

## Эффект Холла в субмонослойных системах Fe на Si (111) *n*- и *p*-типа проводимости

© Н.Г. Галкин\*<sup>†</sup>, Д.Л. Горошко, А.В. Конченко\*, Е.С. Захарова, С.Ц. Кривошапов

Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

\* Дальневосточный государственный технический университет, 690069 Владивосток, Россия

(Получена 7 декабря 1999 г. Принята к печати 7 февраля 2000 г.)

Методом *in situ* измерений эффекта Холла при комнатной температуре показано, что формирование атомарно-чистой поверхности кремния Si (111)  $7 \times 7$  при высокотемпературном отжиге ( $T = 1250^\circ\text{C}$ ,  $t = 120\text{--}180\text{ с}$ ) кремния *n*-типа проводимости приводит к смене знака основных носителей тока на поверхности, а на поверхности кремния *p*-типа образуется обогащенный дырками слой. Различная динамика изменений холловского напряжения и напряжения сопротивления в пределах первого монослоя адсорбции железа на подложки как с *p*–*n*-переходом, так и со слоем, обогащенным дырками, не связана с проводимостью по адсорбированному слою. Проводимость в слое железа с толщиной более трех монослоев обусловлена в обоих случаях переносом электронов со слоевой концентрацией  $2 \cdot 10^{13}\text{--}2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$  и подвижностью  $65\text{--}90\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Исследование транспортных свойств двумерных материалов в сверхвысоком вакууме на монокристаллических полупроводниковых подложках является актуальной задачей физики полупроводников. В то же время измерения эффекта Холла в сверхвысоком вакууме (*in situ*) [1,2] не стали в настоящее время достаточно распространенным методом исследования транспортных свойств сверхтонких пленок и адсорбированных слоев на кремниевых подложках. Это связано с техническими трудностями достижения в вакуумной камере достаточно высоких магнитных полей, а также с трудоемкостью измерений. Низкие температуры (гелиевые) традиционно выбираются при измерениях проводимости [3] и подвижности [1,2] *in situ* для вымораживания носителей в кремниевых подложках и решения проблемы шунтирования подложкой сверхтонких пленок. В процессе измерений проводимости при комнатной температуре распространен другой способ, позволяющий не учитывать шунтирующее действие подложки. Это использование высокоомного кремния с удельным сопротивлением более  $500\text{ Ом} \cdot \text{см}$  [4]. Однако нам известны работы лишь одной группы авторов [5–7], в которых была сделана попытка измерить при комнатной температуре холловское напряжение и напряжение удельного сопротивления на атомарно-чистом кремнии с исходным удельным сопротивлением  $5\text{--}20\text{ Ом} \cdot \text{см}$  и при адсорбции на него атомов Ag, Au, In. К сожалению, полученные данные не были проинтерпретированы в терминах подвижности основных носителей тока со ссылкой на перпендикулярность образцу силовых линий магнитного поля и большой разброс экспериментальных данных.

Нам удалось изготовить и ввести в эксплуатацию [8] сверхвысоковакуумную установку со встроенной в камеру холловской приставкой с прижимной 6-зондовой

