вольфрамовой спирали или из химических соединений, содержащих водород [410]. На поверхности кремния $\text{Si}(100)$ в результате взаимодействия кремния с водородом было обнаружено три типа кристаллических решёток различной периодичности: 1×1 , 2×1 , 3×1 [7]. Оура и др. [405] исследовали зависимость концентрации водорода на поверхности от времени экспозиции подложки $\text{Si}(100)2\times 1$ в атмосфере атомарного водорода. Ими было установлено, что на начальном этапе адсорбция атомарного водорода приводит к повышению концентрации атомов водорода на поверхности (до 25 Л), затем концентрация водорода растёт медленнее и выходит на насыщение, причём покрытие водорода при насыщении составляет по оценке авторов 1,85 МС. При этом наблюдалась картина ДМЭ 2×1 , которая при насыщении переходит в слабую 2×1 , а затем и 1×1 . В работе [409] было показано, что при экспозиции поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ в атмосфере атомарного водорода при комнатной температуре происходит насыщение оборванных связей кремния атомами водорода, причём на каждый атом кремния приходится один атом водорода, то есть покрытие водорода при насыщении составляет 1 МС [405]. Такая поверхность также имеет кристаллическую структуру 2×1 и называется моногидридной фазой. Затем при дальнейшей экспозиции атомы водорода разрывают связи между кремниевыми димерами, и на один атом кремния приходится уже два атома водорода. Данная фаза называется дигидридной, а структура поверхности становится 1×1 [409]. Причём установлено также, что на реальной поверхности процесс образования дигидридной фазы начинается ещё до покрытия атомов водорода 1 МС и сопровождается сильным травлением поверхности, которое увеличивает степень шероховатости такой поверхности [409]. Таким образом, необходимо учитывать, что

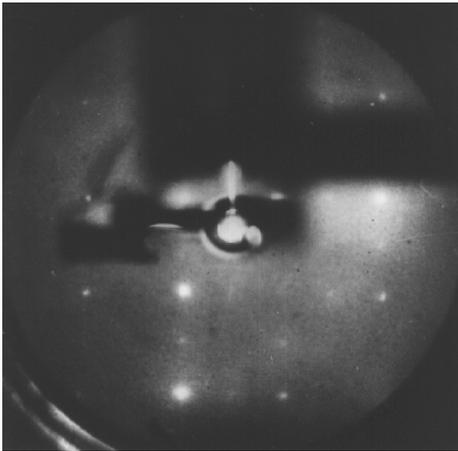
структура 2×1 , которая может относиться и к атомарно-чистой поверхности кремния и к моногидридной фазе водорода на кремнии, может иметь разные свойства.

Экспозиция подложки кремния в атмосфере различных газов в подавляющем большинстве случаев приводит к уменьшению её проводимости, как, например, при адсорбции кислорода [197,216,217] и водорода [215]. Так, если плёнку палладия толщиной $2,5 \text{ \AA}$ подвергать экспозиции в атмосфере атомарного водорода, её проводимость уменьшается [215]. При этом, как утверждают авторы, проводимость уменьшается из-за того, что исчезают поверхностные состояния, которые “металлизируют” поверхность. Хотя в данной работе ничего не говорится о наличии поверхностной фазы $\text{Si}(111)7 \times 7$, однако, исходя из того, что эксперимент проводился в условиях *in situ*, можно предположить, что до напыления палладия данная сверхструктура присутствовала на поверхности. При осаждении палладия на поверхность кремния при комнатной температуре при толщине плёнки $2,5 \text{ \AA}$ палладий собирается в островки, а оставшаяся часть поверхности должна быть покрыта фазой 7×7 . В этом случае поверхностная фаза 7×7 может играть роль проводника между металлическими кластерами. Если же данная поверхность подвергается экспозиции в водороде, поверхностная фаза 7×7 разрушается, и электрический контакт между островками исчезает, что и приводит к уменьшению проводимости.

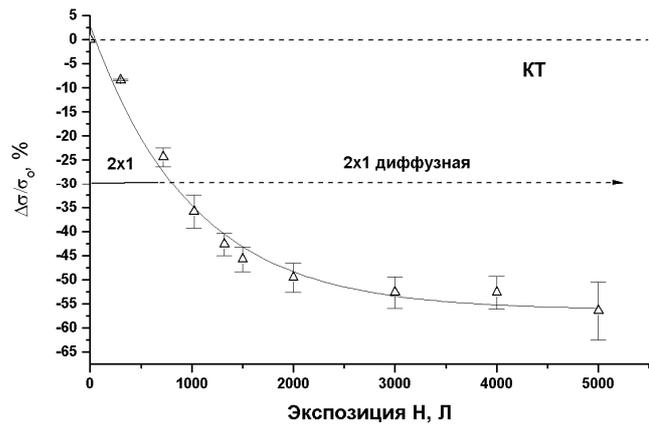
Атомарный водород был использован в работе [399] для создания дефектов кристаллической решётки поверхностной фазы $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$. Сравнивалось формирование дефектов с помощью атомарного водорода и молекулярного кислорода, и было установлено, что атомарный водород вызывал более высокую плотность дефектов, благодаря чему сопротивление подложки с увеличением экспозиции росло быстрее, чем при экспозиции в атмосфере кислорода.

Были проведены измерения проводимости подложки кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$ при её экспозиции в атмосфере атомарного водорода. Цель эксперимента – установление влияния адсорбции атомарного водорода на поверхностную проводимость подложки. Атомарный водород был выбран из-за того, что он разрушает кристаллическую структуру поверхности 2×1 при экспозиции, а, следовательно, это позволит оценить проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 1$.

Наблюдения картин ДМЭ показали, что рефлексы картины чистого кремния ДМЭ 2×1 с увеличением времени экспозиции начинают постепенно затухать, и при экспозиции 5000 Л наблюдается диффузная картина 2×1 (Рисунок 3.4а). При этом проводимость подложки сразу с началом экспозиции стала уменьшаться, причём наиболее сильно – на начальном этапе, затем при экспозиции 2000 Л проводимость стала выходить на насыщение (Рисунок 3.4б). Согласно данным работ [409] и [412], слабая картина 2×1



(a)



(б)

Рисунок 3.4 – (а) Картина ДМЭ после экспозиции поверхности кремния Si(100)2×1 в атомарном водороде при комнатной температуре ($E_p = 100$ эВ, 5000 Л). (б) Изменение поверхностной проводимости и картин ДМЭ поверхности Si(100)2×1 при экспозиции в атомарном водороде.

означает формирование моногидридной фазы, которое сопровождается разрывом димерных рядов поверхностной фазы Si(100)2×1, что и приводит к сильному падению проводимости на начальном этапе. Так как при экспозиции водорода происходит разрушение упорядоченной кристаллической структуры поверхностной фазы чистого кремния, что фиксируется с помощью ДМЭ, то уменьшение проводимости говорит о том, что разрушается канал проводимости на поверхности, образованный фазой Si(100)2×1.

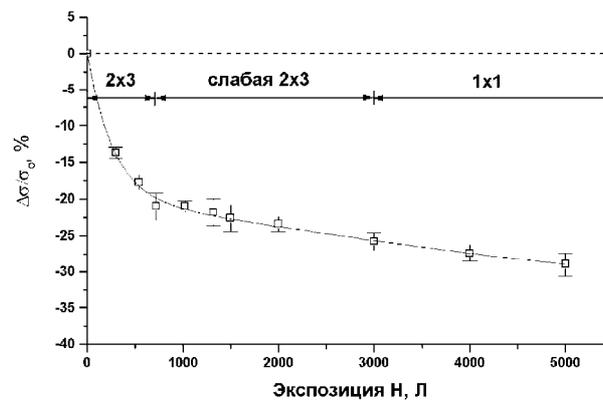
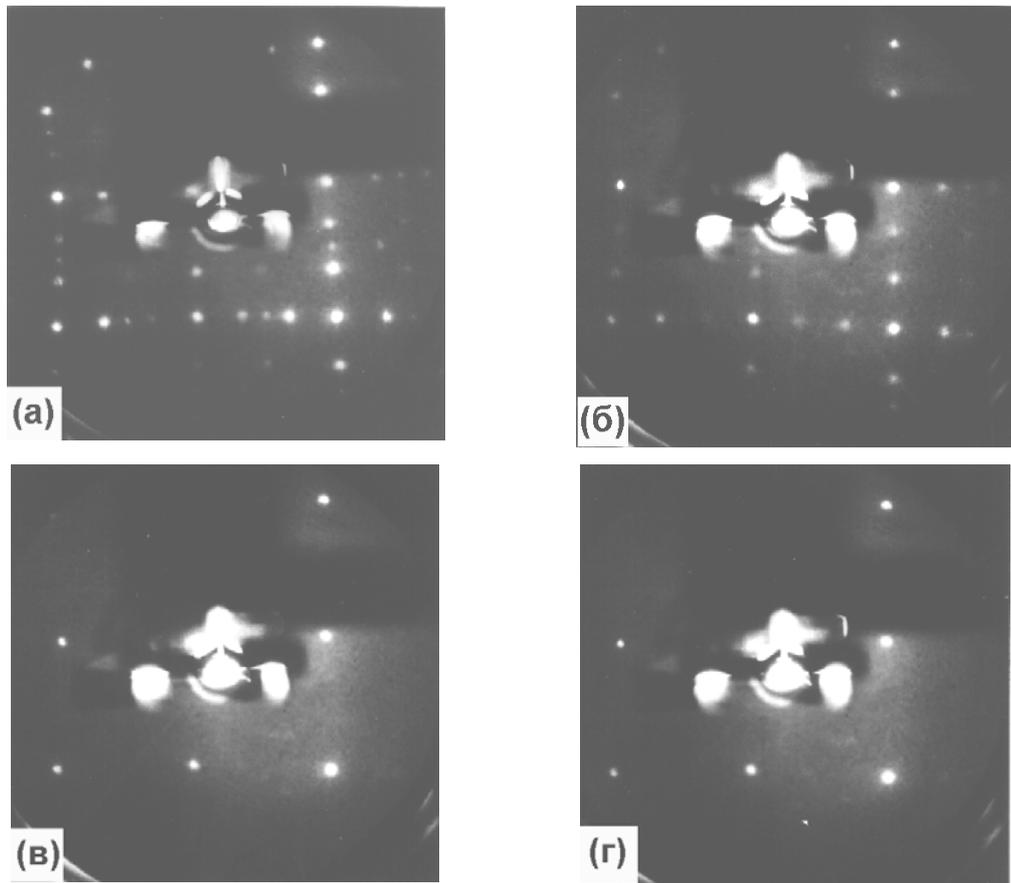
Кроме того, известно, что при больших экспозициях в атмосфере водорода увеличивается степень шероховатости поверхности кремния [409], что должно ещё сильнее уменьшать проводимость такой подложки из-за рассеяния носителей заряда на дефектах поверхности [137-139]. Из результатов электрических измерений видно, что после быстрого снижения проводимости в дальнейшем при увеличении экспозиции также наблюдается её снижение, но уже с гораздо меньшей скоростью. Это означает, что после разрушения поверхностной фазы кремния начинается травление поверхностного слоя подложки, что ухудшает проводимость приповерхностного слоя.

Несомненно, что экспозиция подложки кремния с поверхностной фазой кремний-адсорбат в атмосфере атомарного водорода полностью разрушает упорядоченную

структуру поверхности [410]. Так, Оура и др. [414] обнаружили, что адсорбция атомарного водорода при комнатной температуре на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ приводит к смене картины ДМЭ от $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на 1×1 , то есть формированию объёмоподобной решётки подложки. К тому же этот процесс оказался обратимым: термическая десорбция водорода приводит к восстановлению упорядоченной структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$.

Дальнейшие исследования показали, что разрушение кристаллической структуры является типичным для поверхностных фаз металл-кремний [410]. Был предложен механизм взаимодействия атомарного водорода с атомами металла на кремнии [410], согласно которому адсорбция атомарного водорода приводит к разрушению поверхностных фаз кремний-металл путём агломерации атомов металла в трёхмерные островки на поверхности, одновременно происходит насыщение оборванных связей кремния.

Измерения проводимости и наблюдения картин ДМЭ при экспозиции поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$ в атмосфере атомарного водорода подтверждают данный механизм. Было установлено, что картина ДМЭ 2×3 сначала переходит в диффузную 2×3 , которая затем затухает, и после экспозиции 3000 Л на поверхности остаются только основные рефлексы подложки 1×1 (Рисунок 3.5а-г). Если сравнивать с экспозицией поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ в атомарном водороде, то можно отметить, что структура 2×1 остаётся диффузной по крайней мере до 5000 Л, в то время как картина 2×3 переходит в 1×1 уже при экспозиции 3000 Л. Измерения поверхностной проводимости показали, что, как и в случае с поверхностью $\text{Si}(100)2\times 1$, проводимость подложки также уменьшается при экспозиции в водороде (Рисунок 3.5д), причём очень сильно на начальном этапе, а затем проводимость продолжает уменьшаться, но уже медленнее.



(д)

Рисунок 3.5 – Картины ДМЭ поверхности кремния Si(100)2×3-Na после экспозиции в атмосфере атомарного водорода при комнатной температуре: (а) 2×3 (E_p=95 эВ, 0 Л), (б) 2×3 (E_p=95 эВ, 450 Л), (в) диффузная 2×3 (E_p=95 эВ, 1500 Л), (г) 1×1 (E_p=95 эВ, 4000 Л), (д) изменения поверхностной проводимости и картин ДМЭ в зависимости от экспозиции атомарного водорода.

Необходимо отметить несколько моментов. Во-первых, падение проводимости при экспозиции поверхности в атомарном водороде как в случае с фазой $\text{Si}(100)2 \times 1$ (Рисунок 3.4б), так и в случае с фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (Рисунок 3.5д), происходит гораздо сильнее, чем в случае, например, адсорбции кислорода. Уменьшение проводимости при экспозиции поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ на воздухе составляло $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, в то время, как падение проводимости после экспозиции 5000 Л поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ в атомарном водороде составило $(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, то есть сильнее более чем в два раза. Это, видимо, связано с тем, что взаимодействие атомарного водорода с поверхностью кремния при больших экспозициях приводит к формированию шероховатой поверхности из-за процесса травления. Данный процесс возникает из-за реакции водорода с кремнием, а затем десорбции соединений SiH_x [415]. Кроме того, возможно и изменение свойств области пространственного заряда при таком взаимодействии. Поэтому экспозиция поверхности в атмосфере атомарного водорода приводит не только к разрушению дальнего порядка и исчезновению поверхностных состояний [235], но и изменению характеристик приповерхностной области подложки: морфологии поверхности, свойств объёмного заряда. Хотя при небольших экспозициях можно изучать влияние точечных дефектов на свойства поверхностных фаз, что, например, успешно было реализовано в работе [399].

Следующий момент – необходимо учитывать и механизмы взаимодействия атомарного водорода с поверхностными фазами металлов, когда атомы водорода вытесняют атомы металлов и заставляют их собираться в островки [410]. Как видно из результатов измерений для поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ (Рисунок 3.5д), падение проводимости в этом случае меньше, чем для поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, и оценивается как $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, даже с учётом того, что вклад в проводимость подложки для поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ является отрицательным и составляет $-(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Это, возможно, связано с тем, что атомы натрия собираются в металлические островки [410], проводимость которых становится заметной на фоне неупорядоченной «объёмоподобной» поверхности $\text{Si}(100)1 \times 1\text{-(Na,H)}$.

Таким образом, было показано, что взаимодействие атомарного водорода с поверхностными фазами так же, как и в случае с кислородом, приводит к уменьшению поверхностной проводимости исследуемых подложек. Данное уменьшение также можно

связать с разрушением упорядоченной структуры поверхностных фаз, то есть разрушением поверхностных каналов проводимости.

3.2.3 Проводимость поверхностных фаз при адсорбции атомов кремния

Разработка способов сохранения кристаллической и электронной структуры поверхностных фаз на захороненной границе раздела открывает новые возможности для материаловедения и технологий создания новых материалов и приборных структур на кремнии. К настоящему времени формирование некоторых захороненных реконструкций уже исследовалось. Так, например, была изучена стабильность поверхностных фаз при захоронении аморфным кремнием (a-Si) для структур Si(111)7×7 [416,417,388], Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B [418,419], Si(111) α -7×7-Al [388], Si(111)5×2-Au [420,421], а также, например, нанопроволок серебра на поверхности Si(111)3×1-Ag [422]. Было предположено [388], что поверхностные фазы, кристаллическая решётка которых образована димерами, тримерами и адатомами, должны разрушаться уже на ранней стадии осаждения кремния, в то время как поверхностные фазы, в стехиометрический состав которых входят только атомы адсорбата (атомы адсорбата должны находиться в положении замещения или в положении, описываемом в рамках модели дефектной упаковки (DAS-модель) [13]), сохраняют свою кристаллическую структуру.

В качестве метода, позволяющего оценить стабильность кристаллической структуры поверхностных фаз при адсорбции на них атомов кремния при комнатной температуре, было предложено использовать ДМЭ путём наблюдения интенсивности рефлексов от реконструированной поверхности [388]. При этом в случае стабильной поверхностной реконструкции при напылении на неё сверху слоя аморфного кремния уменьшение интенсивности основных рефлексов дифракционной картинки, характерных для объёмной кристаллической решётки подложки, и сверхрефлексов, отражающих кристаллическую структуру самого верхнего реконструированного слоя, должно происходить одновременно и с одинаковой скоростью. И, наоборот, в случае разрушения кристаллической структуры поверхностной фазы рефлексы ДМЭ от самого верхнего слоя (сверхрефлексы) по сравнению с основными рефлексами будут затухать значительно быстрее. Учитывается и то, что данный метод не позволяет судить о сохранности кристаллической структуры поверхностных фаз при покрытии аморфного кремния больше, чем 3 МС, когда рефлексы подложки становятся неразличимыми на уровне фона экрана дифрактометра.

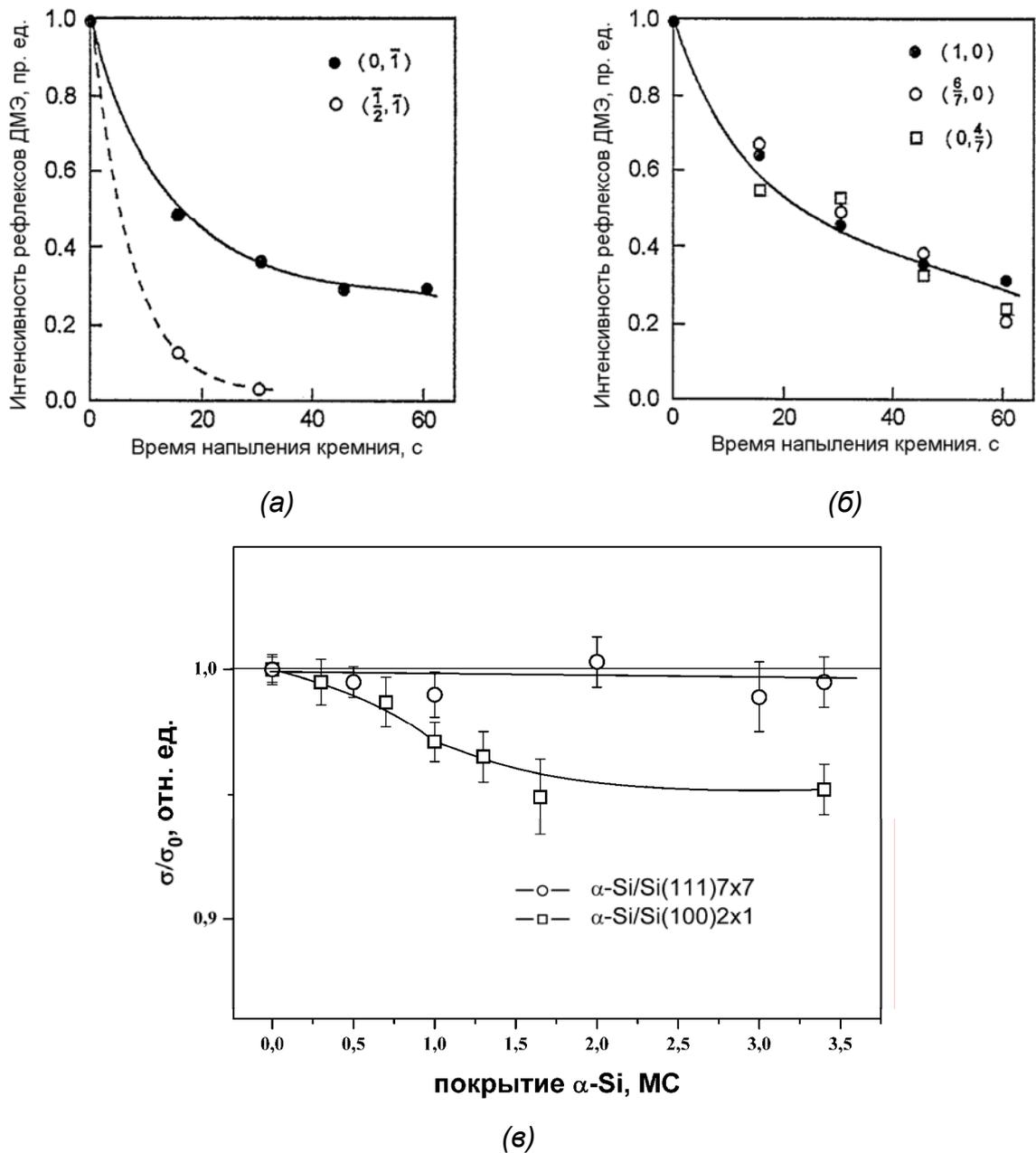


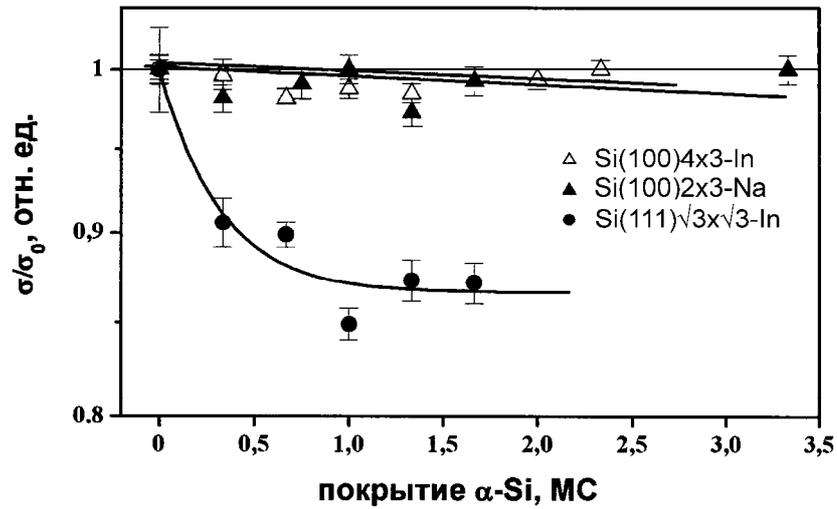
Рисунок 3.6 – Интенсивность рефлексов ДМЭ при осаждении аморфного кремния на поверхность (а) Si(100)2×1 и (б) Si(111)7×7 [388]. (в) Поверхностная проводимость подложек Si(100)2×1 и Si(111)7×7 при осаждении аморфного кремния.

Так, в работе [388] была исследована стабильность атомарно-чистой поверхности кремния, а именно, кристаллическая структура реконструированных поверхностей Si(100)2×1 и Si(111)7×7. На рисунке 3.6а,б показаны результаты ДМЭ наблюдений интенсивностей основных и сверхрефлексов для данных поверхностей в зависимости от времени напыления кремния (при осаждении до 0,4 МС кремния). Можно отметить, что в то время как сверхрефлексы 1/2 порядка поверхности Si(100)2×1 исчезают значительно

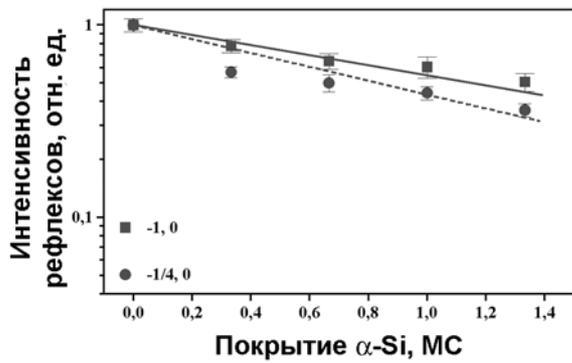
быстрее, чем основные рефлексы, для поверхности Si(111)7×7 сверхрефлексы 6/7 и 1/7 порядка затухают с такой же скоростью, как и основные рефлексы. Эти данные показывают, что кремниевые димеры поверхности Si(100)2×1 разрушаются уже на ранней стадии осаждения аморфного кремния, а поверхность Si(111) остаётся относительно стабильной при адсорбции кремния. Результаты измерений поверхностной проводимости при осаждении кремния на поверхности Si(100)2×1 и Si(100)7×7 подтверждают вышеуказанные выводы: осаждение кремния на Si(100)2×1 приводит к уменьшению проводимости подложки, а на Si(111)7×7 проводимость не изменяется (Рисунок 3.6в). Эти выводы согласуются и с результатами исследований стабильности поверхности кремния, проведённых методами СТМ [426], ДОБЭ [427], рентгеновской дифракции [417,418] и электронной микроскопии [416,425].

На рисунке 3.7а показаны результаты измерения проводимости для поверхностных фаз Si(100)4×3-In, Si(100)2×3-Na и Si(111)√3×√3-In после осаждения на них от 0 до 3 МС аморфного кремния при комнатной температуре. Видно, что осаждение кремния на поверхность подложки с поверхностной фазой Si(111)√3×√3-In приводит к уменьшению поверхностной проводимости, в то время как подложка с Si(100)4×3-In и Si(100)2×3-Na проводимость почти не меняется. На рисунках 3.7б,в,г показано отношение интенсивностей основных рефлексов и сверхрефлексов в зависимости от количества аморфного кремния, адсорбированного на поверхностные реконструкции Si(100)4×3-In, Si(100)2×3-Na и Si(111)√3×√3-In. Необходимо отметить, что измерения проводимости хорошо коррелируют с результатами изучения стабильности данных фаз: Si(100)4×3-In и Si(100)2×3-Na сохраняют свою структуру при напылении аморфного кремния, в то время как Si(111)√3×√3-In разрушается.

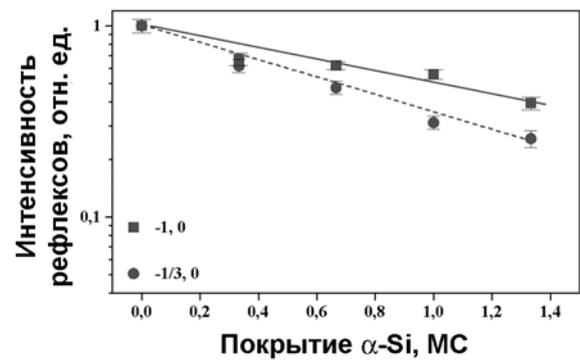
В работе [441] стабильность поверхностных фаз по отношению к аморфному кремнию оценивалась с помощью зависимости отношения I_e/I_n от покрытия осаждённого кремния, где I_e – интенсивность основных рефлексов, а I_n – интенсивность сверхрефлексов дифракционной картины. На рисунке 3.8 представлен график такой зависимости. Видно, что при напылении аморфного кремния на поверхностные фазы Si(111)4×1-In, Si(111)√3×√3-Ag и Si(111)3×1-Ag отношение I_e/I_n почти не зависит от количества осаждённого кремния и близко к 1, означая, что наблюдаемое уменьшение интенсивностей основных рефлексов и сверхрефлексов является одинаковым. Однако, при осаждении кремния на поверхности Si(111)√3×√3-In, Si(111)√3×√3-Al и Si(100)2×1 уменьшение интенсивности сверхрефлексов происходит быстрее, чем основных рефлексов.



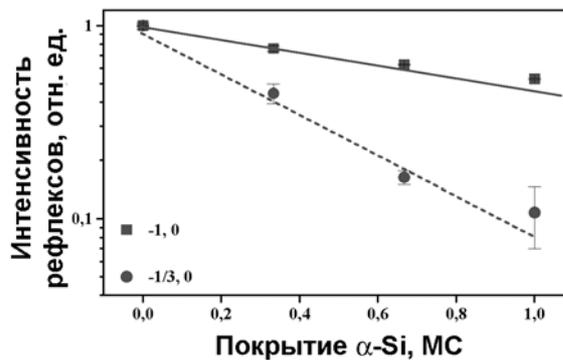
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.7 – (а) Относительные изменения поверхностной проводимости подложек кремния в зависимости от покрытия аморфного кремния, осаждённого на соответствующие реконструированные поверхности. Изменения интенсивности рефлексов ДМЭ для поверхности (б) Si(100)4x3-In и (в) Si(100)2x3-Na, а также (г) рефлексов ДОБЭ для поверхности Si(111)√3x√3-In (любезно предоставлено С.В.Рыжковым) после осаждения аморфного кремния.

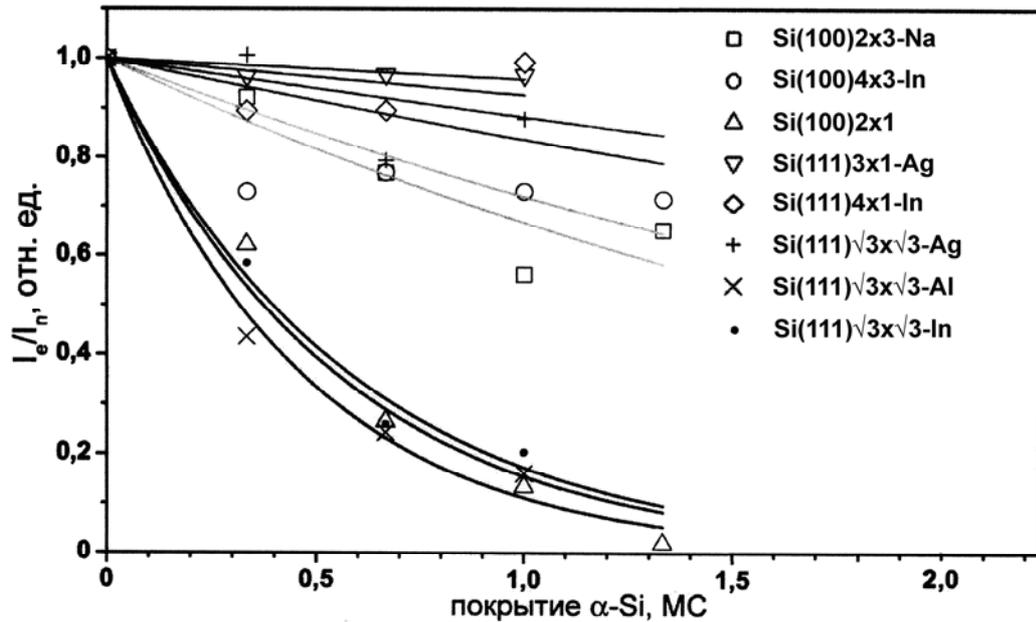


Рисунок 3.8 – Отношение интенсивности сверхрефлексов (I_e) и основных рефлексов (I_n) в зависимости от покрытия кремния, осаждённого на реконструированные поверхности подложек Si(100) и Si(111) при комнатной температуре [441].

Зависимость отношения I_e/I_n от количества осаждённых атомов кремния θ_{Si} можно описать функцией

$$\frac{I_e}{I_n} = B e^{-A\theta_{Si}}, \quad (3.1)$$

которая будет определять степень затухания интенсивности сверхрефлексов относительно интенсивности основных рефлексов, где A и B – постоянные величины (коэффициенты).

Так как $\frac{I_e}{I_n} = 1$ при $\theta_{Si} = 0$, то в этом случае $B = 1$, а функция (3.1) выглядит как $\frac{I_e}{I_n} = e^{-A\theta_{Si}}$,

при этом коэффициент A будет характеризовать стабильность рассматриваемой сверхструктуры (если $A=0$, то $\frac{I_e}{I_n} = 1$ – интенсивности основных рефлексов и сверхрефлексов затухают одинаково при любом значении θ_{Si}).

В таблице 3.1 представлены экспериментальные данные, демонстрирующие значение коэффициента A для некоторых поверхностных фаз на кремнии Si(100) и Si(111), значение которого характеризует стабильность поверхности. Видно, что набор значений этого коэффициента для приведённых поверхностных фаз представляет собой три группы: первая группа, значения коэффициента A в которой очень близки к нулю (0,04; 0,07 и 0,17), далее можно выделить группу поверхностных фаз, для которых A заметно выше (0,17 и 0,32), и наконец третья группа – с относительно высокими значениями

коэффициента (1,75 и выше). Кроме того, в таблице 3.1 представлены данные и об атомарном составе этих поверхностных фаз согласно литературным данным [48,49,274,292,330,368,426-439]. Как известно [13,438], в стехиометрический состав поверхностных фаз могут входить как атомы адсорбата и атомы подложки, либо, например, как в случае с фазами $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$, только атомы адсорбата. Известно, что перераспределение атомов кремниевой подложки при формировании поверхностной фазы иногда приводит к тому, что стехиометрический состав поверхностной фазы включает определённую концентрацию атомов кремния [292], то есть верхний слой кремния тоже подвергается реконструкции. Данные таблицы 3.1 демонстрируют заметную корреляцию между количеством атомов кремния, принимающего участие в формировании поверхностной фазы, и показателем A . Так, поверхностные фазы, в стехиометрический состав которых входит более 1/2 МС кремния, имеют значение коэффициента A близкое к нулю. Поверхностные фазы, состоящие только из атомов адсорбата, демонстрируют значение этого коэффициента около 2. Таким образом, из таблицы 3.1 видно, что стабильность структуры поверхностных фаз определяется её стехиометрическим составом: если в состав поверхностной фазы входят как атомы адсорбата, так и атомы кремния, то её кристаллическая структура не разрушается во время роста сверху слоя аморфного кремния при комнатной температуре; тогда как поверхностные фазы, в стехиометрический состав которых входят только атомы адсорбата, разрушаются при осаждении кремния.

Таблица 3.1 – Значения коэффициента A для реконструированных поверхностей подложек $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(111)$ при осаждении сверху кремния при комнатной температуре [441].

Поверхностная фаза	Покрытие, МС			A
	адсорбат	кремний	ссылка	
$\text{Si}(111)3\times 1\text{-Ag}$	1/3	4/3	[426]	$0,04\pm 0,01$
$\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$	1	1/2	[49]	$0,07\pm 0,05$
$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$	1	1	[48]	$0,17\pm 0,07$
$\text{Si}(100)4\times 3\text{-In}$	7/12	1/3	[48]	$0,32\pm 0,07$
$\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$	1/3	1/3	[292]	$0,41\pm 0,05$
$\text{Si}(100)2\times 1$	1	0	[431]	$1,86\pm 0,16$
$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$	1/3	0	[435]	$1,75\pm 0,11$
$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$	1/3	0	[438]	$2,19\pm 0,16$

Данный способ определения стабильности кристаллической структуры поверхности при осаждении на неё сверху атомов адсорбата, однако, не является надёжным, так как после исчезновения интенсивности рефлексов после напыления материала в количестве более 3 МС уже нельзя судить о стабильности структуры. Однако, в нашем случае, эти данные хорошо иллюстрируют стабильность канала проводимости, образованного поверхностной фазой, к напылению небольшого количества (1-3 МС) атомов кремния. Стабильность исследуемых реконструкций можно объяснить тем, что атомы кремниевой подложки, входящие в стехиометрический состав поверхностной фазы, играют роль некоторого стабилизирующего фактора. При температурах, близких к комнатной температуре и ниже, массоперенос кремния отсутствует [438], следовательно, поверхностные фазы, имеющие в своём составе атомы кремния, являются более стабильными при адсорбции аморфного кремния. Исследования стабильности поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ga}$ [419], $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sb}$ [183], $\text{Si}(111)2\times 2\text{-Al}$ и $\text{Si}(111)2\times 1\text{-Sb}$ [388], кристаллическая решётка которых включает только атомы адсорбата на нереконструированной подложке, показали, что их структура разрушается при осаждении аморфного кремния, что хорошо согласуется с результатами нашей работы.

Изучая изменения интенсивности рефлексов при адсорбции кремния на упорядоченную структуру, необходимо учитывать, что одновременное затухание дифракционных рефлексов говорит только о сохранности дальнего порядка в захороненной границе раздела, но при этом распределение атомов на ней остаётся неизвестным, что потребует проведения дополнительных исследований другими методами. Дело в том, что если имеет место процесс разрушения поверхностной фазы, то он может происходить различными способами: диффузией атомов на поверхность формируемой плёнки либо в объём подложки или их перемешиванием с подложкой во время роста кремния. Так, было установлено, что при формировании захороненной границы раздела $\alpha\text{-Si/Al/Si}(111)$ уже при комнатной температуре атомы алюминия диффундируют на поверхность [440]. Влияние этих процессов можно уменьшить понижением температуры подложки, благодаря чему процесс перераспределения атомов замедляется и, следовательно, кристаллическая структура поверхности будет более устойчивой. Действительно, экспериментально было установлено, что уменьшение интенсивности сверхрефлексов при напылении аморфного кремния на поверхностные фазы $\text{Si}(111)3\times 1\text{-Ag}$, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$, $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ при температуре подложки около 100 К происходит медленнее по сравнению с комнатной температурой [441].

Похожая ситуация может возникать и при напылении аморфного кремния на поверхностные фазы, когда кристаллическая структура поверхностной фазы разрушается, как в случае с $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ga}$ [419], $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sb}$ [183], $\text{Si}(111)2\times 2\text{-Al}$ и $\text{Si}(111)2\times 1\text{-Sb}$ [388]. В случае же, когда кристаллическая структура поверхности при напылении аморфного кремния сохраняется, тогда проводимость такой поверхности должна быть неизменной. Действительно, как показали электрические измерения, при осаждении до 3 МС аморфного кремния на поверхностные фазы $\text{Si}(100)4\times 3\text{-In}$ и $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$ поверхностная проводимость остаётся почти неизменной (Рисунок 3.7). Как показано в таблице 3.1, в состав этих поверхностных фаз входит, кроме атомов адсорбата, и кремний (7/12 МС индия и 1/3 МС кремния в поверхностной фазе $\text{Si}(100)4\times 3\text{-In}$ [48, 430] и 1/3 МС натрия и 1/3 МС кремния в поверхностной фазе $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$) [292]. Возможно, что структура поверхностных фаз, в стехиометрический состав которых входят атомы адсорбата и подложки, является более устойчивой к осаждению аморфного кремния, в отличие от поверхностных фаз, в состав которых входят только атомы адсорбата. В последнем случае электрические измерения показывают, что проводимость поверхностных фаз $\text{Si}(100)2\times 1$ (Рисунок 3.6) и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (Рисунок 3.7) уменьшается при напылении до 3 МС кремния. При этом следует отметить, что коэффициент A для этих двух поверхностных фаз принимает близкие значения: 1,86 для $\text{Si}(100)2\times 1$ и 1,75 для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (см. таблицу 3.1). Однако, уменьшение проводимости для $\text{Si}(100)2\times 1$ слабее, чем для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$. Это можно объяснить тем, что поверхностная фаза $\text{Si}(100)2\times 1$, как и поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, обеспечивают малый вклад в электрическую проводимость подложки (см. таблицу 2.3), следовательно, разрушение такого канала приводит к небольшому падению проводимости.

Таким образом, было продемонстрировано, что осаждение аморфного кремния на упорядоченные реконструкции, приводит к разрушению их кристаллической структуры и, следовательно, уменьшению поверхностной проводимости, но только в том случае, если в состав поверхностной фазы входят только атомы адсорбата, расположенные на нереконструированной поверхности подложки. В случае поверхностных фаз, в стехиометрический состав которых входят атомы как адсорбата, так и подложки, их дальний порядок сохраняется, а, следовательно, и сохраняются их свойства. Данное наблюдение может иметь большое практическое значение при формировании, например, захороненных систем с двумерными свойствами: сверхрешёток, сверхтонких слоёв с электронным газом.

3.3 Влияние доменных границ на поверхностную проводимость

3.3.1 Сравнение проводимости одно- и трёхдоменной поверхностной фазы $Si(111)5\times 2-Au$

Как и в объёме, реконструированная поверхность может иметь монокристаллическую (или гомогенную) или поликристаллическую (гетерогенную) структуру [28]. К последним можно отнести, например, дислокации в объёмных кристаллах и плёнках, которые формируются в результате поликристаллического роста [442]. Хорошо известно, что транспорт носителей заряда в поликристаллических металлах и полупроводниках определяется размерами зёрен и кластеров, а также свойствами границ между ними [295,443-448]. Такого же рода дефекты формируются и на поверхности в случае, когда несколько двумерных островков поверхностных фаз начинают расти в нескольких азимутальных направлениях на поверхности подложки [449,450], а затем встречаются с такими же соседними островками (Рисунок 3.9а). Итоговая поверхность состоит из доменов поверхностных фаз с различной ориентацией. Здесь наглядной иллюстрацией является поверхность $Si(111)4\times 1-In$, представленная в виде трёх эквивалентных ориентационных доменов (Рисунок 3.9б).

Если же источник адсорбата находится с одной стороны, и рост происходит в направлении, перпендикулярном границе такого источника, то такой рост плёнки уже не сопровождается взаимными пересечениями границ выращенной плёнки, что может способствовать формированию однодоменной упорядоченной структуры поверхностных фаз [451] (Рисунок 3.10а). Таким образом, метод диффузионной разгонки является одним из способов избежать формирования многодоменной поверхностной фазы, а значит можно существенно снизить влияние доменных границ на поверхностную проводимость [452].

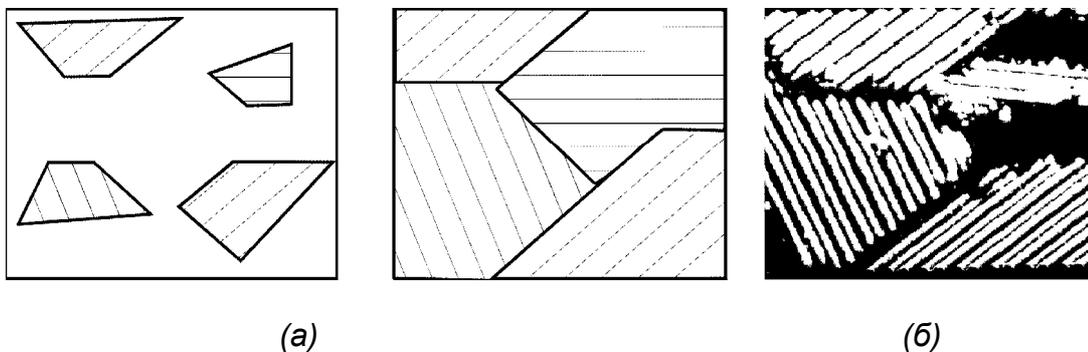


Рисунок 3.9 – (а) Схема формирования трёхдоменной поверхностной фазы. (б) Пример трёхдоменной поверхностной фазы $Si(111)4\times 1-In$ (СТМ изображение А.А. Саранина).

Как известно, поверхностная диффузия позволяет формировать поверхностные фазы с различным составом атомов адсорбата и кристаллической структурой [28,455-457]. Дело в том, что поверхностная диффузия на поверхности часто происходит по механизму «развёртывающегося ковра» (Рисунок 3.10б), когда атомы адсорбата «первого слоя» крепко связаны с подложкой (атомы «в фазе» или хемисорбированные атомы), тогда как атомы адсорбата «второго слоя» слабо связаны с подложкой (атомы «на фазе» или физосорбированные атомы) и обладают более высокой подвижностью [453,454]. При этом распространение слоя адсорбата идёт за счёт движения атомов «второго слоя» к краю «первого слоя». Для работы данного механизма необходимо соблюдение следующих условий: 1) после встраивания в поверхностную фазу подвижный атом становится крепко связанным со своим посадочным местом, теряет свою подвижность и больше не даёт вклад в диффузионный поток; 2) формирующаяся в своей концентрационной и температурной области поверхностная фаза имеет свою собственную структуру поверхности и потенциальный рельеф, который отличается от поверхности подложки и других поверхностных фаз.

При этих условиях коэффициент диффузии меняется при смене потенциального рельефа поверхности и испытывает разрыв в точке перехода [456]. Это приводит к тому, что область распространения атомов адсорбата при таком механизме диффузии представляет собой последовательность различных поверхностных фаз [451,455-457]. Одним из примеров такой диффузии является распространение атомов индия вдоль поверхности Si(111) [455]. Быстрая диффузия атомов индия по упорядоченным поверхностным фазам $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ проявляется в виде плато на профилях концентрации. Другой пример – диффузия золота на поверхности Si(111) [456],

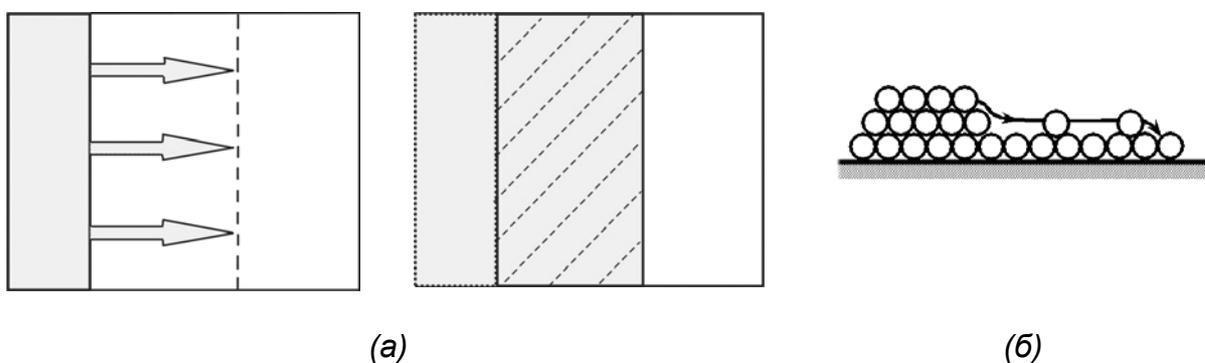


Рисунок 3.10 – (а) Схема формирования однодоменной поверхностной фазы методом диффузионной разгонки адсорбата из предварительно напылённой полоски. (б)

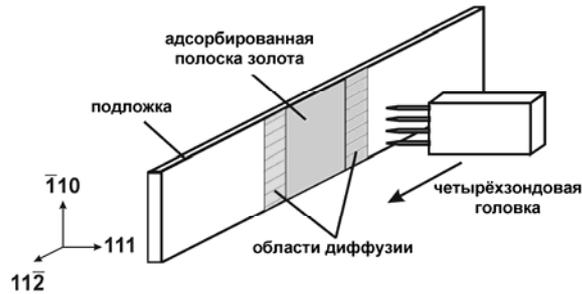
Диффузионный механизм развёртывающегося ковра.

когда растекание слоя золота сопровождается образованием поверхностных фаз, коэффициенты диффузии для которых отличаются друг от друга. Таким образом, метод диффузионной разгонки позволяет формировать на поверхности участки с чередующимися поверхностными фазами, а также формировать однодоменные поверхностные фазы, что может иметь практическое применение при формировании электрических контактов к различным наноструктурам на поверхности полупроводника [458,459].

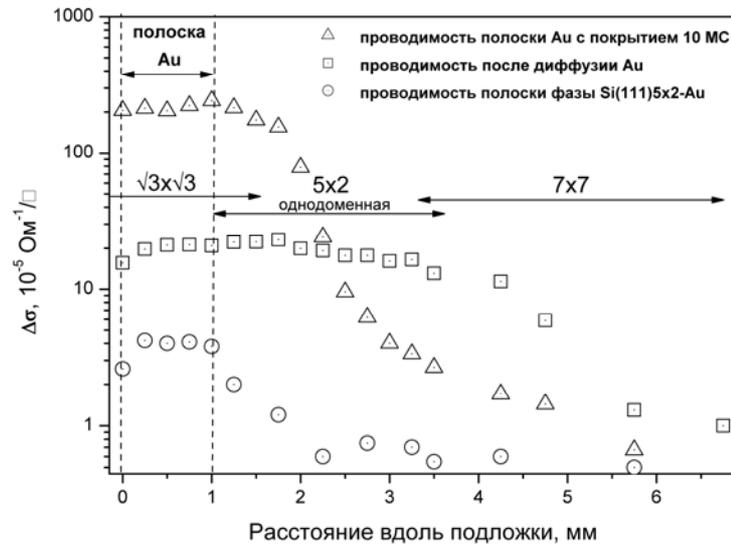
Для изучения влияния структуры поверхности на её свойства было проведено сравнение электрической проводимости однодоменной и трёхдоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au. Первая была сформирована методом поверхностной диффузии, а вторая – адсорбцией золота на поверхность подложки Si(111), нагретой до 900°C.

Для формирования источника атомов золота, которые будут принимать участие в диффузии вдоль поверхности, изначально на кремниевую подложку через маску с щелью шириной 1 мм, расположенную между источником золота и подложкой, осаждалось до 10 МС золота при комнатной температуре. Маска располагалась как можно ближе к поверхности (чтобы избежать эффекта размытия границы напыляемой области). Затем проводился отжиг подложки при температуре 900°C в течение 10 минут с целью осуществления диффузии золота по поверхности с образованием поверхностных фаз [456]. Для измерения поверхностной проводимости использовалась четырёхзондовая головка с расположением зондов в линию, которая, в свою очередь, располагалась перпендикулярно наиболее длинной оси прямоугольной подложки (в направлении азимутальной оси [110] поверхности образца) и перемещалась вдоль поверхности (в направлении [112]), последовательно измеряя проводимость в разных точках поверхности (Рисунок 3.11а).

Результаты измерений представлены на рисунке 3.11б. На графике представлены измерения проводимости до прогрева (треугольники) и после прогрева подложки при 900°C (квадраты). До прогрева на поверхности находилась полоска золота с толщиной около 10 МС, предварительно осаждённая через маску на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре. Расположение полоски было определено по данным ДМЭ, как присутствие сильного фона на образце, в то время как при смещении образца в обе стороны от полоски наблюдалась четкая картина 7×7. Видно, что максимальное значение поверхностной проводимости было зафиксировано в области полоски, что обусловлено формированием металлической плёнки. При этом удельное сопротивление полоски оценивалось как $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ Ом·см, что соответствует удельному сопротивлению золота ($2,2 \times 10^{-6}$ Ом·см [118]).



(а)



(б)

Рисунок 3.11 – (а) Схема измерений электрической проводимости и кристаллографические направления относительно подложки. (б) Изменение поверхностной проводимости до разгонки полоски золота толщиной около 10 МС, после разгонки полоски золота при температуре 900°C (показаны картины ДМЭ) с помощью поверхностной диффузии, после формирования трёхдоменной поверхностной фазы Si(100)5×2-Au.

После прогрева подложки при 900°C на поверхности наблюдалось чередование областей со сверхструктурами $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}+5\times 2$, 5×2 , $5\times 2+7\times 7$ и 7×7 , из них картина $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ наблюдалась в области расположения полоски, а остальные – вне её, что подтверждает их формирование в результате процесса поверхностной диффузии золота вдоль поверхности [456]. Кроме того, видно, что картина ДМЭ от сверхструктуры 5×2 является однодоменной (Рисунок 3.12а) и характеризуется высоким качеством изображения рефлексов, низким фоном, а также наличием полос $\frac{1}{2}$ порядка, что говорит о том, что мы имеем дело с квазиодномерной системой из линейных цепочек, составляющих периодическую структуру данной фазы [80].

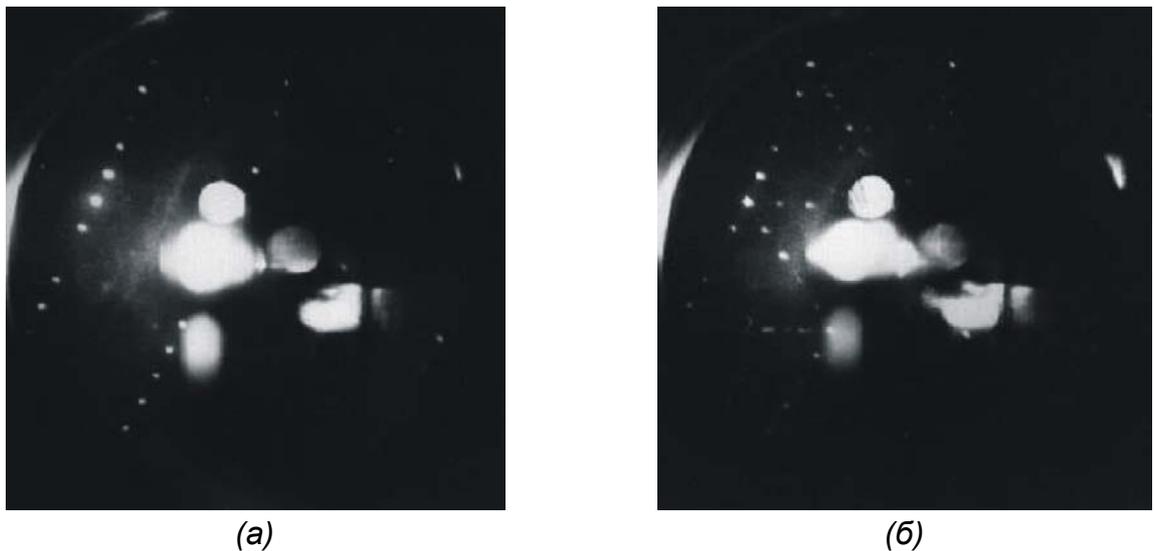


Рисунок 3.12 – Картины ДМЭ ($E_p = 62$ эВ) (а) однодоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au и (б) трёхдоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au.

Измеренный профиль поверхностной проводимости показал прямую корреляцию результатов измерений с наблюдениями дифракции от различных областей подложки. Так, в области, где до прогрева наблюдалась неупорядоченная картина ДМЭ от полоски аморфной плёнки золота, теперь наблюдается картина $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, характерная для поверхностной фазы золота с покрытием около 1 МС, причём не исключается наличие островков золота, которые формируются при отжиге плёнки золота. Значение проводимости в центре полоски существенно уменьшилось, что также подтверждает факт коалесценции плёнки золота. Измерение проводимости вне границ полоски показало увеличение проводимости по сравнению с первоначальной подложкой в случае, когда полоска не отжигалась. Это увеличение проводимости связано с формированием однодоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au, которая сформировалась в результате диффузии атомов золота по поверхности подложки. Оценка электропроводности данной поверхностной фазы показала значение вклада поверхностной проводимости как $(17,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ по сравнению с поверхностной проводимостью чистой подложки. Для сравнения на рисунке 3.11б приведены измерения подложки с трёхдоменной поверхностной фазой Si(111)5×2-Au, которая была сформирована при осаждении около 0,5 МС золота на поверхность кремния при температуре 900°C. Картина ДМЭ от данной поверхности приведена на рисунке 3.12б. Измеренная поверхностная проводимость этой поверхностной фазы составила $(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, что хорошо согласуется с

результатами измерения поверхностной проводимости в работе [201], причём данная величина существенно меньше, чем для однодоменной поверхностной фазы Si(111)5×2-Au.

Необходимо отметить, что отличие поверхностной проводимости для однодоменной и трёхдоменной поверхностных фаз можно связать с различной морфологией их поверхности (с различным числом доменных границ в данных фазах). Известно, что поверхностная проводимость определяется морфологией поверхности подложки [137,330,374,375,460] из-за рассеяния носителей заряда на дефектах, к которым можно отнести доменные границы [95]. Таким образом, результаты данного эксперимента показали, что поликристаллический характер упорядоченной структуры поверхностной фазы (наличие большого количества доменных границ) оказывает существенное влияние на поверхностную проводимость.

3.3.2 Влияние доменных границ поверхности Au/Si(111) на электрическую проводимость

Поверхностная реконструкция Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au выделяется из множества других реконструкций с периодичностью $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° своей доменной структурой [461,462] и поведением доменных границ [328,463]. Данная поверхность формируется при адсорбции 0,8 МС золота на поверхность Si(111)7×7 при температуре ~600°С в соответствии с фазовой диаграммой системы Au/Si(111) [464]. Поверхность представляет собой комбинацию доменов с локальной периодичностью $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, разделённых сеткой ломаных линий – доменных границ (Рисунок 3.13а). На этих границах происходит сдвиг фазы решётки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на один вектор трансляции нереконструированной поверхности Si(111)1×1 (3,84 Å вдоль направления типа $\langle 10\bar{1} \rangle$), то есть границы являются антифазными [467]. Таким образом, данная структура представляет собой двумерный поликристалл с высокой плотностью линейных дефектов. Однако, в отличие от системы Si(111)5×2-Au в предыдущем параграфе, доменные стенки являются следствием несоответствия кристаллических решёток золота и кремния. Если увеличивать покрытие золота, то плотность доменных стенок тоже увеличится. В зависимости от плотности доменных стенок различают фазы α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и β - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, причём в фазе β - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au в зависимости от режима охлаждения доменные границы могут конденсироваться в беспорядочный массив («стеклянная» фаза), либо в периодическую структуру 6×6 (кристаллическая фаза) [323,328,465].

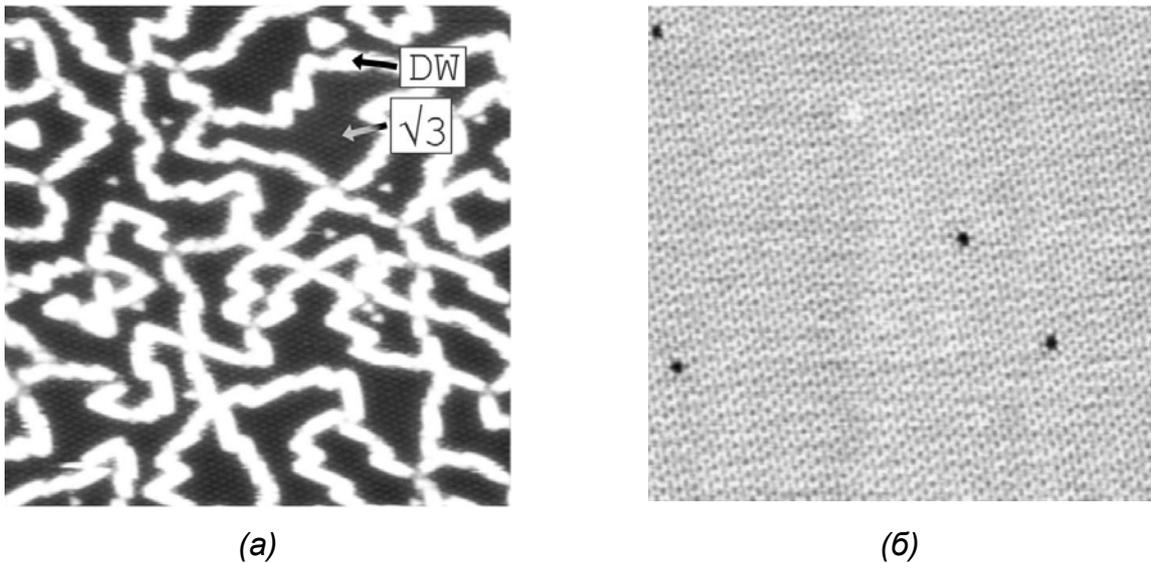


Рисунок 3.13 - СТМ изображения поверхностей: (а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$; (б) $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ (любезно предоставлены Грузневым Д.В.). Размер изображений $50\times 40\text{ нм}^2$.

Хотя доменные границы являются, по сути, линейными дефектами поверхности, они отличаются от других подобных объектов своим необычным поведением. При нагреве поверхностных фаз $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ выше 600°C границы плавятся, то есть соразмерные домены $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ сливаются друг с другом, смещаясь таким образом, чтобы оказаться в одной фазе. При этом формируется единая монокристаллическая поверхность, а избыточные атомы золота образуют двумерный газ адатомов на поверхности образца. При охлаждении доменные границы опять конденсируются и образуют поликристаллическую поверхность [328,466].

В работе [43] было показано, что после осаждения небольшого количества (0,15 МС) индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре около 600°C происходит коалисценция доменов с образованием единой поверхности без антифазных границ (Рисунок 3.13б). При этом размеры доменов $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ увеличиваются практически до размеров террас (порядка тысячи ангстрем), а плотность доменных границ резко снижается. Снижение плотности доменных границ подтверждается и наблюдениями картин ДМЭ (Рисунок 3.14). Наличие доменных границ проявляется на дифракционных картинах в виде слабых размытых линий, соответствующих одномерной периодичности (Рисунок 3.14а). При наблюдении поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ освобождение поверхности от доменных границ сопровождается появлением чёткой картины $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ без этих линий (Рисунок 3.14в). Здесь же необходимо отметить, что напыление индия на поверхность $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при комнатной температуре не приводит к исчезновению доменных границ, а исходя из данных СТМ [43], можно сделать вывод, что атомы индия

адсорбируются на соразмерные домены, в то время как доменные границы остаются непокрытыми. Картина ДМЭ при этом демонстрирует наличие слабых рефлексов $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, а также усиливается интенсивность фона (Рисунок 3.14б). С другой стороны, десорбция индия после продолжительного прогрева поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при температуре 600°C приводит к восстановлению исходной поверхности $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (Рисунок 3.14г), а данные, полученные с помощью ЭОС [43], показали, что после формирования однородной реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, занимающей всю поверхность образца, на поверхности остаётся примерно 0,15 МС индия.

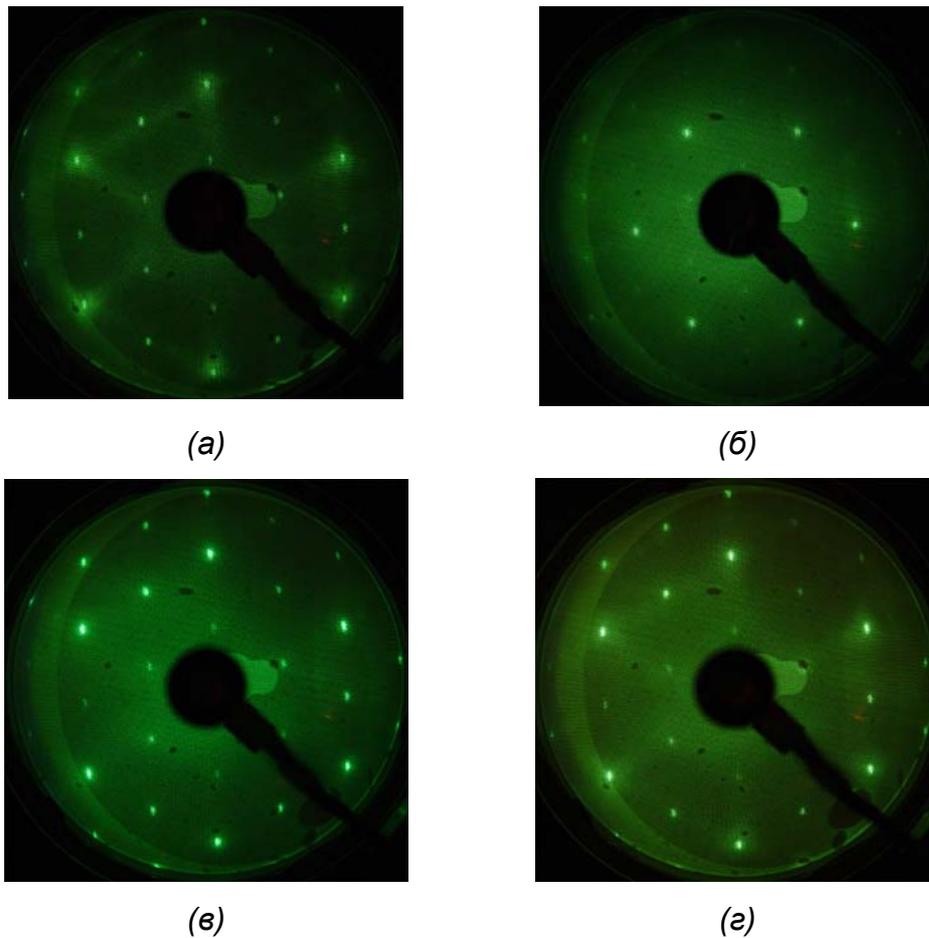


Рисунок 3.14 – Картины дифракции медленных электронов (а) исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, (б) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ после адсорбции 0,15 МС индия при комнатной температуре, (в) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ после кратковременного прогрева при 600°C , (г) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, восстановленной после прогрева фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при температуре 600°C ($E_p = 70$ эВ).

Таким образом, возможность управления кристаллической структурой поверхности в системе (Au,In)/Si(111) представляет интерес и с точки зрения управления свойствами данной поверхности, например, электрической проводимости. Такие измерения были проведены *in situ* четырехзондовым методом при комнатной температуре. На рисунке 3.15а представлены результаты изменения электрической проводимости при переходе реконструкции поверхности из $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ в $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ и обратно в результате отжига. Эти результаты находятся в соответствии с данными, полученными в работе [469]. Увеличение проводимости при этом вероятно связано с уменьшением рассеяния носителей заряда на доменных стенках и/или формированием двумерного электронного газа [468]. При этом авторы статьи [468] считают, что двумерный электронный газ формируется в результате двух процессов: снятия напряжения решетки и легирования поверхности электронами атомов индия.

Как оказалось, структурные превращения в системе (Au,In)/Si(111), в результате которых происходит удаление доменных границ, проявляются и в электронных свойствах поверхности. Электронная структура поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ (рисунок 3.15б), исследованная методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) демонстрирует заполнение поверхностной зоны S_1 до 0,3 электронов на элементарную ячейку вследствие смещения зоны в стороны высоких энергий, а также существенное увеличение резкости спектральных линий [468]. Исследования поверхности Ферми реконструкции Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ показали наличие на поверхности изотропного двумерного электронного газа, эффективная масса носителей в котором составляет $m^* = 0,3m_e$ [468]. Данные изменения влияют и на электрофизические свойства поверхности. В таблице 3.2 показаны результаты измерений поверхностной проводимости для чистой поверхности Si(111) 7×7 и поверхностных фаз Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, а также «восстановленной» Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$.

Доменные стенки на поверхности Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ выступают как рассеивающие центры для носителей заряда, понижая их подвижность и, следовательно, общую проводимость. А значит, гладкая поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ должна обладать существенно большей проводимостью. Кроме того, как было показано в [468] с помощью фотоэлектронной спектроскопии, эта структура обладает свойствами идеального двумерного электронного газа, что делает ее, и в целом систему (Au,In)/Si(111) интересной для изучения структуры и электрических свойств.

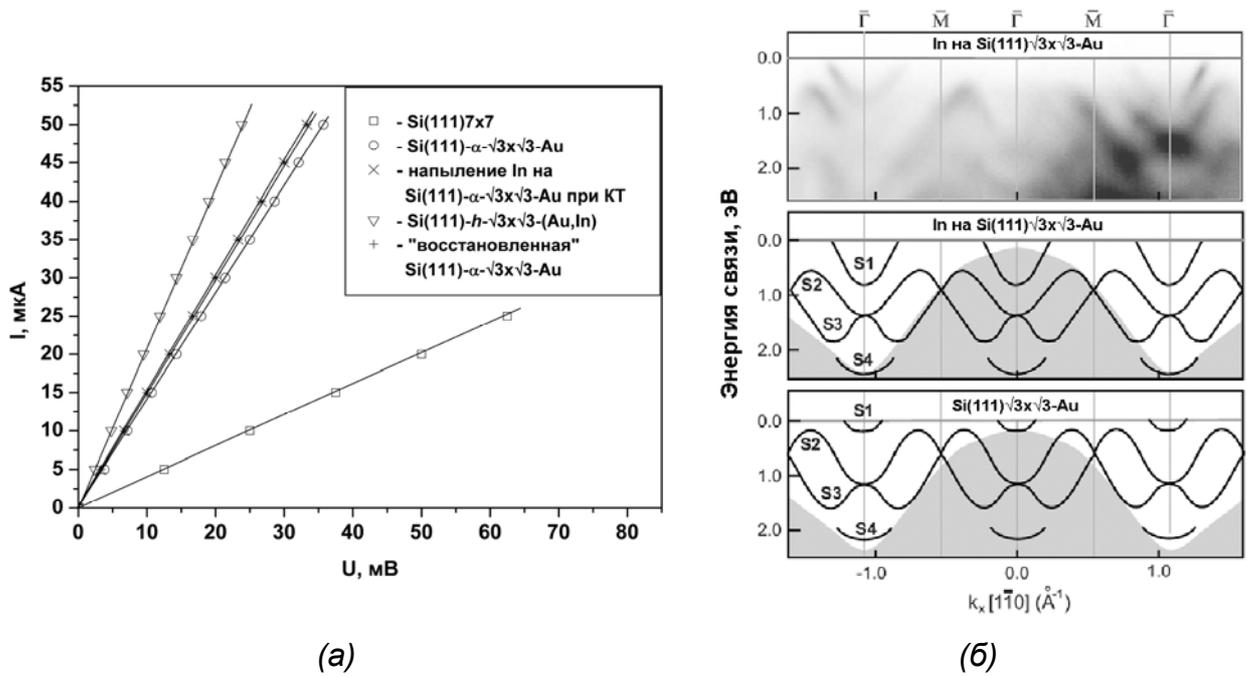


Рисунок 3.15 – (а) Вольтамперные характеристики подложки при последовательном изменении структуры поверхности: исходная $\text{Si}(111)7\times 7$, $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, “восстановленная” $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. (б) Электронная структура поверхностей $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ согласно данным работы [468].

