

02

## Влияние разрешения, глубины выхода и дефектов на форму линии $2p$ -спектров поверхности Si(100)

© М.В. Кузьмин, С.В. Сорокина

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

В окончательной редакции 11.10.2024 г.

Принята к публикации 18.10.2024 г.

Представлены результаты количественного и качественного анализа тонкой структуры  $2p$ -спектров высокого разрешения (60 meV) для поверхности Si(100)c(4 × 2). Проведено моделирование  $2p$ -линии для различных энергий фотонов, энергетического разрешения и плотности структурных дефектов в поверхностном слое кремния. Установлены предельные значения параметров эксперимента (энергии фотонов и разрешения), при которых характерные особенности спектров могут использоваться как индикатор состояния поверхности. Сделана оценка их чувствительности к вакансиям в слое поверхностных димеров. Полученные результаты могут быть применены в качестве справочных данных при проведении экспериментов и обработке результатов фотоэлектронной спектроскопии  $2p$ -основного уровня Si.

**Ключевые слова:** поверхность, фотоэлектронная спектроскопия, остоный уровень, поверхностный сдвиг, кремний.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59416.7124-24

### Введение

В настоящее время фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) высокого разрешения широко применяется для диагностики поверхностей, границ раздела и тонкопленочных структур [1–3]. Например, с помощью ФЭС остоных уровней регистрируют энергетические сдвиги внутренних оболочек атомов на поверхности (surface core-level shifts) [4]. Эти данные содержат информацию о характере связей, окружении и зарядовом состоянии указанных атомов и могут рассматриваться в качестве „отпечатков пальцев“ атомной геометрии поверхностных реконструкций.

Для идентификации поверхностных сдвигов, как правило, требуется количественный анализ тонкой структуры фотоэлектронных (ФЭ) спектров, а именно их разложение на отдельные компоненты. В свою очередь, для разложения спектров необходимо детально понимать, как форма линии зависит от условий эксперимента. Однако в литературе до сих пор очень мало работ, посвященных систематическому изучению указанной взаимосвязи даже для модельных систем — наиболее известных поверхностей полупроводников и металлов, свободных от чужеродных атомов и молекул.

В недавней публикации [5] подробно исследовалась тонкая структура  $2p$ -спектров высокого разрешения для грани (100) кремния. Показано, что эти спектры образованы шестью компонентами (спин-орбитальными дублетами  $2p_{1/2}-2p_{3/2}$ ), и установлена атомная природа каждой из них. Тем не менее из представленных в указанной работе, а также в статьях [6,7] результатов

оставалось неясно, как характерные особенности  $2p$ -спектров Si(100) зависят от энергетического разрешения и энергии фотонов или, иными словами, глубины выхода электронов в широком интервале значений. Более того, не было и данных о том, насколько форма  $2p$ -линии чувствительна к структурным дефектам этой поверхности.

Исходя из сказанного в настоящей работе была поставлена цель выяснить, как указанные выше условия эксперимента, включая плотность дефектов на поверхности образца, влияют на тонкую структуру  $2p$ -спектров грани Si(100)c(4 × 2). Экспериментальная часть работы была выполнена на синхротроне MAX-lab (Швеция). Кроме того, было проведено моделирование формы линии  $2p$ -фотоэмиссии для данной поверхности при разнообразных условиях. Полученная информация дает возможность выявить основные закономерности, влияющие на форму  $2p$ -спектра поверхности (100) кремния.

### Методы

#### Эксперимент

Измерения проводились на канале I4 накопительного кольца MAX-III при остаточном давлении в вакуумной камере  $3 \cdot 10^{-11}$  Torr. Спектры регистрировались с помощью анализатора SPECS Phoibos 100 при температуре 100 К. Для изменения глубины выхода электронов варьировался угол эмиссии  $\theta_e$  (его отсчет производился относительно нормали к поверхности). Телесный угол сбора электронов составлял  $\pm 1^\circ$ . Полное энергетическое разрешение  $\rho$  было 60 meV (при энергии фотонов  $h\nu = 130$  eV).

