

Российская академия наук
Дальневосточное отделение

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ ДВО РАН

УДК 539.23
ВГК ОКП
№ госрегистрации 01201174644
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Директор института,
академик РАН
_____ Кульчин Ю.Н.
« ____ » _____ 2012 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:
ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛ-
ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Государственный контракт от «15» июня 20011 г. № 14.740.11.1230
в рамках ФЦП «Научные и научно- педагогические кадры инновационной России
2009-2013 годы»

Руководитель НИР,
аспирант

_____ 23.10.12 Бондаренко Л.В.
подпись, дата

Владивосток 2012

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, аспирант	<u>23.10.12</u> подпись, дата	Бондаренко Л.В.
Исполнители темы		
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>23.10.12</u> подпись, дата	Цуканов Д.А.
аспирант	<u>23.10.12</u> подпись, дата	Матецкий А.В.
студент	<u>23.10.12</u> подпись, дата	Машканцев Г.В.

РЕФЕРАТ

Отчет 38 с., 7 рис., 17 источников.

НАНОСТРУКТУРЫ, САМООРГАНИЗАЦИЯ, СТРУКТУРЫ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ, СВЕРХВЫСОКИЙ ВАКУУМ, ПРОВОДИМОСТЬ, АДСОРБАТЫ, ПОВЕРХНОСТЬ, ДВУМЕРНЫЕ СПЛАВЫ, ФУЛЛЕРЕНЫ, СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Цель работы - изучение свойств наноструктур, сформированных с использованием процессов самоорганизации на поверхности кремния в условиях сверхвысокого вакуума, а также методов управления их свойствами с целью использования таких объектов в качестве элементов для полупроводниковой наноэлектроники.

Процессы формирования структур и изучение их свойств проводились в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума, при этом давление остаточной атмосферы в вакуумной камере составляло не более 2×10^{-9} Тор. Для приготовления исследуемых наноструктур использовались химически-чистые вещества высокой степени очистки (не менее 99,9%). Для создания структур использовались специфические особенности поверхностных процессов, таких как адсорбция, поверхностные химические реакции, локальная десорбция, осаждение металлов и полупроводников, включая явление самоорганизации, а также процессы в зоне воздействия локальными зондами. Разработанные методы обеспечили повторяемое получение наноструктур со следующей номенклатурой параметров:

- плотность атомных дефектов не более одного на 1000 нм^2 для монослоев адсорбата различной плотности на поверхности металлов и полупроводников;
- дисперсия размеров атомных кластеров в упорядоченных массивах не более 20 % от среднего размера кластера;
- длина одномерных атомных цепочек на поверхности металлов и полупроводников не менее 100 нм.

Методы исследования поверхности и формирующихся наноструктур включают в себя сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), предназначенную для анализа морфологии, структурного устройства полупроводниковых поверхностей; дифракцию медленных электронов (ДМЭ) для исследования кристаллических структур и их эволюции в процессе формирования наноструктур на поверхности; четырехзондовый метод измерения проводимости, предназначенный для изучения электрических свойств полученных наноструктур и другие.

В результате выполнения проекта в рамках НИР на 4 этапе были проведены следующие исследования низкоразмерных наноструктур на поверхности полупроводников:

1. Исследована морфология и электрическая проводимость поверхностей $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$, предварительно покрытых C_{60} фуллеренами при напылении Au и Ag. В обоих

случаях напыляемые атомы металлов проникают сквозь слой фуллеренов; при этом, молекулы C_{60} выступают в роли акцепторов.

2. Приведены сведения о результатах реализации в 2012 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

3. Подготовлена презентация результатов по этапу № 4 «Исследования физических свойств гибридных металл-фуллереновых структур» в формате Microsoft PowerPoint.

Разработанные в результате проведения НИР методы приготовления исходной поверхности с требуемой морфологией и реконструкцией, а также управления её химической активностью и электронными свойствами путём контролируемого формирования низкоразмерных систем заданного состава и атомной структуры будут иметь важное практическое значение. Результаты работы можно считать научно-техническим заделом по технологии формирования структур атомного масштаба с использованием самоорганизации атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов в условиях сверхвысокого вакуума. Такие системы могут быть использованы как элементы памяти, активные элементы интегральных схем и межсоединений для твердотельной наноэлектроники. Научные результаты, экспериментальные методы, методики исследований могут найти применение при разработке учебных пособий, методических материалов, которые могут быть использованы в учебном процессе в рамках специальности «Наноматериалы».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
Аннотированная справка по результатам НИР.....	10
Исследования физических свойств гибридных металл-фуллереновых структур.....	13
<i>1. Обобщение и оценка результатов исследований и выработка рекомендаций по возможности использования результатов проведенной поисковой научно-исследовательской работы в реальном секторе экономики.</i>	<i>13</i>
<i>2. Изучение электрофизических и электронных свойств наноструктур</i>	<i>16</i>
Публикации по результатам НИР	26
Заключение.....	35
Список использованных источников	37

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.1-2003 – Список использованной литературы

ГОСТ 7.32 – 2001 – оформление отчёта о НИР

ГОСТ Р 15.011-96 - отчет о проведении патентных исследований

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяются следующие обозначения и сокращения:

КТ – комнатная температура

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

МС – монослой

ДМЭ – дифракция медленных электронов

СВВ – сверхвысоковакуумный

ВВЕДЕНИЕ

В связи с перспективами развития молекулярной электроники формирование молекулярных слоев на различных поверхностях привлекает в настоящее время большое внимание исследователей. Причем, активно исследуется адсорбция молекул на поверхностях как чистых металлов, так и полупроводников. При этом, оказывается, что поведение молекул на этих поверхностях сильно различается. Например, в случае сферических молекул C_{60} (фуллеренов), адсорбированных на металлических поверхностях, межмолекулярные взаимодействия преобладают над взаимодействиями между молекулами и подложкой, в результате чего фуллерены образуют плотноупакованные гексагональные массивы, подобные молекулярным плоскостям в объемном фуллерите. На полупроводниковых поверхностях (например, на кремнии), напротив, более сильным является взаимодействие молекулы с подложкой, и формирование упорядоченных молекулярных массивов не происходит. Другое характерное отличие заключается в стабильности структуры подложки по отношению к адсорбции фуллеренов: поверхность полупроводников, как правило, сохраняет свою структуру, а на поверхности металлов адсорбция фуллеренов часто вызывает структурные перестройки. Перспективным типом подложек представляются поверхности полупроводников, модифицированные адсорбцией моноатомных и субмоноатомных пленок адсорбатов (поверхностные реконструкции). Обилие реконструкций (например, на кремнии известно более 300 реконструкций) с широким набором свойств и разнообразием атомного строения открывает широкие возможности, как для обнаружения новых адсорбционных явлений, так и для управления структурой и свойствами наращиваемых на них молекулярных слоев. Следует отметить, что количество реконструкций, используемых для наращивания молекулярных слоев (в том числе и слоев фуллеренов), пока весьма невелико, и систематических исследований в этой области еще не проводилось, хотя имеющиеся положительные результаты подтверждают перспективность этого направления. Систематических исследований в данном направлении, насколько нам известно, не проводилось.

На четвертом этапе исследований «Исследования физических свойств гибридных металл-фуллереновых структур» были проведены исследования морфологии и электрической проводимости поверхностей $Si(111)\sqrt{3}$ -Au и $Si(111)\sqrt{3}$ -Ag, предварительно покрытых C_{60} фуллеренами при напылении Au и Ag. Основанием для проведения НИР, выполняемой в рамках ФЦП «Научные и научно- педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», является Государственный контракт от «15» июня 2011 г. № 14.740.11.1230.

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НИР

В результате выполнения проекта в рамках I этапа по проблеме «Формирование наноструктур на основе двумерных сплавов Au-In на поверхности Si(111)» были получены следующие результаты:

1. Проведен анализ научно-технической литературы, относящейся к разрабатываемой теме. Подготовлен аналитический обзор. Сформулированы возможные направления решения задач и дана их сравнительная оценка. Проведены выбор и обоснование оптимального направления исследований и способов решения поставленных задач. Разработан план проведения научных исследований.

2. Было показано, что напыление порядка 0,7-0,8 монослоя индия при комнатной температуре на реконструированную поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ приводит к увеличению проводимости образца примерно в 2,5 раза, возможно из-за легирования поверхности атомами индия (увеличения плотности двумерного электронного газа), дальнейшее напыление индия вызывает падение проводимости в результате рассеяния носителей на островках из адсорбированных атомов. При покрытии индия порядка 2,5 монослоя кратковременный отжиг поверхности приводит формированию новой реконструкции $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, стехиометрический состав которой AuIn_4 . Проводимость пленок золота на различных реконструкциях индия на поверхности Si(111) сильно зависит от режима их роста: при послойном росте золота проводимость системы существенно выше, чем при островковом.

3. Проведены патентные исследования по заданию «Формирование двумерных металлических сплавов и гибридных металл-фуллереновых структур на поверхности кремния». Обзор патентной документации и научно-технической литературы показал, что работы по тематике госконтракта являются актуальными как в целом, так и в части отдельных направлений исследований.

На II этапе исследований по проблеме «Изучение механизмов проводимости в системе In/Au/Si(111)» с помощью сканирующей туннельной микроскопии и дифракции медленных электронов были изучены структурные изменения, происходящие на поверхности Si(111) при адсорбции Au и In. Исследование включило в себя рассмотрение следующих случаев: (a) вызванное индием устранение доменных стенок на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$; (b) рост массивов островков In на свободной от доменных стенок поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$; (c) формирование хорошо упорядоченного полосчатого слоя сплава Au-In с поверхностной реконструкцией $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}$; (d) рост тонких пленок Au на различных реконструкциях In/Si(111), включая $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$, 4×1 и $\text{hex-}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$. Определение электрических параметров сформированных границ раздела (Au,In)/Si(111) с помощью четырехзондового метода показало,

что (а) устранение доменных стенок на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, так же как и последующий рост островков In на этой свободной от доменных стенок поверхности приводят к увеличению проводимости образца; (b) оказалось, что проводимость $2\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -реконструированного слоя сплава Au-In на поверхности $\text{Si}(111)$ аналогична проводимости свободной от доменных стенок поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$; (c) пленки Au, выращенные на In/Si(111) реконструкциях, показывают большую проводимость в случаях, когда реконструированные слои In находятся поверх объемоподобной подложки Si(111) и при росте пленки идет формирование гомогенного слоя сплава Au-In с последующим послойным ростом пленки Au, чем в случаях, когда атомы Si входят в состав реконструированных слоев In и рост пленки происходит за счет формирования островков (предыдущий случай характерен для $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ и hex- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ реконструкций, а последний - для $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ и 4×1 реконструкций).

По результатам этапа опубликована статья D.V. Gruznev, **A.V. Matetskiy**, **L.V. Bondarenko**, E.A. Borisenko, **D.A. Tsukanov**, A.V. Zotov, A.A. Saranin. «Structural transformations in (Au,In)/Si(111) system and their effect on surface conductivity» в журнале Surface Science., 2011, Vol.605, P.1420-1425.

На III этапе исследований «Рост гибридных металл фуллереновых структур» с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изучалась адсорбция C_{60} на поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ с высокой плотностью доменных стенок, а также её модификация, вызванная индием, то есть свободная от доменных стенок поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Было обнаружено, что адсорбированные C_{60} формируют плотно упакованный гексагональный массив, который демонстрирует специфические картины, основанные на различном СТМ контрасте (яркий-темный). На поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, картины из темных и ярких C_{60} повторяют сеть доменных стенок поверхности подложки и, вероятно, вызваны электронным эффектом. На гомогенной поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ формируется двумерная муарная решетка, которая указывает на периодическое заполнение одних и тех же регулярных адсорбционных позиций на поверхности. Здесь яркий-темный контраст C_{60} ассоциируется в основном с различными топографическими высотами молекул. В случае многослойных пленок C_{60} было обнаружено, что темно-яркий контраст первого монослоя C_{60} наследуется следующими слоями C_{60} с последовательным размыванием контраста.

По результатам этапа опубликована статья А.В. Зотов, Д.В. Грузнев, **А.В. Матецкий**, **Л.В. Бондаренко**, О.А. Утас, А.А. Саранин «Самоорганизация фуллеренов на поверхности: от случайного роста островков до формирования магических кластеров» в Трудах XVI Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника», т.2, стр.492-493.

Тезисы доклада: 1. А.А. Саранин, А.В. Зотов, Д.В. Грузнев, **А.В. Матецкий, Л.В. Бондаренко** «Адсорбция фуллеренов на реконструированных поверхностях кремния» XXIV российская конференция по электронной микроскопии г. Черноголовка

2. A.V. Zotov, **A.V. Matetskiy, L.V. Bondarenko**, D.V. Gruznev, A.A. Saranin «Self-assembly of C₆₀ fullerenes on metal-induced Si(111) reconstructions» book of abstracts International Conference on Nanoscience and Technology, India, January 20-23

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СТРУКТУР

1. Обобщение и оценка результатов исследований и выработка рекомендаций по возможности использования результатов проведенной поисковой научно-исследовательской работы в реальном секторе экономики.