Таблица 3.2 – Поверхностная проводимость подложки кремния $\text{Si}(111)$.

Поверхностная фаза	Условия формирования	Поверхностная проводимость, $\times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$
$\text{Si}(111)7\times 7$	кратковременный отжиг при 1250°C	$2,8\pm 1,4$
$\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	напыление $\sim 0.7\text{-}0.8 \text{ ML Au}$ при 550°C	$9,8\pm 2,8$
$\text{In/Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	напыление $0,5 \text{ MC In}$ при комнатной температуре	10 ± 2
$\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$	напыление 0.5 ML In на $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и отжиг при 500°C 10 с	15 ± 2
$\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	десорбция In при 550°C	10 ± 2

В работе [325] было показано, что поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ является металлической в диапазоне температур от комнатной до 100 K , однако, при дальнейшем понижении температуры зависимость проводимости от температуры резко изменяется – проводимость начинает уменьшаться, демонстрируя поведение, характерное для полупроводников. Более детальный анализ участка проводимости в диапазоне температур

от 20 до 100 К показал [469], что зависимость проводимости от температуры подложки удовлетворяет условию

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (3.2)$$

которое описывает поведение проводимости в случае механизма прыжковой проводимости [118]. Такую же зависимость проводимости от температуры демонстрирует и поверхностная фаза Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, восстановленная после десорбции индия с поверхности Si(111)- h - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) [469]. Данный анализ говорит о том, что носители заряда испытывают рассеяние на доменных стенках поверхности, осуществляя так называемую прыжковую проводимость, которая, несмотря на металлический характер электронной структуры поверхности Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, при понижении температуры подложки ниже 100 К изменяет характер зависимости проводимости на полупроводниковый. Носители заряда локализованы в пределах области поверхности, ограниченной доменными стенками, и при понижении температуры вероятность их перескока в другую область снижается. Поверхность Si(111)- h - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) напротив, показывает небольшое снижение проводимости с уменьшением температуры в диапазоне от комнатной температуры до 20 К, демонстрируя полупроводниковый характер проводимости [469], хотя и слабый, так как значение проводимости остаётся выше критерия Йюффе-Регеля во всём исследуемом диапазоне. Такая зависимость описывается как

$$\sigma = \sigma_0 + C \cdot L_{00} \cdot \ln T, \quad (3.3)$$

где C – постоянная, а $L_{00}=12,3$ мкСм – квантовая проводимость, делённая на 2π [380]. Подобное поведение проводимости характерно для металлов, которые содержат большое количество рассеивающих центров очень малых размеров, например, поверхность SrRuO₂, облущённая ионами гелия He⁺ [470]. Рассеивающими центрами на поверхности Si(111)- h - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) могут быть только адатомы индия, которые обладают высокой подвижностью и, отдавая электроны в полосу поверхностных состояний, становятся положительно заряженными ионами и, в свою очередь, рассеивают носители заряда [471,472]. Заметим при этом, что на данной поверхности вклад прыжковой проводимости является незначительным из-за исчезновения доменных стенок на поверхности.

Необходимо отметить, что, согласно данным ФЭСУР [468], при адсорбции индия в электронной структуре поверхности новых поверхностных состояний не образуется. Изменения в электронной структуре связаны, главным образом, со смещением зоны

поверхностных состояний S_1 ниже уровня Ферми и свидетельствуют о том, что в происходит насыщение зоны S_1 поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ электронами, которые были отданы атомами индия после их адсорбции на данную поверхность. Следовательно, данный случай можно представить как легирование области поверхностных состояний фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$.

Таким образом, было показано, что поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ демонстрирует более высокую проводимость по сравнению с проводимостью поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, что напрямую связано с исчезновением доменных стенок при адсорбции индия при 600°C . Однако, какой вклад в проводимость фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ даёт именно рассеяние на доменных стенках, установить будет довольно затруднительно, так как процесс исчезновения доменных стенок сопровождается легированием зоны поверхностных состояний атомами индия.

3.4 Влияние шероховатости поверхности подложки на проводимость

Дефекты кристаллической решётки или дефекты поверхности кристаллов и металлических пленок, как правило, ухудшают поверхностную проводимость таких подложек, поэтому для формирования сверхтонких плёнок с улучшенными характеристиками необходимо обеспечивать их высокое качество, то есть количество дефектов должно быть минимальным. С другой стороны, не менее важным является и знание способов управления свойствами поверхности, например, осаждая некоторое количество дополнительных атомов можно оказывать влияние на дефекты, как в случае с поверхностью $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при адсорбции на неё индия при 600°C (см. п. 3.3.2). В данном разделе будет продемонстрировано, как, изменяя количество островков на поверхности $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 12)\text{-Al}$, или сглаживая рельеф поверхности $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$, можно влиять на поверхностную проводимость реконструированной подложки.

3.4.1 Исследование электрической проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 12)\text{-Al}$ при формировании островков индия

Для изучения влияния островков на поверхностную проводимость была выбрана поверхностная фаза $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 12)\text{-Al}$. Из работ [473-476] известно, что осаждение различных адсорбатов на поверхность $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 12)\text{-Al}$ приводит к формированию островков с различными размерами, формой и концентрацией. При этом атомы адсорбата (индия, алюминия, золота, меди) не формируют смачивающий слой вследствие

блокирования процесса силицидообразования из-за присутствия реконструкции $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$, то есть рост плёнки адсорбата происходит по механизму Вольмера-Вебера. Такую поверхность, состоящую из реконструкции $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$, которая является хорошим проводником (см. п. 2.2.3), и островков, относительно равномерно распределённых по поверхности и не формирующих перколяционные пути для носителей заряда, очень удобно использовать для изучения механизмов рассеяния тока на дефектах поверхности. В качестве материала для формирования островков был выбран индий, так как он наиболее полно отвечает требованиям эксперимента: островки адсорбата представляют точечные центры рассеяния (их диаметр много меньше расстояния между островками), кроме того, кристаллическая структура поверхности $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ при формировании островков индия не разрушается [474].

На рисунке 3.16 показано изменение поверхностной проводимости подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ в зависимости от количества индия, осаждённого на неё при комнатной температуре. Видно, что резкое понижение проводимости образца до уровня проводимости чистого образца $\text{Si}(100)2 \times 1$ наблюдается уже на начальном этапе осаждения индия (менее 0,1 МС). После отжига при температуре около 450°C подложки $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ после предварительного осаждения такого же количества индия проводимость образца также уменьшается, но не так сильно, как в предыдущем случае. Резкое понижение проводимости при осаждении менее 0,1 МС индия при комнатной температуре нельзя объяснить, например, изменением свойств объёмного заряда в приповерхностной области, так как, понижение проводимости из-за изгиба зон происходит плавно при покрытии адсорбированного вещества около 0,2 МС [19]. Кроме того, разрушения упорядоченной структуры поверхностной фазы $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ также не происходит, что подтверждается наблюдениями картин ДМЭ и СТМ. Так, исследование при помощи СТМ поверхности $\text{In}/\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ после осаждения индия при комнатной температуре показало, что на поверхности присутствуют островки индия, концентрация которых оценивается около $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (Рисунок 3.17б,в). Причём, хорошо видно, что кристаллическая структура поверхности остаётся неизменной. После отжига при 450°C , согласно данным СТМ, количество островков значительно уменьшается, причём они располагаются в основном вблизи краёв ступеней, и их концентрация составляет около $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (Рисунок 3.17г,д).

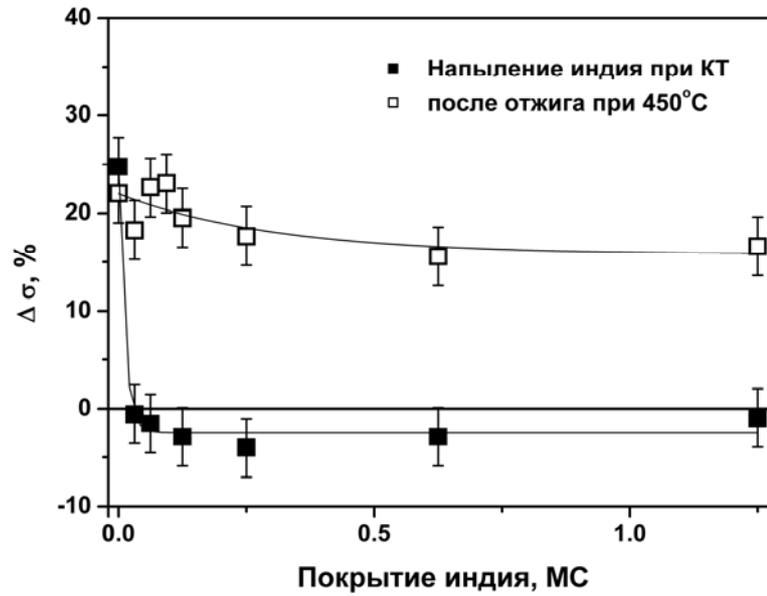


Рисунок 3.16 – Изменения поверхностной проводимости подложки в зависимости от количества осаждённого индия на поверхностную фазу Si(100)c(4×12)-Al до и после отжига при 450°C.

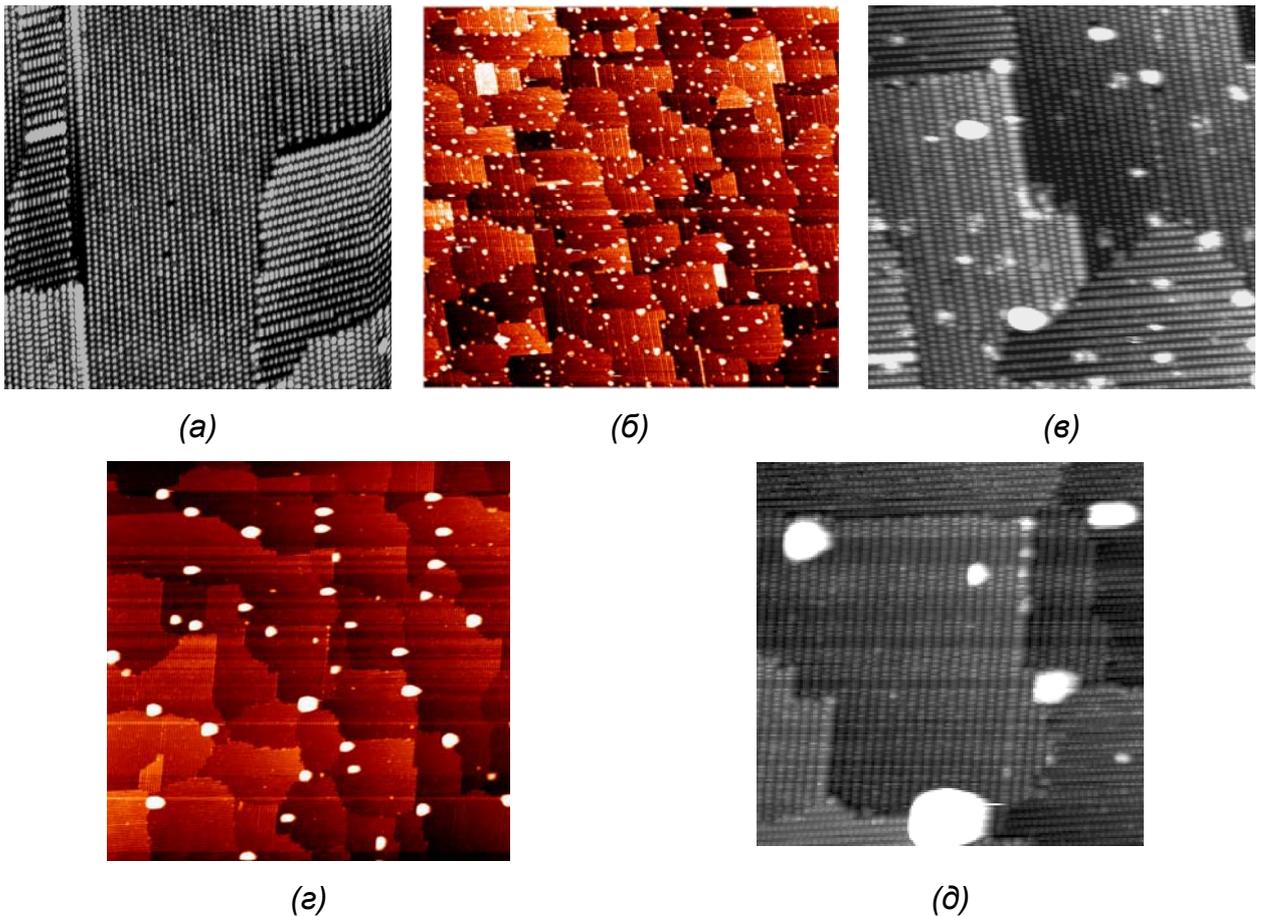


Рисунок 3.17 – СТМ изображения подложки кремния (а) с поверхностной фазой Si(100)c(4×12)-Al (100×100 нм²), (б) после напыления на неё 0,1 МС индия при комнатной температуре (400×400 нм²) и (в) (100×100 нм²), (г) после прогрева образца Si(100)c(4×12)-Al с 0,1 МС индия при температуре 400°C (400×400 нм²) и (д) (100×100 нм²).

Для анализа влияния островков индия на проводимость подложки была использована модель, в которой поверхностная фаза Si(100)c(4×12)-Al представляет плоский двумерный проводник, на котором расположены точечные центры рассеяния, образованные островками из атомов осаждённого материала. Центры рассеяния являются точечными, так как расстояние между ними существенно больше их диаметра. Было учтено, что в изменение проводимости даёт вклад только рассеяние на островках адсорбата, а другие механизмы рассеяния, например, на ступенях [229] или фонах [477,478], не оказывают влияния из-за того, что, во-первых, измерения проводились только при комнатной температуре, а во-вторых, структура поверхности и её морфология (размер и форма ступеней) почти не изменялись в условиях эксперимента, что видно из СТМ изображений.

Проводимость образца была определена как $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$, где σ_1 – проводимость объёмной подложки, σ_2 – проводимость поверхностной фазы Si(100)c(4×12)-Al. Как хорошо известно [118], $\sigma = en\mu$, где e – заряд электрона, n – концентрация носителей заряда, μ – подвижность. Для незаряженных центров рассеяния подвижность имеет следующий вид [369]:

$$\mu = \frac{T^k m e^3}{20 \varepsilon \hbar^3 N_0}, \quad (3.4)$$

где T – температура, k – постоянная, m – масса электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, \hbar – постоянная Планка, N_0 – концентрация центров рассеяния. Из формулы (3.4) следует, что электропроводность обратно пропорциональна количеству рассеивающих центров, которыми в нашем эксперименте являются островки индия.

Следовательно,

$$\frac{\sigma_{RT}}{\sigma_{HT}} = \frac{\mu_{RT}}{\mu_{HT}} = \frac{N_0^{HT}}{N_0^{RT}}, \quad (3.5)$$

где σ_{RT} и μ_{RT} – электрическая проводимость и подвижность носителей системы In/Si(100)c(4×12)-Al без отжига, соответственно, а σ_{HT} и μ_{HT} – соответственно, электрическая проводимость и подвижность носителей системы In/Si(100)c(4×12)-Al после отжига при 450°C. Подставляя в (3.5) значения концентрации островков, полученные из картин СТМ на рисунке 3.17, получаем $\frac{\sigma_{RT}}{\sigma_{HT}} \approx \frac{40}{51} \approx 0,78$.

Используя значения проводимости из рисунка 3.16 для случая с островками индия при покрытии адсорбата 0,1 МС, как осажденных при комнатной температуре, так и полученных после отжига, получаем следующее соотношение для электропроводности обеих поверхностей:

$$\frac{\sigma_{RT}}{\sigma_{HT}} = \frac{505,6 \cdot 10^{-7}}{620,7 \cdot 10^{-7}} = 0,81. \quad (3.6)$$

Таким образом, расчётная и экспериментальная величины $\frac{\sigma_{RT}}{\sigma_{HT}}$ находятся в соответствии друг с другом с расхождением менее 4%.

Следует отметить, что хотя концентрация островков индия до отжига подложки примерно в пять раз больше, чем после отжига, проводимость уменьшается только на 20% и почти равна проводимости чистого образца Si(100)2×1. Таким образом, из результатов эксперимента следует, что образование островков индия на поверхности Si(100)c(4×12)-Al приводит к резкому уменьшению проводимости поверхностного слоя за счёт увеличения рассеяния носителей заряда на образовавшихся островках адсорбата. После отжига такого образца число островков индия резко уменьшается, и рассеяние на них носителей перестаёт оказывать существенное влияние на проводимость. В работе [479] было показано, что аналогично ведёт себя проводимость поверхности Si(100)c(4×12)-Al и после осаждения алюминия.

Здесь же необходимо отметить и следующую особенность в поведении проводимости. При увеличении концентрации атомов индия на поверхности Si(100)c(4×12)-Al поверхностная проводимость после первоначального уменьшения выходит на насыщение. На рисунке 3.18 показаны СТМ изображения подложки с поверхностной фазой Si(100)c(4×12)-Al после осаждения на неё 0,1 МС, 0,3 МС, 0,7 МС и 1,1 МС индия при комнатной температуре. Хорошо видно, что, во-первых, сплошной плёнки из адсорбированного материала на поверхности не образуется, а, во-вторых, количество островков существенно не увеличивается, зато заметно увеличиваются их размеры. Это говорит о том, что даже с увеличением концентрации индия количество центров рассеяния для носителей заряда остаётся почти неизменным, соответственно, и проводимость с ростом концентрации индия не изменяется.

Таким образом, изучена связь проводимости и морфологии поверхности Si(100)c(4×12)-Al после напыления на неё индия при комнатной температуре и при 450°C. Показано, что образование островков индия на фазе Si(100)c(4×12)-Al приводит к уменьшению поверхностной проводимости из-за рассеяния на них носителей заряда. Установлено, что после отжига такого образца при 450°C концентрация островков на поверхности уменьшается, и рассеяние на них носителей заряда перестаёт играть существенную роль в поверхностной проводимости.

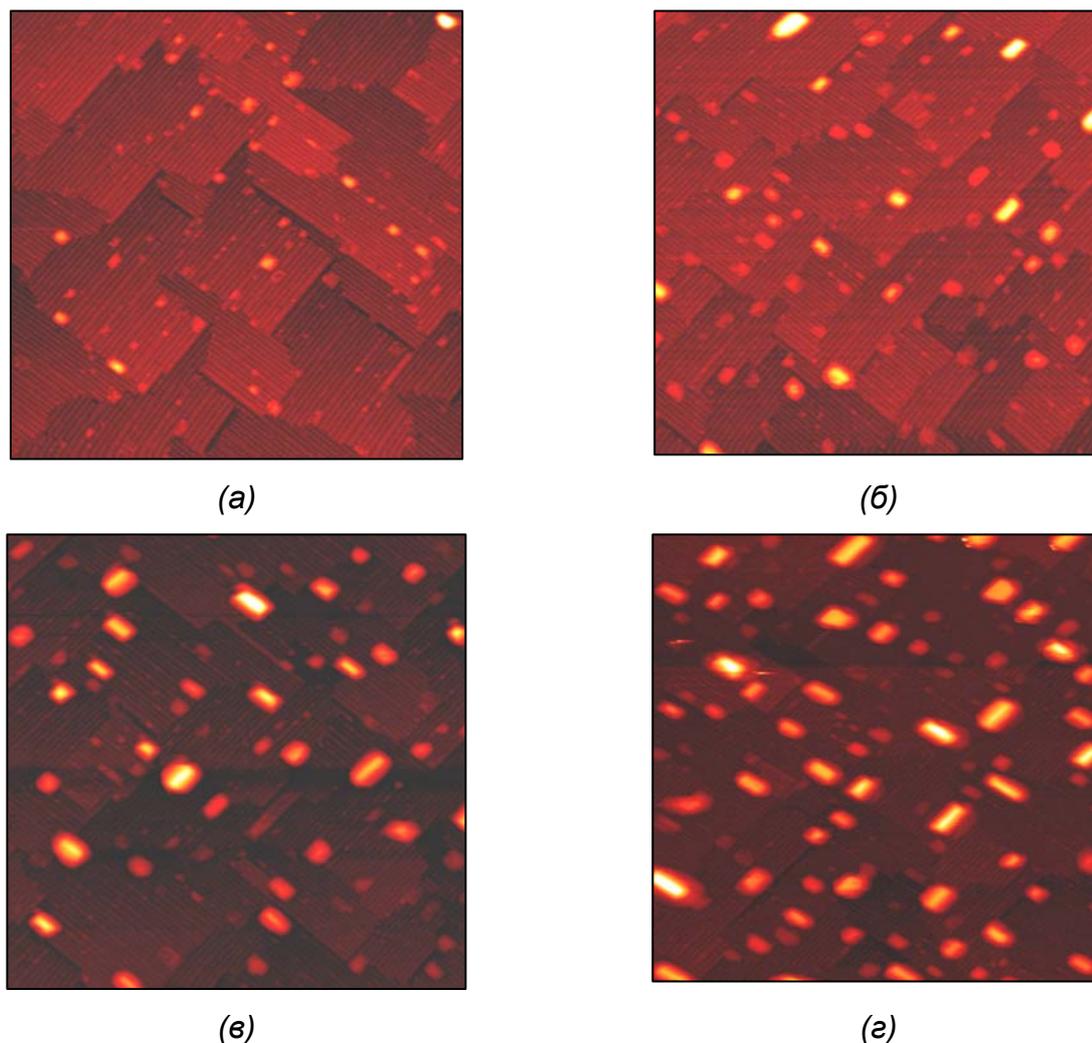


Рисунок 3.18 – СТМ изображения ($200 \times 200 \text{ нм}^2$) подложки кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(100)c(4 \times 12)\text{-Al}$ после напыления на неё (а) 0,1 МС, (б) 0,3 МС, (в) 0,7 МС, (г) 1,1 МС индия при комнатной температуре (любезно предоставлены Д.А. Оляничем).

3.4.2 Влияние шероховатости поверхности на электрическую проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$

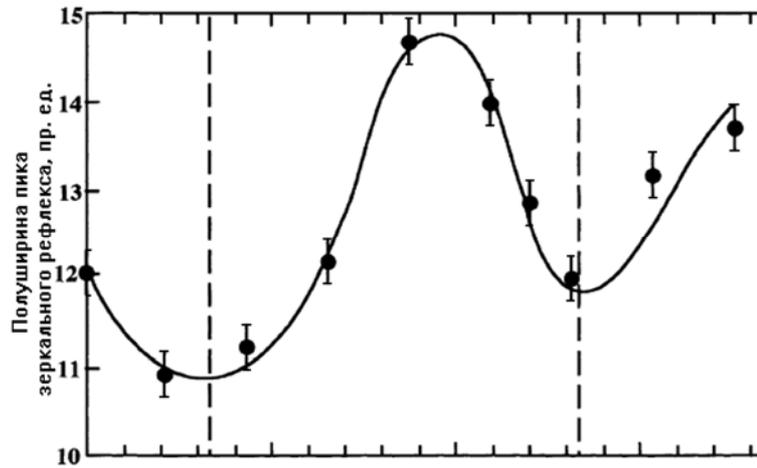
Известно, что формирование поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ сопровождается существенным перераспределением атомов кремния верхнего слоя подложки, что приводит к возникновению поверхности, представляющей собой массив небольших домены поверхностной фазы $2 \times 3\text{-Na}$, разделённых ступенями монослойной толщины [292]. Морфологией такой поверхности можно управлять, например, добавляя небольшое количество кремния на поверхность предварительно перед формированием поверхностной фазы. Этот метод называется титрованием атомного слоя [480]. Если количество осаждённого материала подложки точно равно количеству, необходимому для

формирования поверхностной фазы (то есть соответствует покрытию атомов подложки для этой фазы), то формируется плоская поверхность без островков. Так, если на поверхность кремния Si(100) предварительно напылить 1/3 МС кремния, причём данное количество кремния как раз необходимо для формирования поверхностной фазы Si(100)2×3-Na [292], то атомам подложки не будет необходимости участвовать в формировании данной фазы. В результате конфигурация ступеней и террас поверхности при формировании поверхностной фазы Si(100)2×3-Na будет примерно соответствовать поверхности Si(100)2×1 [303].

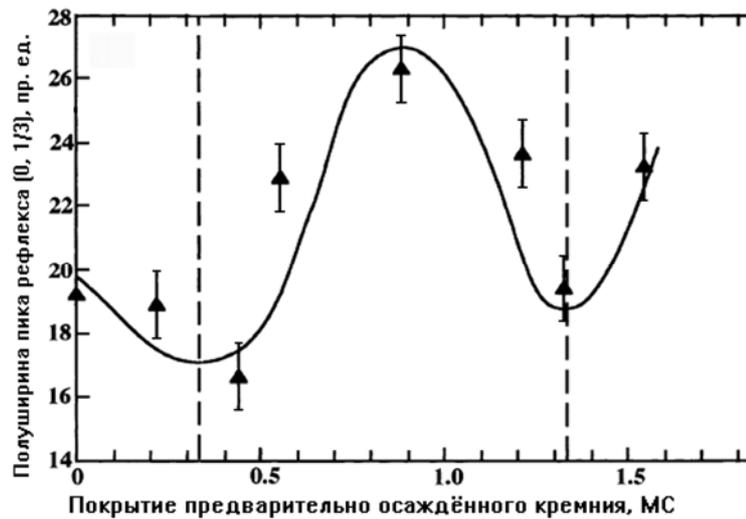
Что касается электропроводности, то, как было показано в главе 2, п. 2.2.4, поверхностная проводимость подложки с поверхностной фазой Si(100)2×3-Na оказалась меньше, чем для подложки Si(100)2×1, что связано, как предполагается, с более шероховатой поверхностью Si(100)2×3-Na, а также полупроводниковым характером приповерхностной области подложки. Поэтому изучение влияния шероховатости поверхности на электропроводность для данной поверхности представляет особый интерес.

Для изучения шероховатости поверхности Si(100)2×3-Na использовались методы ДОБЭ и СТМ [303]. Так, наблюдение профилей интенсивности рефлексов ДОБЭ (Рисунок 3.19) показало, что основные рефлексы и рефлексы порядка (0, 1/3) являются чёткими, когда количество предварительно осаждённого кремния лежит в пределах 0,2-0,4 МС, в то время как при покрытии кремния 0,9 МС данные рефлексы уширены, что говорит о более высокой степени шероховатости поверхности [481]. При этом отмечается, что полуширина пика интенсивности рефлексов демонстрирует периодические изменения в зависимости от покрытия предварительно напыленного кремния. В соответствии с ними, поверхность обладает наименьшей шероховатостью при покрытии около 1/3 МС, затем 4/3 МС и так далее с периодичностью 1 МС.

Картины СТМ подтверждают выводы наблюдений поведения рефлексов ДОБЭ (Рисунок 3.20). Когда поверхностная фаза Si(100)2×3-Na была сформирована после того, как 1/3 монослоя кремния было предварительно осаждено на поверхность чистой подложки, поверхность Si(100)2×3-Na действительно выглядит более гладкой и ширина террас сравнима с шириной террас изначальной поверхности 2×1. В случае предварительного осаждения 0,8 МС кремния поверхность Si(100)2×3-Na выглядит такой же шероховатой, как та же поверхность, но без осаждения кремния. Таким образом, подтверждается вывод о том, что шероховатость поверхности меняется периодически в зависимости от количества предварительно осаждённого кремния.



(a)



(б)

Рисунок 3.19 – Изменения полуширины пиков интенсивности (а) зеркального рефлекса и (б) сверхрефлекса (0, 1/3) картин ДОБЭ поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ в зависимости от покрытия предварительно осаждённого кремния [303].

На рисунке 3.21 показан схематически процесс формирования поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ как на чистой поверхности кремния (100), так и после предварительного осаждения аморфного кремния на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. Плоские террасы поверхности подложки $\text{Si}(100)2 \times 1$ трансформируются в шероховатую поверхность с большим числом доменов поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$, разделённых ступенями монокристаллической толщины. С другой стороны, если предварительно осадить 1/3 МС кремния, то поверхность поверхностной фазы остаётся такой же, как и для первоначальной подложки.

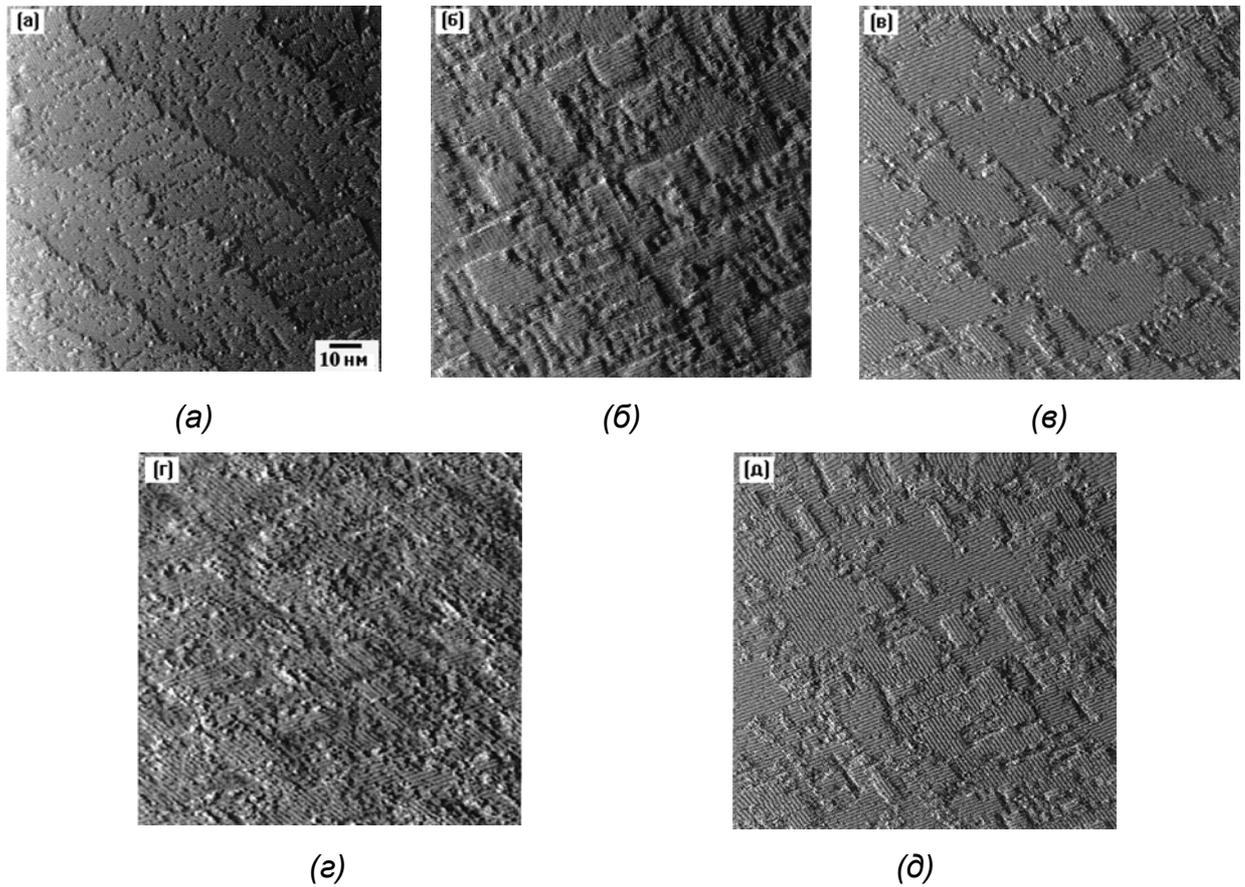


Рисунок 3.20 – Картины СТМ поверхности Si(100) (+2 В, $135 \times 135 \text{ nm}^2$): (а) атомарно-чистая Si(100) 2×1 поверхность, (б) поверхность Si(100) 2×3 -Na, (в) поверхность Si(100) 2×3 -Na с предварительно осаждённым 0,3 МС кремния, (г) поверхность Si(100) 2×3 -Na с предварительно осаждённым 0,8 МС кремния, (д) поверхность Si(100) 2×3 -Na с предварительно осаждённым 1,3 МС кремния (любезно предоставлены С.В. Рыжковым).

Такие изменения рельефа находят своё отражение и в поверхностной проводимости. На рисунке 3.22а продемонстрировано поведение поверхностной проводимости подложки с поверхностной фазой Si(100) 2×3 -Na в зависимости от количества предварительно осаждённого аморфного кремния. Измерения проводились при температуре подложки около 180 К. Показано, что изначальная подложка с поверхностной фазой Si(100) 2×3 -Na при данной температуре демонстрирует проводимость ниже, чем чистая подложка Si(100) 2×1 , примерно на $(12 \pm 2)\%$. Однако, если перед формированием фазы Si(100) 2×3 -Na на поверхность Si(100) 2×1 предварительно осаждают аморфный кремний, электрическое сопротивление подложки с данной фазой начинает изменяться периодически в зависимости от количества этого кремния (Рисунок 3.22а), как и интенсивность рефлексов ДОБЭ (Рисунок 3.19), а также средний размер домена, установленный по картинам СТМ от данной поверхности (Рисунок 3.22б). Так, поверхностная фаза Si(100) 2×3 -Na с

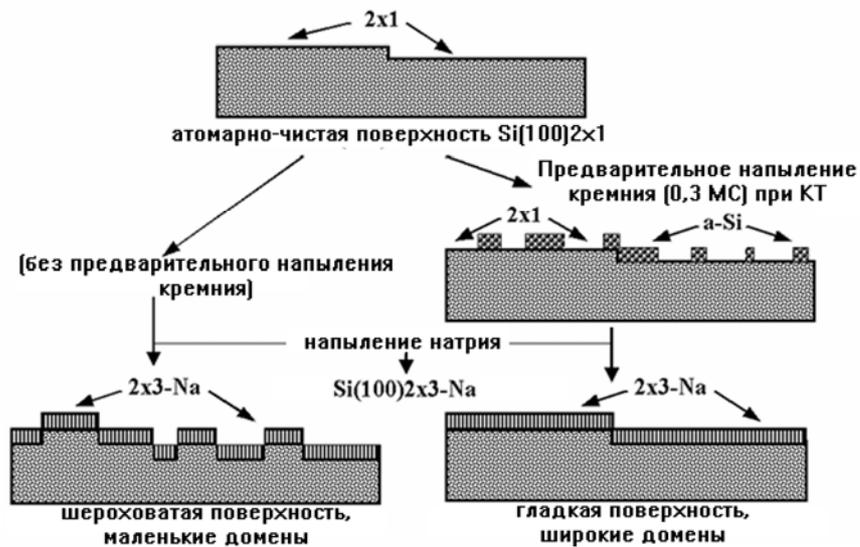
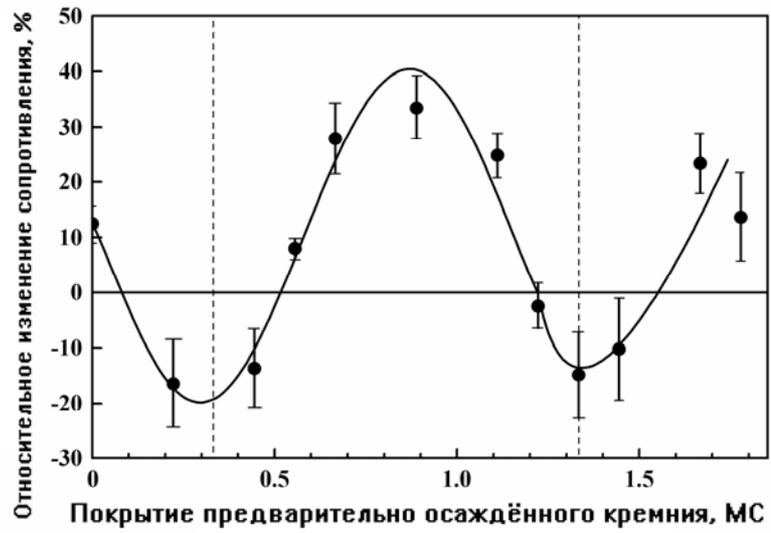


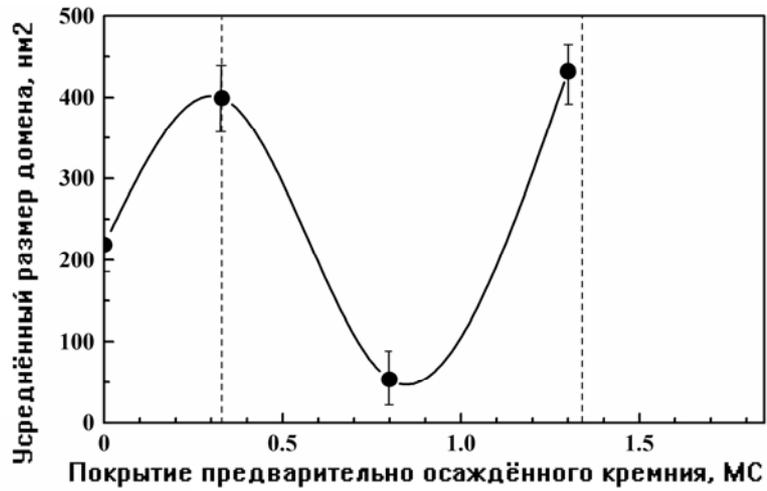
Рисунок 3.21 – Схема двух способов формирования поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$: слева – без предварительного осаждения кремния на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$, справа – с предварительным осаждением кремния при комнатной температуре.

предварительно осаждённым кремнием в количестве $1/3$ МС демонстрирует сопротивление ниже, чем фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ без осаждения кремния, и даже ниже, чем сопротивление первоначальной подложки $\text{Si}(100)2 \times 1$. С увеличением покрытия кремния сопротивление подложки с фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ начинает расти и достигает максимума при $\theta_{\text{Si}} \sim 0,9$ МС, а затем снова уменьшается, принимая второе минимальное значение сопротивления уже при $\theta_{\text{Si}} \sim 1,3$ МС. Данные изменения сопротивления хорошо коррелируют с результатами наблюдений картин ДОБЭ и СТМ [292,303], которые показали при покрытиях кремния 0 и 0,9 МС наиболее шероховатую поверхность, а при покрытиях кремния 0,3 и 1,3 МС – наиболее гладкую поверхность подложки.

Таким образом, экспериментально было показано, что поверхностная проводимость подложки с реконструированной поверхностью существенно зависит от морфологии поверхности. Из-за того, что носители заряда рассеиваются на ступенях поверхности и границах доменов, формирующихся при формировании поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$, измеренная проводимость для данной подложки хуже, чем для изначальной. В этом случае неровности рельефа поверхности существенно ограничивают транспорт носителей. Метод титрирования позволяет значительно увеличить площадь доменов поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ и, соответственно, уменьшить плотность дефектов на поверхности, в результате чего наблюдается возрастание поверхностной проводимости подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ при покрытии предварительно осаждённого кремния 0,3 и 1,3 МС.



(а)



(б)

Рисунок 3.22 – (а) Относительное изменение электрического сопротивления и (б) изменение среднего размера доменов поверхности Si(100)2×3-Na в зависимости от покрытия предварительно осаждённого кремния.

3.5 Заключение к главе 3

Дефекты кристаллической решётки поверхности полупроводниковой подложки, а также морфология поверхности оказывают критическое влияние на поверхностную проводимость. Адсорбция атомов и молекул, которая приводит к разрушению упорядоченных реконструкций, ухудшает проводящие свойства поверхностного канала, что отражается в уменьшении поверхностной проводимости подложки. Кроме того, сама реконструированная поверхность содержит дефекты, такие, например, как доменные границы из-за несоответствия решёток, поликристаллического роста при эпитаксии. Знание закономерностей кристаллического роста позволяет уменьшить степень влияния данных дефектов на проводимость, как было показано на примере поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, а также однодоменной поверхностной фазы $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$. Экспериментально показано влияние островков индия или алюминия на поверхности $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 12)\text{-Al}$ на поверхностную проводимость подложки, а также влияние морфологии поверхности на проводимость фазы $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$. Направленное влияние на эти факторы в дальнейшем позволит формировать на поверхности проводящие каналы с улучшенными характеристиками.

1. Установлено влияние экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода на электрическую проводимость реконструированной поверхности $\text{Si}(111)$. Показано, что при комнатной температуре кислород по-разному взаимодействует с поверхностями $\text{Si}(111)7\times 7$, $\text{Si}(111)5,55\times 5,55\text{-Cu}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. В случае с поверхностными фазами $\text{Si}(111)7\times 7$ и $\text{Si}(111)5,55\times 5,55\text{-Cu}$ разупорядочение кристаллической структуры поверхностной реконструкции приводит к уменьшению электрической проводимости подложек, в то время как поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ является относительно устойчивой к экспозиции кислорода до 14000 Л.
2. Показано влияние экспозиции реконструированной поверхности подложки кремния $\text{Si}(100)$ в атмосфере атомарного водорода на её поверхностную проводимость. Установлено, что экспозиция поверхностей $\text{Si}(100)2\times 1$ и $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$ приводит к уменьшению поверхностной проводимости вследствие разрушения упорядоченной структуры поверхности, а также формирования шероховатой поверхности.
3. Проведена оценка стабильности кристаллической структуры поверхностных фаз $\text{Si}(100)2\times 1$, $\text{Si}(100)2\times 3\text{-Na}$, $\text{Si}(100)4\times 3\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и поверхностной проводимости при осаждении на них аморфного кремния при комнатной температуре. Показано, что стабильность кристаллической структуры поверхностных фаз зависит от её состава: если поверхностная фаза состоит из атомов адсорбата и атомов кремния,

например, $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ и $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$, то её кристаллическая структура не разрушается, соответственно, поверхностная проводимость при осаждении до 3 МС кремния не изменяется; если в состав поверхностной фазы входят только атомы адсорбата, как в случае с $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$, такая поверхностная фаза разрушается при осаждении кремния, а её проводимость при этом уменьшается.

4. Предложен метод формирования однодоменной поверхностной фазы путем разгонки атомов из предварительно напыленной полоски адсорбата (направленная поверхностная диффузия). Механизм диффузии и способ измерения электропроводности однодоменных поверхностных фаз отработаны на системе $\text{Au}/\text{Si}(111)$. Установлено, что электропроводность однодоменной поверхностной фазы $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ выше, чем электропроводность такой же поверхностной фазы $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$, но с трехдоменной кристаллической структурой.
5. Показано, что удаление доменных границ реконструкции $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ при адсорбции 0,15 МС индия при температуре 600°C приводит к увеличению проводимости исходной поверхности примерно в 1,5 раза. Данный эффект коррелирует с формированием гомогенной реконструкции $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ и достигается за счёт одновременного влияния на поверхностную проводимость двух факторов: уменьшения плотности доменных границ поверхности, на которых происходит рассеяние носителей заряда, а также увеличения плотности заряда в зоне S_1 поверхностных состояний. Продемонстрировано, что десорбция индия с данной поверхности приводит к восстановлению доменных границ и, соответственно, уменьшению проводимости до исходной величины, характерной для $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$.
6. Изучена связь проводимости и морфологии поверхности $\text{Si}(100)\text{c}(4 \times 12)\text{-Al}$ после напыления субмонослойных слоев индия. Показано, что образование островков индия при комнатной температуре на поверхностной реконструкции $\text{Si}(100)\text{c}(4 \times 12)\text{-Al}$ приводит к резкому уменьшению проводимости поверхностного слоя до величин сравнимых с объемной составляющей за счет увеличения рассеяния электронов на образовавшихся островках адсорбата. Установлено, что после отжига образца $\text{Si}(100)\text{c}(4 \times 12)\text{-Al}$ с островками индия проводимость системы увеличивается, так как число островков уменьшается, и рассеяние на них электронов перестает играть существенную роль.
7. Установлено, что процесс перераспределения кремния при формировании поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Na}$ можно компенсировать предварительным осаждением кремния в количестве, необходимом для сохранения стехиометрического

состава данной поверхностной фазы: $1/3$ МС натрия и $1/3$ МС кремния. При этом морфология такой поверхности является более гладкой, чем без предварительного осаждения кремния, а поверхностная проводимость подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(100)_{2 \times 3}\text{-Na}$ увеличивается после предварительного осаждения $1/3$ и $4/3$ МС кремния, компенсирующего его убыль в приповерхностной области подложки из-за использования для формирования данной фазы.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РЕКОНСТРУИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

4.1 Введение

В предыдущих главах было показано, как формирование на поверхности кремния атомных реконструкций, имеющих свои, отличные от подложки, кристаллическую структуру и свойства, может существенно изменить поверхностную проводимость подложки. Установлено, что не всякая реконструкция поверхности приводит к значительным изменениям проводимости. Особенности кристаллической и электронной структуры, морфологии поверхности и другие параметры существенно ограничивают число поверхностных фаз, которые могут играть роль каналов проводимости, а значит имеют перспективу для их использования в полупроводниковой микро- и наноэлектронике. В настоящее время известно немногим более 300 различных реконструкций адсорбатов на кремнии [7], образованных адсорбцией одного элемента на подложках Si(111), Si(110) и Si(100). Однако, свойства поверхностных фаз можно существенно изменять добавлением других адсорбатов к уже имеющимся на поверхности или соосаждением двух и более адсорбатов на поверхность кремния [28]. В таких многокомпонентных системах в ряде случаев наблюдается формирование новых реконструкций, которых на настоящий момент известно не так много [36-47,482-486].

Одним из возможных направлений модифицирования поверхностных структур является добавление в них атомов другого адсорбата. Например, добавление атомов золота в реконструкцию $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ изменяет электронные свойства поверхности [487,488], а осаждение натрия на квазиодномерную реконструкцию $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ приводит к подавлению фазового перехода металл-диэлектрик [489]. Другой пример – это формирование двумерного электронного сплава со структурой $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ при соосаждении золота, серебра, меди, щелочных металлов на поверхности Si(111) [490].

Помимо фундаментального интереса, модификация поверхностных реконструкций может иметь и практическое значение. Действительно, одной из основных тенденций в микроэлектронике является повышение плотности элементов в интегральных микросхемах, а размеры полупроводниковых приборов и межсоединений в таких устройствах приближаются к нанометрическому уровню [1-4]. Кроме эффектов, связанных с квантовыми ограничениями носителей заряда, уменьшение линейных размеров полупроводниковых приборов приводит к тому, что морфология и атомная структура поверхности начинает играть значительную роль в процессах формирования полупроводниковых приборов.

В данной главе показано, как модификация реконструированной поверхности добавлением другого адсорбата приводит к изменению поверхностной проводимости подложки.

4.2 Проводимость трехкомпонентных поверхностных фаз

Добавление третьего компонента в объёмные сплавы открыло новые перспективы в технологии материалов, в том числе и в полупроводниковом материаловедении. Уже известны примеры добавления третьего компонента в двухкомпонентный полупроводник с целью изменения параметров кристаллической решётки, ширины запрещённой зоны и т.д. Так, многие полупроводниковые материалы типа A_3B_5 образуют между собой непрерывный ряд твёрдых расплавов — тройных и более сложных ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и т. п.) [491]. На поверхности полупроводников, как и в объёме, также наблюдается формирование трёхкомпонентных поверхностных фаз [28]. При этом на поверхности формируются новые кристаллические структуры, как в случае с соадсорбцией золота и индия на поверхности Si(111) [483,492], либо двумерные твёрдые растворы замещения, как в субмонослойной системе (Au,Ag)/Si(111) [36]. Такие системы представляют повышенный интерес для исследований их кристаллической и электронной структуры.

4.2.1 Изучение электрической проводимости трехкомпонентных поверхностных фаз в системе (Au,In)/Si(111)

Одной из интересных систем с точки зрения исследования проводимости, является система (Au,In)/Si(111). Так, например, известно, что реконструкция Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au обладает большим количеством доменных стенок [463], появление которых вызвано напряжением решетки поверхности. Однако при напылении на неё порядка 0,15 МС индия и последующим кратковременном отжиге при 600°C напряжение снимается, и доменные стенки «исчезают», формируя «гладкую» реконструкцию поверхности Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) [43]. Наблюдаемое увеличение проводимости (см. п.п. 3.3.2) при этом связано с уменьшением рассеяния носителей заряда на доменных стенках и/или формированием двумерного электронного газа [468]. Авторы статьи [468] считают, что двумерный электронный газ формируется в результате двух процессов: снятия напряжения решетки и легирования поверхности электронами атомов индия. Наши измерения проводимости показали, что поверхностная проводимость подложки с фазой Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) выше, чем с фазой Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au (см. рисунок 3.15a). Однако до сих пор не ясно, какой из механизмов проводимости является доминирующим.

Если основным фактором, определяющим повышение проводимости поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ является исчезновение доменных стенок, тогда рост проводимости будет остановлен при их полном отсутствии на поверхности. В этом случае проводимость данной фазы будет осуществляться кроме слоя объёмного заряда также за счёт поверхностных состояний исходной поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. В работе [468] уже было показано, что исчезновение доменных границ сопровождается увеличением плотности поверхностных состояний S_1 . Кроме того, в работе [493] расчётами из первых принципов было продемонстрировано, что наибольшие изменения в электронной структуре возникают при покрытии индия $2/3$ МС. В связи с этим представляют интерес исследования влияния покрытий индия более $0,15$ МС на электрическую проводимость. Такую концентрацию индия на поверхности невозможно обеспечить адсорбцией индия при температуре 600°C , так как избыточный индий десорбируется с поверхности или собирается в островки [43], поэтому дополнительную адсорбцию индия необходимо проводить при температурах, близких к комнатной.

Результаты измерений проводимости при адсорбции индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ представлены на рисунке 4.1. Как видно, проводимость увеличивается почти в три раза до тех пор, пока покрытие индия не достигнет около $0,7\text{-}0,8$ МС, а затем наблюдается уменьшение проводимости.

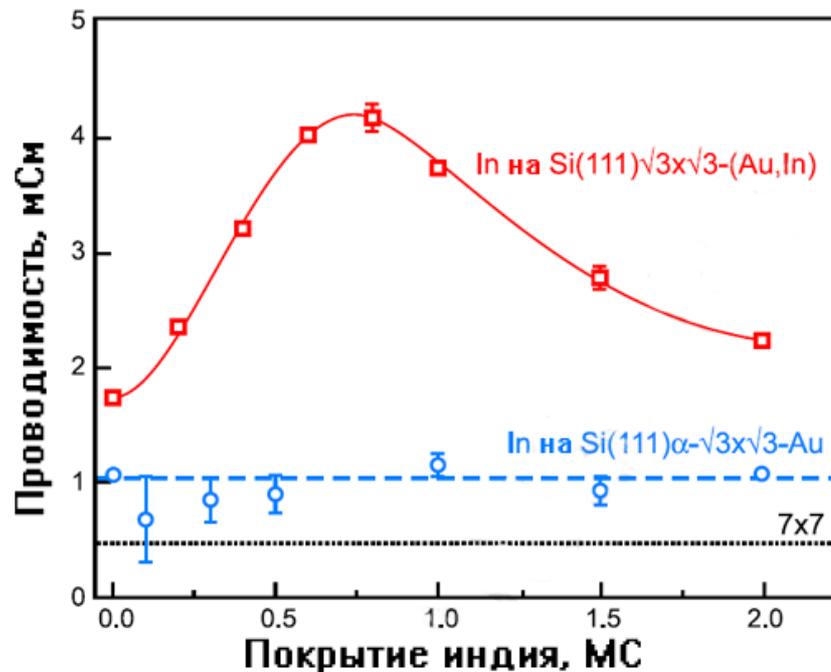


Рисунок 4.1 – Влияние адсорбции индия при комнатной температуре на проводимость поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ и $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. Точечная линия показывает уровень проводимости поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$.

Наблюдения поверхности при помощи СТМ, однако, не отображают существенных изменений, за исключением образования островков (Рисунок 4.2). Подобная картина наблюдалась с помощью СТМ и после адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при низких температурах [336], когда на поверхности формируется двумерный газ адатомов, который с увеличением концентрации серебра начинает агломерироваться в островки. Поэтому рост проводимости, скорее всего, связан с продолжением процесса легирования поверхности электронами при поступлении новых атомов индия (увеличением плотности двумерного электронного газа [468]), а падение - с рассеянием носителей на растущих островках [137]. При этом максимальные значения проводимости соответствуют суммарному покрытию индия около 1 МС, так как исходная поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ уже содержит 0,15 МС индия [43]. Вероятно, такой нелинейный характер изменения проводимости связан с конкуренцией двух процессов: изменения концентрации электронов в поверхностном слое и их же рассеяния на островках индия при увеличении концентрации адсорбата на поверхности. Так, согласно данным работы [468], исходная поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ содержит 0,1 электрон на элементарную ячейку $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, а модифицированная индием поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ - 0,3. Отсюда, несложные расчеты показывают, что напыление при комнатной температуре порядка 0,8 МС индия должно ещё более увеличить поверхностную плотность носителей n и, согласно формуле (1.4), проводимость σ должна увеличиться примерно в 5 раз. Однако, при увеличении покрытия индия рассеяние на островках начинает расти и тем самым уменьшается подвижность носителей μ . Кроме того, агломерация атомов индия в островках также снижает и концентрацию носителей заряда, переданных от адатомов в поверхностные состояния исходной поверхности, так как собранные в островки атомы индия уже не легируют поверхность, а образуют металлические связи между собой. В результате после некоторого критического покрытия (0,7-0,8 МС индия) рост проводимости замедляется, а затем проводимость начинает снижаться.

Для сравнения на рисунке 4.1 приведена также зависимость проводимости от покрытия индия на фазе $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. Как видно из графика, проводимость почти не меняется с увеличением концентрации адсорбата, поскольку основная часть добавочного индия при таких покрытиях, по данным работ [43,353], собирается в островки на поверхности. Поверхность становится похожей на «негатив» исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$: система доменных стенок осталась неизменной, а соразмерные домены становятся ярче (Рисунок 4.3). Это означает, что атомы индия

селективно адсорбируются на соразмерные домены, в то время как доменные границы остаются непокрытыми, а значит, продолжают оказывать влияние на транспорт носителей заряда, рассеивая их.

С другой стороны, поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ не обладает свойствами двумерного электронного газа из-за того, что данная поверхность содержит большое количество доменных стенок, которые при комнатной температуре могут значительно снижать диффузионную длину адсорбированных атомов индия. В результате адатомы индия не образуют двумерного газа адатомов, так как для этого необходимым условием является гладкая гомогенная поверхность [96,336], поэтому и роста проводимости не наблюдается.

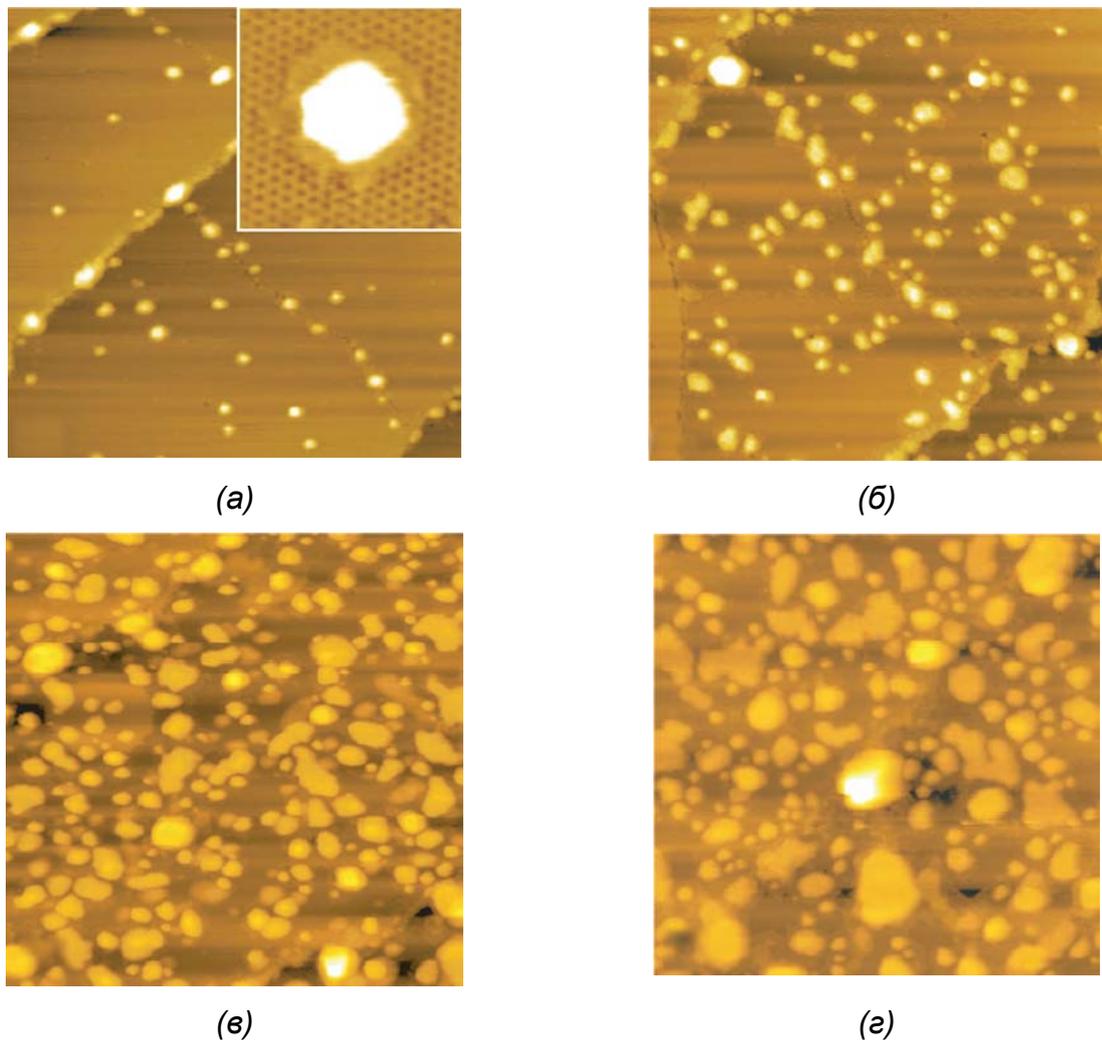


Рисунок 4.2 – СТМ изображения поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ после адсорбции (а) 0,5 мс, (б) 0,8 мс, (в) 1,4 мс, (г) 1,8 мс индия при комнатной температуре.

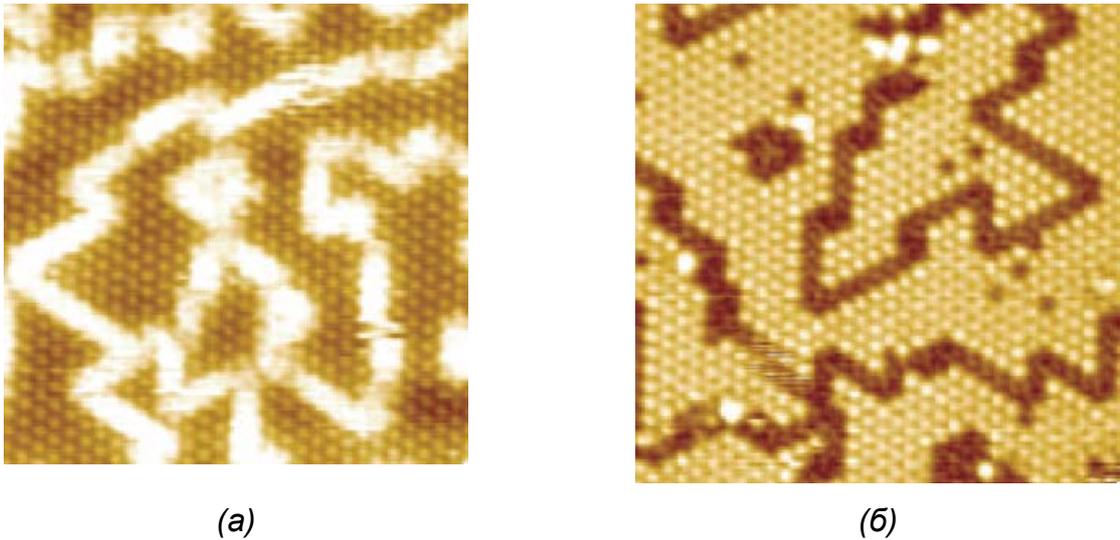


Рисунок 4.3 – СТМ изображение ($175 \times 175 \text{ нм}^2$) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ (а) до адсорбции индия и (б) после адсорбции 0,2 МС индия при комнатной температуре.

Кроме того, в системе $(\text{Au,In})/\text{Si}(111)$ было обнаружено формирование новых реконструкций, которые ранее не были опубликованы, и оказывают существенное влияние на поверхностную проводимость подложки. Так, прогрев поверхности $\text{In}/\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ показал, что адсорбированные атомы индия принимают участие в формировании новой поверхностной фазы. Например, если увеличить покрытие In на $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ от 1,5 до 2,5 МС и прогреть поверхность несколько секунд при температуре 600°C , то формируется новая реконструкция (Рисунок 4.4а), дифракционная картина которой была расшифрована как $\text{Si}(111)2\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ (Рисунок 4.4б). Проводимость данной поверхности (покрытие индия составляет около 2,5 МС) в зависимости от времени отжига при температуре порядка 500°C изображена на рисунке 4.5а. Как видно на этом рисунке, при десорбции In поверхность претерпевает обратную последовательность смены реконструкций: $2\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)} \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)} \rightarrow \alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$, что сопровождается соответствующими изменениями проводимости. Вклад поверхностной фазы $\text{Si}(111)2\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ в поверхностную проводимость подложки оценивался как $(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Кроме того, при десорбции индия наблюдается пик проводимости (Рисунок 4.5а), по величине сопоставимый с пиком проводимости при адсорбции индия при комнатной температуре на $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ (Рисунок 4.1), который появляется при покрытии 0,7-0,8 МС адсорбированного индия.

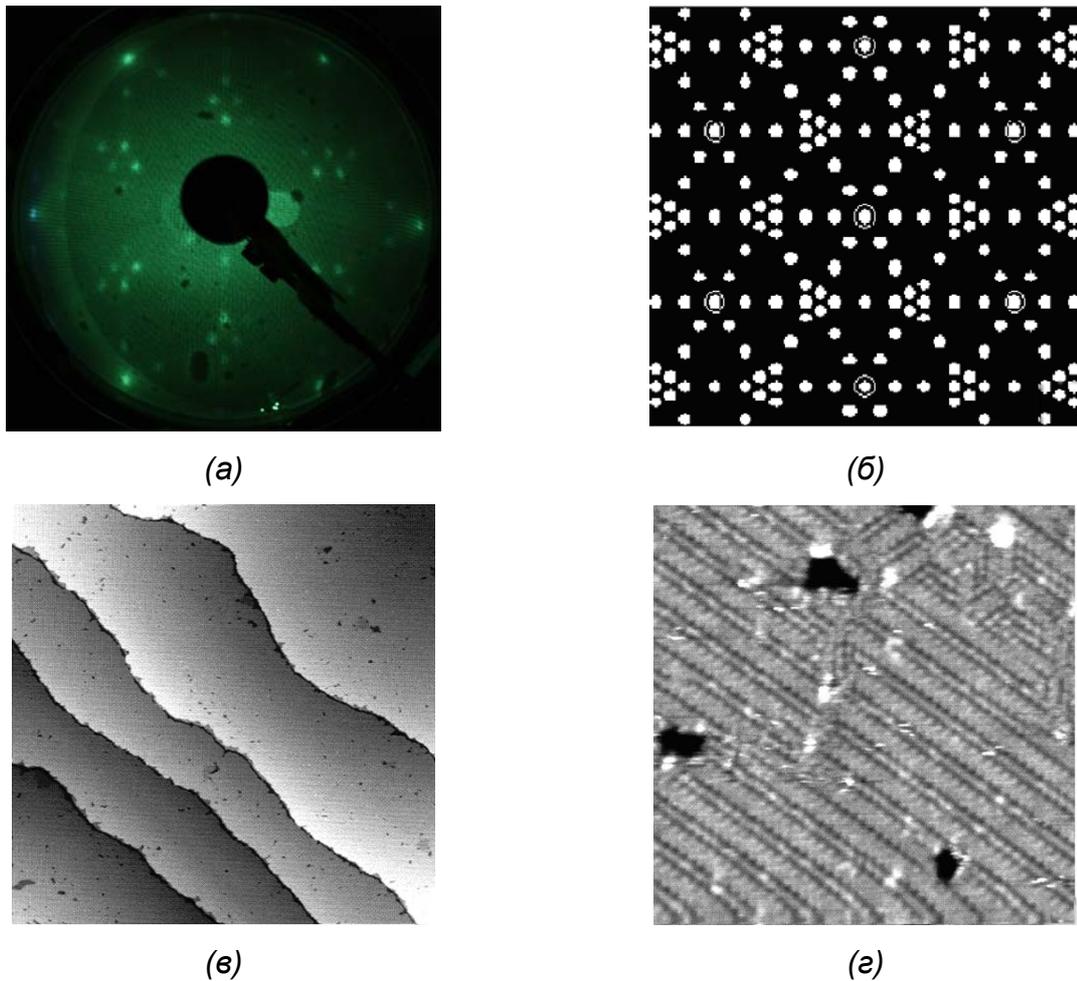


Рисунок 4.4 – (а) Картина ДМЭ реконструкции $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$, (б) схема картины ДМЭ $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}$, (в) и (г) СТМ изображения поверхности $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$: $300\times 300 \text{ нм}^2$ и $30\times 30 \text{ нм}^2$, соответственно.

Как оказалось, описанный выше способ получения реконструкции $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$ не является единственно возможным. Установлено, что если при комнатной температуре напылить на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{In}$ 0,35 МС золота, а затем около 1 МС индия, то поверхность будет тоже полностью покрыта реконструкцией $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$. Известно, что покрытие индия в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{In}$ составляет $1/3 \text{ МС}$ [48], а значит стехиометрия новой реконструкции $\text{Au}:\text{In}$ составляет 0,35:1,4 или AuIn_4 , т.к. отклонение от этого соотношения приводит к уменьшению доли покрытия $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$. Изменения проводимости для данного способа получения новой реконструкции отображены на рисунке 4.5б. Видно, что проводимость сильно растет при напылении индия, а уровень проводимости для поверхности $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$ близок к уровню проводимости системы $\text{In}/\text{Si}(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$. При дальнейшем увеличении покрытия индия (до 2-2,5 МС), согласно наблюдениям ДМЭ, на поверхности формируется

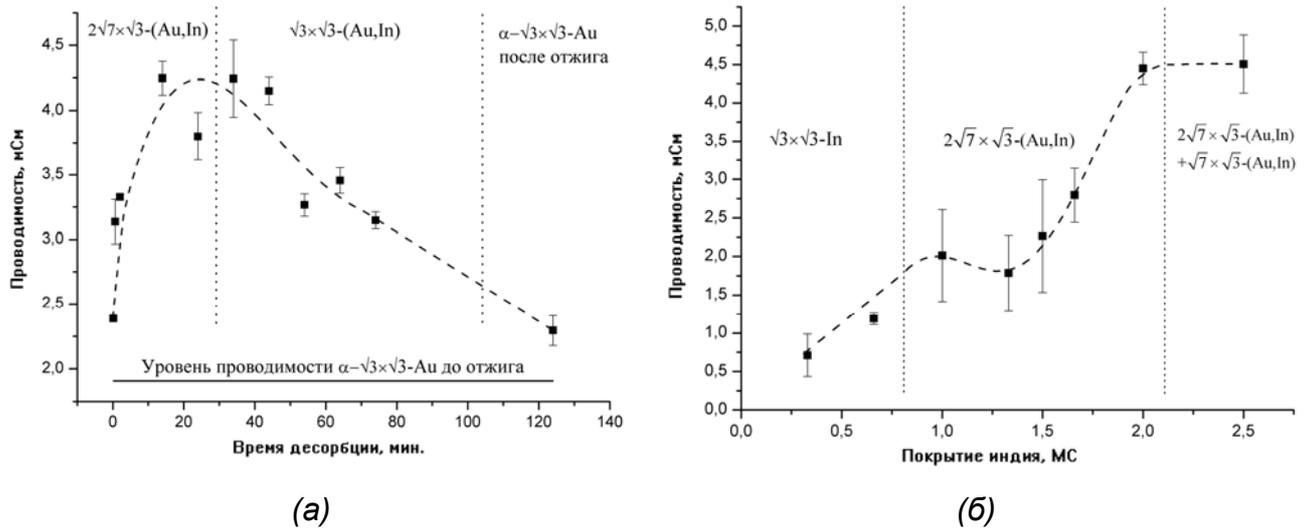


Рисунок 4.5 –Изменения проводимости и картин ДМЭ (а) при десорбции In с поверхности In/Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, (б) при напылении In при комнатной температуре на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ с предварительно золотом (0,35 МС).