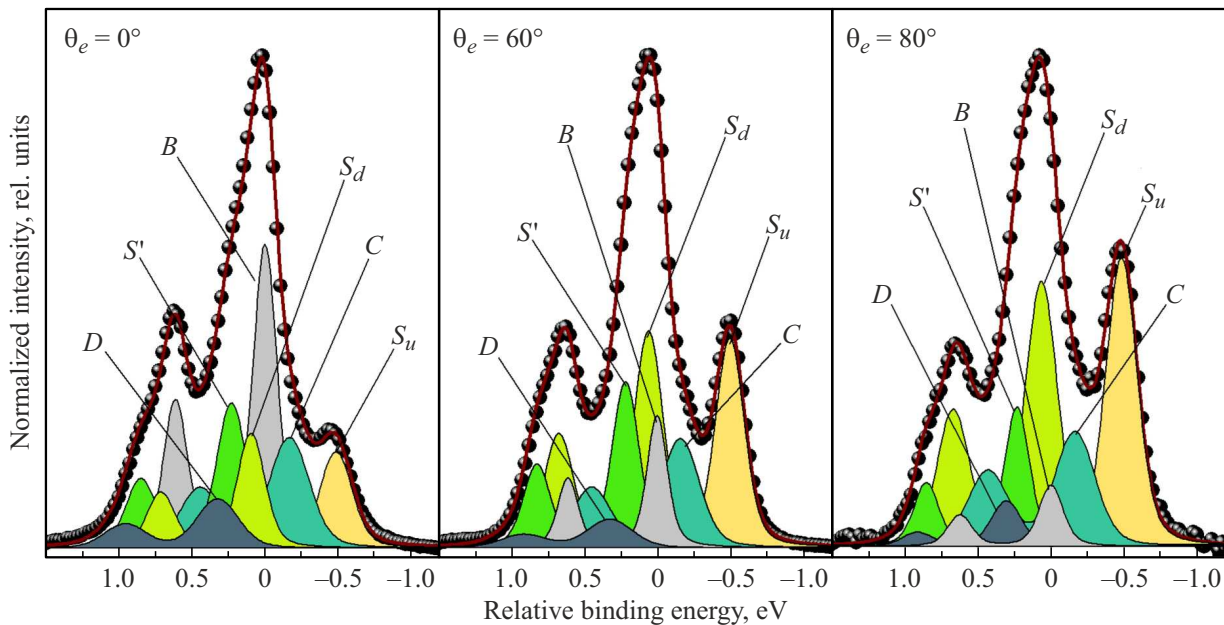


Рис. 1.  $2p$ -спектры поверхности  $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$  при  $h\nu = 130$  eV. Измерения проводились при разных углах эмиссии  $\theta_e$ .

Образцы вырезались из монокристаллической кремниевой пластины с ориентацией поверхности (100), легированной фосфором ( $n$ -тип) и имеющей удельное сопротивление  $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Для приготовления атомарно-чистой поверхности использовалась серия кратковременных прогревов при 1530 K, во время которых давление в вакуумной камере не поднималось выше  $1 \cdot 10^{-9}$  Торр. После прогрева на поверхности формировалась хорошо упорядоченная структура  $(2 \times 1)$  при комнатной температуре, а после охлаждения до 100 K она переходила в  $c(4 \times 2)$ . Для контроля структуры и чистоты поверхности использовались методы дифракции медленных электронов и ФЭС валентной зоны.

### Моделирование

Разложение экспериментальных  $2p$ -спектров на спин-орбитальные дублеты проводилось с помощью метода наименьших квадратов. Фон вычитался методом Ширли (Shirley) [8]. В качестве модельной функции использовался профиль Фойгта (Voigt), представляющий собой свертку лоренцевской и гауссовой форм линии. Лоренцевское уширение, обусловленное конечностью времени жизни фотовозбужденного состояния атома с дыркой на  $2p$ -уровне, спин-орбитальное расщепление и отношение интенсивностей  $2p_{1/2}$ - и  $2p_{3/2}$ -подуровней (branching ratio) были фиксированными подгоночными параметрами, одинаковыми для всех компонент. Количество компонент, интенсивность и положение на шкале энергий каждой компоненты были варьируемыми параметрами. Также для каждой компоненты варьировалось гауссово уширение ( $\omega_G$ ), так как его величина задается не только разрешением, но и степенью локального

