

УДК 538.91

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ AL / SI(100)

И. А. Белоус

*Владивостокский государственный университет экономики и сервиса*

Поступила в редакцию 02.07.2016 г.

**Аннотация.** Описаны процессы реструктуризации поверхности подложки кремния (100) при адсорбции субмонослойных покрытий атомарно чистого алюминия для двух, возможных, моделей расположения димеров поверхностной фазы Si(100)2×2-Al. Показана корреляция между изменением поверхностной проводимости подложки кремния (100), реструктуризацией поверхности и изменением электронной структуры для различных поверхностных фаз алюминий-кремний (100). Показано, что электрическая проводимость подложек кремния с поверхностными фазами кремний-адсорбат может отличаться от проводимости поверхностных фаз чистого кремния.

**Ключевые слова:** поверхностная проводимость, поверхностные фазы, адсорбция, субмонослойные покрытия, поверхностные фазы алюминия.

## MEASUREMENT OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SURFACE PHASES IN AL/SI(100)

I. A. Belous

**Abstract.** Describes the processes of restructuring of the silicon substrate (100) with adsorption of submonolayer coverages of atomically clean aluminum for two possible models of the location of the dimers of the surface phase Si(100)2×2-Al. Shows the correlation between the change in surface conductivity of the substrate silicon (100), restructuring of the surface and changes in the electronic structure for various surface phases of the aluminium-silicon (100). It is shown that the electrical conductivity of the substrate silicon with the surface phases of silicon-adsorbate may differ from the conductivity of the surface phases of pure silicon.

**Keywords:** the surface conductivity, the surface phase, adsorption, submonolayer coverage, the surface phase of aluminium.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования упорядоченных поверхностных фаз (ПФ), сформированных на атомарно-чистой поверхности полупроводников, проводятся уже давно [1]. С использованием таких методов изучения поверхности, как дифракция медленных электронов (ДМЭ), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и др., в том числе и самый современный — сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), уже проведено значительное количество исследований и к настоящему времени

представлено большое количество публикаций о кристаллической и электронной структуре поверхностных фаз. Однако связь реконструкции поверхности, при адсорбции чужеродных атомов, с изменением поверхностной электрической проводимости изучена еще явно недостаточно.

Известно, что поверхностные фазы [2] имеют конечную толщину в зависимости от свойств, по отношению к которым дается оценка. Например, ПФ изменяет не только кристаллическую структуру поверхности подложки, но и электронную структуру приповерхностной области до некоторой глубины, которая может отличаться от геометрической толщины ПФ. Эту приповерхностную область также необходимо относить к области существования ПФ.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной камере Riber DEL-300. Камера оснащена системой измерения давления, источниками алюминия, натрия, индия и золота, оптической дифракции медленных электронов, двухзондовой и четырехзондовой измерительными головками. Для получения изображений поверхности образцов использовался сверхвысоковакуумный СТМ GPI-300.03. Вакуум во время экспериментальных исследований был около  $2 \times 10^{-10}$  торр.

Для того, чтобы иметь возможность измерять удельную поверхностную проводимость во время непосредственного напыления адсорбата была изготовлена двухзондовая измерительная головка, которая расположена непосредственно на держателе образца. Конструкция головки предусматривает отвод зондов во время высокотемпературной очистки, и, если это необходимо, во время напыления адсорбата. Четырехзондовая измерительная головка выполнена в виде сверхвысоковакуумного модуля, который расположен в отдельном фланце.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ide и др. [3], используя методы ДМЭ и ЭОС, построили диаграмму состояний поверхностных фаз алюминия на кремнии (100) (рис. 1). Поверхностные фазы формировались осаждением Al на нагретую поверхность подложки Si(100). При температуре  $300^\circ\text{C}$  дифракционная картина показывала  $(2 \times 3)$ , но при покрытии  $1/3$  монослоя (МС) ее сменяет картина суперпозиции  $(2 \times 2)$  и  $(2 \times 3)$ , переходящая затем в диффузионную  $(2 \times 2)$  и при покрытии около  $0,45$  МС в  $(1 \times 1)$ . В диапазоне покрытий  $0,3-0,4$  МС при температуре подложки  $400^\circ\text{C}$  наблюдалась двухдоменная дифракционная картина  $(4 \times 5)$ , чьи суперрефлексы были одними из самых слабых среди других дифракционных картин системы Al/Si(100), при увеличении температуры до  $500^\circ\text{C}$  и таких же покрытиях дифракционная картина переходила в  $(1 \times 7)$ . При температуре подложки  $600^\circ\text{C}$  и покрытиях от  $0,4$  до  $0,5$  МС наблюдалась двухдоменная картина  $s(4 \times 12)$ . При этом суперрефлексы были самыми отчетливыми в сравнении с суперрефлексами картин ДМЭ других ПФ в этой системе, что свидетельствует о высокой упорядоченности данной структуры и малым количестве дефектов по сравнению с другими ПФ.