головкой, работающей на переменном электрическом токе и двухполярном импульсном магнитном поле и управляемой компьютером. Она позволяет с ошибкой менее 1.5% измерять напряжение, пропорциональное эдс Холла ( $U_H$ ), и напряжение сопротивления ( $U_\rho$ ) на атомарно-чистой поверхности кремния и после адсорбции на ней металлов при различных температурах. Это открыло возможность прецизионного исследования изменений холловских параметров при послойном осаждении металлов на кремний в субмонослойном и монослойном диапазонах толщин в пределах так называемого "мертвого" слоя, когда отсутствует проводимость по адсорбированному слою. В этом случае могут наблюдаться изменения проводимости области пространственного заряда кремниевой подложки и возможен вклад в проводимость от перезарядки поверхностных состояний, образованных при взаимодействии атомов металла с кристаллической решеткой кремния [5]. Подобные изменения могут быть обнаружены и учтены только при холловских измерениях в сверхвысоком вакууме. Однако сравнительные холловские измерения *in situ* на кремниевых подложках с разным типом проводимости до и после формирования атомарно-чистой поверхности ранее не проводились. Известны также данные холловских измерений *in situ* для субмонослойных покрытий железа на поверхности Si (111)  $7 \times 7$ , несмотря на то что начальные стадии роста железа и его силицидов на кремнии привлекают большое внимание исследователей [9–11] как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Цель данной работы — исследование изменений холловских параметров кремниевых подложек *n*- и *p*-типа проводимости при формировании атомарно-чистой поверхности кремния Si (111)  $7 \times 7$  в сверхвысоком вакууме, а также исследование процесса проводимости в образцах при адсорбции субмонослойных и монослойных покрытий железа на Si (111)  $7 \times 7$  при комнатной температуре.

<sup>†</sup> Факс: (4232) 310452  
E-mail: galkin@iacp.vl.ru

Состояние подложки	Основные носители	$\rho_{\text{eff}}$ , Ом·см	$\mu_{\text{eff}}$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$n_{\text{eff}}$ , см <sup>-3</sup>	$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup>	$R_{\text{H}}^s$ , см <sup>2</sup> ·Кл <sup>-1</sup>	$\mu_s$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$n_s$ , см <sup>-2</sup>
Si (111) <i>n</i> -тип (сертификат)	Электроны	4.5	1450	$1 \cdot 10^{15}$	—	—	—	—
Si (111) <i>n</i> -тип с окислом	Электроны	5.3	1420	$8.2 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—
Si (111) 7 × 7 <i>n</i> -тип	Дырки	26.3	90	$2.6 \cdot 10^{15}$	—	—	—	—
$d_{\text{Fe}} = 0.1$ нм	Электроны	—	—	—	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$-2.2 \cdot 10^5$	293	$2.9 \cdot 10^{13}$
$d_{\text{Fe}} = 0.2$ нм	Электроны	—	—	—	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$-6.3 \cdot 10^4$	117	$9.9 \cdot 10^{13}$
$d_{\text{Fe}} = 0.3$ нм	Электроны	—	—	—	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$-2.8 \cdot 10^4$	65	$2.2 \cdot 10^{14}$
Si (111) <i>p</i> -тип (сертификат)	Дырки	10	550	$8 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—
Si (111) 7 × 7 <i>p</i> -тип	Дырки	5.4	330	$3.9 \cdot 10^{15}$	—	—	—	—
$d_{\text{Fe}} = 0.25$ нм	Электроны	—	—	—	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$-5.2 \cdot 10^5$	167	$1.25 \cdot 10^{13}$
$d_{\text{Fe}} = 0.3$ нм	Электроны	—	—	—	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$-2.4 \cdot 10^5$	90	$2.6 \cdot 10^{13}$

Сверхвысоковакуумная камера с базовым давлением  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр оснащена анализатором ДМЭ, испарительным блоком на три источника (Cr, Fe, Si) с экраном, охлаждаемым жидким азотом, холловской приставкой с компьютеризированной измерительной системой [8], держателем образца с системами прямого и косвенного прогрева и кварцевым датчиком толщины. В качестве образцов использовали Si (111)-подложки ( $17 \times 5.8 \times 3$  мм<sup>3</sup>) *n*-типа ( $\rho = 4.5$  Ом·см) и *p*-типа ( $\rho = 10$  Ом·см) проводимости. Перед загрузкой в вакуумную камеру образцы химически очищались. Собственный окисел и остаточные углеродные загрязнения удалялись в процессе высокотемпературного отжига при температуре 1250°С в течение 120–180 с. Температура образца в диапазоне 350–1250°С определялась из измерений проводимости и по оптическому пирометру. Скорость осаждения железа в экспериментах составляла  $(6-8) \cdot 10^{-4}$  нм/с.