Исследование двумерных систем на поверхности являются на сегодняшний день одним из наиболее перспективных направлений. Такие исследования были проведены в данном проекте на этапах 2011 года. Обладая уникальными свойствами (низкая эффективная масса, сверхпроводимость, свойства двумерного электронного газа) и идеальной структурой, такие системы имеют все основания стать будущей основой наноэлектроники. Однако большинство одноэлементных систем на кремнии уже хорошо изучено, по этому актуален поиск новых двумерных систем на основе сплавов 2-х и более металлов, среди которых наиболее перспективными выглядят золото и индий. Исследование электропроводности поверхностных структур или поверхностных фаз на кремнии представляет большой интерес, как с фундаментальной, так и с технологической точек зрения. Это связано с тем, что одним из активно развиваемых сейчас направлений в кремниевой технологии производства полупроводниковых приборов является создание таких новых элементов для микроэлектроники, как двумерный диод, двумерный транзистор. В последнее время сообщается об использовании полупроводниковых наноструктур в качестве элементной базы микро- и наноэлектроники. В связи с этим возникает потребность в соединительных элементах сверхмалой толщины, которые можно было бы формировать на полупроводниковой подложке.

Были проведены измерения проводимости в системе $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, поскольку известно, что системы, обладающие свойствами двумерного электронного газа, обладают высокой проводимостью. Высокая подвижность атомов индия и наличие нескольких примеров существенных изменений структуры и свойств совместных реконструкций на основе двух металлов Au-In так же делает перспективными исследования в этом направлении.

Напыление порядка 0,7-0,8 монослоя индия при комнатной температуре на реконструированную поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ приводит к увеличению проводимости образца примерно в 2,5 раза, возможно из-за легирования поверхности атомами индия (увеличения плотности двумерного электронного газа), дальнейшее напыление индия вызывает падение проводимости в результате рассеяния носителей на островках из адсорбированных атомов. При покрытии индия порядка 2,5 монослоя кратковременный отжиг поверхности приводит формированию новой реконструкции $\text{Si}(111)2\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, стехиометрический

состав которой AuIn_4 . Проводимость пленок золота на различных реконструкциях индия на поверхности $\text{Si}(111)$ сильно зависит от режима их роста: при послойном росте золота проводимость системы существенно выше, чем при островковом.

Исследования электрической проводимости показали, что удаление доменных стенок на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ приводит к увеличению проводимости в 1,5 раза. Внедрение дефектов в поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ путем экспозиции в атмосфере кислорода приводит к падению проводимости поверхности в 2 раза. Показано, что среди известных поверхностных фаз индия фазы $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ и $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$ позволяют вырастить наиболее однородные пленки золота с большой проводимостью.

На протяжении последних двух десятилетий интересы научного мира в значительной степени связаны с исследованиями фуллеренов – аллотропной форме углерода, в которой атомы углерода образуют каркасные молекулы. Первой среди фуллеренов была открыта молекула C_{60} , которая отличается наибольшей стабильностью и высокой степенью симметрии. Открытие молекулы C_{60} дало старт к интенсивному исследованию физико-химических свойств, как отдельной молекулы, так и кристаллов фуллерита. Оказалось, что данные молекулы обладают богатым набором замечательных свойств. Фуллерены обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны ~ 1.5 эВ), легирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению металлической проводимости и даже переходу в сверхпроводящее состояние. Они обладают малым временем фотоотклика (единицы нс). Перспективным является использование молекулы фуллерена в качестве самостоятельного наноразмерного устройства и, в частности, усилительного элемента, особенно учитывая ее значительную способность к самоорганизации. Следует также упомянуть, что огромное число работ связано с созданием солнечных элементов на основе фуллеренов, как органических, где фуллерены работают в связке с полимерами, так и неорганических, где фуллерены наносятся на полупроводниковую подложку.

Поскольку большинство существующих и предполагаемых применений фуллеренов связано с взаимодействием их с поверхностями твердых тел или с использованием тонких пленок, то анализ кристаллической и электронной структуры фуллереновых покрытий, исследование механизма роста пленок и их характеристик представляется весьма актуальной задачей. Для ее решения перспективным считается использование техник сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ и СТС), которые успешно доказали свою пригодность для исследования морфологии и электронной структуры поверхности твердых тел.

Принципиально новым подходом является использование молекул фуллеренов для создания элементов микросхем. Ввиду их особых свойств и структуры их исследования на поверхности кремния так же имеет большую актуальность. Это связано с тем, что такие нанообъекты рассматриваются как потенциальные кандидаты в качестве структурных элементов для

полупроводниковых приборов нанометрического масштаба. Одними из важнейших характеристик для таких элементов являются их электрофизические свойства, в частности, электрическое сопротивление или проводимость.

Этап 2012 года был посвящен исследованиям роста, структурных и физических свойств гибридных металл-фуллереновых структур. Были проведены исследования адсорбции фуллеренов C₆₀ на Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и её модификацию Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) методом СТМ. На обеих реконструкциях фуллерены образуют плотноупакованный молекулярный слой. В тоже время фуллерены внутри одного слоя отображаются с различным СТМ контрастом. В случае Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au данный контраст является отображением сети доменных стенок исходной структуры, а в случае Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) он определяется положением части фуллеренов слоя в симметричных позициях относительно структуры подложки.

Исследована морфология и электрическая проводимость поверхностей Si(111) $\sqrt{3}$ -Au и Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag, предварительно покрытых C₆₀ фуллеренами при напылении Au и Ag. В обоих случаях напыляемые атомы металлов проникают сквозь слой фуллеренов. Однако, подобие роста не приводит к одинаковому поведению проводимости в зависимости от дозы напыляемого металла. Напыление Au на предварительно покрытую фуллеренами поверхность Si(111) $\sqrt{3}$ -Au приводит к постепенному увеличению проводимости, начиная с покрытия Au ~0.4 МС. Напыление Ag на предварительно покрытую фуллеренами поверхность Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag приводит к скачкообразной зависимости проводимости с максимумом при Ag ~0.5 МС. В обоих случаях поведение проводимости может быть объяснено тем, что фуллерены ведут себя как акцептор, захватывая электроны, донированные атомами Au или Ag. Различие этих двух случаев есть следствие разных механизмов проводимости изначальных поверхностей, а именно, основной канал проводимости для Si(111) $\sqrt{3}$ -Au – область пространственного заряда, в то время как для Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag это полоса поверхностных состояний.

Таким образом, практическая ценность работы состоит в том, что исследуемые наноструктуры могут служить основой для разработки функциональных материалов для наноэлектроники. 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 впервые 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 отличается от свойств объёмных объектов. Такие 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 индия в количестве 0,15 МС на поверхность Si(111) α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при температуре подложки 450°C приводит к резкому повышению электрической проводимости, а дальнейшее напыление индия при комнатной температуре в зависимости от концентрации адсорбата ещё сильнее увеличивает проводимость вплоть до покрытия 0,7-0,8 МС. Кроме того, свойства упорядоченных слоёв можно изменять, управляя морфологией поверхности, плотностью линейных дефектов (антифазные доменные границы), концентрацией адсорбированных атомов. Такие свойства также могут найти практическое применение.

Слои фуллеренов могут быть использованы при разработке устройств молекулярной электроники, а также при разработке технологий формирования топливных элементов, солнечных батарей, устройств, использующих полевую эмиссию. Причём наибольшую ценность представляет способ управляемого роста сверхтонких плёнок фуллеренов (фуллерита), на который адсорбируются сверху атомы металлов (серебра, золота). При этом значительно изменяются свойства таких плёнок – морфология, электрическая проводимость, что позволяет управлять процессами роста таких плёнок и их электрофизическими свойствами с целью достижения требуемых параметров.

2. Изучение электрофизических и электронных свойств наноструктур

В последнее время интересы научного мира в области низкоразмерных систем в значительной степени связаны с исследованиями фуллеренов из-за уникальных возможностей изменения их свойств в широком диапазоне [1, 2]. Такие разнообразные свойства делают перспективным создание на их основе молекулярных электронных приборов. Комбинация молекулярных слоев фуллеренов с пленками благородных металлов открывает дополнительные возможности в достижении этой цели. В этой области был проведен ряд экспериментальных работ, включающих напыление Au, Ag и C₆₀, который можно разделить на две группы в зависимости от последовательности напыления. В первой группе вначале формировались реконструкции поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag [3–8] и Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au [9], а затем напылялись молекулярные слои C₆₀. В экспериментах второй группы фуллереновые слои адсорбировались на чистую поверхность Si(111)7×7, а затем напылялись атомы Au и Ag [10, 11]. Напыление Ag на хемисорбированный монослой C₆₀ на Si(111)7×7 приводило к формированию нанокластеров Ag на

поверхности молекулярного слоя C_{60} [10]. С другой стороны, атомы золота при напылении на $C_{60}/Si(111)7\times7$ образовывали связи с подложкой Si, формируя силицид золота, не смотря на присутствие хемисорбированного слоя C_{60} [11]. В обоих случаях, на основе данных фотоэлектронной спектроскопии был сделан вывод о незначительном переносе заряда от молекул C_{60} к атомам металлов. Было предложено, что подавление переноса заряда связано с сильной связью C_{60} с подложкой [10, 11]. В тоже время связи фуллеренов с $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ и $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$ относительно слабые, что позволяет им формировать упорядоченные плотноупакованные молекулярные слои, оставляя подложку неизменной. Адсорбция C_{60} на $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$ приводит к падению проводимости образца, что связывалось с переносом заряда из зоны поверхностных состояний к молекулам C_{60} [5]. Стимулом для продолжения исследований в этой области стало разнообразие поверхностных структур и электронных свойств, которые можно получить, комбинируя слои C_{60} с золотом и серебром на поверхности Si(111). В данной главе представлены результаты исследования адсорбции молекул C_{60} и атомов Au и Ag на реконструированные поверхности Si(111), которые можно разделить на две части. В первой исследовалась адсорбция атомов Au на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$, а так же на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$, покрытую молекулярным слоем C_{60} . Во второй проводился такой же эксперимент, однако атомы Au были заменены атомами Ag: исследовалась адсорбция Ag на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$, покрытую молекулярным слоем C_{60} . Для исследования структуры использовались сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и дифракция медленных электронов (ДМЭ), для исследования проводимости использовался четырехзондовый метод.

$C_{60}/Si(111)7\times7$.

Взаимодействие молекул C_{60} с поверхностной фазой Si(111) 7×7 изучалось довольно широко методами сканирующего туннельного микроскопа и фотоэлектронной спектроскопии [8]. В данной работе мы исследовали изменение электрической проводимости при осаждении фуллеренов на Si(111) 7×7 . Результаты измерения показаны на рисунке 2.1.

Видно, что электрическая проводимость растет на начальном этапе напыления фуллеренов, а затем выходит на насыщение при покрытии ~ 1 МС. Данное изменение объясняется насыщением оборванных связей в структуре 7×7 . Молекулы C_{60} насыщая оборванные связи, сильно оттягивают на себя электронную плотность, что приводит к сдвигу уровня Ферми в области пространственного заряда. Картина дифракции медленных электронов показывает исчезновение основных и сверхрефлексов, что отражает нарушение периодичности в расположении атомов поверхности.

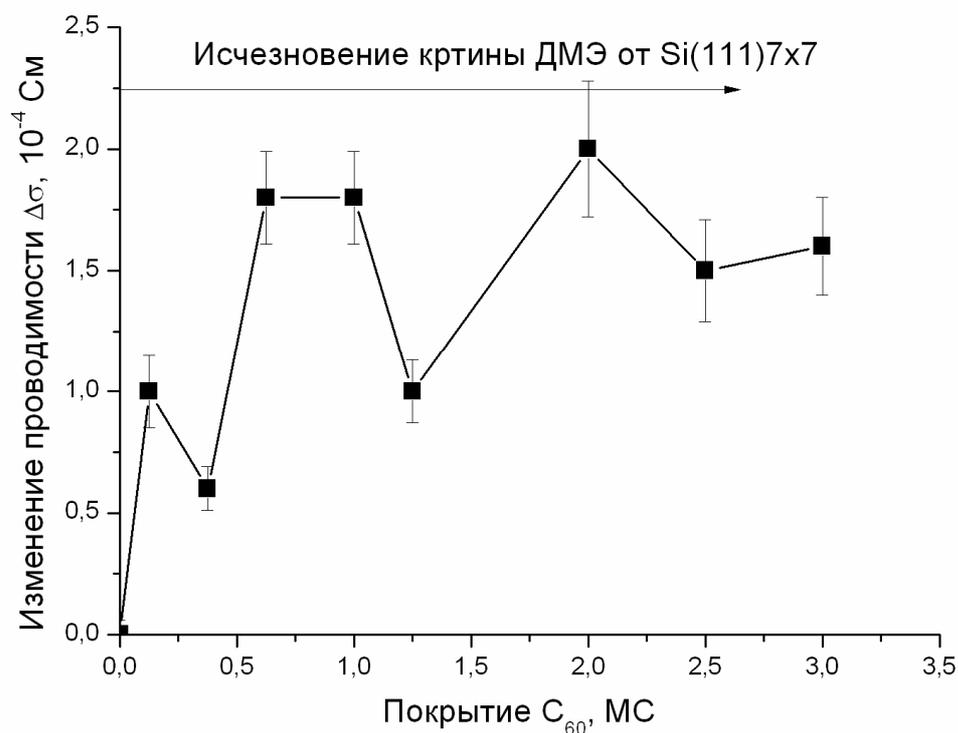


Рисунок 2.1 - Изменение электрической проводимости при осаждении фуллеренов на Si(111)7x7

C₆₀/Si(111)α-√3-Au и Au/C₆₀/ Si(111)α-√3-Au.