В настоящее время предложены две модели расположения димеров Al на поверхности Si – ортогональная и параллельная (рис. 2) [3, 4]. Теоретические расчеты [5] показали, что параллельная модель более точно описывает адсорбцию Al на поверхность Si(100) до покрытия  $0,5$  МС [5, 8, 9, 11, 13]. В ортогональной модели состояния, локализованные на димерах Al, расположены вблизи  $E_F$  [6, 7]. В результате ширина запрещенной зоны мала, и, следовательно, поверхность является металлической. Для параллельной модели ширина запрещенной зоны более  $0,8$  эВ и поверхность должна обладать, соответственно, полупроводниковыми свойствами [7].

СТМ исследования [4], [10], [11] показали, что атомы Al при покрытии вплоть до  $0,5$  МС

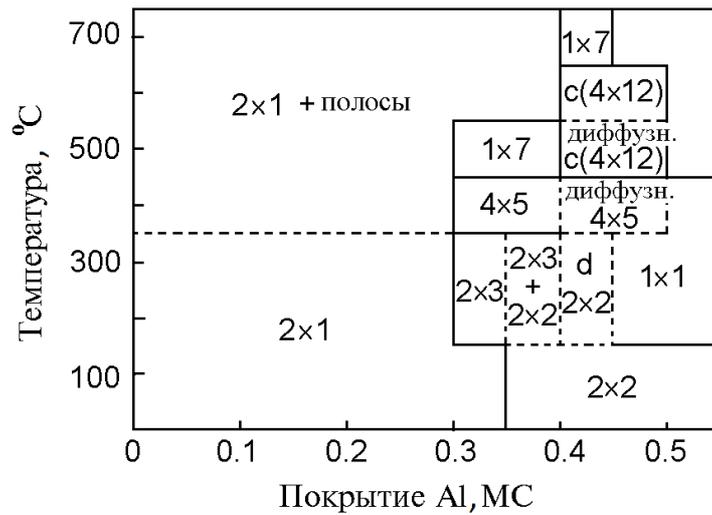


Рис. 1. Фазовая диаграмма субмонослойной системы Al/Si(100).