Холловские измерения *in situ* начинались с измерений на поверхности Si (111) *n*-типа проводимости, покрытой собственным окислом. Был определен диапазон токов через образец и магнитных полей, для которых наблюдались линейные зависимости холловского напряжения. Измеренный знак напряжения Холла был отрицательным. Это подтвердило, что основными носителями в подложке являлись электроны с параметрами, близкими к данным сертификата (см. таблицу). После формирования атомарно-чистой поверхности Si (111) 7 × 7 наблюдалась инверсия знака напряжения Холла, уменьшение его амплитуды и сильное увеличение удельного сопротивления (см. таблицу). Такое поведение свидетельствует о формировании *p-n*-перехода в приповерхностной области кремниевой подложки. При этом электроны в *n*-слое оказывают компенсирующее влияние на вклад дырок от *p*-слоя в напряжение Холла, что уменьшает суммарную амплитуду напряжения Холла [12]. Известно, что при высокотемпературном отжиге *p*-слой образуется с двух сторон однородного легированного образца *n*-типа проводимости [13]. Холловские измерения, проводимые с одной стороны на такой подложке, не могут позволить определить параметры *p*-слоев. Поэтому для удобства расчетов мы ввели понятие эффективных параметров

кремниевой подложки ( $n_{\text{eff}}$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ ,  $\sigma_{\text{eff}}$ ), которые рассчитываются из измеренных данных в предположении однородности легирования подложки. Расчеты холловских параметров эффективной подложки показали резкое снижение величины подвижности основных носителей от 1420 до 90 см<sup>2</sup>/(В·с) и изменение их типа (см. таблицу). При осаждении на такую подложку металлического или полупроводникового слоя с некоторой проводимостью стандартная двухслойная модель [2] может быть использована для расчетов холловских параметров осажденного слоя:

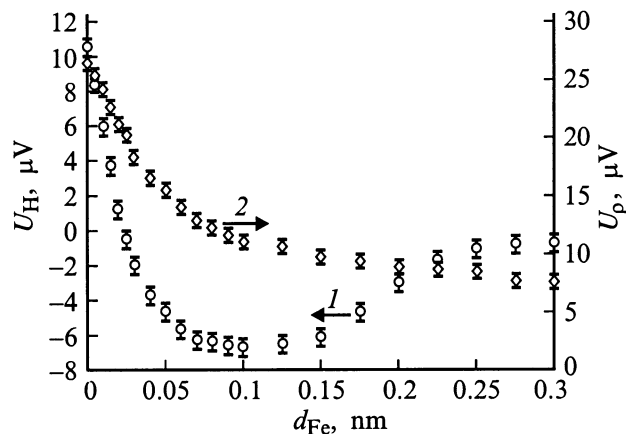
$$U_{\text{Htot}} = I_0 B_z K_R (\sigma_1^2 R_{\text{H1}} d_1 - \sigma_2^2 R_{\text{H2}} d_2) / (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2), \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{tot}} = (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2) / (d_1 + d_2), \quad (2)$$

где  $I_0$ ,  $B_z$  и  $K_R$  — ток образца, магнитная индукция и коэффициент формы соответственно. Величины проводимости  $\sigma_1$ , коэффициента Холла  $R_{\text{H1}}$  и толщины  $d_1$  характеризуют слой железа, а величины  $\sigma_2$ ,  $R_{\text{H2}}$ ,  $d_2$  соответствуют подложке с эффективными параметрами.

Прецизионные измерения на подложке Si (111) *p*-типа проводимости с собственным окислом не удалось провести из-за неомичности прижимных контактов. Однако после высокотемпературного отжига и получения атомарно-чистой поверхности Si (111) 7 × 7 контакты стали омическими во всем диапазоне использованных токов (5–40 мкА). Рассчитанные холловские параметры подложки несколько отличались от данных сертификата (см. таблицу), что связано с увеличением концентрации дырок в приповерхностной области кремния [13]. Следовательно, рассчитанные параметры также можно рассматривать как эффективные для кремниевой подложки *p*-типа проводимости.