На рисунке 2.2 (а) представлено СТМ изображение поверхности $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с адсорбированным при КТ слоем C₆₀. Молекулы C₆₀ формируют плотноупакованную гексагональную структуру с периодичностью, которая соответствует периодичности C₆₀ в фуллерите (расстояние между соседними C₆₀- 1нм), причем последующие слои формируют гранцентрированную кубическую решетку. Характерной особенностью СТМ изображений поверхности C₆₀/√3×√3-Au является наличие темных и светлых молекул C₆₀, которые повторяют рельеф исходной поверхности √3×√3-Au [9]. Это дает основание полагать, что адсорбция фуллеренов не меняет структуру поверхности √3×√3-Au. Измерения проводимости также не фиксируют существенных изменений (рисунок 2.3). Такой результат ожидаем, так как основным каналом проводимости √3×√3-Au является область дырочного пространственного заряда вблизи поверхности [12], а молекулы C₆₀, имея большую электроотрицательность, не могут забрать электроны с уже насыщенной дырками поверхности. Как молекулярный слой фуллерены не дают вклад в проводимость, т.к. такой слой, как и объемный фуллерит, имеет полупроводниковые свойства.

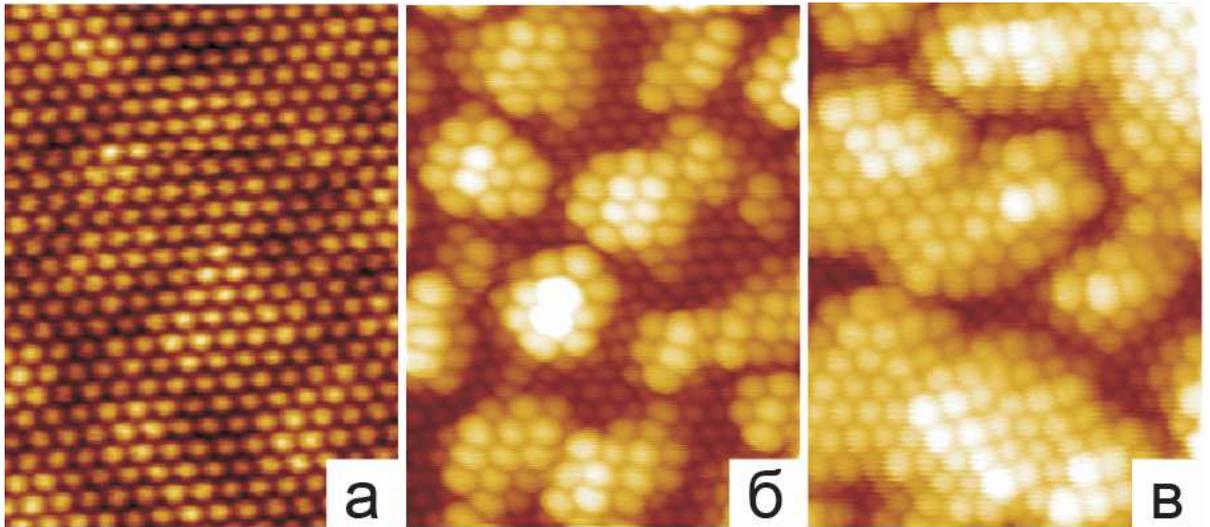


Рисунок 2.2 - $15 \times 20 \text{ нм}^2$ СТМ изображения иллюстрирующие (а) – исходную поверхность $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, покрытую монослоем молекул C_{60} , и ту же поверхность после адсорбции Au при КТ: (б) – 2 МС Au, (в) – 4 МС Au.

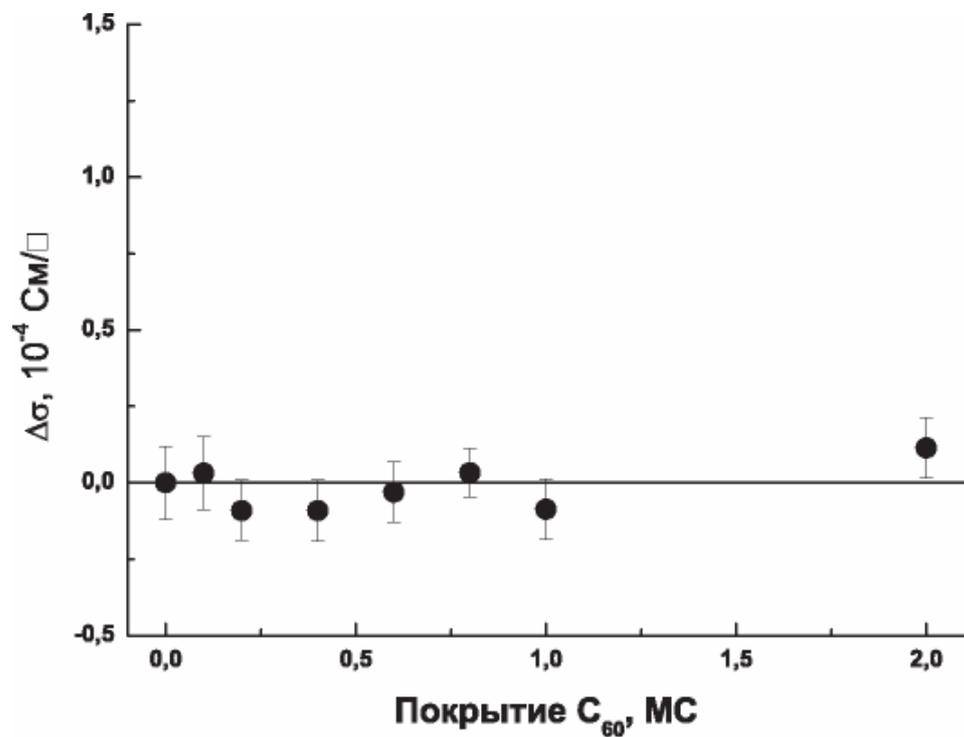


Рисунок 2.3 - Изменение поверхностной проводимости при адсорбции молекул C_{60} на поверхность $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au.

В случае адсорбции золота на поверхность, покрытую слоем C_{60} , атомы Au проникают под слой фуллеренов, как видно на рисунке 2.1(в,г). Слой фуллеренов всегда остается на поверхности, покрывая границу раздела $Au/\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$, которая постепенно становится все более шероховатой. Стоит отметить, что похожим образом атомы Au проникали через слой C_{60} на поверхности $Si(111)7\times 7$ и формировали связи с атомами кремния [11].

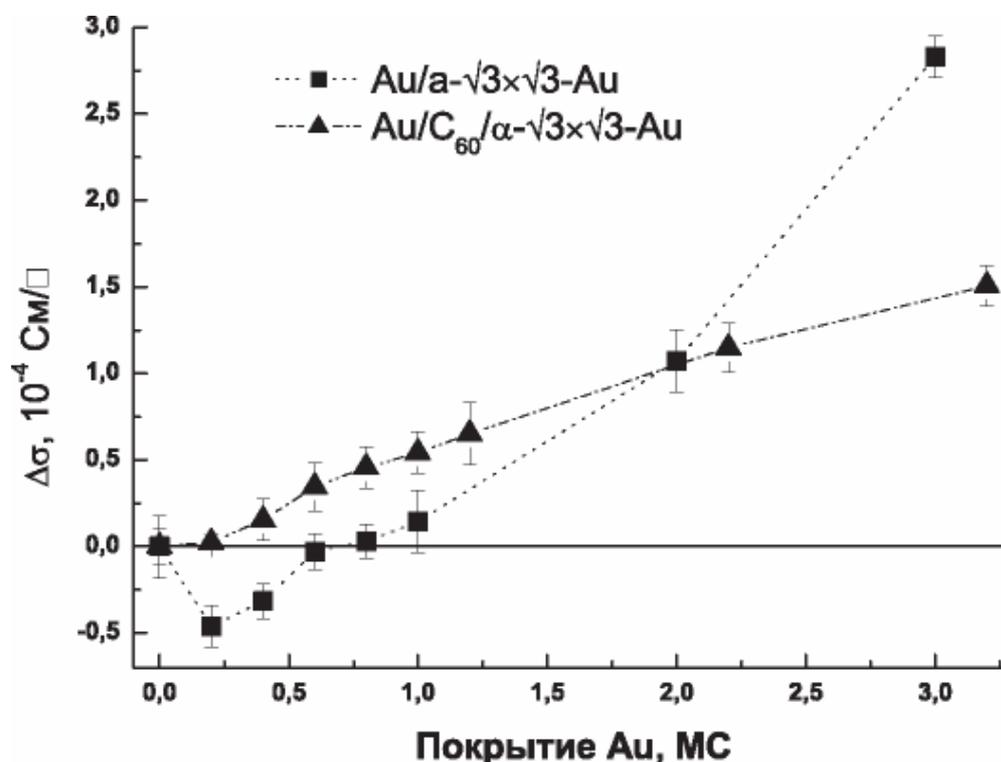


Рисунок 2.4 - Изменение поверхностной проводимости при адсорбции атомов Au на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ и на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ с адсорбированным молекулярным слоем C_{60} .

Рисунок 2.4 показывает результаты измерений проводимости поверхностей $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ и $C_{60}/\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ при адсорбции атомов Au. На рисунке видно, что адсорбция Au на $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ в начале приводит к отрицательным изменениям проводимости (до покрытия Au в 1,0 МС), а при больших покрытиях наблюдается постепенный рост проводимости. В тоже время при адсорбции Au на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ покрытую монослоем молекул C_{60} , проводимость растет, начиная с покрытия Au в 0,4 МС.

Объяснение полученных зависимостей может быть сделано на основе данных фотоэлектронной спектроскопии [12]. Данные авторов показывают, что уровень Фермидля поверхности $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ расположен очень близко к максимуму валентной зоны, вызывая сильное искривление зон вблизи поверхности, что приводит к формированию области дырочного пространственного заряда. Основным каналом проводимости этой поверхности является именно

слой пространственного заряда, а не поверхностные состояния, так как плотность этих состояний очень маленькая и не дает существенного вклада в проводимость [12]. Адсорбированные на $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au атомы Au действуют как доноры, отдавая свои электроны и, компенсируя дырки в области пространственно-7 го заряда, приводят к его обеднению и, в итоге, к наблюдаемому падению проводимости. Когда все дырки компенсируются, область пространственного заряда переходит в область обедненного заряда, что соответствует минимуму проводимости при покрытии 0,2 МС Au. С последующим напылением атомов Au концентрация электронов растет, что приводит к переходу от обедненного слоя к слою электронного пространственного заряда, и сопровождается ростом проводимости. Дальнейшее увеличение покрытия золота приводит к последующему росту проводимости, что связано с формированием сплошного металлического слоя.

В случае напыления Au на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с адсорбированным слоем молекул C₆₀ падение проводимости не наблюдается, наоборот, проводимость растет, начиная с покрытия Au в 0,4 МС. Такое поведение проводимости выглядит неожиданным, если учесть тот факт, что фуллерены не оказывают никакого влияния на проводимость поверхности $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au. Возможное объяснение основано на предположении о том, что атомы Au, проникая через слой фуллеренов, скорее отдают свои электроны молекулам C₆₀, а не в область дырочного пространственного заряда. Стоит отметить, что молекула C₆₀, как упоминалось в других работах, действует как акцептор электронов для таких металлов, как Ag, Au, Cu [13–15]. Это означает, что электроны, которые вызывают искривление зон, захватываются молекулами C₆₀, оставляя при этом область дырочного пространственного заряда (а, следовательно, и проводимость) неизменной. Тем не менее, для подтверждения предложенного механизма необходимы дополнительные исследования такой структуры методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Увеличение проводимости начиная с 0,4 МС Au может быть объяснено началом коалесценции островков Au при покрытии 0,4 МС под слоем C₆₀ [12].

C₆₀/Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag и Ag/C₆₀/ Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag.