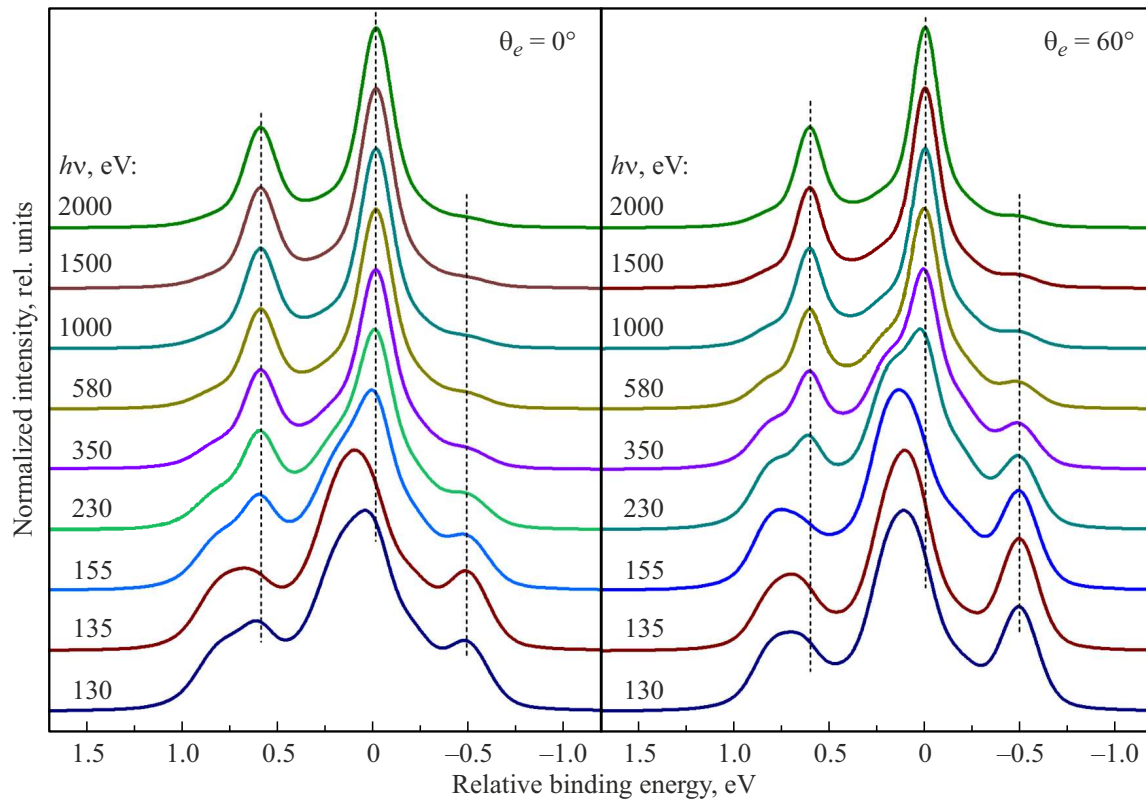
разупорядочения кристаллической структуры образца, и поэтому может отличаться для разных типов атомов в решетке.

Для расчета спектров применялись линейные комбинации известных спин-орбитальных дублетов с заданными значениями интенсивности и гауссовой ширины. Для вычисления интенсивностей дублетов использовались известные величины длины свободного пробега в кремнии [5,9]. При этом эффекты дифракции фотоэлектронов не учитывались.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные  $2p$ -спектры поверхности  $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$ , полученные при  $h\nu = 130$  eV и трех различных значениях  $\theta_e = 0, 60$  и  $80^\circ$ . Результаты измерений показаны круглыми символами, а результаты разложения спектров — сплошными линиями. Как видно из рис. 1, вклад в  $2p$ -линию дает целый ряд компонент, а именно дублет  $B$ , обусловленный эмиссией из объемной решетки кремния, и пять дублетов  $S_u, S_d, S',$  и  $D$ , которые соответствуют эмиссии из поверхностных слоев и смещены на оси абсцисс в сторону больших или меньших значений энергии связи относительно объемной компоненты. Для удобства за нулевое значение шкалы энергии принято положение  $2p_{3/2}$ -подуровня дублета  $B$ .

Интерпретация поверхностных компонент подробно изложена в работе [5]. Кратко перечислим основные выводы.  $S_u$  и  $S_d$  происходят от верхнего (первого) атомного слоя структуры  $c(4 \times 2)$ , а их поверхностные сдвиги равны соответственно  $-483$  и  $78$  meV (таблица).



**Рис. 2.** Зависимость формы 2p-линии от энергии фотонов ( $h\nu$ ). Моделирование проводилось для угла выхода электронов  $\theta_e = 0^\circ$  (слева) и  $60^\circ$  (справа).