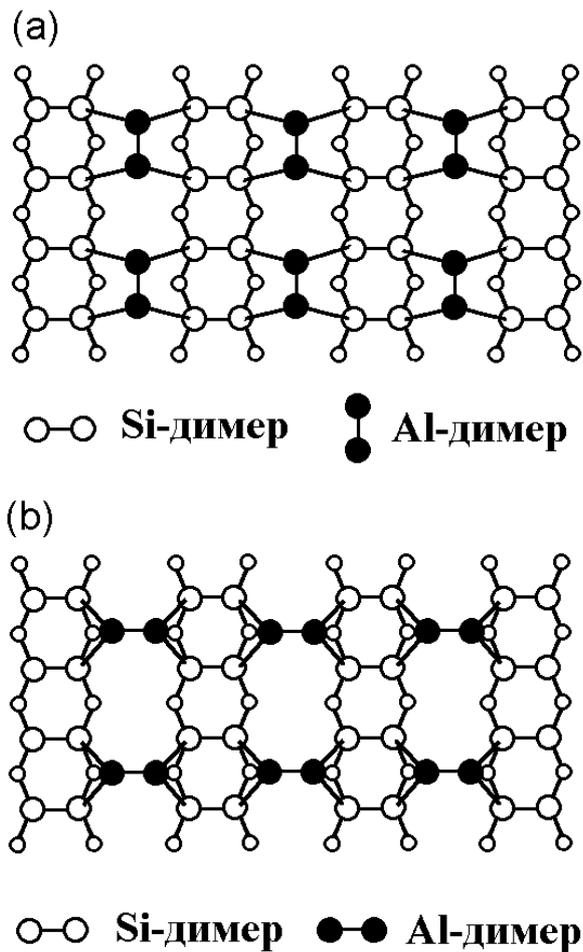


Рис. 2. Модели ПФ Si(100) $2 \times 2$  – Al с ортогональным (а) и параллельным (б) расположением димеров Al.

адсорбируют на поверхность как димеры, формирующие ряды перпендикулярные рядам димеров Si. Температура подложки при напылении адсорбата влияет только на плотность рядов [15], но не на механизм их роста. Насыщение незавершенных связей, происходящее, согласно структурным моделям ПФ Si(100)2×2-Al, при покрытии 0,5 МС, приводит к изменению модели роста сверх данного уровня покрытия. Из-за того, что поверхность насыщена, адатомы Al легко двигаются по поверхности, создавая кластеры размером в несколько ангстрем на вершинах 2×2-Al [4], [11]. При увеличении покрытия кластеры встраиваются в ПФ Si(100)2×2-Al, повышая тем самым локальную энергию поверхности, которая, в свою очередь, приводит к появлению напряжения вокруг кластеров. Для понижения энергии поверхности и релаксации напряжения, вызванного кластерами, локальное замещение Al димеров и коалесценция димеров Al в кластеры Al происходит через разрыв Al-Al и Al-Si связей [5], [8]. При этом реконструкция 2×1-Si не разрушается, т. к. связь Si-Si более сильная, чем Al-Al и Al-Si. Согласно модели с параллельным расположением димеров при покрытии более 0,5 МС невозможно разрушение реконструкции 2×1-Si через заполнение Al адатомами [4], [5], [13]. Поэтому добавочные адатомы Al выше 0,5 МС могут быть только результатом перестановки Al димеров, разрушающих структуру 2×2-Al, в стремлении к оптимальному энергетическому состоянию системы. Дальнейшее напыление алюминия не приводит к преобладающему росту и перестройке уже существующих кластеров, а вызывает формирование новых кластеров на участках поверхности, которые еще не заняты. Рост новых кластеров происходит до покрытия около 1,4 МС [10], [11]. В диапазоне покрытий от 1,4 МС до 2 МС добавочные атомы Al вызывают подъем роста кластеров Al и формирование новых кластеров на участках поверхности, где были сформированы вакансии при разрушении ПФ 2×2-Al. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтверждает послойный механизм роста алюминия до 2 МС при КТ т. к. отношение Al2p/Si2p остается относительно линейным до данного уровня покрытия [10].

Рост трехмерных островков с ориентацией {011} Si начинается при покрытии более 2 МС [10]–[12], [14].

На рис. 3 представлены результаты проведенных измерений проводимости при напылении Al на ПФ Si(100)2×1 при КТ. Проводимость уменьшается при покрытии адсорбата 0,3 МС до 5 %, относительно ПФ Si(100)2×1, что связано с разрушением канала проводимости, сформированного ПФ Si(100)2×1. Образование ПФ Si(100)2×2-Al и канала проводимости, через данную ПФ, приводит к повышению проводимости до значения проводимости ПФ Si(100)2×1.

В высокотемпературном диапазоне (550 °С - 650 °С) формирование интерфейса Al/Si(100) происходит в несколько стадий при увеличении покрытия Al [15]. Первая стадия – покрытие ниже 0,25 МС. В зависимости от уровня дефектов на поверхности образца наблюдается два направления роста.

В первом случае (0,3 % дефектов), СТМ изображения показывают, что большинство атомов Al образуют с атомами Si неупорядоченно расположенные кластеры. Во втором случае (значительное количество дефектов), атомы Al собираются во впадинах. Вторая стадия – при покрытиях 0,3–0,4 МС поверхность становится шероховатой и почти неупорядоченной. Насыщение поверхности Al происходит на третьей стадии при покрытиях 0,5–1 МС [3], [14], в результате формируется реконструкция c(4×12). Дальнейшее увеличение уровня покрытия ведет к росту сначала двумерных, а затем трехмерных островков Al и Si по механизму Странски-Крастанова [13].