При напылении на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag молекулы C₆₀ в первую очередь адсорбируются на доменных границах и атомных ступенях, формируя затем двумерные плотноупакованные гексагональные массивы на террасах [3–7]. Как показывают СТМ изображения, первый слой фуллеренов содержит существенное количество дефектов, которые выглядят, как темные впадины в массиве C₆₀ (рисунок 2.5 (а)). Электрические измерения показывают падение проводимости при адсорбции фуллеренов на $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag до покрытия C₆₀ в 0,5 МС, после чего проводимость начинает расти, пока не достигает начального значения (рис.1.5). Эти результаты находятся в соответствии с

данными, полученными в работе профессора Хасегавы и др. [5], в которой такая зависимость объяснялась переносом заряда от подложки к слою фуллеренов. А, именно, электроны из поверхностного состояния S1 (которое является основным каналом проводимости для этой поверхности [12]) захватывались молекулами C₆₀, что приводило к снижению количества электронов проводимости, и, как следствие, к падению измеряемой проводимости. Однако, стоит отметить, что, предполагая, что C₆₀ действует как акцептор, нельзя объяснить дальнейший рост проводимости при покрытиях C₆₀ более 0,5 МС. Альтернативное объяснение было получено Филлипсом и др. [16] на основе данных ФЭС, показывающих сдвиг энергии связи остовых уровней для Si на 200 мЭв после адсорбции C₆₀. На основе этих данных и, принимая во внимание то, что область пространственного заряда под исходной поверхностью является дырочной, можно сделать вывод о том, что присутствует перенос заряда от молекул C₆₀ к подложке. Это, в свою очередь, приводит к процессу инверсии дырочного пространственного заряда в электронный, что сопровождается падением проводимости на первом этапе (до покрытия C₆₀ 0,5 МС) и ростом на втором этапе (от 0,5 МС до 1,5 МС C₆₀). Такое объяснение пренебрегает проводимостью через зону поверхностных состояний и предполагает, что молекулы C₆₀, действуют как доноры электронов. Однако оба утверждения являются в большей степени неожиданными, так как, во-первых, в основном все явления, касающиеся проводимости поверхности $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag, описываются на основе зоны S1, как основного канала проводимости, и, во-вторых, молекулы C₆₀ в большинстве случаев действуют, как акцепторы электронов [13–15], включая и поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag, как показали расчеты из первых принципов [17].

На рисунке 2.5(б) представлено, СТМ изображение иллюстрирующие структуру поверхности $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag с адсорбированным слоем C₆₀ после напыления 2 МС Ag. Видно, что атомы серебра проникают через молекулярный слой и формируют большие островки под слоем C₆₀. Такое поведение качественно совпадает с поведением атомов Au при напылении на C₆₀/ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au (см. рисунок 2.2). Стоит отметить, что при адсорбции атомов Ag на C₆₀/Si(111)7×7 нанокластеры Ag формируются поверх слоя фуллеренов, откуда и на основе написанного выше, можно сделать вывод, что проницаемость молекулярного слоя C₆₀ зависит от того, насколько сильно C₆₀ связаны с подложкой. Так, в случае слабой связи C₆₀-подложка атомы металлов легко проникают через молекулярный слой, в случае сильной связи C₆₀-подложка атомы металлов остаются сверху молекулярного слоя.

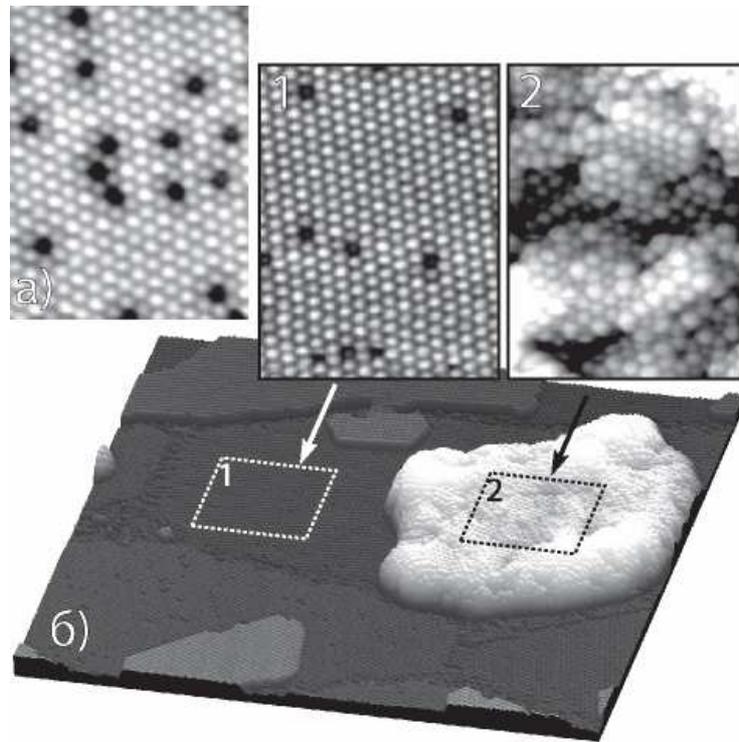


Рисунок 2.5 - (а) – $15 \times 20 \text{ nm}^2$ СТМ изображение поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag покрытой монослоем молекул C_{60} . (б) – $100 \times 100 \text{ nm}^2$ квази 3D СТМ изображение той же поверхности после адсорбции 2 МС Ag при КТ. На вставках сверху показаны увеличенные $15 \times 20 \text{ nm}^2$ изображения участков 1 и 2 с квази 3D изображения. что атомы серебра проникают через молекулярный слой и формируют большие островки под слоем C_{60} .

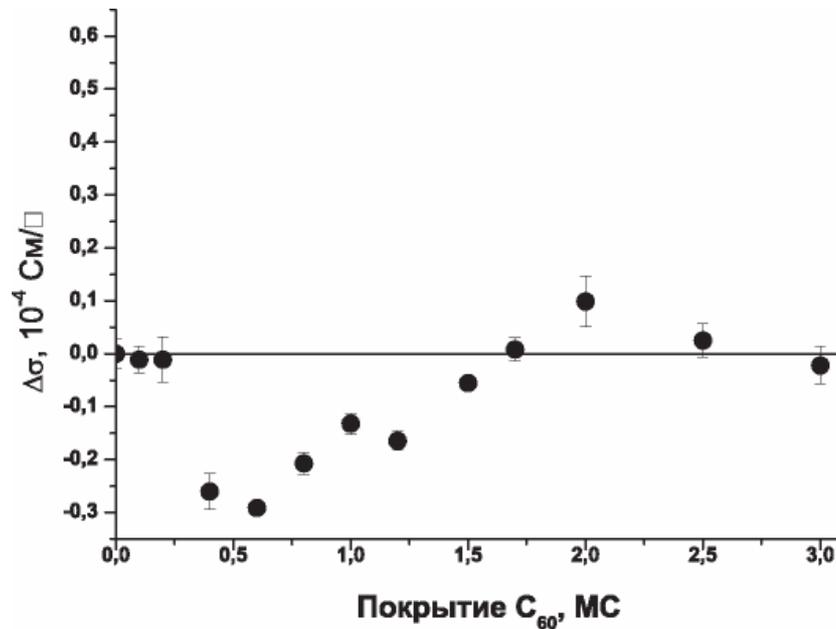


Рисунок 2.6 - Изменение поверхностной проводимости при адсорбции молекул C_{60} на поверхность $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag.

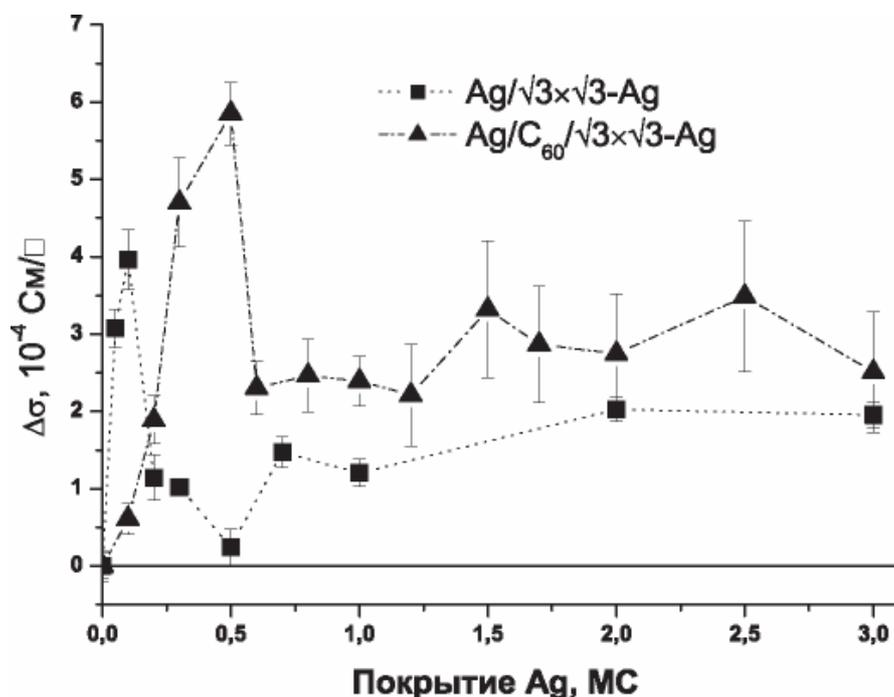


Рисунок 2.7 - Изменение поверхностной проводимости при адсорбции атомов Au на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag с адсорбированным молекулярным слоем C₆₀.

Рисунок 2.7 показывают изменения проводимости образцов при напылении атомов Ag на поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и поверхность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag с адсорбированным слоем C₆₀. Нетрудно заметить, что оба графика имеют сходную форму: при малых покрытиях наблюдается рост проводимости, достигающий максимума, затем относительно резкий спад с последующим постепенным ростом проводимости при больших покрытиях Ag. Количественные отличия заключаются в том, что в отсутствие молекулярного слоя проводимость быстрее достигает максимального значения (0,1 мкм C₆₀ и 0,5 мкм C₆₀, соответственно). Хасегава и др. [12] объясняли рост проводимости на начальных этапах формированием двумерного газа адатомов Ag. Так адатомы Ag, находясь в состоянии двумерного газа, отдают электроны проводимости в зону S1 поверхностных состояний, увеличивая проводимость. Однако при достижении критического покрытия адатомы конденсируются в островки и перестают "донировать" электроны, что приводит к падению проводимости. Следуя такой интерпретации, можно объяснить результаты измерения проводимости поверхности C₆₀/√3×√3-Ag при адсорбции атомов Ag. А, именно, задержка в росте проводимости, вероятно, связана с тем, что фуллерены, действуя, как акцепторы на начальных этапах адсорбции, захватывают электроны, не давая им увеличить электронное заполнение в зоне S1 поверхностных состояний, и, как следствие, проводимость существенно не меняется. Как только процесс передачи заряда от адатомов Ag к молекулам C₆₀ завершается, электроны начинают поступать в зону поверхностных состояний, и проводимость растет. Однако, кроме смещения начала роста проводимости так же наблюдается смещение максимума

проводимости к большим покрытиям Ag. По-видимому, это связано с увеличением критического покрытия, необходимого для конденсации двумерного газа адатомов серебра после адсорбции молекулярного слоя C₆₀.

Выводы

При помощи СТМ и четырехзондового метода измерения проводимости были исследованы изменения структуры и поверхностной проводимости в ходе формирования двухсистем. В первой исследовалась адсорбция атомов Au на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и на ту же поверхность с напыленным слоем молекул C₆₀. Во второй исследовалась адсорбция атомов Ag на поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и на ту же поверхность с напыленным слоем молекул C₆₀. Было показано, что в обоих случаях атомы металлов при адсорбции проникали через слой молекул C₆₀ и формировали островки различной формы и размеров под слоем молекул. При этом, зависимости поверхностной проводимости от покрытия Au и Ag существенно отличались, что было объяснено с точки зрения акцепторной природы молекул C₆₀ и значительных различий в основном механизме поверхностной проводимости исходных поверхностей Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag.

Effect of C_{60} 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

D. A. Tsukanov,^{1,2,a)} M. V. Ryzhkova,¹ E. A. Borisenko,¹ L. V. Bondarenko,¹ A. V. Matetskiy,¹ D. V. Gruznev,^{1,2} A. V. Zotov,^{1,2} and A. A. Saranin^{1,2}

¹Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok 690041, Russia

²Far Eastern Federal University, Vladivostok 690950, Russia

(Received 27 May 2011; accepted 28 September 2011; published online 2 November 2011)

The surface morphology and electrical conductance of C_{60} -precoated $Si(111)\sqrt{3}$ -Au and $Si(111)\sqrt{3}$ -Ag surfaces have been monitored in the course of Au and Ag depositions. In both cases, the deposited metal atoms penetrate through the fullerene layers. However, the similarity in the growth mode does not result in similar dependencies of conductance versus deposited metal dose. Deposition of Au onto the C_{60} -precoated $Si(111)\sqrt{3}$ -Au surface leads to a monotonic gradual increase in conductance starting from ~ 0.4 ML Au coverage. Deposition of Ag onto the C_{60} -precoated $Si(111)\sqrt{3}$ -Ag surface results in a nonmonotone peak-like dependence with a maximum at ~ 0.5 ML of Ag. Both dependencies can be explained in terms of the acceptor-type behavior of the fullerenes, which trap the electrons donated by Au or Ag atoms. The difference between the two dependencies is a consequence of the difference in conduction mechanisms at the original surfaces, namely, the main conductance channel in $Si(111)\sqrt{3}$ -Au is the space-charge layer, while in $Si(111)\sqrt{3}$ -Ag it is the surface state band. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3658019]

I. INTRODUCTION

In recent years, fullerenes have attracted considerable attention in nanoscale physics due to the outstanding possibilities they present for the tuning of electrical properties in a wide range.^{1,2} These properties make fullerenes very promising for the design of novel molecular electronic devices. Combining fullerene molecular layers with noble metal films in hybrid nanostructures on silicon surfaces opens additional possibilities for reaching this goal. A set of experimental works has been conducted with Au, Ag and C_{60} fullerenes on $Si(111)$ surfaces which can be subdivided into two main groups depending on the sequence of depositions. In the experiments of the first type, the reconstructions, $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (hereafter $\sqrt{3}$ -Ag)³⁻⁸ or $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (hereafter $\sqrt{3}$ -Au),⁹ were prepared first at the $Si(111)$ surfaces, and then the fullerene layers were adsorbed onto these metal-modified $Si(111)$ surfaces. In the experiments of the second type, the fullerene layers were adsorbed onto the bare $Si(111)7 \times 7$ surface followed by deposition of Ag or Au onto the C_{60} -capped $Si(111)$ surfaces.^{10,11}