Параметры компонент 2p-линии на рис. 1. Используемые обозначения:  $\Delta E$  — поверхностный сдвиг,  $\omega_G$  — гауссово уширение,  $\eta$  — уширение, обусловленное локальным разупорядочением кристаллической структуры,  $\omega_L$  — лоренцевское уширение,  $\Delta E_{SO}$  — спин-орбитальное расщепление,  $I_{1/2}/I_{3/2}$  — отношение интенсивностей 2p<sub>1/2</sub>- и 2p<sub>3/2</sub>-подуровней (branching ratio)

Компонента	$\Delta E$ , meV	$\omega_G$ , meV	$\eta$ , meV	$\omega_L$ , meV	$\Delta E_{SO}$ , meV	$I_{1/2}/I_{3/2}$
B	—	143	130	70	610	1:2
S <sub>u</sub>	-483	208	199			
S <sub>d</sub>	78	204	195			
S'	225	159	147			
C	-163	256	249			
D	320	233	225			

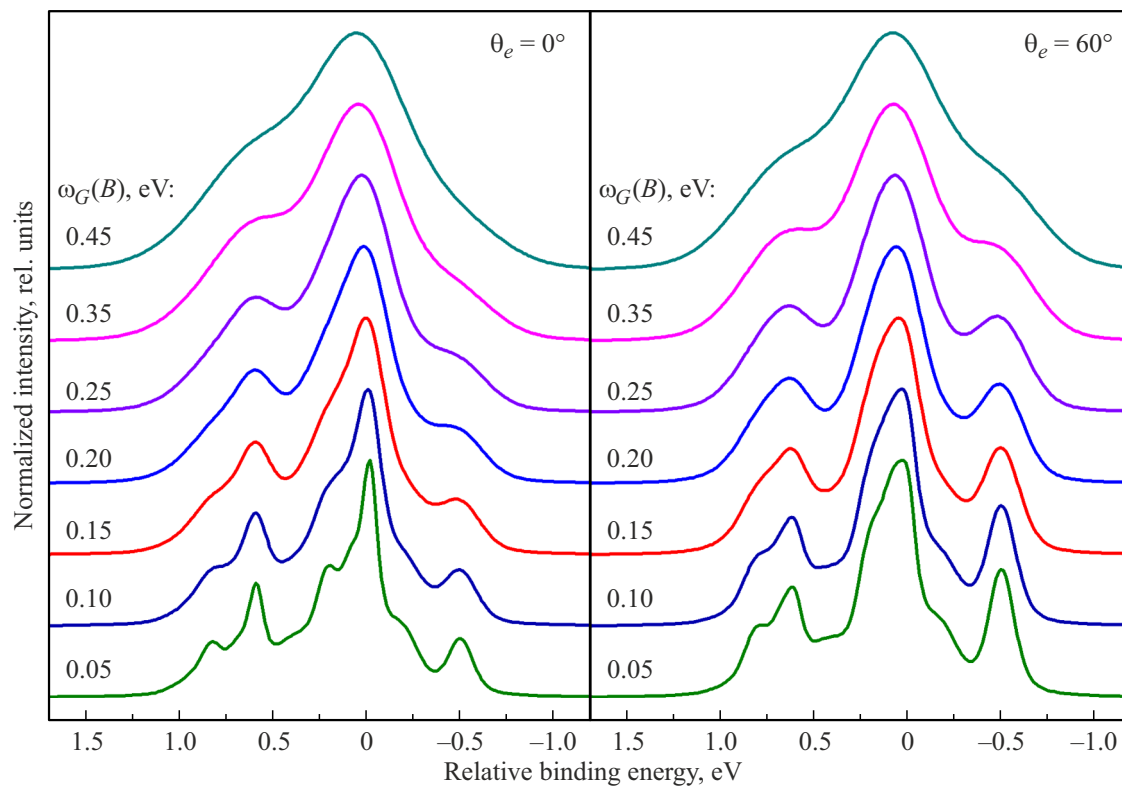
Хорошо известно, что атомы верхнего слоя образуют димеры, имеющие асимметричную конфигурацию: их ось наклонена к плоскости поверхности, а часть электронной плотности перетекает от нижних атомов (им соответствует S<sub>d</sub>) к верхним (S<sub>u</sub>). Последнее и объ-

ясняет столь заметное различие в энергиях указанных компонент ( $\sim 0.5$  eV).

Компоненты S' и C (поверхностные сдвиги 225 и -163 meV соответственно) связаны с несколькими атомными слоями, расположенными под верхним слоем реконструкции c(4 × 2). S' обусловлена атомами, находящимися во втором слое. Все они имеют одинаковое окружение. Компонента C может быть приписана атомам в третьем и четвертом слоях. В кристаллической структуре c(4 × 2) они занимают, по меньшей мере, пять неэквивалентных положений, а соответствующие им поверхностные сдвиги довольно близки между собой. Точное определение величин этих сдвигов не представляется возможным даже в случае высокого разрешения, использованного в настоящей работе.