реконструкция Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, которая похожа на реконструкцию Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ [353]. Однако, измерения поверхностной проводимости показали, что её вклад в поверхностную проводимость подложки составляет $(3,2\pm 0,4)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$, что также примерно в 3 раза выше, чем вклад поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$, который составил $(1,2\pm 0,1)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

Таким образом, было установлено, что осаждение порядка 0,7-0,8 МС индия при комнатной температуре на реконструированную поверхность Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ приводит к увеличению проводимости образца примерно в 3 раза, а дальнейшее напыление индия (более 0,7-0,8 МС) вызывает падение проводимости в результате рассеяния носителей на островках из адсорбированных атомов. Кроме того, обнаружено формирование новых ранее не опубликованных поверхностных реконструкций в системе (Au,In)/Si(111): Si(111) $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ и Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Так, было установлено, что при покрытии индия порядка 2,5 МС кратковременный отжиг поверхности In/Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при 600°C или адсорбция 0,35 МС золота и 1 МС индия на поверхностную фазу Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ при комнатной температуре приводят формированию новой реконструкции Si(111) $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, вклад которой в поверхностную проводимость подложки составил $(1,5\pm 0,2)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$. Адсорбция 0,35 МС золота и 2-2,5 МС индия на поверхностную фазу Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ при комнатной температуре приводят формированию реконструкции Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, вклад которой в поверхностную проводимость подложки составил $(3,2\pm 0,4)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

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

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 [7,13], которые демонстрируют свойства, характерные для объёмных материалов, используемых в полупроводниковой микроэлектронике, такие как металлический и полупроводниковый характер проводимости [69], а также сверхпроводимость [75], фазовые переходы, сопровождающиеся изменением свойств [87, 365], и другие [494-496].

В последние годы появилось значительное число публикаций, посвящённых изучению закономерностей электрической проводимости поверхностных структур при изменении их кристаллической и электронной структуры [17,19,20,69,75,227,497]. При этом основной акцент делается на измерении электрической проводимости поверхностных состояний, которые определяются особенностями структуры упорядоченных плёнок, 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 плёнок.

Одним из способов управления свойствами упорядоченных структур адсорбатов на кремнии является изменение их стехиометрического состава. Примером такой системы может служить 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 представляет уникальный случай двумерного электронного сплава Юм-Розери [490,498], где наблюдается сильная корреляция между соотношением числа электронов проводимости к числу атомов и её кристаллической структурой. В работе [490] 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 [19,499] приводятся экспериментальные результаты исследований поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ и сообщается о доминировании поверхностных состояний в её проводимости. И,

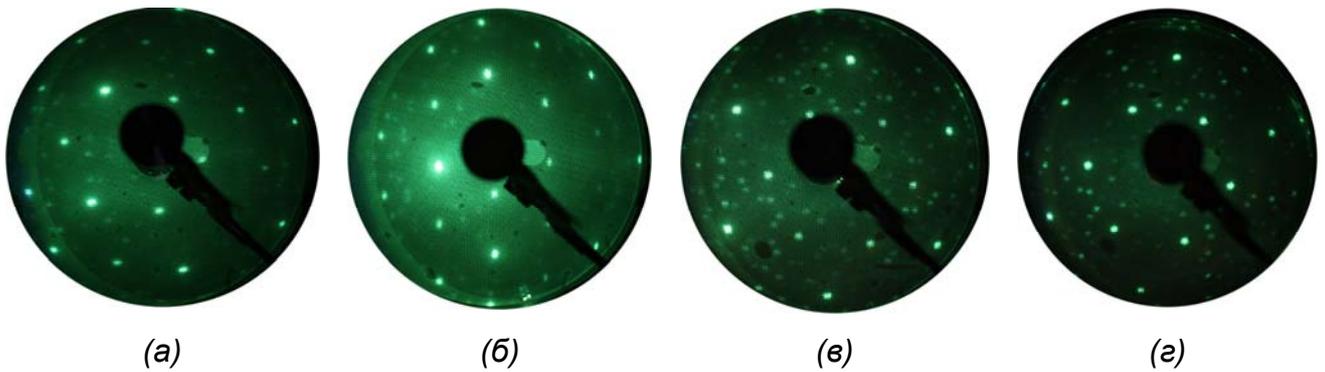


Рисунок 4.6 – Картины дифракции медленных электронов поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ - (Au,Ag) , полученной различными способами: (а) адсорбцией 0,15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при комнатной температуре, (б) адсорбцией 0,7 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$ при температуре 450°C , (в) адсорбцией 0,55 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)5\times 2+\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре 450°C , (г) адсорбцией 0,3 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре 450°C .

хотя принималось во внимание, что стехиометрический состав этой фазы может существенно различаться [499,500], исследований влияния состава данной фазы на её электропроводность не проводилось.

Было исследовано влияние 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. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ формировалась путём совместного осаждения золота в количестве от 0,1 до 0,8 МС и серебра – от 0,2 до 1 МС на поверхность подложки $\text{Si}(111)$, причём порядок осаждения адсорбатов не имеет значения, а важно суммарное покрытие адсорбатов, которое должно составлять 1,1-1,2 МС [490]. Картины дифракции медленных электронов структуры $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ не отличались друг от друга независимо от способа её получения (Рисунок 4.6). 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 путём адсорбции 0,10-0,15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ при комнатной температуре [44,503].

На рисунке 4.7 показана зависимость электрической проводимости подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ от соотношения количества атомов адсорбата (золота и серебра). Видно, что с увеличением покрытия золота и, соответственно, с уменьшением покрытия серебра поверхностная проводимость подложки возрастает, хотя суммарное покрытие адсорбатов остаётся в пределах 1,1-1,2 МС [490]. На

первый взгляд, данные результаты противоречат выводам работы [490], где говорится о том, что для структуры $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, которая является электронным сплавом, количество электронов на элементарную ячейку остаётся 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 [499] уже сообщалось, что транспорт носителей заряда в поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ осуществляется как в приповерхностной области в области объёмного 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 образующие сверхструктуру $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$. А проводимость такого верхнего слоя, в свою очередь, будет определяться плотностью состояний в этой зоне, которая является дисперсной и имеет металлический характер [490]. При этом приповерхностная область, однако, является обедненной [499], поэтому проводимость, обусловленная носителям заряда в поверхностных состояниях, вносит основной вклад в измерения, который нами оценивался как $(7,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ (разница между поверхностной проводимостью подложки с реконструкцией $\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ и подложки с реконструкцией $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$) для фазы $\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$, которая формировалась путём напыления 0,10-0,15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$ (покрытие серебра в которой составляло 1 МС).

Результаты измерения проводимости для подложки *n*-типа полностью соответствуют результатам измерения проводимости в работе [499] (при покрытии золота $\sim 0,10-0,15$ МС). В то же время, согласно нашим данным, если увеличивать покрытие золота в фазе $\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ и, соответственно, уменьшать покрытие серебра таким образом, чтобы их суммарное покрытие оставалось в пределах 1,1-1,2 МС, то поверхностная проводимость такой подложки будет возрастать (Рисунок 4.7).

Электрическая проводимость поверхностных фаз определяется суммой $\sigma_{SS} + \sigma_{SCL}$, то есть тем, какой вклад в проводимость дают её поверхностные состояния σ_{SS} , а также приповерхностный слой объёмного заряда σ_{SCL} [19]. Причём 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 [499], и измеряемая проводимость будет являться суммой вкладов каждой из её компонент:

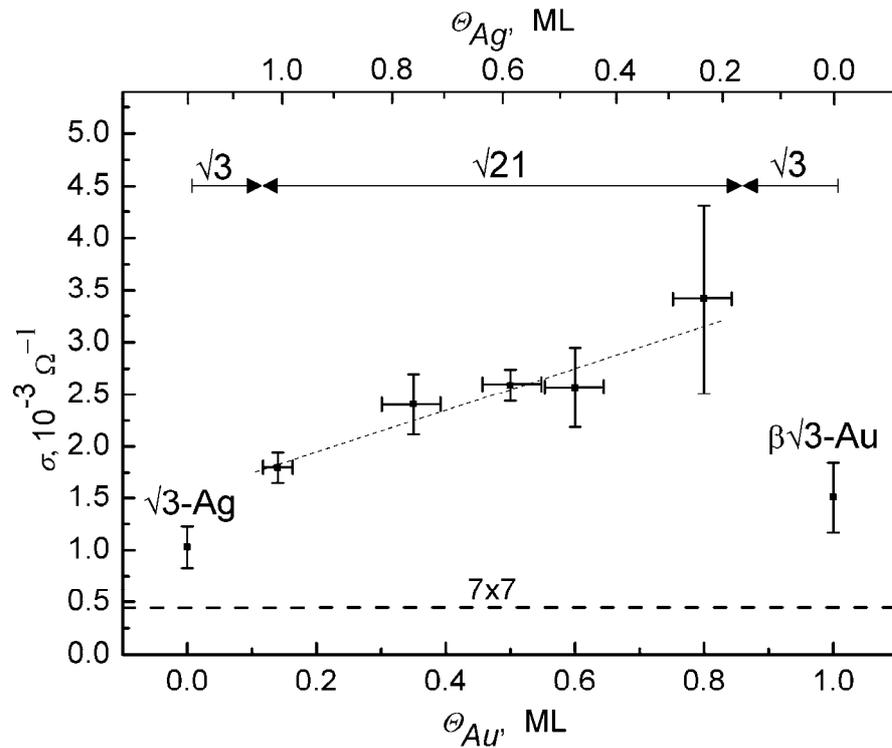


Рисунок 4.7 - Поверхностная проводимость подложки кремния со структурой $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ при различных покрытиях золота и серебра. Для сравнения приведены значения проводимости поверхностных фаз $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ ($\sqrt{3}\text{-Ag}$) и $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ ($\sqrt{3}\text{-Au}$), с покрытием серебра 1 МС и покрытием золота 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 пунктирная линия – поверхностная проводимость чистой подложки $\text{Si}(111)7 \times 7$.

$\sigma = \sigma_B + \sigma_{SS} + \sigma_{SCL}$. Так как поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ характеризуется наличием поверхностных состояний, которые имеют металлический характер, а кристаллическая структура поверхности $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ остаётся неизменной, причём это свойство не зависит от их количественного соотношения [490], то на основании данного вывода можно считать, что вклад поверхностных состояний в проводимость (σ_{SS}) будет одинаковым для представленных на рисунке 4.7 измерений. Следовательно, можно заключить, что остальная доля проводимости будет возложена на слой объёмного заряда в приповерхностной области подложки (σ_{SCL}), и эта доля растёт с увеличением количества золота в поверхностной фазе $\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ и, соответственно, уменьшением количества серебра.

В качестве модели поверхностной структуры $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ принята модель Ичимии [500], в которой 9 атомов золота занимают положения T4, а атомы серебра

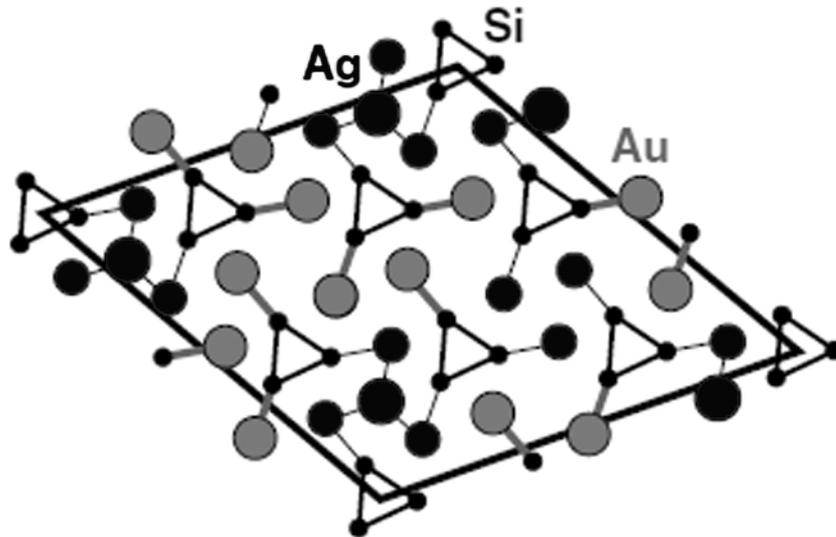


Рисунок 4.8 – Модель реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ [500]. Большие и средние чёрные кружки обозначают атомы серебра, серые кружки – атомы золота, маленькие чёрные – атомы кремния. Параллелограмм обозначает границы ячейки $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$.

занимают положения неэквивалентных треугольников (НЭТ), а также места адатомов над треугольной структурой из атомов золота или атомов серебра (Рисунок 4.8). Причём данная структура была рассчитана для покрытия серебра 0,7 МС и золота – 0,4 МС. Можно предположить, что 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 золота выше 0,8 МС и покрытии серебра ниже 0,3-0,4 МС (Рисунок 4.7). При этом одновременно при установлении связей атомов золота с атомами кремния нижележащего слоя начинается перетекание заряда в подложку, что и вызывает изменения свойств слоя объёмного заряда в приповерхностной области.

Чтобы изучить влияние объёмного заряда на свойства поверхности $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag), необходимо вызвать такие изменения в этом приповерхностном слое, при которых периодичность её структуры не нарушается. Это довольно трудная задача, так как адсорбция чужеродных атомов часто приводит к разрушению периодической структуры

поверхностных фаз [438], а значит, и исчезновению канала проводимости через поверхностные состояния [15], не говоря уже о том, что приповерхностный слой объёмного заряда при этом также подвергается модификации [19]. Однако, согласно данным, полученным при наблюдении структуры поверхности с помощью дифракции медленных электронов, при адсорбции до 1 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ - (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 $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ - (Au,Ag) сверхрефлексы $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ начинают постепенно исчезать, а структура $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ уже не появляется вследствие формирования неупорядоченной плёнки адсорбата. Так как поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ - (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 [19], 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.

С целью установления связи проводимости поверхностной фазы $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ с проводимостью слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки, были проведены следующие эксперименты. На поверхность подложки $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ - (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 $\text{Au}/\text{Si}(111)$ и $\text{Ag}/\text{Si}(111)$ отдают свой электрон в подложку, влияя тем самым на свойства её верхнего слоя. Например, адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)5\times 2$ - Au приводит к изгибу зон в приповерхностной области таким образом, что сначала на поверхности формируется обеднённый слой (покрытие серебра при этом составляет около 0,2 МС), а при дальнейшем увеличении покрытия адсорбата этот слой становится обогащённым носителями заряда [19]. В то время как адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - Ag приводит к обогащению зоны поверхностных состояний электронами, слой пространственного заряда при этом остаётся обеднённым [336]. Такие изменения в области пространственного заряда можно

наблюдать при измерениях проводимости. На рисунке 4.9 показаны результаты измерения поверхностной проводимости при напылении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) при комнатной температуре при различных соотношениях количества золота и серебра в этой фазе. Видно, что изменения проводимости имеют различный характер для всех трёх случаев.

При напылении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) с покрытием серебра 1 МС и золота 0,10-0,15 МС наблюдается небольшой монотонный рост проводимости (Рисунок 4.9а). Такое поведение проводимости невозможно объяснить ростом металлической плёнки, 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 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag [345]. Причём рост проводимости в этом случае является скачкообразным и связан с ростом плотности поверхностных состояний S_1 при увеличении концентрации адатомов серебра на поверхности. Адатомы отдают свои электроны 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 $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) напылением 0,15 МС золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag при комнатной температуре состояния S_1 уже являются заполненными [486]. Прибывающие адатомы серебра адсорбируются на поверхности $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag), не разрушая её кристаллической структуры. Однако, если принять во внимание факт, что приповерхностный слой заряда для поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) является обеднённым, 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 $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag), где покрытие серебра составляет 0,7-0,8 МС, а покрытие золота 0,3-0,4 МС, наблюдается сначала небольшое уменьшение проводимости, а затем - возрастание, а далее проводимость опять начинает уменьшаться (Рисунок 4.9б). 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 её стехиометрический состав. Дело в том, что, как предполагается в работе [500], 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

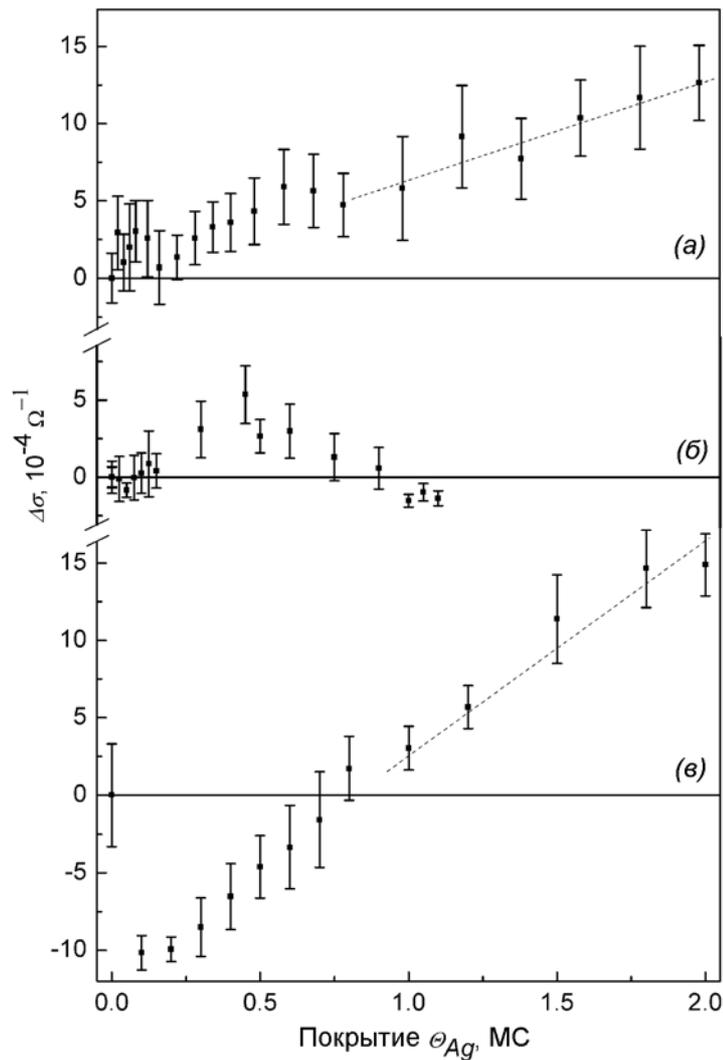


Рисунок 4.9 - Изменения поверхностной проводимости при адсорбции серебра на поверхность $Si(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(Au,Ag)$, сформированной совместной адсорбцией золота и серебра при комнатной температуре: а) при покрытии золота 0,10-0,15 МС и покрытии серебра 1 МС, б) при покрытии золота 0,4 МС и покрытии серебра 0,7 МС, в) при покрытии золота 0,8 МС и покрытии серебра 0,3 МС.

результате атомы золота на поверхности вытесняют атомы серебра из связей с кремнием, и, в свою очередь, образуют ковалентные связи золото-кремний [504]. Если покрытия золота недостаточно, чтобы вытеснить все атомы серебра, то на поверхности образуется области, где атомы серебра и золота образуют структуру НЭТ нижележащего слоя, поверх которого формируется массив адатомов, формирующих сверхрешётку $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$.

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 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Au}, \text{Ag})$ [36].

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 остаётся неизменной, однако, изменения могут касаться области зоны объёмного заряда в приповерхностном слое подложки. Так, формирование реконструкции $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Au}$ при покрытии золота 0,8 МС вызывает изгиб зон таким образом, что у поверхности формируется инверсный слой p -типа [19]. 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 обеднённого, а затем – обогащённого носителями заряда [19]. Таким образом, поведение проводимости при адсорбции атомов серебра на такую поверхность в данном случае может выступать в качестве индикатора состояния слоя объёмного заряда в приповерхностной области подложки.

Поведение проводимости на рисунке 4.9б можно прояснить, рассмотрев следующий случай, когда поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au}, \text{Ag})$ формируется при покрытии серебра 0,2-0,3 МС и золота ~0,8 МС (Рисунок 4.9в). Видно, что поверхностная проводимость при адсорбции серебра при КТ ведёт себя следующим образом: на начальной стадии напыления серебра резкое уменьшение проводимости, а затем проводимость начинает монотонно возрастать. Такое поведение проводимости характерно, например, для поверхности $\text{Si}(111)5 \times 2-\text{Au}$ при напылении серебра при КТ, а также для поверхностей $\text{Si}(111)5 \times 2-\text{Au}$, $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Au}$, $\text{Si}(111)\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Au}$, $\text{Si}(111)6 \times 6-\text{Au}$ при напылении золота при КТ [19]. Это означает, что изначально слой объёмного заряда в приповерхностной области данных фаз был инверсным, а при напылении 0,1-0,2 МС адсорбата он становится обеднённым. 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 счёт роста металлической плёнки по механизму Франка-ван дер Мерве (послойный рост) [56].

В предыдущем случае с поверхностью $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}-(\text{Au}, \text{Ag})$, где покрытие серебра составляет 0,7-0,8 МС, а покрытие золота 0,3-0,4 МС (Рисунок 4.9б), на начальной стадии напыления серебра в тех областях поверхности, где слой объёмного заряда был инверсным, прибывающие атомы адсорбата начинают изменять его состояние от инверсного к обеднённому, 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, плёнка серебра растёт в виде островков, что в итоге при увеличении покрытия серебра препятствует дальнейшему послойному росту плёнки, что отражается в виде уменьшения проводимости. Разницу в механизмах роста плёнки на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ можно отметить, сравнивая разный наклон зависимости проводимости от количества атомов адсорбата (при покрытии 1 МС и более) (пунктирная линия на рисунке 4.9а,в). В первом случае проводимость растёт медленнее, чем во втором, а значит, неупорядоченная плёнка адсорбата во втором случае имеет более гладкий рельеф, а, следовательно, и более высокую проводимость.

На рисунке 4.10 показаны результаты измерения поверхностной проводимости подложки с поверхностными фазами $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, а также с неупорядоченной плёнкой золота (покрытие золота 0.8 МС) после напыления серебра при комнатной температуре. Поверхностные фазы $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ содержат 0,8 и 1 МС золота, соответственно, столько же, примерно, как и фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ – 0,8 МС на рисунке 4.9в. Видно, что графики поверхностной проводимости в зависимости от покрытия адсорбированного серебра имеют схожее поведение (см. рисунок 4.9в и 4.10а,б). Отличие состоит в том, что при покрытии серебра около 0,2 МС наиболее сильно проводимость уменьшается у поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ (примерно на $1\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$), в то время как для $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при данном покрытии адсорбированного серебра проводимость уменьшается лишь на $\sim 0,2\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$. Такое уменьшение проводимости свидетельствует о формировании обеднённого слоя объёмного заряда при покрытии серебра $\sim 0,2$ МС. Это означает, что при этом проводимость поверхностных фаз будет осуществляться только благодаря зоне поверхностных состояний. Как известно [324], поверхностные фазы $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ 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 [497]. Другая особенность графиков – это близкие значения покрытий серебра, при которых проводимость возвращается к первоначальному значению (при покрытии адсорбированного серебра 0,8-1 МС). Данный параметр говорит о том, что для изменения состояния области пространственного заряда поверхностных фаз $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (Рисунок 4.10а,б) и $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ (с покрытием

золота 0,8 МС) (Рисунок 4.9в) 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 золота в данной фазе тоже примерно составляет 1 МС). То есть, для того, чтобы вернуть концентрацию носителей заряда в области пространственного заряда в приповерхностной области в первоначальное состояние, нужно определённое количество атомов-доноров, которое соответствует концентрации атомов золота в поверхностной фазе. Таким образом, данные результаты демонстрируют влияние слоя объёмного заряда на результаты измерений при комнатной температуре.

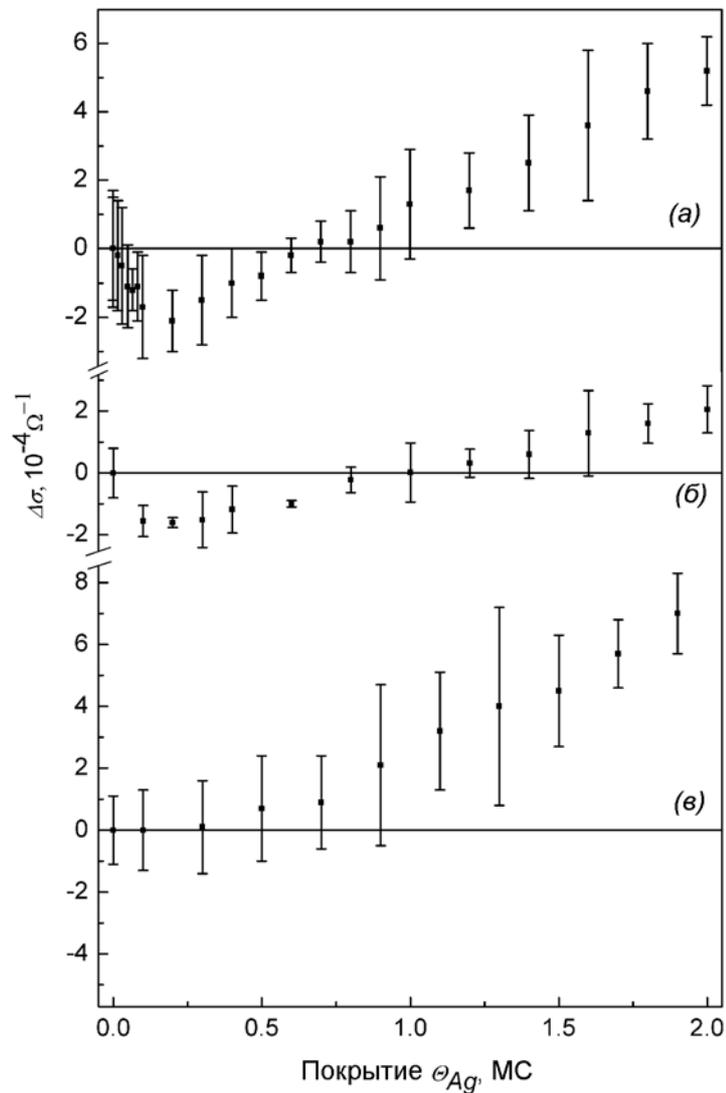


Рисунок 4.10 - Изменения поверхностной проводимости при адсорбции серебра при комнатной температуре на поверхность а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, б) $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и в) неупорядоченную плёнку золота с покрытием 0,8 МС на подложке $\text{Si}(111)$.

Если серебро адсорбировать на неупорядоченную плёнку золота (покрытие золота в которой составляет около 0,8 МС), то проводимость начинает расти при покрытии адсорбата 0,5-1 МС (Рисунок 4.10в), что может быть связано с формированием сплошной металлической плёнки. При этом эффект дополнительного легирования слоя объёмного заряда, исходя из изменений поверхностной проводимости на начальной стадии адсорбции серебра (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 неё 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 представляется перспективным направлением для управления свойствами таких структур, что может быть использовано, например, в наноэлектронике.

4.2.3 Измерение проводимости при напылении натрия на поверхность $\text{Si}(111)-\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$

Системы с двумерным электронным газом привлекают повышенный интерес в связи с их уникальными свойствами. Одними из наиболее перспективных материалов для изучения этого явления служат поверхностные реконструкции из атомов металлов на поверхности кремния $\text{Si}(111)$, в которых движение электронов поверхностных состояний может быть ограничено моноатомной толщиной материала [13]. Кроме того, преимуществом систем с двумерным газом на поверхности кристалла перед квазидвумерными системами является отсутствие связи между данным слоем и подложкой, возможность управления плотностью электронов в поверхностных состояниях путём контроля концентрации адсорбированных атомов на поверхности, а также возможность прямого наблюдения за свойствами данной системы с помощью различных методов исследования поверхности: сканирующей туннельной микроскопии, дифракции медленных электронов, фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением и т.д.

К настоящему времени уже известны некоторые системы, которые проявляют свойства двумерного электронного газа. К ним относятся поверхностные реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$, $\text{Si}(111)-\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Pb}$, $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}-\text{In}$ и $\text{Si}(111)-\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$. В частности, одна из наиболее изученных двумерных систем $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$ демонстрирует такие уникальные свойства после адсорбции незначительного количества ($\sim 0,1$ МС) атомов

благородных или щелочных металлов, которые увеличивают плотность заряда в двумерной полосе поверхностных состояний [47,490,505-507]. При покрытии адсорбата 0,14 МС формируется сверхструктура $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$, которая обладает высокой проводимостью [97]. Другой пример системы двумерным электронным газом представлен поверхностью $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ с адсорбированным индием [43,468,493]. Характерной особенностью исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ является наличие металлических состояний [324], которые, однако, не дают сильного уклада в проводимость из-за наличия доменных стенок [328], на которых рассеиваются носители заряда. При этом заполнение зоны поверхностных состояний S_1 является низким – 0,1 электрон на элементарную ячейку [468]. Добавление ~0,14 МС индия приводит к исчезновению доменных стенок [43], а также увеличению плотности заряда в S_1 в три раза (до 0,3 электрона на ячейку) [468]. Такие изменения в электронной структуре поверхности отражаются в увеличении поверхностной проводимости [494], а также возрастании интенсивности отклика второй гармоники [496]. Эффект легирования полосы поверхностных состояний атомами одновалентных металлов и металлов III группы (индий) для реконструкций $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, соответственно, выглядит одинаково, однако структурные трансформации различны. В то время как адсорбаты на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ формируют реконструкцию $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$, атомы индия уже при комнатной температуре образуют двумерный газ адатомов, который при охлаждении до 125 К трансформируется в ряды адатомов индия, упорядоченные случайным образом [43]. Одним из наиболее интересных кандидатов для создания эффекта легирования поверхностных фаз является натрий, который часто используется для демонстрации эффекта добавления дополнительных носителей заряда с целью вызвать изменения в электронной структуре поверхности [15]. Поэтому было проведено исследование влияния адсорбции натрия на электрические свойства поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$.

На рисунке 4.11а,б,в показаны картины дифракции медленных электронов исходных поверхностей $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$, а на рисунке 4.11г,д,е показаны данные поверхности после адсорбции 0,07-0,08 МС натрия и отжига при температуре около 300°C. Видно, что во всех трёх случаях поверхностные реконструкции формируют картину $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, которая выглядит так же, как и в случае адсорбции индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (см. п.п. 3.3.2, рисунок 3.14).

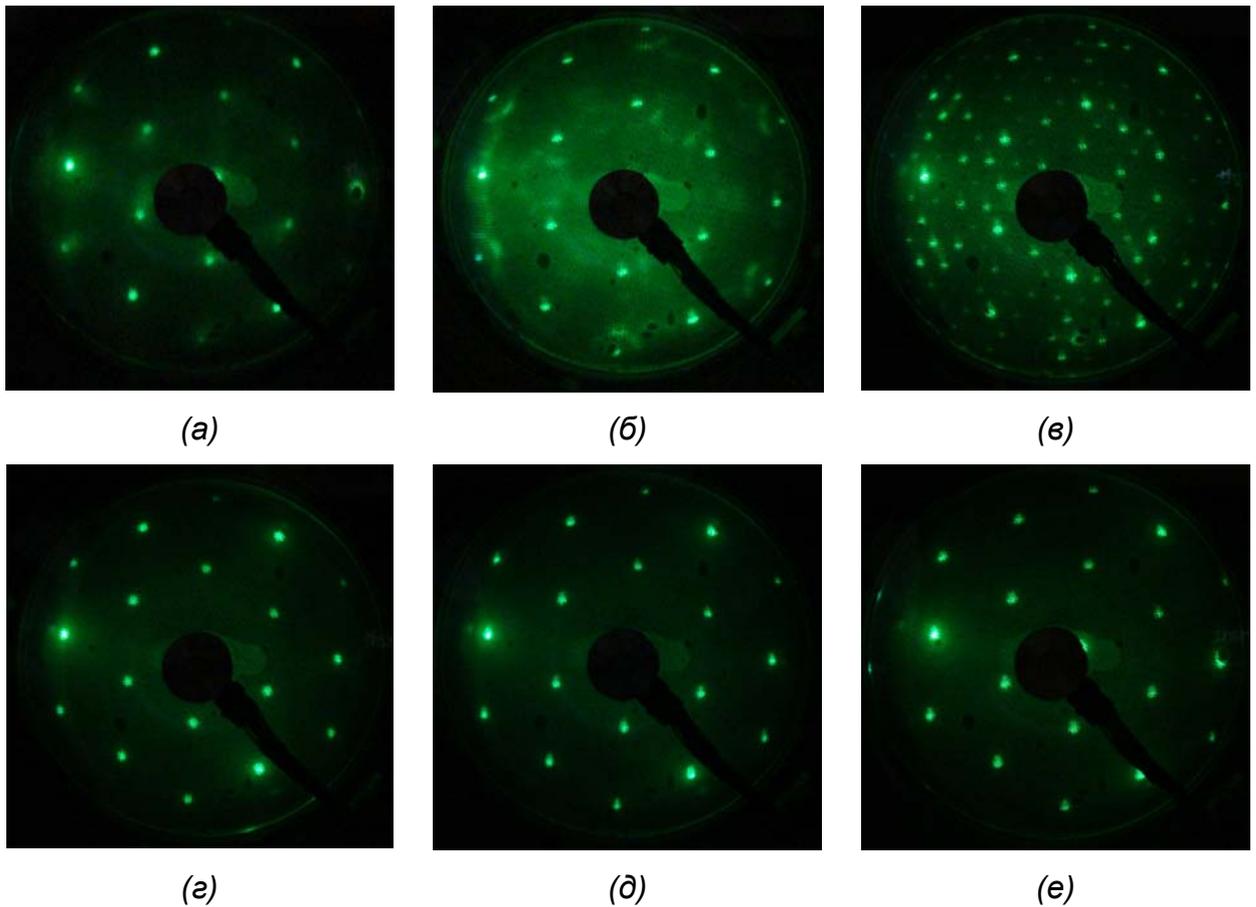


Рисунок 4.11 – Картины дифракции медленных электронов ($E_p=70$ эВ) исходных поверхностей (а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, (б) $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и (в) $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$, а также (г,д,е) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, формирующейся после адсорбции натрия на соответствующие поверхности.

Как видно из наблюдений картин ДМЭ, адсорбция натрия приводит к исчезновению доменных стенок исходной поверхности, что подтверждается и данными СТМ (Рисунок 4.12). Причём исчезают доменные стенки как поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, так и поверхностей $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$, в которых доменные стенки представляют собой неупорядоченный и упорядоченный массивы, соответственно [328]. В таблице 4.1 приведены результаты измерений проводимости от соответствующих подложек. Опять же, как и в случае с индием на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, проводимость подложки повышается, однако наблюдаемый рост проводимости в случае адсорбции натрия значительно выше. Это говорит о том, что помимо исчезновения доменных стенок поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, а также поверхностей $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$ существенную роль в проводимости играют электронные эффекты.

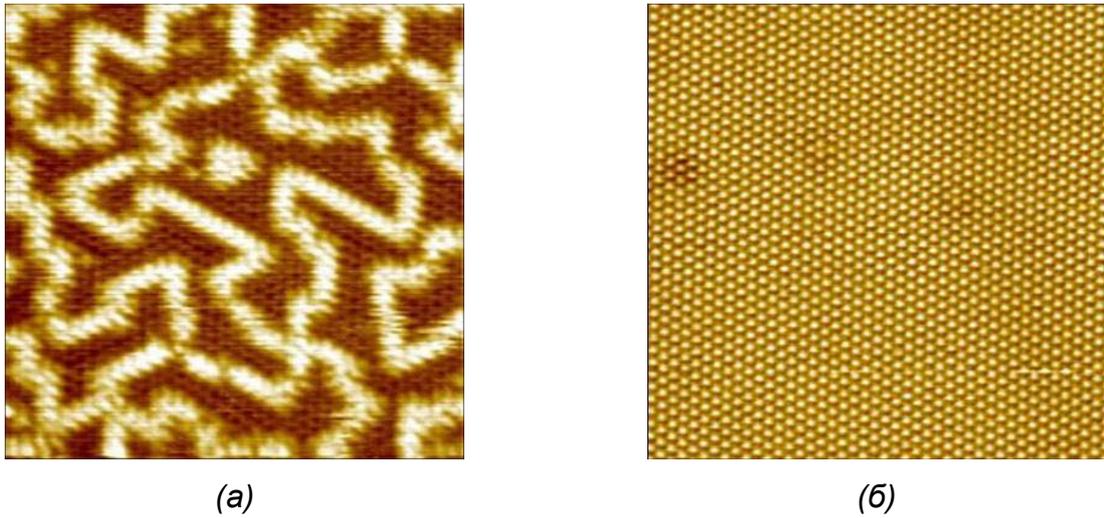


Рисунок 4.12 – Картины СТМ поверхности (а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и (б) $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ после адсорбции 0,07-0,08 МС натрия при температуре около 300°C ($25\times 25\text{ нм}$) (любезно предоставлены Д.В. Грузневым).

Таблица 4.1 – Электрическая проводимость поверхности подложки $\text{Si}(111)$ до и после адсорбции 0,07-0,08 МС натрия.

Структура исходной поверхности	Проводимость, $\times 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}$	Структура поверхности после адсорбции натрия	Проводимость, $\times 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}$
$\text{Si}(111)7\times 7$	$0,6\pm 0,1$	7×7 слабая	$0,4\pm 0,1$
$\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	$1,3\pm 0,1$	$\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$	$5,2\pm 0,4$
$\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	$1,5\pm 0,2$	$\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$	$5,3\pm 0,5$
$\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$	$1,8\pm 0,1$	$\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$	$5,8\pm 0,8$

На рисунке 4.13 проиллюстрировано влияние адсорбции натрия на дисперсию поверхностной зоны $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, которое наблюдалось с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Как и в случае с адсорбцией индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ [468], адсорбция натрия приводит к изменениям электронной структуры поверхности, которые состоят в пересечении уровня Ферми поверхностной зоной S_1 . Все особенности спектра поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ хорошо различимы на картинке, например, зоны поверхностных состояний S_2 и S_3 [324,468,508], а также дырочная зона инверсного слоя, который формируется в приповерхностной области подложки n -типа в результате изгиба зон [509]. Кроме зон, оставшихся от $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, можно отметить зону с почти линейной дисперсией вблизи центра поверхностной зоны Бриллюэна ($\bar{\Gamma}$), которую можно интерпретировать как заполненную зону поверхностных состояний S_1 с высокой плотностью заряда.

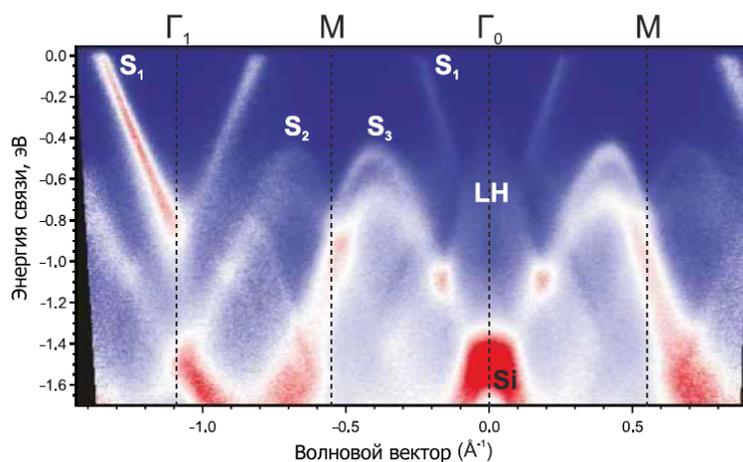


Рисунок 4.13 – Данные ФЭСУР для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, полученные вдоль направления $[\bar{1}10]$, при температуре подложки 78 К (любезно предоставлены Д.В. Грузневым).

На рисунке 4.14 показана дисперсия этой зоны исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ до (Рисунок 4.14а) и после адсорбции натрия при 300°C (Рисунок 4.14б), которая была записана вблизи второй точки решётки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, чтобы избежать влияния объёма подложки, а также её инверсной зоны. Зона S_1 для исходной поверхности является небольшой и сильно размытой из-за наличия на поверхности неупорядоченных антифазных границ [468]. Формирование чёткой зоны S_1 после адсорбции натрия на исходную поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ связывается с исчезновением доменных границ, и данный процесс хорошо фиксируется при наблюдении картин ДМЭ и СТМ (см. рисунки 4.11 и 4.12). Вместе с тем, фиксируемый с помощью ФЭСУР сдвиг зоны S_1 в область более высоких энергий связи можно отнести на счёт перехода электронов от адатомов к атомам подложки [96,488]. При этом, в отличие от индия на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, сдвиг зоны S_1 происходит на 0,6 эВ, в то время как зоны S_2 и S_3 , а также объёмная зона ЛН (“лёгкие” дырки) сдвигаются на 0,3 эВ, что свидетельствует о том, что сдвиг S_1 не вызван изгибом объёмных зон, а связан именно с заполнением зоны поверхностных состояний. Принимая во внимание, что зона S_1 является изотропной, измеренные волновые векторы Ферми ($0,11 \text{ \AA}^{-1}$ и $0,23 \text{ \AA}^{-1}$ для исходной и модифицированной поверхности, соответственно) соответствуют числу электронов в S_1 как $1,93\times 10^{17} \text{ м}^{-2}$ и $9,17\times 10^{17} \text{ м}^{-2}$, тоже соответственно. Это соответствует 0,09 электрона на ячейку $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ для исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, что находится в соответствии с данными, полученными в работе [468], а после адсорбции натрия число электронов составило 0,4 на ячейку. Учитывая, что в поверхностной фазе $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ насыщающее покрытие натрия составляет 0,09 МС, заполнение зоны составляет примерно 1 электрон от каждого атома натрия.

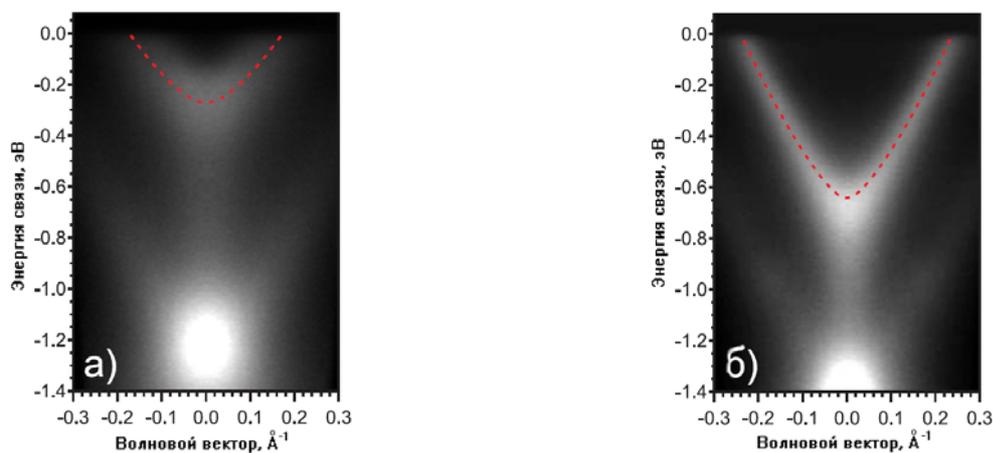


Рисунок 4.14 – Дисперсия зоны S_1 поверхностных состояний во второй точке $\bar{\Gamma}$ поверхностной зоны Бриллюэна для поверхности (а) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и (б) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ при температуре 78 К. Пунктирной линией показана аппроксимация параболической зоны S_1 (данные любезно предоставлены Д.В. Грузневым).

Так как зона S_1 сдвигается вниз, её дисперсия отличается от параболической, что указывает на межзонное взаимодействие. В работе [488] такое явление наблюдалось для адатомов золота, формирующих двумерный газ адатомов на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, имеющей подобную электронную структуру. Отклонение формы S_1 от параболической объясняется её взаимодействием с S_2 и S_3 при их сближении друг с другом. Линейный характер дисперсии зоны поверхностных состояний S_1 указывает, что простая модель свободных электронов не может быть применена в этом случае. Такая форма дисперсии может быть описана в рамках теории возмущения в случае межзонного взаимодействия. Из подгоночных параметров эффективная масса может быть определена как $(0,14\pm 0,05)m_e$, что в 2,5 раза меньше, чем для исходной поверхности до напыления натрия ($0,3m_e$).

Несмотря на то, что изменения электронной структуры для индия на $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и для натрия на $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ происходят похожим образом (сдвиг зоны S_1 в сторону высоких энергий связи), как показали данные фотоэлектронной спектроскопии внутренних уровней, конфигурация связей различна (Рисунок 4.15). Уровень Si 2p сдвигается на 0,11 эВ в область высоких энергий связи из-за изгиба зон. Никаких изменений поверхностной компоненты пика кремния не зафиксировано, что означает отсутствие химического взаимодействия между натрием и кремнием. Пик золота сдвигается в направлении уровня Ферми на те же 0,11 эВ, что соответствует переносу заряда от атомов натрия к золоту на поверхности. В то же время сдвиг уровня Si 2p

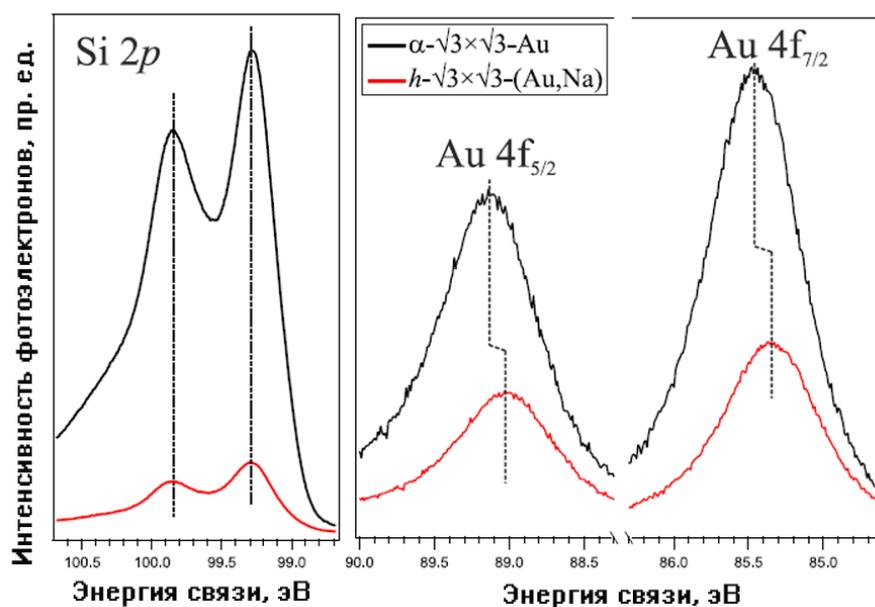


Рисунок 4.15 – Данные фотоэлектронной спектроскопии внутренних уровней, полученные для Si 2p и Au 4f с энергией фотонов 165 эВ, до (черная линия) и после (красная линия) адсорбции натрия на поверхность Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (любезно предоставлены Л.В. Бондаренко).

соответствует сдвигу уровня Ферми в приповерхностной области подложки в область, близкую к середине запрещённой зоны (область обеднения) [19], что говорит о том, что область объёмного заряда в приповерхностной области подложки является обеднённой, а значит, увеличение проводимости после адсорбции натрия осуществляется только за счёт увеличения концентрации носителей заряда в поверхностных состояниях реконструкции Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, а также роста их подвижности из-за формирования гомогенной поверхности.

С другой стороны, адсорбция натрия при комнатной температуре, например, на поверхность Si(111)7×7 приводит, наоборот, к понижению проводимости (см. таблицу 4.1). Авторы работы [15] связывают данный эффект с разрушением канала проводимости через поверхностные состояния при осаждении натрия. Причём данный эффект наблюдается при покрытии около 0,1-0,2 МС натрия. Как было установлено из наблюдений ДМЭ (Рисунок 4.16), адсорбция натрия при комнатной температуре на поверхность Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и Si(111)- $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ также приводит к исчезновению на дифракционной картине рефлексов от этих поверхностей. Результаты наших измерений проводимости показали, что адсорбция натрия при комнатной температуре приводит к уменьшению проводимости не только для поверхности

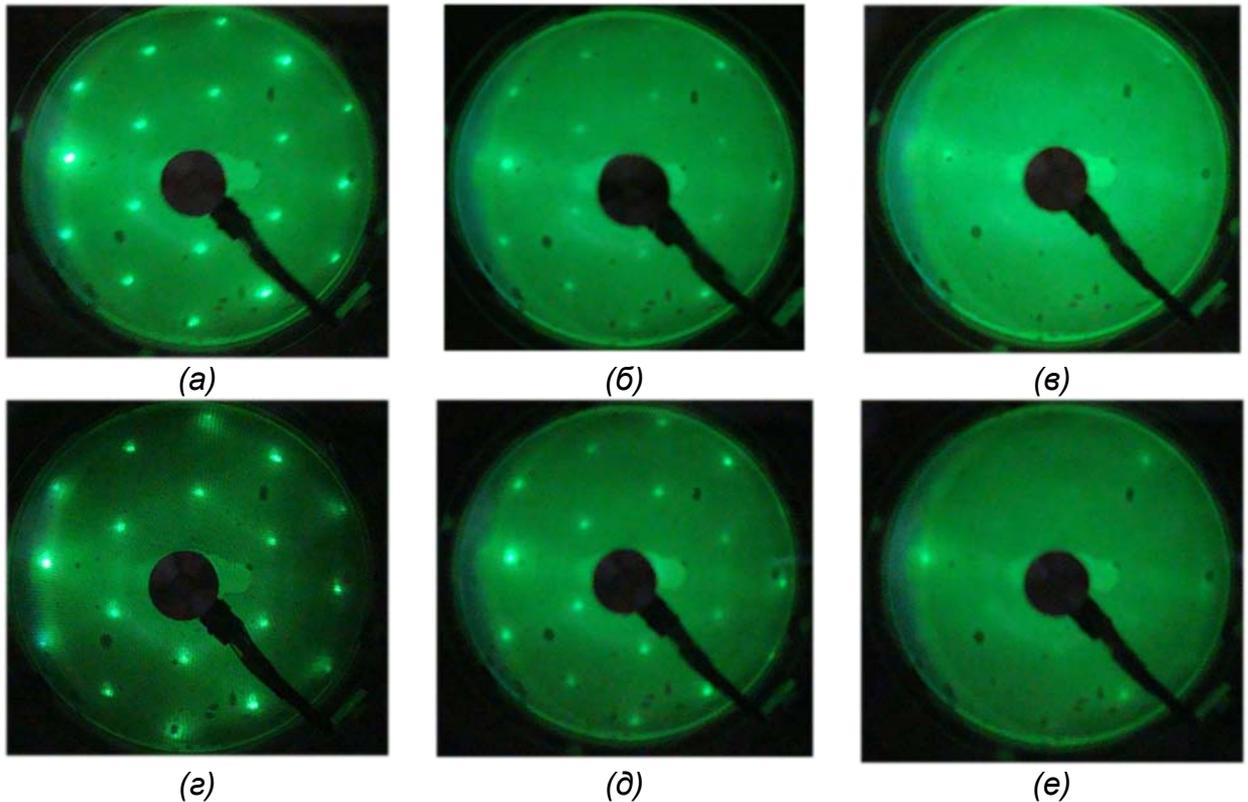


Рисунок 4.16 – Картины дифракции медленных электронов ($E_p = 72$ эВ) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ (а) до осаждения натрия и после осаждения: (б) 0,1 МС натрия, (в) 0,5 МС натрия; а также поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (г) до осаждения натрия и после осаждения: (д) 0,1 МС натрия и (е) 0,5 МС натрия при комнатной температуре.

$\text{Si}(111)7\times 7$, но и для поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, а также $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ (Рисунок 4.17). Причём уменьшение проводимости происходит тем сильнее, чем выше проводимость исходной поверхности. К тому же, необходимо отметить такую существенную деталь, как значение проводимости, до которого опускается измеряемая поверхность. Оно в точности соответствует проводимости атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ после адсорбции натрия. Это говорит о том, что адсорбция натрия полностью разрушает поверхностный канал проводимости, образованный поверхностными фазами.

Данное предположение подтверждается наблюдениями спектров ФЭСУР для поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ (Рисунок 4.18а-г). Хорошо видно, что адсорбция натрия на такую поверхность при комнатной температуре приводит к постепенному размыванию дисперсной зоны S_1 , а затем и к её полному исчезновению.

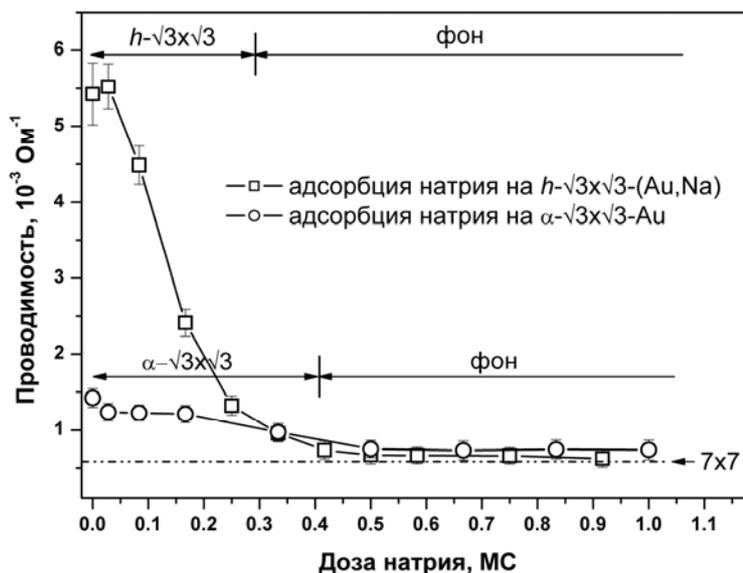


Рисунок 4.17 – Проводимость подложки и картины дифракции медленных электронов с поверхностными фазами $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ после адсорбции натрия при комнатной температуре.

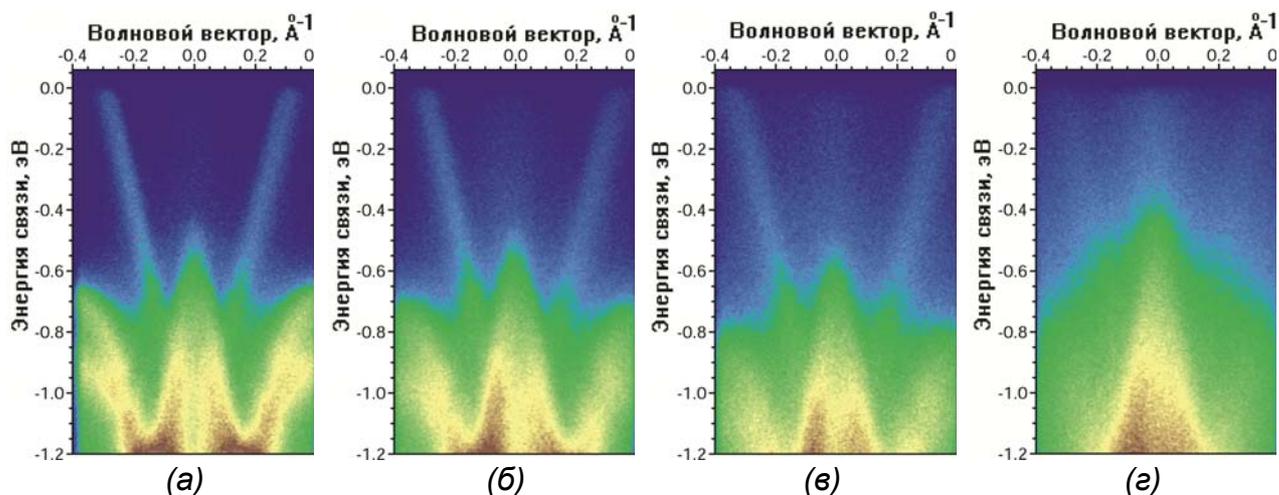


Рисунок 4.18 – Спектры ФЭСУР в точке Γ_0 для поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ после напыления (а) 0,01 мС, (б) 0,05 мС, (в) 0,15 мС и (г) 0,3 мС натрия при комнатной температуре (любезно предоставлены Д.В. Грузневым).

Таким образом, используя метод дифракции медленных электронов, сканирующей туннельной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии внутренних уровней и с угловым разрешением, а также электрические измерения поверхностной проводимости *in situ*, были изучены атомарная и электронная структура поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ после адсорбции 0,07-0,08 мС натрия и отжига при температуре около 300°C . Было обнаружено, что при этих условиях адсорбция натрия приводит к исчезновению

доменных границ поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и формированию гомогенной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$. Обнаружено, что поверхностная проводимость при этом сильно возрастает, что коррелирует с результатами наблюдений спектров ФЭСУР – формирование фазы $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ приводит к увеличению плотности поверхностных состояний S_1 и уменьшению эффективной массы носителей до $(0,14\pm 0,05)m_e$, что в 2,5 раза меньше, чем для исходной поверхности до напыления натрия ($0,3m_e$). В то же время, было установлено, что адсорбция натрия при комнатной температуре на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, как и на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, приводит к разрушению упорядоченной реконструкции и уменьшению проводимости подложки до величины, соответствующей проводимости чистого образца.

4.3 Влияние фазовых переходов на поверхностную проводимость

4.3.1 Измерение электрической проводимости при переходе от поверхностной фазы

$\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ к поверхностной фазе $\text{Si}(111)8\times 2\text{-(In,Na)}$.

Поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ представляет большой интерес для изучения электрических свойств из-за того, что она имеет ярко выраженную анизотропию кристаллической и электронной структуры, которая имеет квази-одномерный металлический характер [228,299]. Кроме того, при температуре около 130 К происходит обратимый переход от фазы 4×1 к фазе 8×2 , который характеризуется как Пайерловский и сопровождается сменой свойств поверхности от металлической к полупроводниковой [80]. Вместе с тем, в работе [64] уже отмечалось, что кристаллическая структура поверхности $\text{Si}(111)8\times 2\text{-In}$ при адсорбции 0,05 МС индия, алюминия и галлия (температура подложки составляла примерно 100 К), а также при адсорбции 0,2 МС серебра перестраивается в 4×1 . Причём данный фазовый переход при адсорбции индия, алюминия и галлия был резким, в то время как при адсорбции серебра картина дифракции электронов от поверхности 8×2 затухала постепенно, перестраиваясь в 4×1 . Такая перестройка поверхности может быть связана либо с влиянием атомов адсорбата на кристаллическую структуру поверхности (формирование новой сверхструктуры), либо с перераспределением электронной плотности в самом верхнем слое атомов. Последнее предположение считается наиболее вероятным, так как поверхность $\text{Si}(111)8\times 2\text{-In}$ является фазой, на поверхности которой формируются волны зарядовой плотности, которые, собственно и определяют периодичность поверхностной решётки [80]. Адсорбция дополнительных атомов адсорбата приводит к изменению плотности заряда на поверхности из-за его переноса с атомов адсорбата в электронную структуру поверхностной фазы. Соответственно ведёт себя и поверхностная проводимость для таких

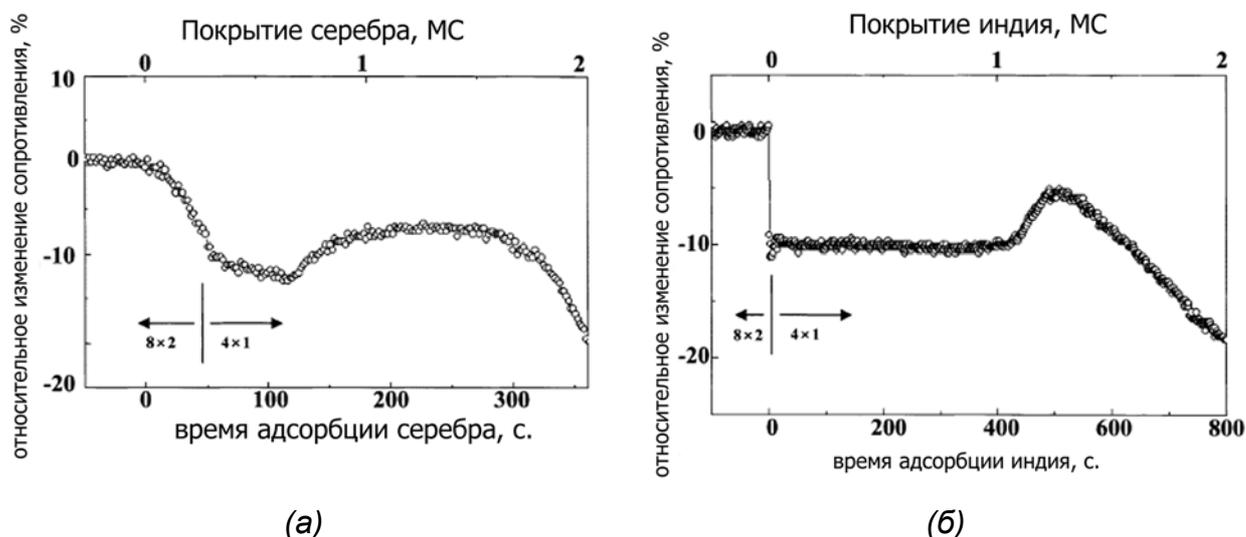


Рисунок 4.19 – Изменения сопротивления подложки Si(111) при температуре 100 К после напыления (а) серебра и (б) индия на поверхность Si(111)8×2-In [64].

систем (Рисунок 4.19). Адсорбция серебра на поверхность Si(111)8×2-In привела к постепенному уменьшению электрического сопротивления подложки (повышению проводимости), которое коррелирует с перестройкой поверхности из 8×2 в 4×1 (Рисунок 4.19а). Адсорбция же индия на поверхность Si(111)8×2-In показала, что сопротивление уменьшается (проводимость увеличивается) скачкообразно, соответственно же резкому изменению кристаллической структуры поверхности (Рисунок 4.19б). В работе [81] данные, полученные с помощью фотоэмиссионной спектроскопии внутренних уровней Si 2p, показали, что поверхность Si(111)8×2-In имеет слабо выраженный металлический характер по сравнению с фазой Si(111)4×1-In. Это подтверждают и результаты измерения проводимости: переход от фазы 4×1 к 8×2 всегда сопровождается скачкообразным уменьшением проводимости [88], и этот переход является обратимым. При обратном фазовом переходе от 8×2 к 4×1 проводимость также изменяется скачкообразно, только уже в сторону увеличения [64].

Такое явление наблюдалось, например, при охлаждении поверхности Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn до температуры ниже критической [510], адсорбции йода и калия на поверхность Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn [511], а также при адсорбции магния и бария на поверхность Si(111)7×7 [512]. Известно, что похожий фазовый переход может наблюдаться и при комнатной температуре, например, при адсорбции натрия на поверхность Si(111)4×1-In [513]. Добавление 0,2 МС натрия к такой поверхности приводит к формированию сверхструктуры Si(111)4×2-(In,Na), которая является полупроводниковой [513]. Однако, измерения поверхностной проводимости при таком фазовом переходе ранее ещё не проводились.

Для измерения проводимости подложки в процессе адсорбции натрия измерительные зонды фиксировались на поверхности образца таким образом, что можно одновременно осуществлять напыление материала и проводить измерения. Это связано с тем, что изменения проводимости могут произойти уже на начальной стадии осаждения натрия, что трудно зафиксировать при измерениях проводимости с увеличением покрытия натрия путём подвода и отвода зондовой головки. Однако при высокотемпературном прогреве подложки присутствие зондов на поверхности может плохо сказаться на однородности прогрева поверхности, так как зонды на поверхности могут отводить тепло в локальной области в непосредственной близости от зонда. Поэтому конструкция зондовой головки была разработана таким образом, что зонды отводились от поверхности подложки только при высокотемпературном отжиге (Рисунок 4.20а). Способ измерения проводимости близок к способу, представленному в работе [201], с тем отличием, что в нашем случае зонды имеют возможность отводиться от поверхности. Ток пропускался через танталовые лапки держателя, напряжение измерялось на подвесных зондах, которые с помощью пружины прижимались к образцу. При необходимости с помощью рычага зонды могут отводиться от поверхности и фиксироваться над образцом.

Измерения поверхностной проводимости образцов кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ показали (Рисунок 4.20б), что адсорбция натрия при комнатной температуре приводит к резкому уменьшению проводимости подложки уже на начальной стадии адсорбции (0,01-0,1 МС натрия). Картина дифракции медленных электронов при этом демонстрирует появление очень слабых рефлексов в виде размытых полос порядка $\frac{1}{2}$, которые соответствуют формированию структуры 4×2 . Такие полосы появляются при после адсорбции около 0,25 МС натрия. При данном покрытии проводимость является минимальной (см. рисунок 4.20б). При дальнейшем напылении индия проводимость демонстрирует уже более слабые изменения, а после остановки процесса адсорбции немного снижается до минимального уровня. Резкое уменьшение проводимости на начальной стадии адсорбции натрия на поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ говорит о том, что имеет место процесс самоорганизации, затрагивающий не только кристаллическую, но и электронную структуру исследуемой поверхности.

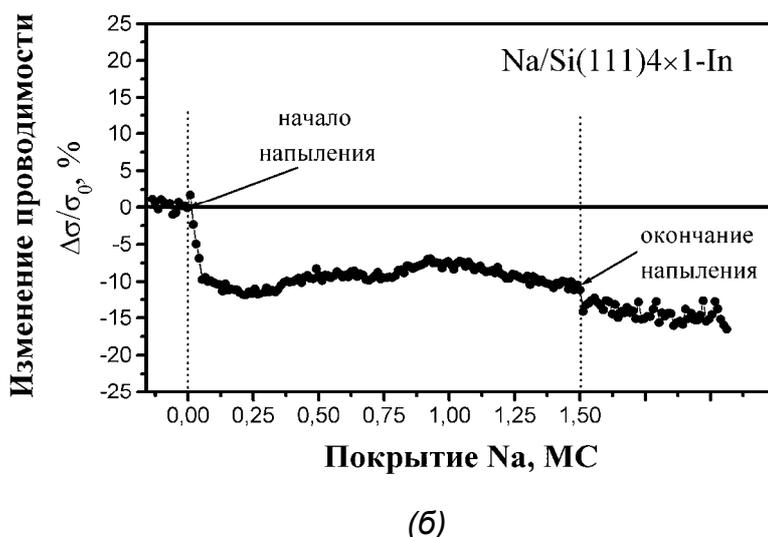
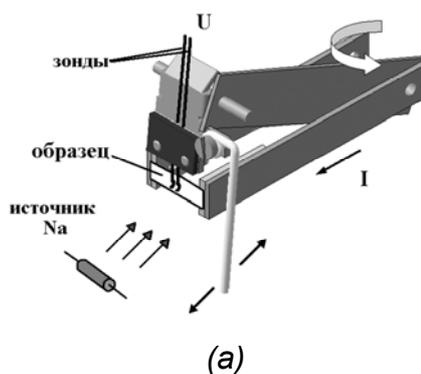


Рисунок 4.20 – (а) Схема конструкции зондовой головки, размещённой на держателе образца. (б) Влияние адсорбции натрия на электрическую проводимость поверхности Si(111)4×1-In при комнатной температуре.

Процесс формирования структуры 4×2 заключается в удвоении периода и формирования волн зарядовой плотности, как и в случае с формированием структуры 8×2. Данные, полученные с помощью высокоразрешающей спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [513] показали, что формирование фазы Si(111)4×2-(In,Na) приводит к появлению энергетической щели (105 ± 8) мэВ в спектре и исчезновению металлических состояний, характерных для поверхности Si(111)4×1-In. Смена механизма проводимости при фазовом переходе от 4×1 к 8×2 от металлической к полупроводниковой при 130 К была показана и в работе [88]. Таким образом, фазовый переход поверхности Si(111)4×1-In после адсорбции натрия уже при комнатной температуре сопровождается уменьшением проводимости из-за изменения электронной структуры поверхности.

Таким образом, было показано, что в системе $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ возможен фазовый переход к структуре $\text{Si}(111)4\times 2\text{-(In,Na)}$, который сопровождается изменением свойств поверхности от металлической к полупроводниковой и приводит к уменьшению проводимости системы. В отличие от поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$, когда осаждение натрия привело к разрушению канала проводимости [15], в случае с осаждением натрия на поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ поверхностная фаза не разрушается, а перестраивается. Ещё одним замечательным свойством является то, что переход типа металл-полупроводник в данной системе можно осуществить при комнатной температуре.

4.3.2 Фазовые переходы и электрическая проводимость в субмонослойной системе (Au,Ag)/Si(111)

Фазовые переходы привлекают повышенный интерес в физике поверхности, как с научной, так и технологической точки зрения. В том числе много работ фокусируется на фазовых переходах в двух- и одномерных системах, вызывающих переходы типа металл-полупроводник, которые могут быть перспективными для использования в нанoeлектронике. Чтобы вызвать такие переходы обычно используется два подхода. Первый связан с понижением температуры исследуемой системы, а второй – добавлением небольшого количества атомов адсорбата. Причём последний способ представляется наиболее подходящим для использования в молекулярно-лучевой эпитаксии при формировании наноструктур. Сообщения в литературе (см., например, [36,44,45]) указывают на то, что одним из таких двумерных материалов является бинарная система $(\text{Au,Ag})/\text{Si}(111)$, формирующаяся в субмонослойном диапазоне покрытий адсорбатов.

