

Индукцированные поверхностные состояния ультратонкого интерфейса Ва/3С-SiC(111)

© Г.В. Бенеманская^{†*}, П.А. Дементьев^{†*}, С.А. Кукушкин^{*◇}, М.Н. Лапушкин^{†*},
Б.В. Сеньковский[‡], С.Н. Тимошнев^{*•}

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

[◇] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Elektronenspeicherring BESSY II
D 12489, Berlin, Germany

[•] Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Galina.Benemanskaya@mail.ioffe.ru

(Получена 29 сентября 2015 г. Принята к печати 7 октября 2015 г.)

Впервые исследованы электронные свойства наноинтерфейса Ва/SiC(111) методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения в диапазоне энергий 80–450 эВ. Эксперименты проведены *in situ* в сверхвысоком вакууме при ультратонких Ва-покрытиях на образцах SiC(111), выращенных новым методом замещения атомов подложки. Обнаружено, что Ва-адсорбция вызывает появление индуцированных поверхностных состояний с энергиями связи 1.9, 6.2 и 7.5 эВ. Эволюция поверхностных состояний и спектров остовных уровней Si 2*p* и C 1*s* показывает, что формирование интерфейса Ва/SiC происходит за счет переноса заряда от адатомов Ва к поверхностным атомам кремния и нижерасположенным атомам углерода.

Современный интерес к тугоплавким широкозонным полупроводникам, таким как карбид кремния SiC, обусловлен огромными перспективами использования этого материала для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками и высокой радиационной устойчивостью карбида кремния SiC представляют большой интерес при создании мощных высокотемпературных электронных и оптоэлектронных приборов, работающих на высоких частотах [1–3]. Разработка таких приборов как полевые транзисторы, детекторы ультрафиолетового излучения, во многом опирается на эти свойства. Реализация высоких потенциальных возможностей этого материала, однако, тормозится существенными проблемами, возникающими при росте различными методами кристаллов и эпитаксиальных слоев SiC.

В данной работе впервые исследуются электронные свойства сверхтонких интерфейсов Ва/3С-SiC(111). В качестве подложки использовались кристаллические образцы SiC, полученные новым методом [4,5]. Предложенный метод роста эпитаксиальных пленок карбида кремния основан на замещении части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния и опирается на механизм релаксации упругой энергии за счет образования дилатационных диполей. Экспериментально обнаружено, что процесс

замещения атомов матрицы Si протекает постепенно, без разрушения ее кристаллической структуры. Ориентацию пленки при этом задает исходная кристаллическая структура матрицы кремния, а не только поверхность подложки кремния, как это реализуется при использовании традиционных методик выращивания пленок.

Наиболее полную информацию об электронной структуре объемных и поверхностных состояний дают фотоэмиссионные исследования, в частности фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). В последнее время появились работы, в которых представлены результаты исследований ФЭС для различных образцов SiC кубической и гексагональной модификации [6–9]. Электронные свойства поверхности SiC и интерфейсов металл/SiC изучены недостаточно, что порождает дискуссии относительно поверхностных состояний, формирования интерфейса, изгиба зон, возможности накопления заряда. Сведений о процессах формирования и электронных свойствах интерфейсов на подложках SiC в литературе все еще очень мало. Адсорбция некоторых металлов Cs [10], Au [11] и Ti [12] исследовалась только на поверхности 6*H*-SiC(0001). Определены величина барьеров Шоттки, энергетические сдвиги остовных уровней, термические свойства. В указанных работах электронные свойства поверхности и интерфейсов не исследовались. Тем не менее это представляется важнейшей задачей, потому что такие свойства играют ключевую роль в наноструктурах, при формировании которых границы раздела имеют

решающее значение. Для поверхности SiC(111) исследования ФЭС крайне незначительны [13–15]. Процессы образования интерфейсов металл/SiC(111) с помощью ФЭС не исследовались.