На рис. 1 представлены зависимости напряжения Холла ( $U_{\text{H}}$ ) и напряжения сопротивления ( $U_{\text{p}}$ ) при адсорбции атомов железа при комнатной температуре на поверхности Si (111) 7 × 7 с исходной подложкой *n*-типа проводимости. Осаждение Fe проводили порциями по 0.005, 0.01 и 0.025 нм в зависимости от толщины осажденного слоя. В субмонослойной области толщин до 0.025 нм было обнаружено, что измеряемый знак напряжения Холла (рис. 1) изменяется с положительного

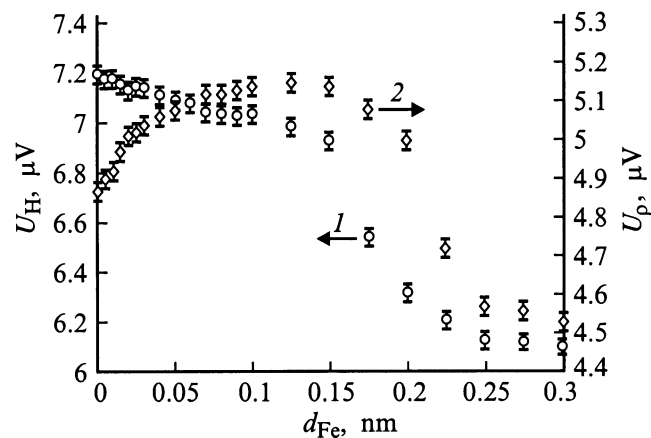


**Рис. 1.** Зависимости холловского напряжения  $U_H$  (1) и напряжения сопротивления  $U_\rho$  (2) от толщины осажденного слоя железа ( $d_{Fe}$ ) на поверхности Si(111)  $7 \times 7$  с исходной подложкой *n*-типа проводимости. Ток через образец 30 мкА, магнитная индукция 0.016 Тл.

на отрицательный. При толщине слоя железа 0.1 нм наблюдается максимальное по модулю напряжение Холла, которое затем уменьшается с ростом толщины слоя железа. При этом напряжение сопротивления (рис. 1) уменьшается сначала резко до толщины  $d_{Fe} = 0.05$  нм, а затем наклон кривой уменьшается при 0.1 нм и далее практически не изменяется. По данным спектроскопии ионного рассеяния и сканирующей туннельной микроскопии известно [10], что атомы железа диффундируют под первый монослой подложки Si(111) уже при комнатной температуре, выталкивая на поверхность атомы кремния. Это приводит к разупорядочению сверхструктуры Si(111)  $7 \times 7$  на поверхности. В наших экспериментах суперрефлексы  $7 \times 7$  исчезли при толщине слоя железа 0.025 нм, а основные рефлексы ( $1 \times 1$ ) сохранялись до 0.3 нм толщины слоя железа. Известно, что металлический характер проводимости, по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [10], наблюдался только после осаждения на Si(111)  $7 \times 7$  более трех монослоев железа (1 монослой соответствует 0.083 нм). Резкий спад напряжения сопротивления в субмонослойной области толщин (0.01–0.06 нм, рис. 1), следовательно, не может быть объяснен проводимостью по адсорбированному слою железа. Известно, что атомы железа находящиеся в кристаллической решетке кремния, дают глубокие донорные состояния в запрещенной зоне кремния [14] с энергиями  $E_v - 0.40$  эВ и  $E_c - 0.53$  эВ. Разумным физическим объяснением изменения знака эффекта Холла и увеличения измеряемой проводимости при адсорбции атомов железа в субмонослойной области толщин (рис. 1) может быть только образование, а затем зарядка донорных поверхностных состояний [5] за счет внедренных в кремниевую кристаллическую решетку атомов железа [10]. Это должно приводить к захвату ими (pinning) уровня Ферми. В этом случае с