Сoadсорбция золота и серебра на поверхности $\text{Si}(111)$ ранее уже достаточно хорошо была исследована различными методами, такими как ЭОС и ДМЭ [36], ДОБЭ [46], СТМ [19,44,45,487] и ФЭСУР [487,490], а также исследовалась электрическая проводимость такой системы [19,46]. Были обнаружены такие интересные явления как формирование двумерного газа адатомов при напылении серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ [96], а также формирование двумерного электронного сплава реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ [490]. Кроме того, было обнаружено, что адсорбция небольшого количества адатомов на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ приводит к существенным структурным изменениям поверхности [43,514]. Так, адсорбция всего 0,012 МС марганца преобразует поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ в структуру $\text{Si}(111)2\sqrt{21}\times 2\sqrt{21}\text{-(Au,Mn)}$ [514], а напыление ~0,4 МС индия с последующим отжигом подложки при температуре 500°C приводит к исчезновению доменных границ и формированию гомогенной поверхности

$\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ [43], что сопровождается заполнением зоны поверхностных состояний [468] и увеличением проводимости данной поверхности [494].

Таким образом, фазовые переходы являются хорошим стимулом для изучения транспорта носителей заряда в таких системах вследствие возможности контроля и управления электрическими свойствами сверхтонких слоёв. Небольшое количество адсорбата (порядка 0,01-0,1 МС) является достаточным для того, чтобы существенно изменить природу таких слоёв, например, из полупроводниковой в металлическую, как в случае с переходом от полупроводниковой поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ к поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ с металлической зоной поверхностных состояний [19].

Напыление серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре 350°C приводит, как показали наблюдения ДМЭ, к последовательному формированию различных сверхструктур (Рисунок 4.21). После напыления $\sim 0,1$ МС серебра формируется сверхструктура с периодичностью $\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-R}\pm 21^\circ$ (Рисунок 4.21б,в). Такая структура ранее в системе (Au,Ag)/Si(111) не наблюдалась, хотя данная система достаточно хорошо ранее была изучена [19,36,44-46,487,490]. Дальнейшее напыление серебра на эту поверхность при температуре 350°C приводит к формированию структуры $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ (Рисунок 4.21е) (при адсорбции от 0,5 до 3 МС серебра), а затем – структуры $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ (Рисунок 4.21и) (при адсорбции выше 1,5 МС серебра), причём в диапазоне дозы адсорбированного серебра от 1,5 до 3 МС структуры $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ и $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ сосуществуют на поверхности (Рисунок 4.21ж,з). На рисунках 4.21в, 4.21д и 4.21з приведены схемы картин ДМЭ от поверхностей $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$, $\sqrt{93}\times\sqrt{93} + 2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ и $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} + \sqrt{21}\times\sqrt{21}$, соответственно.

На рисунке 4.22 показаны результаты измерения поверхностной проводимости и наблюдений картин ДМЭ системы (Au,Ag)/Si(111) после адсорбции серебра при температуре 350°C . Проводимость начальной подложки с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ составляла $1,9\pm 0,2 \text{ Ом}^{-1}$. После формирования реконструкции $\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ проводимость образца увеличилась до $2,4\pm 0,1 \text{ Ом}^{-1}$. После формирования фазы $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ проводимость подложки стала уменьшаться, но опять увеличивается при формировании реконструкции $\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$. Таким образом, ясно видно, как адсорбция серебра влияет на проводимость подложки. Причём влияние процесса адсорбции может проявляться с двух сторон: с одной стороны адатомы серебра могут донировать электроны в область пространственного заряда или полосу поверхностных состояний, с другой стороны атомы серебра меняют структуру поверхности и её морфологию (например, исчезновение доменных стенок поверхности уменьшает рассеяние носителей заряда).

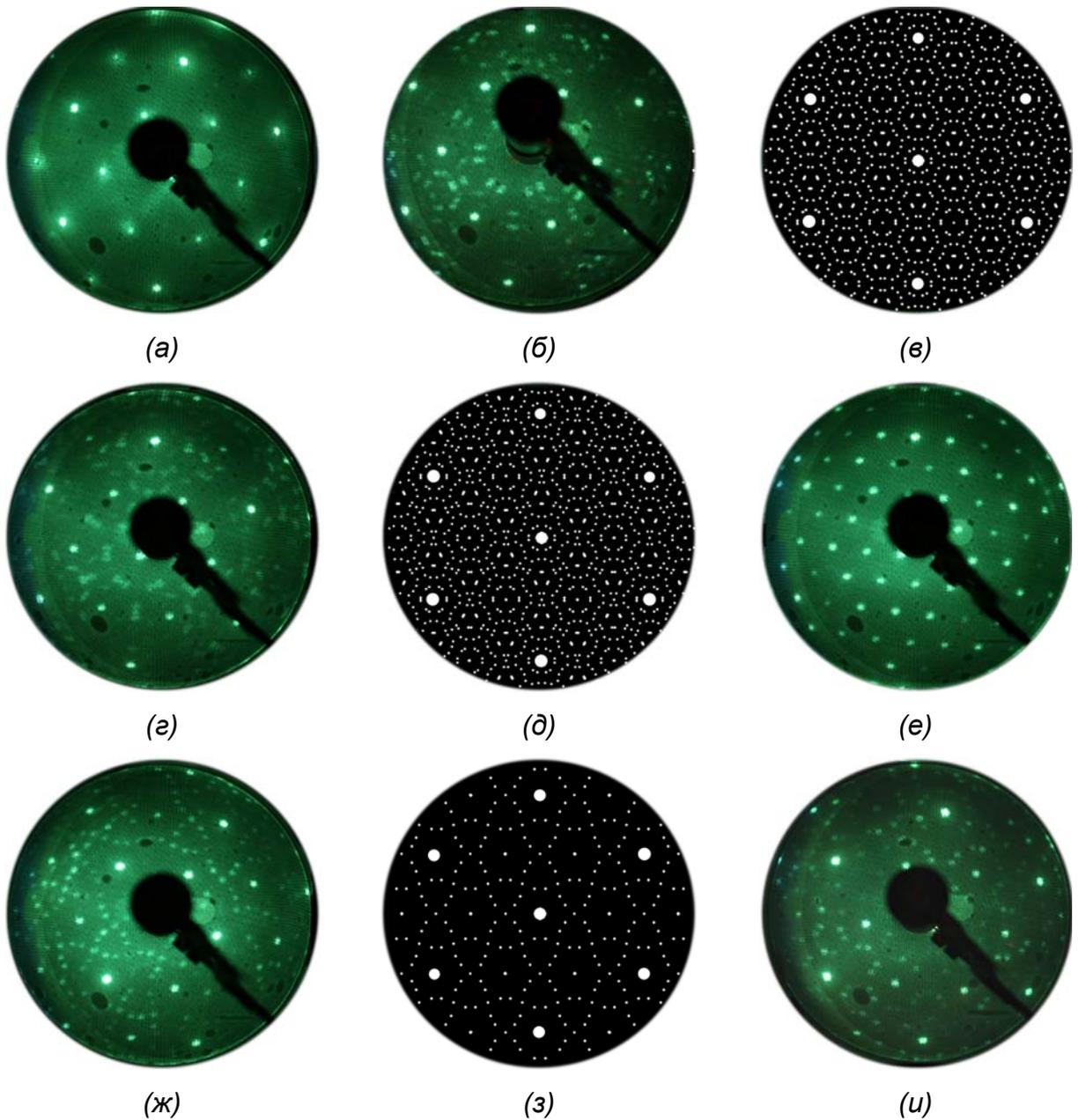


Рисунок 4.21 – Картины дифракции медленных электронов (70 эВ) после адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, находившуюся при температуре 350°C : (а) исходная поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, (б) поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$, сформированная путём адсорбции 0,1 МС серебра; (г) поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93} + 2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ (0,5 МС серебра); (е) поверхность $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ (1 МС серебра); (ж) поверхность $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} + \sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ (2 МС серебра); (и) поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ (3 МС серебра); (в, д, з) схемы картин дифракции - $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$, $\sqrt{93}\times\sqrt{93} + 2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ и $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} + \sqrt{21}\times\sqrt{21}$, соответственно.

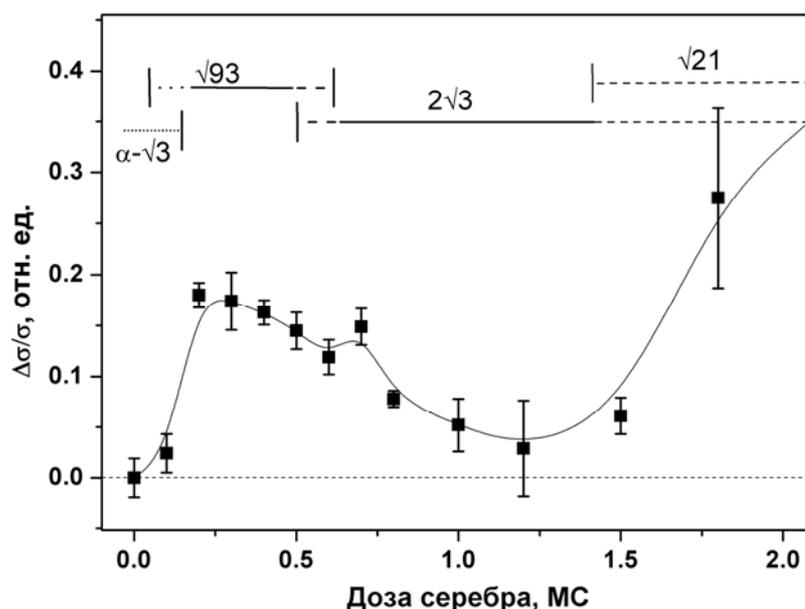


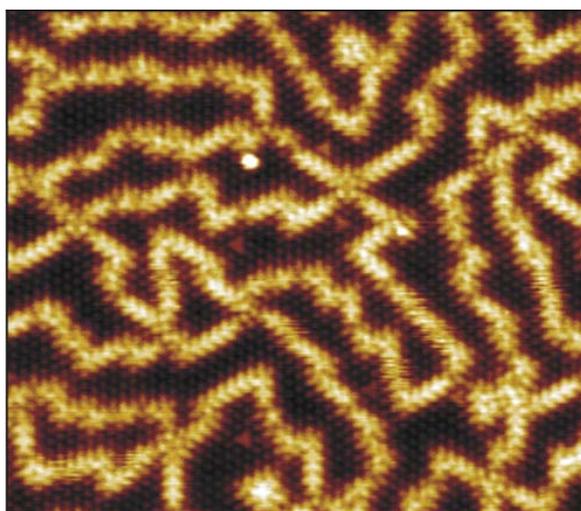
Рисунок 4.22 – Изменения проводимости образца и картин дифракции медленных электронов после адсорбции серебра на поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при температуре 350°C.

Данные СТМ подтверждают предположение о том, что атомы серебра влияют на структуру и морфологию поверхности. На рисунке 4.23 показаны картины СТМ до и после адсорбции $\sim 0,1$ МС серебра на поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при температуре 350°C. Видно, что при этом происходит исчезновение доменных границ, а поверхность становится более сглаженной, чем у исходной Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au.

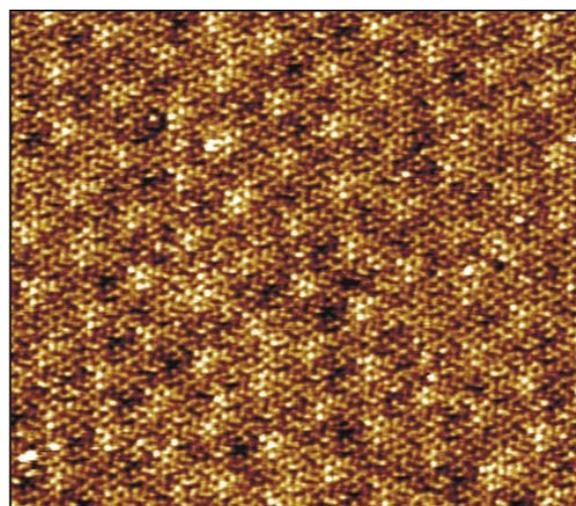
Чтобы установить, какой из эффектов оказывает влияние на проводимость, было проведено напыление серебра на поверхностные фазы, сформированные в результате таких фазовых переходов: Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, Si(111) $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$ -(Au,Ag), Si(111) $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ -(Au,Ag), Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag), а также плёнку золота с покрытием 0,8 МС, адсорбированную на поверхность Si(111) 7×7 при комнатной температуре. Важным при этом считается, что картины ДМЭ при адсорбции серебра при комнатной температуре не показывают существенных изменений структуры поверхности до примерно 2-3 МС адсорбата. Это говорит о том, что кристаллическая структура поверхности, по-видимому, остаётся неизменной, а значит изменения поверхностной проводимости, вызванные такой адсорбцией, можно отнести на счёт изменений в области пространственного заряда. Результаты измерений проводимости при такой адсорбции приведены на рисунке 4.24 для всех соответствующих поверхностей.

Видно, что электрическая проводимость поверхностей Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и Si(111) $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$ -(Au,Ag) уменьшается на начальной стадии адсорбции серебра (до 0,2 МС)

(Рисунок 4.24а, б). Как было показано в работах [19, 326], поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ имеет настолько сильный изгиб зон, что уровень Ферми на поверхности находится очень близко к максимуму валентной зоны, что приводит к формированию вблизи поверхности слоя, обогащённого дырками. После напыления серебра на такую поверхность адсорбированные атомы, являясь донорами электронов, компенсируют дырки в приповерхностном слое, создавая обеднённый слой, что и приводит к уменьшению проводимости. Аналогичное уменьшение проводимости на начальной стадии адсорбции серебра, наблюдаемое для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$, которая содержит столько же золота, как и $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (0,8 МС) и отличается лишь наличием, согласно нашей оценке, 0,01-0,02 МС серебра, также говорит о наличии у такой поверхности области пространственного заряда, обогащённой дырками. Дальнейшая адсорбция серебра приводит к появлению минимума проводимости из-за формирования обеднённого слоя (при покрытии адсорбированного серебра около 0,2 МС), а затем постепенному возрастанию проводимости вследствие формирования металлического слоя на поверхности. Формирование поверхностной фазы $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ (покрытие золота 0,8 МС, серебра 0,25 МС [515]) приводит к образованию обеднённого слоя пространственного заряда, что подтверждает поведение проводимости при дополнительной адсорбции серебра: проводимость начинает увеличиваться сразу после начала напыления (Рисунок 4.24в).



(а)



(б)

Рисунок 4.23 – Картины СТМ ($34\times 29\text{ нм}^2$) (а) исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и (б) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$.

Подобная тенденция наблюдается и в случае напыления серебра на поверхность $\text{Si}(111)7\times7$ с предварительно осаждённым 0,8 МС золота с тем отличием, что рост проводимости наблюдается при покрытии, начиная с 0,3 МС серебра, что означает, что данное количество адсорбата лишь дополняет 0,8 МС металла до полного покрытия, при котором наблюдается перколяция проводимости. При покрытии адсорбата менее 0,3 МС роста проводимости не наблюдается, следовательно, адсорбция серебра не влияет на область пространственного заряда, давая вклад лишь в проводимость металлической плёнки.

Адсорбция серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ также приводит к уменьшению проводимости на начальной стадии адсорбции (см. рисунок 4.9в), что указывает на наличие слоя объёмного заряда, обогащённого дырками, как в случае с адсорбции серебра на поверхностные фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}-(\text{Au,Ag})$. Однако, необходимо отметить, что характерной особенностью поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ является её высокая проводимость вследствие наличия металлических поверхностных состояний, а также обеднённый слой объёмного заряда [499]. Присутствие же обогащённого дырками слоя пространственного заряда в нашем случае может быть связано с тем, что поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$ имеет другой стехиометрический состав: 0,8 МС золота и 0,3 МС серебра, тогда как в работе [499] стехиометрический состав был другим: 1 МС серебра и 0,15 МС золота. Такое различие в составе поверхностной фазы может критически сказываться на свойствах приповерхностного слоя (см. п. 4.2.2).

Возвращаясь к рисунку 4.22, можно отметить, что увеличение проводимости при переходе от поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ к фазе $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}-(\text{Au,Ag})$ можно связать с исчезновением доменных границ, что наблюдается на картинах СТМ. Данный эффект наблюдается в случае адсорбции индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (см. п. 3.2.2). Здесь необходимо принять во внимание, что содержание серебра в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}-(\text{Au,Ag})$ оценивается как 0,01-0,02 МС, что явно недостаточно, чтобы слой пространственного заряда изменить с обогащённого дырками на обеднённый. Однако, когда концентрация серебра достигает 0,25 МС, как в случае с поверхностной фазой $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}-(\text{Au,Ag})$, этого количества серебра хватает для формирования обеднённого слоя. В результате проводимость такой подложки уменьшается и начинает увеличиваться, когда на поверхности формируется поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au,Ag})$, которая обладает более высокой проводимостью.

Таким образом, были исследованы структурные и электрические свойства двумерной бинарной системы (Au,Ag)/Si(111). Адсорбция серебра на поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при температуре 350°C привела к формированию серии упорядоченных реконструкций в зависимости от дозы напылённого серебра. Так, при адсорбции 0,01-0,02 МС серебра была обнаружена реконструкция Si(111)- $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$ -(Au,Ag), проводимость которой выше, чем для исходной поверхности. Изменения поверхностной проводимости являются результатом влияния различных факторов – проводимости поверхностных состояний, влияния слоя объёмного заряда в приповерхностной области, а также морфологии поверхности (влияние доменных стенок).

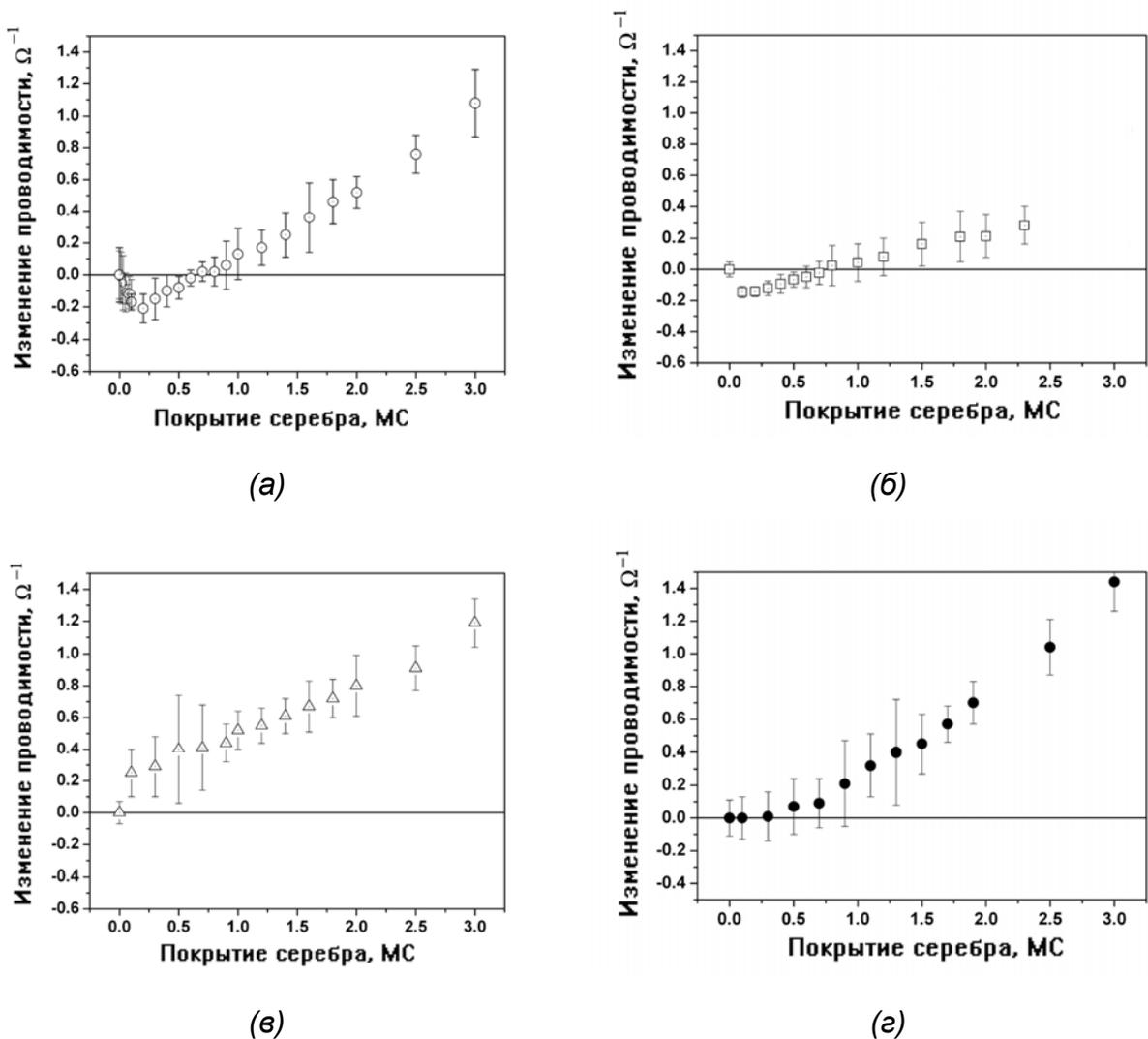


Рисунок 4.24 – Изменения поверхностной проводимости после адсорбции серебра при комнатной температуре на поверхности (а) Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, (б) Si(111)- $\sqrt{93}\times\sqrt{93}$ -(Au,Ag), (в) Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ -(Au,Ag), (г) на поверхность Si(111)- 7×7 , предварительно покрытой 0,8 МС золота.

4.3.3 Электрическая проводимость при переходе от поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ к поверхностной фазе $\text{Si}(111)6\times6\text{-(Au,Ag)}$

Другой пример фазового перехода – это переход от поверхностной фазы $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ к поверхностной фазе $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$. Данный переход осуществляется при прогреве поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при 650°C , а затем медленном остывании примерно в течение 10 минут, и в литературе был описан как переход стекло – кристалл [73,325,328,461]. Такой механизм был предложен в связи с тем, что поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ представляет собой массив неупорядоченных доменных границ и на картине дифракции медленных электронов выглядит, как структура $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ с наличием диффузных колец вокруг рефлексов $1/\sqrt{3}$ (Рисунок 4.25а), а на картине СТМ данная поверхность представляет собой массив небольших доменов $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, отделённых друг от друга доменными границами, образующих неупорядоченную структуру (Рисунок 4.25г). Поверхность $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$, напротив, представляет структуру $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ с упорядоченными доменными границами (Рисунок 4.25д). При этом проводимость поверхности $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$ оказалась выше, чем для $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$: $(2,1\pm 0,2)\cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$ и $(1,5\pm 0,1)\cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$, соответственно, хотя они почти не отличаются между собой по концентрации в них атомов золота, соответствующей примерно покрытию 1 МС [73].

Был предложен другой способ сформировать структуру 6×6 без использования длительного отжига – адсорбция небольшого количества серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре 350°C (Рисунок 4.25в,е). Кроме того, было установлено, что адсорбция около 0,3 МС золота также приводит к формированию структуры 6×6 . Данные способы формирования поверхности 6×6 говорят о том, что перестройка доменных границ в упорядоченную фазу происходит за счёт дополнительных адатомов серебра или золота, под влиянием которых доменные границы упорядочиваются. При этом оказалось, однако, что проводимость поверхности $\text{Si}(111)6\times6\text{-(Au,Ag)}$ ниже, чем проводимость поверхности $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$ (см. таблицу 4.2).

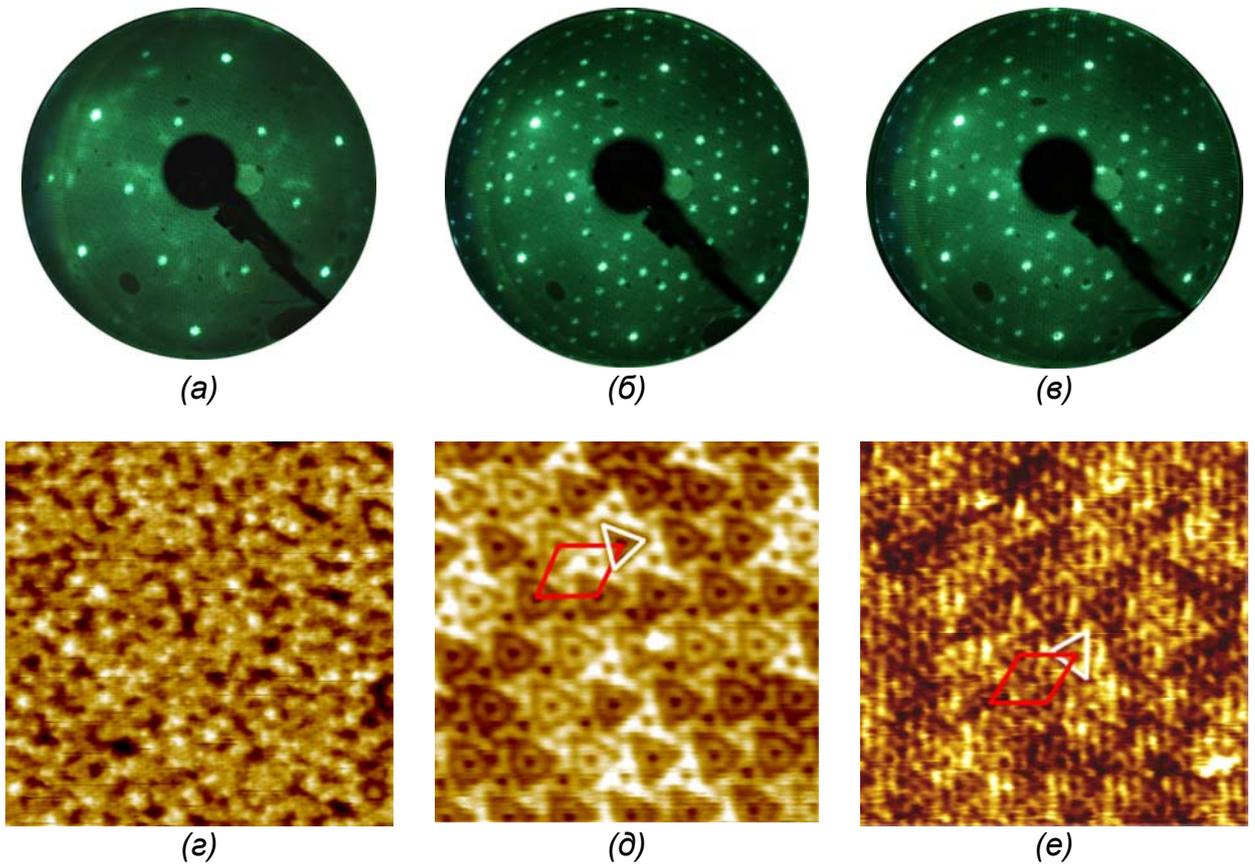


Рисунок 4.25 – Картины ДМЭ (а) исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, (б) поверхности $\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$, сформированной прогревом поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ в течение 10 минут; (в) поверхности $\text{Si}(111)6\times 6\text{-(Au,Ag)}$. Картины СТМ (г) исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ ($40\times 40\text{ нм}^2$), (д) поверхности $\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$ ($16\times 16\text{ нм}^2$), сформированной прогревом поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ в течение 10 минут; (е) поверхности $\text{Si}(111)6\times 6\text{-(Au,Ag)}$ ($16\times 16\text{ нм}^2$).

Таблица 4.2 – Изменения проводимости $\Delta\sigma$ для поверхностных фаз в системе $(\text{Au,Ag})/\text{Si}(111)$ относительно проводимости атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ ($\sigma_{7\times 7}=(0,6\pm 0,1)\times 10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}$).

Поверхностная фаза	Проводимость $\Delta\sigma$, $10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}$
$\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	$1,5\pm 0,1$
$\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$	$2,1\pm 0,2$
$\text{Si}(111)6\times 6\text{-(Au,Ag)}$	$1,7\pm 0,1$
$\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$ “восстановленная”	$2,1\pm 0,2$

Измерения поверхностной проводимости подложки с поверхностными фазами Si(111)6×6-Au и Si(111)6×6-(Au,Ag) после адсорбции на них атомов серебра при комнатной температуре показали (Рисунок 4.26), что в обоих случаях на начальной стадии адсорбции серебра (до ~0,2 МС) поверхностная проводимость уменьшается, а затем начинает возрастать при более высоких покрытиях серебра. Похожие изменения проводимости наблюдаются при напылении золота на реконструированную поверхность Au/Si(111) и связаны с изменением свойств объёмного заряда в приповерхностной области подложки [19]. При этом, согласно наблюдениям поверхности с помощью ДМЭ, при адсорбции серебра упорядоченная структура 6×6 сохраняется до покрытия 2-3 МС серебра. Это означает, что рост пленки адсорбата является преимущественно островковым, а затем островки начинают срастаться между собой, формируя неупорядоченную металлическую плёнку [19]. При этом уровень Ферми для поверхности Si(111)6×6-Au, как показали результаты исследований с помощью спектроскопии внутренних уровней [326], находится ниже, чем для исходной поверхности Si(111)7×7 на 0,316 эВ, то есть область пространственного заряда является обогащённой дырками по сравнению с поверхностью 7×7, пространственный заряд которой является обеднённым [19]. Адсорбция серебра на такую поверхность из-за переноса заряда от адсорбированных атомов в подложку приводит сначала к формированию обеднённого слоя, а затем концентрация носителей в приповерхностной области постепенно начинает увеличиваться, что отражается как постепенное увеличение проводимости.

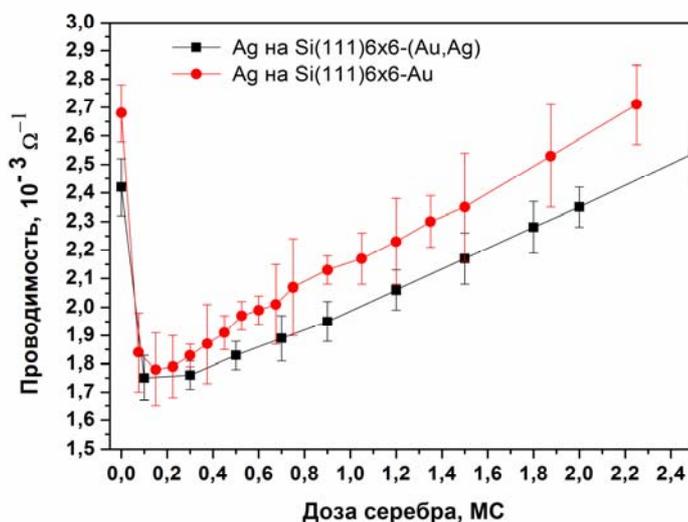


Рисунок 4.26 – Проводимость поверхности Si(111)6×6-Au и Si(111)6×6-(Au,Ag) после адсорбции серебра при комнатной температуре.

Однако присутствие атомов серебра в поверхностной фазе $\text{Si}(111)6\times 6-(\text{Au},\text{Ag})$ возможно приводит к дополнительному легированию электронной структуры приповерхностной области подложки, благодаря чему обогащенная дырками область пространственного заряда начинает становиться обеднённой, в результате чего изменение (уменьшение) проводимости на начальной стадии адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)6\times 6-(\text{Au},\text{Ag})$ является более слабым. При этом с возрастанием покрытия адсорбированного серебра механизм роста плёнки адсорбата сохраняется таким же, как и для поверхности $\text{Si}(111)6\times 6-\text{Au}$.

Таким образом, было установлено, что фазовый переход от поверхности $\beta-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ к поверхности 6×6 (переход стекло-кристалл) может быть осуществлён несколькими способами, в том числе дополнительной адсорбцией 0,3 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)-\beta-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$ при температуре 350°C . Показано, что проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)6\times 6-(\text{Au},\text{Ag})$ оказалась ниже, чем для $\text{Si}(111)6\times 6-\text{Au}$ из-за того, что атомы серебра в $\text{Si}(111)6\times 6-(\text{Au},\text{Ag})$ оказывают влияние на свойства объёмного заряда в приповерхностной области подложки.

4.4 Заключение к главе 4

Продемонстрировано, что адсорбция дополнительных атомов на реконструированную поверхность кремния приводит к изменению поверхностной проводимости подложки. Данные изменения связаны с увеличением концентрации носителей заряда в поверхностных состояниях исходной поверхности, как, например, в случае с адсорбцией индия или натрия на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. Данный эффект напоминает процесс легирования в объёмных полупроводниках с той разницей, что увеличение плотности поверхностных состояний происходит в самом верхнем (реконструированном) слое поверхности подложки. Кроме того, дополнительная адсорбция атомов может привести и наоборот, к уменьшению проводимости двумерной системы, как в случае перехода от поверхности $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ к поверхности $\text{Si}(111)4\times 2\text{-(In,Na)}$, или в случае адсорбции натрия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(In,Na)}$, когда на начальной стадии адсорбции натрия свойства поверхности изменяются от металлической до полупроводниковой. Таким образом, существует возможность на поверхности кремния не только формировать упорядоченные структуры с различной проводимостью, но и управлять их свойствами, контролируя количество адсорбированного материала в субмонослойном диапазоне покрытий.

1. Изучено влияние поверхностных фаз в системе $(\text{Au,In})/\text{Si}(111)$ на электрическую проводимость подложки. Показано, что адсорбция до 0,7-0,8 МС индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ приводит к увеличению поверхностной проводимости (примерно в 2,5 раза) за счёт увеличения плотности электронных состояний, а более 0,8 МС – к её уменьшению из-за рассеяния носителей заряда на островках. В то же время установлено, что адсорбция индия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ не приводит к увеличению проводимости из-за того, что доменные границы блокируют формирование двумерного газа адатомов, в результате чего атомы индия агломерируются в пределах доменов поверхности и не оказывают влияние на электронные свойства поверхности.
2. Установлено, что при покрытии индия порядка 2,5 МС кратковременный отжиг поверхности $\text{In}/\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при 600°C или адсорбция 0,35 МС золота и 1 МС индия на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ при комнатной температуре приводят формированию реконструкции $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, вклад которой в поверхностную проводимость подложки составил $(1,5\pm 0,2)\times 10^{-4}$ Ом⁻¹/□. При

адсорбции 0,35 МС золота и 2-2,5 МС индия на поверхностную фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In при комнатной температуре формируется реконструкция $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -(Au,In), вклад которой в поверхностную проводимость подложки составил $(3,2\pm 0,4)\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

3. Исследована электрическая проводимость подложки кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag). Обнаружено, что в зависимости от соотношения количества золота и серебра в данной структуре поверхностная проводимость такой подложки различается: при суммарном покрытии золота и серебра в пределах 1,1-1,2 МС поверхностная проводимость подложки с фазой $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) растёт при увеличении покрытия золота и, соответственно, уменьшении покрытия серебра. Анализ поведения проводимости поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Au,Ag) при адсорбции серебра свидетельствует о влиянии слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки на результаты измерений.
4. Установлено, что адсорбция 0,07-0,08 МС натрия на поверхностные фазы $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6\times 6\text{-Au}$ при 300°C приводит к исчезновению доменных границ исходной поверхности и существенному повышению проводимости подложки. Показано, что данный процесс адсорбции сопровождается увеличением концентрации электронов в зоне S_1 поверхностных состояний с 0,1 до 0,4 электрона на элементарную ячейку и уменьшением эффективной массы электронов с $0,3m_e$ до $(0,14\pm 0,02)m_e$. Установлено, что данные изменения электронной структуры поверхности приводят к увеличению проводимости более чем в 3 раза. Продемонстрировано, что адсорбция натрия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ при комнатной температуре, наоборот, уменьшает проводимость, а плотность состояний в зоне S_1 исчезает.
5. Показано, что согласно наблюдениям ДМЭ, адсорбция 0,25 МС натрия на поверхность $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ при комнатной температуре приводит к формированию поверхностной реконструкции 4×2 . Продемонстрировано, что смена поверхностной реконструкции 4×1 на 4×2 сопровождается уменьшением поверхностной проводимости. Данное уменьшение связано с изменением свойств поверхности от металлической к полупроводниковой.

6. Показано влияние фазовых переходов в бинарной системе (Au,Ag)/Si(111) на поверхностную проводимость. Установлено, что адсорбция 0,1 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при 350°C приводит к формированию реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ и увеличению проводимости подложки, а дальнейшая адсорбция до 0,25 МС серебра приводит к формированию упорядоченной структуры $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ и, соответственно, уменьшению проводимости. Адсорбция более 2,5 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при 350°C приводит к формированию упорядоченного двумерного сплава $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$, при этом поверхностная проводимость подложки существенно повышается.

7. Установлено, что фазовый переход от поверхности $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ к поверхности 6×6 (переход стекло-кристалл) может быть осуществлён несколькими способами, в том числе дополнительной адсорбцией 0,3 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ при температуре 350°C . Показано, что проводимость поверхностной фазы $\text{Si}(111)6\times6\text{-(Au,Ag)}$ оказалась ниже, чем для $\text{Si}(111)6\times6\text{-Au}$ из-за того, что атомы серебра в фазе $\text{Si}(111)6\times6\text{-(Au,Ag)}$ оказывают влияние на свойства объёмного заряда в приповерхностной области подложки.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУР НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

5.1 Введение

В связи с уменьшением размеров полупроводниковых структур, входящих в состав интегральных схем, и повышением их плотности на поверхности кристалла ощущается потребность в технологиях создания проводников, которые при очень малой толщине сохраняли бы свои свойства, например, высокую электропроводность. Добиться снижения толщины проводников без существенных потерь их электрических характеристик можно, повышая структурное совершенство и качество выращенных структур. Многочисленные исследования, проводящиеся с 70-80-х годов прошлого века и до настоящего времени, посвящённые процессам роста металлов, демонстрирующих высокие электрофизические параметры (медь, золото), на чистой поверхности кремния показали, что их адсорбция чаще всего приводит к сильному перемешиванию на границе раздела с подложкой и формированию силицидов [516-523]. При этом эпитаксиальный рост возможен только на достаточно толстом неупорядоченном слое силицида [517]. Одним из способов улучшения параметров роста плёнок является использование затравочного слоя, который пассивирует поверхность подложки, предотвращая взаимодействие атомов металла с кремнием [524,525]. Такими слоями могут являться и поверхностные реконструкции [56,526]. Целью таких модификаций является изменение основных свойств поверхностей, приводящие к смене режима роста плёнки, предотвращению перемешивания атомов адсорбата с атомами подложки.

Разработка методов создания наноструктур с использованием полупроводниковых, металлических и других материалов является одной из основных задач нанoeлектроники. Не менее важно знать их свойства, а также способы измерения их электрофизических параметров. В данной главе рассматриваются вопросы, как модификацией поверхности кремния поверхностными реконструкциями можно решить задачу контролируемого роста твёрдотельных наноструктур, таких как сверхтонкие плёнки (толщиной менее 10 нм) и нанопроволоки.

5.2 Влияние начальных стадий роста сверхтонких плёнок адсорбатов на поверхностную проводимость подложки Si(100)2×1

В главе 3 уже говорилось о том, что адсорбция чужеродных атомов и молекул на реконструированную поверхность кремния приводит к разрушению её кристаллической структуры и, соответственно, уменьшению поверхностной проводимости подложки. Таким образом, канал проводимости, образованный поверхностной фазой, разрушается, и

проводимость подложки уменьшается. Далее будет показано, что в принципе адсорбция чужеродных атомов не всегда приводит к исчезновению канала проводимости и, соответственно, уменьшению проводимости, а иногда и наоборот, такая адсорбция приводит к формированию нового канала проводимости – сверхтонкой металлической плёнки. В данном разделе рассмотрим результаты измерения поверхностной проводимости при напылении различных адсорбатов на поверхность Si(100)2×1: золота, сурьмы и алюминия в субмонослойном диапазоне покрытий (от 0 до 1 МС).

5.2.1 Измерение проводимости при напылении золота на поверхность Si(100)2×1

Как известно, золото является хорошим проводником (электропроводность объёмного материала при комнатной температуре равна $4,55 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [118]), поэтому начальные стадии формирования плёнок золота всегда представляли повышенный интерес [527,528]. Из литературных данных известно, что при покрытии золота менее 1 МС перемешивания с атомами кремния при комнатной температуре не происходит и золото растёт двумерными островками, постепенно заполняя всю поверхность подложки [529]. Исследование поверхностной проводимости подложки на начальной стадии осаждения материала позволит определить покрытие, необходимое для формирования проводящего канала на поверхности в случае, когда плёнка является неупорядоченной.

Были проведены электрические измерения поверхностной проводимости подложки кремния после напыления золота на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре. Кристаллическая структура поверхности отслеживалась с помощью метода ДМЭ. Наблюдения картин ДМЭ (Рисунок 5.1) после напыления золота на подложку показали, что интенсивности рефлексов поверхности 2×1, соответствующие структуре поверхностной фазы чистого кремния Si(100)2×1, постепенно затухают с увеличением количества осаждённого золота, затем становятся диффузными, и одновременно увеличивается интенсивность фона. При покрытии золота около 1 МС фон продолжает усиливаться, и наблюдается структура 1×1 – рефлексы от объёмной решётки подложки. При дальнейшем увеличении покрытия золота картина ДМЭ 1×1 постепенно затухает и исчезает при покрытии адсорбата около 3-3,5 МС [250]. Это говорит о постепенном нарушении дальнего порядка поверхностной решётки, и формировании неупорядоченной плёнки. Данные наблюдений структуры поверхности методом ДМЭ соответствуют фазовой диаграмме для системы Au/Si(100) при напылении золота на поверхность Si(100) при комнатной температуре, полученной в работе [250].

При измерении электрической проводимости такой подложки можно отметить следующие особенности. На начальном этапе напыления наблюдается уменьшение

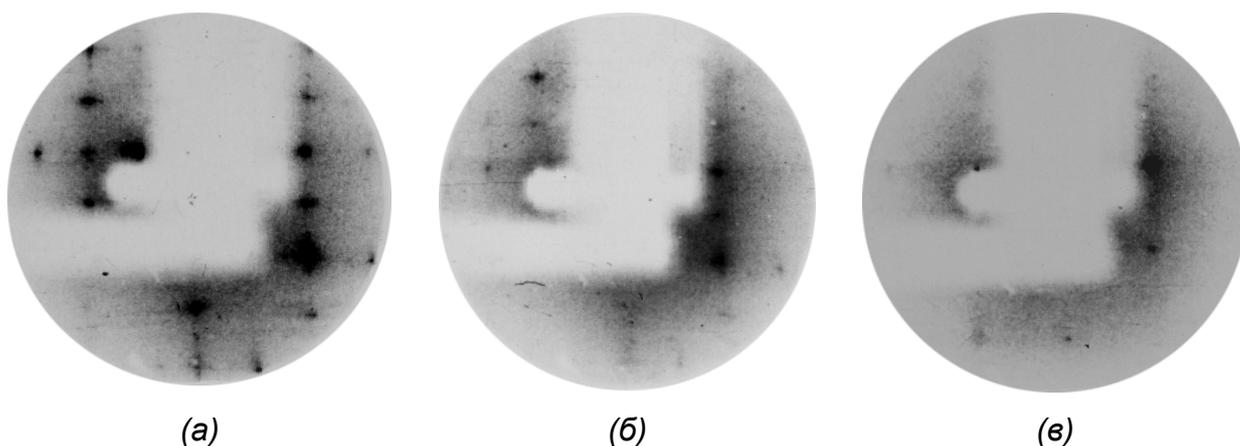


Рисунок 5.1 – Картины ДМЭ поверхности кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$ после адсорбции золота: (а) 0,1 МС ($E_p=96$ эВ), (б) 0,5 МС ($E_p=96$ эВ), (в) 1 МС ($E_p=87$ эВ) - при комнатной температуре.

проводимости подложки (Рисунок 5.2). Если после того, как проводимость уменьшилась, продолжать напылять золото, то проводимость некоторое время остаётся неизменной. При дальнейшем напылении, когда покрытие адсорбата составляет около 0,5 МС, поверхностная проводимость начинает расти и становится сначала такой же, как у подложки до начала напыления золота, а затем выше, чем для кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(100)2 \times 1$. В последнем случае ДМЭ демонстрирует картину 1×1 с фоном, что говорит о наличии на поверхности неупорядоченной плёнки адсорбата. Проводимость при покрытии плёнки около 1 МС мы рассмотрим далее, а в данном случае необходимо обратить внимание на проводимость подложки на начальной стадии напыления золота.

Наблюдения роста плёнки золота при комнатной температуре методом СТМ [529] показывают, что на начальной стадии напыления атомы адсорбата находятся на поверхности изолированно друг от друга, равномерно распределяясь по поверхности и не скапливаясь на краях ступеней. При этом никаких упорядоченных структур на поверхности не образуется, как в случае, например, с формированием поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$ путем осаждения алюминия на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ при комнатной температуре (см. п. 2.2.3).

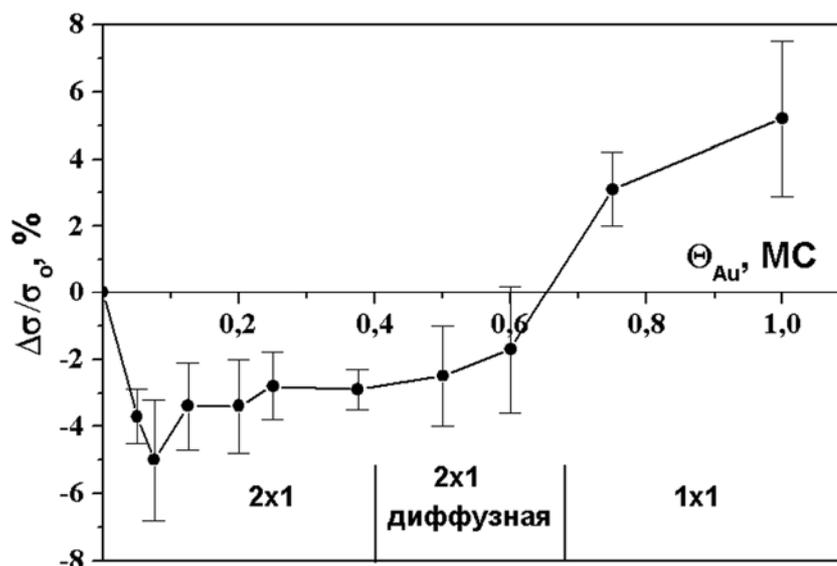


Рисунок 5.2 – Изменения проводимости при напылении золота на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре.

Похожее поведение проводимости наблюдалось и в случае адсорбции золота (Рисунок 5.3а), серебра (Рисунок 5.3б) и свинца на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре [19,177,178,218,531-533] на начальной стадии адсорбции (примерно от 0 до 0,2 МС). Авторы этих работ изначально предполагали, что повышение сопротивления связано с возможным изменением изгиба зон в приповерхностной области подложки, однако такой подход не объясняет увеличение сопротивления. Так, наблюдение спектров ФЭС внутренних уровней Si 2p и валентной зоны поверхности Si(111)7×7 при адсорбции 0,2 МС серебра показало [534], что плотность состояний S_1 , которые приписываются оборванным связям кремния, изменяется, соответственно меняя электронные свойства поверхности от металлической до полупроводниковой. Оценочная величина изменения проводимости при таком переходе составляет порядка 10^{-6} Ом^{-1} [19]. При этом спектроскопия внутренних уровней демонстрирует линейный сдвиг в сторону низких энергий, что указывает на изгиб энергетических зон вверх на $\sim 0,26 \text{ эВ}$ при покрытии серебра 1 МС [534]. Уровень Ферми при этом смещается от первоначальной величины 0,48 до энергии 0,37 эВ выше валентной зоны, оставаясь в обеднённой области, что не оказывает влияние на поверхностную проводимость (Рисунок 5.3в). Другими словами сдвиг уровня Ферми не имеет отношение к наблюдаемому увеличению сопротивления (уменьшения проводимости). Обычно изменения проводимости приповерхностного слоя объёмного заряда связаны, например, с переходом уровня Ферми из области обеднения в область накопления заряда или наоборот, а также при переходе поверхности из состояния с одним типом проводимости в состояние с другим типом (инверсия) [19]. В работе [218]

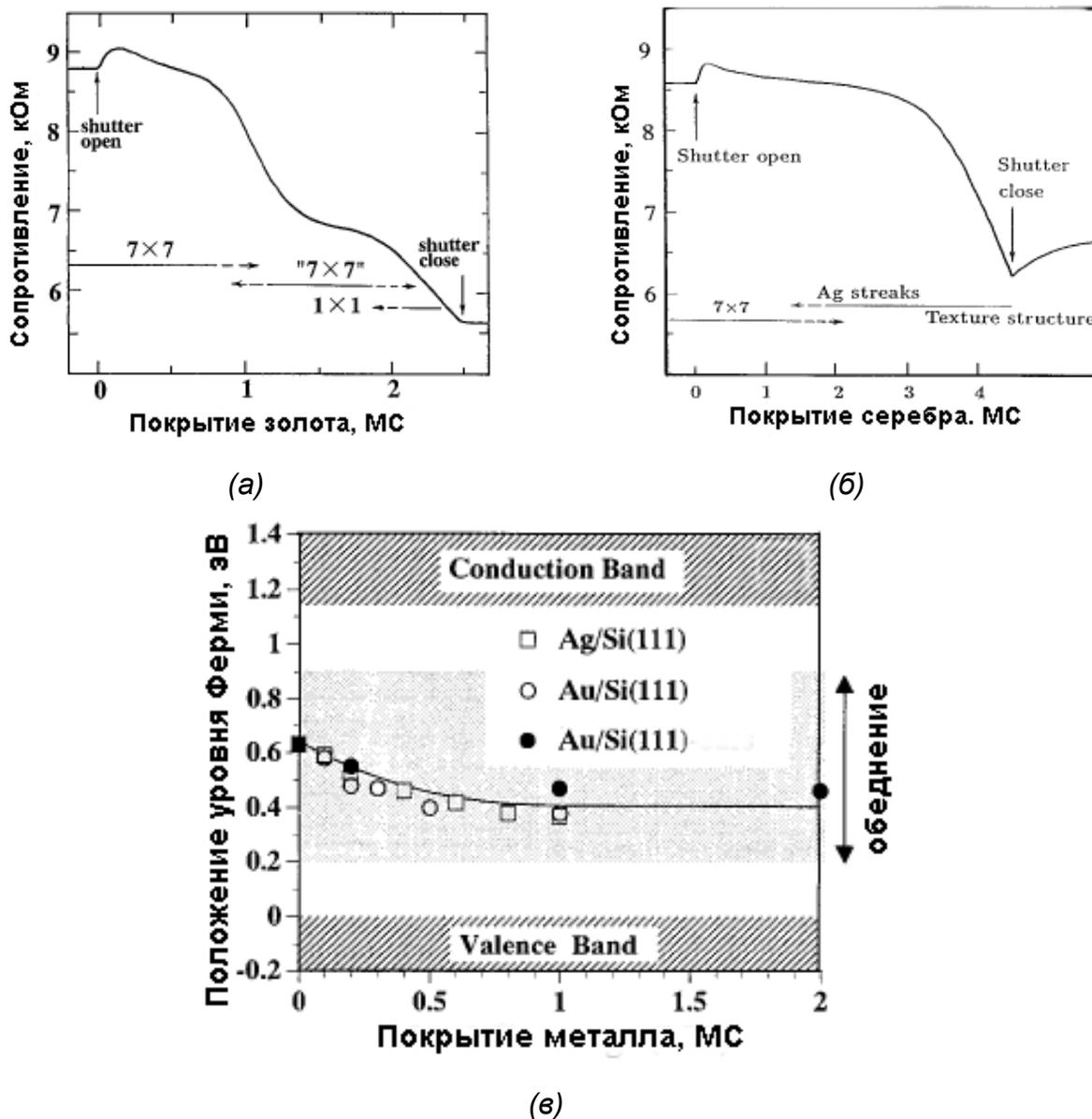


Рисунок 5.3 – Изменение сопротивления подложки Si(111)7×7 при адсорбции (а) золота и (б) серебра при комнатной температуре. (в) Движение положения уровня Ферми при адсорбции золота и серебра на поверхность Si(111)7×7 [19].

высказано предположение, что наблюдаемое повышение электрического сопротивления на начальной стадии адсорбции свинца (0,06 МС) на поверхность Si(111)7×7 связано с тем, что при данном покрытии атомы свинца осаждаются на половину ячейки структуры 7×7. В результате такого осаждения в этой области формирующегося кластера исчезают поверхностные состояния, что подтверждается данными работы [172].

Таким образом, повышение сопротивление подложки на начальной стадии напыления золота не является следствием изгиба зон в приповерхностной области подложки, что говорит о том, что уменьшение проводимости вполне возможно связано с тем, что до напыления золота на поверхности уже существовал канал проводимости, образованный

поверхностной фазой $\text{Si}(100)2\times 1$. Данная поверхность по литературным данным является полупроводниковой [241-243], а в работе [244] приводятся результаты оценки её электрической проводимости, проведённые в эксперименте, где поверхностная фаза была сформирована на плёнке кремния, выращенной на слое оксида кремния. В нашем случае, если судить по результатам наблюдения картин ДМЭ, напыление атомов золота при комнатной температуре приводит к разрушению кремниевых димеров, которые являются отличительными признаками кристаллической структуры поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 1$. Атомы золота при этом вытесняют атомы кремния из димеров, приводя к разрушению её кристаллической и, следовательно, и электронной структуры, при этом новых поверхностных фаз при комнатной температуре на поверхности подложки не образуется. Это соответствует результатам работы [535], где было отмечено исчезновение энергетических состояний в запрещённой зоне, которые существовали до напыления золота на поверхность $\text{Si}(100)2\times 1$. При разрушении поверхностной фазы адсорбированными атомами канал проводимости, сформированный данной фазой, исчезает, что наблюдается как повышение электрического сопротивления подложки. Такой разрушенный слой может рассеивать носители заряда, которые двигаются в поверхностной фазе (в том числе и в области пространственного заряда), таким образом, увеличивая электрическое сопротивление подложки [536,537].

Из предположения, что наблюдаемое уменьшение проводимости на начальной стадии адсорбции золота на поверхность $\text{Si}(100)$ связано с разрушением поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 1$ можно оценить её вклад в проводимость подложки. Наша оценка изменений проводимости показывает, что для подложки с номинальным сопротивлением $50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ поверхностная проводимость которой составляет $(74,5\pm 0,4)\cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, вклад поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 1$ в проводимость подложки оценивается как $(1,0\pm 0,4)\cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$, что сравнимо с оценкой проводимости, данной в работе [244]. В работе [259] было отмечено подобное поведение и для субмонослойной системы $\text{Au}/\text{Si}(111)$ на начальной стадии напыления золота при комнатной температуре, сопровождающейся разрушением поверхностной фазы $\text{Si}(111)7\times 7$, и, соответственно, уменьшением проводимости подложки. Для данной системы измерения, проведённые методом РФЭС, показали, что уровень Ферми с увеличением покрытия золота сдвигается незначительно, оставаясь в области обеднения [517]. Это говорит о том, что изменения в области пространственного заряда являются незначительными, а значит и повышение сопротивления на начальной стадии напыления связано с разрушением кристаллической структуры поверхностной фазы (исчезновением канала проводимости на поверхности подложки).

Как известно, при напылении до 1 МС золота при комнатной температуре на поверхности Si(100) образуется неупорядоченная плёнка адсорбата [250]. Рефлексы картины ДМЭ 2×1 чистой поверхности кремния на начальной стадии напыления затухают, затем картина переходит в диффузную 2×1 (Рисунок 5.1), а при дальнейшем напылении золота устанавливается картина 1×1 , что соответствует покрытию золота на поверхности Si(100) более 0,6 МС [250]. На начальном этапе напыления ухудшение картины ДМЭ связывается с процессом разрушения поверхностной фазы Si(100) 2×1 . При этом на данном этапе напыления золота поверхностная проводимость уменьшается (см. рисунок 5.2) по сравнению с чистой подложкой. При дальнейшем же напылении золота, когда его покрытие составляет около 0,5 МС, поверхностная проводимость начинает возрастать и становится сначала такой же, как у чистой подложки, а затем, при увеличении покрытия золота, и выше, чем для кремния с поверхностной фазой Si(100) 2×1 . При этом ДМЭ демонстрирует картину дифракции 1×1 с фоном (Рисунок 5.1в), что говорит о наличии на поверхности неупорядоченной плёнки адсорбата, которая при покрытии выше 0,6 МС может представлять собой металлическую плёнку из атомов золота [529], в достаточной степени сплошную, чтобы образовывать перколяционные пути для носителей заряда, но имеющую большое количество дефектов. Электрическая проводимость в такой плёнке должна осуществляться уже как в объёмном материале, не исключая, конечно, влияния размерных эффектов [137-139].

Основной проблемой при выращивании сверхтонкой плёнки золота на кремнии при комнатной температуре является возможность перемешивания атомов золота с кремнием на границе раздела плёнка-подложка. Известно [250], что эта граница может быть сильно размыта вследствие этого перемешивания с образованием силицида золота, однако, данные различных работ [27,529,530,535,538-541] расходятся в оценке критической толщины плёнки золота, при которой начинается перемешивание. Толщина такой плёнки оценивалась в пределах от 0,25 до 1 МС. Данные, полученные методом СТМ [529], так же, как и в работах [27,530], говорят о том, что при покрытии золота меньшем либо равном 1 МС перемешивания не происходит, и плёнка золота растёт в виде двумерных островков, постепенно заполняя всю поверхность подложки.

Так как наблюдения роста плёнки золота при комнатной температуре методом СТМ [529] показывают, что на начальной стадии напыления атомы адсорбата находятся на поверхности изолированно друг от друга, равномерно распределяясь по поверхности и не скапливаясь у краёв ступеней, то очевидно, что при покрытии золота менее 0,5 МС металлической плёнки на поверхности ещё не образуется (Рисунок 5.4). При покрытии 0,23 МС, согласно той же работе [529], атомы золота образуют короткие ряды высотой

0,8 Å, расположенные перпендикулярно рядам кремниевых димеров, тем самым, нарушая дальний порядок поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 1$ чистого кремния [529]. Однако, при покрытии золота 0,55 МС поверхность кремния покрывается двумерными островками золота, которые, перекрываясь между собой, уже могут образовывать проводящие металлические цепочки. При покрытии 1 МС на поверхности образуется сплошная пленка адсорбата неупорядоченная, но покрывающая всю поверхность подложки сплошной пленкой из атомов золота, что и должно способствовать увеличению электрической проводимости подложки. Так как при напылении золота на поверхность кремния при КТ до 1 МС не было отмечено перемешивания атомов золота с верхним слоем кремния [529], то все атомы адсорбата остаются на поверхности, не диффундируя при этом в кремниевую подложку. Исследования методом электронной оже-спектроскопии [516] показывают, что напыление золота при КТ вызывает быстрое уменьшение оже-пика чистого кремния 92 эВ, и при покрытии адсорбата больше 2 МС этот пик расщепляется на два, 90 эВ и 95 эВ, что характерно для образования силицида золота. Причем при увеличении покрытия золота от 0 до 0,5 МС интенсивность оже-пика кремния 92 эВ падает в два раза и затем при дальнейшем увеличении покрытия адсорбата уменьшается медленнее. Оже-пик золота 69 эВ до 1 МС увеличивается линейно, а затем скорость его возрастания уменьшается, что говорит о смене механизма роста пленки. Исходя из этих данных, можно предположить, что при покрытии золота меньшим либо равном 1 МС идет заполнение золотыми атомами первого слоя до тех пор, пока не будет покрыта вся поверхность, а затем идет образование островков, что, в общем, подтверждается данными наблюдений с помощью СТМ [529]. Только при покрытии больше 1 МС возможно формирование силицида золота и возможно перемешивание атомов золота и кремния на границе раздела пленка-подложка, что наблюдалось также и для поверхности (111) [542].

Данные, полученные методом РФЭС [530], позволяют провести детальный анализ валентной зоны и внутренних уровней (Si 2p, Au 4f). При низких покрытиях (до 0,33 МС) расщепление 5d пиков составляет 1,4 эВ, что идентично величине, характерной для атомов золота, находящихся в дисперсном состоянии на поверхности подложки. При дальнейшем увеличении покрытия золота расщепление начинает увеличиваться и при покрытии 1 МС фиксируется при 2,2 эВ, величине близкой для чистого золота (2,7 эВ). Если рассмотреть спектры РФЭС вблизи максимума валентной зоны [530], можно отметить, что при покрытии больше 0,33 МС уровень Ферми сдвигается в валентную зону, что говорит о металлизации поверхности, фактически речь идет об образовании на поверхности кремния металлической пленки, процесс образования которой и был хорошо виден на изображениях поверхности, полученных с помощью метода СТМ [529].

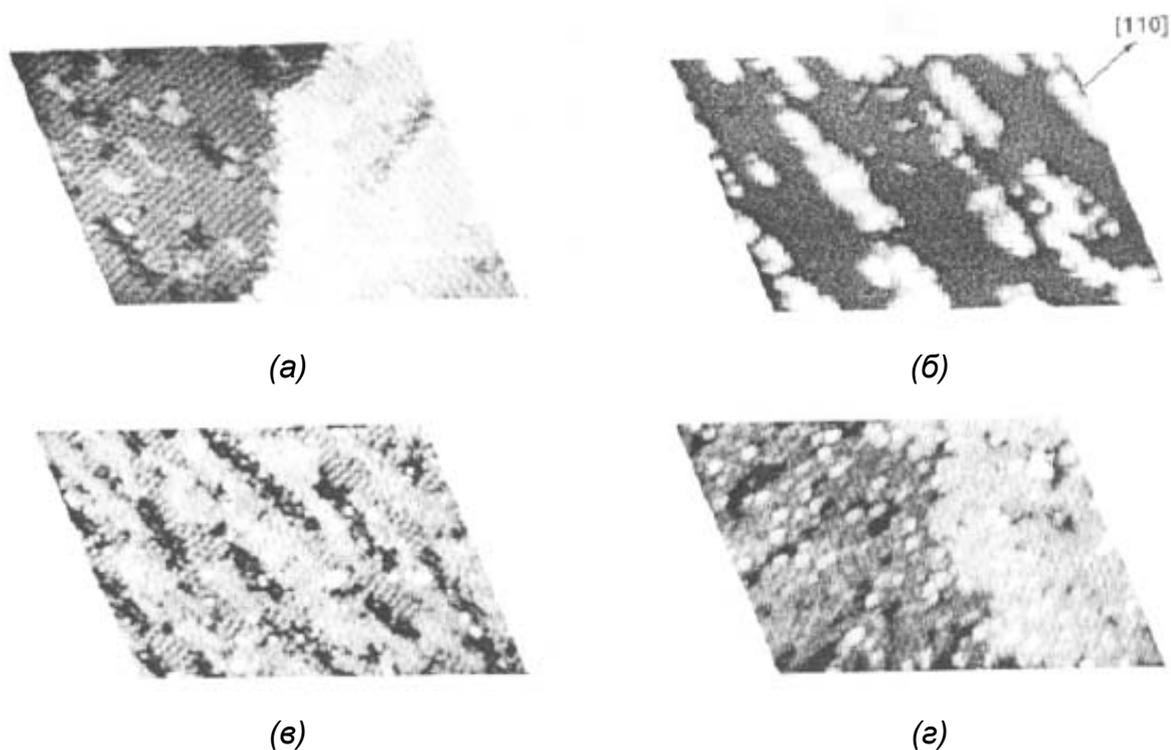


Рисунок 5.4 – СТМ изображения поверхности Si(100)2×1 (28×18 нм²) после напыления (а) 0,05 МС, (б) 0,27 МС, (в) 0,55 МС, (г) 1,1 МС золота при комнатной температуре [529].

Вопрос о том, какую роль в проводимости металлических пленок на поверхности играет перколяция выше некоторого покрытия θ_c , рассматривался в работе Хенцлера и др. [543], где показаны результаты измерений проводимости методом Ван-дер-Пау во время напыления серебра на поверхность Si(111)7×7 при температуре 83 К. Отмечается, что сопротивление ведет себя подобным образом, что и при 150 К [349], но θ_c , покрытие адсорбата, при котором проводимость начинает увеличиваться, составляет около 0,9 МС. Согласно теории перколяции [145], проводимость является функцией покрытия, как

$$\Delta\sigma(\theta) \propto (\theta - \theta_c)^t \text{ для } \theta > \theta_c, \quad (5.1)$$

где θ_c – критическое покрытие, t – постоянная величина. Наилучшая интерполяция данной формулы с экспериментом дает значения $\theta_c = 0,9$ МС и $t = 1,36 \pm 0,25$ [19]. Однако расчеты показывают [147], что теория перколяции предполагает критическое покрытие около 0,5 МС. Измеренная экспериментально θ_c обычно больше теоретической, особенно, если плёнка формировалась при комнатной температуре (см., например, [349,543]). Возникает еще один вопрос, посредством какой структуры осуществляется перколяция, является ли это цепочка атомов или это кластер, который образует на поверхности проводник? Казалось бы, дальнейшее понижение температуры должно было бы довести θ_c до

теоретического значения, но экспериментальные данные показывают, что при температуре подложки ниже 100 К θ_c начинает расти до 1,4 [543]. Данный эффект объясняется тем, что прибывающий атом серебра реагирует с атомом кремния подложки, причем кинетическая энергия и энергия адсорбции атома серебра уходит на перемещение атома, которое сопровождается излучением фононов. Чем ниже температура подложки, тем больше нужно атому серебра высвободить энергии, которая теперь уходит на перепрыгивание атома из одной ячейки в другую, пока они не собираются в кластеры, тем самым, повышая θ_c в эксперименте.

Что касается проводимости сверхтонких пленок золота, сформированных при комнатной температуре, в работе [259] было отмечено подобное поведение электрической проводимости для субмонослойной системы Au/Si(111) при напылении золота (см. рисунок 3.6а). Авторы работ [19,178] также считают, что увеличение покрытия атомов золота на кремниевой подложке (111) после 0,5 МС ведет к образованию металлической пленки, которая обладает хорошими проводящими свойствами. Наблюдения такой поверхности методом сверхвысоковакуумной сканирующей электронной микроскопии показывают [544], что на начальных стадиях напыления золота при комнатной температуре на поверхности образуются небольшие островки диаметром несколько нанометров, которые при дальнейшем напылении начинают коалесцировать между собой, образуя проводящие металлические цепочки, по которым и осуществляется проводимость. При этом измерения, проведенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что уровень Ферми сдвигается при напылении золота слабо, оставаясь в области обеднения [517]. Это указывает на то, что увеличение проводимости возникает за счет образования металлической пленки.

Исходя из данных измерений поверхностной проводимости, можно оценить удельную проводимость сверхтонкой плёнки золота с покрытием адсорбата 1 МС (толщина 1 МС золота на поверхности Si(100) составляет $\sim 1,15 \text{ \AA}$ [7]) на поверхности Si(100) как $(5,1 \pm 1,7) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 2 порядка меньше, чем для объёмного золота $(4,55 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [118]) из-за большого количества дефектов и размерного эффекта [137].

5.2.2 Измерение проводимости при напылении алюминия на поверхность Si(100)2×1

Рассмотрим начальную стадию формирования сверхтонких плёнок и для другой металлической системы на поверхности кремния – Al/Si(100). На рисунке 5.5 представлены результаты измерений поверхностной проводимости подложки кремния Si(100)2×1 после напыления алюминия в количестве от 0 до 2,5 МС при комнатной температуре. Можно отметить следующие особенности поведения проводимости. Во-

первых, при осаждении до 0,3 МС алюминия наблюдается уменьшение проводимости по сравнению с чистой подложкой. Это может быть связано с тем, что адсорбция алюминия приводит к разрушению кристаллической структуры поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 1$ и перестройке поверхностной структуры в 2×2 . В работе [545] было показано, что при покрытии 0,05 МС димеры алюминия на поверхности $\text{Si}(100)$ служат потенциальными барьерами для распространения электронной волны поверхностных состояний, то есть играют роль центров рассеяния для электронов. Далее, при покрытии алюминия выше 0,3 МС и до 0,75 МС величина проводимости подложки восстанавливается до своей первоначальной величины. Поверхность при этом демонстрирует картину ДМЭ 2×2 , характерную для поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 2\text{-Al}$, формирующейся в этом диапазоне покрытий при комнатной температуре. Затем проводимость при увеличении покрытия алюминия от 1 МС и более начинает расти, что вполне согласуется с возможной при таком покрытии адсорбата коалесценцией образующихся на поверхности кластеров алюминия [271]. Так, ДМЭ уже при покрытии алюминия более 0,75 МС демонстрирует наличие фона и отсутствие упорядоченных реконструкций на поверхности, а в работе [546] при покрытии алюминия около 2 МС в спектрах ФЭСУР наблюдается появление металлических состояний, что говорит о формировании на поверхности кремния металлической плёнки.