В настоящей работе впервые проведено исследование методом ФЭС модификации электронных свойств в процессе формирования нанointерфейса Ba/3C-SiC(111) при различных субмонослойных Ba-покрытиях на образцах SiC(111), выращенных новым методом замещения атомов подложки. Исследованы спектры валентной зоны, а также спектры остовных уровней Si 2*p*, C 1*s* и Ba 4*d*. Обнаружено, что при увеличении покрытия Ba происходит модификация всех спектров и появление трех индуцированных поверхностных состояний в области валентной зоны. Фотоэмиссионные исследования выполнены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения при возбуждении в диапазоне энергий квантов 80–450 эВ. Регистрировались фотоэлектроны в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследование образца SiC и интерфейса Ba/SiC проводилось *in situ* в вакууме при давлении $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. При различных энергиях возбуждения регистрировались спектры нормальной эмиссии электронов из валентной зоны и спектры остовных уровней Si 2*p*, C 1*s* и Ba 4*d*. Полное энергетическое разрешение анализатора и монохроматора составляло 50 мэВ.

Образец представлял собой эпитаксиальный слой SiC(111) толщиной ~ 80 нм, который был получен новым методом [4,5] на подложке Si(111). Данные рентгеновского дифракционного анализа указывают на высокоупорядоченную структуру в слое SiC. Ширина запрещенной зоны SiC(111) составляет 2.4 эВ, концентрация примесей ~ $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Данные, полученные из исследований методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), свидетельствуют об атомарно-гладкой поверхности образца. АСМ-измерения проводились с помощью прибора Solver P-47H в полуконтактном режиме зондами NSG11 (НТ-МДТ). Непосредственно перед исследованиями образец подвергался отжигу *in situ* при температуре ~ 750°C. Отсутствие загрязнений поверхности образца контролировалось по спектрам ФЭС при энергии возбуждения 450 эВ. Атомарно-чистый Ba напылялся на поверхность SiC из стандартного источника, который был предварительно откалиброван по величине потока атомов Ba [16]. При оценке субмонослойного Ba-покрытия учитывалось, что коэффициент прилипания Ba равен единице и не изменяется в пределах монослоя. Отметим, что за 1 монослой (ML) Ba принимается концентрация $6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻², при которой формируется укомплектованный слой атомов Ba [17]. Кроме того, покрытия Ba дополнительно оценивались по трансформации фотоэмиссионного пика остовного уровня Ba 4*d* согласно методике [18–20].

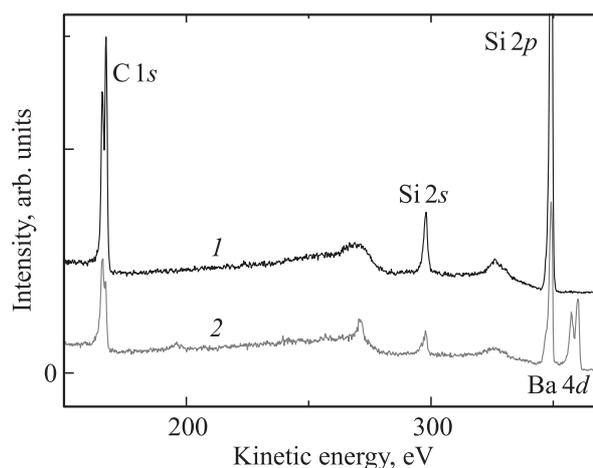


Рис. 1. Спектры фотоэмиссии чистого образца SiC(111) (1) и интерфейса Ba/SiC(111) при Ba-покрытии 1 ML (2). Энергия возбуждения $h\nu = 450$ эВ.