В соответствии с моделью (рис. 4) элементарная ячейка c(4×12)-Al состоит из двух изгибающихся рядов кремневых димеров и двух кластеров (молекул [13], субячеек [16]). В работах [14], [15], [18], [7] и [13], [17] количество адатомов входящих в кластер оценивается 8, 5 (4-Al+1-Si) и 6±1, соответственно.

На рис. 5 представлены результаты проведенных измерений вольт-амперных харак-

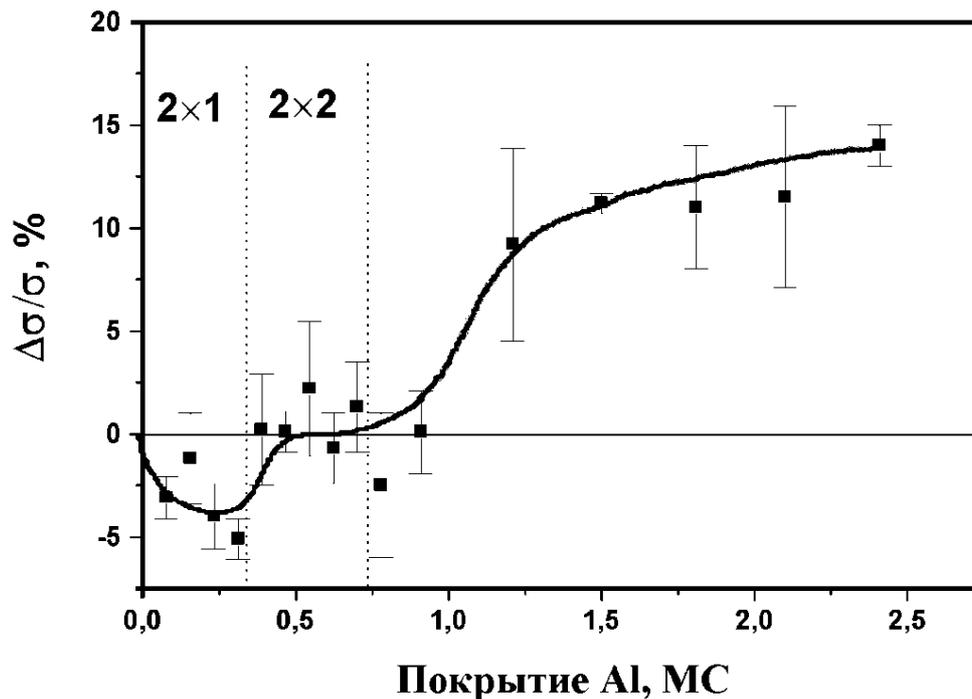


Рис. 3. Изменение проводимости и картин ДМЭ при напылении Al на ПФ Si(100)2 × 1 при КТ.

теристик образца чистого Si(100), подложки с поверхностной фазой Si(100)c(4×12)-Al и подложки, очищенной последующим высокотемпературным отжигом. Поверхностная фаза Si(100)c(4×12)-Al была сформирована напылением Al и отжигом подложки при температуре 600 °С. Покрытие составляет 0,45 МС. Видно, что электрическая проводимость подложки с ПФ Si(100)c(4×12)-Al выше, чем для чистого кремния, что свидетельствует о появлении дополнительного, к объемному, канала проводимости. Электрическая проводимость чистого кремния и его ПФ Si(100)2×1 составила  $(990 \pm 5) \times 10^{-7}$  А/В, с ПФ Si(100)c(4×12)-Al –  $(1050 \pm 5) \times 10^{-7}$  А/В. Таким образом, электрическая проводимость ПФ Si(100)c(4×12)-Al на  $(6 \pm 1) \times 10^{-6}$  А/В или приблизительно на 6 % больше электрической проводимости ПФ Si(100)2×1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что электрическая проводимость подложек кремния с поверхностными фазами кремний-адсорбат может отличаться от проводимости поверхностных фаз чистого кремния. Установлено, что существует зависимость между структурными перестройками, происходящими при адсорбции чужеродных атомов на поверхность кремния, и изменениями в поверхностной электрической проводимости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Si surface phases: formation, role in processes and properties / V. G. Lifshits, Y. L. Gavriilyuk, A. V. Zotov, D. A. Tsukanov // Phys. Low-Dim. Struct. — 1997. — V. 1–2. — P. 131–138.
2. Lifshits, V. G. Surface Phases on Silicon / V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov. — Chichester : John Wiley & Sons, 1994. — 454 p.
3. Ide, T. Surface structures of Si(100)-Al phases / T. Ide, T. Nishimory, T. Ichinokawa // Surf. Sci. — 1989. — V. 209. — P. 335–344.