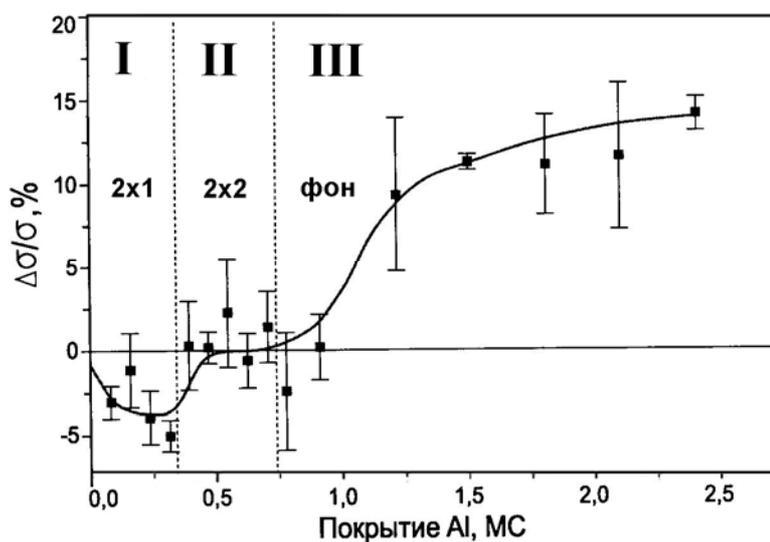


Рисунок 5.5 – Изменения поверхностной проводимости и картин ДМЭ при напылении алюминия на поверхность $\text{Si}(100)2\times 1$ при комнатной температуре. I этап – разрушение поверхностной фазы $\text{Si}(100)2\times 1$, II этап – формирование структуры 2×2 , III этап – формирование неупорядоченной металлической плёнки.

Таким образом, при осаждении алюминия на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ можно выделить три стадии формирования сверхтонкой плёнки, которые коррелируют с изменениями поверхностной проводимости: на I стадии поверхность перестраивается из 2×1 в 2×2 , что сопровождается уменьшением проводимости из-за разрушения канала проводимости поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, на II стадии формируется поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$, а на III стадии начинает формироваться неупорядоченная металлическая плёнка. Можно сделать вывод, что проводимость неупорядоченных плёнок $\text{Al}/\text{Si}(100)$ при покрытии адсорбата от 0 до 2,5 МС демонстрирует аналогичное поведение, как для $\text{Au}/\text{Si}(100)$, а также $\text{Au}/\text{Si}(111)$ [177,259], $\text{Ag}/\text{Si}(111)$ [177] и $\text{Pb}/\text{Si}(111)$ [218]. Проводимость подложки уменьшается на начальной стадии адсорбции (до 0,3 МС), а после 1 МС покрытия адсорбата проводимость растёт. Отличие состоит в том, что в субмонослойной системе $\text{Al}/\text{Si}(100)$ при покрытии алюминия 0,5 МС формируется поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Al}$, проводимость которой оценивается такой же, как и у поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 1$, в результате чего в промежутке покрытий от 0,3 до 0,75-1 МС наблюдается «плато» в проводимости подложки.

5.2.3 Измерение проводимости при напылении сурьмы на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$

Если плёнка адсорбата при покрытии около 1 МС не обладает хорошей электропроводностью, то, как было показано в эксперименте при измерении проводимости кремния с ПФ $\text{Si}(100)2 \times 1$ при напылении атомов сурьмы при комнатной температуре, проводимость уменьшается при разрушении поверхностной фазы чистого кремния, а затем остается неизменной (см. рисунок 5.6), так как не образуется канала проводимости по плёнке адсорбата. Как известно, атомы сурьмы адсорбируются на поверхности кремния в виде кластеров, разрушая реконструкцию $\text{Si}(100)2 \times 1$ чистого кремния [547-553]. Сплошной металлической плёнки из атомов сурьмы не образуется до толщины 40 Å, так как для такой системы при КТ наблюдается островковый механизм роста [547], к тому же электропроводность для объемного материала у сурьмы составляет $0,24 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [118], что почти в 19 раз меньше, чем у золота.

Результаты исследований [547-554] говорят о том, что при напылении сурьмы на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ никаких упорядоченных структур не образуется при комнатной температуре, так же, как и в случае с напылением золота. Однако, в отличие от золота, атомы сурьмы на поверхности подложки являются хемисорбированными [549], из-за чего наблюдается не просто разрушение упорядоченной структуры поверхностной фазы

чистого кремния Si(100)2×1 [549,552], но и усиливается шероховатость поверхности [547,554].

Исследование кристаллической структуры и электрической проводимости подложки кремния Si(100)2×1 при напылении от 0 до 1 МС сурьмы при комнатной температуре подтверждает вышеуказанные выводы. Наблюдения картин ДМЭ показали, что интенсивность основных рефлексов и сверхрефлексов картины 2×1 начинает уменьшаться с увеличением покрытия сурьмы. При напылении 1 МС сурьмы на поверхности наблюдается слабая картина 2×1. Результаты измерений электрической проводимости представлены на рисунке 5.6. Видно, что на начальной стадии осаждения сурьмы поверхностная проводимость подложки уменьшается до тех пор, пока покрытие сурьмы не составит примерно 0,25 МС, причём уменьшение проводимости составляет более 10% от поверхностной проводимости чистой подложки, что больше, чем для Au/Si(100) и Al/Si(100) (около 5%). Далее, при увеличении покрытия сурьмы от 0,25 МС и выше проводимость выходит на насыщение. Оценка вклада поверхностной фазы Si(100)2×1 в поверхностную проводимость подложки даёт величину её проводимости $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$ для подложки с номинальным сопротивлением 50 Ом·см, поверхностная проводимость которой составляла $(15,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$.

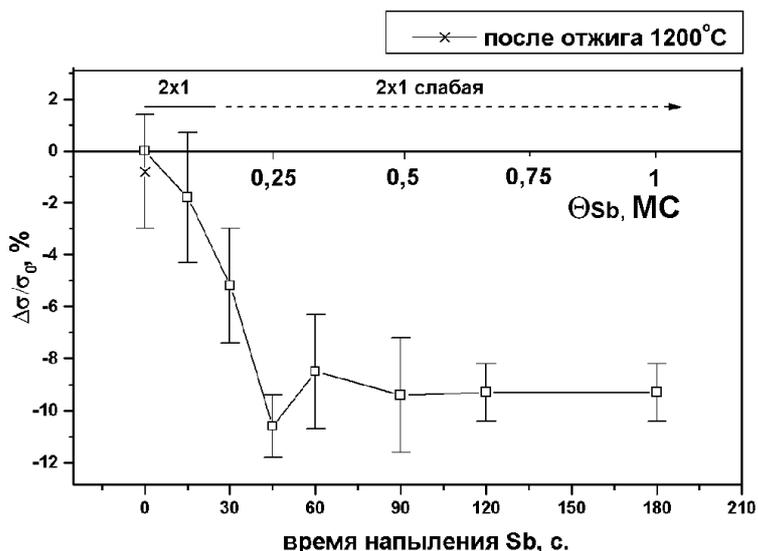


Рисунок 5.6 – Изменение проводимости подложки при напылении сурьмы на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре.

Согласно литературным данным [547-553,555], при адсорбции при комнатной температуре атомы сурьмы образуют на поверхности кремния (100) кластеры, сначала в виде двухмерных островков, а затем и трёхмерных, причём сплошной плёнки адсорбата не образуется. В работах [549,552] сообщается о том, что адсорбция сурьмы приводит к разрушению структуры 2×1 и исчезновению её электронных состояний. Поэтому, с одной стороны, канал проводимости, образованный поверхностной фазой чистого кремния $\text{Si}(100)2 \times 1$, разрушается. С другой стороны, неупорядоченная плёнка сурьмы является плохим проводником из-за высокого удельного сопротивления и дефектной структуры.

Таким образом, напыление атомов сурьмы при комнатной температуре приводит к разрушению поверхностной фазы $\text{Si}(100)2 \times 1$, как и в предыдущих случаях с $\text{Au}/\text{Si}(100)$ и $\text{Al}/\text{Si}(100)$ и, соответственно, исчезновению канала проводимости, образованного этой фазой. А при покрытии до 1 МС и выше нового канала проводимости не образуется из-за островкового роста сверхтонкой плёнки адсорбата.

5.3. Проводимость сверхтонких металлических пленок, осаждённых на реконструированной поверхности кремния $\text{Si}(111)$

Рост, морфология и электрическое сопротивление металлических плёнок весьма интенсивно исследовались уже достаточно долгое время с целью изучения влияния их структуры, толщины, морфологии поверхности на электрические свойства [99,138,141, 293,527,528,556-560]. Однако, транспорт носителей заряда в сверхтонких металлических плёнках, эпитаксиально выращенных на кремнии, с толщинами, соответствующими монослойным и субмонослойным покрытиям, стал привлекать внимание сравнительно недавно. В принципе то, что электропроводность металлических плёнок или проволок снижается при уменьшении её толщины, хорошо известно (см., например, [561,562,563]). Данный эффект обусловлен уменьшением длины свободного пробега электронов из-за соударений с поверхностью проводника [564]. К тому же рассеяние электронов от поверхности зависит и от шероховатости поверхности, которая даёт дополнительный вклад в увеличение электрического сопротивления плёнок.

5.3.1 Электрическая проводимость сверхтонких пленок золота на реконструированной поверхности $\text{In}/\text{Si}(111)$

Как известно, уменьшение толщины металлических плёнок до величины ниже, чем длина волны электрона, приводит к квантованию энергии из-за квантового размерного эффекта, что отражается в формировании квантованных состояний в спектре [565-568]. В отличие от обычных металлических плёнок, квантовые плёнки демонстрируют особые

физические свойства, такие как поляризация спина [569], необычная дисперсия в

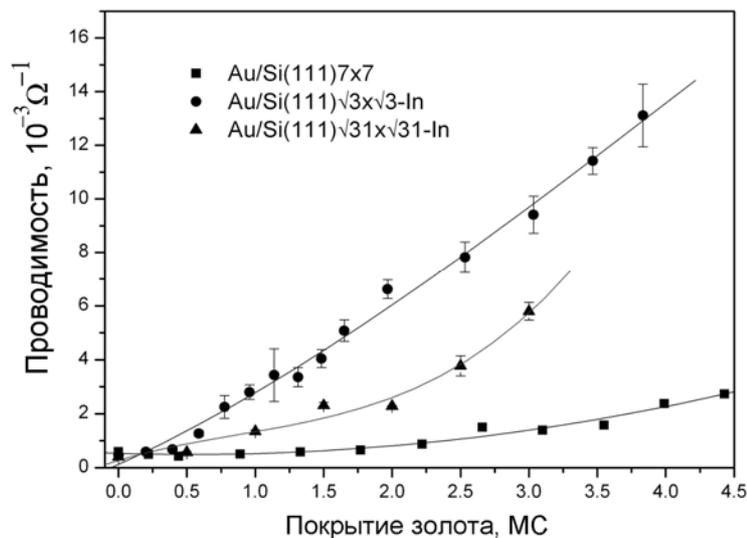


Рисунок 5.7 – Зависимость проводимости пленок золота от их покрытия на реконструкциях $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)7\times 7$.

направлении вдоль плёнки [570-573], изменение температуры сверхпроводимости с толщиной плёнки [566] и т.д. Кроме того, установлено, что электронная структура таких плёнок зависит от состояния интерфейса между плёнкой и подложкой [574]. Помимо этого, анизотропия поверхностной реконструкции также приводит к анизотропным свойствам и плёнок, выращенных поверх такой реконструкции, как в случае плёнки серебра на поверхности $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ [575]. Таким образом, для формирования плёнок с малым количеством дефектов необходимо изучить зависимость моды роста и морфологии плёнок от кристаллической структуры реконструированной поверхности. В качестве такой поверхности была выбрана реконструированная поверхность $\text{In/Si}(111)$, кристаллическая структура которой определяется покрытием атомов индия [35].

На рисунке 5.7 представлены результаты измерения электрической проводимости пленок золота на реконструкциях индия: $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$. Видно, что с увеличением покрытия проводимость пленки золота на $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ растет гораздо быстрее, чем на поверхностях $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$. Это связано с различиями в механизме роста пленок. Как показали СТМ изображения поверхности (Рисунок 5.8), золото на $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ растет послойно уже при покрытиях порядка 1-2 МС, создавая сверхтонкий проводящий слой. На поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ при тех же покрытиях золото растет в основном островками, не формируя сплошного и однородного слоя, что приводит к тому, что проводимость такой системы меньше чем у пленок золота, которые растут послойно.

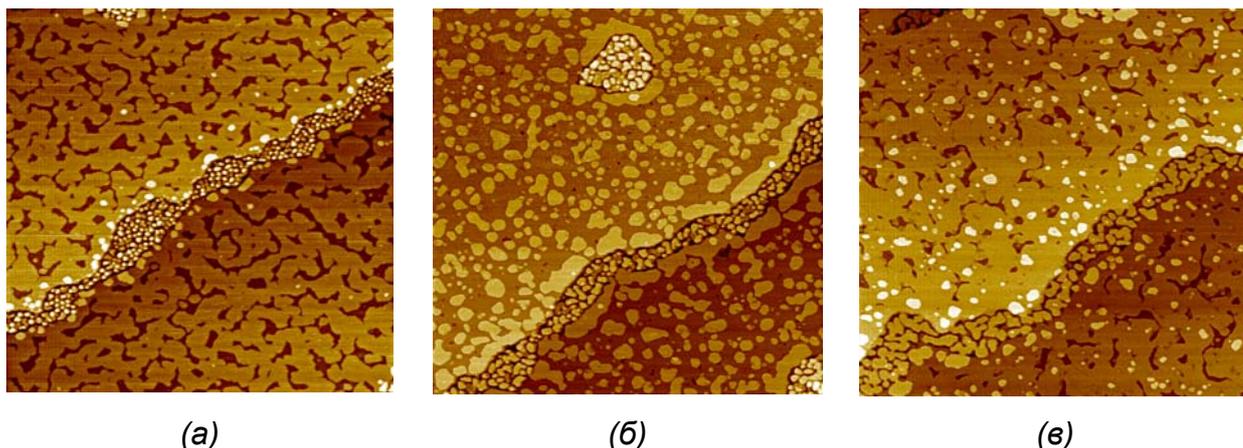


Рисунок 5.8 – Картины СТМ ($300 \times 300 \text{ нм}^2$) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3 \times \sqrt{3}} + \sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ после напыления (а) 1,7 МС золота, (б) 2 МС золота, (в) 2,5 МС золота при комнатной температуре.

На рисунке 5.8 показаны картины СТМ для различных покрытий золота на реконструированной поверхности $\text{In/Si}(111)$. Изначальная поверхность представляла собой реконструкцию $\text{Si}(111)\sqrt{3 \times \sqrt{3}}\text{-In}$ с участками поверхности, покрытыми фазой $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$, возникающими из-за избытка атомов индия, которые собираются вблизи краёв ступеней. Адсорбция золота при комнатной температуре на такую подложку привела к тому, что на участках с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{3 \times \sqrt{3}}\text{-In}$ плёнка золота растёт сплошным слоем, в то время как на участках с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ наблюдается островковый рост плёнки. При этом при покрытии более 2 МС золота плёнка становится сплошной и на фазе $\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$. Этим можно объяснить разное поведение проводимости после напыления золота на соответствующие поверхности: на реконструкции $\sqrt{3 \times \sqrt{3}}\text{-In}$ рост проводимости имеет линейный характер, в то время как изменение проводимости при увеличении покрытия золота на реконструкции $\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ не соответствует линейной зависимости.

Такое различие в морфологии плёнок на разных поверхностных фазах можно объяснить тем, что атомы золота, прибывая на поверхность $\text{In/Si}(111)$, стремятся образовать сплав с атомами индия [576]. Известно, однако, что в случае с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ верхний слой кремния является реконструированным, то есть атомы кремния (0,9-1 МС) входят в состав поверхностной фазы [577-579]. Эти атомы кремния взаимодействуют с атомами золота и препятствуют процессу образования сплава золота с индием, что приводит к формированию островковой плёнки. В случае с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{3 \times \sqrt{3}}\text{-In}$ выращенная плёнка обладает более сглаженным

рельефом из-за того, что в стехиометрический состав этой фазы атомы кремния не входят

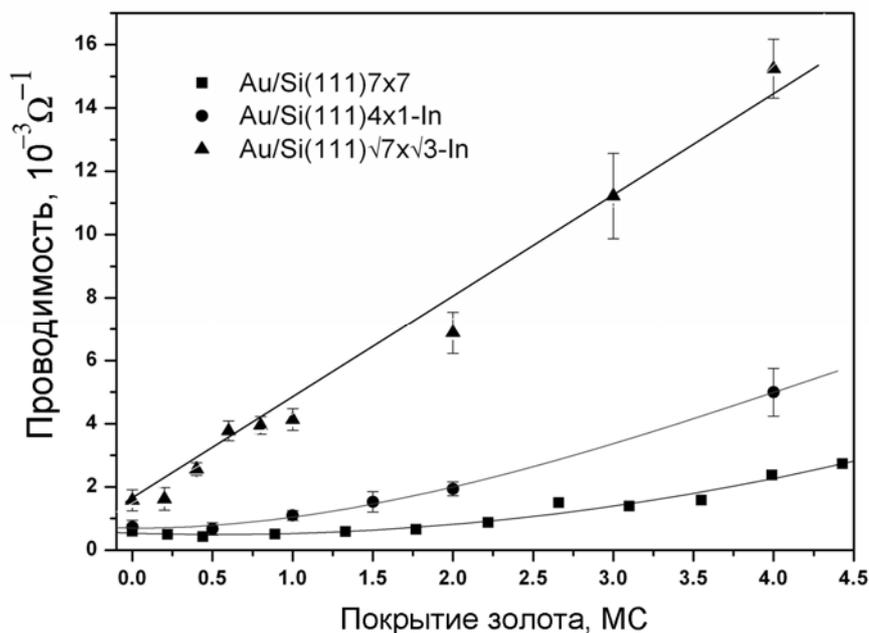


Рисунок 5.9 - Зависимость проводимости пленок золота от их покрытия на реконструкциях $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ и $\text{Si}(111)7\times 7$.

– атомы индия расположены над объёмоподобной поверхностью $\text{Si}(111)$ [580]. Поэтому выращенная поверх этой реконструкции плёнка будет формировать двумерный слой сплава золота с индием с последующим послойным ростом. Следовательно, проводимость такой плёнки будет расти линейно с увеличением покрытия адсорбированного материала, что и подтверждают результаты измерений для случая адсорбции золота на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (Рисунок 5.7). Кроме того, для подтверждения данного эффекта были проведены измерения проводимости после напыления золота на поверхностные фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (Рисунок 5.9). Результаты изучения зависимости электропроводности плёнок, осаждённых на этих поверхностях, от покрытия золота также подтверждают вывод о том, что на поверхностной фазе $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ (покрытие кремния 0,5 МС [48]) плёнка золота растёт с образованием островков (см. картины СТМ на рисунке 5.10а,б), а на поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (1 МС индия расположен над объёмоподобной решёткой $\text{Si}(111)$ [581]) – послойно (см. рисунок 5.10в,г).

Таким образом, было показано, что электрическая проводимость плёнок золота на реконструированной поверхности $\text{In/Si}(111)$ определяется механизмом их роста. При островковом росте плёнки её проводимость существенно ниже, чем при послойном росте. Показано, что механизмы роста плёнок зависят от реконструкции исходной поверхности. На реконструкциях $\text{In/Si}(111)$, в стехиометрический состав которых входят как атомы индия, так и атомы кремния ($\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$, $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$), механизм роста плёнки

является послойно-островковым (механизм Странского-Крастанова). На поверхностных

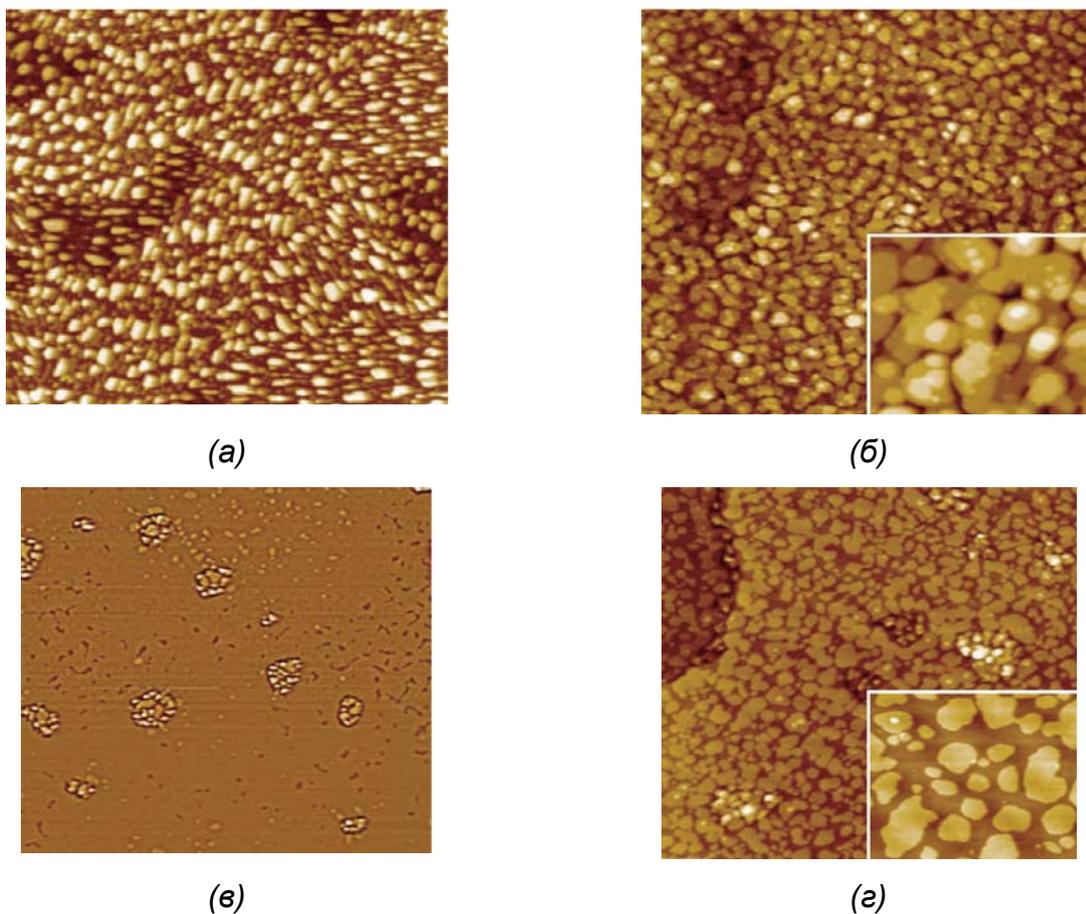


Рисунок 5.10 – Картины СТМ ($400 \times 360 \text{ нм}^2$) поверхности Si(111) после напыления при комнатной температуре: (а) 1 МС золота и (б) 4 МС золота на реконструкцию $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$; (в) 2 МС золота и (г) 4 МС золота на реконструкцию $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$ с небольшими участками реконструкции $\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1\text{-In}$. На вставках рисунков (б) и (г) показаны увеличенные участки ($70 \times 60 \text{ нм}^2$) соответствующих поверхностей.

фазах $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$, в состав которых входят только атомы индия, плёнка золота растёт послойно. Таким образом, было определено влияние стехиометрического состава реконструкций In/Si(111) на проводимость осаждённых на них плёнок золота.

5.3.2 Электрическая проводимость сверхтонких пленок золота на поверхности $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$

Сверхтонкие металлические плёнки привлекают интерес в качестве контактов и межсоединений в интегральных микросхемах вследствие требований к их миниатюризации. При этом сверхтонкие плёнки проявляют различные квантовые

свойства, что сказывается на их проводящих свойствах, а также возрастает роль шероховатости поверхности, которая становится особенно критической, когда толщина плёнок становится сравнимой с толщинами атомарного масштаба. Поэтому для того, чтобы такие плёнки обладали хорошей проводимостью, необходимо, чтобы они были хорошего структурного качества и обладали как можно меньшим количеством дефектов.

Исследование интерфейса Au/Si(111) проводилось достаточно интенсивно [582-584]. Общепризнанная модель формирования интерфейса Au/Si(111) включает формирование слоя силицида Au₃Si при напылении золота до покрытия 4 МС. При покрытии золота выше 4 МС на поверхности Si(111) формируется металлический слой золота, а силицид золота всплывает на поверхность плёнки, формируя слоистую структуру типа «сэндвич» [517]. Чтобы избежать формирования слоя силицида, необходима модификация поверхности кремния, например, её реконструкция. Одной из таких реконструкций является квазипериодическая реконструкция Si(111)5,55×5,55-Cu, на которой возможно формирование различных нанобъектов – нанопроволок, нанокластеров, сверхтонких пленок и т.д. [54,55].

На рисунке 5.11а-д показаны СТМ изображения последовательных стадий роста золота на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре. Видно, что при низких покрытиях золота на поверхности зарождаются небольшие островки, которые, достигая высоты 0,8 нм, прекращают расти вертикально, и растут только в горизонтальном направлении до тех пор, пока не встречаются с соседними островками и начинают коалисцировать с ними. При покрытии золота 3 МС, рост слоя заканчивается и формируется сплошная плёнка. С дальнейшей адсорбцией золота поверх этого слоя начинается рост следующего слоя и так далее.

Изучение профилей поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu с плёнками, сформированными адсорбцией до 2 МС золота при комнатной температуре (Рисунок 5.12а), показало [56], что минимальная высота плоских островков составляет 0,8 нм, что соответствует толщине 3 атомных слоёв Au(111). При дальнейшем напылении золота после формирования трёхслойной плёнки продолжается послойный рост, но уже с толщиной слоя 0,26 нм, что соответствует толщине одного слоя Au(111) – 0,29 нм. Такое поведение для металлических плёнок известно как электронный рост, который контролируется квантованием слоя, когда квантованный энергетический спектр плёнки индуцирует стабильность плёнки при некотором количестве слоёв [566]. Подобный рост наблюдался, например, для плёнок свинца на поверхности Si(111)7×7 при низких температурах [585-587].

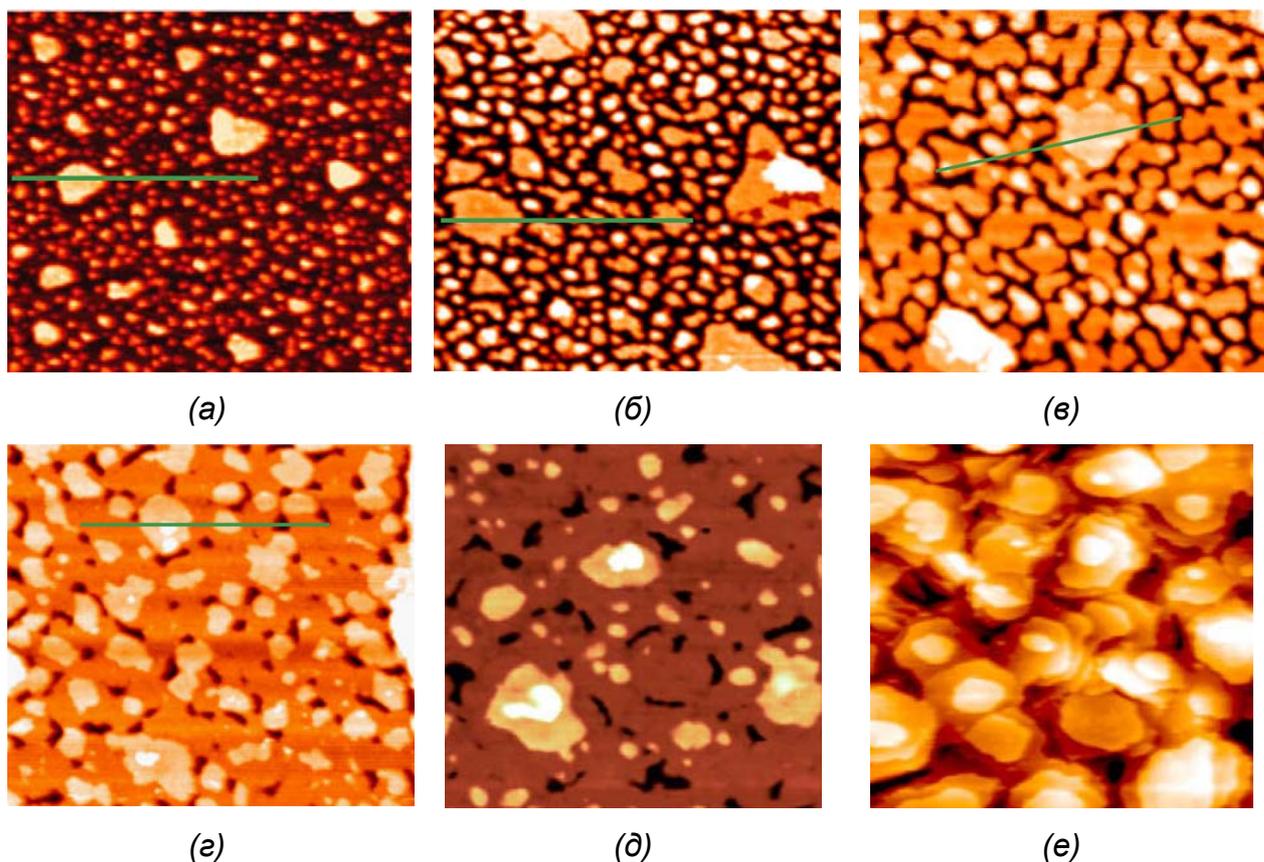


Рисунок 5.11 – Картины СТМ ($75 \times 75 \text{ нм}^2$) (а-д) поверхности Si(111)5,55x5,55-Cu после адсорбции (а) 0,64 МС, (б) 1,28 МС, (в) 1,9 МС, (г) 2,88 МС, (д) 15 МС золота при комнатной температуре; (е) поверхности Si(111)7x7 после адсорбции 15 МС золота.

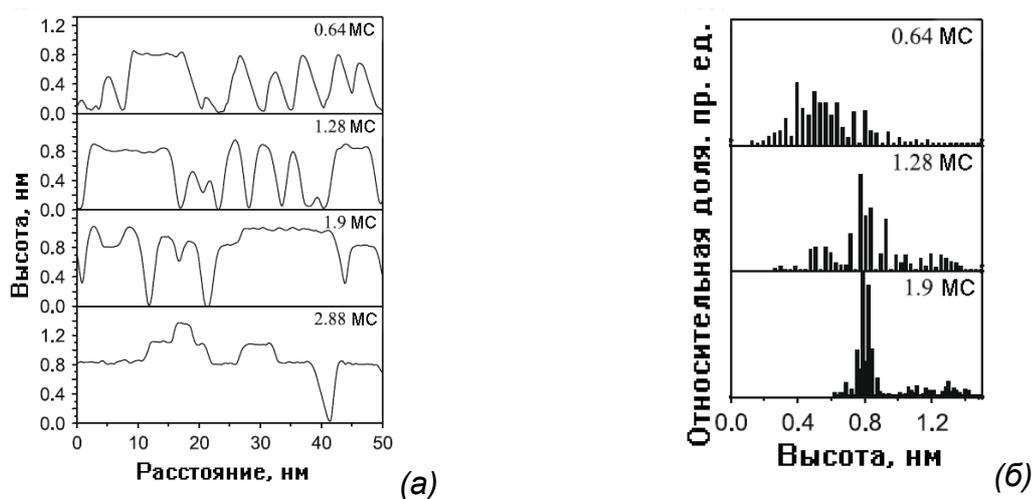


Рисунок 5.12 – (а) Профили поверхностей вдоль линий, изображенных на рисунке 5.7 (а-г), для соответствующих покрытий золота. (б) Гистограмма распределения островков золота по высоте [56].

Дальнейшая адсорбция золота (от 2 до 15 МС) на поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре приводит к послойному росту плёнки золота, что резко контрастирует с ростом плёнки золота на поверхности Si(111)7×7. На рисунке 5.11д,е показаны изображения СТМ для плёнки золота с покрытием 15 МС в обоих случаях. Видно, что в первом случае (Рисунок 5.11д) плёнка золота выглядит более однородной по толщине вследствие послойного роста, в то время как плёнка золота на Si(111)7×7 состоит из больших многоуровневых островков, контактирующих между собой (Рисунок 5.11е). Плёнка золота, демонстрирующая улучшенную морфологию поверхности, формируется более однородной из-за отсутствия сегрегированного силицида золота Au₃Si, рост которого блокируется в присутствии реконструкции 5,55×5,55-Cu между подложкой кремния и плёнкой золота. При этом следует учитывать, что данная реконструкция на самом деле представляет собой слой силицида меди Cu₂Si, который содержит 1,7 МС меди [54,317].

Как было показано в предыдущем п. 5.3.1, отличия в морфологии поверхностей плёнок должны отражаться и в их электрических свойствах. На рисунке 5.13 показаны результаты измерений поверхностной проводимости плёнки золота, осаждённой на поверхностной фазе Si(111)5,55×5,55-Cu, в сравнении с плёнкой золота, адсорбированной на фазе Si(111)7×7 в зависимости от покрытия золота. Видно, что проводимость плёнки золота на фазе Si(111)5,55×5,55-Cu при увеличении покрытия золота растёт сильнее, чем для плёнки золота на Si(111)7×7, что явно коррелирует с морфологией выращенных плёнок.

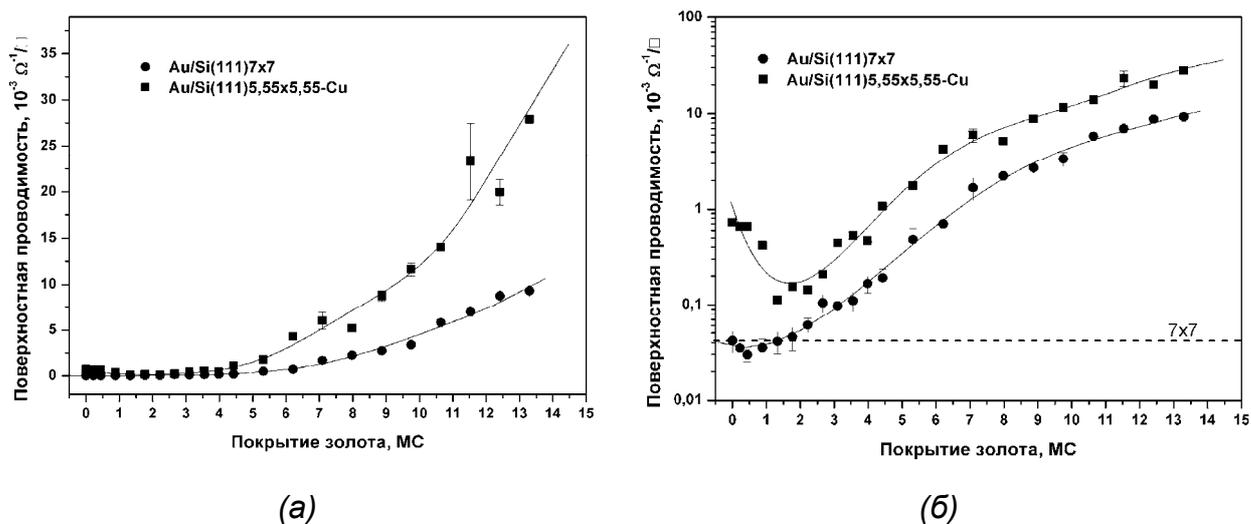


Рисунок 5.13 – Поверхностная проводимость подложки Si(111) после напыления золота на поверхность Si(111)7×7 и после напыления золота на поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu (а) в линейном и (б) логарифмическом масштабе.

Можно отметить, что на начальной стадии адсорбции золота (от 0 до 1 МС) на реконструкцию 7×7 наблюдается небольшое уменьшение проводимости (Рисунок 5.13б) при покрытии золота 0,2-0,3 МС, а затем начинается рост проводимости до первоначального значения. После 1 МС проводимость только возрастает. При измерении проводимости при адсорбции золота на поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ наблюдается локальное уменьшение проводимости в более широком диапазоне покрытий золота (от 0 до 4 МС), а затем отмечается рост проводимости, но уже более сильный, чем в случае с адсорбцией золота на $\text{Si}(111)7 \times 7$. Похожий минимум проводимости наблюдался при напылении плёнок серебра, свинца, индия и золота на металлических поверхностях [588,589]. Такой минимум объясняется присутствием на начальной стадии адсорбции металлов большого количества островков и дефектов, которые рассеивают носители заряда, блокируя электрический транспорт и уменьшая проводимость в направлении параллельном поверхности. При этом необходимо различать уменьшение проводимости на начальной стадии адсорбции адсорбатов (менее 1 МС), которое может быть связано с разрушением проводящего канала, образованного поверхностной фазой (как в случае с адсорбцией золота на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ и $\text{Si}(111)7 \times 7$ [259]), или изменением свойства объёмного заряда в приповерхностной области подложки (как в случае с адсорбцией серебра на реконструкцию $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ [19]). Шероховатость поверхности плёнки имеет существенное влияние на её электрические свойства, особенно, когда плёнка обладает высокой проводимостью [137]. Похожая ситуация реализована и в случае роста плёнки золота на реконструкции $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, когда при покрытии 2 МС её проводимость является наиболее низкой из-за роста островков на данном этапе напыления (Рисунок 5.11в). При дальнейшем напылении золота островки адсорбата срастаются между собой, в результате чего начинает формироваться плёнка с низкой шероховатостью. Необходимо отметить, что для плёнки золота на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ даже при покрытии около 15 МС продолжает наблюдаться островковый рост (Рисунок 5.11е), в результате чего такая плёнка обладает высокой шероховатостью, и её проводимость при примерно таком же покрытии в три раза меньше по сравнению с плёнкой золота на $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$.

Принимая во внимание, что толщина плёнки золота, выращенной на реконструкции $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, при покрытии 13 МС составляет около 4 нм, её удельное сопротивление можно оценить как $(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$ Ом·см. Это примерно в шесть раз выше удельного сопротивления объёмного золота $2,4 \times 10^{-6}$ Ом·см, однако это является вполне естественным для таких плёнок из-за наличия дефектов, а также рассеяния носителей из-за ограниченной толщины плёнки [137,143].

Таким образом, было показано, что поверхностная фаза $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, блокируя образование силицида при осаждении золота, позволяет вырастить на своей поверхности плёнку золота с более высокими показателями электропроводности, чем в случае осаждения золота на атомарно-чистую поверхность кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$.

5.3.3 Влияние кислорода на электрические свойства пленок $\text{Au}/\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$

Основной характеристикой транспорта в металлических и полупроводниковых структурах является электрическая проводимость, которая определяется в первую очередь концентрацией и подвижностью носителей заряда. Для металлических пленок концентрация носителей заряда очень высока, поэтому в таких пленках существенными параметрами, влияющими на проводимость, являются толщина пленки, а также структура и морфология её поверхности, которые, в свою очередь, ограничивают подвижность носителей [137,590]. Упорядоченные сверхтонкие пленки атомов металлов (поверхностные фазы) на поверхности кремния уже давно привлекают внимание в качестве двумерных проводников сверхмалой толщины [17]. Известно (см., например, [325]), что такие пленки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства, что предполагает в перспективе их использование в качестве элементов полупроводниковой наноэлектроники. Результаты проведенных ранее исследований позволяют говорить о том, что поверхностные фазы металлов, а также других элементов на кремнии, играют роль каналов проводимости, причем проводящие свойства такого канала можно менять, изменяя состав и структуру поверхностных фаз. Так, измерения электрической проводимости в диапазоне температур от 130 до 300 К показали, что поверхностные фазы золота $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)6 \times 6\text{-Au}$ демонстрируют полупроводниковый характер проводимости, а поверхностная фаза $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ – металлический характер проводимости [325], что подтверждается данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [591].

Недостатком поверхностных фаз, затрудняющим их использование для решения реальных задач электроники, является то, что они могут существовать только в условиях сверхвысокого вакуума и разрушаются при взаимодействии с химически активными газами, например, кислородом. Поэтому, важной задачей является поиск таких наноструктур на основе поверхностных фаз, которые обладали бы повышенной стабильностью, а их электрические свойства не менялись бы при внешних воздействиях, допуская в пределах возможность их извлечения из сверхвысокого вакуума в окружающую атмосферу.

Была исследована стабильность по отношению к экспозиции в кислороде электрических свойств (проводимости) системы Au/Si(111)5,55×5,55-Cu, сформированной путем напыления золота при комнатной температуре на предварительно подготовленную поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu. Поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu выбрана в качестве подложки благодаря тому, что такая поверхность при напылении золота при комнатной температуре препятствует процессу силицидообразования [54], характерного, например, для поверхности атомарно-чистого кремния Si(111)7×7 [464]. Поверхностная фаза Si(111)5,55×5,55-Cu представляет собой защитный буферный слой, не позволяющий атомам адсорбата (например, меди или золота) взаимодействовать с атомами кремния подложки. В результате, напыление меди при комнатной температуре на такую поверхность приводит к формированию массива медных нанопроволок вдоль атомных ступеней [54], а напыление золота при комнатной температуре позволяет формировать пленки золота с гладким рельефом [13].

Результаты измерения поверхностной проводимости для подложек с поверхностными фазами Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu и Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при их экспозиции в атмосфере кислорода представлены на рисунке 3.2 (глава 3). Показано, что проводимость поверхностей Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu уменьшается с ростом времени экспозиции, в то время как для поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au это уменьшение является незначительным.

Если экспозиции в кислороде подвергнуть подложку с более толстым слоем меди, например, плёнкой меди с покрытием около 30 МС, также можно отметить, что проводимость такой плёнки значительно уменьшается (Рисунок 5.14) из-за процесса её окисления [592]. Проблема сохранения свойств металлических плёнок представляет повышенный интерес в связи с их широким использованием в микроэлектронике в качестве межсоединений [593]. Одним из способов защиты таких плёнок от окисления является их пассивация с помощью органических соединений [594] или специальных покрытий [595,596]. Известно, что использование меди в качестве проводника электрического тока более предпочтительно из-за более высокой удельной проводимости данного материала, однако, с другой стороны, из рисунка 5.14 видно, что такие плёнки подвергаются окислению, в результате чего ухудшается её проводимость. Поэтому для защиты медных плёнок от окисления применяется их покрытие, например, серебром [596]. В качестве защитного покрытия можно предложить использовать золото, так как в предыдущем параграфе было показано, что на поверхностной фазе меди Si(111)5,55×5,55-Cu плёнка золота растёт послойно, предотвращая тем самым взаимодействие атомов меди с кислородом.

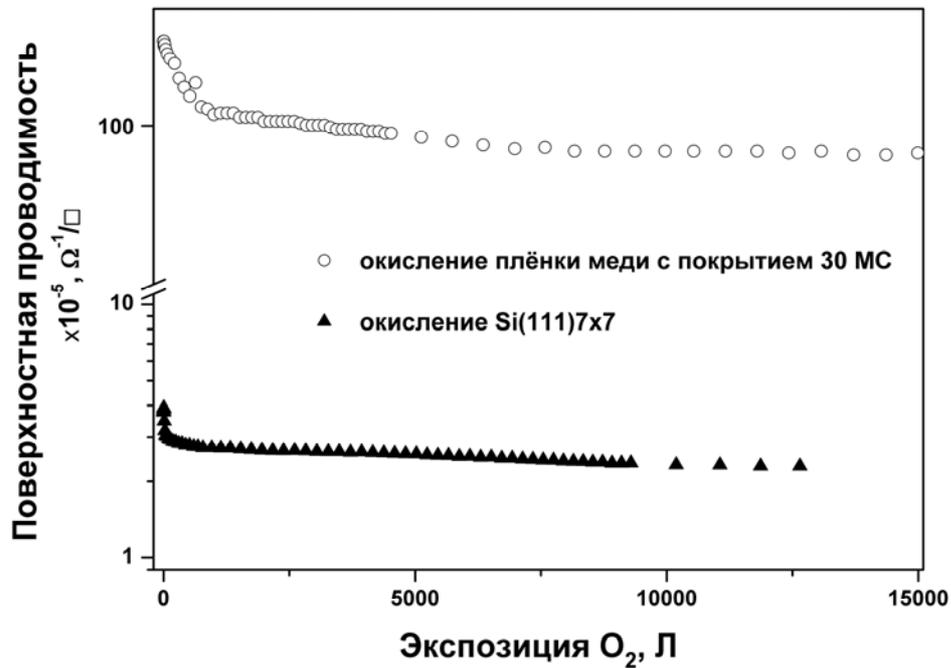


Рисунок 5.14 - Результаты измерения поверхностной проводимости при экспозиции в атмосфере кислорода подложки кремния с осаждённым слоем меди (покрытие меди 30 нС) и атомарно-чистой подложки.

На рисунке 5.15 видно, что окисление поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu с предварительно адсорбированным золотом в количестве 1 нС уменьшает проводимость образца почти так же, что и в случае исходной поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu; однако, при покрытиях золота 2 и 3 нС падение проводимости замедляется, а при покрытиях золота более 3 нС, т.е. 4 и 5 нС и далее, электрическая проводимость с окислением практически не изменяется. Необходимо отметить, что до окисления проводимость системы Au/Si(111)5,55×5,55-Cu уменьшается с увеличением покрытия золота до 3 нС, а выше 3 нС проводимость начинает расти. Это связано с тем, что после напыления такого количества золота на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре начинает формироваться сплошная пленка, которая при покрытиях меньше 3 нС представляет собой островки, изолированные друг от друга [56]. Наличие изолированных металлических островков уменьшает общую проводимость системы из-за увеличения рассеяния на них носителей заряда [137]. Формирование же сплошной пленки золота, которое представляет срастание металлических островков золота друг с другом, приводит с одной стороны к увеличению электрической проводимости, а с другой стороны повышает стабильность слоистой структуры, препятствуя прямому контакту кислорода с атомами кремния и меди.

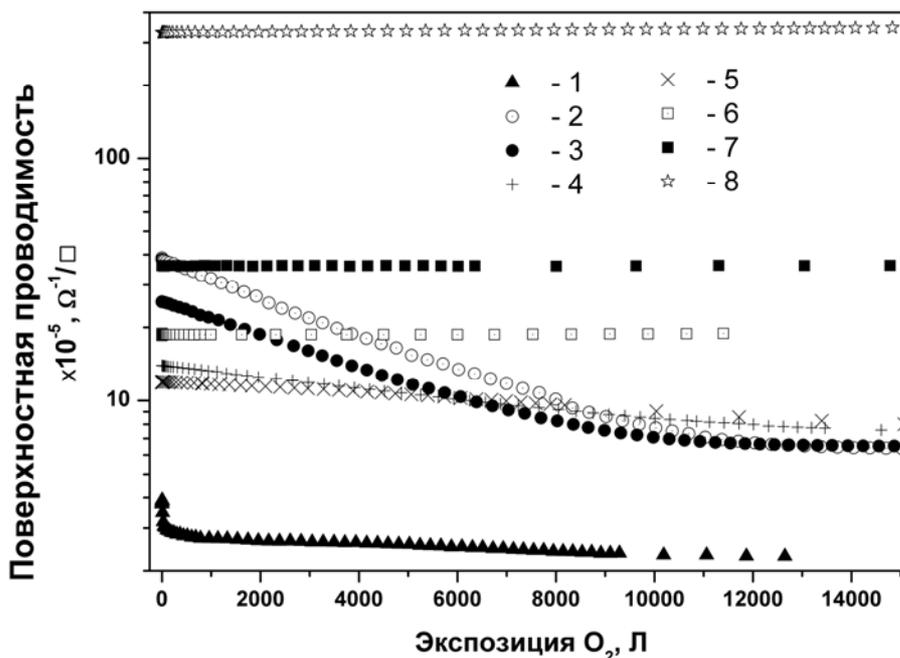


Рисунок 5.15 - Результаты измерения поверхностной проводимости при экспозиции в атмосфере кислорода поверхностей Si(111)7×7 (1), Si(111)5,55×5,55-Cu (2) и той же поверхности с адсорбированным золотом в количестве: 1 МС (3), 2 МС (4), 3 МС (5), 4 МС (6), 5 МС (7) и 50 МС (8).

Таким образом, была изучена зависимость поверхностной проводимости системы Au/Si(111)5,55×5,55-Cu при различных покрытиях золота от величины экспозиции образцов в кислороде. Установлено, что экспозиция поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu в кислороде при комнатной температуре приводит к значительному падению проводимости образца. В то же время проводимость слоистой структуры Au/Si(111)5,55×5,55-Cu при экспозиции в кислороде зависит от количества осажденного золота, причем при покрытии выше 3 МС Au проводимость остается практически неизменной. Учитывая, что слоистая структура Au/Si(111)5,55×5,55-Cu обладает к тому же достаточно высокой слоевой проводимостью [56], этот результат позволяет рассматривать её как перспективный стабильный наноматериал для электроники.

5.3.4 Проводимость нанопроволок в системе Cu/Si(111)5,55×5,55-Cu.

Линейные токопроводящие наноструктуры (нанопроволоки) являются важным элементом для построения нанoeлектронных устройств [597-601], поэтому в настоящее время актуальной задачей является поиск надёжного контролируемого способа формирования

нанопроволок. Одним из таких способов является использование рельефа подложки, например, ступеней поверхности. Ступени на поверхности кристаллов часто играют ключевую роль в физических процессах, таких как диффузия, эпитаксиальный рост и др., а также ступени используются как шаблоны для формирования одномерных систем, например, массивов нанопроволок в системах Si(557)-Au [223,602,605], Si(335)-Au [603], Si(553)-Au [603], Si(775)-Au [603], Si(111)5×2-Au [609]. Эти структуры представляют собой периодическую систему цепочек атомов золота на ступенчатой поверхности кремния. Так, высокоиндексные поверхности кремния Si(557), Si(335), Si(553) и Si(775) состоят из узких террас низкоиндексных поверхностей с шириной, равной фиксированному числу атомных рядов, и разделённых ступенями моноатомной высоты. При осаждении золота на каждой террасе формируется одна цепочка из атомов золота, ориентированная параллельно ступени (Рисунок 5.16а). В результате на поверхности образуется массив параллельных атомных цепочек, отстоящих друг от друга на равные расстояния, которые зависят от ориентации поверхности подложки и составляют 1,26 нм для Si(335) [603], 1,92 нм для Si(557) [223,605] и 1,48 нм для Si(553) [603]. Анизотропия роста металлических проволок в каком-либо преимущественном направлении (например, вдоль направления ступеней) проявляется и в анизотропии их электрофизических свойств. Так, электропроводность системы Si(557)-Au демонстрирует чётко выраженную анизотропию: электрическая проводимость вдоль цепочек золота ($\sigma_{\parallel} = 9,3 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$) больше, чем в перпендикулярном направлении ($\sigma_{\perp} = 3,5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\square$) [223]. Следует также отметить, что такие структуры проявляют полупроводниковый характер проводимости даже [223]. При этом атомные цепочки золота на высокоиндексных поверхностях золота остаются интересным объектом фундаментальных исследований, направленных на изучение электронных свойств одномерных систем [602,608].

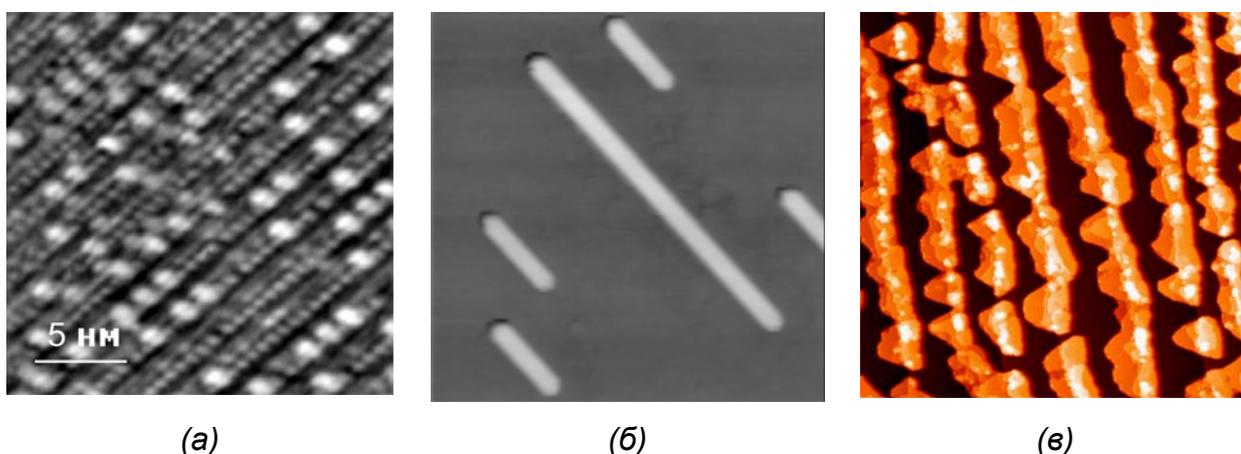


Рисунок 5.16 – Картины СТМ нанопроволок на поверхности кремния: (а) атомы золота на вицинальной поверхности Si(557) [223], (б) нанопроволоки CoSi_2 на поверхности Si(110) [611], (в) нанопроволоки меди на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu [54].

Другой способ формирования нанопроволок был предложен в работе [607]. Если на поверхность Si(100) осаждают висмут при температуре подложки $\sim 500^\circ\text{C}$ или подложку с предварительно осаждённым висмутом отжигают продолжительное время при этой же температуре, то, согласно наблюдениям с помощью СТМ, на поверхности формируются длинные прямые линии шириной 1,54 нм и длиной более 500 нм [607]. Исследования их электронной структуры показали, что данные нанопроволоки (или нанолинии) являются полупроводниковыми [608]. Кроме того, нанолинии висмута могут быть использованы для формирования нанопроволок из других металлов [609]. Для этого поверхность кремния Si(100) со сформированными нанолиниями висмута необходимо выдержать в атмосфере атомарного водорода или аммиака, а затем провести осаждение на данную поверхность металла, например, индия, который адсорбируется преимущественно на нанолиниях. Свободная поверхность кремния в результате пассивируется водородом или аммиаком, а нанолинии декорируются атомами металла, формируя, таким образом, протяжённые нанопроволоки [609]. При этом, однако, данный эффект наблюдался только при адсорбции атомов индия, в то время как атомы других металлов: серебра, золота и платины – собираются на нанолиниях, но образуют только островки в виде капель, то есть протяжённых нанопроволок не формируется [609]. Недостаток таких нанопроволок состоит в том, что они не являются однородными по толщине, в том числе и в случае использования индия, а также ограничена их длина.

Следующий способ формирования нанопроволок на поверхности кремния – это их самоорганизация из монокристаллических силицидов, например, силицидов ряда редкоземельных и переходных металлов (диспрозия, эрбия, гольмия, самария, гадолия, кобальта, никеля) [57-60,610-614]. Также нанопроволоки наблюдались на поверхности Cr/Si(111) после отжига при температуре 730°C [615]. Рост нанопроволок обусловлен анизотропией несоответствия кристаллических решёток силицида и кремния, то есть подложка кремния и силицид имеют разные кристаллические решётки, но в одном направлении их периоды практически совпадают (несоответствие решёток менее 1%), а в перпендикулярном направлении они сильно различаются (несоответствие решёток до 10%). В результате островок силицида, образующийся в результате химического взаимодействия осаждаемых атомов металла с атомами кремния поверхности образца, быстро растёт в длину (в направлении, где периоды решёток совпадают) и медленно в ширину (где периоды решёток не согласуются между собой). Такой процесс роста приводит к формированию нанопроволок шириной от единиц до десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров (Рисунок 5.16б). Электрические измерения показали [612,616,617], что проводимость таких нанопроволок имеет металлический характер, и для

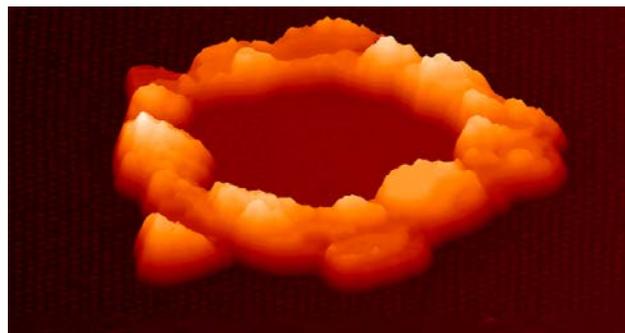
достаточно широких нанопроволок с размерами сечения порядка десятков нанометров их удельное сопротивление близко к значениям для соответствующих объёмных силицидов, как, например, нанопроволоки CoSi_2 шириной 60 нм, толщиной 40 нм и длиной 5 мкм, которые имеют удельное сопротивление 30 мкОм·см [616]. Обычно удельное сопротивление нанопроволок из силицидов металлов во много раз больше номинального сопротивления их объёмного материала, например, для нанопроволок ErSi_2 размерами 2,1 нм × 0,7 нм × 5 мкм удельное сопротивление составляет 270 мкОм·см [617], для нанопроволок NiSi_2 размерами 14-22 нм × 6 нм × 0,8 мкм удельное сопротивление составляет 800 мкОм·см [612].

В работе [54] был исследован рост плёнок меди на поверхности кремния Si(111) и был получен ряд результатов, позволяющий выращивать различные наноразмерные объекты, в том числе нанопроволоки. Если на поверхность Si(111) осаждают около 2 МС меди при температуре подложки около 550°C, то формируется моноатомный слой силицида Cu_2Si , который образует несоразмерную решётку Si(111)5,55×5,55-Cu. Несоразмерность связана с несоответствием решёток силицида и подложки, которая отражается в формировании квазипериодической структуры в виде шестиугольных сот, размер которых равен примерно 5,5 периодам решётки идеальной поверхности Si(111). Если на такую поверхность при комнатной температуре адсорбировать атомы меди, то они свободно мигрируют по поверхности и собираются у атомных ступеней. Таким образом, атомы меди формируют островки, которые, продолжая разрастаться вдоль ступеней, соединяются между собой и образуют нанопроволоки (Рисунок 5.16в). Для формирования нанопроволок необходимо осадить 10-20 моноатомных слоёв меди, так как при меньших покрытиях непрерывные нанопроволоки ещё не формируются, а при больших покрытиях соседние нанопроволоки срастаются друг с другом, образуя сплошную металлическую плёнку.

Используя топографию поверхности, можно создавать нанопроволоки произвольной формы в зависимости от формы и размеров ступеней поверхности подложки. Для этого на поверхности сначала напылением 0,5 МС германия на реконструкцию Si(111)5,55×5,55-Cu формируются двумерные островки моноатомной толщины (фактически, это замкнутые атомные ступени), а потом было проведено осаждение меди, атомы которой, агломерируясь по периметру этих островков, и образовали замкнутые кольца (Рисунок 5.17а). На рисунке 5.17б показано нанокольцо (60 нм в диаметре, высотой 1,5 нм), сформированное вокруг двумерного островка, предварительно созданного на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu.



(а)



(б)

Рисунок 5.17 – (а) СТМ картина ($500 \times 580 \text{ нм}^2$) массива нанокольцев меди, выращенных на поверхности Si(111)5,55 \times 5,55-Cu. (б) Квази-трёхмерное СТМ изображение нанокольца меди диаметром 60 нм. (любезно предоставлены Д.В. Грузневым)

Для измерения поверхностной проводимости плёнки меди на поверхности Si(111)5,55 \times 5,55-Cu электрических измерений использовались подложки кремния Si(111) *n*-типа с удельным сопротивлением 10-25 Ом·см и геометрическими размерами 15 \times 5 \times 0,45 мм³. Разориентация поверхности образца не превышала 0,1°. Для проведения исследований структуры и морфологии поверхности образца с помощью СТМ использовались такие же подложки, отличающиеся только размером - 12 \times 2 \times 0,45 мм³. Для измерения электрической проводимости системы нанопроволок на поверхности подложки был использован четырёхзондовый метод с расположением зондов по углам квадрата и межзондовым расстоянием 0,6 мм. Электрические измерения образца проводились в зависимости от угла поворота четырёхзондовой головки относительно кристаллографических направлений поверхности подложки. Все измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре.

На рисунке 5.18а показано СТМ изображение поверхности Si(111)7 \times 7, которая характеризуется наличием системы террас, разделённых моноатомными ступенями. В среднем ширина террас составляла 150 нм, а плотность ступеней оценивалась как $\sim 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Электрическая проводимость атомарно-чистого образца оценивалась как $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}/\square$. После формирования поверхностной фазы Si(111)5,55 \times 5,55-Cu, покрытие меди в которой составляет около 2 МС [54,317], поверхностная проводимость подложки повысилась из-за формирования на поверхности нового канала проводимости, образованного этой фазой (см. п. 2.3.2 главы 2). Кроме того, было отмечено, что электропроводность как чистой подложки, так и подложки с поверхностной фазой Si(111)5,55 \times 5,55-Cu имеет изотропный характер.

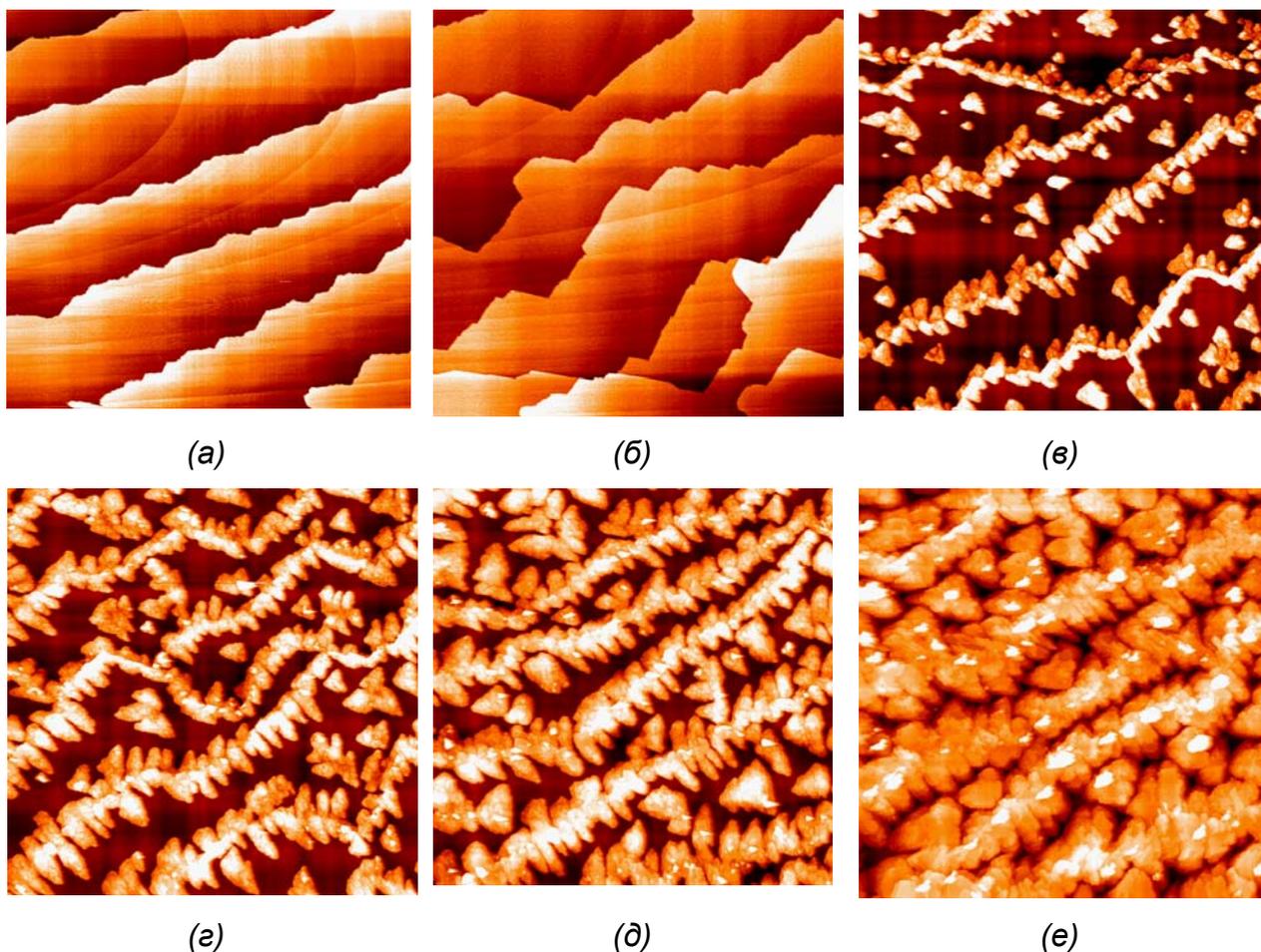


Рисунок 5.18 – СТМ изображение ($800 \times 800 \text{ нм}^2$) (а) системы ступеней на поверхности атомарно-чистого образца $\text{Si}(111)7 \times 7$, (б) поверхности образца с поверхностной фазой $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, а также последовательных стадий формирования нанопроволок после осаждения (в) 5 МС, (г) 10 МС, (д) 15 МС и (е) 25 МС меди на поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$.

Напыление меди на поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ при комнатной температуре на начальной стадии напыления – до 5 МС (Рисунок 5.18в) приводит к формированию сначала небольших островков треугольной формы у краёв ступеней, а затем, при дальнейшем увеличении покрытия меди, островки начинают срастаться друг с другом, образуя нанопроволоки шириной от 20 до 80 нм и высотой 1-3 нм (Рисунок 5.18г,д). Как видно, образование полностью сформированных полосок меди происходит при покрытиях меди от 10 до 15 МС. При последующем увеличении покрытия начинается срастание нанопроволок между собой, что приводит к формированию сплошной плёнки (Рисунок 5.18е). На рисунке 5.19 приведено схематичное изображение процесса формирования медных нанопроволок, а также их срастания при осаждении 25 МС меди.

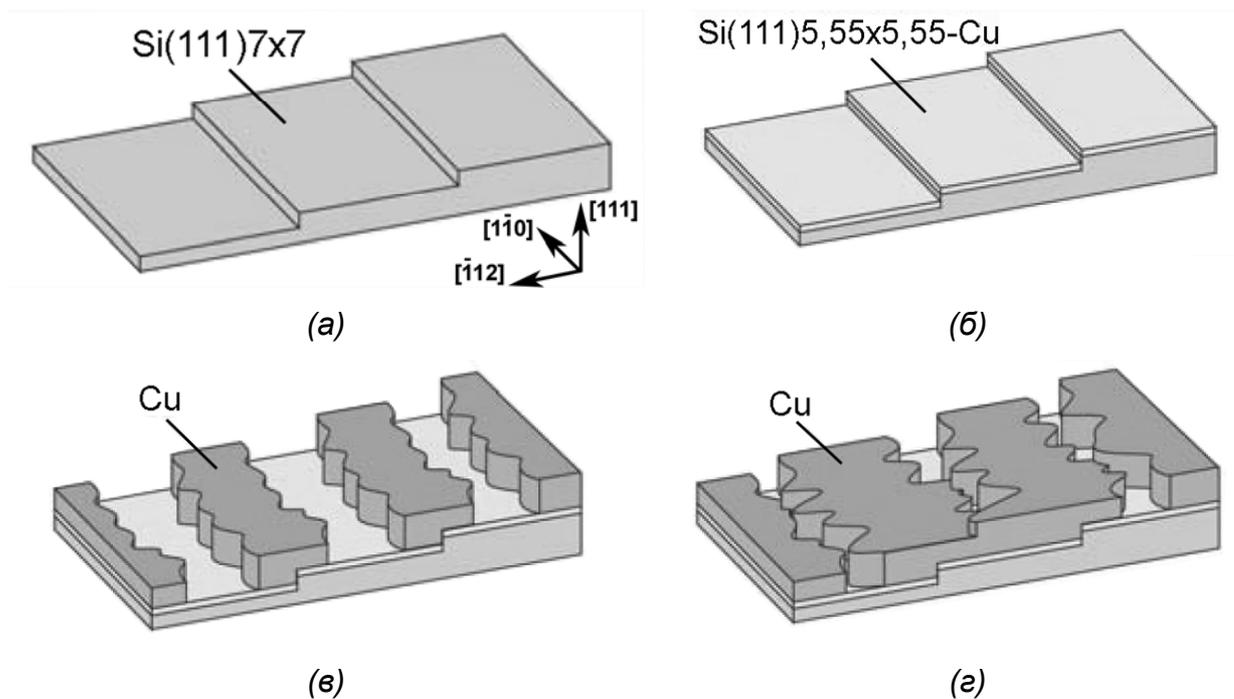


Рисунок 5.19 – Схематическое изображение процесса формирования нанопроволок меди на поверхности кремния: (а) исходная поверхность Si(111)7×7 (показаны кристаллографические направления подложки), (б) поверхностная фаза Si(111)5,55×5,55-Cu, (в) формирование медных нанопроволок на ступенях поверхности, (г) срастание нанопроволок между собой и формирование сплошной медной плёнки.

