

05;11

Стабильность электрических характеристик пленок Au на поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu при экспозиции в кислороде

© Д.А. Цуканов, Л.В. Бондаренко, Е.А. Борисенко

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
Дальневосточный государственный университет, Владивосток
E-mail: tsukanov @iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2010 г.

С помощью методов дифракции медленных электронов, электронной спектроскопии и четырехзондового метода измерения электрической проводимости *in situ* изучена зависимость поверхностной проводимости слоистой структуры Au/Si(111)5.55×5.55–Cu от толщины пленки Au и величины экспозиции в кислороде. Образцы Au/Si(111)5.55×5.55–Cu формировали путем напыления золота (в количестве 1–5 монослоев) при комнатной температуре на предварительно подготовленную поверхность Si(111)5.55×5.55–Cu, после чего образцы экспонировали в кислороде (с экспозицией 0–14000 L) также при комнатной температуре. Полученные результаты показали, что экспозиция исходной поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu, а также образцов с покрытием Au в диапазоне 1–3 монослоев в кислороде приводит к значительному падению проводимости. При этом проводимость образцов с покрытием Au более 3 монослоев остается практически неизменной, что связано с тем, что начиная с 3 монослоев на поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu формируется сплошная пленка Au.

Основной характеристикой транспорта в металлических и полупроводниковых структурах является электрическая проводимость, которая

определяется в первую очередь концентрацией и подвижностью носителей заряда. Для металлических пленок концентрация носителей заряда очень высока, поэтому в таких пленках существенными параметрами, влияющими на проводимость, являются толщина пленки, а также структура и морфология ее поверхности, которые, в свою очередь, ограничивают подвижность носителей [1,2]. Упорядоченные сверхтонкие пленки атомов металлов (поверхностные фазы) на поверхности кремния уже давно привлекают внимание в качестве двумерных проводников сверхмалой толщины [3]. Известно (см., например, [4]), что такие пленки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства, что предполагает в перспективе их использование в качестве элементов полупроводниковой наноэлектроники. Результаты проведенных ранее исследований позволяют говорить о том, что поверхностные фазы металлов, а также других элементов на кремнии, играют роль каналов проводимости, причем проводящие свойства такого канала можно менять, изменяя состав и структуру поверхностных фаз. Так, измерения электрической проводимости в диапазоне температур от 130 до 300 К показали, что поверхностные фазы золота $\text{Si}(111)\beta-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$ и $\text{Si}(111)6\times6-\text{Au}$ демонстрируют полупроводниковый характер проводимости, а поверхностная фаза $\text{Si}(111)\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Au}$ — металлический характер проводимости [4], что подтверждается данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [5].

Недостатком поверхностных фаз, затрудняющим их использование для решения реальных задач электроники, является то, что они могут существовать только в условиях сверхвысокого вакуума и разрушаются при взаимодействии с химически активными газами, например кислородом. Поэтому важной задачей является поиск таких наноструктур на основе поверхностных фаз, которые обладали бы повышенной стабильностью, а их электрические свойства не менялись бы при внешних воздействиях, допуская в пределе возможность их извлечения из сверхвысокого вакуума в окружающую атмосферу.

В настоящей работе исследована стабильность по отношению к экспозиции в кислороде электрических свойств (проводимости) системы $\text{Au}/\text{Si}(111)5.55\times5.55-\text{Cu}$, сформированной путем напыления золота при комнатной температуре на предварительно подготовленную поверхность $\text{Si}(111)5.55\times5.55-\text{Cu}$. Поверхность $\text{Si}(111)5.55\times5.55-\text{Cu}$ выбрана в качестве подложки благодаря тому, что такая поверхность при напылении золота при комнатной температуре препятствует

процессу силицидообразования [6], характерного, например, для поверхности атомарно-чистого кремния Si(111)7×7 [7]. Поверхностная фаза Si(111)5.55×5.55–Cu имеет так называемую „несоразмерную“ кристаллическую структуру, иногда обозначаемую как „5×5“ [6], и представляет собой защитный буферный слой, не позволяющий атомам адсорбата (например, меди или золота) взаимодействовать с атомами кремния подложки. В результате напыление меди при комнатной температуре на такую поверхность приводит к формированию массива медных нанопроволок вдоль атомных ступеней [6], а напыление золота при комнатной температуре позволяет формировать пленки золота с гладким рельефом [8].