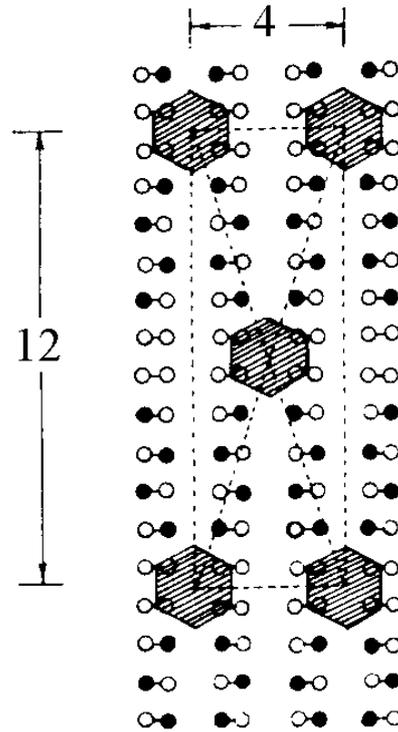


Рис. 4. Структурная модель ПФ Si(100)c(4×12)-Al. Шестиугольниками показаны кластеры Al, черные окружности – атомы Si верхнего слоя.

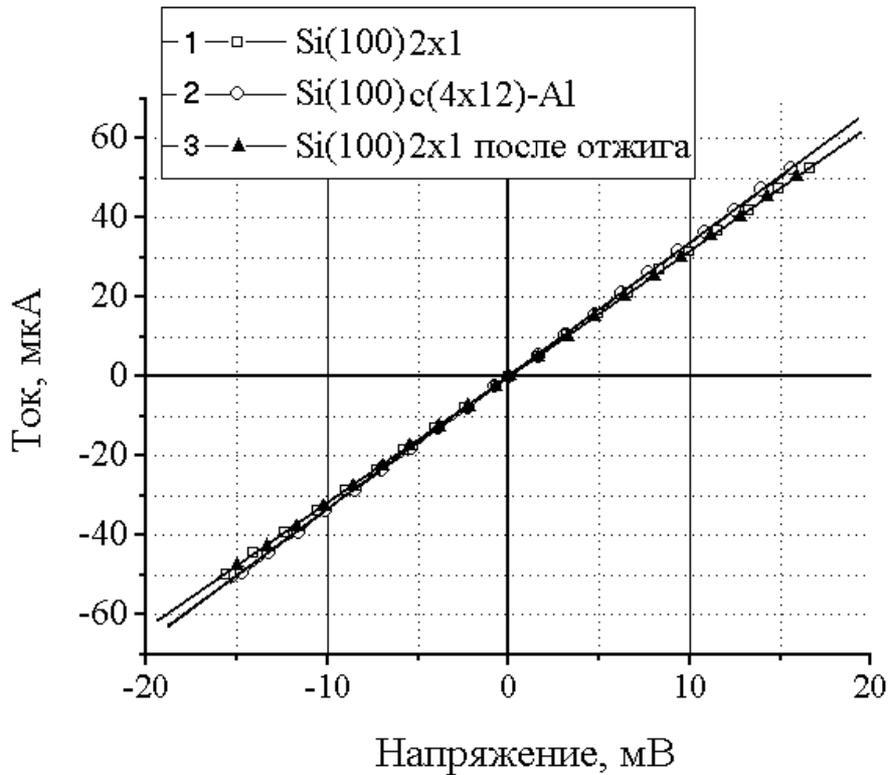


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов кремния с ПФ Si(100)2×1 (1), с ПФ Si(100)c(4×12)-Al (2), и с ПФ Si(100)2×1 после отжига при 1200 °С (3).