ростом толщины слоя железа приповерхностная область кремния обогащается электронами, которые быстро компенсируют вклад в эффект Холла от *p*-слоя кремния, образованного при высокотемпературном отжиге. По завершении одного монослоя атомов железа процесс накопления электронов за счет перезарядки поверхностных состояний, по-видимому, прекращается. Рассчитанные в рамках двухслойной модели параметры адсорбированного слоя приведены в таблице. Видно, что с ростом толщины слоя железа от 0.1 до 0.3 нм увеличивается концентрация основных носителей (электронов) в слое с  $2.9 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  до  $2.2 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ . При этом уменьшается их подвижность от 293 см $^2$ /(В·с) до 65 см $^2$ /(В·с), что приводит к резкому уменьшению вклада электронов в измеренное холловское напряжение (рис. 1). Следовательно, проводимость по адсорбированному слою железа начинается при покрытиях железа более трех монослоев и поддерживается электронами.

На рис. 2 представлены зависимости напряжения Холла ( $U_H$ ) и напряжения сопротивления ( $U_\rho$ ) при адсорбции атомов железа при комнатной температуре на поверхности Si(111)  $7 \times 7$  с исходной подложкой *p*-типа проводимости. Осаждение железа также проводили с переменным шагом по 0.005, 0.01 и 0.025 нм в зависимости от толщины осажденного слоя. Наблюдаемая картина совершенно не коррелирует с поведением атомов железа на кремниевой подложке с исходным *n*-типом проводимости (рис. 1). В диапазоне толщин до 0.15 нм основные изменения происходят с напряжением  $U_\rho$ , а величина  $U_H$  проявляет лишь слабую тенденцию к уменьшению (рис. 2). При этом наблюдается максимум напряжения сопротивления, что соответствует увеличению примерно на 6% удельного сопротивления подложки при осаждении атомов железа в субмонослойной области толщин. Увеличение напряжения  $U_\rho$  наблюдалось ранее только при осаждении атомов золота и цезия



**Рис. 2.** Зависимости холловского напряжения  $U_H$  (1) и напряжения удельного сопротивления  $U_\rho$  (2) от толщины осажденного слоя железа ( $d_{Fe}$ ) на поверхности Si(111)  $7 \times 7$  с исходной подложкой *p*-типа проводимости. Ток через образец 30 мкА, магнитная индукция 0.016 Тл.

на упорядоченные сверхструктуры Si(111)  $5 \times 2$ -Au и Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au [5–7], но не наблюдалось при осаждении Au, Ag, In на Si(111)  $7 \times 7$  [5]. Максимум  $U_p$  (рис. 2), по-видимому, также связан с влиянием захвата донорными поверхностными состояниями уровня Ферми на проводимость области пространственного заряда. Электроны с донорных поверхностных состояний будут в этом случае лишь частично компенсировать большую концентрацию дырок с акцепторных уровней в приповерхностной области подложки  $p$ -типа проводимости, и приводить, следовательно, к росту удельного сопротивления измеряемого слоя. Дальнейшее увеличение толщины слоя железа до 0.2 нм (более двух монослоев) и выше приводит к достаточно резкому уменьшению холловского напряжения и напряжения сопротивления (рис. 2). При этом удельное сопротивление образца становится меньше удельного сопротивления образца с атомарно-чистой поверхностью. Процесс проводимости по адсорбированному слою, как и для случая подложки  $n$ -типа проводимости, начинается при толщине слоя железа выше трех монослоев. По данным расчетов (см. таблицу), проводимость в слое железа также поддерживается электронами со слоевой концентрацией  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и подвижностью  $90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Использование упрощенной модели эффективной подложки для проявляющих адсорбированных слоев железа на кремниевых подложках  $n$ - и  $p$ -типа проводимости привело к получению близких значений основных холловских параметров. Это свидетельствует о достаточной корректности модели и о возможности ее применения при расчетах транспортных свойств адсорбированных слоев других металлов на атомарно-чистых поверхностях кремния из данных холловских измерений *in situ* при комнатной температуре.