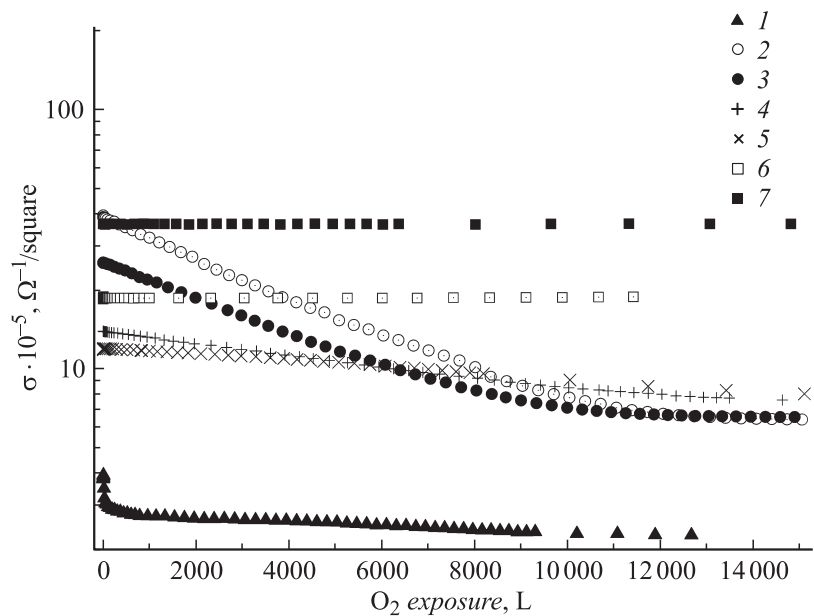
Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке DEL-300 Riber с базовым давлением порядка $\sim 10^{-10}$ Торр. Для анализа кристаллической структуры и химического состава поверхности образца применялись метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронная оже-спектроскопия (ЭОС) (SPECTALEED производства фирмы „Omicron Nanotechnology“). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния Si(111) *n*-типа (15×5×0.45 mm), легированного фосфором, с удельным сопротивлением 10–25 $\Omega \cdot \text{cm}$. Атомарно-чистую поверхность образца получали дегазацией при температуре 600°C в течение нескольких часов с последующим отжигом при температуре 1250°C. Подготовленная таким образом поверхность образца демонстрировала четкую картину ДМЭ 7×7, характерную для атомарно-чистой поверхности Si(111). Содержание чужеродных атомов на поверхности образца было ниже уровня чувствительности оже-спектрометра.

Напыление меди и золота на поверхность образцов осуществляли испарением из источников, представляющих собой нагреваемые вольфрамовые проволочки, покрытые соответственно медью и золотом. Калибровка скорости напыления источников осуществлялась по фазовым диаграммам для субмонослойных систем Cu/Si(111) и Au/Si(111) [9]. Скорость напыления в обоих случаях составляла около 0.5 монослоя в минуту (1 монослой (ML) равен плотности атомов верхнего слоя нереконструированной грани Si(111), т.е. $7.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Для формирования поверхностной фазы Si(111)5.55×5.55–Cu атомы меди в количестве 2 ML были адсорбированы на подложку кремния при температуре 600°C. Напыление атомов золота проводилось при комнатной температуре. Для экспозиции образцов в чистом кислороде

использовался нагрев до 250°С танталовой трубки с помещенным в нее марганцово-кислым калием. Доза кислорода при экспозиции подложки определялась в Ленгмюрах ($1 \text{ Ленгмюр (L)} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Согласно данным ЭОС, после экспозиции поверхности подложки кремния в кислороде другие чужеродные примеси в пределах чувствительности спектрометра не регистрировались.

Измерения электрической проводимости проводились *in situ* четырехзондовым методом при комнатной температуре пропусканием постоянного тока порядка 10–100 μA в кристаллографическом направлении подложки $\langle 112 \rangle$. Зонды расположены по углам квадрата с межзондовым расстоянием 1 mm. Вольт-амперные характеристики четырехзондовой головки показывали линейный характер на всем диапазоне используемых токов. Зондовая головка была расположена на отдельном манипуляторе и подводилась к поверхности образца только на время измерений. Результаты измерений регистрировались в единицах поверхностной проводимости $\Omega^{-1}/\text{square}$.

Результаты измерения поверхностной проводимости для подложек с поверхностными фазами Si(111)7 \times 7, Si(111)5.55 \times 5.55–Cu, а также образцов Au/Si(111)5.55 \times 5.55–Cu (с покрытием Au 1, 2, 3, 4 и 5 ML) в ходе осаждения кислорода показаны на рисунке. Для подложки с реконструкцией поверхности 7 \times 7 видно, что осаждение кислорода на ее поверхность приводит к уменьшению проводимости. Подобное поведение проводимости для подложек кремния с реконструкцией 7 \times 7 наблюдалось и в работах [10,11]. Проводимость системы Si(111)7 \times 7 в настоящее время привлекает повышенное внимание, но при этом оценки абсолютной величины проводимости для данной фазы сильно отличаются (от 10^{-6} до $10^{-9} \Omega^{-1}$) [12]. Вместе с тем известно [3,13], что поверхностные фазы при определенных условиях (концентрация атомов адсорбата, особенности электронной и кристаллической структуры, морфология поверхности и т.д.) формируют на поверхности дополнительные к объемному каналы проводимости. Поэтому можно предположить, что уменьшение проводимости связано с разрушением кристаллической структуры данной фазы и влиянием образовавшихся дефектов на движение носителей заряда. Очевидно, что здесь имеет место повышение сопротивления системы из-за нарушения дальнего порядка кристаллической решетки поверхности 7 \times 7, что подтверждается данными наблюдений ДМЭ: картина дифракции 7 \times 7 к концу окисления сменяется на 1 \times 1. Аналогичное поведение для электрической про-



Результаты измерения поверхностной проводимости при экспозиции в атмосфере кислорода поверхностей Si(111)7×7 (1), Si(111)5.55×5.55–Cu (2) и той же поверхности с адсорбированным слоем золота: 1 МС Au (3), 2 МС Au (4), 3 МС Au (5), 4 МС Au (6) и 5 МС Au (7). Измерения проводились при комнатной температуре.

