

ЭФФЕКТ РАЗРУШЕНИЯ И ПОЯВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ K/Si(111)7×7

*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 24 апреля 1997 г.

Качественные изменения характера поверхностной электронной структуры обнаружены при адсорбции калия на поверхности Si(111)7×7. На ранних стадиях адсорбции происходит разрушение металлического типа проводимости поверхности Si(111)7×7. Ниже уровня Ферми обнаружена новая зона, индуцированная адсорбцией калия. Установлено, что интерфейс K/Si(111)7×7 является полупроводниковым вплоть до насыщающего покрытия. В области насыщающего покрытия обнаружен поверхностный переход из изоляторного состояния в металлическое с одновременным пикированием уровня Ферми. Реализация металлического типа проводимости осуществляется в адсорбированном слое калия за счет развития индуцированной поверхностной зоны на уровне Ферми.

PACS: 73.20.-г, 79.60.Dp

Исследования электронной структуры различных поверхностей кремния при нанесении атомов щелочных металлов обусловлены развитием технологии наноструктур, основным материалом для которых в настоящее время является кремний. При этом фундаментальными проблемами являются такие, как характер электронной структуры при формировании границы раздела металл – полупроводник и природа адсорбционной связи. В рамках первой проблемы наиболее существенным является вопрос о механизмах возникновения металлического типа проводимости интерфейса. Как показали теоретические исследования, металлизация интерфейса в субмонослойном режиме адсорбции может быть двух типов: либо за счет реализации проводимости в верхнем квазидвумерном слое подложки, либо за счет проводимости в адсорбированном слое металла [1, 2].

Исследования показали, что электронная структура реконструированной поверхности Si(111)7×7 имеет три заполненных поверхностных состояния S_1 , S_2 , S_3 [3–5]. Одно из них, S_1 , пересекает уровень Ферми, определяя металлический тип электронной структуры поверхности. Ответственными за это состояние являются оборванные связи так называемых "адаомов" подложки в рамках общепринятой димерно-адаомной модели (dimer-adatom stacking fault model) [6]. Поверхность Si(111)7×7 является уникальной с точки зрения исследований локальных свойств при взаимодействии с адсорбированными атомами металлов [7]. Кроме того, для этой реконструкции возможен поиск поверхностных переходов как типа металл – изолятор, так и типа изолятор – металл. Исследования электронной структуры системы K/Si(111)7×7 проводились методами фотоэмиссионной спектроскопии [8–10]. Показано, что на ранних стадиях адсорбции происходит разрушение металлизации подложки, а также наблюдается сдвиг и модификация собственных поверхностных состояний S_1 и S_2 . Однако недостаточная чувствительность методов при изучении спектров

вблизи уровня Ферми не позволила наблюдать ряд важных процессов, включая развитие электронной структуры интерфейса вблизи насыщающего покрытия.

Нами проведены исследования поверхностной фотоэмиссии совместно с определением ионизационной энергии и работы выхода для системы K/Si(111)7×7. Определено, что при малых субмонослойных покрытиях $\Theta < 0.4 \Theta_{sat}$ происходит разрушение металлической проводимости поверхности Si(111)7×7. При $\Theta \sim 0.5\Theta_{sat}$ в спектре поверхностных состояний вблизи E_F обнаружена зона, индуцированная адсорбцией калия, развитие которой заканчивается при Θ_{sat} . Установлено, что вплоть до насыщающего покрытия в спектре K/Si(111)7×7 существует энергетическая щель и интерфейс имеет полупроводниковый характер. Обнаружено, что вблизи насыщающего покрытия происходит поверхностный переход типа изолятор – металл. Одновременно наблюдается пиннинг уровня Ферми $\Delta E \sim 0.15$ эВ относительно вершины объемной валентной зоны (ВВЗ).

Исследования выполнены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума $P < 2 \cdot 10^{-10}$ торр при комнатной температуре. Чистая поверхность Si(111)7×7 (образец *p*-типа, $\rho = 10$ Ом·см) получена путем хорошо известной процедуры отжига [11]. Использовался стандартный источник атомарно-чистого калия. Исследования проводились методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении *s*- и *p*-поляризованным светом. Угол падения света составлял 45°. Метод основан на селективном возбуждении фотоэмиссии из объема и с заполненных поверхностных состояний, что позволяет изучать энергетический спектр поверхностных зон, положение ВВЗ (ионизационную энергию), а также определять наличие конечной плотности состояний на уровне Ферми [12, 13]. Экспериментальные фотоэмиссионные спектры $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ при возбуждении *s*- и *p*-поляризованным светом, соответственно, исследовались в субмонослойном режиме адсорбции.