Исследования эффекта Холла при формировании атомарно-чистой поверхности кремния Si(111)  $7 \times 7$  показали, что высокотемпературный отжиг уже при температуре  $1250^\circ\text{C}$  приводит к образованию встроенного  $p$ - $n$ -перехода на поверхности кремния  $n$ -типа проводимости и смене знака холловского напряжения, а на поверхности кремния  $p$ -типа проводимости образуется обогащенный дырками слой. Исследования адсорбции атомов железа на подложки с  $p$ - $n$ -переходом и со слоем, обогащенным дырками, позволили предположить образование донорных поверхностных состояний, перезарядка которых приводит к различной динамике изменений холловского напряжения и напряжения сопротивления в пределах первого монослоя. Проводимость в слое железа при толщинах более трех монослоев обусловлена в обоих случаях переносом электронов со слоевой концентрацией  $2 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и подвижностью  $65$ – $90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Авторы признательны В.Г. Лифшицу за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 99-02-16833), Государственной

программы "Атомные поверхностные структуры" (проект № 2.12.99) и программы Министерства общего и профессионального образования РФ "Фундаментальные исследования в области электроники и радиотехники" (проект № 98-3.1.11).

## Список литературы

- [1] S. Neun, J. Bange, R. Schad, M. Henzler. J. Phys.: Condens. Matter., **5**, 2913 (1993).
- [2] F. Jentzsch, H. Froitzheim, R. Theile. J. Appl. Phys., **66**, 5901 (1989).
- [3] V.A. Gasparov, K.R. Nikolaev. Phys. Low-Dim. Structur. **1/2**, 53 (1996).
- [4] M. Henzler, C. Adamski, K. Rönner. J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 2127 (1987).
- [5] S. Hasegawa, S. Ino. Int. Modern Phys. B, **7**, 3817 (1993).
- [6] S. Hasegawa, X. Tong, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, T. Nagao. Surf. Sci., **386**, 322 (1997).
- [7] X. Tong, C.-S. Jiang, S. Hasegawa. Phys. Rev. B, **57**, 9015 (1998).
- [8] Н.Г. Галкин, В.А. Иванов, А.В. Конченко, Д.Л. Горошко. ПТЭ, № 2, 154 (1999).
- [9] E.G. Michel. Appl. Surf. Sci., **117/118**, 294 (1997).
- [10] J. Alvarez, A.L. Vazquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda. Phys. Rev. B, **47**, 16 048 (1993).
- [11] K.L. Whiteaker, I.K. Robinson, C. Benson, D.M. Smilgies, N. Onda, H. von Känel. Phys. Rev. B, **51**, 9715 (1995).
- [12] В.Л. Коньков. Завод. лаб., **XXXII**(4), 451 (1966).
- [13] M. Liehr, M. Renier, R.A. Wachnik, G.S. Scilla. J. Appl. Phys., **61**, 4619 (1987).
- [14] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981) гл. 2, с. 101.

Редактор Т.А. Полянская

## Hall effect in submonolayer systems: Fe on Si(111) of $n$ - and $p$ -type of conductivity

N.G. Galkin\*, D.L. Goroshko, A.V. Konchenko\*, E.S. Zakharova, S.Ts. Krivoshchapov

Institute for Automation and Control Processes,  
The Far Eastern Branch  
of Russian Academy of Sciences,  
690041 Vladivostok, Russia  
\*Far Eastern State Technical University,  
690069 Vladivostok, Russia

**Abstract** It is shown by *in situ* Hall effect measurements at room temperature that the occurrence of an atomically clean silicon surface (Si(111)  $7 \times 7$ ) alongside with high temperature annealing ( $T = 1250^\circ\text{C}$ ,  $t = 120$ – $180$  s) the  $n$ -type conductivity silicon results in the change of majority carriers on the surface. But on the surface of a  $p$ -type conductivity silicon it leads to formation of a hole-accumulating layer.