4. Nogami, J. Aluminium on the Si(100) surface: Growth of the first monolayer / J. Nogami, A. A. Baski, C. F. Quate // Phys. Rev. B. — 1991. — V. 44, № 3. — P. 1415–1418.
5. Structure of low-coverage phases of Al, Ga, and In on Si(100) / J. E. Northrup, M. C. Schabel, C. J. Karlsson, R. I. G. Uhrberg // Phys. Rev. B. — 1991. — V. 44, № 24. — P. 13799–13802.
6. Surface electronic structure of single-domain Si(001)2×2-Al: an angle-resolved photoelectron spectroscopy study using synchrotron radiation / H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa et. al. // Surf. Sci. — 1994. — V. 321. — P. L177–L182.
7. An angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the electronic structure of Si(001)2×2-Al and -In surface / H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa et. al. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. — 1996. — V. 80. — P. 177–180.
8. Structural determination of Si(100) 2×2-Al by tensor LEED / H. Sakama, K. Murakami, K. Nishikata, A. Kawazu // Phys. Rev. B. — 1993. — V. 48, № 8. — P. 5278–5281.
9. Brocks, G. Adsorption of Al on Si(100): a surface polymerization reaction / G. Brocks, P. J. Kelly, R. Car // Phys. Rev. B. — 1993. — V. 70, № 18. — P. 2786–2789.
10. Initial stage growth of In and Al on a single-domain Si(001) 2×1 surface / H. W. Yeom, T. Abukawa, M. Nakamura et. al. // Surf. Sci. — 1995. — V. 341. — P. 328–334.
11. Zhu, C. Initial stage aluminium thin film growth on Si(100) surface as observed by scanning tunneling microscopy / C. Zhu, S. Misawa, S. Tsukahara // Surf. Sci. — 1995. — V. 325. — P. 279–284.
12. Epitaxial growth of Al on Si by thermal evaporation in ultra- high vacuum: growth on Si(100)2×1 single and double domain surfaces at room temperature / M. A. Hasan, G. Radnoczi, J. E. Sundgren, G. H. Hansson // Surf. Sci. — 1990. — V. 236. — P. 53–76.
13. Temperature-depending growth and surface structure of low-coverage Al phases on Si(100) observed by scanning tunneling microscopy / H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid, T. Ichinokawa // Surf. Sci. — 1994. — V. 302. — P. 295–302.
14. Shimizu, N. Al growth on Si(100) observed by tunneling microscopy / N. Shimizu, H. Kitada, O. Ueda // J. Cryst. Growth. — 1995. — V. 150. — P. 1159–1163.
15. High-temperature interaction of Al with Si(100) surface at low Al coverages / V. G. Kotlyar, A. A. Saranin, A. V. Zotov et. al. // Surf. Sci. — 2002. — V. 506. — P. 80–86.
16. Adsorption of Al on Si(100) at high temperature / C. Zhu, A. Kawazu, S. Misawa, S. Tsukahara // Phys. Rev. B. — 1999. — V. 59, № 15. — P. 9760–9763.
17. Reconstructed structures in metal/Si(100) surfaces at high temperature observed by scanning tunneling microscopy / T. Ichinokawa, H. Itoh, A. Schmid et. al. // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1994. — V. 12. — P. 2070–2073.
18. Atomic structure of cluster-ordered array on the Si(001) surface induced by aluminum / Y. Oshima, T. Hirata, T. Yokoyama et. al. // Surf. Sci. — 2000. — V. 465. — P. 81–89.