На рис. 1 представлены обзорные спектры нормальной фотоэмиссии, полученные для чистой поверхности 3C-SiC(111) и для интерфейса Ba/SiC(111) при энергии возбуждения $h\nu = 450$ эВ. В спектрах доминируют пики остовных уровней Si 2*p*, Si 2*s*, C 1*s*, Ba 4*d* при незначительной интенсивности спектра фотоэмиссии в области валентной зоны (valence band — основного уровня VB). Пик остовного уровня кислорода O 1*s* в спектре при возбуждении с энергией $h\nu = 650$ эВ не обнаружен. Структура спектра в области валентной зоны исследуется, как правило, при меньших энергиях возбуждения $h\nu < 150$ эВ. Видно, что адсорбция Ba вызывает существенные изменения всех спектров.

Спектры фотоэмиссии в области валентной зоны 3C-SiC подробно представлены на рис. 2 при различных покрытиях Ba. Энергия возбуждения соответствует $h\nu = 80$ эВ. Спектры приведены к энергии вершины валентной зоны на поверхности E_{VBM} , которая определяется линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра. Для исходного образца SiC(111) спектр представляет собой слабо структурированную полосу фотоэмиссии шириной ~ 10 эВ. Полученный спектр (рис. 2, *a*) находится в хорошем согласии с известными из литературы экспериментальными данными [6,14,21–25].

Эволюция спектра фотоэмиссии в области валентной зоны 3C-SiC при увеличении покрытия Ba представлена на рис. 2, *b, c*. Как видно, наблюдаются кардинальные изменения в области валентной зоны, что проявляется в формировании ряда новых пиков, а также в уменьшении исходной интенсивности. На рис. 2 представлены также результаты разложения спектров фотоэмиссии, которые получены при выделении отдельных пиков с использованием функций Гаусса и ассиметричного Гаусса и программы MagicPlot software (www.magicplot.com). Основной широкий максимум при энергии ~ 4 эВ соответствует фотоэмиссии из валентной зоны. Это подтверждается

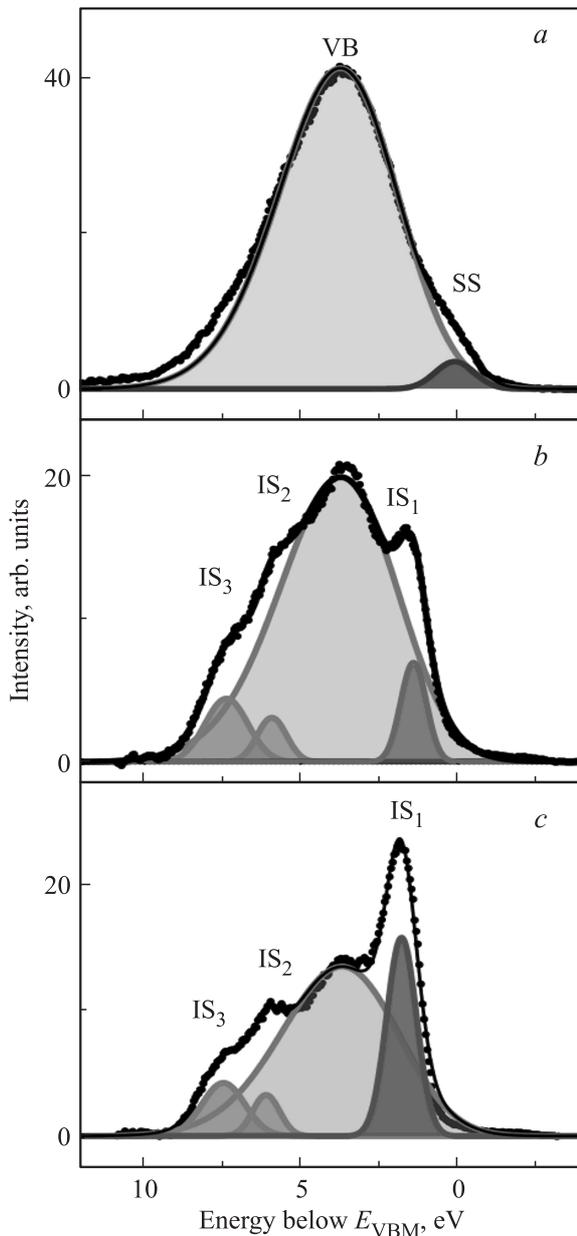


Рис. 2. Спектры нормальной фотоэмиссии в области валентной зоны: *a* — исходная поверхность SiC(111), *b* — Ва-покрытие 1 ML, *c* — Ва-покрытие 1.5 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 80$ эВ.