проводимости наблюдается и для системы Si(111)5.55×5.55–Cu. В этом случае проводимость уменьшается гораздо сильнее, что обусловлено тем, что проводимость данного канала значительно выше, чем для фазы 7×7. Картина ДМЭ „5×5“ после осаждения кислорода становится размытой, а интенсивность фона увеличивается. Соответственно разрушение такого канала приводит к более сильным изменениям проводимости.

На рисунке видно, что окисление поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu с предварительно адсорбированным золотом в количестве 1 ML уменьшает проводимость образца почти так же, как и в случае исходной поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu; при покрытиях золота 2 и 3 ML падение проводимости замедляется, а при покрытиях золота более

3 ML, т.е. 4 и 5 ML, электрическая проводимость с окислением практически не изменяется. Необходимо отметить, что до окисления проводимость системы Au/Si(111)5.55×5.55–Cu уменьшается с увеличением покрытия золота до 3 ML, а выше 3 ML проводимость начинает расти. Это связано с тем, что после напыления такого количества золота на поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu при комнатной температуре начинает формироваться сплошная пленка золота, причем при покрытиях меньше 3 ML пленка золота представляет собой островки, изолированные друг от друга, что ранее было продемонстрировано с помощью сканирующей туннельной микроскопии [8]. Наличие изолированных металлических островков уменьшает общую проводимость системы из-за увеличения рассеяния на них носителей заряда [1]. Формирование же сплошной пленки золота, которое представляет собой срастание металлических островков золота друг с другом, приводит, с одной стороны, к увеличению электрической проводимости, а с другой — повышает стабильность слоистой структуры, препятствуя прямому контакту кислорода с атомами кремния и меди.

Таким образом, с помощью методов дифракции медленных электронов, электронной оже-спектроскопии и четырехзондового метода измерения электрической проводимости *in situ* изучена зависимость поверхностной проводимости системы Au/Si(111)5.55×5.55–Cu при различных покрытиях золота от величины экспозиции образцов в кислороде. Установлено, что экспозиция поверхности Si(111)5.55×5.55–Cu в кислороде при комнатной температуре приводит к значительному падению проводимости образца. В то же время проводимость слоистой структуры Au/Si(111)5.55×5.55–Cu при экспозиции в кислороде зависит от количества осажденного золота, причем при покрытии выше 3 ML Au проводимость остается практически неизменной. Учитывая, что слоистая структура Au/Si(111)5.55×5.55–Cu обладает к тому же достаточно высокой слоевой проводимостью [13], этот результат позволяет рассматривать ее как перспективный стабильный наноматериал для электроники.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 05-02-17823, грантов НШ-4634.2010.2, госконтрактов с Роснаукой П1420, 02.740.11.0111.

Авторы благодарят А.В. Зотова за обсуждение результатов и М.В. Иванченко за техническую поддержку.

Список литературы

- [1] Luo E.Z., Heun S., Kennedy M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 7. P. 4858–4865.
- [2] Lee S.J. // J. Korean Phys. Soc. 2009. V. 55. N 6. P. 2491–2495.
- [3] Tsoukanov D.A., Ryzhkov S.V., Gruznev D.V., Lifshits V.G. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 162–163. N 1. P. 168–171.
- [4] Yamazaki S., Matsuda I., Okino H. et al. // e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2005. V. 3. P. 497–502.
- [5] Zhang H.M., Balasubramanian T., Uhrberg R.I.G. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 3. P. 35314-1–6.
- [6] Zotov A.V., Griznev D.V., Utas O.A. et al. // Surf. Sci. 2008. V. 602. N 1. P. 391–398.
- [7] Le Lay G. // Surf. Sci. 1983. V. 132. N 1. P. 169–204.
- [8] Gruznev D.V., Olyanich D.A., Chubenko D.N. et al. // Surf. Sci. 2009. V. 603. N 24. P. 3400–3403.
- [9] Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. Surface Phases on Silicon. Wiley, Chichester, 1994. 450 p.
- [10] Petersen C.L., Grey F., Aono M. // Surf. Sci. 1997. V. 377–379. P. 676–680.
- [11] Yoo K., Weitering H.H. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 11. P. 115424-1–11.
- [12] D'angelo M., Takase K., Hirahara T. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. N 3. P. 035318-1–6.
- [13] Hasegawa S., Tong X., Takeda S. et al. // Progr. Surf. Sci. 1999. V. 60. P. 89–257.