

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УЛЬТРАТОНКИХ Cs ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ Si(100)2×1

Г.В.Бенеманская, Д.В.Дайнека, Г.Э.Франк-Каменецкая\*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Санкт-Петербургский технологический институт  
198013 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 1997 г.

В режиме субмонослойных Cs покрытий на поверхности Si(100)2×1 исследована электронная структура и ионизационная энергия методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии. Обнаружены две поверхностные зоны, индуцированные Cs адсорбцией, изучена их эволюция как функция покрытия. Определено наличие двух "адсорбционных мест" атомов Cs при взаимодействии с активными оборванными связями поверхности. Установлено, что Cs/Si(100)2×1 интерфейс является полупроводниковым вплоть до монослойного покрытия. Результаты свидетельствуют о преимущественно ковалентном характере Cs адсорбции.

PACS: 73.20.-г, 79.60.Dp

Повышенное внимание к исследованиям адсорбционных свойств и локальных взаимодействий на различных реконструированных поверхностях Si при нанесении атомов щелочных металлов обусловлено перспективой использования данных систем в нанотехнологии при создании регулярных структур малых размеров. Как показали исследования последних лет, димерно-реконструированная поверхность Si(100)2×1 имеет полупроводниковый тип электронной поверхности структуры [1,2]. Считается, что поверхность Si(100)2×1 имеет две оборванные связи на димер, то есть концентрация оборванных связей равна концентрации поверхностных атомов  $n = 6.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (1 моль). Отметим, что 1 моль определяется как плотность атомов нереконструированной Si(100)1×1 поверхности. При Cs адсорбции димерная структура поверхности сохраняется, и аатомы могут занимать различные позиции, так называемые "адсорбционные места", над димерами, между атомами в димере, между димерами и так далее, что должно влиять на энергетические характеристики интерфейсов. Теоретические расчеты основываются на двух альтернативных моделях адсорбционного процесса – модель Levine [3,4] и модель двойного слоя [5,6], в которых существенным фактором является как число адсорбционных мест, так и насыщающее покрытие. Однако для системы Cs/Si(100)2×1 количество мест экспериментально не установлено. Дискуссионной является также величина насыщающего Cs покрытия, которая по одним данным равна 0.5 моль [7], а по другим принимается близкой к 1 моль [8]. В отличие от подробных фотоэмиссионных исследований электронной поверхностной структуры для K/Si(100)2×1 и Na/Si(100)2×1 интерфейсов, аналогичные исследования для Cs/Si(100)2×1 отсутствуют.

Нами проведены исследования поверхностной фотоэмиссии совместно с определением ионизационной энергии для системы Cs/Si(100)2×1. При субмонослойных покрытиях в спектре обнаружены две зоны, индуцированные адсорбцией Cs, что свидетельствует о различии локальных взаимодействий

$6s$ -валентных состояний атомов Cs и  $s - p^3$ -орбиталей оборванных связей поверхности на различных адсорбционных местах. Определено, что развитие Cs зон заканчивается при покрытии, соответствующем минимуму ионизационной энергии и близком к 1 моль. Установлено, что вплоть до 1 моль в спектре поверхностных состояний существует энергетическая щель и Cs/Si(100)2×1 интерфейс имеет полупроводниковый характер.

Измерения проводились *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума  $P < 2 \cdot 10^{-10}$  торр при комнатной температуре. Чистая поверхность Si(100)2×1 (*p*-тип, 7.5 Ом·см) была получена после удаления тонкого оксидного слоя и стандартного многоступенчатого отжига [9]. Использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении  $s$ - и  $p$ -поляризованным светом [10]. Метод основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссий, а также на эффекте усиления локального электромагнитного поля на поверхности. В случае  $s$ -поляризации происходит возбуждение только объемных состояний подложки с порогом  $h\nu_s$ , который соответствует положению вершины валентной зоны (ВВЗ) в объеме, то есть ионизационной энергии  $\phi$ . В случае  $p$ -поляризации возможно возбуждение поверхностных электронных зон с порогом  $h\nu_p$ , за счет взаимодействия с нормальной компонентой электрического вектора света. Если поверхностная зона расположена на уровне Ферми  $E_F$  (случай металлизации) или имеет край между ВВЗ и  $E_F$ , то пороги могут существенно различаться,  $h\nu_s \neq h\nu_p$ . При этом порог  $h\nu_p$  определяется либо положением  $E_F$ , либо положением края поверхностной зоны. Анализ спектров поверхностной фотоэмиссии позволяет определить энергетическое положение поверхностных зон с разрешением  $\sim 0.02$  эВ, а также установить наличие или отсутствие конечной плотности поверхностных состояний на  $E_F$  [11].