расчетами плотности состояний (DOS) [24–26], а также экспериментальными данными [21,27,29].

Дополнительный пик на краю валентной зоны с энергией связи ~ 0.5 эВ может быть обусловлен собственным поверхностным состоянием (SS), природа которого связана с оборванными связями атомов Si [10,25]. Следует отметить, что верхний поверхностный слой образцов SiC обогащен кремнием и имеет значительное количество оборванных связей Si и димеров Si–Si, которые обеспечивают высокую химическую и адсорбционную активность поверхности SiC по аналогии с хорошо изу-

ченной поверхностью Si(111). Это подтверждается также подавлением пика SS при адсорбции Ва (рис. 2, *b, c*).

Как видно из рис. 2, увеличение покрытия Ва вызывает кардинальные изменения в спектре и появление трех новых ярко выраженных пиков с энергиями связи ~ 1.9 эВ (IS_1), ~ 6.2 эВ (IS_2) и ~ 7.5 эВ (IS_3). Такое неординарное поведение можно связать прежде всего с воздействием адатомов Ва на поверхностные состояния SiC и формированием новых интерфейсных состояний — индуцированных Ва поверхностных состояний IS_1 , IS_2 , IS_3 . При увеличении покрытия Ва наблюдается рост интенсивности фотоэмиссии из индуцированных состояний, что свидетельствует об увеличении их электронной плотности (DOS). Следует отметить, что поверхность SiC(111), как правило, имеет сложную реконструкцию с атомами Si в различных пространственных позициях, а также структуру поверхностных димеров Si [24,26,28]. В нашем случае определение такой сложной реконструкции поверхности данных образцов SiC(111) требует дополнительных исследований на атомном уровне.

Таким образом, эффект возникновения трех индуцированных адсорбцией Ва поверхностных состояний подтверждает сложную реконструкцию поверхности с различными поверхностными структурами из атомов Si. Полученные результаты показывают, что поверхность образца 3C-SiC(111), выращенного новым методом, характеризуется тремя различными адсорбционными позициями для атомов Ва. В процессе формирования нанointерфейса Ва/SiC(111) происходит взаимодействие валентных состояний Ва $s-p-d$ с оборванными свя-

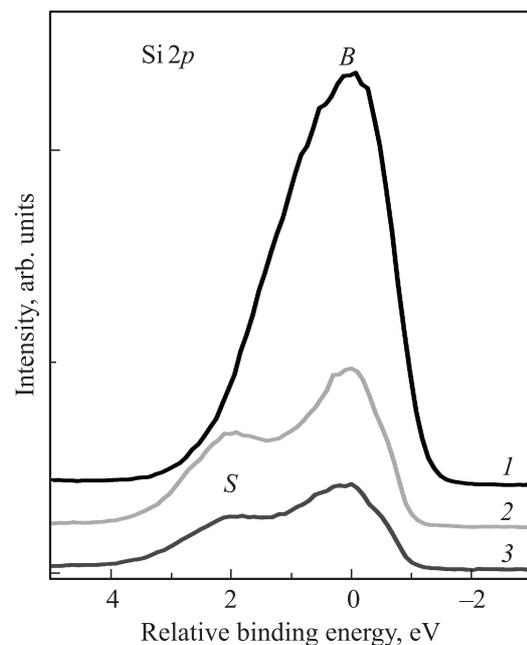


Рис. 3. Фотоэмиссионные спектры основного уровня Si 2*p*, полученные для разных Ва-покрытий на SiC(111): *1* — исходная поверхность SiC(111), *2* — Ва-покрытие 1 ML, *3* — Ва-покрытие 1.5 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 200$ эВ.