Deposition of Ag onto C_{60} monolayer chemisorbed on $Si(111)7 \times 7$ has been found to lead to the formation of nanoscale Ag clusters residing atop the fullerene layer.¹⁰ In contrast, deposited Au has been found to react strongly with the silicon substrate, forming a gold silicide layer despite the presence of a chemisorbed fullerene monolayer.¹¹ In both cases, a negligible transfer of electrons from the adsorbed metal to the fullerene layer has been concluded from the photoelectron spectroscopy data. It has been suggested that the reason for the inhibition of charge transfer is the strong interaction of C_{60} with the $Si(111)$ substrate occurring in

both cases.^{10,11} The bonding of fullerenes with the $\sqrt{3}$ -Ag and $\sqrt{3}$ -Au reconstructions is relatively weak, which allows fullerenes to self-assemble into ordered close-packed molecular layers leaving the underlying substrate structure intact.³⁻⁹ Adsorption of C_{60} onto the $\sqrt{3}$ -Ag surface has been found to reduce the sample conductance which has been ascribed to the transfer of conduction electrons from the surface-state band of the substrate to the adsorbed fullerenes.⁵

The variety of surface structures and electronic properties which can be achieved by combining C_{60} layers with Ag and Au adsorbates on $Si(111)$ surface has stimulated us to continue the experimental researches in this field. In the present paper, we report on the results of Au and Ag adsorption onto fullerene-capped $\sqrt{3}$ -Au and $\sqrt{3}$ -Ag reconstructions. The structural transformations occurring at the surface have been monitored with scanning tunneling microscopy (STM) and their effect on the sample electrical conduction has been characterized using a four-point probe (4PP) technique.

II. EXPERIMENTAL

The experiments were performed in two separate ultra-high vacuum chambers, with the base pressure in both being in the $\sim 10^{-10}$ Torr range. The first chamber, which was equipped with an Omicron STM and low energy electron diffraction (LEED), was used to study the structural transformations and to establish the regimes for fabrication of the surface structures. In the second chamber, which was equipped with LEED, the desired structures were fabricated according to the established methods and their electrical properties were measured using a 4PP method with the probes making a square of $\sim 0.6 \times 0.6$ mm². The probes were

^{a)}Electronic mail: tsukanov@iacp.dvo.ru.

electrochemically sharpened 0.7 mm thick tungsten wires pressed to the surface by individual springs. During the conductivity measurements, the condition of the electrical contact was confirmed by observing a linear relation between voltage signals and electrical currents in the current range of 10–100 μA .

The substrates were cut from standard *n*-type Si(111) wafers (10–25 $\Omega\text{ cm}$). The sample size was $12 \times 2 \times 0.45\text{ mm}^3$ for STM observations and $15 \times 5 \times 0.45\text{ mm}^3$ for electrical characterization. Atomically clean Si(111) 7×7 surfaces were prepared *in situ* by flashing to 1280 $^\circ\text{C}$ after first outgassing the samples at 600 $^\circ\text{C}$ for several hours. Gold and silver were deposited from the Au- and Ag-wrapped tungsten filaments at a rate of 0.4 and 1.0 ML/min, respectively. The Au evaporator was calibrated by the formation of the Si(111) 5×2 -Au surface phase, which has recently been established to contain 0.6 ML of Au.¹² The Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface was prepared by depositing ~ 1.0 ML of Au onto the Si(111) 7×7 surface held at 520 $^\circ\text{C}$. The Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag surface was prepared by depositing 1.0 ML of Ag onto Si(111) 7×7 at 440 $^\circ\text{C}$. Fullerenes were evaporated from a Knudsen cell with a deposition rate of 0.1 ML/min. One monolayer of C_{60} is defined as molecule density in the close-packed single molecular layer in the bulk fullerite, i.e., $1.15 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. All conductance measurements were carried out at room temperature (RT), following which additional (Ag or Au) atoms or C_{60} molecules were deposited. The typical accuracy of the deposition rate calibration was ~ 10 – 15% . Electrochemically etched tungsten tips cleaned by *in situ* heating were employed for the STM observations. All STM images were acquired in a constant-current mode at RT.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Au and C_{60} on Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au

Figure 1(a) shows the STM image of the $\sqrt{3}$ -Au surface with a monolayer of fullerenes adsorbed at RT. The C_{60} monolayer adopts a closely packed hexagonal structure with a periodicity that matches the bulk fullerite nearest-neighbor distance of 10.0 \AA , while the subsequent layers grow in the form of fullerite with a face-centered cubic lattice. The characteristic pattern of C_{60} , having different dim–bright STM contrast, replicates the original domain-wall network of the underlying $\sqrt{3}$ -Au surface.⁹ Thus, it was concluded that fullerenes do not alter the structure of the $\sqrt{3}$ -Au surface. The conductivity measurements show that C_{60} adsorption does

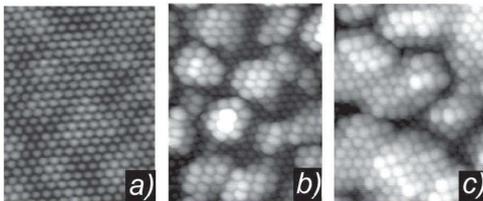


FIG. 1. STM images showing (a) original Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface capped by 1 ML thick C_{60} layer and the same surface after RT deposition of (b) 2.0 ML, and (c) 4.0 ML of Au. Scale: $15 \times 20\text{ nm}^2$.

not noticeably affect the conductivity of the $\sqrt{3}$ -Au sample [Fig. 2(a)]. This result can be expected if one takes into account the fact that the conductance of the bare $\sqrt{3}$ -Au surface is mainly provided by a hole-accumulated nearsurface layer¹³ and it could hardly be affected by the fullerenes, which in the form of individual molecules exhibit a strong electronegativity and demonstrate semiconductor properties, if being assembled into the molecular crystal, fullerite.

In the case of RT Au deposition onto the $\sqrt{3}$ -Au surface precoated with 2 ML of fullerenes, Au atoms penetrate under the layer of fullerenes, as one can see in the series of STM images [Figs. 1(b) and 1(c)]. Fullerene layers always remain at the outer surface capping the buried Au/ $\sqrt{3}$ -Au interface which becomes progressively rougher. Note that this behavior is similar to that reported for the case of Au deposition onto the C_{60} -precoated Si(111) 7×7 surface, where Au atoms also penetrate through the C_{60} coating, react with a Si substrate and form an Au-silicide layer.¹¹

Figure 2(b) shows the measured conductance changes during RT Au deposition onto the $\sqrt{3}$ -Au samples with and without a capping 2 ML thick fullerene layer (shown by the triangles and circles, respectively). One can see that Au deposition onto the bare $\sqrt{3}$ -Au surface causes initially a negative change in conductance (at Au coverage up to ~ 1.0 ML), while at higher Au coverage, a gradual increase in conductance takes place. When Au is deposited onto the C_{60} -precoated $\sqrt{3}$ -Au surface, conductance increases starting from 0.4 ML Au coverage.

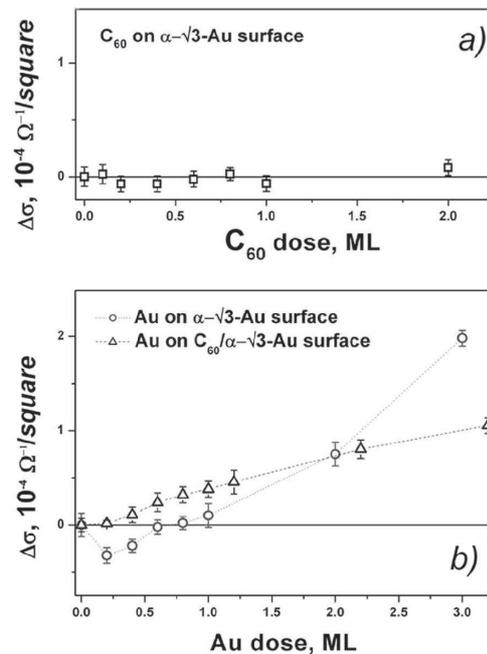


FIG. 2. Changes in electrical conductance (a) during C_{60} deposition onto the Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface and (b) during Au deposition onto the bare Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface (circles, dotted line) and C_{60} -precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface (triangles, dashed line).

The hint for understanding the observed phenomena is provided by the PES data,¹³ which show that the Fermi level in the $\sqrt{3}$ -Au samples is located very close to the valence band maximum, causing strong band-bending and leading to a hole-accumulation layer under the surface. The main channel of conductivity in these samples is the surface space-charge layer rather than the surface states of the $\alpha\sqrt{3}$ -Au phase, because the density of surface states there is very small and makes little contribution to the surface conductance.¹³ Au atoms adsorbed on the $\sqrt{3}$ -Au surface act as electron donors donating electrons which compensate the holes in the space-charge layer beneath the $\alpha\sqrt{3}$ -Au phase, thus leading to a decrease in surface conductivity at the initial stage of Au deposition. When all holes are compensated, the space-charge layer converts to a depletion layer, which moment corresponds to the minimal conductance at ~ 0.2 ML of Au. With subsequent Au deposition, electron concentration continues to grow, transforming the depletion layer to an electron-accumulation layer, this transition being reflected in a rise of sample conductance. A further increase in Au coverage induces a steep rise in conductance due to the formation of a continuous metallic layer.

In the case of Au deposition onto the C_{60} -precoated $\sqrt{3}$ -Au surface, no reduction in conductance occurs: instead conductance increases starting from an Au coverage of ~ 0.4 ML. It seems surprising to observe such conductance behavior given the lack of any effect produced by fullerenes on the $\alpha\sqrt{3}$ -Au sample conductance [Fig. 2(a)]. A possible explanation is based on the assumption that Au atoms which penetrate through the fullerene layer donate electrons to the fullerenes rather than to the $\sqrt{3}$ -Au-associated hole-accumulation subsurface layer. Note that the C_{60} molecule has already been reported to act as an electron acceptor for metals such as Ag, Au, or Cu.^{14–16} Thus, electrons which would cause band bending are trapped by C_{60} molecules,

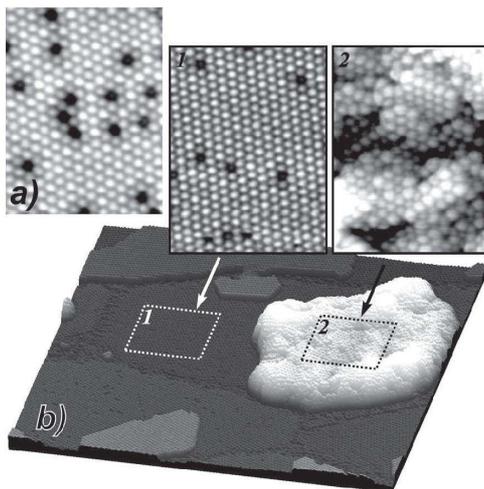


FIG. 3. (a) $15 \times 20 \text{ nm}^2$ STM image of the $\text{Si}(111)\sqrt{3}$ -Ag surface capped by 1 ML thick C_{60} layer. (b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ STM image (quasi-3D presentation) of the same surface after RT deposition of 2.0 ML of Au. The close-up images ($15 \times 20 \text{ nm}^2$) of the regions marked by 1 and 2 are shown in the upper panel.

leaving the space-charge layer to be hole-accumulated and, hence, preserving the conductance unchanged. Nevertheless, for full validation of this proposed mechanism, additional evidence from the photoemission spectra of fullerenes would be required. The increase in conductance starting from ~ 0.4 ML of Au can be explained by the coalescence of Au islands which start to form beneath the C_{60} layer.¹³

B. Ag and C_{60} on $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag

Being deposited onto the $\sqrt{3}$ -Ag surface, C_{60} molecules bond firstly along the domain boundaries and atomic steps forming then two-dimensional hexagonal close-packed arrays on the terraces.^{3–7} As revealed by STM, the first fullerene layer contains a considerable quantity of defects, which are seen as dark depressions within the C_{60} array [Fig. 3(a)]. Electrical characterization demonstrates that deposition of fullerene molecules onto the $\sqrt{3}$ -Ag surface leads to a decrease in electrical conductance up to about 0.5 ML of C_{60} coverage, after which the conductance starts to recover [Fig. 4(a)]. These observations coincide with the results