Адсорбция Cs на поверхности Si(100)2×1 приводит к резкому понижению порогов фотоэмиссии. На рис.1 приведено изменение порогов  $h\nu_s = \phi$  и  $h\nu_p$  при увеличении Cs покрытия от 0.4 до 1.3 моль. Обнаруженный эффект различия порогов явно указывает на существование поверхностной зоны выше ВВЗ. Разность между порогами уменьшается от 0.15 эВ при покрытии 0.4 моль до 0.05 эВ при 1 моль, что свидетельствует о сдвиге края поверхностной зоны в сторону ВВЗ. Анализ поверхностной фотоэмиссии сблизи порога показывает, что плотность поверхностных состояний на  $E_F$  равна нулю, то есть край поверхностной зоны лежит между ВВЗ и  $E_F$ . Таким образом, установлено наличие энергетической щели в спектре поверхностных состояний системы Cs/Si(100)2×1 и отсутствие металлизации интерфейса вплоть до Cs покрытий  $\sim 1.3$  моль.

На рис.1 можно видеть, что оба порога имеют слабо выраженный минимум при одном и том же покрытии, которое установлено как 1 моль. Определение степени субмонослоиного металлического покрытия на поверхности полупроводников представляет собой сложную и редко решаемую задачу. Здесь мы предлагаем новую методику оценки покрытия *in situ* по соотношению времен напыления Cs на исследуемую поверхность Si(100)2×1 и на чистую поверхность W(110), выступающую в роли эталонной. Оба образца одновременно находились в вакуумной камере и подводились под пучок Cs атомов посредством манипулятора. Точность установки образцов в одно и то же положение относительно источника Cs контролировалась по скрещенным лазерным лучам. Процедура калибровки проводилась многократно. На рис.2 приведены концентрационные (от времени  $t$  напыления Cs) зависимости фотоэмиссионного

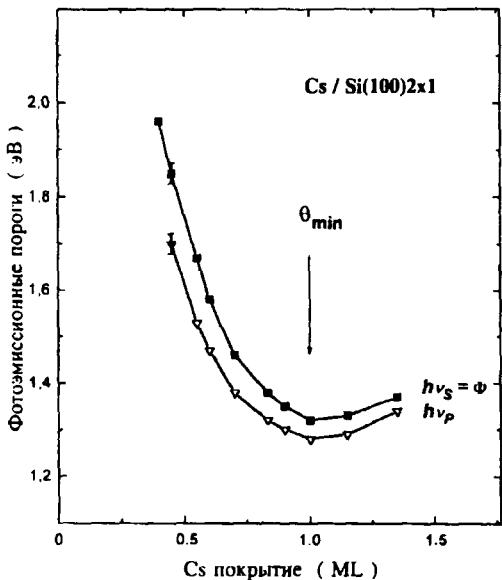


Рис.1. Изменение фотоэмиссионных порогов  $h\nu_s$  и  $h\nu_p$  для *s*- и *p*-поляризованного света, соответственно, в зависимости от степени Cs покрытия на поверхности Si(100)2x1

тока  $I_s(t)$  при постоянной энергии возбуждения *s*-поляризованным светом. В случае W(110) данная зависимость хорошо изучена и известно, что максимум соответствует минимуму работы выхода системы Cs/W(110) при концентрации Cs адатомов на поверхности  $n \sim 3.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [12]. В случае Si(100)2x1 зависимость  $I_s(t)$  отражает изменение ионизационной энергии  $\phi$ , поэтому максимум кривой соответствует минимуму  $\phi$ . Таким образом, по соотношению времен напыления можно оценить поверхностную концентрацию Cs адатомов на Si(100)2x1 при минимуме  $\phi$  как  $\sim 6.8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Важно отметить, что коэффициент прилипания при адсорбции Cs на исследуемую и эталонную поверхности равен 1 в пределах монослоя.

Рис.3 представляет спектры поверхностной фотоэмиссии системы Cs/Si(100)2x1 для различных Cs покрытий. Спектры отражают локальную плотность поверхностных состояний, расположенных ниже ВВЗ. Обнаружен ярко выраженный эффект нарастания плотности состояний и формирования зон, индуцированных Cs адсорбцией. Важно также отметить, что вид спектра и положение зон свидетельствует о существовании энергетической щели в спектре поверхностных состояний. При покрытии  $\sim 0.5$  моль в спектре видно появление зоны  $A_1$  с энергией  $\sim 0.3$  эВ ниже ВВЗ. С ростом Cs покрытия интенсивность зоны и ее энергия связи возрастают. При 1 моль зона  $A_1$  расположена на 0.55 эВ ниже ВВЗ. Зона  $A_2$  обнаружена в спектре при покрытиях больших, чем 0.65 моль. Наблюдается аналогичный процесс увеличения энергии связи с ростом покрытия, и при 1 моль зона  $A_2$  расположена на 0.45 эВ ниже ВВЗ.