## REFERENCES

1. Lifshits V.G., Gavrilyuk Y.L., Zotov A.V., Tsukanov D.A. Si surface phases: formation, role in processes and properties. Phys. Low-Dim. Struct., 1997, vol. 1–2, pp. 131–138.
2. Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. Surface Phases on Silicon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 454 p.
3. Ide T., Nishimory T. and Ichinokawa T. Surface structures of Si(100)-Al phases. Surf. Sci., 1989, vol. 209, pp. 335–344.
4. Nogami J., Baski A.A. and Quate C.F. Aluminium on the Si(100) surface: Growth of the first monolayer. Phys. Rev. B., 1991, vol. 44, no. 3, pp. 1415–1418.
5. Northrup J.E., Schabel M.C., Karlsson C.J. and Uhrberg R.I.G. Structure of low-coverage phases of Al, Ga, and In on Si(100). Phys. Rev. B., 1991, vol. 44, no. 24, pp. 13799–13802.
6. Yeom H.W., Abukawa T., Takakuwa Y., Nakamura M., Kimura M., Kakizaki A., Kono

S. Surface electronic structure of single-domain Si(001)2×2-Al: an angle-resolved photoelectron spectroscopy study using synchrotron radiation. Surf. Sci., 1994, vol. 321, pp. L177–L182.

7. Yeom H.W., Abukawa T., Takakuwa Y., Nakamura M., Kimura M., Shimatani T., Mori Y., Kakizaki A. and Kono S. An angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the electronic structure of Si(001)2×2-Al and -In surface. J. Electron. Spectros. Relat. Phenom., 1996, vol. 80, pp. 177–180.

8. Sakama H., Murakami K., Nishikata K., Kawazu A. Structural determination of Si(100) 2×2-Al by tensor LEED. Phys. Rev. B., 1993, vol. 48, no. 8, pp. 5278–5281.

9. Brocks G., Kelly P.J., Car R. Adsorption of Al on Si(100): a surface polymerization reaction. Phys. Rev. B., 1993, vol. 70, no. 18, pp. 2786–2789.

10. Yeom H.W., Abukawa T., Nakamura M., Suzuki S., Sato S., Sakamoto K., Sakamoto T., Kono S. Initial stage growth of In and Al on a single-domain Si(001) 2×1 surface. Surf. Sci., 1995, vol. 341, pp. 328–334.

11. Zhu C., Misawa S., Tsukahara S. Initial stage aluminium thin film growth on Si(100) surface as observed by scanning tunneling microscopy. Surf. Sci., 1995, vol. 325, pp. 279–284.

12. Hasan M.A., Radnoci G., Sundgren J.E., Hansson G.H. Epitaxial growth of Al on Si by thermal evaporation in ultra-high vacuum: growth on Si(100)2×1 single and double domain surfaces at room temperature. Surf. Sci., 1990, vol. 236, pp. 53–76.

13. Itoh H., Itoh J., Schmid A., Ichinokawa T. Temperature-depending growth and surface structure of low-coverage Al phases on Si(100) observed by scanning tunneling microscopy. Surf. Sci., 1994, vol. 302, pp. 295–302.

14. Shimizu N., Kitada H., Ueda O. Al growth on Si(100) observed by tunneling microscopy. J. Cryst. Growth., 1995, vol. 150, pp. 1159–1163.

15. Kotlyar V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Lifshits V.G., Kubo O., Ohnishi H., Katayama M., Oura K. High-temperature interaction of Al with Si(100) surface at low Al coverages. Surf. Sci., 2002, vol. 506, pp. 80–86.

16. Zhu C., Kawazu A., Misawa S. and Tsukahara S. Adsorption of Al on Si(100) at high temperature. Phys. Rev. B., 1999, vol. 59, no. 15, pp. 9760–9763.

17. Ichinokawa T., Itoh H., Schmid A., Winau D., Kirschner J. Reconstructed structures in metal/Si(100) surfaces at high temperature observed by scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. B., 1994, vol. 12, pp. 2070–2073.

18. Oshima Y., Hirata T., Yokoyama T., Hirayama H., Takayanagi K. Atomic structure of cluster-ordered array on the Si(001) surface induced by aluminum. Surf. Sci., 2000, vol. 465, pp. 81–89.

*Белоус Игорь Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информационных технологий и систем института информационных технологий ВГУЭС, г. Владивосток, Российская Федерация*

*E-mail: Igor.Belous@vvsu.ru*

*Тел.: (423)266-46-06*

*Belous Igor Alexandrovich, candidate of physic-mathematical science, reader of the chair of information technology and systems, Institute of information technologies and systems of Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, Russian Federation*

*E-mail: Igor.Belous@vvsu.ru*

*Tel.: (423)266-46-06*