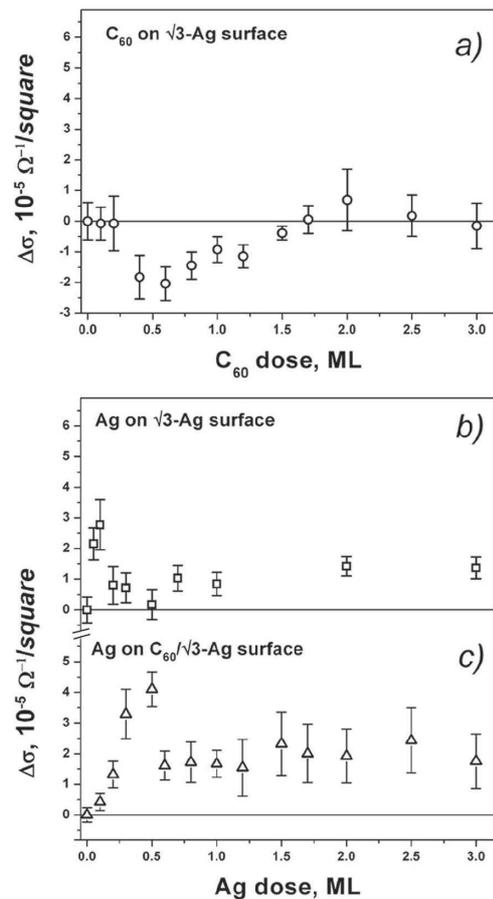


FIG. 4. Changes in electrical conductance during depositions of (a) C_{60} onto $\text{Si}(111)\sqrt{3}$ -Ag surface, (b) Ag onto the bare $\text{Si}(111)\sqrt{3}$ -Ag surface, and (c) Ag onto the C_{60} -precoated $\text{Si}(111)\sqrt{3}$ -Au surface.

reported by Hasegawa *et al.*,⁵ who explained the decrease in surface conductivity by a charge transfer from the substrate to the C₆₀ layer.⁵ Namely, the electrons from the S₁ surface state band of the $\sqrt{3}$ -Ag surface (which constitutes the main conductance channel of the $\sqrt{3}$ -Ag samples) are trapped by C₆₀ molecules. Consequently, this reduction in the amount of conduction electrons results in a decreasing conductance. Note, however, that with the C₆₀ acting as an acceptor-type, one encounters serious problems in explaining the conductance growth beyond a 0.5 ML C₆₀ coverage. An alternative description of the observed phenomena was derived by Phillips *et al.*¹⁷ from their PES observations which showed that the Si 2*p* core-level shifts to a 200 meV higher binding energy following the adsorption of 1 ML of C₆₀. Taking into account that the space-charge layer beneath the original $\sqrt{3}$ -Ag surface is a hole-accumulation layer,¹³ this suggests an electron transfer from the C₆₀ molecules to the substrate. Thus, the space-charge layer undergoes a transition from a hole-accumulation to an electron-accumulation layer, which in turn results in switching the conductivity type. This transition is accompanied by a conductivity decrease in the first stage (up to 0.5 ML of C₆₀) and an increase in the second stage (from 0.5 to about 1.5 ML of C₆₀). This explanation neglects the conduction through the surface state bands and presents C₆₀ as an electron donor-like adsorbate. Both statements look somewhat surprising, as various surface conduction phenomena observed at the $\sqrt{3}$ -Ag used to be explained in terms of the electron conduction through the S₁ surface state band,¹³ and the C₆₀ molecule is known to act typically as an acceptor-type adsorbate on most surfaces,^{14–16} including Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag, as revealed by first-principles total-energy calculations.¹⁸

Figure 3(b) presents an STM image showing the structure of the C₆₀-precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag surface after RT deposition of 2 ML of Ag. One can see that the deposited Ag atoms penetrate under the fullerene layer where they become assembled into the large islands capped by fullerenes. This behavior is qualitatively similar to that of Au atoms deposited onto the C₆₀-precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface (see Fig. 1), but at principal variance with that of Ag atoms deposited onto the C₆₀-precoated Si(111)7 × 7 surface, where Ag nanoclusters are formed atop the fullerene layer.¹⁰ Thus, one can conclude that the penetrability of the fullerene layer depends on how strongly they are bonded to the substrate; the weaker the bonding, the higher the penetrability of the fullerene layer.

Figures 4(b) and 4(c) show the measured conductance changes during RT Ag deposition onto the $\sqrt{3}$ -Ag samples without and with a capping fullerene layer, respectively. One can see that the plots have qualitatively similar shape, including an initial steep growth in conductance, passing through a maximum, then a relatively rapid conductance decrease, followed by a slow gradually increasing conductance with prolonged Ag deposition. The quantitative difference is that the maximal conductance is achieved at the bare $\sqrt{3}$ -Ag surface more readily than at the C₆₀-precoated $\sqrt{3}$ -Ag surface (namely, at ~0.1 ML of Ag and at ~0.5 ML of Ag, respectively). Hasegawa *et al.*¹³ explained the growth in conductance at the initial stage of Ag deposition onto the

$\sqrt{3}$ -Ag surface by the electron donation from the 2D gas of Ag adatoms to the S₁ surface state band. Condensation of Ag adatoms into Ag islands occurs upon reaching critical Ag coverage, which terminates this electron donation process. As a result, electrical conduction starts to decrease. Following the same approach, one can explain the results for Ag adsorption onto the C₆₀-precoated $\sqrt{3}$ -Ag surface. Namely, the delay in conductance growth is plausibly associated with the acceptor-type behavior of the fullerenes, i.e., at the initial stage, the electrons which would be donated to the surface state band actually become trapped by the fullerenes. Only when the charge transfer to the fullerene layer is completed electrons are donated to the surface state band.

IV. CONCLUSIONS

Using STM and four-point-probe electrical measurements, we have studied the evolution of the surface structure and electrical conductance of C₆₀-precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Au and Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag surfaces in the course of Au and Ag depositions, respectively. In both cases, the deposited metal atoms have been found to penetrate through the fullerene layers. However, the dependencies of the conductance on the deposited metal dose are different in each case. The deposition of Au onto the C₆₀-precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Au surface results in a monotonic gradual increase in conductance starting from ~0.4 ML Au coverage. The deposition of Ag onto the C₆₀-precoated Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag surface results in a non-monotone peak-like dependence of the conductivity on Ag coverage with a maximum at 0.5 ML of Ag. Both dependencies can be explained in terms of the acceptor-type behavior of the fullerenes. The different dependencies are associated with the difference in conduction mechanisms at the original surfaces, namely, in Si(111) $\sqrt{3}$ -Au the main conductance channel is the space-charge (hole-accumulation) near-surface layer, while in the Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag the conductance takes place mainly through the surface state band.

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant Nos. 09-02-00094, 11-02-98515 and 11-02-98516) and the Russian Federal Agency for Science and Innovations (Grant Nos. P1284, 14.740.11.1230, and 4634.2010.2).

¹A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).

²S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature* **386**, 474 (1997).

³T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi, and M. Aono, *Phys. Rev. B* **59**, 12627 (1999).

⁴M. D. Upward, P. Moriarty, and P. H. Beton, *Phys. Rev. B* **56**, R1704 (1997).

⁵S. Hasegawa, K. Tsuchie, K. Toriyama, X. Tong, and T. Nagao, *Appl. Surf. Sci.* **162**, 42 (2000).

⁶K. Tsuchie, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **60**, 11131 (1999).

⁷T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji, J. Nakamura, K. Takeuchi, and M. Aono, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1073 (1999).

⁸P. J. Moriarty, *Surf. Sci. Rep.* **65**, 175 (2010).



Surface conduction at phase transitions in (Au,Ag)/Si(1 1 1) submonolayer films

D.A. Tsukanov^{a,b,*}, M.V. Ryzhkova^a, E.A. Borisenko^a, L.V. Bondarenko^{a,b}, A.V. Matetskiy^{a,b},
D.V. Gruznev^{a,b}, A.V. Zotov^{a,b,c}, A.A. Saranin^{a,b}

^a Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok 690041, Russia

^b Far Eastern Federal University, Vladivostok 690950, Russia

^c Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok 690600, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2012

Received in revised form 30 May 2012

Accepted 31 May 2012

Available online 15 June 2012

PACS:

68.43.–h

73.20.–r

73.25.+i

Keywords:

Surface electrical conductance

Scanning tunneling microscopy

LEED

Silicon

Gold

Silver

Compound

ABSTRACT

Surface structure and electrical conductance of the (Au,Ag)/Si(1 1 1) two-dimensional system have been studied *in situ* with low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy and four-point probe technique. The new surface structure identified as Si(1 1 1) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ -(Au,Ag) has been found to form upon deposition of ~ 0.1 ML of Ag onto Si(1 1 1) $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface held at 350 °C. With further Ag deposition at this growth temperature, the surface structure evolves to Si(1 1 1) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ and eventually to Si(1 1 1) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$. Structural transformations have been found to be accompanied by non-monotonous changeover of the surface conductance. Possible factors affecting the surface conductivity are discussed.

Crown Copyright © 2012 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phase transitions have recently attracted both experimental and theoretical interest in surface physics. Many studies have been focused on phase transitions in two- and one-dimensional systems and possible occurrence of a metal-to-semiconductor transition that can be promising for the future application in nanoelectronics. There are two usual ways to cause such transition, one is the temperature lowering of studied system and second—adding a small amount of adsorbate atoms. Reports in the literature [1–3] indicate that one of the outstanding candidates for this purpose is Ag and Au adsorbed two-dimensional system on the Si(1 1 1) surface.

Coadsorption of Au and Ag on the Si(1 1 1) has been studied for a long time using various techniques, including combined Auger electron spectroscopy and low-energy electron diffraction (AES-LEED) [1], reflection-high-energy electron diffraction (RHEED)

[4], scanning tunneling microscopy (STM) [2,3,5,6], surface conductivity measurements [4,5] and angle-resolved photoelectron spectroscopy [6,7]. Interesting phenomena have been found such as the formation of two-dimensional gas of adatoms at Ag deposition onto the Si(1 1 1) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag [8] or the formation of the two-dimensional electron compound of the Si(1 1 1) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au,Ag) [4,5]. Deposition of a small amount of additional adatoms onto the Si(1 1 1) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface has been demonstrated to results in sufficient structural changes at the surface. For example, it has recently been shown [9] that deposition of only 0.012 ML of Mn converts the random domain wall network at the Si(1 1 1) $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (hereafter $\alpha\sqrt{3}$ -Au) surface into the ordered Si(1 1 1) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure. Meanwhile, deposition of ~ 0.4 ML of In followed by annealing at ~ 500 °C leads to a complete disappearance of the domain walls and developing highly ordered homogeneous Si(1 1 1) $h\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) surface with ~ 0.15 ML of In adatoms [10]. This conversion is accompanied by the increase in electron filling of surface state bands [11] and surface conductivity [12].

Occurrence of phase transitions is a good stimulus for studying charge carrier transport in such systems due to the possibility to control the electrical properties in ultra-thin layers. A small

* Corresponding author at: Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, 5 Radio St., 690041 Vladivostok, Russia. Tel.: +7 4232310696; fax: +7 4232310452.

E-mail address: tsukanov@iacp.dvo.ru (D.A. Tsukanov).

amount of adsorbate atoms is enough to change significantly the nature of the layer, for example, from semiconductor to metallic. The transition from the $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag semiconducting surface to $\text{Si}(111)\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au,Ag), surface with metallic bands, is a very good illustration of such behavior [5].

In the present study, using low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy and four-point probe measurements the changes in surface structure and conductivity have been studied after Ag adsorption onto the Au-induced $\text{Si}(111)$ surface reconstructions.

2. Experimental

The experiments were performed in two separate ultra-high-vacuum chambers with the base pressure in both in the $\sim 10^{-10}$ Torr range. The first chamber equipped with the Omicron STM and LEED facilities was used for studying the structural transformations occurring at the (Au,Ag)/ $\text{Si}(111)$ surface. In the second chamber equipped with LEED and the unit for measuring sample electrical conductance by the four-point probe technique the changes in surface conductivity were measured after preparation of the desired (Au,Ag)/ $\text{Si}(111)$ surface structure.

The rectangular substrates were cut from standard n-type $\text{Si}(111)$ wafers with resistivity $10 \Omega \text{ cm}$ (for STM study, size $12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$) and $45 \Omega \text{ cm}$ (for surface conductivity

measurements, size $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$). Atomically clean $\text{Si}(111)7 \times 7$ surfaces were prepared *in situ* by flashing to 1280°C after first outgassing the samples at 600°C for several hours. The temperature of the sample was controlled both with an optical pyrometer and by the resistivity value.

Gold and silver were deposited from the Au- and Ag-wrapped tungsten filaments at a rate of 0.4 and 1.0 monolayer/min, respectively (1 monolayer (ML) = 7.8×10^{14} atoms/cm²). The Au coverage was calibrated with $\text{Si}(111)5 \times 2$ -Au phase with adsorbate coverage of 0.6 ML [13,14]. The $\alpha\sqrt{3}$ -Au and the $\beta\sqrt{3}$ -Au phases were prepared by depositing of 0.8 ML and 1 ML of Au, respectively [15,16], onto the $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface phase held at 520°C . The Ag coverage was calibrated with $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure containing 1 ML of Ag [17,18]. For STM observations, electro-chemically etched tungsten tips cleaned by *in situ* heating were employed. All STM images were acquired in a constant-current mode at room temperature.