Измерения проводимости в зависимости от угла поворота четырёхзондовой головки показали, что система, состоящая из поверхности кремния с поверхностной фазой Si(111)5,55×5,55-Cu и нанопроволоками меди, расположенными вдоль ступеней, проявляет свойства анизотропии электрической проводимости (Рисунок 5.20) после осаждения меди в количестве от 10 до 17 МС, что хорошо коррелирует с данными, полученными с помощью СТМ (Рисунок 5.18). Исходя из кристаллографических направлений образца, согласно наблюдений картин ДМЭ, и пространственной конфигурации образца относительно измерительных зондов (направления пропускаемого тока), можно видеть, что максимальная проводимость соответствует направлению, близком $[1\bar{1}0]$, то есть в том направлении, вдоль которого ориентированы ступени и, соответственно, нанопроволоки (см. рисунок 5.19). В то же время в направлении $[\bar{1}12]$ наблюдались наименьшие значения проводимости. Видно, что электрическая проводимость вдоль ступеней с нанопроволоками примерно в три раза выше, чем в перпендикулярном направлении.

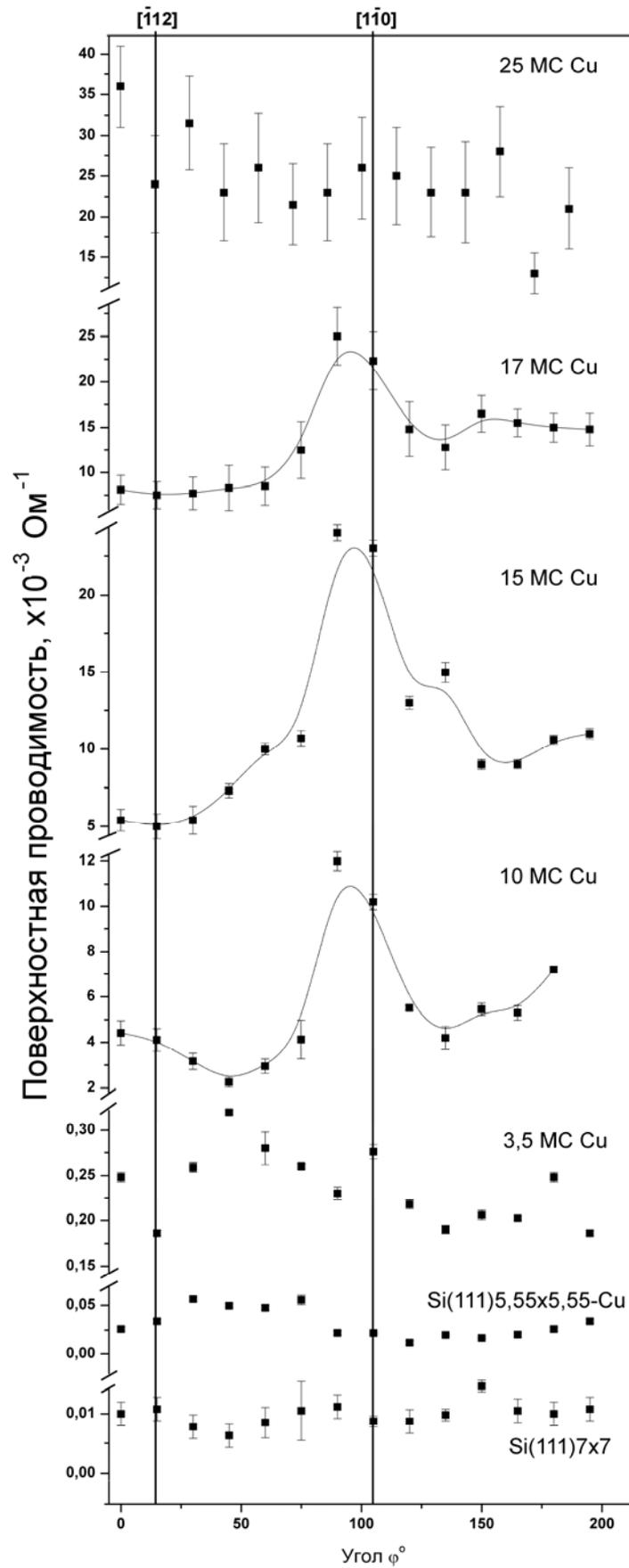


Рисунок 5.20 – Зависимость электрической проводимости образца от угла поворота зондовой головки до осаждения меди (Si(111)7×7, Si(111)5,55×5,55-Cu) и после осаждения от 3,5 до 25 МС меди.

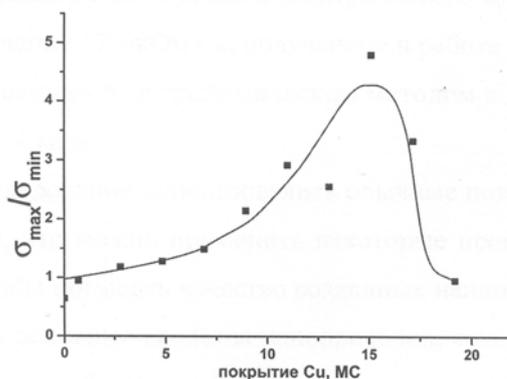


Рисунок 5.21 – Изменение величины анизотропии электрической проводимости при разных покрытиях меди [618].

На рисунке 5.21 показано изменение величины анизотропии $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ электрической проводимости системы нанопроволок на подложке кремния в зависимости от покрытия меди, из которого видно, что в зависимости от количества меди отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ увеличивается до покрытия 15 МС, а затем резко уменьшается. При низких покрытиях меди идёт процесс формирования островков на краях ступеней (Рисунок 5.18в), причём нанопроволоки ещё не образовались, поэтому анизотропия мала, и проводимость почти не отличается от проводимости поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu. Это говорит о том, что основным каналом проводимости является поверхностная фаза меди Si(111)5,55×5,55-Cu, свойства которой являются изотропными. При покрытии меди более 5 МС на картине СТМ наблюдается срастание островков вдоль ступеней (Рисунок 5.18г,д), что приводит к постепенному увеличению анизотропии проводимости. Максимальная анизотропия электрической проводимости, как видно из рисунка 5.14в, составляет $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 4,8$ при покрытии меди 15 МС, что соответствует полностью сформировавшимся нанопроволокам меди вдоль ступеней. При покрытии меди более 19 МС на картине СТМ видно срастание нанопроволок между собой (Рисунок 5.18е), что, в свою очередь, приводит к формированию на поверхности сплошной плёнки с большим количеством дефектов, а также исчезновению анизотропии проводимости (Рисунок 5.21).

Двумерное сопротивление анизотропной системы определяется выражением

$$R = \frac{\Delta U}{I} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln\left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right), \text{ где} \quad (5.2)$$

σ_x и σ_y – поверхностная проводимость во взаимно перпендикулярных направлениях x и y , соответственно [227]. Примем за σ_x проводимость σ_{\parallel} , измеренную в направлении вдоль нанопроволок меди $[1\bar{1}0]$, а за σ_y проводимость σ_{\perp} , измеренную в направлении поперёк

нанопроволок [112]. Подставляя экспериментальные значения проводимости из рисунка 5.15а и решая систему двух связанных уравнений относительно σ_x и σ_y , получаем $\sigma_x = \sigma_{\parallel} = 19,2$ мСм/□ и $\sigma_y = \sigma_{\perp} = 6,3$ мСм/□. Можно оценить удельное сопротивление медной нанопроволоки как $\rho = d/\sigma_{\parallel} \cong 8$ мкОм·см, где $d \cong 1,5$ нм – толщина слоя меди, образованного нанопроволоками. Удельное сопротивление нанопроволок меди оказалось примерно в пять раз выше, чем удельное сопротивление объёмной меди – 1,7 мкОм·см [118]. Повышенное значение электрического сопротивления возможно связано с рассеянием носителей заряда в нанопроволоках на дефектах, их ограниченным размером [590]. При этом необходимо отметить, что полученное в данной работе значение сопротивления в два раза меньше, чем удельное сопротивление 17 мкОм·см нанопроволок меди диаметром 60 нм и длиной 2,4 мкм, полученных в работе [619] с помощью электрохимического травления. Кроме того, удельное сопротивление нанопроволок меди, выращенных на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu оказалось самым низким среди известных к настоящему времени нанопроволок на основе силицидов металлов (см. таблицу 5.1).

Температурные исследования проводимости медных нанопроволок в области температур 200 - 300 К четырёхзондовым методом показали, что проводимость такой системы при уменьшении температуры повышается, следовательно, проводимость системы нанопроволок имеет металлический характер (Рисунок 5.22).

Таблица 5.1 – Основные характеристики нанопроволок, сформированных на поверхности Si(111).

Материал	Ширина, нм	Длина, нм	Высота, нм	Удельное сопротивление, 10^{-6} Ом·см	Ссылка
CoSi ₂	60-160	5000	40-60	20-30	[616]
NiSi	58	2900	58	11	[603]
NiSi ₂	14-22	700-800	6	800	[612]
ErSi ₂	2,1	5000	0,66	270	[614]
Cu	20-80	>>800	1-3	8	-

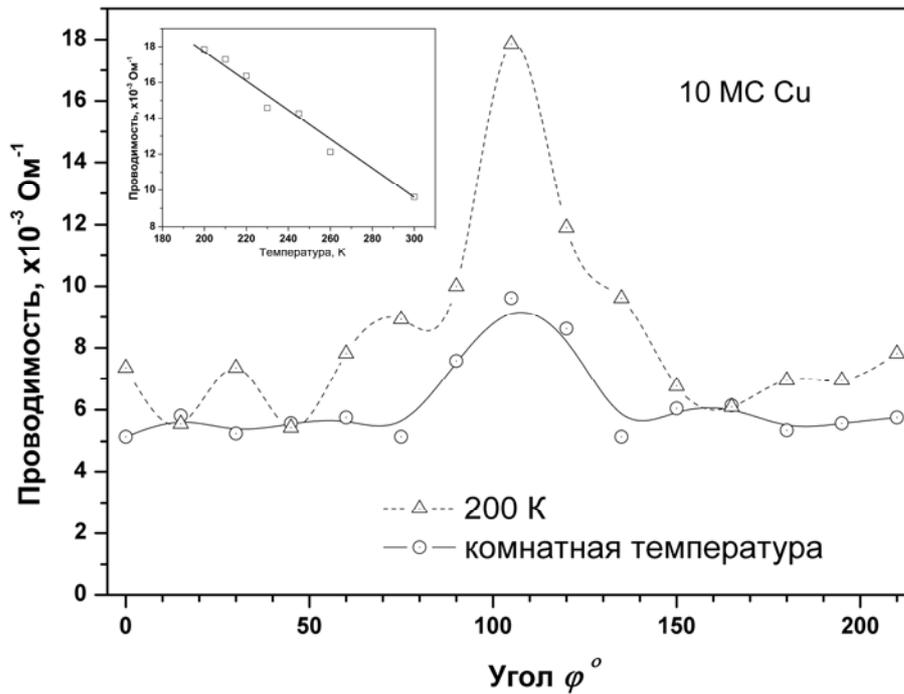


Рисунок 5.22 –Анизотропия поверхностной проводимости подложки Cu/Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре и при 200 К. На вставке изменение проводимости системы медных нанопроволок (покрытие меди 10 МС) в направлении $[1\bar{1}0]$ (вдоль нанопроволок) при понижении температуры подложки.

Насколько известно, отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 4,8$ для системы медных нанопроволок на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu также является самым высоким значением анизотропии проводимости, измеренным на образцах, в которых эта анизотропия обусловлена анизотропией структуры ступеней (Таблица 5.2). Например, величина анизотропии для системы Ag/Si(111) составляет 1,6 [229], для системы Au/Si(557) – 2,7 [223] и 1,5 для системы Pb/Si(557) [366]. При этом вполне возможно, что, оптимизируя условия роста и/или используя дополнительные методы обработки поверхности (например, экспозицию в атомном водороде или ионное распыление), в системе Cu/Si(111) 5,55×5,55-Cu можно сформировать более тонкие и более сплошные нанопроволоки и таким образом достичь еще более высоких значений анизотропии проводимости.

Таблица 5.2 – Анизотропия электрической проводимости для наноструктур на образцах с анизотропной структурой ступеней поверхности.

Система	Анизотропия проводимости $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	Ссылка
Cu/Si(111)	4,8	-
Ag/Si(111)	1,6	[229]
Au/Si(557)	2,7	[223]
Pb/Si(557)	3* 1,5**	[366]

* температура подложки менее 78 К

** температура подложки более 78 К

Таким образом, была исследована анизотропия поверхностной проводимости для системы Cu/Si(111)5,55×5,55-Cu, представляющая массив металлических нанопроволок шириной от 20 до 80 нм и высотой 1-3 нм. Измерения показали, что наибольшей анизотропией данная система обладает при покрытии меди около 15 МС, что соответствует наибольшей проводимости нанопроволок.

Можно выделить основные свойства медных нанопроволок на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu, которые могут быть использованы на практике. Это их фактически неограниченная длина, равная длине соответствующей данной нанопроволоке ступени поверхности, высокая электрическая проводимость по сравнению с ранее изученными нанопроволоками на основе силицидов металлов.

5.4 Проводимость сверхтонких слоёв фуллерена на реконструированной поверхности Si(111)

В последнее время фуллерены привлекают повышенное внимание благодаря уникальной возможности варьировать электрическими свойствами различных наноструктур с помощью фуллеренов C₆₀. Например, плёнки из фуллеренов, являясь полупроводниковым материалом, могут изменять свои свойства от диэлектрических до сверхпроводящих, в зависимости от условий формирования, интеркаляции примесями и прочих условий [623,624]. Данные свойства фуллеренов делают их перспективными для использования в молекулярной электронике [625]. Кроме того, дополнительные возможности для управления свойствами гибридных наноструктур открываются при взаимодействии фуллеренов с металлическими плёнками на поверхности кремния. Так,

ряд экспериментальных работ был посвящён взаимодействию золота, серебра и фуллеренов на поверхности Si(111), которые в зависимости от порядка осаждения материала на подложку условно можно поделить на две группы. В экспериментах первой группы сначала на поверхности подложки формировались реконструкции Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag [337,620,626-629] или Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au [630], а затем на модифицированную таким образом поверхность адсорбировались фуллерены. В экспериментах второй группы сначала на атомарно-чистую поверхность кремния Si(111) 7×7 адсорбировались фуллерены, и только потом сверху осаждалось серебро или золото [631,632].

Было обнаружено, что напыление серебра на поверхность кремния Si(111) 7×7 с хемисорбированным слоем фуллеренов приводит к формированию наноразмерных кластеров серебра поверх слоя фуллеренов [631]. Напротив, адсорбция золота на такую же поверхность приводит к тому, что атомы золота взаимодействуют с кремниевой подложкой, формируя слой силицида золота, несмотря на присутствие хемисорбированного слоя фуллеренов [632]. При этом в обоих случаях в спектрах, полученных с помощью фотоэлектронной спектроскопии, отмечался незначительный переход электронов из атомов адсорбированного металла на слой фуллеренов. Предполагается, что такой переход связан с сильным взаимодействием фуллеренов с кремнием [631,632]. С другой стороны, связь фуллеренов с реконструкциями Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au относительно слабая, что позволяет фуллеренам самоорганизовываться в упорядоченный молекулярный слой, практически не взаимодействуя с подложкой [337,620,626-630]. Что касается измерений электрической проводимости адсорбированных слоёв фуллеренов на кремнии, то известна лишь одна работа, в которой адсорбция фуллеренов на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag приводит к уменьшению поверхностной проводимости, которое объясняется переходом электронов проводимости из зоны поверхностных состояний на фуллерены [337]. Таким образом, известный факт, что комбинирование адсорбции фуллеренов с адсорбцией золота или серебра на кремнии приводит к существенным изменениям как кристаллической, так и электронной структуры поверхности подложки, приводит к выводу, что данные изменения, несомненно, должны влиять на электрические свойства поверхности.

5.4.1 Электропроводность плёнок фуллерена на поверхности кремния

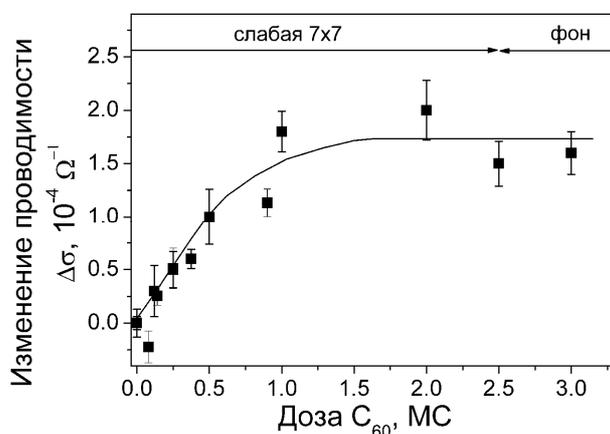
Впервые взаимодействие фуллеренов с поверхностью кремния Si(111) 7×7 было исследовано с помощью СТМ и АСМ [633-635]. Было показано, что молекулы фуллерена не образуют на такой подложке упорядоченных структур, а случайным образом

распределены по поверхности. Было обнаружено, что фуллерены взаимодействуют с поверхностью кремния, принимая электроны с частично заполненных поверхностных состояний атомов решётки 7×7 , то есть играют роль акцепторов заряда [620]. Количество заряда, принимаемого молекулой фуллерена в свою незаполненную нижнюю орбиталь, всё ещё является предметом дискуссии [620], и находится в пределах от 0,2 [636] до 3 [637] электронов на молекулу C_{60} . Данный механизм переноса заряда является уникальным случаем, так как таким образом происходит насыщение слоя фуллеренов, который изначально обладает полупроводниковыми свойствами с шириной запрещённой зоны 1,5 эВ, носителями заряда, что может влиять на электрические свойства данного слоя.

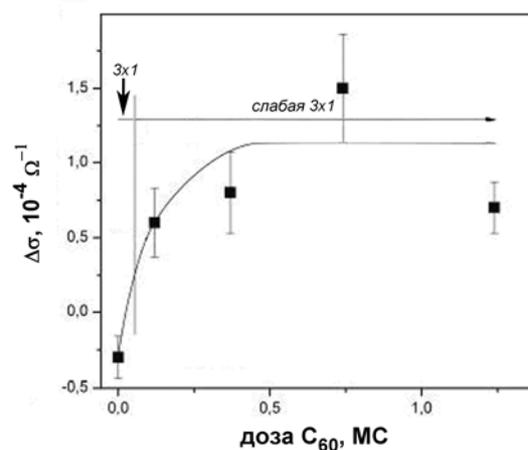
Ранее измерения электропроводности объёмного фуллерена проводились довольно интенсивно (см., например, [623,638,639]). Было показано, что проводимостью фуллеренов можно управлять, добавляя, например, атомы щелочных металлов, которые, встраиваясь в решётку объёмного фуллерита, образовывали так называемые фуллериды, например, Na_2C_{60} , K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , которые обладают полупроводниковыми и металлическими свойствами [640], а фуллерид $RbCs_2C_{60}$ является высокотемпературным сверхпроводником ($T_{кр}=33$ К) [641]. При этом электропроводность сверхтонких слоёв фуллерена исследована явно недостаточно (см., например, [642,643]), а на реконструированной поверхности кремния исследование влияния фуллеренов на проводимость подложки проводились только в работах [337,345].

На рисунке 5.23а представлены результаты измерения поверхностной проводимости подложки кремния при осаждении на неё фуллеренов C_{60} при комнатной температуре. Видно, что поверхностная проводимость в этом случае растёт с увеличением концентрации молекул фуллерена на подложке, в то время как при этом дифракционная картина от реконструкции 7×7 постепенно затухает. На первый взгляд такое поведение проводимости находится в противоречии с ранее представленными результатами изучения влияния адсорбции других элементов на атомарно-чистую поверхность кремния. Однако, в данном случае известно, что адсорбция фуллеренов на поверхность $Si(111)7 \times 7$ не приводит к разрушению кристаллической решётки [644-646], а спектроскопия внутренних уровней [636] не фиксирует сдвига энергетических зон, указывая на то, что слой пространственного заряда в приповерхностной области подложки существенно не меняется. В работах [642,643] при осаждении фуллеренов на медную плёнку также наблюдалось повышение проводимости, которое авторы объясняют дополнительным легированием слоя фуллеренов при их взаимодействии с атомами металла.

Такое повышение электропроводности подложки можно объяснить формированием нового канала проводимости, образованного слоем фуллеренов. Несмотря на то, что удельное сопротивление объёмного фуллерена оценивается порядка 10^8 Ом·см [647], перенос заряда из верхнего слоя кремния на фуллерены может привести к существенному уменьшению удельного сопротивления этого слоя, как в случае с системой C_{60}/Cu и C_{60}/Au [642]. В нашем случае удельное сопротивление слоя фуллеренов оценивается как 4,3 кОм·см, что близко к оценке удельного сопротивления работы [642], где электрическое сопротивление слоя фуллеренов оценивалось как $2,4 \pm 0,4$ кОм. Если слой фуллеренов адсорбировать на поверхность $Si(111)3 \times 1-Na$, который обладает полупроводниковыми свойствами [282], и, следовательно, низкой проводимостью, то проводимость такой подложки также возрастает (Рисунок 5.23б). Причём необходимо отметить, что, во-первых, возрастание проводимости для поверхности $C_{60}/Si(111)3 \times 1-Na$ происходит несколько быстрее, чем для поверхности $C_{60}/Si(111)7 \times 7$, что, возможно, связано с более низкой электроотрицательности атомов натрия по сравнению с кремнием. Во-вторых, при покрытии фуллеренов, близком к 1 МС проводимость выходит на насыщение, из-за прекращения процесса переноса заряда после формирования первого молекулярного слоя.



(a)



(б)

Рисунок 5.23 – Изменения поверхностной проводимости и картин дифракции медленных электронов подложки (а) $Si(111)7 \times 7$ и (б) $Si(111)3 \times 1-Na$ после осаждения фуллеренов C_{60} при комнатной температуре относительно исходной атомарно-чистой поверхности

$Si(111)7 \times 7$.

Однако, если осаждать фуллерены на металлическую реконструированную поверхность, то, как показали электрические измерения, проводимость такой подложки уменьшается. Данный случай демонстрируется, например, при осаждении фуллеренов на поверхность Si(111)5×2-Au (Рисунок 5.24). Данная поверхностная фаза является металлической [258,324], проводимость которой существенно выше, чем для Si(111)7×7 (см. таблицу 2.3). Поэтому даже в случае взаимодействия молекул C₆₀ с данной поверхностью, проводимость по слою фуллеренов будет ниже, чем у поверхностной фазы Si(111)5×2-Au. Более того, принимая часть электрического заряда на себя, фуллерены уменьшают количество носителей в поверхностной фазе Si(111)5×2-Au, что и фиксируется четырёхзондовым методом, как уменьшение проводимости.

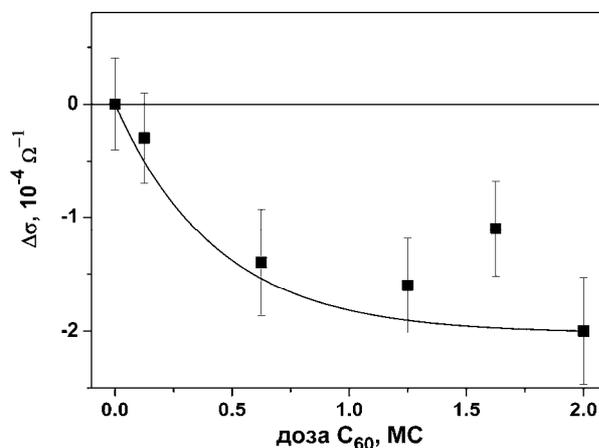
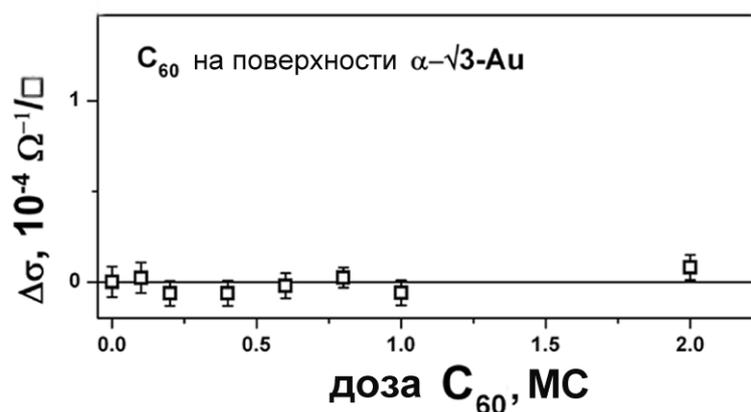


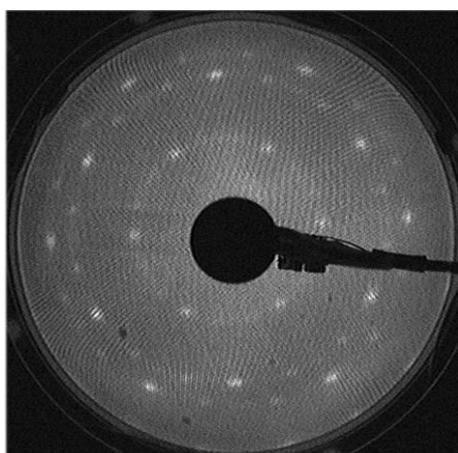
Рисунок 5.24 – Изменения поверхностной проводимости подложки Si(111)5×2-Au после осаждения фуллеренов C₆₀ при комнатной температуре.

При этом интересно отметить, что адсорбция фуллеренов на поверхность Si(111)-α-√3×√3-Au не влияет на поверхностную проводимость подложки (Рисунок 5.25а). Данный результат объясняется, во-первых, тем, что молекулы фуллеренов не разрушают кристаллическую структуру поверхности Si(111)-α-√3×√3-Au [630], и, соответственно, взаимодействие с подложкой является слабым. Во-вторых, слой фуллерита является полупроводниковым материалом с шириной запрещённой зоны 1,5 эВ [648], проводимость которого на фоне поверхностной фазы Si(111)-α-√3×√3-Au четырёхзондовым методом не фиксируется. На рисунке 5.25б,в показаны ДМЭ и СТМ изображения поверхности Si(111)-α-√3×√3-Au, покрытой слоем фуллеренов, адсорбированных при комнатной температуре. Необходимо отметить, что 1 мс фуллеренов (их концентрация составляет 1,15×10¹⁴ см⁻²) образует плотно-упакованную гексагональную структуру с периодичностью 10 Å, близкой к расстоянию между

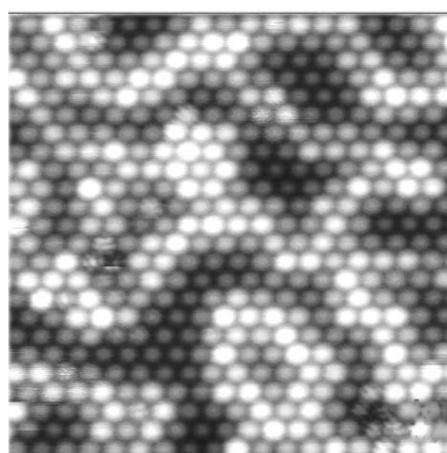
ближайшими фуллеренами в объёмном фуллерите [648]. Кроме того, последующие слои фуллеренов растут в форме фуллерита с гранецентрированной кубической решёткой. На картинах СТМ для слоя фуллеренов на $\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ (Рисунок 5.25в) видны области неупорядоченных границ доменов нижележащей поверхности [630]. Из этого можно сделать вывод, что фуллерены не оказывают существенного влияния на кристаллическую структуру поверхности подложки, а значит и их взаимодействие с подложкой является слабым.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.25 – (а) Изменения поверхностной проводимости после адсорбции фуллеренов на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. (б) Картина дифракции медленных электронов поверхности $\text{C}_{60}/\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ ($E_p = 24,2$ эВ). (в) Картина СТМ (20×20 нм²) поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, покрытой фуллеренами при комнатной температуре [630].

В качестве другой системы для исследования влияние фуллеренов на проводимость подложки была рассмотрена поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. Адсорбция фуллеренов на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ изучалась в работах [337,626-629,650,651]. Известно, что молекулы фуллерена при осаждении на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ формируют двумерные плотноупакованные ряды, формирующие гексагональную решётку [337,626-629]. При этом, согласно наблюдениям СТМ [652], первый слой фуллеренов содержит значительное количество дефектов, которые обычно видны как темные вакансии в плоском массиве молекул фуллерена. Измерения проводимости показали, что напыление молекул фуллерена на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ приводит сначала к уменьшению проводимости при покрытии C_{60} до 0,5 МС, а затем проводимость начинает возрастать (Рисунок 5.26). Данное поведение проводимости соответствует результатам работы [337], где уменьшение поверхностной проводимости объяснялось авторами переносом заряда от подложки в молекулы C_{60} . Причём молекулами фуллерена захватываются электроны, находящиеся в зоне S_1 поверхностных состояний $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, которая, в свою очередь, является одним из основных каналов проводимости для данной поверхности [201]. Соответственно, исчезновение данного канала и приводит к общему уменьшению электрической проводимости. При этом, однако, если мы будем считать роль фуллеренов на поверхности как акцепторов, то дальнейшее поведение проводимости объяснить затруднительно, и в работе [337] даётся интерпретация только для начального уменьшения проводимости, тогда как возрастанию проводимости при покрытии молекул фуллерена более 0,5 МС внимание не уделяется. В работе [650] данные, полученные с помощью фотоэлектронной спектроскопии для поверхности $\text{C}_{60}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, показали сдвиг внутренних уровней кремния ($\text{Si } 2p$) на 200 мэВ в стороны высоких энергий связи при покрытии фуллеренов 1 МС. Если учесть, что пространственный заряд в приповерхностной области $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ является обогащённым дырками [19], данное повышение энергии связи означает переход электронов от молекул C_{60} в подложку. При этом слой объёмного заряда меняет свои свойства, переходя от обогащённого дырками к обеднённому (понижение проводимости при покрытии фуллеренов от 0 до 0,5 МС), а затем – к обогащённому электронами (повышение проводимости при покрытии фуллеренов от 0,5 до 1,5 МС).

Таким образом, было показано, что молекулы фуллеренов на поверхности кремния формируют сверхтонкие слои, проводимость которых на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ и $\text{Si}(111)3\times 1\text{-Na}$ выше по сравнению с объёмной плёнкой фуллеренов. Показано, что на поверхностях $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$, $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ вклад фуллеренов в

проводимость связан с их взаимодействием с атомами верхнего слоя подложки и влиянием на электронную структуру этих фаз.

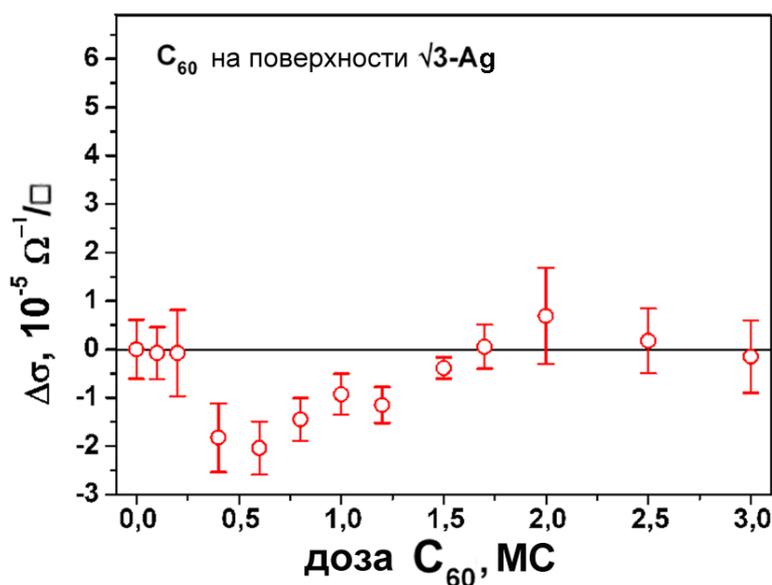


Рисунок 5.26 - Изменения поверхностной проводимости после адсорбции фуллеренов на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag при комнатной температуре.

5.4.2 Влияние адсорбции металлов на электропроводность реконструированной поверхности кремния, покрытой предварительно осаждённым слоем фуллеренов

Как отмечалось выше, молекулы фуллерена из-за своей высокой электроотрицательности на поверхности полупроводниковых и металлических подложек являются акцепторами электрического заряда, оказывая влияние на электронную структуру поверхности [620], что находит своё отражение и в поверхностной проводимости. В этой связи исследования проводимости фуллереновых слоёв при адсорбции на них атомов металлов также представляют большой интерес.

Так, при осаждении атомов золота на поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, предварительно покрытую 1-2 МС фуллеренов, с помощью СТМ было обнаружено, что атомы золота проникают сквозь слой фуллеренов (Рисунок 5.27). Данное количество фуллеренов необходимо для того, чтобы гарантированно покрыть поверхность сплошным слоем [630]. При этом слой фуллеренов всегда остаётся на поверхности, закрывая интерфейс поверхностной фазы Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с адсорбированным слоем золота. Такое поведение ранее отмечалось и в случае напыления золота на поверхность кремния Si(111) 7×7 , предварительно покрытую слоем фуллеренов [631], когда атомы золота проникают через фуллереновую плёнку и взаимодействуют с кремнием, образуя силицидный слой.

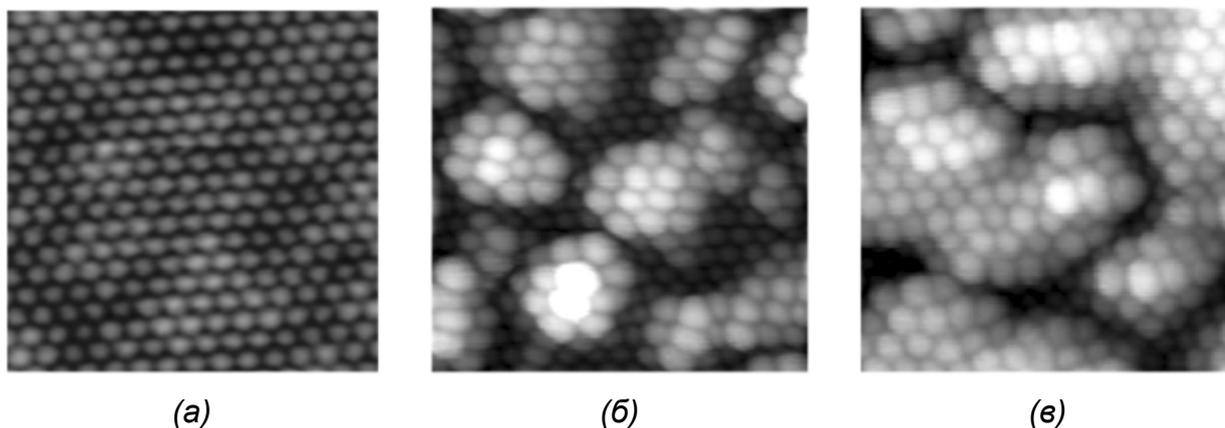


Рисунок 5.27 – СТМ изображения ($15 \times 15 \text{ нм}^2$) (а) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$, покрытой 1 МС фуллеренов; (б) та же поверхность при напылении 2 МС золота и (в) 4 МС золота при комнатной температуре.

На рисунке 5.28 показаны изменения проводимости после напыления золота на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ в двух случаях: с предварительным осаждением 2 МС фуллеренов при комнатной температуре и без предварительного осаждения фуллеренов. Можно отметить, что напыление золота на чистую поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ на начальной стадии сначала приводит к уменьшению проводимости, а при дальнейшем повышении покрытия золота до 1 МС и выше проводимость возрастает. В случае же с напылением золота на такую же поверхность, но предварительно покрытую фуллеренами, проводимость начинает возрастать уже при покрытии золота выше 0,4 МС, а уменьшения проводимости на начальной стадии осаждения золота не наблюдается (см. рисунок 5.28).

Как было показано в работе [19], для исходной поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ приповерхностный слой объёмного заряда является обогащённым носителями заряда – дырками. Таким образом, проводимость данной поверхности осуществляется главным образом по области пространственного заряда. В то же время зона поверхностных состояний имеет низкую плотность носителей заряда, и, следовательно, даёт незначительный вклад в проводимость. Адсорбция атомов золота на такую поверхность приводит к тому, что прибывающие атомы золота донируют электроны в подложку и компенсируют избыточный заряд в области пространственного заряда, что приводит к уменьшению электрической проводимости на начальном этапе адсорбции. Компенсация положительного заряда приводит к изменению свойств объёмного заряда из обогащённого в обеднённый при покрытии адсорбированного золота до 0,2 МС. При дальнейшем осаждении золота на поверхности начинает формироваться металлическая плёнка из атомов золота, что приводит к постепенному повышению электрической проводимости.

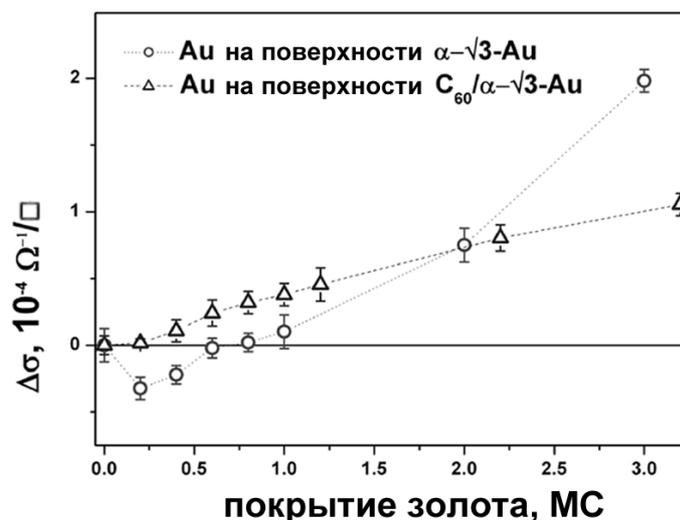


Рисунок 5.28 – Изменения поверхностной проводимости после адсорбции золота на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, а также на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, предварительно покрытую 2 МС фуллеренов.

Рассматривая случай напыления золота на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, предварительно покрытую молекулами фуллерена, можно отметить следующую особенность: на начальной стадии адсорбции золота уменьшения проводимости не отмечается, а проводимость начинает возрастать, начиная с покрытия золота 0,4 МС (Рисунок 5.28). При этом необходимо учитывать, что адсорбция 2 МС фуллеренов не оказывает влияние на проводимость подложки (см. рисунок 5.25а), поэтому поведение проводимости можно объяснить только взаимодействием адсорбированного золота с подложкой. Атомы золота проникают сквозь слой фуллеренов и донируют свои электроны в фуллерены, которые выступают в данном случае акцепторами, как и в подавляющем большинстве случаев взаимодействия с атомами металлов (золото, серебро и медь) [621,622,649]. Это приводит к тому, что фуллерены принимают на себя то количество электронов, которое в отсутствии фуллеренов на поверхности могло вызвать изменения свойств объёмного заряда в приповерхностной области подложки. Таким образом, в присутствии фуллеренов данный слой остаётся обогащенным носителями заряда, как и до осаждения металлов, и его проводимость остаётся неизменной. При увеличении покрытия адсорбата выше 0,4 МС проводимость начинает возрастать вследствие формирования на поверхности металлической плёнки, как и в случае с поверхностью $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ без фуллеренового слоя.

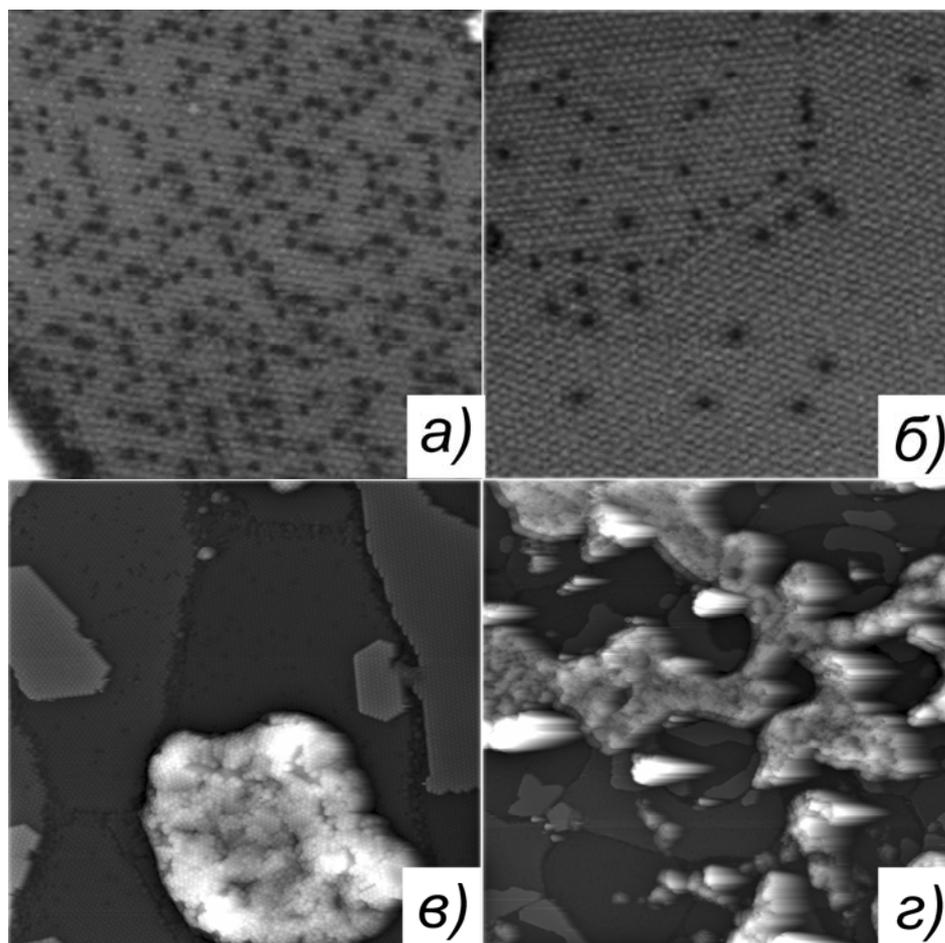


Рисунок 5.29 – (а) СТМ изображение ($42 \times 42 \text{ нм}^2$) поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, покрытой 1 МС фуллеренов, (б) поверхности $\text{C}_{60}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ после напыления 0,5 МС серебра ($42 \times 42 \text{ нм}^2$), (в) 2 МС серебра ($100 \times 100 \text{ нм}^2$), (г) 4 МС серебра ($400 \times 400 \text{ нм}^2$). (любезно предоставлены Д.В. Грузневым)

На рисунке 5.29 показаны СТМ изображения, демонстрирующие структуру поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$, предварительно покрытую фуллеренами, до и после адсорбции около 2 МС серебра при комнатной температуре. Видно, что адсорбированные атомы серебра проникают сквозь слой фуллеренов, где они собираются в большие островки, которые также остаются покрытыми молекулами фуллерена. Такое поведение адсорбата сходно с адсорбцией золота на поверхности $\text{C}_{60}/\text{Si}(111)\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ (см. рисунок 5.27б,в), и отличается, например, от адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$, предварительно покрытую фуллеренами, когда поверх фуллеренового слоя формируются нанокластеры серебра [631]. Таким образом, можно сделать вывод, что проницаемость фуллеренового слоя для атомов металла зависит от того, насколько молекулы фуллерена связаны с подложкой: чем слабее связь, тем выше проницаемость.

На рисунке 5.30 показаны изменения проводимости при адсорбции серебра на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, чистую (Рисунок 5.30а) и предварительно покрытую слоем фуллеренов (Рисунок 5.30б), соответственно. Можно отметить, что изменения проводимости качественно имеют сходный характер, включая скачкообразный рост проводимости на начальной стадии напыления, а затем её спад до первоначального значения и постепенный незначительный рост при дальнейшей адсорбции серебра. Главное отличие состоит в том, что при адсорбции серебра максимальное значение проводимости (пик проводимости) для поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ достигается раньше, чем для поверхности $\text{C}_{60}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ (при покрытии адсорбата 0,1 и 0,5 МС, соответственно). В работе [19] пик проводимости на начальной стадии напыления серебра на фазу $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ объясняется легированием зоны поверхностных состояний S_1 электронами адсорбированных атомов серебра, которые формируют двумерный газ адатомов на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. Такое легирование происходит до тех пор, пока адатомы серебра находятся в состоянии такого двумерного газа [19]. Как только при увеличении концентрации адатомов начинается процесс их агломерации в островки, двумерный газ исчезает, и легирование поверхностных состояний прекращается – плотность состояний в зоне S_1 возвращается в первоначальное состояние [19]. В результате проводимость при увеличении покрытия серебра начинает уменьшаться.

Рассмотрение данного процесса в присутствии фуллеренов приводит к выводам, что, во-первых, после адсорбции фуллеренов поверхностные состояния зоны S_1 остаются незаполненными, и, во-вторых, при взаимодействии с адсорбируемыми атомами серебра фуллерены играют роль акцепторов, принимая на себя электроны, которые адатомы могли бы отдать в зону поверхностных состояний, если бы они попали на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, не покрытую C_{60} . В результате процесс заполнения зоны S_1 задерживается, видимо, до тех пор, пока все молекулы фуллерена не провзаимодействуют с прибывающими атомами серебра. И только тогда, когда взаимодействие адсорбированных атомов серебра с фуллеренами выйдет на стадию насыщения, остальные атомы серебра, которые продолжают прибывать на поверхность, теперь начинают взаимодействовать с поверхностными состояниями фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. При этом адсорбированный слой фуллеренов, по-видимому, не влияет на параметры диффузии адатомов, так как картины СТМ показывают наличие больших островков, расположенных на значительном расстоянии друг от друга (см., например, рисунок 5.29г), так же, как и для случая адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ без фуллеренов [19].

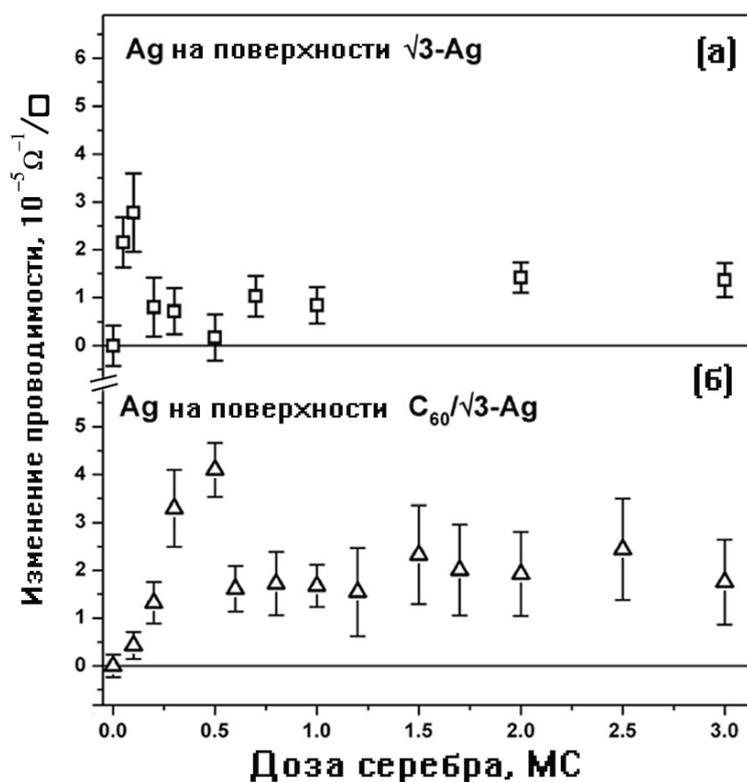


Рисунок 5.30 – Изменения поверхностной проводимости (а) после адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ и (б) после адсорбции серебра на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, предварительно покрытую слоем фуллеренов.

Адсорбция щелочных металлов, например, натрия, на реконструированную поверхность кремния, предварительно покрытую слоем фуллеренов, также приводит к тому, что адсорбированные атомы проникают через фуллереновый слой и разрушают кристаллическую структуру поверхностной фазы, соответственно, уменьшая её проводимость. На рисунке 5.31 показаны результаты измерения поверхностной проводимости подложек $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ и $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ с предварительно осаждённым 1 МС фуллеренов. Согласно наблюдениям картин ДМЭ, 1 МС фуллеренов, адсорбированный на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$, формирует поверхностную решётку со структурой $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$, при этом проводимость подложки уменьшается из-за переноса заряда с поверхности на фуллерены. Однако, напыление натрия на такую поверхность приводит к дальнейшему уменьшению проводимости подложки. Картина ДМЭ $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ при этом полностью гаснет, а проводимость выходит на насыщение на уровне, соответствующем уровню проводимости атомарно-чистой подложки $\text{Si}(111)7\times 7$.

Таким образом, как показали результаты измерения проводимости, адсорбция атомов металлов на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$

с предварительно осаждённым слоем фуллеренов, приводит к тому, что атомы адсорбата проникают сквозь фуллереновый слой и взаимодействуют с поверхностной реконструкцией, расположенной под этим слоем. Изменения поверхностной проводимости при этом связаны с характером взаимодействия адсорбированных атомов с поверхностной фазой.

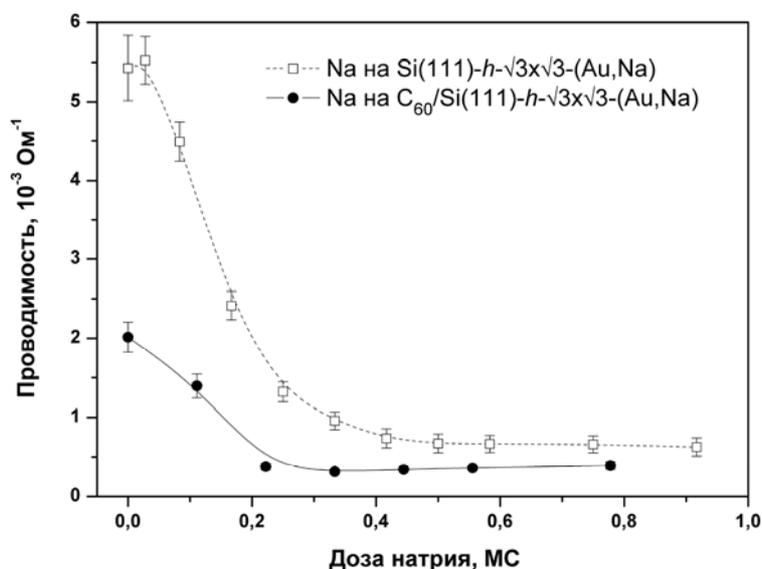


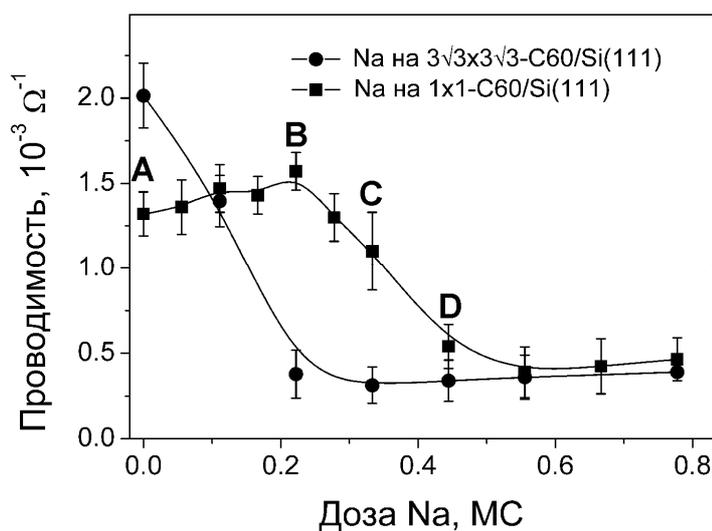
Рисунок 5.31 – Изменение проводимости подложки при напылении натрия на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ и $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ с предварительно осаждённым 1 МС фуллеренов.

5.4.3 Формирование и электрическая проводимость сверхтонкой плёнки фулерида Na_xC_{60} на поверхности $\text{Si}(111)$

Ранее исследование свойств толстых плёнок фуллеридов щелочных металлов A_xC_{60} уже показало взаимосвязь между стехиометрическим составом такой плёнки и её свойствами [640]. Однако проводимость сверхтонких плёнок фуллеридов на реконструированной поверхности кремния ещё не исследовалась. Вместе с тем, в п. 5.4.1 и п. 5.4.2 было показано влияние фуллереновых плёнок на электропроводность подложки $\text{Si}(111)$. Сделан вывод, что при осаждении на фуллереновую плёнку адсорбированные атомы металлов: золота, серебра и натрия – проникают сквозь слой фуллеренов и взаимодействуют с подложкой. Однако анализ результатов измерения проводимости при этом подтверждает, что взаимодействие адсорбатов с фуллеренами также имеет место (см. рисунки 5.28 и 5.30). Так открывается возможность формировать на поверхности фуллеридные плёнки, в которых атомы адсорбатов, занимая в решётке фуллерита

соответствующие координационные места [648], могут определять их свойства. При этом возникает вопрос, при какой толщине плёнки будет заметно такое влияние?

На рисунке 5.32 показаны изменения поверхностной проводимости подложки Si(111)- $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Na) с предварительно сформированными плёнками фуллеренов со структурой $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ (покрытие фуллеренов 1 МС) и 1×1 (покрытие фуллеренов 3 МС) после осаждения на них атомов натрия. В случае с поверхностью $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ видно, что проводимость уменьшается до уровня, соответствующего проводимости атомарно-чистой подложки, что объясняется тем, что атомы натрия, проникая сквозь слой фуллеренов, разрушают поверхностную фазу Si(111)- $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Na), в результате чего канал проводимости, образованный этой фазой, исчезает. Наблюдения картин ДМЭ показали, что рефлексы $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ постепенно затухают, но незначительно. Однако при напылении натрия на фуллереновый слой с более высоким покрытием C_{60} , формирующий картину ДМЭ 1×1 , изменения проводимости выглядят иначе: сначала идёт небольшой рост проводимости, затем проводимость уменьшается и выходит на насыщение при покрытии адсорбированного натрия около 0,6 МС. На графике показаны картины ДМЭ в четырёх точках А, В, С и D. Видно, что в точке В проводимость достигает наивысшего значения, а на экране ДМЭ наблюдается картина 1×1 с точечными рефлексами, в отличие от исходной поверхности 1×1 (точка А), где рефлексы были более слабыми. Однако при дальнейшем напылении натрия в точке С наблюдается диффузное размытие рефлексов ДМЭ. Такое размытие рефлексов наблюдалось, например, в работе [653] при полимеризации плёнки Li_4C_{60} , кроме того, сообщалось [654], что полимеризация характерна и для фуллеридов NaC_{60} и Na_4C_{60} . Принимая во внимание, что фуллереновая плёнка может взаимодействовать с атомами натрия, как прибывающими сверху при напылении, так и с атомами натрия, находящимися на поверхности Si(111)- $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Na) (около 0,1 МС натрия), можно оценить приблизительное соотношение атомов натрия и молекул фуллерена как 0,94, что близко к стехиометрическому составу фуллерида NaC_{60} – 1:1. Таким образом, максимум проводимости на рисунке 5.32 коррелирует со стехиометрическим составом фуллерида NaC_{60} , проводимость которого существенно выше, чем у обычного фуллерита [640,655]. При дальнейшем осаждении натрия слой фуллерида NaC_{60} полимеризуется и деградирует, в результате чего картина $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ постепенно исчезает, а проводимость снижается. В работе [640] сообщается, что фуллериды NaC_{60} , Na_2C_{60} и Na_6C_{60} являются полупроводниковыми, а в фуллериды Na_xC_{60} , где $2 < x < 6$ являются неустойчивыми. Однако, в нашем случае для формирования фуллерида Na_2C_{60} требуется более толстый слой фуллеренов.



(a)

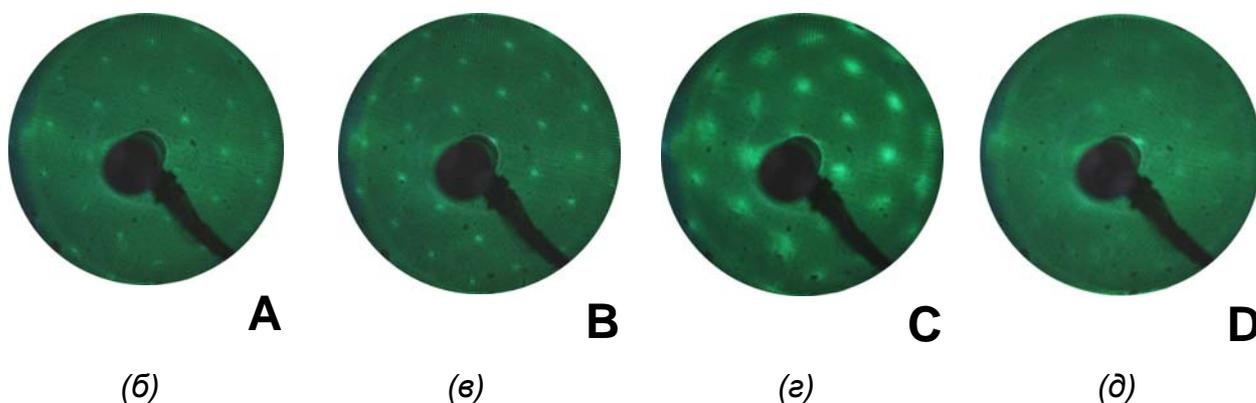


Рисунок 5.32 – (а) Изменение проводимости подложки при напылении натрия на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ с предварительно осаждённым 1 МС и 3 МС фуллеренов со структурой поверхности плёнки $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ и 1×1 , соответственно. А, В, С и D – картины ДМЭ (35 эВ), наблюдаемые после осаждения (б) 0 МС, (в) 0,2 МС, (г) 0,3 МС и (д) 0,45 МС натрия на поверхность $1\times 1\text{-C}_{60}/\text{Si}(111)$, соответственно.

На рисунке 5.33 показаны результаты измерения проводимости (в единицах электрического сопротивления) после напыления натрия на поверхность подложки $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,Na)}$ с предварительно сформированным слоем фуллеренов (6 МС). Картина ДМЭ от поверхности данного слоя уже представляла очень слабую интенсивность рефлексов 1×1 . При этом сопротивление такой плёнки в зависимости от дозы осаждённого натрия представляет широкий минимум (максимум проводимости) (в диапазоне от 0 до 3 МС натрия), затем наблюдается повышение сопротивления (уменьшение проводимости), а после дозы натрия более 5 МС проводимость системы начинает постепенно увеличиваться.

На вставке к рисунку 5.33 показаны изменения электрического сопротивления для фуллереновых плёнок толщиной около 400 нм из работы [640], результаты которого тесно коррелируют с нашими измерениями. Видно, что минимум сопротивления соответствует стехиометрическому составу Na_2C_{60} , то есть фуллериду с наиболее высокой проводимостью. При этом необходимо отметить, что сопротивление сверхтонких плёнок фуллерида в нашем случае выше из-за того, что такие плёнки имеют большое количество дефектов, из-за чего носители заряда испытывают более сильное влияние механизмов рассеяния, характерных для таких систем. Другое отличие состоит в том, что после дозы натрия более 5 МС проводимость системы увеличивается из-за того, что проникающие сквозь слой фуллерида атомы натрия при таких покрытиях формируют сплошную металлическую плёнку под этим слоем. На рисунке 5.34 показаны СТМ изображения поверхности плёнки C_{60} с покрытием фуллеренов 9 МС на подложке $\text{Si}(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - (Au,Na) до и после напыления натрия. Видно, что на поверхности плёнки нет следов присутствия атомов адсорбата из-за того, что атомы натрия проваливаются внутрь слоя. Как было показано в работах [656,657], кристаллическая решётка фуллерида представляет собой решётку фуллерида, в которой атомы натрия занимают тетраэдрические места, поэтому поверхность такой плёнки до и после напыления натрия не имеет существенных различий.

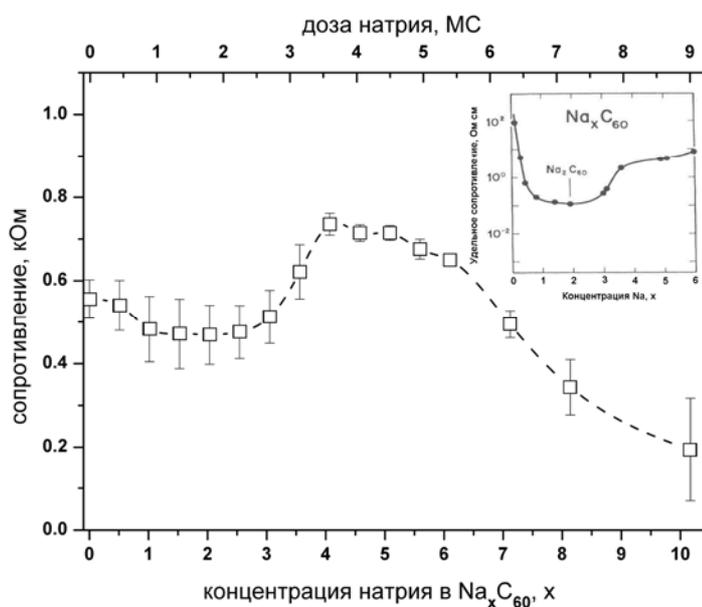


Рисунок 5.33 – Электрическое сопротивление подложки $1\times 1-\text{C}_{60}/\text{Si}(111)$ (покрытие C_{60} составляет 6 МС) после осаждения натрия. На вставке показаны изменения сопротивления плёнки Na_xC_{60} толщиной 400 нм при различных концентрациях натрия из работы [640].

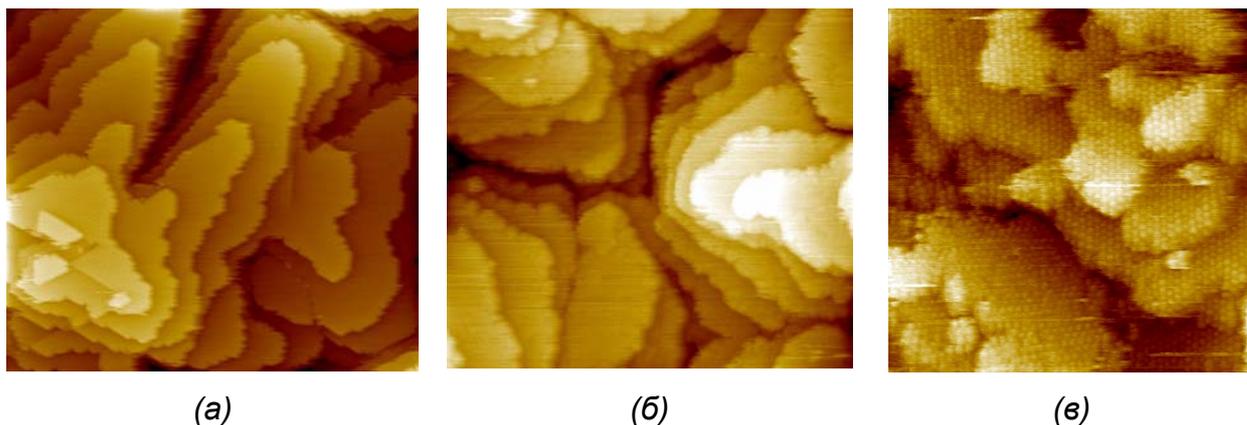


Рисунок 5.34 – Картины СТМ поверхности плёнки C_{60} с покрытием фуллеренов 9 МС на подложке $Si(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(Au,Na)$: (а) исходная плёнка C_{60} ($90\times 80\text{ нм}^2$), (б) после напыления 1 МС натрия ($90\times 80\text{ нм}^2$), (в) после напыления 9 МС натрия ($90\times 80\text{ нм}^2$) (любезно предоставлено Д.В. Грузневым).

Такие слои двумерного фуллерида могут иметь большое практическое значение, например, в качестве органического полупроводника в производстве электрических схем, например, при изготовлении тонкопленочных транзисторов; в качестве проводящего материала в органических электролюминесцентных элементах и устройствах; в качестве акцептора электронов в фотоактивном слое в фотодиодах; в технологии производства полупроводниковых приборов, в частности, полевых транзисторов и др.

5.5 Заключение к главе 5

Поверхностные реконструкции на подложке кремния могут играть роль не только каналов проводимости, но и служить площадкой для формирования различных наноструктур: сверхтонких плёнок, нанопроволок, наноточек и проч. Причём, как оказалось, эти наноструктуры демонстрируют более высокие электрофизические характеристики, чем наноструктуры, приготовленные другими методами. Так, электрическая проводимость плёнок золота, осаждённых на поверхности Si(111) $5,55 \times 5,55$ -Cu, оказалась выше, чем для плёнок золота с теми же покрытиями, но осаждённых на подложке Si(111) 7×7 . Более того, выяснилось, что поверхностная реконструкция Si(111) $5,55 \times 5,55$ -Cu оказалась удобной площадкой для формирования медных нанопроволок, проводимость которых оказалась выше, чем у других подобных систем на поверхности кремния. Эти свойства наноструктур могут быть использованы и в практических целях, например, при разработке и конструировании приборов нанoeлектроники.

1. Исследовано влияние начальных стадий роста сверхтонких плёнок адсорбатов: золота, алюминия, сурьмы – на поверхностную проводимость атомарно-чистой подложки Si(100) 2×1 . Показано, что поверхностная проводимость кремния Si(100) 2×1 уменьшается на начальной стадии осаждения адсорбатов (в диапазоне покрытий от 0 до 0,25-0,5 МС), что коррелирует с разрушением упорядоченной структуры поверхности подложки.
2. Показано, что формирование металлической плёнки при осаждении золота и алюминия на Si(100) 2×1 начинает увеличивать поверхностную проводимость подложки при покрытиях около 0,7 МС для золота и 1 МС для алюминия и выше. Если плёнка адсорбата не является однородной и содержит большое количество дефектов, как в случае осаждения сурьмы на поверхность Si(100) 2×1 , то формирование такой плёнки в субмонослойном диапазоне покрытий уменьшает поверхностную проводимость подложки.
3. Установлено, что адсорбция около 1 МС золота на поверхность Si(100) 2×1 при комнатной температуре приводит к повышению проводимости подложки благодаря формированию металлической плёнки, удельная проводимость которой

оценивается как $(5,1 \pm 1,7) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что существенно меньше, чем проводимость объёмного золота из-за наличия дефектов и размерного эффекта.