Таким образом, адсорбция Cs на поверхности Si(100)2x1 имеет преимущественно ковалентный характер и приводит к возникновению двух зон ниже ВВЗ. Интерфейс имеет полупроводниковый тип электронной структуры, и металлизацию можно ожидать только при формировании второго слоя Cs.

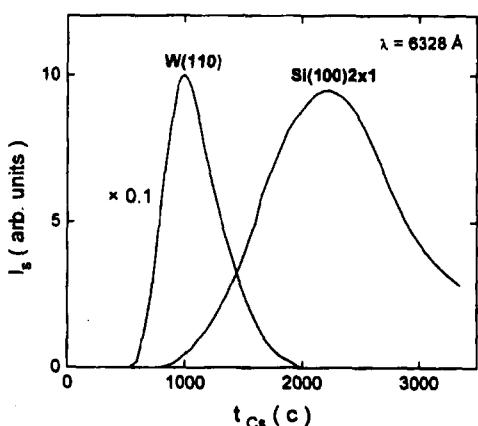


Рис.2. Изменение фотоэмиссионного тока  $I_s$  при возбуждении  $\pi$ -поляризованным светом  $\lambda = 6328\text{ \AA}$  в зависимости от времени  $t$  напыления атомов Cs на эталонную поверхность W(110) и на поверхность Si(100)2x1

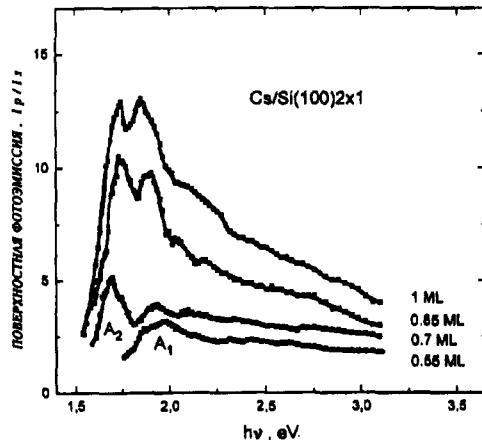


Рис.3. Спектры поверхностной фотоэмиссии  $I_p/I_s$  для системы Cs/Si(100)2x1 при различных субмонослоистых Cs покрытиях

Развитие зон заканчивается при покрытии, которое соответствует минимуму  $\phi$  и которое определено как монослоистое. Следовательно, в процессе адсорбции принимают участие все оборванные связи поверхности и насыщающее покрытие равно 1 моль.

Все полученные нами экспериментальные результаты подтверждают модель двойного слоя [5,6]. В рамках данной модели атомы Cs занимают адсорбционные места как над димерами – один тип локальных взаимодействий, так и между димерами – другой тип локальных взаимодействий. Различный характер локальных взаимодействий приводит к отличию в энергии связи адатомов Cs и появлению двух индуцированных зон  $A_1$  и  $A_2$ . При этом интерфейс имеет полупроводниковый характер в соответствии с теоретическими расчетами [6].

Работа выполнена при поддержке гранта 96-2.28 программы Миннауки Российской Федерации "Поверхностные атомные структуры".

1. F.J.Himpsel and D.E.Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
2. J.Pollmann, P.Kruger, and A.Mazur, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 945 (1987).
3. J.D.Levine, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
4. M.Tsukada, H.Ishida, and N.Shima, Phys. Rev. Lett., **53**, 376 (1984).
5. T.Abuwawa and S.Kono, Phys. Rev. **B37**, 9097 (1988).
6. I.P.Batra, Phys. Rev. **B39**, 3919 (1989).
7. P.S.Mangat and P.Soukiasian, Phys. Rev. **B52**, 12020 (1995).
8. A.J.Smith, W.R.Graham, and E.W.Plummer, Surf. Sci. **243**, L37 (1991); T.Urano, S.Hondo, and T.Kanaju, Surf. Sci. **287/288**, 294 (1993).
9. F.Ishizaka and Y.Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133**, 666 (1986).
10. Г.В.Бенеманская, М.Н.Лапушкин, М.И.Урбах, ЖЭТФ **102**, 1664 (1992).
11. G.V.Benemanskaya, G.E.Frank-Kamenetskaya, and M.N.Lapushkin, Surf. Sci. **331-333**, 552 (1995).
12. A.G.Fedorov and A.G.Naumovets, Surf. Sci. **21**, 426 (1975).