To characterize electrical properties of the grown (Au,Ag)/ $\text{Si}(111)$ structures, the sample conductivity $\sigma = I/\Delta V$ (where I is the applied current through a pair of adjacent probes and ΔV is the voltage drop measured by another pair of probes) was measured in siemens using square four-point probe method [19]. The tungsten probes were situated in the vertexes of a square $0.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ in size and were pressed to the surface by individual springs. Result of each measurement represents an

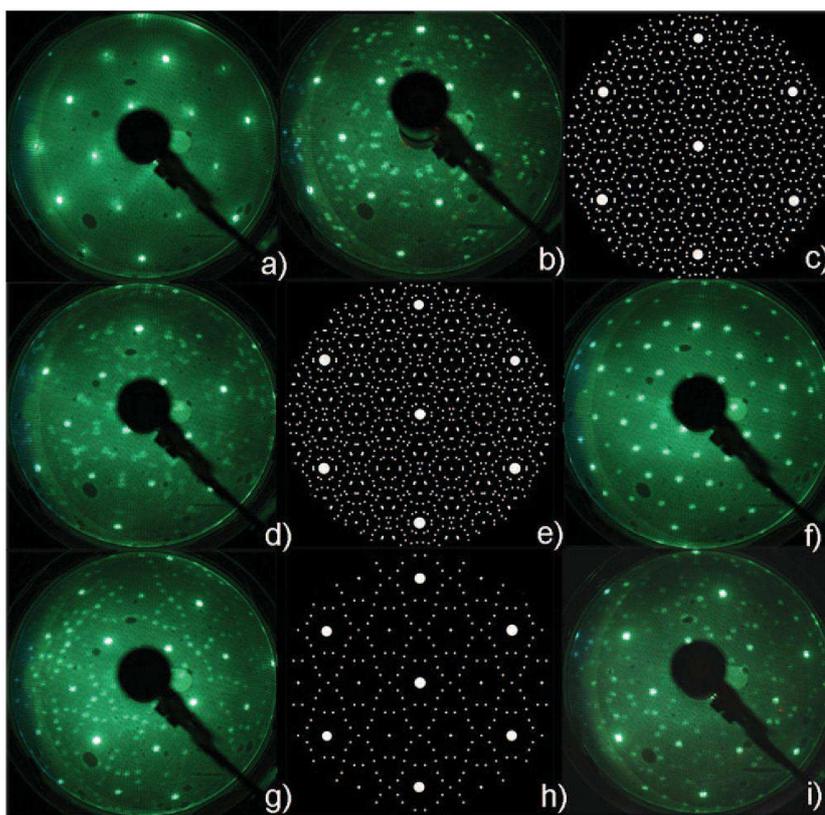


Fig. 1. LEED patterns obtained with a beam energy of 70 eV after the deposition of Ag onto the $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface held at 350°C : (a) initial $\text{Si}(111)\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface; (b) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ surface with ~ 0.1 ML of Ag deposited onto $\alpha\sqrt{3}$ -Au surface; (c) schematic LEED pattern of the $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ structure; (d) $\sqrt{93} \times \sqrt{93} + 2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ surface with ~ 0.5 ML of Ag deposited onto $\alpha\sqrt{3}$ -Au surface; (e) schematic LEED pattern of the $\sqrt{93} \times \sqrt{93} + 2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ surface; (f) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ surface with ~ 1.0 ML of Ag deposited onto $\alpha\sqrt{3}$ -Au surface; (g) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} + \sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface with ~ 2.0 ML of Ag deposited onto $\alpha\sqrt{3}$ -Au surface; (h) schematic LEED pattern of the $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} + \sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface; (i) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface with ~ 3.0 ML of Ag deposited onto $\alpha\sqrt{3}$ -Au surface. All coverages are nominal indicating the silver dose evaporated (see the text).

averaged value for various probe pairs and directions of current. All conductance measurements were carried out at room temperature after 30 min cooling down of samples with the prepared surface phases. During the conductivity measurements, the condition of the electrical contact was confirmed by observing a linear relation between voltage signals and electrical currents in the current range of 10–100 μ A.

3. Results and discussion

Silver deposition onto Si(111) α - $\sqrt{3}$ -Au sample held at 350 °C leads to a series of transformations in the surface structure as evidenced by LEED observations (Fig. 1a–i). After deposition of \sim 0.1 ML of Ag the original LEED pattern characteristic of the α - $\sqrt{3}$ -Au surface (Fig. 1a) changes to the one shown in Fig. 1b. It has been recognized

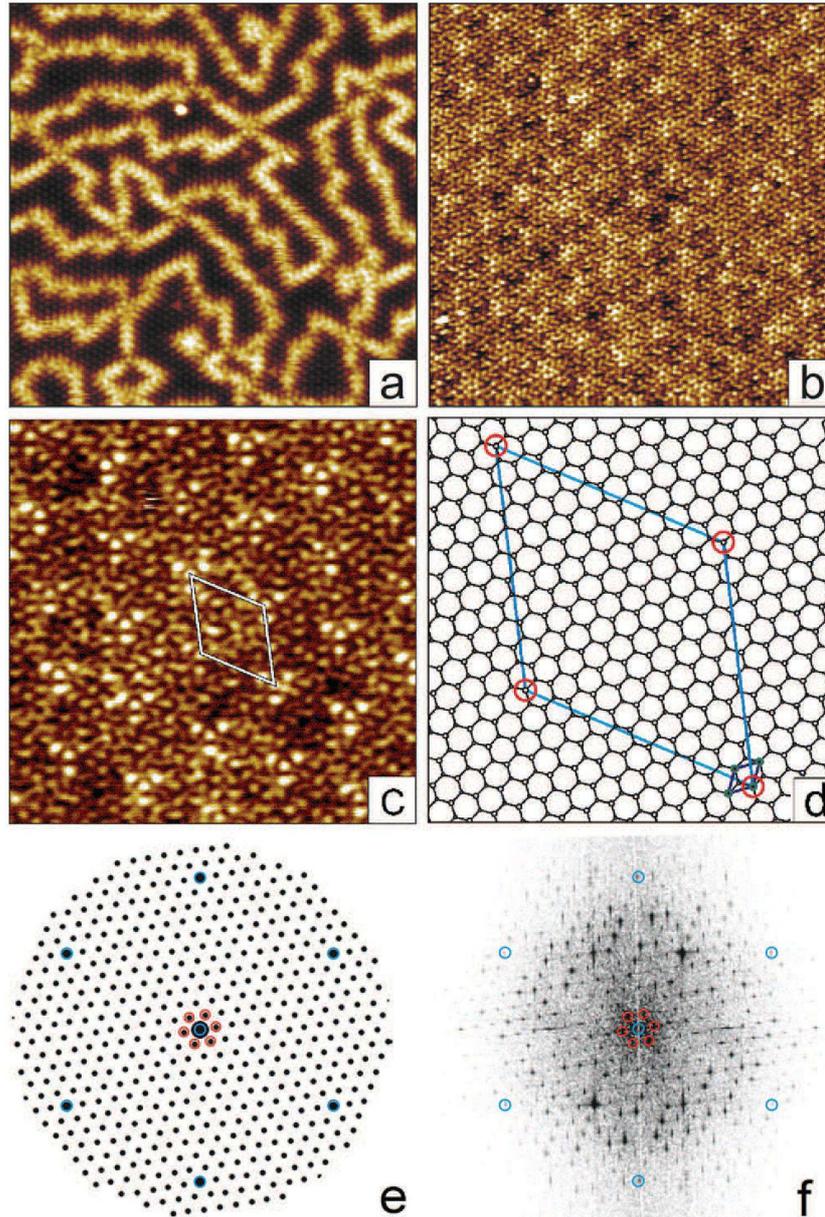


Fig. 2. 34 nm \times 34 nm STM images of (a) Si(111) α - $\sqrt{3}$ \times $\sqrt{3}$ -Au (1.4 V sample bias, 1 nA tunneling current) and (b) Si(111) $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ -R21 $^\circ$ -(Au,Ag) (0.5 V sample bias, 0.2 nA tunneling current) reconstructions. (c) 18 nm \times 18 nm STM image (0.5 V sample bias, 0.2 nA tunneling current) of Si(111) $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ -(Au,Ag)-R21 $^\circ$ surface with the outlined unit cell. (d) Schematic sketch illustrating $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ periodicity with respect to the unreconstructed Si(111)-1 \times 1 surface. (e) Schematic LEED pattern of the single-domain $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ structure and (f) Fourier-transformed image from $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ -(Au,Ag) surface. Blue – 1 \times 1 fundamental spots, red – $\sqrt{93}$ \times $\sqrt{93}$ superspots. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

that this LEED pattern corresponds to the surface structure with the $\sqrt{93} \times \sqrt{93}\text{-R}\pm 21^\circ$ periodicity or $\begin{pmatrix} 11 & 7 \\ 4 & 11 \end{pmatrix}$ in matrix form. The corresponding sketch of the three-domain LEED pattern built using LEEDpat package [20] is shown in Fig. 1c. To our knowledge, this surface structure has never been reported for the (Au,Ag)/Si(111) system, though it has been extensively studied for a long time. Motivated by finding a new reconstruction, we have examined it closely using STM observations, which results are summarized in Fig. 2. In particular, Fig. 2a shows STM image of the original Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ surface which characteristic feature is occurrence of the domain-wall network. Dosing this surface with ~ 0.1 ML of Ag at 350°C removes completely the domain walls and produces the surface shown in Fig. 2b and c. Fourier transformation taken from the large-scale STM image in Fig. 2f confirms the $\sqrt{93} \times \sqrt{93}\text{-R}\pm 21^\circ$ periodicity of the surface structure. The only difference from the LEED observations is that the particular surface region in Fig. 2b occurs in a single-domain orientation. Fig. 2c shows the surface at a greater magnification with the $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ unit cell being outlined. Sketch in Fig. 2d illustrates how the $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ unit cell is tied to the non-reconstructed Si(111)1 \times 1 surface.

Silver dosing of the (Au,Ag)/Si(111) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}\text{-R}\pm 21^\circ$ surface at 350°C converts it sequentially to the known surface structures, Si(111) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ (hereafter $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$) and Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ (hereafter $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$). The $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ starts to develop (coexisting with $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$) at Ag dose of ~ 0.5 ML, shows up as a single structure at $0.7\text{--}1.5$ ML of Ag and persists (coexisting with $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$) up to ~ 3 ML of Ag. In turn, $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ appears (coexisting with $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$) at Ag dose of ~ 1.5 ML and is seen as a single structure starting from 3.0 ML of Ag. It should be noted that actual Ag coverages left at the surface are much lower than the deposited Ag doses indicated. It has been reported [1,21] that, while Au desorption is negligible, significant Ag desorption from (Au,Ag)/Si(111) system takes place already at 200°C . (This is in contrast to the pure Ag/Si(111) system where sticking probability of Ag remains unity up to $\sim 500^\circ\text{C}$ and noticeable Ag desorption starts only above $\sim 550^\circ\text{C}$ [17,18]). Taking into account that $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ and $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ are reported to contain (together with ~ 0.8 ML of Au) ~ 0.25 ML [21] and $0.3\text{--}0.4$ ML [7] of Ag, respectively, the actual Ag coverage in the present experiments is believed to be $5\text{--}10$ times less than the Ag dose. This implies that the new $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ phase contains plausibly only a few Ag atoms per $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ unit cell.

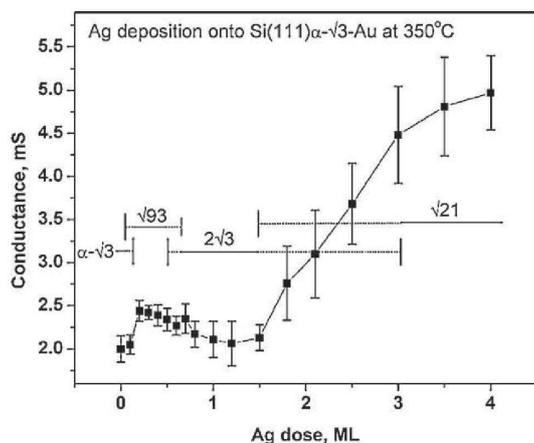


Fig. 3. Changes of electrical conductance in the course of structural transitions induced by Ag deposition onto Si(111) $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface held at 350°C .

Fig. 3 summarizes the results of LEED observations and surface conductivity measurements on the evolution of structure and electrical properties of the (Au,Ag)/Si(111) system in the course of Ag deposition at 350°C . Initial conductivity of the sample with the $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ reconstruction is 1.9 ± 0.2 mS. After formation of the $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ reconstruction the sample conductivity increases up to 2.4 ± 0.1 mS. With formation of the $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ phase, conductivity diminishes back but increases again when the $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ develops. Effect of Ag adsorption on the surface conductivity has been argued to be twofold: directly doping electrons that change the space-charge layer or surface states properties and changing the surface structure and morphology (e.g., eliminating or forming domain walls which act as carrier scatters).

In attempt to distinguish between these effects, we have conducted a set of experiments with RT deposition of Ag onto the surface phases formed at the above transitions, $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$, $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$, $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$, $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ and the Si(111) 7×7 with RT deposited 0.8 ML of Au, taken as a reference. As original LEED patterns have been found to remain essentially unchanged during RT Ag deposition, it can be concluded that original surface structures are basically preserved, hence any changes in the conductivity is expected to be mainly due to electron doping effects rather than due to minor structural transformations. The results of conductivity measurements for this experimental set are summarized in Fig. 4a–e.