4. Установлено, что морфология плёнки золота с покрытием адсорбата до 4 МС и, соответственно, её проводимость зависят от кристаллической структуры реконструированной поверхности подложки, на которой она формируется. Показано, что при формировании плёнок золота на реконструированной поверхности In/Si(111) наиболее гладкая морфология и, соответственно, наиболее высокая проводимость наблюдается для плёнок золота на реконструкциях $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$. При этом проводимость плёнок золота, осаждённых на реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$, оказалась ниже из-за островкового механизма роста плёнок на этих фазах.
5. Показано, что адсорбция более 4 МС золота на реконструированную поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ при комнатной температуре приводит к формированию плёнки золота с улучшенными характеристиками (морфология поверхности, электрическая проводимость) по сравнению с плёнкой золота, сформированной на атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$.
6. Установлено, что адсорбция более 3 МС золота на реконструкцию $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ приводит к формированию плёнки, устойчивой к окислению, что подтверждается измерениями поверхностной проводимости.
7. Показано, что осаждение около 15 МС меди на поверхность $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ при комнатной температуре приводит к формированию системы нанопроволок, проводимость которых имеет анизотропный характер: проводимость в направлении вдоль нанопроволок выше, чем в перпендикулярном направлении в 4,8 раза. Установлен металлический характер проводимости медных нанопроволок, а их удельное сопротивление оценивается как $8 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.
8. Определено влияние осаждения фуллеренов на реконструированную поверхность кремния $\text{Si}(111)$. Показано, что осаждение фуллеренов на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ и $\text{Si}(111)3 \times 1\text{-Na}$ приводит к повышению поверхностной проводимости подложки, что связано с формированием канала проводимости по адсорбированной плёнке

- C_{60} . Установлено, что осаждение фуллеренов на поверхность $Si(111)5 \times 2-Au$ и $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$ уменьшает проводимость подложки. Показано, что адсорбция фуллеренов на реконструированную поверхность $Si(111)-\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Au$ при комнатной температуре не оказывает влияния на поверхностную проводимость подложки из-за слабого взаимодействия фуллеренов с данной поверхностью.
9. Показано, что 1-2 монослоя фуллеренов C_{60} , предварительно осаждённых на поверхности $Si(111)$, исполняют роль акцепторов избыточного заряда для адсорбированных атомов золота, серебра и натрия. Такое взаимодействие молекул фуллерена с адсорбированными атомами металла приводит к тому, что слой объёмного заряда в приповерхностной области подложки с фазой $Si(111)-\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Au$ остаётся обогащённым носителями и не изменяет проводимость подложки на начальной стадии адсорбции золота (менее 0,5 МС). В случае поверхности $C_{60}/Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$ заполнение зоны S_1 поверхностных состояний происходит при более высоком покрытии адсорбированного серебра (~0,5 МС) по сравнению с адсорбцией серебра на поверхность $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-Ag$, когда заполнение поверхностных состояний происходит при покрытии адсорбированного серебра менее 0,1 МС.
10. Предложен способ формирования сверхтонких плёнок фуллерида Na_2C_{60} на поверхности $Si(111)$, который заключается в осаждении 2 МС натрия при комнатной температуре на поверхность $Si(111)-h-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(Au,Na)$, предварительно покрытую 6 МС фуллеренов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика исследования влияния поверхностных реконструкций и наноструктур на реконструированной поверхности кремния на поверхностную проводимость подложек Si(100) и Si(111) в условиях сверхвысокого вакуума.
2. Систематически исследовано влияние поверхностных реконструкций адсорбатов на монокристаллической подложке кремния на её поверхностную проводимость. Установлено, что формирование поверхностных фаз Si(100)_{c(8×2)}-Au, Si(100)_{5×1}-Au, Si(100)_{√26×3}-Au, Si(100)_{c(4×12)}-Al, Si(111)_{5×2}-Au, Si(111)_{√3×√3}-Au, Si(111)_{√3×√3}-Ag, Si(111)_{5,55×5,55}-Cu, Si(111)_{4×1}-In, Si(111)_{√7×√3}-In приводит к увеличению поверхностной проводимости подложки (до $(8,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\square$ для поверхностной фазы Si(111)_{5,55×5,55}-Cu относительно атомарно-чистой подложки Si(111)_{7×7}). Продемонстрировано, что поверхностные фазы формируют дополнительные каналы проводимости на поверхности подложки, транспорт носителей в которых осуществляется в направлении вдоль поверхности. Установлено, что поверхностная фаза Si(100)_{2×3}-Na демонстрирует меньшую проводимость, чем поверхностная фаза атомарно-чистой поверхности подложки Si(100)_{2×1}, что связано с большим количеством дефектов (доменных границ и ступеней) поверхности данной фазы, обнаруженных методом сканирующей туннельной микроскопии. При этом было показано, что сглаживание поверхности Si(100)_{2×3}-Na методом титрования путём предварительной адсорбции кремния приводит к увеличению поверхностной проводимости подложки.
3. Установлено, что подложки с поверхностной фазой с анизотропной кристаллической структурой, например, Si(111)_{4×1}-In, или система нанопроволок меди на реконструированной поверхности Si(111)_{5,55×5,55}-Cu, демонстрируют анизотропию поверхностной проводимости. При этом для реконструкции Si(111)_{4×1}-In поверхностная проводимость в направлении вдоль атомарных цепочек выше, чем в других кристаллографических направлениях. Поверхностная фаза Si(111)_{√3×√3}-In с «квазиоднодоменной» структурой также демонстрирует анизотропию поверхностной проводимости при температуре 150 К. Для нанопроволок меди на поверхности Si(111)_{5,55×5,55}-Cu при покрытии меди 15 МС проводимость в направлении вдоль нанопроволок выше, чем в перпендикулярном направлении в 4,8 раза. Установлен

металлический характер проводимости медных нанопроволок, а их удельное сопротивление оценивается как $8 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

4. Установлено влияние адсорбции атомов золота, сурьмы, алюминия, а также экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода и атомарного водорода на электрическую проводимость реконструированной поверхности подложек Si(100) и Si(111) при комнатной температуре. Показано, что разупорядочение кристаллической структуры поверхностной реконструкции приводит к уменьшению электрической проводимости подложек при условии, что адсорбция не приводит к формированию упорядоченной структуры на поверхности, как в случае с реконструкцией Si(100) 2×2 -Al.
5. Проведена оценка стабильности кристаллической структуры поверхностных фаз и их электрической проводимости при осаждении на них аморфного кремния при комнатной температуре. Показано, что стабильность кристаллической структуры поверхностных фаз зависит от её состава: если поверхностная фаза состоит из атомов адсорбата и атомов кремния, то её кристаллическая структура не разрушается, соответственно, поверхностная проводимость при осаждении до 3 МС кремния не изменяется; если в состав поверхностной фазы входят только атомы адсорбата, такая поверхностная фаза разрушается при осаждении кремния, а её проводимость при этом уменьшается.
6. Предложен способ формирования однодоменных поверхностных фаз путем разгонки атомов адсорбата из предварительно напыленной полоски из атомов адсорбата (направленная поверхностная диффузия). Механизм диффузии и способ измерения электропроводности однодоменных поверхностных фаз отработаны на системе Au/Si(111). Установлено, что электропроводность однодоменной поверхностной фазы Si(111) 5×2 -Au выше, чем электропроводность такой же поверхностной фазы, но с трехдоменной кристаллической структурой.
7. Показано, что удаление доменных границ реконструкции Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при адсорбции 0.15 МС индия при температуре 600°C или около 0,07-0,08 МС натрия при 300°C приводит к увеличению проводимости исходной поверхности из-за формирования гомогенной поверхности Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) и Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Na), соответственно. Данный эффект достигается за счёт двух факторов:

уменьшения плотности доменных границ поверхности, на которых происходит рассеяние носителей заряда, а также обнаруженного методом ФЭСУР увеличения плотности заряда в зоне S_1 поверхностных состояний. Кроме того, было показано, что на начальной стадии адсорбции индия (до $\sim 0,7-0,8$ МС) на поверхность $\text{Si}(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$ при комнатной температуре электрическая проводимость подложки возрастает, что связано с дополнительным легированием зоны поверхностных состояний, а затем возвращается к исходному значению из-за рассеяния носителей на островках адсорбата. В то время как адсорбция натрия на поверхность $\text{Si}(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{Na})$ при комнатной температуре, наоборот, уменьшает проводимость из-за исчезновения плотности состояний в зоне S_1 .

8. Изучена связь проводимости и морфологии поверхности $\text{Si}(100)c(4\times 12)-\text{Al}$ после осаждения на неё до 1 МС индия как при комнатной температуре, так и после прогрева при 450°C . Показано, что образование островков индия на фазе $\text{Si}(100)c(4\times 12)-\text{Al}$ приводит к уменьшению поверхностной проводимости из-за рассеяния на них носителей заряда. Установлено, что после отжига такого образца при 450°C концентрация островков на поверхности уменьшается, и рассеяние на них носителей заряда перестает играть существенную роль в поверхностной проводимости.

9. Исследована электрическая проводимость подложки кремния с поверхностной фазой $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au},\text{Ag})$. Обнаружено, что в зависимости от соотношения количеств золота и серебра в данной поверхностной фазе проводимость такой подложки различается. Анализ поведения проводимости поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{21}\times\sqrt{21}-(\text{Au},\text{Ag})$ при адсорбции серебра свидетельствует о влиянии слоя пространственного заряда в приповерхностной области подложки на результаты измерений. Показано влияние фазовых переходов в бинарной системе $(\text{Au},\text{Ag})/\text{Si}(111)$ на поверхностную проводимость. Установлено, что адсорбция 0,1 МС серебра на поверхность $\text{Si}(111)-\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$ при 350°C приводит к формированию реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{93}\times\sqrt{93}-(\text{Au},\text{Ag})$ и увеличению проводимости подложки, а дальнейшая адсорбция до 0,25 МС серебра приводит к формированию упорядоченной структуры $\text{Si}(111)2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}-(\text{Au},\text{Ag})$ и, соответственно, уменьшению проводимости из-за формирования слоя обеднённого заряда в приповерхностной области подложки.

10. Установлено, что адсорбция около 1 МС золота на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре приводит к повышению проводимости подложки благодаря формированию металлической плёнки, удельная проводимость которой оценивается как $(5,1 \pm 1,7) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что существенно меньше, чем проводимость объёмного золота из-за наличия дефектов и размерного эффекта. При этом установлено, что морфология плёнки золота с покрытием адсорбата до 4 МС и, соответственно, её проводимость зависят от свойств поверхности подложки, на которой она формируется. Показано, что при формировании плёнок золота на реконструированной поверхности In/Si(111) наиболее гладкая морфология и, соответственно, наиболее высокая проводимость наблюдается для плёнок золота на реконструкциях Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In и Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In. Продемонстрировано, что адсорбция более 4 МС золота на реконструированную поверхность Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре приводит к формированию плёнки золота с улучшенными характеристиками (морфология поверхности, электрическая проводимость) по сравнению с плёнкой золота, сформированной на атомарно-чистой поверхности Si(111)7×7. При этом было установлено, что адсорбция более 3 МС золота на реконструкцию Si(111)5,55×5,55-Cu приводит к формированию плёнки, устойчивой к окислению, что подтверждается измерениями проводимости.
11. Показано, что 1-2 монослоя фуллеренов C₆₀, предварительно осаждённых на поверхности Si(111), исполняют роль акцепторов избыточного заряда для адсорбированных атомов золота, серебра и натрия. Такое взаимодействие молекул фуллерена с адсорбированными атомами металла приводит к тому, что слой объёмного заряда в приповерхностной области подложки с фазой Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au остаётся обогащённым носителями и не изменяет проводимость подложки на начальной стадии адсорбции золота (менее 0,5 МС). В случае поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag заполнение зоны S₁ поверхностных состояний происходит при более высоком покрытии адсорбированного серебра (~0,5 МС). Продемонстрировано, что при осаждении натрия на поверхность Si(111)- h - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,Na), предварительно покрытую 6 МС фуллеренов, на подложке Si(111) возможно формирование сверхтонких плёнок фуллерида NaC₆₀ и Na₂C₆₀.

ПРИМЕЧАНИЕ

Все экспериментальные результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Ряд работ был выполнен в соавторстве с сотрудниками Института автоматике и процессов управления ДВО РАН, а также университета г. Токио и университета г. Осака (Япония).

Участие соавторов в совместных работах заключалась в следующем.

Член-корреспондент РАН профессор В.Г. Лифшиц, член-корреспондент РАН профессор А.А. Саранин, д.ф.-м.н. А.В. Зотов принимали участие в постановке задач и обсуждении результатов.

Д.ф.-м.н. Д.В. Грузнев, д.ф.-м.н. В.Г. Котляр, к.ф.-м.н. А.В. Матецкий, к.ф.-м.н. Д.А. Олянич принимали участие в экспериментах связанных с использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

К.ф.-м.н. С.В. Рыжков, к.ф.-м.н. М.В. Рыжкова, к.ф.-м.н. Л.В. Бондаренко, к.ф.-м.н. О.А. Утас, к.ф.-м.н. И.А. Белоус, Е.А. Борисенко принимали участие в планировании и проведении экспериментов, а также обработке экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации.

Техническая поддержка и конструирование аналитического сверхвысоковакуумного и электронного оборудования осуществлялась к.ф.-м.н. Б.К. Чурусовым, А.Н. Каменевым, М.Г. Андреевым, к.ф.-м.н. О.А. Утасом и И.А. Белоусом, М.В. Иванченко.

В заключении, хочу выразить огромную признательность за постоянную поддержку и внимание к работе своему научному консультанту д.ф.-м.н. Андрею Вадимовичу Зотову. Особую признательность хотелось бы выразить моему первому научному руководителю и вдохновителю работы члену-корреспонденту РАН профессору Виктору Григорьевичу Лифшицу, безвременно ушедшему от нас, за его поддержку, тёплое отношение и оказанное мне большое доверие при выборе темы научной работы.

Хотелось бы выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН профессору А.А. Саранину, д.ф.-м.н. В.Г. Котляру, д.ф.-м.н. В.В. Коробцову, д.ф.-м.н. Н.И. Плюснину, д.ф.-м.н. Н.Г. Галкину, д.ф.-м.н. Ю.Л. Гаврилюку за благожелательную и конструктивную критику. Выражаю большую признательность всем сотрудникам отдела физики поверхности Института автоматике и процессов управления ДВО РАН за помощь в повседневной работе и превосходную рабочую атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Moore G.E. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics. – 1965. – V. 38, No. 8. – P. 114-117.
- 2 ITRS. International technology roadmap for semiconductors, 2011 edition, 2011. URL <http://www.itrs.net>.
- 3 Iwai H. Roadmap for 22 nm and beyond // Microelectronic Engineering. – 2009. – V. 86, No. 7-9. – P. 1520-1528.
- 4 Zhirnov V.V., Cavin R.K., Hutchby J.A., Bourianoff G.I. Limits to binary logic switch scaling - a gedanken model // Proceedings of the IEEE. – 2003. – V. 91, No. 11. – P. 1934-1939.
- 5 Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – 496 с.
- 6 Наноэлектроника. Часть I. Введение в наноэлектронику / Под ред. Орликовского А.А. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2009. – 720 с.
- 7 Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. Surface Phases on Silicon: Preparation, Structure and Properties. – Chichester: John Wiley & Sons, 1994. – 450 p.
- 8 Саранин А.А., Зотов А.В. Самосборка наноструктур из атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 5-6. – С. 28-43.
- 9 Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 97-110.
- 10 Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. — М., Мир, 1989. — 564 с.
- 11 Lüth H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. – Berlin: Springer, 2001. – 559 p.
- 12 Mönch W. Semiconductor Surfaces and Interfaces. – Berlin: Springer, 1995. – 442 p.
- 13 Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 14 Bauerle F., Mönch W., Henzler M. Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43, No.10. – P. 3917-3919.

- 15 D'angelo M., Takase K., Miyata N., Hirahara T., Hasegawa S., Nishide A., Ogawa M., Matsuda I. Conductivity of the Si(111)7×7 dangling-bond state // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 035318(1-6).
- 16 Hasegawa S., Jiang C.-S., Tong X., Nakajima Y. Electrical functional properties of surface superstructures on semiconductors // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 1997. – V. 71-72. – P. 125-145.
- 17 Tsoukanov D.A., Ryzhkov S.V., Gruznev D.V., Lifshits V.G. The role of the surface phases in surface conductivity // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 162-163. – P. 168-171.
- 18 Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas // *Nature.* – 1993. – V. 363. – P. 524-527.
- 19 Hasegawa S., Tong X., Takeda S., Sato N., Nagao T. Structures and electrical transport on silicon surfaces // *Prog. Surf. Sci.* – 1999. – V. 60, № 5-8. – P. 89-257.
- 20 Hofmann Ph., Wells J.W. Surface sensitive conductance measurements // *J. Phys.: Condens Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 013003.
- 21 Большов Л.А. Термодинамика адсорбированных плёнок // *ФТТ.* – 1971. – Т. 13, № 6. – С. 1679-1684.
- 22 Люксютов И.Ф. Фазовые переходы в адсорбированных плёнках // *УФЖ.* – 1983. – Т. 28, № 9. – С. 1281-1303.
- 23 Покровский В.Л., Талапов А.Л. Фазовые переходы и спектры колебаний почти соизмеримых структур // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 75, № 3. – С. 1151-1157.
- 24 Покровский В.Л., Талапов А.Л. Теория двумерных несоизмеримых кристаллов // *ЖЭТФ.* – 1980. – Т. 78, № 1. – С. 269-295.
- 25 Bauer E. Comments on uncertainty regarding reconstructed surfaces by L.H. Germer // *Surf. Sci.* – 1966. – V. 5. – P. 152-154.
- 26 Germer L.H. Uncertainty regarding reconstructed surfaces // *Surf. Sci.* – 1966. – V. 5. – P. 147-151.
- 27 Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. - Москва: Наука, 1985. - 200 с.
- 28 Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твёрдых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 704 с.
- 29 Wood E.A. Vocabulary of surface crystallography // *J. Appl. Phys.* – 1964. – V. 35, No. 4. – P. 1306-1312.

- 30 Park R.L., Madden H.H. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption // *Surf. Sci.* – 1968. – V. 11, No. 2. – P. 188-202.
- 31 Bouckaert L.P., Smoluchowski R., Wigner E. Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals // *Phys. Rev.* – 1936. – V. 50, No. 1. – P. 58-67.
- 32 Зотов А.В., Саранин А.А. Магические кластеры и другие атомные реконструкции: Самоорганизация упорядоченных наноструктур на поверхности кремния // *Природа.* – 2006. – № 4. – С. 11-18.
- 33 Лифшиц В.Г., Гаврилюк Ю.Л., Саранин А.А., Зотов А.В., Цуканов Д.А. Поверхностные фазы на кремнии // *Успехи физических наук.* – 2000. - Т. 170, № 5. – С. 569-571.
- 34 Лифшиц В.Г., Азатьян С.Г., Гаврилюк Ю.Л., Луняков Ю.В., Саранин А.А., Зотов А.В., Цуканов Д.А. Двумерные структуры на поверхности кремния // *Известия Академии Наук. Серия физическая.* – 2001. - Т. 65, № 2. – С. 176-179.
- 35 Lifshits V.G., Oura K., Saranin A.A., Zotov A.V. Metals on semiconductors in Handbook Physics of covered solid surfaces // *Landoldt-Boernstein New Series, Group III: Condensed Matter.* – V. 42. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. – 259 p.
- 36 Gavriljuk Y.L., Lifshits V.G., Enebish N. Coadsorption of Au and Ag atoms on the Si(111) surface // *Surf. Sci.* 1993. – V. 297. – P. 345-352.
- 37 Zotov A.V., Ryzhkov S.V., Lifshits V.G. Formation of ordered surface phases in submonolayer B/Si(110) and (Al, B)/Si(110) systems // *Surf. Sci.* - 1993. – V. 295. – P. L1005-L1010.
- 38 Khramtsova E.A., Saranin A.A., Lifshits V.G. Chemical and structural transformations in the Al/Si(111)8×8--N system // *Surf. Sci.* - 1993. – V. 295. – P. 319-324.
- 39 Zotov A.V., Ryzhkov S.V., Lifshits V.G., Duchinsky V.G. LEED-AES study of surface structures formed at coadsorption of Al and Sb on (100), (111) and (110) Si surface // *Surf. Rev. Lett.* - 1994. – V. 1. – P. 285-293.
- 40 Khramtsova E.A., Saranin A.A., Chub A.B., Lifshits V.G. Al and Au binary surface phases on the Si(111) surface // *Surf. Sci.* - 1995. - V. 331-333. - P. 594-599.
- 41 Gavriljuk Y.L., Khramtsova E.A., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. Coadsorption and three-component surface phases formation on silicon surface // *Phys. Low-Dim. Struct.* - 1995. – No. 10-11. – P. 303-316.

- 42 Gavriljuk Y.L., Lifshits V.G., Bekhtereva O.V., Azatyan S.G., Enebish N. Coadsorption of Ag and In atoms on the Si(111) surface // *Surf. Sci.* - 1997. - V. 373. - P. 173-180.
- 43 Gruznev D.V., Filippov I.N., Olyanich D.A., Chubenko D.N., Kuyanov I.A., Saranin A.A., Zotov A.V., Lifshits V.G. Si(111)- $\alpha\sqrt{3}$ -Au phase modified by In adsorption: Stabilization of a homogeneous surface by stress relief // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 115335 – 1-7.
- 44 Nogami J., Wan K.J., Lin X.F. Au adatom superstructure on the Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° surface // *Surf. Sci.* – 1994. – V. 306. – P. 81-86.
- 45 Ichimiya A., Nomura H., Horio Y., Sato T., Sueyoshi T., Iwatsuki M. Formation of $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ structure by gold deposition on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface and the wavering behavior // *Surf. Rev. Lett.* – 1994. – V. 1. – P. 1-7.
- 46 Jiang C.-S., Tong X., Hasegawa S., Ino S. Electrical conduction through the surface-state band of the Si(111)- $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Ag+Au) structure // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 376. – P. 69-76.
- 47 D'angelo M., Konishi M., Matsuda I., Liu C., Hasegawa S., Okuda T., Kinoshita T. Alkali metal-induced Si(111)- $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ structure: the Na case // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 590. – P. 162-172.
- 48 Saranin A.A., Zotov A.V., Lifshits V.G., Ryu J.-T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K. Analysis of surface structures through determination of their composition using STM: Si(100)- 4×3 -In and Si(111)- 4×1 -In reconstructions // *Phys. Rev. B.* – 1999. - V. 60. – P. 14372-14381.
- 49 Bunk O., Falkenberg G., Zeysing J.H., Lottermoser L., Johnson R.L., Nielsen M., Berg-Rasmussen F., Baker J., Feidenhans'l R. Structure determination of the indium-induced Si(111)- (4×1) reconstruction by surface x-ray diffraction // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 12228-12231.
- 50 Erwin S.C. Self-doping of gold chains on silicon: A new structural model for Si(111)- (5×2) -Au // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, No. 20. – P. 206101 – 1-4.
- 51 Hill I.G., McLean A.B. Detection of a Fermi level crossing in three-domain Si(111)-In (4×1) // *Phys. Rev. B.* - 1999. - V. 59. - P. 9791-9793.
- 52 Tsay S.-F. Atomic and electronic structure of the (4×1) and (8×2) In/Si(111) surfaces // *Phys. Rev. B.* - 2005. - V. 71. - P. 035207 - 1-9.
- 53 Chandola S., McGilp J.F. Optical second harmonic generation at Si(111)-In interfaces: Evidence of quasi-one-dimensional metallicity // *Phys. Stat. Sol. (a).* - 2001. - V. 184. - P. 111-116.

- 54 Zotov A.V., Gruznev D.V., Utas O.A., Kotlyar V.G., Saranin A.A. Multi-mode growth in Cu/Si(111) system: Magic nanoclustering, layer-by-layer epitaxy and nanowire formation // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – P. 391–398.
- 55 Tsukanov D.A., Ryzhkova M.V., Gruznev D.V., Utas O.A., Kotlyar V.G., Zotov A.V., Saranin A.A. Self-assembly of conductive Cu nanowires on Si(111)'5×5'-Cu surface // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, No. 24. - P. 245608-1 – 245608-5.
- 56 Gruznev D.V., Olyanich D.A., Chubenko D.N., Tsukanov D.A., Borisenko E.A., Bondarenko L.V., Ivanchenko M.V., Zotov A.V., Saranin A.A. Growth of Au thin film on Cu-modified Si(111) surface // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603. – P. 3400-3403.
- 57 Chen Y., Ohlberg D.A.A., Williams R.S. Nanowires of four epitaxial hexagonal silicides grown on Si(001) // *J. Appl. Phys.* - 2002. - V. 91. - P. 3213-3218.
- 58 Liu B.Z., Nogami J. Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001) // *Nanotechnology.* - 2003. - V. 14. - P. 873-877.
- 59 Zhou W., Zhu Y., Ji T., Hou X., Cai Q. Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001) // *Nanotechnology.* - 2006. - V. 17. - P. 852-877.
- 60 Shinde A., Cao J., Lee S., Wu R., Ragan R. An atomistic view of structural and electronic properties of rare earth ensembles on Si(0 0 1) substrates // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 466, No. 4-6. – P. 159-164.
- 61 Saranin A.A., Zotov A.V., Kotlyar V.G., Okado H., Katayama M., Oura K. Modified Si(100)4×3-In nanocluster arrays // *Surf. Sci.* - 2005. - V. 598. - P. 136-143.
- 62 Nagamura N., Matsuda I., Miyata N., Hirahara T., Hasegawa S., Uchihashi T. Quasi-quantum-wire states in an epitaxial Ag film on a one-dimensional surface superstructure // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 256801-1-4.
- 63 Li Y., Liu M., Ma D., Yu D., Chen X., Ma X.-C., Xue Q.-K., Xu K., Jia J.-F., Liu F. Bistability of nanoscale Ag islands on a Si(111)-(4×1)-In surface induced by anisotropic stress // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103. – P. 076102 – 1-4.
- 64 Ryjkov S.V., Nagao T., Lifshits V.G., Hasegawa S. Phase transition and stability of Si(111)-8×“2”-In surface phase at low temperature // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 488. – P. 15-22.
- 65 Kirakosian A., Crain J.N., Lin J.-L., McChesney J.L., Petrovykh D.Y., Himpsel F.J., Bennewitz R. Silicon adatoms on the Si(111)5×2-Au surface // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 532-535. – P. 928 – 933.

- 66 Tersoff J., Teichert C., Lagally M.G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76, No. 10. – P. 1675-1678.
- 67 Palasantzas G., Ilge B., Rogge S., Geerligs L.J. Technology for nanoelectronic devices based on ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy on the Si(100) surface // *Microelectronics Engineering.* – 1999. – V. 46. – P. 133-136.
- 68 Geerligs L.J., Rogge S., Palasantzas G., Ilge B., Scholte P., de Nijs J. NEXT: an experimental effort towards nanoelectronic devices // *J. Surf. Analysis.* – 1998. – V. 4, No. 2. – P. 204-208.
- 69 Yamazaki S., Hosomura Y., Matsuda I., Hobara R., Eguchi T., Hasegawa Y., Hasegawa S. Metallic transport in a monatomic layer of In on a silicon surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 106. – P. 116802 – 1-4.
- 70 Ioffe A.F., Regel A.R. Noncrystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors // *Prog. Semicond.* – 1966. – V. 4. – P. 237-291.
- 71 Gurvitch M. Ioffe-Regel criterion and resistivity of metals // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 24, No. 12. – P. 7404–7407.
- 72 Anderson P. W. Absence of diffusion in certain random lattices // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 109. – P. 1492-1505.
- 73 Yamazaki S., Matsuda I., Okino H., Morikawa H., Hasegawa S. Localization and hopping conduction in glass and crystal phases of monatomic Au layers on a silicon surface // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 085317 – 1-5.
- 74 Zhang T., Cheng P., Li W.-J., Sun Y.-J., Wang G., Zhu X.-G., He K., Wang L., Ma X., Chen X., Wang Y., Liu Y., Lin H.-Q., Jia J.-F., Xue Q.-K. Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111) // *Nature Physics.* – 2010. – V. 6. – P. 104-108.
- 75 Uchihashi T., Mishra P., Aono M., Nakayama T. Macroscopic superconducting current through a silicon surface reconstruction with indium adatoms: Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 207001 – 1-4.
- 76 Lee K., Cho S., Park S.H., Heeger A. J., Lee C.-W., Lee S.-H. Metallic transport in polyaniline // *Nature.* – 2006. – V. 441. – P. 65-68.
- 77 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature.* – 2005. – V. 438. – P. 197-200.

- 78 Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L., Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene // *Nature*. – 2005. – V. 438. – P. 201-204.
- 79 Abukawa T., Sasaki M., Hisamatsu F., Goto T., Kinoshita T., Kakizaki A., Kono S. Surface electronic structure of a single-domain Si(111)4×1-In surface: a synchrotron radiation photoemission study // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 325, No. 1–2. – P. 33-44.
- 80 Yeom H.W., Takeda S., Rotenberg E., Matsuda I., Horikoshi K., Schaefer J., Lee C.M., Kevan S.D., Ohta T., Nagao T., and Hasegawa S. Instability and charge density wave of metallic quantum chains on a silicon surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 4898-4901.
- 81 Kumpf C., Bunk O., Zeysing J.H., Su Y., Nielsen M., Johnson R.L., Feidenhans'l R., Bechgaard K. Low-temperature structure of indium quantum chains on silicon // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 4916-4919.
- 82 Ahn J.R., Byun J.H., Koh H., Rotenberg E., Kevan S.D., Yeom H.W. Mechanism of gap opening in a triple-band Peierls system: In atomic wires on Si // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 106401 – 1-4.
- 83 Park S.J., Yeom H.W., Min S.H., Park D.H., Lyo I.-W. Direct evidence of the charge ordered phase transition of indium nanowires on Si(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 106402 – 1-4.
- 84 Park S.J., Yeom H.W., Ahn J.R., Lyo I.-W. Atomic-scale phase coexistence and fluctuation at the quasi-one-dimensional metal-insulator transition // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – P. 126102 – 1-4.
- 85 Ahn J.R., Byun J.H., Kim J. K., Yeom H.W. Absence of dynamic fluctuation in metallic In chains on Si(111): Core-level and valence-band photoemission study // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 033313 – 1-4.
- 86 Sun Y.J., Agario S., Souma S., Sugawara K., Tago Y., Sato T., Takahashi T. Cooperative structural and Peierls transition of indium chains on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 125115 – 1-4.
- 87 Yeom H.W., Horikoshi K., Zhang H.M., Ono K., Uhrberg R.I.G. Nature of the broken-symmetry phase of the one-dimensional metallic In/Si(111) surface // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 241307(R) – 1-4.
- 88 Tanikawa T., Matsuda I., Kanagawa T., Hasegawa S. Surface-state conductivity at a metal-insulator transition on silicon // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, No. 1. – P. 016801 – 1-4.

- 89 Spiegel K. Untersuchungen zum schichtwachstum von silber auf der silizium(111)-oberfläche durch beugung langsamer elektronen // Surf. Sci. – 1967. – V. 7. – P. 125-142.
- 90 Katayama M., Williams R.S., Kato M., Nomura E., Aono M. Structure analysis of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag surface // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66. – P. 2762–2765.
- 91 Takahashi T., Nakatani S., Okamoto N., Ishikawa T., Kikuta S. A study of the Si(111) 3×3 -Ag surface by transmission X-ray diffraction and X-ray diffraction topography // Surf. Sci. – 1991. – V. 242. – P. 54-58.
- 92 Hasegawa S., Tong X., Jiang C.-S., Nakajima Y., Nagao T. Electrical conduction via surface-state bands // Surf. Sci. – 1997. – V. 386. – P. 322-327.
- 93 Tong X., Jiang C.-S., Hasegawa S. Electronic structure of the Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P. 9015–9023.
- 94 Johansson L.S.O., Landemark E., Karlsson C.J., Uhrberg R.I.G. Fermi-level pinning and surface-state band structure of the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ag surface // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 63. – P. 2092–2095.
- 95 Sato N., Takeda S., Nagao T., Hasegawa S. Electron standing waves on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, № 3. – P. 2035-2039.
- 96 Nakajima Y., Takeda S., Nagao T., Hasegawa S., Tong X. Surface electrical conduction due to carrier doping into a surface-state band on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 6782-6787.
- 97 Tong X., Hasegawa S., Ino S. Structures and electrical conductance of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface with additional Ag adsorption at low temperatures // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 1310-1313.
- 98 Tong X., Jiang C.-S., Horikoshi K., Hasegawa S. Surface-state electrical conduction on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface with noble-metal adatoms // Surf. Sci. – 2000. – V. 449. – P. 125-134.
- 99 Ogrin Yu.F., Lutskii V.N., Elinson M.I. Observation of quantum size effects in thin bismuth films // JETP Letters. – 1966. – V. 3, No. 3. – P. 71-73.
- 100 Hirahara T., Nagao T., Matsuda I., Bihlmayer G., Chulkov E.V., Koroteev Yu.M., Echenique P.M., Saito M., Hasegawa S. Role of spin-orbit coupling and hybridization effects in the electronic structure of ultrathin Bi films // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 146803 – 1-4.

- 101 Hirahara T., Nagao T., Matsuda I., Bihlmayer G., Chulkov E.V., Koroteev Yu.M., Hasegawa S. Quantum well states in ultrathin Bi films: Angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculations study // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 035422 – 1-9.
- 102 Hirahara T., Matsuda I., Yamazaki S., Miyata N., Hasegawa S., Nagao T. Large surface-state conductivity in ultrathin Bi films // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 202106 – 1-3.
- 103 Wells J.W., Handrup K., Kallehauge J.F., Gammelgaard L., Bøggild P., Balslev M.B., Hansen J.E., Petersen P.R.E., Hofmann Ph. The conductivity of Bi(111) investigated with nanoscale four point probes // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – P. 053717 – 1-5.
- 104 Saisyu Y., Hirahara T., Hobara R., Hasegawa S. Manipulation of magnetic anisotropy of Co ultrathin films by substrate engineering // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 053902 – 1-6.
- 105 Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* – 2004. – V. 76. – P. 323 – 410.
- 106 Bychkov Yu.A., Rashba E.I. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy // *JETP Letters.* – 1984. – V. 39, No. 2. – P. 78-81.
- 107 Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 56. – P. 665-667.
- 108 Dyakonov M.I., Perel V.I. Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors // *Physics Letters.* – 1971. – V. 35, No. 6. – P. 459-460.
- 109 Hirsch J.E. Spin Hall effect // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 1834–1837.
- 110 Zhang S. Spin Hall effect in the presence of spin diffusion // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 393–396.
- 111 LaShell S., McDougall B.A., Jensen E. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3419–3422.
- 112 Koroteev Yu.M., Bihlmayer G., Gayone J.E., Chulkov E.V., Blügel S., Echenique P.M., Hofmann Ph. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 046403 – 1-4.
- 113 Sugawara K., Sato T., Souma S., Takahashi T., Arai M., Sasaki T. Fermi surface and anisotropic spin-orbit coupling of Sb(111) studied by angle-resolved photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – V. 96. – P. 046411 – 1-4.

- 114 Miyata N., Narita H., Ogawa M., Harasawa A., Hobara R., Hirahara T., Moras P., Topwal D., Carbone C., Hasegawa S., Matsuda I. Enhanced spin relaxation in a quantum metal film by the Rashba-type surface // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 195305 – 1-5.
- 115 He K., Hirahara T., Okuda T., Hasegawa S., Kakizaki A., Matsuda I. Spin-polarization of quantum well states in Ag films induced by Rashba effect at surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 107604 – 1-4.
- 116 Klitzing K.v., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P. 494–497.
- 117 Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
- 118 Китель Ч. Введение в физику твёрдого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
- 119 Shokley W. On the surface states associated with a periodic potential // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 59, No. 1. – P. 319-326.
- 120 Тамм И.Е. О возможности связанных состояний электронов на поверхности кристалла // *ЖЭТФ.* – 1933. – Т. 3. – С. 34-43.
- 121 Дэвисон С., Леви Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. — М.: Мир, 1973. — 232 с.
- 122 Гуртов В.А. Твёрдотельная электроника: Учебное пособие. – Москва, 2005. – 492 с.
- 123 Atkins P., de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry.* – New York: Freeman, 8th ed., 2006. – 1085 p.
- 124 Himpsel F.J. and Eastman D. E. Photoemission studies of intrinsic surface states on Si(100) // *Journal of Vacuum Science and Technology.* – 1979. – V. 16. – P. 1297-1299.
- 125 Chadi D.J. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V. 43. – P. 43-47.
- 126 Kinoshita T., Kono S., and Sagawa T. Angle-resolved photoelectron-spectroscopy study of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn surface: Comparison with Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34. – P. 3011-3014.
- 127 Nicholls J. M., Mårtensson P., and Hansson G.V., Northrup J.E. Surface states on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In: Experiment and theory // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 32. – P. 1333-1335.
- 128 Uhrberg R. I. G., Kaurila T., Chao Y.-C. Low-temperature photoemission study of the surface electronic structure of Si(111)7×7 // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. R1730-R1733.
- 129 Losio R., Altmann K. N., and Himpsel F. J. Fermi surface of Si(111)7×7 // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 10845-10853.

- 130 Kevan S.D., Gaylord R.H. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, No. 11. – P. 5809-5818.
- 131 Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 416 с.
- 132 Young C.E. Extended curves of the space charge, electric field, and free carrier concentration at the surface of a semiconductor, and curves of the electrostatic potential inside a semiconductor // *J. Appl. Phys.* – 1961. – V. 32. – P. 329-332.
- 133 Ларсон Д.К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок // *Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Том 6.* Под ред. Франкомба М.Х. и Гофмана Р.У. – Москва: Мир, 1973. – 392 с.
- 134 Challis L.J. Physics in less than three dimensions // *Contemporary Physics.* – 1992. – V. 33. – P. 111-127.
- 135 Sakaki H. Quantum wires, quantum boxes and related structures: physics, device potentials and structural requirements // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 267. – P. 623-629.
- 136 Heun S., Bange J., Schad R., Henzler M. Conductance of Ag on Si(111): a two-dimensional percolation problem // *J.Phys.: Cond. Matt.* – 1993. – V. 5. – P. 2913-2918.
- 137 Luo E.Z., Heun S., Kennedy M., Wollschlager J., and Henzler M. Surface roughness and conductivity of thin Ag films // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 49. – P. 4858-4865.
- 138 Jałochowski M., Bauer E. Resistance oscillations and crossover in ultrathin gold films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 8622-8626.
- 139 Jałochowski M., Bauer E. Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 5272-5280.
- 140 Jałochowski M., Bauer E. Rheed intensity and electrical resistivity oscillations during metallic film growth // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 213. – P. 556-563.
- 141 Jałochowski M., Bauer E., Knoppe H., Lilienkamp G. Experimental evidence for quantum-size-effect fine structures in the resistivity of ultrathin Pb and Pb-In films // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 13607-13613.
- 142 Schulte F.K. A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function // *Surf. Sci.* – 1976. – V. 55. – P. 427-444.

- 143 Schad R., Heun S., Heidenblut T., Henzler M. Metallic and nonmetallic conductivity of thin epitaxial silver films // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 11430–11432.
- 144 Schad R., Heun S., Heidenblut T., Henzler M. Magnetoconductivity of thin epitaxial silver films // *Appl. Phys. A.* – 1992. – V. 55, No. 3. – P. 231-234.
- 145 Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. – London: Taylor & Francis, 1994 – 181 p.
- 146 Sahimi M. On the relationship between the critical exponents of percolation conductivity and static exponents of percolation // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1984. – V. 17. – P. L601.
- 147 Cusack N.E. The physics of structurally disordered matter: an introduction. – Bristol: A. Hilger, University of Sussex Press, 1987. – 402 p.
- 148 Huang R.S. and Ladbrooke P.H. The use of a four-point probe for profiling submicron layers // *Sol. State Electronics.* – 1978. – V. 21. – P. 1123-1128.
- 149 Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. – М.: Мир, 1966. – 239 с.
- 150 Smits F. M. Measurements of sheet resistivity with the four-point probe // *Bell System Technical Journal.* – 1958. – V. 37, №3. - P. 711-718
- 151 Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.
- 152 Павлов Л.П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1975. – 206 с.
- 153 Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учеб. для вузов — М.: Высш. шк., 1987. – 239 с.
- 154 Мейер А.А. Влияние поверхностной проводимости на результаты измерения удельного сопротивления четырёхзондовым методом // *Заводская лаборатория.* – 1964. - № 8. – с. 963-967.
- 155 Blood P., Orton J.W. Recent developments in the characterization of semiconductors by transport measurements // *Acta Electronica.* – 1983. – V. 25, №2. – P. 103-121.
- 156 Батавин В.В., Жаворонков Н.В. К применению четырёхзондового метода для измерения поверхностного сопротивления тонких эпитаксиальных слоёв // *Заводская лаборатория.* – 1982. - № 1. – с. 49-52.

- 157 Kramer P. and Ruyven L.J. Space charge influence on resistivity measurements // *Sol. State Electronics*. – 1977. – V. 20. – P. 1011-1019.
- 158 Блад П., Ортон Дж.В. Методы измерения электрических свойств полупроводников // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1981. - №1-2. – с. 3-49.
- 159 Matsuda I., Liu C., Hirahara T., Ueno M., Tanikawa T., Kanagawa T., Hobara R., Yamazaki S., Hasegawa S., Kobayashi K. Electron-phonon interaction and localization of surface-state carriers in a metallic monolayer // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99, No. 14. – P. 146805-1-4.
- 160 Schlier R.E., Farnsworth H.E. Structure and adsorption characteristics of clean surface of germanium and silicon // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 30, No. 4. – P. 917-926.
- 161 Allen F.G. and Gobeli G.W. Work function, photoelectric threshold, and surface states of atomically clean silicon // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 127, №1. – P. 150-158.
- 162 Heine V. Theory of surface states // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 138. – P. A1689–A1696.
- 163 Tersoff J. Schottky barrier heights and the continuum of gap states // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 465–468.
- 164 Spicer W.E., Chye P.W., Skeath P.R., Su C.Y., Lindau I. New and unified model for Schottky barrier and III–V insulator interface states formation // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1979. – V. 16. – P. 1422-1433.
- 165 Mönch W. Mechanisms of barrier formation in schottky contacts: Metal-induced surface and interface states // *Appl. Surf. Sci.* – 1989. – V. 41-42. – P. 128-138.
- 166 Mönch W. Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 1260–1263.
- 167 Tung R.T. Schottky-barrier formation at single-crystal metal-semiconductor interfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 461–464.
- 168 Chang S., Brillson L.J., Kime Y.J., Rioux D.S., Kirchner P.D., Pettit D., Woodall J.M. Orientation-dependent chemistry and Schottky-barrier formation at metal-GaAs interfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64. P. 2551-2554.
- 169 Le Lay G., Hricovini K., Bonnet J.E. Synchrotron radiation investigation and surface spectroscopy studies of prototypical systems: Lead-semiconductor interfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 1989. – V. 41-42. – P. 25-37.

- 170 Hibma T., Weitering H.H., Heslinga D.R., Klapwijk T.M. Interface structure and Schottky barriers of epitaxial Pb on Si(111) // *Appl. Surf. Sci.* – 1991. – V. 48-49. – P. 209-214.
- 171 Heslinga D.R., Weitering H.H., van der Werf D.P., Klapwijk T.M., Hibma T. Atomic-structure-dependent Schottky barrier at epitaxial Pb/Si(111) interfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64. – P. 1589-1592.
- 172 Weitering H.H., Ettema A.R.H.F., Hibma T. Surface states and Fermi-level pinning at epitaxial Pb/Si(111) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 9126-9135.
- 173 Weitering H.H., Sullivan J.P., Carolissen R.J., Graham W.R., Tung R.T. Electrical characteristics of silver/silicon contacts // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 70-71. – P. 422-427.
- 174 Handler P. New method for the measurement of surface electrical conductivity of Si and Ge by cleavage // *Appl. Phys. Lett.* – 1963. – V. 3. – P. 96-97.
- 175 Aspnes D.E., Handler P. Surface states on cleaved (111) silicon surfaces // *Surf. Sci.* – 1966. – V. 4, No. 4. – P. 353-380.
- 176 Baba S., Zhou J.M., Kinbara A. Superstructures and growth properties of indium deposits on silicon (111) surfaces with its influence on surface electrical conduction // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1980. – V. 19. - P. L571-L573.
- 177 Hasegawa S., Ino S. Surface structures and conductance at epitaxial growths of Ag and Au on the Si(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – P. 1192-1195.
- 178 Hasegawa S., Ino S. Correlation between atomic-scale structures and macroscopic electrical properties of metal-covered Si(111) surfaces // *Int. J. Modern Phys. B.* – 1993. – V. 7, No. 22. – P. 3817-3876.
- 179 Gasparov V.A., Grazhulis V.A., Bondarev V.V., Bychkova T.M., Lifshits V.G., Churusov B.K., Galkin N.G., Plusnin N.I. Electrophysical properties of the surface phases of In and Cr on Si(111) // *Vacuum.* – 1990. – V. 41, No. 4-6. – P. 1207-1210.
- 180 Gasparov V.A., Grazhulis V.A., Bondarev V.V., Bychkova T.M., Lifshits V.G., Galkin N.G., Plusnin N.I. Electron transport in the Si(111)-Cr($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- α Si surface phase and in epitaxial films of CrSi, CrSi₂ on Si(111) // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 292, No. 3. – P. 298-304.
- 181 Gasparov V.A., Bondarev V.V., Nikolaev K.R. In-situ investigations of electrical transport properties of Si(111)-In(1 \times 1)R30°, Si(111)-Pb($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surface phases and ultrathin films // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 1995. – V. 6. – P. 45-54.

- 182 Gasparov V.A., Nikolaev K.R. In-situ investigations of electrical transport properties of Si(111)-Pb($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surface phases and ultrathin films // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 1996. – V. 1/2. – P. 53-60.
- 183 Zotov A.V., Lifshits V.G., Ditina Z.Z., Kalinin P.A. Formation and electrical characterization of buried Si(111)-Sb and Si(100)-Sb surface phases // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 273. – P. L453-L456.
- 184 Smith A.M. *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, Vol. 1, eds. Burger R.M., Donovan R.P. - Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1967. – 204 p.
- 185 Zotov A.V., Korobtsov V.V. Present status of solid phase epitaxy of vacuum-deposited silicon // *Journal of Crystal Growth.* – 1989. – V. 98. – P. 519-530.
- 186 Headrick R.L., Levi A.F.J., Luftman H.S., Kovalchick J., Feldman L.C. Electrical conduction in the Si(111):B($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°/ α -Si interface reconstruction // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No. 18. – P. 14711-14714.
- 187 Zotov A.V., Wittmann F., Lechner J., Eisele I., Ryzhkov S.V., Lifshits V.G. Electrical properties of surface phases on silicon capped by amorphous Si layers // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, No. 1-2. – P. 611-613.
- 188 Zotov A.V., Lifshits V.G., Rupp T., Eisele I. Electrical properties of buried B/Si surface phases // *J Appl. Phys.* – 1998. – V. 83, No. 11. – P. 5865-5869.
- 189 Eyben P., Xu M., Duhayon N., Clarysse T., Callewaert S., and Vandervorst W. Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2002. – V. 20. – P. 471-478.
- 190 US Pat. No. 4992728, Electrical probe incorporating scanning proximity microscope // McCord M.A., Berenbaum L.
- 191 Leatherman G., Durantini E.N., Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Stone S., Zhou Z., Rez P., Liu Y.Z., Lindsay S.M. Carotene as a molecular wire: Conducting atomic force microscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, No. 20. – P. 4006-4010.
- 192 Park J.Y., Phaneuf R.J., Ogletree D.F., Salmeron M. Direct measurement of forces during scanning tunneling microscopy imaging of silicon pn junctions // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 172105-172107.
- 193 Park J.Y., Qi Yabing, Ogletree D.F., Thiel P.A., Salmeron M. Influence of carrier density on the friction properties of silicon pn junctions // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 064108-1-7.

- 194 Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E. Surface electronic structure of Si(111)-(7×7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – P. 1972-1975.
- 195 Tromp R.M. Spectroscopy with the scanning tunneling microscope: A critical review // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V. 1, No. 51. – P. 10211-10228.
- 196 Hasegawa Y., Lyo I.-W., Avouris Ph. Measurement of surface state conductance using STM point contacts // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 357-358. – P. 32-37.
- 197 Hasegawa Y., Lyo I.-W., Avouris Ph. Electronic properties of nanometer-size metal-semiconductor point contacts studied by STM // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 76/77. – P. 347-352.
- 198 Hasunuma R., Tokumoto H. Current transport through a single Si atom junction on Si(111)7×7 surfaces // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 433-435. – P. 17-21.
- 199 Fulton T.A., Donald G.J. Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59. – P. 109-112.
- 200 Heike S., Watanabe S., Wada Y., Hashizume T. Electron conduction through surface states of the Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81, No. 4. – P. 890-893.
- 201 Jiang C.-S., Hasegawa S., Ino S. Surface conductivity for Au or Ag on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 10389-10392.
- 202 Jaschinsky P., Wensorra J., Lepsa M.I., Mysliveček J., Voigtländer B. Nanoscale charge transport measurements using a double-tip scanning tunneling microscope // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – P. 094307-094312.
- 203 Khotkevych N.V., Kolesnichenko Yu.A., Ruitenbeek J.M.V. Quantum interference effects in a system of two tunnel point-contacts in the presence of a single scatterer: simulation of a double-tip STM experiment // *Low Temp. Phys.* – 2011. – V. 37. – P. 53-58.
- 204 Won H., Willis R.F. A STM point-probe method for measuring sheet resistance of ultrathin metallic films on semiconducting silicon // *Surf. Sci.* – 2010. – V. 604. – P. 491-495.
- 205 Hasegawa S., Shiraki I., Tanabe F., Hobara R., Kanagawa T., Tanikawa T., Matsuda I., Petersen C.L., Hansen T.M., Boggild P., Grey F. Electrical conduction through surface superstructures measured by microscopic four-point probes // *Surf. Rev. Lett.* – 2003. – V. 10. – P. 963-980.
- 206 Shiraki I., Tanabe F., Hobara R., Nagao T., Hasegawa S. Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 493. – P. 633-643.

- 207 Petersen K.E. Silicon as a mechanical material // *Proc. IEEE.* – 1982. – V. 70, No. 5. – P. 420-457.
- 208 Petersen C. L., Grey F., Shiraki I., Hasegawa S. Microfour-point probe for studying electronic transport through surface states // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 3782-3784.
- 209 Gammelgaard L., Bøggild P., Wells J. W., Handrup K., Hofmann Ph., Balslev M. B., Hansen J. E., and Petersen P. R. E. A complementary metal-oxide-semiconductor compatible monocantilever 12-point probe for conductivity measurements on the nanoscale // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 093104-093106.
- 210 Hasegawa S., Grey F. Electronic transport at semiconductor surfaces—from point-contact transistor to micro-four-point probes // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 500. – P. 84-104.
- 211 Shiraki I., Nagao T., Hasegawa S., Petersen C.L., Boggild P., Hansen T.M., Grey F. Micro-four-point probes in a UHV-scanning electron microscope for in-situ surface conductivity measurements // *Surf. Rev. Lett.* – 2000. – V. 7. – P. 533-537.
- 212 Shiraki I., Tanabe F., Hobara R., Nagao T., Hasegawa S. Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 493. – P. 633-643.
- 213 Yoshimoto S., Murata Y., Kubo K., Tomita K., Motoyoshi K., Kimura T., Okino H., Hobara R., Matsuda I., Honda S., Katayama M., Hasegawa S. Four-point probe resistance measurements using PtIr-coated carbon nanotube tips // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 956-959.
- 214 Lin X., He X.-B., Lu J.-L., Gao L., Huan Q., Shi D.-X., Gao H.-J. Four-probe scanning tunneling microscope with atomic resolution for electrical and electro-optical property measurements of nanosystems // *Chinese Physics.* – V. 14, No. 8. – P. 1536-1543.
- 215 Persson B.N.J., Demuth J.E. Novel microstructure and surface conductivity of ultra-thin metallic films on Si(111) // *Sol. State Commun.* – 1984. – V. 54. – P. 425-428.
- 216 Petersen C.L., Grey F., Aono M. Oxidation of clean silicon surfaces studied by four-point probe surface conductance measurements // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 377-379. – P. 676-680.
- 217 Wormeester H., Keim E.G., Van Silfhout A. Kinetics of the adsorption of atomic oxygen (N₂O) on the Si(001)2×1 surface as revealed by the change in the surface conductance // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 271. – P. 340-348.

- 218 Suurmeijer E.P.Th.M., Benedictus R., van der Stadt A., Klapwijk T.M. Surface conductivity of Si(111)7×7 with submonolayer Pb-coverages // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 70/71. – P. 452-455.
- 219 Jentzsch F., Froitzheim H., Theile R. In situ conductivity and Hall measurements of ultrathin nickel silicide layers on silicon(111) // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – P. 5901-5907.
- 220 Liehr M., Renier M., Wachnik R.A., Scilla G.S. Dopant redistribution at Si surfaces during vacuum anneal // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 61. – P. 4619-4625.
- 221 Galkin N.G., Goroshko D.L., Kosikov S.I., Ivanov V.A. In situ Hall measurements of Si(111)/Cr, Si(111)/Fe and Si(111)/Mg disordered systems at submonolayer coverages // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. - V. 175-176. – P. 223-229.
- 222 Zhang H.M., Sakamoto K., Hansson G.V., and Uhrberg R.I.G. High-temperature annealing and surface photovoltage shifts on Si(111)7×7 // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 67, No. 3. – P. 035318 – 1-7.
- 223 Okino H., Hobara R., Matsuda I., Kanagawa T., Hasegawa S., Okabayashi J., Toyoda S., Oshima M., Ono K. Nonmetallic transport of a quasi-one-dimensional metallic Si(557)-Au surface // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 113404 – 1-4.
- 224 Hasegawa S., Shiraki I., Tanabe F., Hobara R. Transport at surface nanostructures measured by four-tip STM // *Current Appl. Phys.* – 2002. – V. 2. – P. 465-471.
- 225 Shibata H., Terakado R. A potential problem for point contacts on a two-dimensional anisotropic medium with an arbitrary resistivity tensor // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – P. 4603-4607.
- 226 dos Santos C.A.M., de Campos A., da Luz M.S., White B.D., Neumeier J.J., de Lima B.S., Shigue C.Y. Procedure for measuring electrical resistivity of anisotropic materials: A revision of the Montgomery method // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 083703 – 1-7.
- 227 Kanagawa T., Hobara R., Matsuda I., Tanikawa T., Natori A., Hasegawa S. Anisotropy in conductance of a quasi-one-dimensional metallic surface state measured by a square micro-four-point probe method // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, No. 3. – P. 036805 – 1-4.
- 228 Uetake T., Hirahara T., Ueda Y., Nagamura N., Hobara R., Hasegawa S. Anisotropic conductivity of the Si(111)4×1-In surface: Transport mechanism determined by the temperature dependence // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 035325 – 1-6.

- 229 Matsuda I., Ueno M., Hirahara T., Hobara R., Morikawa H., Hasegawa S. Electrical resistance of a monatomic step on a crystal surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 236801 – 1-4.
- 230 Hasegawa Y., Avouris Ph. Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71, No. 7. – P. 1071–1074.
- 231 Bürgi L., Jeandupeux O., Hirstein A., Brune H., Kern K. Confinement of surface state electrons in Fabry-Pérot resonators // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81, No. 24. – P. 5370-5373.
- 232 Okino H., Matsuda I., Tanikawa T., Hasegawa S. Formation of facet structures by Au adsorption on vicinal Si(111) surfaces // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* – 2003. – V. 1. – P. 84-90.
- 233 Sánchez-Portal D., Martin R.M. First principles study of the Si(557)–Au surface // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 532–535. – P. 655-660.
- 234 Ortega J., Flores F., Yeyati A.L. Electron correlation effects in the Si(111)-7×7 surface // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 4584-4588.
- 235 Луняков Ю.В., Лифшиц В.Г. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. - Владивосток: Дальнаука, 2004. - 314 с.
- 236 Kobayashi K., Ishikawa E. Surface-state conduction through dangling-bond states // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 540, No. 2-3. – P. 431-440.
- 237 Dąbrowski J., Müsling H.-J. Silicon surfaces and formation of interfaces. – Singapore: World Scientific Publishing Company, 2000. – 550 p.
- 238 Jayaram G., Xu P., Marks L.D. Structure of Si(100)-(2×1) surface using UHV transmission electron diffraction // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – P. 3489-3492.
- 239 Alerhand O.L., Vanderbilt D., Meade R., Joannopoulos J.D. Spontaneous formation of stress domains on crystal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61. – P. 1973-1976.
- 240 Swartzentruber B.S., Mo Y.W., Webb M.B., Lagally M. Observations of strain effects on the Si(001) surface using scanning tunneling microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1990. – V. 8. – P. 210-213.
- 241 Johansson L.S.O., Uhrberg R.I.G., Mårtensson P., Hansson G.V. Surface-state band structure of the Si(100)2×1 surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, No. 2. – P. 1305-1315.

- 242 Mårtensson P., Cricenty A., Hansson G.V. Photoemission study of the surface states that pin the Fermi level at Si(100) 2×1 surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 33, No. 12. – P. 8855-8858.
- 243 Johansson L.S.O., Reihl B. Unoccupied surface-state bands on the single-domain Si(100) 2×1 surface // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 269-270. – P. 810-816.
- 244 Yoo K., Weitering H.H. Electrical conductance of reconstructed silicon surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 115424-115434.
- 245 Yoo K., Weitering H.H. Surface conductance of Si(100) 2×1 and Si(111) 7×7 // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 482-485. – P. 482-487.
- 246 Yoo K., Weitering H.H. Surface conductance near the order-disorder phase transition on Si(100) // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 026802 – 1-4.
- 247 Lin K.C., Holland O.W., Feldman L.C., Weitering H.H. Surface characterization of silicon on insulator material // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 2313-2315.
- 248 Kubota M., Murata Y. Streak patterns in low-energy electron diffraction on Si(001) // *Phys. Rev. B.* – 1994, - V. 49. – P. 4810–4814.
- 249 Гриценко В.А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид // *УФН.* – 2009. – Т. 179, № 9. – С. 921-930.
- 250 Oura K., Hanawa T. LEED-AES study of the Au-Si(100) system // *Surf. Sci.* – 1979. – V. 82. – P. 202-214.
- 251 Lin X.F., Wan K.J., Glueckstein J.C., Nogami J. Gold-induced reconstructions of the Si(100) surface: The 5×3 and $\sqrt{26} \times 3$ phases. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 47, No. 7. – P. 3671-3676.
- 252 Kageshima M., Torii Y., Tano Y., Takeuchi O., Kawazu A. Study of Au-induced reconstruction on Si(001) surface by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 472. – P. 51-58.
- 253 Ceelen W.C.A.N., de Ridder M., Moest B., Denier van der Gon A.W., Brongersma H.H. Morphology and composition of Au films on Si(100) // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 430. – P. 146-153.
- 254 Wang J., Li M., Altman E.I. Scanning tunneling microscopy study of self-organized Au atomic chain growth on Ge(001) // *Phys. Rev. B.* – 2004. - V. 70, No. 23. - P. 233312 – 1-4.
- 255 Schäfer J., Blumenstein C., Meyer S., Wisniewski M., Claessen R. New model system for a one-dimensional electron liquid: self-organized atomic gold chains on Ge(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 236802 – 1-4.

- 256 Nakatsuji K., Niikura R., Shibata Y., Yamada M., Iimori T., Komori F. Anisotropic two-dimensional metallic state of Ge(001)c(8×2)-Au surfaces: An angle-resolved photoelectron spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80, No. 8. - P. 081406 – 1-4.
- 257 Meyer S., Schäfer J., Blumenstein C., Höpfner P., Bostwick A., McChesney J.L., Rotenberg E., Claessen R. Strictly one-dimensional electron system in Au chains on Ge(001) revealed by photoelectron k-space mapping // *Phys. Rev. B.* – 2011. - V. 83, No. 12. – P. 121411 – 1-4.
- 258 Collins I.R., Moran J.T., Andrews P.T., Cosso R., O’Mahony J.D., McGilp J.F., Margaritondo G. Angle-resolved photoemission from an unusual quasi-one-dimensional metallic system: a single domain Au-induced 5×2 reconstruction of Si(111) // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 325, No. 1-2. – P. 45-49.
- 259 Tsukanov D.A., Ryzhkov S.V., Hasegawa S., Lifshits V.G. Surface conductivity of submonolayer Au/Si(100) system // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 1999. – V. 7/8. – P. 149 - 154.
- 260 Ide T., Nishimori T., Ichinokawa T. Surface structures of Si(100)-Al phases // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 209, No. 3. – P. 335-344.
- 261 Shimizu N., Kitada H., Ueda O. Cluster-ordered array on the Si(100) surface formed by Al deposition // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No. 8. – P. 5550-5553.
- 262 Oshima Y., Hirata T., Yokoyama T., Hirayama H., Takayanagi K. Atomic structure of cluster-ordered array on the Si(001) surface induced by aluminum // *Surf. Sci.* – 2000. - V. 465, No. 1-2. – P. 81 – 89.
- 263 Itou S., Kubo O., Yamaoka N., Nishida A., Katayama M., Saranin A.A., Zotov A.V., Oura K. Effect of substrate surface phase on the shape of self-organized Al nanoclusters on Si(100) formed upon atomic hydrogen exposure // *Japan J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42, No. 4B. - P. L432 - L434.
- 264 Nogami J., Baski A.A., Quate C.F. Aluminum on the Si(100) surface: Growth of the first monolayer // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, No. 3. – P. 1415-1418.
- 265 Northrup J.E., Schabel M.C., Karlsson C.J., Uhrberg R.I.G. Structure of low-coverage phases of Al, Ga, and In on Si(100) // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, No. 24. – P. 13799-13802.
- 266 Brocks G., Kelly P.J., Car R. Adsorption of Al on Si(100): a surface polymerization reaction // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, No. 18. – P. 2786-2789.
- 267 Sakama H., Murakami K., Nishikata K., Kawazu A. Structural determination of Si(100)2×2-Al by tensor LEED // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, No. 8. – P. 5278-5281.

- 268 Steele B.E., Li L., Stevens J.L., Tsong I.S.T. Structure of the Si(100)-(2×2)In surface // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, N. 15. – P. 9925-9928.
- 269 Zhu C.X., Misawa S., Tsukahara S., Kawazu A., Pang S.J. Adsorption and growth of Al on Si(100) in the initial stage // *Applied Physics A.* – 1999. – V. 68. – P. 145-151.
- 270 Yamasaki T., Ikeda M., Morikawa Y., Terakura K. Ab initio molecular dynamics study of Al, Ga and Si adsorption on the Si(001) surface // *MRS Proceedings* – 1993. – V. 318. – P. 257-262.
- 271 Yeom H.W., Abukawa T., Takakuwa Y., Nakamura M., Kimura M., Shimatani T., Mori Y., Kakizaki A., Kono S. An angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the electronic structures of Si(001)2×2-Al and -In surfaces // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 1996. – V. 80. – P. 177-180.
- 272 Boland J.J. Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)-2×1 surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67, No. 12. – P. 1539-1542.
- 273 Goroshko D.L., Galkin N.G., Goualnik A.S. Influence of the Si(100)-c(4×12)-Al surface phase on formation and electrical properties of thin iron films // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107, No. 6. – P. 063709 – 1-7.
- 274 Glander G.S., Webb M.B. Na adsorption on Si(100): Dosing results // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 222. – P. 64-83.
- 275 Gravila P., Meier P.F. Theoretical determination of the adsorption geometry of Na on the Si(001) surface // *Phys. Rev. B.* – 1999 – V. 59. – P. 2449-2453.
- 276 Ko Y.-J., Chang K.J., Yi J.-Y. Atomic structure of Na-adsorbed Si(100) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 4329-4335.
- 277 Batra I.P. Interaction of alkali metals with Si(001)-2×1 // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 12322-12334.
- 278 Pomyalov A., Manassen Y. Local electric field effects in STM of single-atom adsorption on a Si(001) surface // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 382. – P. 275-287.
- 279 Pomyalov A. Bonding behavior of metal atoms on Si surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 2038-2044.
- 280 Johansson L.S.O., Reihl B. Electronic structure of the Na-adsorbed Si(100)2×1 surface studied by inverse and direct angle-resolved photoemission // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – P. 1401-1406.

- 281 Tikhov M., Surnev L., Kiskinova M. Na-induced (7×7) -to- (3×1) structural transformation on a Si(111) 7×7 surface and the resulting passivation of the surface towards interaction with oxygen // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 3222-3225.
- 282 Jeon D., Hashizume T., Sakurai T., Willis R.F. Structural and electronic properties of ordered single and multiple layers of Na on the Si(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 69. – P. 1419-1422.
- 283 Tikhov M., Boishin G., Surnev L. Sodium adsorption on a Si(001)- (2×1) surface // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 241. – P. 103-110.
- 284 Pankratov O., Scheffler M. Hubbard correlations and charge transfer at the GaAs(110) surface with alkali adsorbates // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, No. 3. – P. 351–354.
- 285 Glander G.S., Webb M.B. Na adsorption on Si(100): Equilibrium results // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 224. – P. 60-76.
- 286 Batra I.P. Atomic and electronic structure of the Na/Si(100)- (2×1) surface // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, № 6. – P. 3919-3922.
- 287 Brodde A., Bertrams Th., Neddermeyer H. Submonolayer- and monolayer-coverage structures of K/Si(100) // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, No. 8. – P. 4508-4516.
- 288 Abukawa T., Okane T., Kono S. Low energy electron diffraction and X-ray photoelectron diffraction study of the Cs/Si(001) surface: dependence on Cs coverage // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 256, No. 3. – P. 370-378.
- 289 Fan W.C., Ignatiev A. Identification of ordered atomic structures of Ba on the Si(100) surface // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 253, No. 1–3. – P. 297-302.
- 290 Bakhtizin R.Z., Kishimoto J., Hashizume T., Sakurai T. STM study of Sr adsorption on Si(100) surface // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 94-95. – P. 478-484.
- 291 Refolio M.C., López Sancho J.M., López Sancho M.P., Rubio J. Metallic character of the K/Si(100)- (2×1) interface at saturation coverage: A Mott-Hubbard model calculation of its near-Fermi-level band structure // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, No. 8. – P. 4791-4795.
- 292 Saranin A.A., Zotov A.V., Ryzhkov S.V., Tsukanov D.A., Lifshits V.G., Ryu J.-T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K. Si(100) 2×3 -Na surface phase: Formation and atomic arrangement // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 4972-4976.
- 293 Palasantzas G., Zhao Y.-P., Wang G.-C., Lu T.-M., Barnas J., De Hosson J.Th.M. Electrical conductivity and thin-film growth dynamics // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No. 16. – P. 11109-11117.

- 294 Wells J.W., Kallehauge J.F., Hofmann Ph. Surface-sensitive conductance measurements on clean and stepped semiconductor surfaces: Numerical simulations of four point probe measurements // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – P. 1742-1749.
- 295 Schneider M.A., Wenderoth M., Heinrich A.J., Rosentreter M.A., Ulbrich R.G. Current transport through single grain boundaries: A scanning tunneling potentiometry study // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – P. 1327-1329.
- 296 Iida S., Hiraoka A., Tai T., Noritake H. Irregular resistance change in thin Af film on Si substrate // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 40, Part 2, No. 6B. – P. L618-L620.
- 297 Saranin A.A., Zotov A.V., Ryzhkov S.V., Tsukanov D.A., Lifshits V.G., Ryu J.-T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K. Scanning tunneling microscopy study of 7×7 -to- 3×1 transformation induced on Si(111) surface by Na adsorption // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 7059 - 7063.
- 298 Baski A.A., Nogami J., Quate C.F. Indium-induced reconstructions of the Si(100) surface // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No. 11. – P. 9316-9319.
- 299 Bunk O., Falkenberg G., Seehofer L., Zeysing J.H., Johnson R.L., Nielsen M., Feidenhans'l R., Landemark E. Structure determination of the indium induced Si(001)-(4×3) reconstruction by surface X-ray diffraction and scanning tunneling microscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 123-124. – P. 104-110.
- 300 Zotov A.V., Saranin A.A., Ignatovich K.V., Lifshits V.G., Katayama M., Oura K. Si(100) 4×3 -In surface phase: identification of silicon substrate atom reconstruction // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 391, No. 1-3. – P. L1188-L1194.
- 301 Ahn J.R., Byun J.H., Choi W.H., Yeom H.W., Jeong H., Jeong S. Nonmetallic nature of In-induced nanoclusters on Si(100) // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, No. 11. – P. 113304 – 1-4.
- 302 Jeong H., Jeong S. In-induced variation in the electronic structure of In/Si(001) 4×3 nanoclusters // *Journal of the Korean Physical Society.* – 2006. – V. 48, No. 1. – P. 98-102.
- 303 Ryzhkov S.V., Nagao T., Lifshits V.G., Hasegawa S. Surface roughness and electrical resistance on Si(100) 2×3 -Na surface // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 493. – P. 619-625.
- 304 Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M. Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 164. – P. 367-392.
- 305 Barke I., Zheng F., Konicek A.R., Hatch R.C., Himpsel F.J. Electron-phonon interaction at the Si(111)- 7×7 surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 216801-216804.

- 306 Mårtensson P., Ni W.X., Hansson G.V. Surface electronic structure of Si(111)7×7-Ge and Si(111)5×5-Ge studied with photoemission and inverse photoemission // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, No. 11. – P. 5974-5981.
- 307 Smeu M., Guo H., Ji W., Wolkow R.A. Electronic properties of Si(111)7×7 and related reconstructions: Density functional theory calculations // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, No. 19. – P. 195315 – 1-9.
- 308 Wells J.W., Kallehauge J.F., Hansen T.M., Hofmann Ph. Disentangling surface, bulk, and space-charge-layer conductivity in Si(111)-(7×7) // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 206803-1-4.
- 309 Tanikawa T., Yoo K., Matsuda I., Hasegawa S., Hasegawa Y. Nonmetallic transport property of the Si(111)7×7 surface // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 113303 - 1-4.
- 310 Persson B.N.J. Electronic conductivity of Si(111)-7×7 // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34. – P. 5916-5917.
- 311 Одобеско А.Б., Логинов Б.А., Логинов В.Б., Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Сверхвысоковакуумное устройство для измерения проводимости поверхностных структур четырёхконтактным методом на основе рефрижиратора замкнутого цикла // *Приборы и техника эксперимента.* – 2010. - № 3. – с. 152-158.
- 312 Matsuda I., Hasegawa S. Fermiology and transport in metallic monatomic layers on semiconductor surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19, No. 35. – P. 355007 – 1-7.
- 313 Winnefeld H., Czanta M., Fahsold G., Jansch H. J., Kirchner G., Mannstadt W., Paggel J. J., Platzer R., Schillinger R., Veith R., Weindel C., Fick D. Electron localization in (7×7) reconstructed and hydrogen- covered Si(111) surfaces as seen by NMR on adsorbed Li // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, No. 19. – P. 195319 - 1-11.
- 314 Mysliveček J., Stróžeczka A., Steffl J., Sobotík P., Ošťádal I., Voigtländer B. Structure of the adatom electron band of the Si(111)-7×7 surface // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No. 16. – P. R161302-1-4.
- 315 Loss, D., Schoeller, H., Goldbart, P. Weak-localization effects and conductance fluctuations: implications of inhomogeneous magnetic fields // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, No. 20. – P. 15218-15236.
- 316 Lyanda-Geller, Y. Topological transitions in Berrys phase interference effects // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71, No. 5. – P. 657-661.