Что же касается компоненты D, то ее атомная природа не связана с регулярной структурой поверхности кремния. Она обусловлена эмиссией из локальных дефектов [5]. Поэтому далее эта компонента рассматриваться не будет.

Дополнительную информацию о структурных свойствах поверхности Si(100)c(4 × 2) можно получить из сравнения параметра  $\omega_G$  для различных компонент в таблице. Наименьшее гауссово уширение имеет дублет B (143 meV). Это легко объяснить тем, что кристаллическая структура в объеме обладает более высокой



**Рис. 3.** Зависимость формы  $2p$ -линии от полного разрешения (подробности в тексте). В моделировании угол выхода электронов  $\theta_e = 0^\circ$  (слева) и  $60^\circ$  (справа).

степенью упорядочения, чем на поверхности. Гауссову ширину ФЭ пиков можно представить в виде

$$\omega_G = \sqrt{\rho^2 + \eta^2},$$

где  $\eta$  — уширение, вызванное локальным разупорядочением кристаллической структуры. Из этого выражения можно оценить величину  $\eta$  для компоненты  $B$ . Она составляет 130 meV.

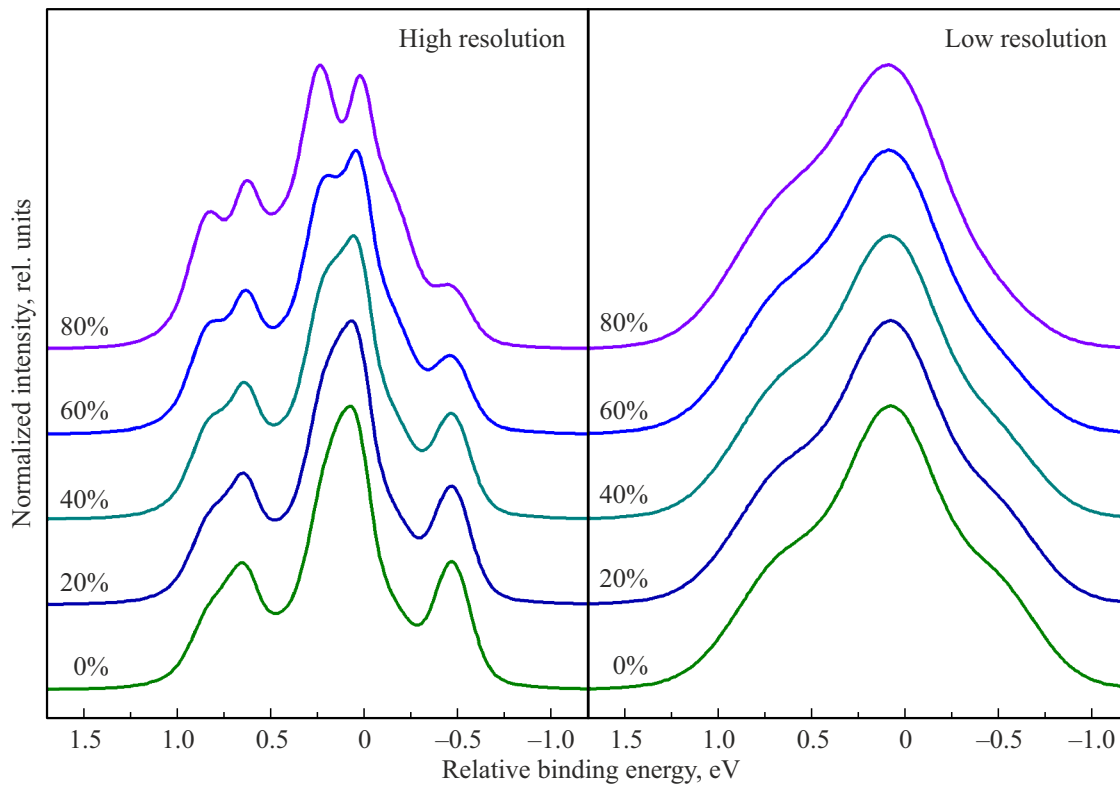
Среди поверхностных дублетов наименьшее гауссово уширение имеет  $S'$  (159 meV). Для него значение  $\eta$  оказывается равным 0.147 eV. Величины  $\omega_G$  и  $\eta$  для остальных компонент приведены в таблице. Как видно, наиболее сильное уширение наблюдаются для дублета  $C$ . Это вызвано тем, что вклад в эту компоненту дают несколько неэквивалентных атомов Si.