In particular, it is seen that the electrical conductance for $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ and $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ surfaces drops after deposition of ~ 0.2 ML (Fig. 4a and b). As shown in [5,22], $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ surface has so strong band bending that the surface Fermi level position is very close to the valence band maximum, meaning hole-accumulation layer beneath the surface. After deposition onto this layer the silver atoms serve as electron donors that compensating holes in the hole-accumulation layer and depleted layer is formed resulting in conductivity decreasing. The same situation is observed for the $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ layer which has as many gold atoms as $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ phase (about 0.8 ML) and differs from it by adopting a tiny amount of Ag ($0.01\text{--}0.02$ ML according to our estimation). At further silver adsorption reduction in conductivity is replaced by its rising and then the electrical conductance increases steadily.

The above results for the $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$ and $\sqrt{93}\text{-(Au,Ag)}$ surfaces imply that the (Au,Ag)/Si(111) surface with 0.8 ML of Au and ~ 0.2 ML of Ag contains the space-charge layer in the depletion condition, hence further Ag deposition onto such a surface would result in the growing conductivity due to formation of metallic layer with electron-accumulated layer beneath. This suggestion could account for the results of Ag deposition onto the $2\sqrt{3}\text{-(Au,Ag)}$ surface which contains 0.8 ML of Au and 0.25 ML of Ag and where conductivity increases starting from the very initial stages of silver deposition (Fig. 4c). Similar trend is observed when Ag is deposited onto the Si(111) 7×7 surface with RT pre-deposited 0.8 -ML Au layer (Fig. 4e). Here, the growth of conductivity starts after depositing ~ 0.3 ML of Ag.

The $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ surface phase displays initial decrease of conductivity (Fig. 4d) typical for hole-accumulated space-charge layer. It should be noted, however, that the characteristic features of the $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ surface have been reported to be relatively high surface conductance because of the large contribution of the surface states in carrier transport and depleted space-charge layer [23]. The discrepancy can be associated with the various stoichiometry which the $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ phase can adopt. While in Ref. [23] the $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ phase contains 0.15 ML of Au and 1 ML of Ag, in the present work it consists of 0.8 ML of Au and 0.3 ML of Ag. This difference in composition might affect the band bending under the $\sqrt{21}\text{-(Au,Ag)}$ phase and this issue requires more comprehensive study.

Returning to Fig. 3, consider the reasons of surface conductivity changes in the course of structural transformations in a greater

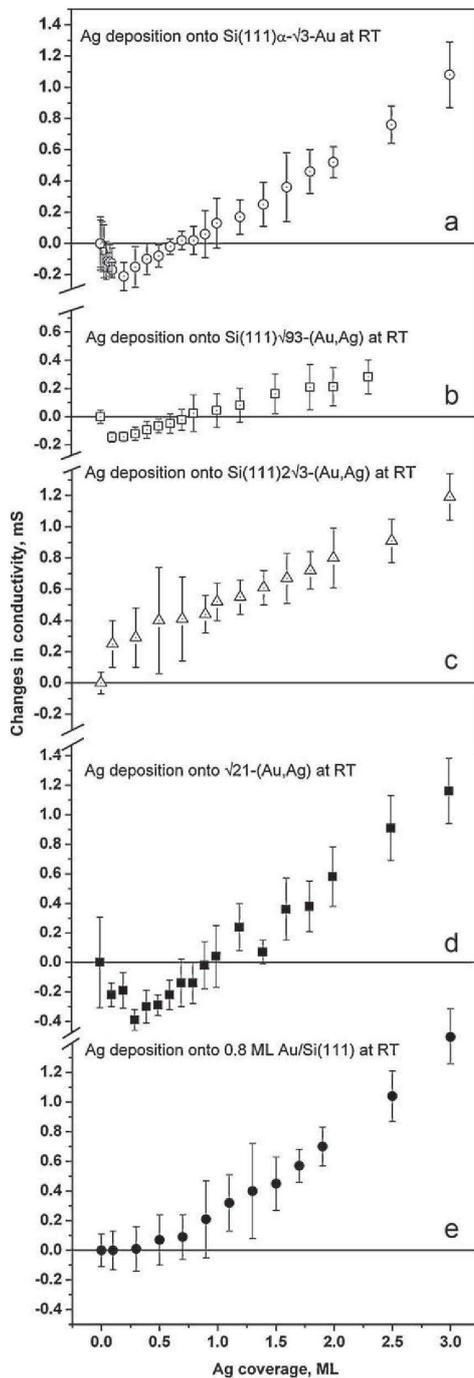


Fig. 4. Changes in electrical conductance induced by RT Ag deposition onto: (a) Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface, (b) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ surface, (c) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ surface; (d) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface, and (e) layer of 0.8 ML of Au adsorbed at RT onto 7×7 surface.

detail. Increasing conductivity at the transition from α - $\sqrt{3}$ -Au to $\sqrt{93}$ -(Au,Ag) is believed to be associated with the elimination of the domain walls which act as carrier scatters. The effect is similar to that reported for In-induced removal of domain walls from α - $\sqrt{3}$ -Au surface [10–12]. Taking into account that Ag content in $\sqrt{93}$ -(Au,Ag) is very small, the band bending effect converting hole-accumulated layer into depletion condition is negligible at this stage. However, it becomes significant with further Ag deposition. After depositing ~ 0.25 ML of Ag, depletion layer develops leading to decreasing conductivity. This stage coincides with the transformation to the $2\sqrt{3}$ -(Au,Ag) phase. At this surface, the domain walls reappear (albeit in the ordered manner) [21] and this factor should also act towards diminishing surface conductivity. With developing of the $\sqrt{21}$ -(Au,Ag), conductivity grows again as this phase is characterized by an enhanced conduction through the surface state bands [23].

4. Conclusions

Using LEED, STM and four-point-probe method, we have studied surface structure and electrical conductance changes of binary noble metal adsorbed (Au,Ag)/Si(111) surface. The structural transformations were induced by Ag adsorption onto Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface held at 350°C. A new Si(111) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ -(Au,Ag) surface phase has been found, as a result of adsorbing ~ 0.01 – 0.02 ML of Ag. The changes in electrical conductance of the sample in the course of structural transformations from Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au to Si(111) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ -(Au,Ag), then to Si(111) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -(Au,Ag), and finally to Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au,Ag) have been monitored. The electrical conductance of the Si(111) $\sqrt{93} \times \sqrt{93}$ -(Au,Ag) is higher than that for the Si(111) α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface phase while that for the Si(111) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -(Au,Ag) surface phase is almost the same. The changes in surface conductance have been shown to be a combined result of several factors controlled by Ag adsorption, including direct doping of electrons that change the space-charge layer or surface states properties and change of the surface atomic structure and morphology.

Acknowledgements

Part of this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants Nos. 11-02-98516 and 12-02-00416) and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Contracts Nos. P1284, 14.740.11.1230 and NSH-774.2012.2) and grant 2.1004.2011 from Far Eastern Federal University.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.163>.

References

- [1] Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits, N. Enebish, Coadsorption of Au and Ag atoms on the Si(111) surface, *Surface Science* 297 (1993) 345–352.
- [2] A. Ichimiya, H. Nomura, Y. Horio, T. Sato, T. Sueyoshi, M. Iwatsuki, Formation of $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ structure by gold deposition on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface and the waveling behavior, *Surface Review and Letters* 1 (1994) 1–7.
- [3] J. Nogami, K.J. Wan, X.F. Lin, Au adatom superstructure on the Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° surface, *Surface Science* 306 (1994) 81–86.
- [4] C.-S. Jiang, S. Hasegawa, S. Iino, Electrical conduction through the surface-state band of the Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) structure, *Surface Science* 376 (1997) 69–76.
- [5] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao, Structures and electronic transport on silicon surfaces, *Progress in Surface Science* 60 (1999) 89–257.
- [6] J.N. Crain, K.N. Altmann, C. Bromberger, F.J. Himpsel, Fermi surfaces of surface states on Si(111)-Ag, *Physical Review B* 66 (2002) 205302.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения НИР были получены следующие результаты:

1. Проведен анализ научно-технической литературы, относящейся к разрабатываемой теме. Подготовлен аналитический обзор. Сформулированы возможные направления решения задач и дана их сравнительная оценка. Проведены выбор и обоснование оптимального направления исследований и способов решения поставленных задач. Разработан план проведения научных исследований.

2. Исследована морфология и электрическая проводимость поверхностей $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Au}$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$, предварительно покрытых C_{60} фуллеренами при напылении Au и Ag. В обоих случаях напыляемые атомы металлов проникают сквозь слой фуллеренов. Однако, подобие роста не приводит к одинаковому поведению проводимости в зависимости от дозы напыляемого металла. Напыление Au на предварительно покрытую фуллеренами поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Au}$ приводит к постепенному увеличению проводимости, начиная с покрытия Au ~ 0.4 МС. Напыление Ag на предварительно покрытую фуллеренами поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$ приводит к скачкообразной зависимости проводимости с максимумом при Ag ~ 0.5 МС. В обоих случаях поведение проводимости может быть объяснено тем, что фуллерены ведут себя как акцептор, захватывая электроны, донированные атомами Au или Ag. Различие этих двух случаев есть следствие разных механизмов проводимости изначальных поверхностей, а именно, основной канал проводимости для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Au}$ – область пространственного заряда, в то время как для $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$ это полоса поверхностных состояний.

3. Приведены сведения о результатах реализации в 2012 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

4. Подготовлена презентация результатов по этапу № 4 «Исследования физических свойств гибридных металл-фуллереновых структур» в формате Microsoft PowerPoint.

Задачи данного этапа исследований выполнены полностью.

По результатам этапа опубликованы статьи:

1. D.A. Tsukanov, M.V. Ryzhkova, E.A. Borisenko, L.V. Bondarenko, A.V. Matetskiy, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, and A.A. Saranin. Effect of C_{60} layer on the growth mode and conductance of Au and Ag films on $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Au}$ and $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$ surfaces. *J. Appl. Phys.*, 2011, Vol. 110, Iss.9, P.093704-5.
2. D.A. Tsukanov, M.V. Ryzhkova, E.A. Borisenko, L.V. Bondarenko, A.V. Matetskiy, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Surface conduction at phase transitions in (Au,Ag)/Si(111) submonolayer films. *Appl.Surf.Sci.*, 2012, Vol.258, Iss. 24, P.9636-9641.

Разработанные в результате проведения НИР методы приготовления исходной поверхности с требуемой морфологией и реконструкцией, а также управления её химической активностью и электронными свойствами путём контролируемого формирования низкоразмерных систем заданного состава и атомной структуры будут иметь важное практическое значение. Результаты работы можно считать научно-техническим заделом по технологии формирования структур атомного масштаба с использованием самоорганизации атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов в условиях сверхвысокого вакуума. Такие системы могут быть использованы как элементы памяти, активные элементы интегральных схем и межсоединений для твердотельной наноэлектроники. Научные результаты, экспериментальные методы, методики исследований могут найти применение при разработке учебных пособий, методических материалов, которые могут быть использованы в учебном процессе в рамках специальности «Наноматериалы».

Результаты работы должны обеспечить конкурентоспособность Российской Федерации в области сверхвысоковакуумных нанотехнологий. Результаты работы являются результатами мирового уровня.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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 18K in potassium-doped C₆₀. // *Nature*. – 1991. – V. 350, N. 6319. – P. 6000–6001.
2. F. Hebard, M. J. Rosseinsky. R. C. Haddon D. W. Murphy S. H. Glarum T. T. M. Palstra A. P. Ramirez, Kortan A. R. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. // *Nature*. – 1997. – V. 386. – P. 474 – 477.
3. 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, N. 19. – P. 12627–12631.
4. 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, N. 4. – P.R1704–R1707.
5. 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.
6. 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, N. 15. – P. 11131–11136.
7. 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, N. 6. – P. 1073–1078.
8. Moriarty P. J. Fullerene adsorption on semiconductor surfaces. // *Surface Science Reports*. – 2010. – V. 65. – P. 175–227.
9. 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.
10. 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, N. 8. – P. 1144–1146.
11. 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, N. 24. – P. 13046–13052.
12. Hasegawa S., Tong X., Takeda S., Sato N., Nagao T. Structures and electronic transport on silicon surfaces. // *Progress in Surface Science*. – 1999. – V. 60. – P. 89–257.

13. Britton A. J., Rienzo A., O'shea J. N., Schulte K. Charge transfer between the Au(111) surface and adsorbed C60: Resonant photoemission and new core-hole decay channels. // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 133. – P. 094705.
14. Wertheim G. K., Buchanan D. N. E. Interfacial reaction of C60 with silver. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 11070–11073.
15. Pai Woei Wu, Jeng H. T., Cheng C.-M., Lin C.-H., Xiao Xudong, Zhao Aidi, Zhang Xieqiu, Xu Geng, 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.
16. Phillips M.A., O'Shea J.N., Birkett P.R., Purton J., Kroto H.W., Walton D.R.M., Taylor R., Moriarty P. (C6H5)5C60H at Si(111)-(7×7) and Ag:Si(111)-(√3×√3)R30° surfaces. // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72, N. 7. – P. 075426–9.
17. Jeong Sukmin. Atomic and Electronic Structures of a Fullerene Molecule on a Ag/Si(111)√3×√3 Surface. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2010. – V. 79, N. 7. – P. 074603.