На рис.1 представлено изменение порогов $h\nu_s$ и $h\nu_p$ фотоэмиссионных спектров $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$, соответственно, от времени напыления К. Видно ярко выраженное различие в поведении порогов в процессе адсорбции. Порог $h\nu_s$ определяет энергетическое положение ВВЗ относительно уровня вакуума, то есть является ионизационной энергией ϕ [14]. Из рис.1 (кривая 1) видно, что адсорбция калия на поверхности Si(111)7×7 приводит к резкому понижению ϕ до величины ~ 1.75 эВ при времени напыления ~ 1500 с. Дальнейшее увеличение покрытия не ведет к изменению ϕ , то есть она достигает насыщения. Определим, вслед за авторами [8–10], покрытие калия, соответствующее насыщению, как насыщающее покрытие и обозначим его Θ_{sat} .

На рис.1 (кривая 2) представлено изменение порога $h\nu_p$ поверхностной фотоэмиссии от величины субмонослойного покрытия. Величина $h\nu_p$ получена при аппроксимации спектра $I_p(h\nu)$ в энергетической области, где отсутствует фотоэмиссия из объема, и, следовательно, спектр $I_p(h\nu)$ формируется только за счет эмиссии из поверхностной зоны. В этом случае порог $h\nu_p$ определяется либо положением края поверхностной зоны заполненных состояний при наличии полупроводниковой щели, либо положением уровня Ферми в случае металлизации [15]. Было обнаружено три принципиально различных интервала покрытий, в которых характер изменения $h\nu_p$ качественно отличается.

В интервале I установлено отсутствие локальной плотности поверхностных состояний на E_F . При покрытиях вблизи $0.4\Theta_{sat}$ разница порогов ($h\nu_s - h\nu_p$) мала, ~ 0.02 эВ. Это указывает на то, что положение края поверхностной зоны лежит между E_F и ВВЗ, но близко к ВВЗ. Следовательно, разрушение

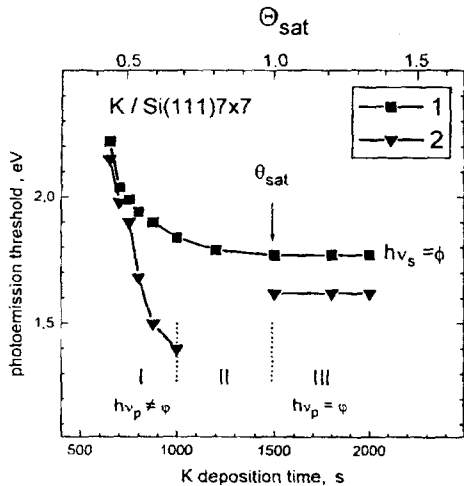


Рис.1. Изменение фотоэмиссионных порогов $h\nu_s$ (кривая 1) и $h\nu_p$ (кривая 2) для *s*- и *p*-поляризованного возбуждения, соответственно, в зависимости от времени напыления калия

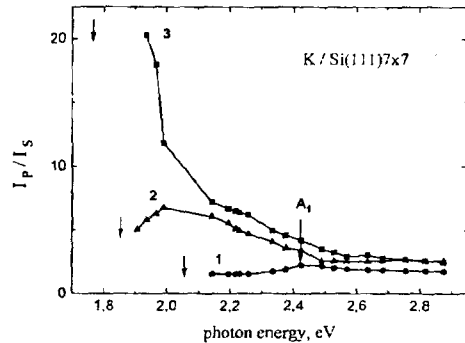


Рис.2. Спектры поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s для системы K/Si(111)7x7 при различных покрытиях калия: кривая 1 - $\Theta = 0.5\Theta_{sat}$; 2 - $\Theta = 0.7\Theta_{sat}$; 3 - $\Theta = \Theta_{sat}$

металлического типа проводимости поверхности Si(111)7x7, то есть поверхностный переход типа металл – изолятор, осуществляется при субмонослойных покрытиях, меньших, чем $0.4\Theta_{sat}$. Видно, что с ростом покрытия вплоть до $0.7\Theta_{sat}$ разница между порогами возрастает, достигая максимального значения 0.45 эВ. Таким образом, наблюдается эффект значительного сдвига края зоны в сторону E_F . Однако поверхностная зона не пересекает E_F , что свидетельствует о наличии энергетической щели в спектре поверхностных состояний системы K/Si(111)7x7.

В интервале II однозначно определить положение порога $h\nu_p$ не удастся из-за нестабильности сигнала. Поэтому в этой области покрытий не представляется возможным установить положение края поверхностной зоны. В интервале покрытий от $0.7\Theta_{sat}$ до Θ_{sat} мы не смогли определить, является ли интерфейс K/Si(111)7x7 металлическим или полупроводниковым.

В интервале III анализ спектров $I_p(h\nu)$ вблизи порога указывает на пересечение индуцированной поверхностной зоной уровня Ферми, что свидетельствует о металлизации интерфейса. В этом случае порог $h\nu_p$ определяет работу выхода. Таким образом, вблизи насыщающего покрытия обнаружен переход к металлическому типу проводимости, то есть переход типа изолятор – металл в системе K/Si(111)7x7. Дальнейшее формирование интерфейса при $\Theta > \Theta_{sat}$ не меняет типа проводимости, а также положения E_F относительно ВВЗ, то есть в процессе металлизации происходит закрепление, пиннинг уровня Ферми на 0.15 ± 0.01 эВ.