Еще несколько важных выводов, касающихся формы линии на рис. 1, можно сделать из анализа интенсивности ее компонент при различных углах выхода  $\theta_e$ . Как видно из рисунка, в ряду  $\theta_e = 0 \rightarrow 60 \rightarrow 80^\circ$  интенсивность дублетов  $S_u$  и  $S_d$  заметно возрастает, а дублета  $B$  существенно уменьшается. Очевидно, что это вызвано изменением глубины выхода электронов из кристалла. По мере увеличения значения  $\theta_e$  чувствительность спектров к поверхности возрастает, а к объему уменьшается. В предельном же случае (при  $\theta_e = 80^\circ$ ) вклад атомов объемной решетки кремния в ФЭ эмиссию столь незначителен, что регистрируемая форма

линии почти полностью соответствует поверхностной реконструкции  $c(4 \times 2)$ . Для такого спектра характерно наличие двух особенностей. Одной из них является сильно выраженный пик при энергиях около  $-0.5$  eV, обусловленный  $2p_{3/2}$ -подуровнем дублета  $S_u$ . При переходе к меньшим значениям  $\theta_e$  его интенсивность заметно уменьшается. Этот пик почти не перекрывается с остальными дублетами на рис. 1 и может использоваться в качестве индикатора состояния поверхности даже без количественного разложения спектров.

Второй важной особенностью является тонкая структура основного максимума спектров в области энергий вблизи 0 eV. При  $\theta_e = 80^\circ$ , как видно на рис. 1, вклад в этот максимум дают в основном  $2p_{3/2}$ -подуровни поверхностных дублетов  $S_d$ ,  $S'$  и  $C$ , а также  $2p_{1/2}$ -подуровень  $S_u$ . При переходе к  $\theta_e = 0^\circ$  ситуация качественно меняется. Основной вклад в указанную особенность дает  $2p_{3/2}$ -подуровень компоненты  $B$ . В конечном счете это приводит к сужению максимума.

Из сказанного выше становится очевидным, что особенности тонкой структуры  $2p$ -спектров Si(100) напрямую связаны как с состоянием поверхности, так и с параметрами эксперимента. Для того чтобы представить эту взаимосвязь более наглядно, в настоящей работе было проведено моделирование спектров для реконструкции  $c(4 \times 2)$  при различных экспериментальных условиях. При расчете использовались известные ком-



**Рис. 4.** Зависимость тонкой структуры 2p-спектров от количества поверхностных дефектов кремния. Расчеты проводились для энергии фотонов 130 eV. Слева показаны спектры для случая высокого разрешения, справа — низкого разрешения. Другие подробности в тексте.

поненты  $S_u$ ,  $S_d$ ,  $S'$ ,  $C$  и  $B$ . На рис. 2 приведены две серии спектров, полученных как функция энергии фотонов при  $\theta_e = 0$  и  $60^\circ$ .

В случае нормального угла эмиссии наиболее заметные изменения формы линии наблюдаются в области  $h\nu = 130\text{--}155$  eV. В этом интервале длина свободного пробега электронов в кремнии имеет минимум ( $2.5\text{--}2.6$  Å при  $h\nu = 135$  eV) [5]. Это означает, что указанные спектры очень чувствительны к поверхности. Действительно, их характерная особенность (хорошо разрешенный пик) при  $-0.5$  eV имеет высокую интенсивность, а основной максимум уширен и сдвинут в сторону больших энергий от положения объемной компоненты (0 eV) за счет вклада поверхностных компонент. При  $h\nu = 155$  eV длина свободного пробега увеличивается, что повышает вклад дублета  $B$  в фотоэмиссию. Это приводит к уменьшению интенсивности пика при  $-0.5$  eV и сдвигу основного максимума в сторону меньших энергий связи. Наконец, при дальнейшем повышении энергии фотонов вклад объема становится доминирующим, особенность при  $-0.5$  eV постепенно исчезает, а спектр приобретает вид, характерный для объемной решетки кремния (в этом случае вклад поверхностных компонент практически отсутствует). Как видно из рис. 2, исчезновение спектральной особенности

при  $-0.5$  eV происходит при энергии квантов 350 eV и выше.

Качественно похожая картина наблюдается и при  $\theta_e = 60^\circ$ . При скользящем угле эмиссии глубина выхода электронов из образца уменьшается (в данном случае в два раза). Это и приводит к смещению пороговых значений энергии фотонов в область больших величин.