- 317 Zegenhagen J., Fontes E., Grey F., Patel J.R. Microscopic structure, discommensurations, and tiling of Si(111)/Cu-‘5×5’ // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 1860–1863.
- 318 Chambliss D.D., Rhodin T.N. Electronic and atomic structure of the Cu/Si(111)quasi-5×5 overlayer // *Phys. Rev. B.* – 1990. - V. 42, No. 3. - P. 1674 – 1683.
- 319 Nicholls J.M., Salvan F., Reihl B. Surface states of ordered Au, Ag, and Cu overlayers on Si(111) studied by inverse photoemission // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34, No. 4. – P. 2945-2948.
- 320 Neff H.-J., Matsuda I., Hengsberger M., Baumberger F., Greber T., Osterwalder J. High-resolution photoemission study of the discommensurate (5.55×5.55) Cu/Si(111) surface layer // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, No. 23. – P. 235415 – 1-9.
- 321 Гусев, В.В., Зеличенко, Л.Г., Конев, К.В. Основы импульсной цифровой техники. – М.: Советское радио, 1975. – 440 с.
- 322 Цуканов Д.А., Бондаренко Л.В., Борисенко Е.А. Стабильность электрических характеристик пленок Au на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu при экспозиции в кислороде // *Письма в журнал технической физики.* – 2010. - Т. 36. - Вып. 19. - С. 1-7.
- 323 Grozea D., Bengu E., Marks L.D. Surface phase diagrams for the Ag–Ge(111) and Au–Si(111) systems // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 461. – P. 23-30.
- 324 Zhang H.M., Balasubramanian T., Uhrberg R.I.G. Surface electronic structure study of Au/Si(111) reconstructions: Observation of a crystal-to-glass transition // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 165402 – 1-6.
- 325 Yamazaki S., Matsuda I., Okino H., Morikawa H., Hasegawa S. Electrical conduction on various Au/Si(111) surface superstructures // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology.* – 2005. – V. 3. – P. 497-502.
- 326 Okuda T., Daimon H., Shigeoka H., Suga S., Kinoshita T., Kakizaki A. Surface core level shifts of the Au adsorbed Si(111) reconstructed surfaces // *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* – 1996. – V. 80. – P. 229-232.
- 327 Okuda T., Daimon H., Suga S., Tezuka Y., Ino S. Surface electronic structure of ordered alkali- and noble metal-overlayers on Si(111) // *Appl. Surf. Sci.* – 1997. – V. 121–122. – P. 89-97.
- 328 Nagao T., Hasegawa S., Tsuchie K., Ino S., Voges C., Klos G., Pfnür H., Henzler M. Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Au: Phase transitions in domain-wall configurations // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No. 16. – P. 10100–10109.

- 329 Zhang H.M., Balasubramanian T., Uhrberg R.I.G. Metal to semiconductor transition on Ag/Ge(111): Surface electronic structure of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$, and 6×6 surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No. 19. – P. 195402 – 1-4.
- 330 Katayama M., Williams R.S., Kato M., Nomura E., Aono M. Structure analysis of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66. – P. 2762-2765.
- 331 Takahashi T., Tajiri H., Sumitani K., Akimoto K., Sugiyama H., Zhang X., Kawata H. X-Ray Diffraction Study of the Phase Transition of the Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag Surface // *Surf. Rev. Lett.* – 2003. – V. 10, No. 2-3. – P. 519-524.
- 332 Matsuda I., Morikawa H., Liu C., Ohuchi S., Hasegawa S., Okuda T., Kinoshita T., Ottaviani C., Cricenti A., D'angelo M., Soukiassian P., Le Lay G. Electronic evidence of asymmetry in the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag structure // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 085407 – 1-5.
- 333 Aizawa H., Tsukada M., Sato N., Hasegawa S. Asymmetric structure of the Si(111)- 3×3 -Ag surface // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 429, No. 1-3. – P. L509-L514.
- 334 Yokotsuka T., Kono S., Suzuki S., Sagawa T. Study of Ag/Si(111) submonolayer interface: I. Electronic structure by angle-resolved UPS // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 127. – P. 35-47.
- 335 Kono S., Higashiyama K., Kinoshita T., Miyahara T., Kato H., Ohsawa H., Enta Y., Maeda F., Yaegashi Y. Surface and bulk core-level shifts of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface: Evidence for a charged $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ layer // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 1555-1558.
- 336 Nakajima Y., Uchida G., Nagao T., Hasegawa S. Two-dimensional adatom gas on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface detected through changes in electrical conduction // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 14134-14138.
- 337 Hasegawa S., Tsuchie K., Toriyama K., Tong X., Nagao T. Surface electronic transport on silicon: Donor- and acceptor-type adsorbates on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 162/163. – P. 42-47.
- 338 Wells J.W., Kallehauge J.F., Hofmann Ph. Thermal switching of the electrical conductivity of Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag due to a surface phase transition // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – P. 176008 – 1-7.
- 339 Shiraki I., Nagao T., Hasegawa S., Petersen C.L., Bøggild P., Hansen T.M., Grey F. Micro-four-point probes in a UHV scanning tunneling microscope for in-situ surface-conductivity measurements // *Surf. Rev. Lett.* – 2000. – V. 7, No. 5-6. – P. 533-537.

- 340 Hasegawa S., Shiraki I., Tanikawa T., Petersen C.L., Hansen T.M., Boggild P., Grey F. Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2002. – V. 14. – P. 8379 – 8392.
- 341 Kobayashi K. Electrical resistance across a step of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 583, No. 1. – P. 16-28.
- 342 Homoth J., Wenderoth M., Druga T., Winking L., Ulbrich R.G., Bobisch C.A., Weyers B., Bannani A., Zubkov E., Bernhart A.M., Kaspers M.R., Möller R. Electronic transport on the nanoscale: Ballistic "transmission and Ohm"'s law" // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, No. 4. – P. 1588- 1592.
- 343 Wang W., Zhao A., Wang B., Hou J.G. Probing negative differential resistance on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface with scanning tunneling microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, No. 26. – P. 262108 – 1-3.
- 344 Song F., Gammelgaard L., Hofmann Ph., Wells J.W. Suppression of the Ag/Si surface conductivity transition temperature by organic adsorbates // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, No. 5. – P. 052106 – 1-3.
- 345 Tsukanov D.A., Ryzhkova M.V., Borisenko E.A., Bondarenko L.V., Matetskiy A.V., Gruznev D.V., Zotov A.V., Saramin A.A. Effect of C₆₀ layer on the growth mode and conductance of Au and Ag films on Si(111) $\sqrt{3}$ -Au and Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag surfaces // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110, No. 9. – P. 093704 – 1-5.
- 346 Hasegawa S., Sato N., Shiraki I., Petersen C.L., Boggild P., Hansen T.M., Nagao T., Grey F. Surface-state bands on silicon - Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface superstructure // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39. – P. 3815-3822.
- 347 Zhang Z.H., Hasegawa S., Ino S. Reconstruction and growth of Ag on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface at low temperature // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 10760-10763.
- 348 Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. – М.: Наука, ФМЛ, 1984.- с. 352.
- 349 Kimberlin K.R., Tringides M.C. Flux dependence of in situ electron transport in Ag/Si(111) // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1995. – V. 13. – P. 462-466.
- 350 Endo A., Ino S. Observation of the Ag/Si(111) system using a high-resolution ultra-high vacuum scanning electron microscope // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 293. – P. 165-182.
- 351 Kraft J., Ramsey M.G., Netzer F.P. Surface reconstructions of In on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 5384–5393.

- 352 Rotenberg E., Koh H., Rossnagel K., Yeom H.W., Schäfer J., Krenzer B., Rocha M.P., Kevan S.D. Indium $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ on Si(111): A nearly free electron metal in two dimensions // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 246404 – 1-4.
- 353 Takeda S., Tong X., Ino S., Hasegawa S. Structure-dependent electrical conduction through indium atomic layers on the Si(111) surface // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 415. – P. 264-273.
- 354 Wippermann S., Schmidt W.G. Optical anisotropy of the In/Si(111)(4×1)/(8×2) nanowire array // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603, No. 1. – P. 247-250.
- 355 Williams E.D., Fu E., Yang Y.-N., Kandel D., Weeks J.D. Measurement of the anisotropy ratio during current-induced step bunching // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 336, No. 1-2. – P. L746-L752.
- 356 Power J.R., Farrell T., Gerber P., Chandola S., Weightman P., McGilp J.F. The influence of monolayer coverages of Sb on the optical anisotropy of vicinal Si(001) // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 372, No. 1-3. – P. 83-90.
- 357 Mo Y.-W., Lagally M.G. Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001) // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 248, No. 3. – P. 313-320.
- 358 Wentink D.J., Wormeester H., de Boeij P., Wijers C., van Silfhout A. Optical anisotropy of Ge(001)2 × 1 // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 274, No. 2. – P. 270-276.
- 359 Shi F., Shiraki I., Nagao T., Hasegawa S. Diffusion anisotropy of Ag and In on Si(111) surface studied by UHV-SEM // *Ultramicroscopy.* – 2000. – V. 85, No. 1. – P. 23-33.
- 360 Müller P., Métois J.J. Anisotropy of the surface thermodynamic properties of silicon // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 517. – P. 65-68.
- 361 Liu C., Inaoka T., Yaginuma S., Nakayama T., Aono M., Nagao T. The excitation of one-dimensional plasmons in Si and Au–Si complex atom wires // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, No. 35. – P. 355204.
- 362 Jacob J., McAlinden N., Fleischer K., Chandola S., McGilp J. F. Reflectance anisotropy studies of 5×2-Au structures grown on Si(111) surfaces with different step formations // *Physica Status Solidi (c).* – 2008. – V. 5, No. 8. – P. 2569–2572.
- 363 Kim H.W., Shin K.S., Ahn J.R., Chung J.W. Surface electronic structure of the single-domain Si(111)5×2-Au surface // *Journal of the Korean Physical Society.* – 1999. - V. 35. - P. S534-S536.
- 364 Chandola S., Carroll L., McGilp J. F. Anisotropic second harmonic generation from Si(111)-4×1-In // *Physica Status Solidi (c).* – 2003. – V. 0, No. 8. – P. 3050–3054.

- 365 Tegenkamp C., Kallassy Z., Pfnür H., Günter H.-L., Zielasek V., Henzler M. Switching between one and two dimensions: Conductivity of Pb-induced chain structures on Si(557) // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – P. 176804 – 1-4.
- 366 Tegenkamp C., Pfnür H. Switching between one- and two-dimensional conductance: Coupled chains in the monolayer of Pb on Si(557) // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 2641-2646.
- 367 Himpsel F.J., Altmann K.N., Bennewitz R., Crain J.N., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J.L. One-dimensional electronic states at surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – V. 13. – P. 11097.
- 368 Finney M.S., Norris C., Howes P.B., van Silfhout R.G., Clarc G.F., Thornton J.M.C. An X-ray diffraction study of the Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°-indium reconstruction // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 291. – P. 99-109.
- 369 Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука. – 1990. – 685 с.
- 370 Quentel G., Gauch M., Degiovanni A. In situ ellipsometry studies of the growth of Pb on Si(111) surfaces // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 193, No. 1-2. – P. 212-220.
- 371 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. – P. 698-703.
- 372 Seehofer L., Falkenberg G., Daboul D., Johnson R.L. Structural study of the close-packed two-dimensional phases of Pb on Ge(111) and Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No. 19. – P. 13503–13515.
- 373 Tong X., Horikoshi K., Hasegawa S. Structure and electrical conductance of Pb-covered Si(111) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. – P. 5653–5658.
- 374 Jałochowski M., Bauer E. Resistance oscillations and crossover in ultrathin gold films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 8622-8626.
- 375 Jałochowski M., Bauer E. Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 5272-5280.
- 376 Ganz E., Hwang I.-S., Fulin X., Theiss S.K., Golovchenko J. Growth and morphology of Pb on Si(111) // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 257, No. 1-3. – P. 259-273.
- 377 Noffsinger J., Cohen M.L. Superconductivity in monolayer Pb on Si(111) from first principles // *Sol. State Commun.* – 2011. – V. 151, No. 6. – P. 421-424.

- 378 Morikawa H., Matsuda I., Hasegawa S. STM Observation of Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn at low temperature // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 201308(R) – 1-4.
- 379 Uhrberg R.I.G., Zhang H.M., Balasubramanian T., Jemander S.T., Lin N., Hansson G.V. Electronic structure of Sn/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$: Indications of a low-temperature phase // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 8082-8086.
- 380 Hirahara T., Komorida T., Gu Y., Nakamura F., Idzuchi H., Morikawa H., Hasegawa S. Insulating conduction in Sn/Si(111): Possibility of a Mott insulating ground state and metallization/localization induced by carrier doping // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 235419 – 1-7.
- 381 Lobo J., Tejada A., Mugarza A., Michel E.G. Electronic structure of Sn/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° as a function of Sn coverage // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68, No. 23. – P. 235332 – 1-7.
- 382 Galkin N.G., Konchenko A.V., Goroshko D.L., Maslov A.M., Vavanova S.V., Kosikov S.I. Electronic structure, conductivity and carrier mobility in very thin epitaxial CrSi(111) layers with Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}/30$ LEED pattern // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 166, No. 1-4. – P. 113-118.
- 383 Galkin N.G., Goroshko D.L., Krivoshchapov S.T., Zakharova E.S. Conductivity mechanisms in the ordered surface phases and two-dimensional monosilicides of Cr and Fe on Si(111) // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – V. 175-176. – P. 230-236.
- 384 Galkin N.G., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Kosikov S.I. Electrical and optical properties of Cr, Fe and Mg surface phases on Si(111) // *Proceedings of the Fourth Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces, Nagoya, Japan, 12-19 November 2000.* Venture Business Laboratory, Nagoya University, 2000. P. 66-80.
- 385 Sirotti F., DeSantis M., Jin X., Rossi G. Electron states of interface iron silicides on Si(111) 7×7 // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, No. 16. – P. 11134-11143.
- 386 Alvarez J., de Parga V., Hinarejos J.J., de la Figuera J., Michel E.G., Ocal C., Miranda R. Structural phase transition during epitaxial growth of iron silicides on Si(111) // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 70-71. – P. 578-582.
- 387 An K.S., Park R.J., Kim J.S., Park C.Y., Kim C.Y., Chung J.W., Abukawa T., Kono S., Kinoshita T., Kakizaki A., Ishii T. Mg-induced Si(111) 3×1 structure studied by photoelectron spectroscopy // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 337. – P. L789-L794.

- 388 Zotov A.V., Ryzhkov S.V., Lifshits V.G. Stability of surface reconstructions on silicon during RT deposition of Si submonolayers // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 328. – P. 95-104.
- 389 Стародубов А.Г., Медвецкий М.А., Шикин А.М., Прудникова Г.В., Адамчук В.К. Интеркаляция благородных металлов под монослой графита на поверхности Ni(111) // *Физика твердого тела.* – 2002. – Т. 44, вып. 4. – С. 656-657.
- 390 Driskill-Smith A.A.G., Hasko D.G., Ahmed H. The “nanotriode”: A nanoscale field-emission tube // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 2845-2847.
- 391 Headrick R.L., Weir B.E., Levi A.F.J., Eaglesham D.J., Feldman L.C. Buried, ordered structures: boron in Si(111) and Si(100) // *J/ Cryst. Growth.* – 1991. – V. 111. – P. 838-842.
- 392 Heiland G., Lamatsch H. Surface states on clean silicon // *Surf. Sci.* – 1964. – V. 2. – P. 18-25.
- 393 D’Evelyn M.P., Nelson M.M., Engel T. Kinetics of the adsorption of O₂ and of the desorption of SiO on Si(100): A molecular beam, XPS, and ISS study // *Surf. Sci.* – 1987. – V. 186, No. 1-2. – P. 75-114.
- 394 Gupta P., Mak C.H., Coon P.A., George S.M. Oxidation kinetics of Si(111)7×7 in the submonolayer regime // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40, No. 11. – P. 7739-7749.
- 395 Ibach H., Rowe J.E. Electronic transitions of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1974. – V. 9, No. 4. – P. 1951-1957.
- 396 Ibach H., Rowe J.E. Electron orbital energies of oxygen adsorbed on silicon surfaces and of silicon dioxide // *Phys. Rev. B.* – 1974. – V. 10, No. 2. – P. 710-718.
- 397 Hollinger G., Himpsel F.J. Oxygen chemisorption and oxide formation on Si(111) and Si(100) surfaces // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1983. – V. 1. – P. 640-645.
- 398 Okino H., Matsuda I., Hobara R., Hasegawa S., Kim Y.H., Lee G.S. Influence of defects on transport in quasi-one-dimensional metallic atomic-chain arrays on silicon surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 195418 – 1-4.
- 399 Shibasaki T., Nagamura N., Hirahara T., Okino H., Yamazaki S., Lee W., Shim H., Hobara R., Matsuda I., Lee G.S., Hasegawa S. Phase transition temperatures determined by different experimental methods: Si(111)4×1-In surface with defects // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 035314 – 1-6.
- 400 Wippermann S., Koch N., Schmidt W.G. Adatom-induced conductance modification of In nanowires: Potential-well scattering and structural effects // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100, No. 10. – P. 106802 – 1-4.

- 401 Kishi K., Date M., Haruta M. Effect of gold on the oxidation of the Si(1 1 1)-7×7 surface // Surf. Sci. – 2001. – V. 486, No. 3. – P. L475-L479.
- 402 Abbati I., Rossi G., Calliari L., Braicovich L., Lindau I., Spicer W.E. Interaction of oxygen with silicon d-metal interfaces: A photoemission investigation // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. – V. 21, No. 2. – P. 409-412.
- 403 Daugy E., Mathiez P., Salvan F. Cu-Si(111) interfaces: oxidation properties in relation with their structural properties // Surf. Sci. – 1985. – V. 152/153, No. 2. – P. 1239-1246.
- 404 Oura K., Naitoh M., Shoji F., Yamane J., Umezawa K., Hanawa T. Elastic recoil detection analysis of hydrogen adsorbed on solid surfaces // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1990. – V. 45, No. 1-4. – P. 199-202.
- 405 Oura K., Yamane J., Umezawa K., Naitoh M., Shoji F., Hanawa T. Hydrogen adsorption on Si(100)-2×1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41, No. 2. – P. 1200-1203.
- 406 Brzoska K.-D., Kleint Ch. Adsorption and desorption properties of hydrogen on silicon films and comparison with single-crystal properties // Thin Solid Films. – 1976. – V. 34. – P. 131-134.
- 407 Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // Surf. Sci. Repts. – 1988. – V. 9 – P. 1-163.
- 408 Chabal Y.J., Raghavachari K. Surface infrared study of Si(100)-(2×1)H // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53, No. 3. – P. 282-285.
- 409 Boland J.J. Structure of the H-saturated Si(100) surface // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. 65, No. 26. – P. 3325-3328.
- 410 Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces // Surf. Sci. Reports. – 1999. – V. 35, No. 1-2. – P. 1-74.
- 411 Northrup J.E. Structure of Si(100)H: Dependence on the H chemical potential // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44, No. 3. – P. 1419-1422.
- 412 White S.C., Woodruff D.P. Surface reconstruction on Si(100) and the effect of hydrogen adsorption // J. Phys. C: Solid State Physics. – 1976. – V. 9. – P. 451-453.
- 413 Butz R., Oellig E.M., Ibach H., Wagner H. Mono- and dihydride phases on silicon surfaces – a comparative study by EELS and UPS // Surf. Sci. – 1984. – V. 147. – P. 343-348.

- 414 Oura K., Naitoh M., Yamane J., Shoji F. Hydrogen-induced reordering of the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 230, No. 1-3. – P. L151-L154.
- 415 Schulze G., Henzler M. Adsorption of atomic hydrogen on clean cleaved silicon (111) // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 124, No. 2-3. – P. 336-350.
- 416 Gibson J.M., Gossmann H.-J., Bean J.C., Tung R.T., Feldman L.C. Preservation of a 7×7 periodicity at a buried amorphous Si/Si(111) interface // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – P. 355-358.
- 417 Robinson I.K., Waskiewicz W.K., Tung R.T., Bohr J. Ordering at Si(111)/a-Si and Si(111)/SiO₂ interfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57. – P. 2714-2717.
- 418 Akimoto K., Mizuki J., Hirose I., Matsui J. Interfacial superstructures studied by grazing incidence x-ray diffraction // *Appl. Surf. Sci.* – 1989. – V. 41/42. – P. 317-322.
- 419 Headrick R.L., Feldman L.C., Robinson L.K. Stability of boron- and gallium-induced surface structures on Si(111) during deposition and epitaxial growth of silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – V. 55. – P. 442-444.
- 420 McAlinden N., McGilp J.F. Using surface and interface optics to probe the capping, with amorphous Si, of Au atom chains grown on vicinal Si(111) // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 474208.
- 421 Iwasawa Y., Voegeli W., Shirasawa T., Sekiguchi K., Nojima T., Yoshida R., Takahashi T., Matsumoto M., Okano T., Akimoto K., Kawata H., Sugiyama H. Study of buried Si(111)- 5×2 -Au by surface X-ray diffraction // *Appl. Surf. Sci.* - 2008. – V. 254. – P. 7803-7806.
- 422 Fleischer K., Jacob J., Chandola S., Esser N., McGilp J. F. Using reflectance anisotropy spectroscopy to characterize capped silver nanostructures grown on silicon // *Phys. Status Solidi.* – 2008. – V. 5, No. 8. – P. 2556-2560.
- 423 Köhler U., Demuth J.E., Hamers R.J. Scanning tunneling microscopy study of low-temperature epitaxial growth of silicon on Si(111)-(7×7) // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1989. – V. 7. – P. 2860-2867.
- 424 Ichimiya A., Nakahara H., Nashizume T., Sakurai T. Structural analysis of Si(111) surfaces during homoepitaxial growth // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 298. – P. 284-292.
- 425 Sakai A., Tatsumi T., Ishida K. Direct observation of a 7×7 superstructure at the amorphous Si/Si(111) interface by cross-sectional high resolution transmission electron microscopy // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 224. – P. L956-L964.

- 426 Saranin A.A., Zotov A.V., Lifshits V.G., Ryu J.-T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K. Ag-induced structural transformations on Si(111): quantitative investigation of the Si mass transport // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 429. – P. 127-132.
- 427 Collazo-Davila C., Grozea D., Marks L.D. Determination and refinement of the Ag/Si(111)-(3×1) surface structure // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. - V. 80. – P. 1678-1681.
- 428 Lottermoser L., Landemark E., Smilgies D.-M., Nielsen M., Feidenhans'l R., Falkenberg G., Johnson R.L., Gierer M., Seitsonen A.P., Kleine H., Bludau H., Over H., Kim S.K., Jona F. New bonding configuration on Si(111) and Ge(111) surfaces induced by the adsorption of alkali metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 3980-3983.
- 429 Takahashi T., Nakatani S. Refinement of the Si(111)3×3-Ag structure by surface X-ray diffraction // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 282. – P. 17-32.
- 430 Schmidt T.M., Castineira J.L.P., Miwa R.H. Solving the structural model for the Si(001)-In(4×3) surface // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 203-205.
- 431 Redondo A., Goddard W.A. Electronic correlation and the Si(100) surface: Buckling versus nonbuckling // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1982. – V. 21. – P. 344-350.
- 432 Kageshima H., Tsukada M. Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy on Si(100) reconstructed surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 6928-6937.
- 433 Dabrowski J., Scheffler M. Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2 × 1) surface // *Appl. Surf. Sci.* – 1992. – V. 56-58. – P. 15-19.
- 434 Wolkow R.A. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – P. 2636-2639.
- 435 Nogami J., Park S., Quate C.F. Behavior of indium on the Si(111)7×7 surface at low-metal coverage // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1988. – V. 6. – P. 1479-1482.
- 436 Nicholls J.M., Reihl B., Northrup J.E. Unoccupied surface states revealing the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In adatom geometries // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35. – P. 4137-4140.
- 437 Öfner H., Surnev S.L., Shapira Y., Netzer F.P. In overlayers on Si(111)7×7: Growth and evolution of the electronic structure // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 10940-10949.
- 438 Huang H., Tong S.Y., Yang W.S., Shih H.D., Jona F. Atomic structure of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30-Al studied by dynamical low-energy electron diffraction // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 7483-7486.

- 439 Northrup J.E. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al: An adatom-induced reconstruction // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 53. – P. 683-686.
- 440 Zotov A.V., Wittmann F., Lechner J., Ryzhkov S.V., Lifshits V.G., Eisele I. Formation of buried a-Si/Al/Si, a-Si/Sb/Si and a-Si/B/Si interfaces and their electrical properties // *J. Cryst. Growth.* – 1995. – V. 157. – P. 344-348.
- 441 Ryjkov S.V., Lavrinaitis M.V., Tsukanov D.A., Lifshits V.G. Stability and electric conductivity of Si-metal surface reconstructions during amorphous Si deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 237. – P. 119-124.
- 442 Шаскольская М.П. Кристаллография. Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
- 443 Клевков Ю.В., Колосов С.А., Плотников А.Ф. Транспорт носителей заряда в отожжённых крупно- и мелкозернистых поликристаллах CdTe // *Физика и техника полупроводников.* – 2006. – Т. 40, вып. 6. – С. 1028-1032.
- 444 Латышев А.В., Юшканов А.А. Точное решение задачи о прохождении тока через границу раздела кристаллитов в металле // *Физика твёрдого тела.* – 2001. – Т. 43, вып. 10. – С. 1744-1750.
- 445 Fujisawa H., Shimizu M., Horiuchi T., Shiosaki T., and Matsushige K. Investigation of the current path of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films using an atomic force microscope with simultaneous current measurement // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 416-418.
- 446 Лавров И.В. Эффективная проводимость поликристаллической среды. Одноосная текстура и двуосные кристаллиты // *Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА.* – 2010. – № 3(83). С. 3-12.
- 447 Павлов Д.А., Хохлов А.Ф., Шунгуров Д.В., Шенгуров В.Г. Структура и электропроводность плёнок поликристаллического кремния, полученных молекулярно-лучевым осаждением с сопутствующей низкоэнергетической ионной бомбардировкой поверхности роста // *Физика и техника полупроводников.* – 1997. – Т. 31, № 3. – С. 291-295.
- 448 Чистохин И.Б., Гутаковский А.К., Дерябин А.С. Структура и электрофизические свойства поликристаллических плёнок SiGe, полученных методом молекулярно-лучевого осаждения // *Физика и техника полупроводников.* – 2007. – Т. 41, вып. 3. – С. 352-355.

- 449 Бургер Р., Донован Р. Основы технологии кремниевых интегральных схем: окисление, диффузия, эпитаксия. – М.: Мир, 1969. – 451 с.
- 450 Kashchiev D. Growth kinetics of dislocation-free interfaces and growth mode of thin films // *J. Crystal Growth*. – 1977. – V. 40, № 1. – P. 29-46.
- 451 Hasegawa T., Hosaka S., Hosoku S. Domain growth of Si(111)- 5×2 Au by high-temperature STM // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 357-358. – P. 858-862.
- 452 Jałochowski M., Hoffmann M., Bauer E. Pb layer-by-layer growth at very low temperatures // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 51. – P. 7231-7238.
- 453 Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces // *Rep. Progr. Phys.* – 1990. – V. 53. – P. 917-1002.
- 454 Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах. – М.: Наука, 1974. – 254 с.
- 455 Бехтерева О.В., Гаврилюк Ю.Л., Лифшиц В.Г., Чурусов Б.К. Роль поверхностных фаз при диффузии и адсорбции индия на поверхности Si(111) // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1988. - № 8. – С. 54-60.
- 456 Lifshits V.G., Akilov V.B., Churusov B.K., Gavriljuk Yu. L. The role of surface phases in processes on silicon surfaces // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 222, № 1. – P. 21-30.
- 457 Slezák J., Ondřejček M., Chvoj Z., Cháb V., Conrad H., Heun S., Schmidt Th., Ressel B., and Prince K.C. Surface diffusion of Au on Si(111): A microscopic study // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61. – P. 16121–16128.
- 458 Uchihashi T., Ramsperger U. Electron conduction through quasi-one-dimensional indium wires on silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80, № 22. – P. 4169-4171.
- 459 Dunn A.W., Cotier B.N., Nogaret A., Moriarty P., Beton P.H., Beaumont S.P. Molecular scale alignment strategies: An investigation of Ag adsorption on patterned fullerene layers // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71, № 20. – P. 2937-2939.
- 460 Sambles J.R., Preist T.W. The effects of surface scattering upon resistivity // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1982. – V. 12, № 9. – P. 1971-1988.
- 461 Nogami J., Baski A.A., Quate C.F. $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 6 \times 6$ phase transition on the Au/Si(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65, No. 13. – P. 1611–1614.
- 462 Falta J., Hille A., Novikov D., Materlik G., Seehofer L., Falkenberg G., Johnson R.L. Domain wall structure of Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Au // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 330, No. 2. – P. L673-L677.

- 463 Nagao T., Voges C., Pfnuer H., Henzler M., Ino S., Shimokoshi F., Hasegawa S. Diffraction from small antiphase domains: α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, β - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, 6×6 -Au phases of Au adsorbed Si(111) // *Appl.Surf.Sci.* – 1998. – V. 130-132. – P. 47 – 53.
- 464 Le Lay G. Physics and electronics of the noble-metal/elemental-semiconductor interface formation: A status report // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 132, No. 1-3. – P. 169-204.
- 465 Marks L.D., Grozea D., Feidenhans'l R., Nielsen M., Johnson R.L., Au 6×6 on Si(111): Evidence for a 2D pseudoglass // *Surf. Rev. Lett.* – 1998. – V. 5, No. 2. – P. 459-464.
- 466 Khramtsova E.A., Ichimiya A. Comparative study of room- and high-temperature Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Au structures using one-beam RHEED intensity rocking-curve analysis // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No. 16. – P. 10049-10053.
- 467 Грузнев Д.В. Формирование структур на реконструированной поверхности кремния. Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Владивосток, ИАПУ ДВО РАН, 2011.
- 468 Kim J.K., Kim K.S., McChesney J.L., Rotenberg E., Hwang H.N., Hwang C.C., Yeom H.W. Two-dimensional electron gas formed on the indium-adsorbed Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80, No. 7. – p. 075312 – 1-7.
- 469 Yamazaki S., Matsuda I., Hasegawa S. Increase of surface electrical conduction by In deposition on α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface // *Abstracts of 7th Russian-Japan Seminar on Semiconductor Surfaces*, Vladivostok, 2006. – P. A25.
- 470 López de la Torre M.A., Sefrioui Z., Arias D., Varela M., Villegas J.E., Ballesteros C., León C., Santamaria J. Electron-electron interaction and weak localization effects in badly metallic SrRuO₃ // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 65. – P. 052403 – 1-4.
- 471 Gold A., Dolgoplov V.T. Temperature dependence of the conductivity for the two-dimensional electron gas: Analytical results for low temperatures // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33, No. 2. – P. 1076–1084.
- 472 Gold A. Electronic transport properties of a two-dimensional electron gas in a silicon quantum-well structure at low temperature // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35, No. 2. – P. 723–733.
- 473 Itou S., Nishida A., Murata Y., Kubo O., Okado H., Katayama M., Saranin A.A., Zotov A.V., Oura K. Quantitative characterization of the Al nanoclustering induced by H interaction with Si(100)c(4 \times 12)-Al surface phase // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 565. – P. 121-128.

- 474 Gruznev D.V., Olyanich D.A., Avilov V.A., Zotov A.V., Saranin A.A., Growth of In nanocrystallite arrays on the Si(100)-c(4×12)-Al surface // Surf. Sci. – 2006. – V. 600. – P. 4986-4991.
- 475 Олянич Д.А., Чубенко Д.Н., Грузнев Д.В., Саранин А.А., Зотов А.В. Исследование методом сканирующей туннельной микроскопии роста nanoостровков Cu на поверхности Si(100)-c(4×12)-Al // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, вып. 21. – С. 31-35.
- 476 Олянич Д.А., Чубенко Д.Н., Грузнев Д.В., Котляр В.Г., Устинов В.В., Солин Н.И., Зотов А.В., Саранин А.А. Адсорбция Co на реконструированные поверхности кремния: Si(100)-c(4×12)-Al и Si(111)5,55×5,55-Cu // Письма в журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, вып. 3. – С. 15-22.
- 477 Гредескул С.А., Фрейлихер В.Д. Локализация и распространение волн в случайно-слоистых средах // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160, № 2. – С. 239–262.
- 478 Олемской А.И. Самосогласованная теория локализации в узельном и волновом представлениях // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 7. – С. 697–715.
- 479 Лавринойтис М.В., Грузнев Д.В., Цуканов Д.А., Рыжков С.В. Исследование электрической проводимости поверхностной фазы Si(100)c(4×12)-Al при напылении In и Al // Письма в журнал технической физики. – 2005. – Т. 31, Вып. 24. – С. 67-73.
- 480 Tromp R.M., Michely T. Atomic layer titration of surface reaction // Nature. – 1995. – V. 373. – P. 499-501.
- 481 Henzler M. Spot profile analysis (LEED) of defects at silicon surfaces // Surf. Sci. – 1984. – V. 132, No. 1-3. – P. 82-91.
- 482 Адамчук В.К. Особенности взаимодействия кремния с благородными металлами // Письма в ЖЭТФ. – 1986. – Т.12, № 17. – С. 1056-1060.
- 483 Бехтерева О.В., Лифшиц В.Г., Чурусов Б.К. Поверхностные фазы в системе Si-Au-In. // Поверхность. – 1990. - № 10. – С. 32-35.
- 484 Kaburagi M., Toneyawa T., Ebina K. Phase diagram of coadsorbate systems on the square lattice net // Surf. Sci. – 1991. – V. 242. – P. 107-112.
- 485 Zhang Z.H., Hasegawa S., Ino S. Reconstruction and growth of Ag on the Si(111)-√3×√3-Ag surface at low temperature // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 10760-10763.

- 486 Tong X., Jiang C.-S., Hasegawa S. Electronic structure of the Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 9015-9023.
- 487 Crain J.N., Altmann K.N., Bromberger C., Himpsel F.J. Fermi surfaces of surface states on Si(111)-Ag,Au. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 20. – P. 205302 – 1-8.
- 488 Liu C., Matsuda I., Hobara R., Hasegawa S. Interaction between adatom-induced localized states and quasi-two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, No. 3. – P. 036803 – 1-4.
- 489 Morikawa H., Hwang C.C., Yeom H.W. Controlled electron doping into metallic atomic wires: Si(111) 4×1 -In // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81, No. 7. – P. 075401 – 1-5.
- 490 Matsuda I., Kubo K., Hirahara T., Yamazaki S., Choi W.H., Yeom H.W., Narita H., Fukaya Y., Hashimoto M., Kawasuso A., Hasegawa S., Kobayashi K. Electron compound nature in a surface atomic layer of two-dimensional hexagonal lattice // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 165330 – 1-6.
- 491 Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. – 336 с.
- 492 Бондаренко Л.В., Цуканов Д.А., Борисенко Е.А., Грузнев Д.В., Матецкий А.В., Зотов А.В., Саранин А.А. Электрическая проводимость системы (Au,In)/Si(111) // *Труды МФТИ.* – 2011. - Т. 3, № 2. - С. 3-9.
- 493 Hsu C.-H., Lin W.-H., Ozolins V., Chuang F.-C. Electronic structure of the indium-adsorbed Au/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, No. 15. – P. 155401 – 1-7.
- 494 Jiang C.-S., Hasegawa S. Photoconductivity of the Si(111)- 7×7 and - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surfaces // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 427/428. – P. 239-244.
- 495 Hirahara T., Miyamoto K., Matsuda I., Kadono T., Kimura A., Nagao T., Bihlmayer G., Chulkov E.V., Qiao S., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Hasegawa S. Direct Observation of Spin Splitting in Bismuth Surface States // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 153305 – 1-7.
- 496 Ignatovich K.V., Zotov A.V., Saranin A.A. Characterization of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) surface by optical second-harmonic generation // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258, No. 10. – P. 4642-4644.

- 497 Gruznev D.V., Matetskiy A.V., Bondarenko L.V., Borisenko E.A., Tsukanov D.A., Zotov A.V., Saranin A.A. Structural transformations in (Au,In)/Si(111) system and their effect on surface conductivity // *Surf. Sci.* – 2011. – V. 605. – P. 1420-1425.
- 498 de Laissardière G.T., Nguyen-Manh D., Mayou D. Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – V. 50, No. 6. – P. 679-788.
- 499 Hirahara T., Matsuda I., Liu C., Hobara R., Yoshimoto S., Hasegawa S. Direct measurement of the Hall effect in a free-electron-like surface state // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No. 23. – P. 235332 – 1-7.
- 500 Fukaya Y., Matsuda I., Hashimoto M., Kubo K., Hirahara T., Yamazaki S., Choi W.H., Yeom H.W., Hasegawa S., Kawasuso A., Ichimiya A. Atomic structure of two-dimensional binary surface alloys: Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ superstructure // *Surf. Sci.* – 2012. – V. 606, No. 11-12. – P. 919-923.
- 501 Barke I., Zheng F., Bockenhauer S., Sell K., Oeynhausen V.v., Erwin S.C., Himpsel F.J. Coverage-dependent faceting of Au chains on Si(557) // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, No. 15. – P. 155301 – 1-9.
- 502 Erwin S.C., Barke I., Himpsel F.J. Structure and energetics of Si(111)-(5 \times 2)-Au // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80, No. 15. – P. 155409 – 1-10.
- 503 Fukaya Y., Kawasuso A., Ichimiya A. Structural analysis of Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag,Au) surface by using reflection high-energy positron diffraction // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601, No. 22. – P. 5187-5191.
- 504 Yamanaka T., Endo A., Ino S. Atomic depth distribution analysis of Ag and Au on Si(111) during epitaxial growth by total reflection angle X-ray spectroscopy // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 294, No. 1-2. – P. 53-66.
- 505 Konishi M., Matsuda I., Liu C., Morikawa H., Hasegawa S. A $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ phase formed by Na adsorption on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface and its electronic structure // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* – 2005. – V. 3. – P. 107-112.
- 506 Jeong H., Yeom H.W., Jeong S. Immersion structures of monovalent metal adatoms on Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$: First-principles study // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, No. 8. – P. 085423 – 1-6.

- 507 Xie X., Li J.M., Chen W.G., Wang F., Li S.F., Sun Q., Jia Y. Noble and alkali adatoms on a Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface: a first-principles study // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2010. – V. 22, No. 8. – P. 085001.
- 508 Altman K.N., Crain J.N., Kirakosian A., Lin J.-L., Petrovykh D.Y., Himpsel F.J., Losio R. Electronic structure of atomic chains on vicinal Si(111)-Au // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, No. 3. – P. 035406 – 1-11.
- 509 Kim K.S., Jung S.C., Kang M.H., Yeom H.W. Nearly massless electrons in the silicon interface with a metal film // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, No. 24. – P. 246803 – 1-4.
- 510 Weitering H.H., Carpinelli J.M., Melechko A.V., Zhang J., Bartkowiak M., Plummer E.W. Defect-mediated condensation of a charge density wave // *Science.* – 1999. – V. 24. – P. 2107-2110.
- 511 Rad M.G., Göthelid M., Le Lay G., Karlsson U.O., Grehk T.M., Sandell A. Influence of charged impurities on the surface phases of Sn/Ge(111) // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 477, No. 2-3. – P. 227-234.
- 512 Ahn J.R., Lee S.S., Kim N.D., Min J.H., Hwang C.G., Chung J.W. Observation of disorder-induced 2D Mott-Hubbard states of the alkali-earth metal (Mg,Ba)-adsorbed Si(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, No. 8. – P. 1748–1751.
- 513 Lee S.S., Ahn J.R., Kim N.D., Min J.H., Hwang C.G., Chung J.W., Yeom H.W., Ryjkov S.V., Hasegawa S. Adsorbate-induced pinning of a charge-density wave in a quasi-1D metallic chains: Na on the In/Si(111)-(4 \times 1) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88, No. 19. – P. 196401 – 1-4.
- 514 Denisov N.V., Yakovlev A.A., Utas O.A., Azatyan S.G., Zotov A.V., Saranin A.A., Romashev L.N., Solin N.I., Ustinov V.V. Ordered Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions // *Surf. Sci.* – 2012. – V. 606. – P. 104-109.
- 515 Yuhara J., Soda K., Morita K. Adsorption of Ag on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 482-485. – P. 32-38.
- 516 Hanbucken M., Imam Z., Metois J.J., Le Lay G. The first stages of the formation of the interface between gold and silicon (100) at room temperature // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 162. – P. 628-633.
- 517 Yeh J.-J., Hwang J., Bertness K., Friedman D.J., Cao R., Lindau I. Growth of the room temperature Au/Si(111)-(7 \times 7) interface // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, No. 24. – P. 3768-3771.

- 518 Giudice M.D., Joyce J.J., Weaver J.H. Core-level binding-energy shifts, thermodynamic predictions, and morphologies for metal-Si and metal-Ge interfaces // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, No. 9. – P. 4761–4768.
- 519 Molodtsov S.L., Laubschat C., Kaindl G., Shikin A.M., Adamchuk V.K. Formation and chemical structure of the Au/Si(111) interface // *Phys. Rev. B.* – V. 44, No. 16. – P. 8850–8857.
- 520 Grupp C., Taleb-Ibrahimi A. Au/H:Si(111)-(1×1) interface versus Au/Si(111)-(7×7) // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No. 11. – P. 6258–6261.
- 521 Rossi G., Lindau I. Compound formation and bonding configuration at the Si-Cu interface // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28, No. 6. – P. 3597–3600.
- 522 De Santis M., Muntwiler M., Osterwalder J., Rossi G., Sirotti F., Stuck A., Schlapbach L. Electronic and atomic structure of the Cu/Si(1 1 1) ‘quasi-5×5’ overlayer // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 477, No. 2–3. – P. 179-190.
- 523 Pedersen K., Kristensen Th.B., Pedersen Th.G., Morgen P., Li Zh., Hoffman S.V. Optimum Cu buffer layer thickness for growth of metal overlayers on Si (111) // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 15. – P. 153406 – 1-4.
- 524 Fritsche R., Jaeckel B., Klein A., Jaegermann W. High-resolution photoemission study of the Si(111)/Au interface and its modification by a GaSe van der Waals termination layer // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 234, No. 1-4. – P. 321-327.
- 525 Hunger R., Fritsche R., Jaeckel B., Webb L.J., Jaegermann W., Lewis N.S. High-resolution photoemission studies of the interfacial reactivity and interfacial energetics of Au and Cu Schottky barriers on methyl-terminated Si(111) surfaces // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 2896–2907.
- 526 Iwanari S., Takayanagi K. Surfactant epitaxy of Si on Si(111) surface mediated by a Sn layer I. Reflection electron microscope observation of the growth with and without a Sn layer mediate the step flow // *J. Cryst. Growth.* – 1992. – V. 119, No. 3-4. – P. 229–240.
- 527 Nesterenko B.A., Snitko O.V., Rozumnyuk V.T. The influence of the adsorption of Au, Sb, and O₂ on the electrical properties of the atomically clean silicon surface // *Surf. Sci.* – 1986. – V. 9, No. 3. – P. 407-420.
- 528 Andersson Th. The resistance of ultra-thin gold films during and after deposition // *Thin Solid Films.* – 1975. – V. 29. – P. L21-L23.
- 529 Lin X.F., Nogami J. Au on the Si(100) surface: room-temperature growth // *J. Vacuum Sci. Technol. B.* – 1994. – V. 12, No. 3. – P. 2090-2093.

- 530 Hricovoni K., Bonnet J.E., Carriere B., Deville J.P., Hanbucken M., Le Lay G. Photoelectron spectroscopy studies of the formation of Au-Si(100) interface using synchrotron radiation // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 211-212. – P. 630-636.
- 531 Hasegawa S., Ino S. Surface structures and conductance at initial stages in epitaxy of metals on a Si(111) surface // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 283. – P. 438-446.
- 532 Hasegawa S., Ino S. Structure-depended surface conductance at the initial stages in metal epitaxy on Si(111) surfaces // *Thin Solid Films.* – 1993. – V. 228, No. 1-2. – P. 113-116.
- 533 Hasegawa S., Zhang Z.H., Jiang C.S., Ino S. Electrical transport properties of the Si(111) surface with control of its atomic-scale structure // *Springer Ser. Mat. Sci.* – 1994. – V. 31. – P. 330-340.
- 534 Samsavar A., Miller T., Chiang T.-C. Correlation between surface core levels and surface states in Si(111)-(7×7) probed by Ag adsorption // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 9245-9247.
- 535 Lu Z.H., Sham T.K., Griffiths K., Norton P.R. Studies of Au interaction on Si(100) by photoemission spectroscopy // *Sol. State Commun.* – 1990. – V. 76. – P. 113-116.
- 536 Persson B.N.J. Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 3277–3296.
- 537 Persson B.N.J. Applications of surface resistivity to atomic scale friction, to the migration of “hot” adatoms, and to electrochemistry // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 1659-1672.
- 538 Narusawa T., Kinoshita K., Gibson W.M., Hiraki A. Structure study of Au–Si interface by MeV ion scattering // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1981. – V. 18. – P. 872-878.
- 539 Carriere B., Deville J.P., Maachi A.E., Ion-beam-induced amorphization of silicon surfaces: role on the formation of Au/Si(100) interfaces // *Surf. Sci.* – 1986. – V. 168. – P. 149-157.
- 540 Yang G., Kim J.H., Yang S., Weiss A.H. Depth profile analysis of surfaces produced by annealing ultra-thin films of Au deposited on Si(100) // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 367. – P. 45-55.
- 541 Jin H.S., Ito T., Gibson W.M. Transmission channeling study of the Au/Si(100) interface // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1985. – V. 3. – P. 942-945.
- 542 Le Lay G. The Au/Si(111) interface: growth mode, energetics, structural and electronic properties // *J. Cryst. Growth.* – 1981. – V. 54. – P. 551-557.
- 543 Henzler M., Luer T., Burdach A. Nonmetallic conductivity of epitaxial monolayers of Ag at low temperatures // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No. 15. – P. 10046-10053.

- 544 Endo A., Ino S. Observationn of the Au/Si(111) system with a high-resolution ultrahigh-vacuum scanning electron microscope // Jap. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32. – P. 4718-4725.
- 545 Yokoyama T., Okamoto M., Takayanagi K. Electron waves in the π^* surface band of the Si(001) surface // Phys. Rev. Lett. – 1998. - V. 81, No. 16. – P. 3423-3426.
- 546 Yeom H.W., Abukawa T., Takakuwa Y., Nakamura M., Kimura M., Kakizaki A., Kono S. Initial stage growth and interface formation of Al on Si(001)2 \times 1 // Surf. Sci. – 1996. - V. 365, No. 2. – P. 328-336.
- 547 Cricenti A., Selci S., Righini M., Ferrari L., Generosi R., Barchesi C., Zuccaro F. Island formation in Sb film deposited at room temperature on Si(100)2 \times 1 surfaces // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, No. 23. – P. 17588-17590.
- 548 Mo Y.W. Direct determination of the reaction path of Sb₄ on Si(001) with scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, No. 23. – P. 17233-17238.
- 549 Tang S., Freeman A.J. Sb-induced passivation of the Si(100) surface // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47, No. 3. – P. 1460-1465.
- 550 Slijkerman W.F.J., Zagwijn P.M., Van der Veen J.F., Gravestejn D.J., Van de Walle G.F.A. The interaction of Sb overlayers with Si(001) // Surf. Sci. – 1992. – V. 262. – P. 25-32.
- 551 Grant M.W., Lyman P.F., Hoogenraad J.H., Seiberling L.E. Dimer formation in monolayer antimony films deposited at room temperature on Si(100)-2 \times 1 // Surf. Sci. Lett. – 1992. – V. 279. – P. L180-L184.
- 552 Rich D.H., Miller T., Franklin G.E., Chiang T.-C. Sb-induced bulk band transitions in Si(111) and Si(001) observed in synchrotron photoemission studies // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, No. 2. – P. 1438-1441.
- 553 Cuberes M.T., Ascolani H., Moreno M., Sacedón J.L. Morphology of thin Sb layers grown on Si(111)7 \times 7 at room temperature // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1996. – V. 14, No. 3. – P. 1655-1659.
- 554 Garni B., Kravchenko I.I., Salling C.T. STM studies of the initial stages of growth of Sb on Si(100) surfaces // Surf. Sci. – 1999. – V. 423, No. 1. – P. 43 – 52.
- 555 Saranin A.A., Zotov A.V., Kotlyar V.G., Lifshits V.G., Kubo O., Harada T., Kobayashi T., Yamaoka N., Katayama M., Oura K. Surface roughening at the one-monolayer Sb/Si(100) interface // Phys. Rev. B. – 2002. - V. 65, No. 3. – P. 033312 – 1-4.

- 556 Jaklevic R.C., Lambe J. Experimental study of quantum size effects in thin metal films by electron tunneling // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12, No. 10. – P. 4146-4160.
- 557 Leung K.M. Electrical resistivity of metallic thin films with rough surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30, No. 2. – P. 647-658.
- 558 Trivedi N., Ashcroft N.W. Quantum size effects in transport properties of metallic films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38, No. 17. – P. 12298-12309.
- 559 Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: a limit law // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62, No. 11. – P. 1302-1305.
- 560 Jałochowski M., Hoffman M., Bauer E. Quantized Hall effect in ultrathin metallic films // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 76, No. 22. – P. 4227-4229.
- 561 Laman N., Grischkowsky D. Terahertz conductivity of thin metal films // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93, No. 5. – P. 051105 – 1-3.
- 562 Chawla J.S., Gall D. Epitaxial Ag(001) grown on MgO(001) and TiN(001): Twinning, surface morphology, and electron surface scattering // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, No. 4. – P. 043708 – 1-10.
- 563 Messaadi S., Medouer H., Daamouche M. Study of the size effects in the electrical resistivity of ultrathin (<Cu 40 nm) films in the framework of the statistical conduction models // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – V. 489. – P. 609-613.
- 564 Киселёв В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твёрдого тела. – М.: Издательство Московского университета, 1999. – 284 с.
- 565 Paggel J.J., Miller T., Chiang T.-C. Quantum-well states as Fabry-Pérot modes in a thin-film electron interferometer // *Science.* – 1999. – V. 283, No. 5408. – P. 1709-1711.
- 566 Guo Y., Zhang Y.-F., Bao X.-Y., Han T.-Z., Tang Z., Zhang L.-X., Zhu W.-G., Wang E.G., Niu Q., Qiu Z.Q., Jia J.-F., Zhao Z.-X., Xue Q.-K. Superconductivity modulated by quantum size effects // *Science.* – 2004. – V. 306, No. 5703. – P. 1915-1917.
- 567 Chiang T.-C. Photoemission studies of quantum well states in thin films // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – V. 39, No. 7-8. – P. 181-235.
- 568 Vilfan I., Henzler M., Pfennigstorf O., Pfnür H. Anomalous thickness dependence of the Hall effect in ultrathin Pb layers on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 24. – P. 241306R – 1-4.

- 569 Ortega J.E., Himpsel F.J., Mankey G.J., Willis R.F. Quantum well states in metallic thin layers // *Surf. Rev. Lett.* – 1997. – V. 4, No. 2. – P. 361-370.
- 570 Matsuda I., Ohta T., Yeom H.-W. In-plane dispersion of the quantum-well states of the epitaxial silver films on silicon // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, No. 8. – P. 085327 – 1-7.
- 571 Aballe L., Rogero C., Kratzer P., Gokhale S., Horn K. Probing interface electronic structure with overlayer quantum-well resonances: Al/Si(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87, No. 15. – P. 156801 – 1-4.
- 572 Tang S.-J., Miller T., Chiang T.-C. Modification of surface states in ultrathin films via hybridization with the substrate: A study of Ag on Ge // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, No. 3. – P. 036802 – 1-4.
- 573 Moras P., Theis W., Ferrari L., Gardonio S., Fujii J., Horn K., Carbone C. Quasicrystalline electronic states of a one-dimensionally modulated Ag film // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, No. 15. – P. 156401 – 1-4.
- 574 Meyerovich A.E., Chen D. Topological phase transitions in periodically modulated quantized metal films // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 23. – P. 235306 – 1-5.
- 575 Nagamura N., Matsuda I., Miyata N., Hirahara T., Hasegawa S., Uchihashi T. Quasi-quantum-wire states in an epitaxial Ag film on a one-dimensional surface superstructure // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, No. 25. – P. 256801 – 1-4.
- 576 Yamanaka T., Ino S. Atomic depth distribution and effect of surfactants in growth of Ag and Au on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ga(1ML), 4×1 -In and $2\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ -Sn surfaces at room temperature // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 8. – P. 085316 – 1-7.
- 577 Chukurov E.N., Alekseev A.A., Kotlyar V.G., Olyanich D.A., Zotov A.V., Saranin A.A. First-principles study of Si(111)- $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ -In reconstruction // *Surf. Sci.* – 2012. – V. 606. – P. 1914-1917.
- 578 Saranin A.A., Zotov A.V., Tovpik A.N., Cherevik M.A., Chukurov E.N., Lifshits V.G., Katayama M., Oura K. Composition and atomic structure of the Si(111)- $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ -In surface // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 450, No. 1-2. – P. 34-43.
- 579 Tanishiro Y., Kaneko K., Minoda H., Yagi K., Sueyoshi T., Sato T., Iwatsuki M. Dynamic observation of In adsorption on Si(111) surfaces by UHV high-temperature scanning tunneling microscopy // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 357/358. – P. 407-413.

- 580 Cho S.W., Nakamura K., Koh H., Choi W.H., Whang C.N., Yeom H.W. Core-level photoemission study of additional In adsorption on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In surface // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, No. 3. – P. 035414 – 1-6.
- 581 Saranin A.A., Zotov A.V., Kishida M., Murata Y., Honda S., Katayama M., Oura K., Gruznev D.V., Visikovskiy A., Tochiara H. Reversible phase transitions in the pseudomorphic $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex In layer on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74, No. 3. – P. 035436 – 1-7.
- 582 Narusawa T., Komiya S., Hiraki A. Diffuse interface in Si (substrate)-Au (evaporated film) system // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – V. 22. – P. 389-390.
- 583 Le Lay G., Faurie J.P. AES study of the very first stages of condensation of gold films on silicon (111) surfaces // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 69, No. 1. – P. 295-300.
- 584 Chizhov I., Lee G., Willis R.F. Initial stages of Au adsorption on the Si(111)-(7 \times 7) surface studied by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. 12316–12320.
- 585 Wang L.L., Ma X.C., Jiang P., Fu Y.S., Ji S.H., Jia J.-F., Xue Q.K. Surface morphologies of Pb thin films on Si(111) // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19, No. 30. – P. 306002.
- 586 Su W.B., Chang S.H., Jian W.B., Chang C.S., Chen L.J., Tsong Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7 \times 7) Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 5116–5119.
- 587 Chang S.H., Su W.B., Jian W.B., Chang C.S., Chen L.J., Tsong T.T. Electronic growth of Pb islands on Si(111) at low temperature // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 245401 – 1-6.
- 588 Korczak Z., Kwapiński T. Electrical conductance at initial stage in epitaxial growth of Pb on modified Si(111) surface // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600, No. 8. – P. 1650-1653.
- 589 Korczak Z., Kwapiński T. Electrical conductance at initial stage in epitaxial growth of Pb, Ag, Au and In on modified Si(111) surface // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601, No. 16. – P. 3324-3334.
- 590 Lee S.J. Size Dependence of the transport properties of silicon nanostructures // *J. Korean Phys. Soc.* – 2009. – V. 55, No. 6. – P. 2491 - 2495.
- 591 Zhang H.M., Balasubramanian T., Uhrberg R.I.G. Core-level photoelectron spectroscopy study of the Au/Si(111) 5 \times 2, α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, β - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, and 6 \times 6 surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, No. 3. – P. 35314 – 1-6.
- 592 Liu C.S., Chen L.J. Room-temperature oxidation of silicon in the presence of Cu₃Si // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 262. – P. 187-198.

- 593 Licata T.J., Colgan E.G., Harper J.M.E., Luce S.E. Interconnect fabrication processes and the development of low-cost wiring for CMOS products // IBM J. Res. Dec. – 1995. – V. 39, No. 4. – P. 419-435.
- 594 Chen K.W., Wang Y.L., Liu C.P., Chang L., Li F.Y. Novel slurry solution for dishing elimination in copper process beyond 0.1- μm technology // Thin Solid Films. – 2006. – V. 498, No. 1-2. – P. 50-55.
- 595 Kim J.J., Kim Y.S., Kim S.-K. Oxidation resistive Cu films by room temperature surface passivation with thin Ag layer // Electrochem. Solid-State Lett. – 2003. – V. 6, No. 2. – P. C17-C20.
- 596 Kang M., Cho S.K., Kim J.J. In-situ formation of Ag capping layer in copper chemical mechanical polishing // ECS Trans. – 2007. – V. 6, No. 12. – P. 29-33.
- 597 Ionescu A.M. Nanowire transistors made easy // Nature Nanotechnol. – 2010. – V. 5. – P. 178-179.
- 598 Cui Y., Zhong Zh., Wang D., Wang W.U., Lieber C.M. High performance silicon nanowire field effect transistors // Nano Lett. – 2003. – V. 3, No. 2. – P. 149-152.
- 599 Léonard F., Talin A.A., Swartzentruber B.S., Picraux S.T. Diameter-dependent electronic transport properties of Au-catalyst/Ge-nanowire schottky diodes // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102, No 10. – P. 106805 – 1-4.
- 600 Liao L., Lin Y.-C., Bao M., Cheng R., Bai J., Liu Y., Qu Y., Wang K.L., Huang Y., Duan X. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate // Nature. – 2010. – V. 467. – P. 305-308.
- 601 Баграев Н.Т., Буравлев А.Д., Клячкин Л.Е., Маляренко А.М., Гельхофф В., Иванов В.К., Шелых И.А. Квантованная проводимость в кремниевых квантовых проволоках. // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 4. – С. 462-483.
- 602 Ahn J.R., Yeom H.W., Yoon H.S., Lyo I.-W. Metal-insulator transition in Au atomic chains on Si with two proximal bands // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – P. 196403 – 1-4.
- 603 Crain J.N., McChesney J.L., Zheng F., Gallagher M.C., Snijders P.C., Bissen M., Gundeloh C., Erwin S.C., Himpsel F.J. Chains of gold atoms with tailored electronic states // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 125401 – 1-10.
- 604 Crain J.N., Kirakosian A., Altmann K.N., Bromberger C., Erwin S.C., McChesney J.L., Lin J.-L., Himpsel F.J. Fractional band filling in an atomic chain structure // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 176805 – 1-4.

- 605 Robinson I.K., Bennett P.A., Himpfel F.J. Structure of quantum wires in Au/Si(557) // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P. 096104 – 1-4.
- 606 Segovia P., Purdic D., Hengsberger M., Baer Y. Observation of spin and charge collective modes in one-dimensional metallic chains // *Nature.* – 1999. – V. 402. – P. 504-507.
- 607 Owen J.H.G., Miki K., Bowler D.R. Self-assembled nanowires on semiconductor surfaces // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41. – P. 4568-4603.
- 608 Belosludov R.V., Farajian A.A., Mizuseki H., Miki K., Kawazoe Y. Electronic and transport properties of bismuth nanolines for applications in molecular electronics // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 113411 – 1-4.
- 609 Owen J.H.G., Miki K. One-dimensional epitaxial growth of indium on a self-assembled atomic-scale bismuth template // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 430-433.
- 610 Nogami J., Liu B.Z., Katkov M.V., Ohbuchi C., Birge N.O. Self-assembled rare-earth silicide nanowires on Si(001) // *Phys. Rev. B.* – V. 63. – P. 233305 – 1-4.
- 611 He Z., Stevens M., Smith D.J., Bennett P.A. Dysprosium silicide nanowires on Si(110) // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 5292-5294.
- 612 Lin J.-F., 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. – P. 281-283.
- 613 Kim J., Anderson W.A. Direct Electrical measurement of the self-assembled nickel silicide nanowire // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, No. 7. – P. 1356-1359.
- 614 Zhigang L., Shibing L., Congshun W., Ming L., Wengang W., Yilong H., Xinwei Z. Resistivity measurements of self-assembled epitaxially grown erbium silicide nanowires // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – V. 39. – P. 2839-2841.
- 615 Utas O.A., Utas T.V., Kotlyar V.G., Zotov A.V., Saranin A.A., Lifshits V.G. STM study of the early stages of the Cr/Si(111) interface formation // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 596. – P. 53-60.
- 616 Okino H., Matsuda I., Hobarra R., Hosomura Y., Hasegawa S., Bennett P.A. In situ resistance measurements of epitaxial cobalt silicide nanowires on Si(110) // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 233108 – 1-3.
- 617 Kubo O., Shingaya Y., Nakaya M., Aono M., Nakayama T. Epitaxially grown WO_x nanorod probes for sub-100nm multiple-scanning-probe measurement // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 254101 – 1-3.

- 618 Рыжкова М.В. Исследование электрической проводимости наноструктур, образованных адсорбатами I, III групп на поверхности кремния // Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, ИАПУ ДВО РАН, г. Владивосток, 2008. – 127 с.
- 619 Molares M.E.T., Höhberger E.M., Schaefflein Ch., Blick R.H., Neumann R., Trautmann C. Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 2139-2141.
- 620 Moriarty P.J. Fullerene adsorption on semiconductor surfaces // *Surf. Sci. Rep.* – 2010. – V. 65, No. 7. – P. 175-227.
- 621 Wertheim G.K., Buchanan D.N.E. Interfacial reaction of C₆₀ with silver // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 11070–11073.
- 622 Pai W.W., Jeng H.T., Cheng C.-M., Lin C.-H., Xiao X., Zhao A., Zhang X., Xu G., Shi X.Q., Van Hove M.A., Hsue C.-S., Tsuei K.-D. Optimal electron doping of a C₆₀ monolayer on Cu(111) via interface reconstruction // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – P. 036103 – 1-4.
- 623 Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ // *Nature.* – 1991. – V. 350. – P. 600-601.
- 624 Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J., Dekker C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires // *Nature.* – 1997. – V. 386. – P. 474-477.
- 625 Cuniberti G., Gutierrez R., Fagas G., Grossmann F., Richter K., Schmidt R. Fullerene based devices for molecular electronics // *Physica E.* – 2002. – V. 12, No. 1-4. – P. 749–752.
- 626 Nakayama T., Onoe J., Takeuchi K., Aono M. Weakly bound and strained C₆₀ monolayer on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag substrate surface // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 12627–12631.
- 627 Upward M.D., Moriarty P., Beton P.H. Double domain ordering and selective removal of C₆₀ on Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. R1704–R1707.
- 628 Tsuchie K., Nagao T., Hasegawa S. Structure of C₆₀ layers on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. – P. 11131-11134.

- 629 Nakayama T., Onoe J., Nakatsuji K., Nakamura J., Takeuchi K., Aono M. Photoinduced products in a C₆₀ monolayer on Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag: an STM study // *Surf. Rev. Lett.* – 1999. – V. 6, No. 6. – P. 1073-1078.
- 630 Matetskiy A.V., Gruznev D.V., Zotov A.V., Saranin A.A. Modulated C₆₀ monolayers on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au reconstructions // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 195421 – 1-7.
- 631 Taylor M.D.R., Moriarty P., Cotier B.N., Butcher M.J., Beton P.H., Dhanak V.R. Doping of covalently bound fullerene monolayers: Ag clusters on C₆₀/Si(111) // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 1144 – 1-3.
- 632 O’Shea J.N., Phillips M.A., Taylor M.D.R., Beton P.H., Moriarty P., Kanai M., Dennis T.J.S., Dhanak V.R., Patel S., Poolton N. Competing interactions of noble metals and fullerenes with the Si(111)7×7 surface // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 13046 – 1-7.
- 633 Wang X.D., Hashizume T., Shinohara H., Saito Y., Nishina Y., Sakurai T. Scanning tunneling microscopy of C₆₀ on the Si(111)7×7 surface // *Japan. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31. – P. L983-L986.
- 634 Li Y.Z., Chander M., Patrin J.C., Weaver J.H., Chibante L.P.F., Smalley R.E. Adsorption of individual C₆₀ molecules on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, No. 23. – P. 13837-13840.
- 635 Kobayashi K., Yamada H., Horiuchi T., Matsushige K. Investigations of C₆₀ molecules deposited on Si(111) by noncontact atomic force microscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – V. 140, No. 3-4. – P. 281-286.
- 636 Sakamoto K., Harda M., Kondo D., Kimura A., Kakizaka A., Suto S. Bonding state of the C₆₀ molecule adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No. 20. – P. 13951-13956.
- 637 Suto S., Sakamoto K., Wakita T., Hu C.-W., Kasuya A. Vibrational properties and charge transfer of C₆₀ adsorbed on Si(111)-(7×7) and Si(100)-(2×1) surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No. 12. – P. 7439-7445.
- 638 Hebard A.F., Ruel R.R., Eom C.B. Charge transfer and surface scattering at Cu-C₆₀ planar interfaces // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, No. 19. – P. 14052-14060.
- 639 Núñez Regueiro N., Manceau P., Rassat A., Bernier P., Zehab A. Absence of a metallic phase at high pressures in C₆₀ // *Nature.* – 1991. – V. 354. – P. 289-291.

- 640 Stepniak F., Benning P.J., Poirier D.M., Weaver J.H. Electrical transport in Na, K, Rb, and Cs fullerides: Phase formation, microstructure, and metallicity // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, No. 3. – P. 1899-1906.
- 641 Tanigaki K., Ebbesen T. W., Saito S., Mizuki J., Tsai J.S., Kubo Y., Kuroshima S. Superconductivity at 33 K in $Cs_xRb_yC_{60}$ // *Nature.* – 1991. – V. 352. – P. 222-223.
- 642 Nouchi R., Kanno I. Resistance measurements of conducting C_{60} monolayers formed on Au and Cu films // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94, No. 5. – P. 3212-3215.
- 643 Nouchi R., Kanno I. Charge transfer and formation of conducting C_{60} monolayers at C_{60} /noble-metal interfaces // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97, No. 10. – P. 103716 – 1-7.
- 644 Gangopadhyay S., Woolley R.A.J., Danza R., Phillips M.A., Schulte K., Wang Li, Dhanak V.R., Moriarty P.J. C_{60} submonolayers on the Si(111)-(7×7) surface: Does a mixture of physisorbed and chemisorbed states exist? // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603, No. 18. – P. 2896-2901.
- 645 Sanchez-Portal D., Artacho E., Pascual J.I., Gomez-Herrero J., Martin R.M., Soler J.M. First principles study of the adsorption of C_{60} on Si(111) // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 482-485. – P. 39-43.
- 646 Hong H., McMahon W.E., Zschack P., Lin D.S., Aburano R.D., Chen H., Chiang T.C. C_{60} encapsulation of the Si(111)-(7×7) surface // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61, No. 26. – P. 3127-329.
- 647 Arai T., Murakami Y., Suematsu H., Kikuchi K., Achiba Y., Ikemoto I. Resistivity of single crystal C_{60} and effect of oxygen // *Solid State Commun.* – 1992. – V. 84. – P. 827-829.
- 648 Сидоров Л.Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др. Фуллерены. — М.: Экзамен, 2005. — 687 с.
- 649 Britton A.J., Rienzo A., O'Shea J.N., Schulte K. Charge transfer between the Au(111) surface and adsorbed C_{60} : Resonant photoemission and new core-hole decay channels // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – P. 094705 – 1-7.
- 650 Phillips M.A., O'Shea J.N., Birkett P.R., Purton J., Kroto H.W., Walton D.R.M., Taylor R., Moriarty P. $(C_6H_5)_5C_{60}H$ at Si(111)-(7×7) and Ag:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 075426 – 1-9.
- 651 Jeong S. Atomic and electronic structures of a fullerene molecule on a Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2010. – V. 79. – P. 074603 – 1-6.

- 652 Gruznev D.V., Matetskiy A.V., Bondarenko L.V., Zotov A.V., Saranin A.A., Chou J.P., Wei C.M., Wang Y.L. Dim C₆₀ fullerenes on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface // Surf. Sci. – 2013. – V. 612. – P. 31-36.
- 653 Macovez R., Savage R., Venema L., Schiessling J., Kamars K., Rudolf P. Low band gap and ionic bonding with charge transfer threshold in the polymeric lithium fulleride Li₄C₆₀ // J. Phys. Chem. C – 2008. – V. 112, No. 8. – P. 2988-2996.
- 654 Egorov A.V., Arkhangelsky I.V., Skokan E.V., Tarasov V.P., Chelovskaya N.V., Samohvalov P.S., Muravlev Yu.B. Polymeric phases in the Na-C₆₀ system // ECS Meeting Abstracts. – 2006. – V. 47. – P. 01.
- 655 Haddon R.C., Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Duclos S.J., Lyons K.B., Miller B., Rosamilia J.M., Flemming R.M., Kortan A.R., Glarum S.H., Makhiga A.V., Muller A.J., Eick R.H., Zahurak S.M., Tycko R., Dabbagh G., Theil F.A. Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping // Nature. – 1991. – V. 350. – P. 320-322.
- 656 Kim J.H., Petric A., Ummat P.K., Datars W.R. The phase diagram and thermodynamics of sodium fulleride from electrochemical measurements // J. Phys.: Condens. Matt. – 1994. – V. 6, No. 28. – P. 5387-5396.
- 657 Yildirim T., Neumann D.A., Trevino S.F., Fischer J.E. Neutron scattering study of Na₂C₆₀ in the pressure-temperature plane // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60, No. 15. – P. 10707-10710.