Рис.2 представляет спектры поверхностной фотоэмиссии $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$ системы K/Si(111)7x7 для различных покрытий K. Спектры отражают локальную плотность поверхностных состояний, расположенных ниже ВВЗ.

При малых покрытиях $\Theta \leq 0.5\Theta_{sat}$ в спектре наблюдается зона с максимумом $h\nu \sim 2.45$ эВ, расположенная на 0.45–0.50 эВ ниже ВВЗ. Энергетическое положение и эволюция зоны указывают на ее аналогичность зоне, обозначен-

ной A_1 в работе [10]. Как показано, зона A_1 является результатом эволюции собственных поверхностных состояний S_1 и S_2 на ранних стадиях адсорбции калия, что приводит к разрушению металлического типа поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. С ростом субмонослойного покрытия К нами обнаружен ярко выраженный эффект нарастания плотности состояний и формирования новой зоны, индуцированной адсорбцией К и имеющей гораздо меньшую энергию связи, $\sim 0.2 \text{ эВ}$. Развитие К-зоны заканчивается при покрытиях, близких к Θ_{sat} .

Таким образом, на ранних стадиях адсорбции К происходит разрушение металлической проводимости поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Затем при покрытиях, близких к насыщающему, адсорбция вызывает интерфейсную металлизацию, природа которой связана с формированием новой индуцированной К-зоны. Следовательно, в системе $\text{Si}(111)7 \times 7$ существует два поверхностных перехода типа металл - изолятор на ранних стадиях адсорбции и типа изолятор - металл в области формирования насыщающего калиевого покрытия. Такое поведение системы $\text{K}/\text{Si}(111)7 \times 7$ может быть объяснено с точки зрения локальных взаимодействий адсорбированных атомов с подложкой. При адсорбции К на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ в области малых субмонослойных покрытий происходит взаимодействие атомов К с оборванными связями подложки. При этом осуществляется локализация заряда и его частичная передача от подложки к атомам К, что ведет к разрушению металлического типа проводимости поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Адсорбционная связь в этом случае имеет преимущественно ковалентный характер. В результате при покрытиях, меньших насыщающего, интерфейс $\text{K}/\text{Si}(111)7 \times 7$ имеет полупроводниковый характер. Вблизи насыщающего покрытия в области поверхностного перехода изолятор - металл концентрация атомов К возрастает настолько, что становится возможным непосредственное перекрытие валентных электронных состояний атомов К, приводящее к металлизации интерфейса. Следовательно, металлический тип проводимости реализуется в адсорбированном слое калия.

Работа поддержана грантом 96-2.28 программы 012 Министерства науки РФ "Поверхностные атомные структуры".

-
1. J.M.Lopez-Sancho, M.C.Refolio, M.P.Lopez-Sanco, and J.Rubio, *J. Vac. Technol.* **A11**, 2483 (1993).
 2. J.M.Lopez-Sancho, M.C.Refolio, M.P.Lopez-Sanco, and J.Rubio, *Surf. Sci. Lett.* **285**, L491 (1993).
 3. F.J.Himpsel, D.E.Eastman, P.Heiman et al., *Phys. Rev.* **B24**, 1120 (1981).
 4. J.E.Demuth, B.N.I.Persson, and A.I.Schell-Sorokin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2214 (1983).
 5. R.J.Hamers, R.M.Tromp, and J.E.Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
 6. K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi et al., *J. Vac. Technol.* **A3**, 1502 (1985).
 7. K.D.Brommer, M.Galvan, A.DalPino et al., *Surf. Sci.* **314**, 57 (1994).
 8. K.O.Magnusson and B.Reihl, *Phys. Rev.* **B41**, 12071 (1990).
 9. B.Reihl, R.Dudde, and L.S.O.Wiklund, *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 123 (1992).
 10. H.H.Weitering, J.Chen, N.J.DiNardo, and E.W.Plummer, *Phys. Rev.* **B48**, 8119 (1993).
 11. A.Ishizaki and Y.Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
 12. Г.В.Бенеманская, М.Н.Лапушкин, М.И.Урбах, *ЖЭТФ* **102**, 1664 (1992).
 13. A.Libsch, G.V.Benemanskaja, and M.N.Lapushkin, *Surf. Sci.* **302**, 1303 (1994).
 14. G.V.Benemanskaya, G.E.Frank-Kamenetskaya, and M.N.Lapushkin, *Surf. Sci.* **331-333**, 552 (1995).
 15. G.V.Benemanskaya, D.V.Daineka, and G.E.Frank-Kamenetskaya, *Surf. Rev. Lett.* 1997 in press.