Из сопоставления двух серий спектров на рис. 2 можно сделать вывод, что верхний предел энергий фотонов, при которых особенности 2p-линии могут быть использованы для оценки состояния поверхности, равен  $\sim 230$  eV при  $\theta_e = 0^\circ$  и  $\sim 580$  eV при  $\theta_e = 60^\circ$ .

На рис. 3 показаны две серии 2p-спектров, полученных при фиксированном значении  $h\nu = 130$  eV и различных значениях полного разрешения. Для удобства в качестве количественной меры разрешения был использован параметр гауссовой ширины для объемной компоненты. Как видно из рис. 3, при постепенном увеличении гауссова уширения от значения  $\omega_G(B) = 0.15$  eV (эта величина соответствует  $\rho = 75$  meV при  $\eta = 130$  meV) характерные особенности 2p-линии все более размываются и становятся менее заметными. При  $\omega_G(B) = 0.45$  eV (соответствует  $\rho = 431$  meV) 2p-спектр принимает вид, близкий к тому, который обычно наблюдается в рентгеновской ФЭ спектроскопии при использовании Mg  $K_{\alpha}$ - и Al  $K_{\alpha}$ -линий в качестве возбуждающего излучения

(почти симметричная форма линии без явных особенностей). Также отметим, что в случае  $\theta_e = 0^\circ$  исчезновение характерного „плеча“ в области энергии  $-0.5$  eV происходит фактически при  $\omega_G(B) \geq 0.35$  eV ( $\rho = 325$  meV).

Для области сверхвысокого разрешения (при  $\omega_G(B) = 0.05$  и  $0.10$  eV) ожидаемый вид спектров показан в нижней части рис. 3. Важно подчеркнуть, что получение  $2p$ -линии со столь малой гауссовой шириной в настоящее время является очень трудной, если вообще решаемой, задачей. Для ее выполнения необходимо не только повысить энергетическое разрешение (в частности, потребуется регистрировать спектры при температурах существенно ниже  $100$  K), но и разработать метод приготовления кремниевого образца со значительно более высокой степенью упорядочения кристаллической структуры. Так, например, для достижения параметра  $\omega_G(B) = 0.05$  eV необходимы величины  $\rho$  и  $\eta$ , равные  $22$  и  $45$  meV. Ясно, что в настоящее время указанные возможности отсутствуют.

Как уже было сказано выше, тонкая структура  $2p$ -спектров может служить для контроля совершенства поверхности Si(100) на атомном уровне. Одним из наиболее распространенных типов дефектов для поверхностной реконструкции  $c(4 \times 2)$  являются вакансии в рядах димеров, образующихся в первом атомном слое (missing dimers — отсутствующие или пропущенные димеры [10]). Ясно, что появление таких вакансий должно сопровождаться изменением формы  $2p$ -спектров.

Далее (в заключительной части настоящей работы) рассмотрим вопрос об их чувствительности к данным дефектам. На рис. 4 показаны  $2p$ -линии, которые моделировались для поверхностей с разной плотностью пропущенных димеров, выраженной в процентном отношении к одному монослою. Для простоты предполагалось, что при образовании вакансии состояние атомов нижележащих слоев не изменяется. На рисунке приведены две серии спектров, соответствующих высокому и низкому разрешению ( $\omega_G(B) = 0.15$  и  $0.45$  eV соответственно). В обоих случаях угол эмиссии выбран равным  $60^\circ$ . Как видно, при низком разрешении тонкая структура спектров сильно размывается, и качественная оценка степени влияния дефектов на форму линии весьма затруднена. В случае же высокого разрешения качественные изменения формы становятся более очевидными. Рост количества дефектов приводит, прежде всего, к уменьшению интенсивности низкоэнергетического пика, обусловленного компонентой  $S_{ii}$ . Кроме того, изменяются и остальные части спектра; например, наблюдается расщепление двух других максимумов в области энергий  $0-0.25$  eV и  $0.65-0.90$  eV.

Чтобы количественно оценить чувствительность спектров к дефектам, были получены разностные спектры, равные остатку при вычитании спектра идеальной поверхности, на которой вакансии отсутствуют, из спектра поверхности с заданным количеством вакансий. Несколько разностных спектров, полученных при разных количествах дефектов, представлено на рис. 5.

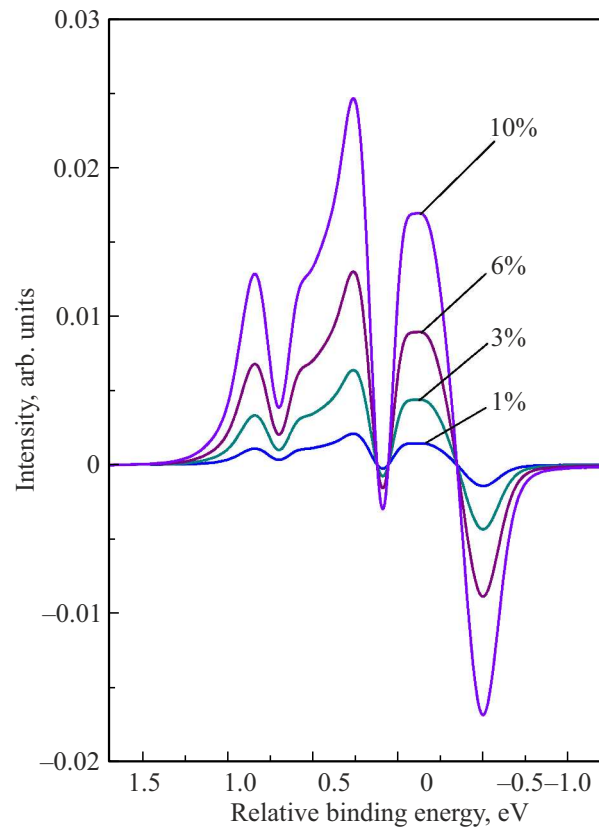


Рис. 5. Разностные спектры, полученные при разных плотностях поверхностных дефектов (цифры у кривых).

Из рисунка следует, что по мере ухудшения качества поверхности кривые все более отклоняются от нулевого уровня. Ясно, что возможность детектировать такие отклонения напрямую зависит от отношения сигнал/шум для экспериментального спектра. На основании этого в настоящей работе была проведена оценка чувствительности спектра при  $\theta_e = 60^\circ$  на рис. 1. Для него отношение сигнал/шум составляет  $\sim 8.1 \cdot 10^2$ . В этом случае, как свидетельствуют результаты рис. 5,  $2p$ -спектр чувствителен к 2–3% монослоя дефектов на поверхности Si(100) $c(4 \times 2)$ .

## Выводы

Исследована структура и форма  $2p$ -линии для реконструкции Si(100) $c(4 \times 2)$  при  $h\nu = 130$  eV и различных значениях  $\theta_e$  (разных глубинах выхода из кристалла). Получены количественные параметры компонент  $2p$ -спектров и определены их основные особенности, которые зависят от условий эксперимента и могут служить индикатором состояния поверхности. Проведено моделирование  $2p$ -спектров при различных значениях  $h\nu$ ,  $\theta_e$  и количестве вакансий в слое поверхностных димеров.

Анализ полученных данных свидетельствует, что  $2p$ -спектры могут быть использованы для контро-

ля качества поверхности Si(100) при  $\rho \leq 300$  meV и  $h\nu \leq 580$  eV (при  $\theta_e = 60^\circ$ ). Определена чувствительность 2*p*-спектров к поверхностным дефектам. В настоящей работе она составляет  $\sim 2\text{--}3\%$  монослоя.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] C.S. Fadley. Surf. Interface Anal., **40**, 1579 (2008). DOI: 10.1002/sia.2902
- [2] D. Wolverson, B. Smith, E. Como, C. Sayers, G. Wan, L. Pasquali, M. Cattelan. J. Phys. Chem. C, **126**, 9135 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00981
- [3] Y. Kayser, C. Milne, P. Juranic, L. Sala, J. Czapla-Masztafiak, R. Follath, M. Kavcic, G. Knopp, J. Rehanek, W. Blachucki, M.G. Delcey, M. Lundberg, K. Tyrala, D. Zhu, R. Alonso-Mori, R. Abela, J. Sa, J. Szlachetko. Nature Communications, **10**, 4761 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-12717-1
- [4] J.W.F. Egelhoff. Surf. Sci. Rep., **6**(6–8), 253 (1987). DOI: 10.1016/0167-5729(87)90007-0
- [5] М.В. Кузьмин, А.А. Момяк, С.В. Сорокина. ФТТ, **66**(7), 1213 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58397.132
- [6] H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom. Phys. Rev. B, **67**, 073306 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.073306
- [7] P.E.J. Eriksson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, **81**, 125443 (2010). DOI: 10.1103/PHYSREVB.81.125443
- [8] D.A. Shirley. Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709
- [9] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*, Version 1.2, SRD 71 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010).
- [10] R.M. Tromp, R.J. Hamers, J.E. Demuth. Phys. Rev. Lett., **55**, 1303 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.1303