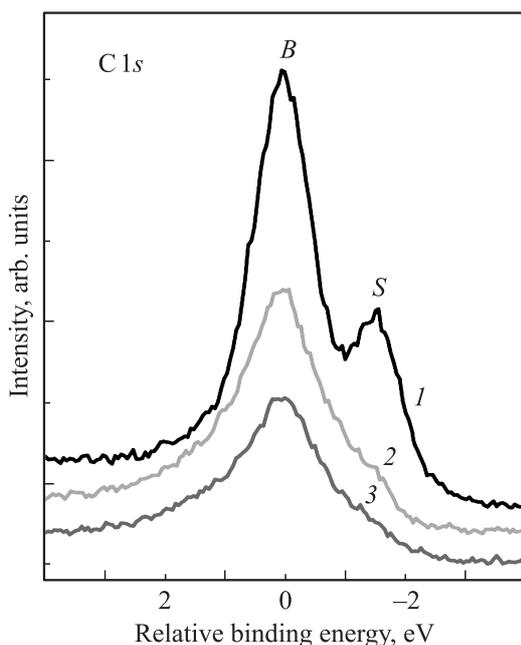


Рис. 4. Фотоэмиссионные спектры остоного уровня $C 1s$, полученные для разных Ва-покрытий на $3C-SiC(111)$: 1 — исходная поверхность $SiC(111)$, 2 — Ва-покрытие 1 ML, 3 — Ва-покрытие 1.5 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 330$ эВ.

зиями $Si s-p$, которые присущи как поверхностным атомам Si , так и поверхностным димерам $Si-Si$. Отсутствие состояний в зоне проводимости свидетельствует о полупроводниковом характере интерфейса $Ba/SiC(111)$ при покрытиях до 1 ML.

На рис. 3 представлена модификация спектров остоного уровня $Si 2p$ при различных Ва-покрытиях. Энергия возбуждения соответствует $h\nu = 200$ эВ. Для чистой поверхности (рис. 2 кривая 1) в спектре наблюдается один максимум B с энергией связи ~ 100.8 эВ, соответствующий атомам кремния в объеме подложки и состоящий из двух неразрешенных спин-орбитальных компонент $Si 2p_{1/2}$ и $Si 2p_{3/2}$. На высокоэнергетическом крыле можно видеть некоторую асимметрию пика, которая явно проявляется в виде максимума S после напыления Ва (рис. 3, кривые 2, 3). В процессе формирования интерфейса Ba/SiC с ростом покрытия Ва наблюдается уменьшение интенсивности объемной моды B и возникновение моды S . Относительная интенсивность моды S увеличивается при дальнейшем напылении Ва. Согласно имеющимся литературным данным о формировании интерфейса $Co/Si(100)$ [29] и $Fe/Si(111)$ [30], мода S соответствует интерфейсному положению атомов Si под адатомами адсорбата, т.е. является поверхностной модой. Положительный энергетический сдвиг ~ 1.8 эВ моды S относительно объемной моды B показывает, что в процессе формирования нанointерфейса $Ba/3C-SiC(111)$ происходит перенос заряда от адатомов Ва к поверхностным атомам Si .

Рис. 4 представляет спектры остоного уровня $C 1s$, полученные для чистой поверхности SiC (кривая 1) и для интерфейса Ba/SiC при различных покрытиях Ва (кривые 2, 3). Найдено, что спектр $C 1s$ для чистой поверхности SiC состоит из двух мод. Основная мода B соответствует атомам C в объеме. Мода S при более низких энергиях связи соответствует атомам углерода, которые расположены во втором поверхностном слое под атомами Si и при взаимодействии образуют двойной слой $Si-C$ [7,21,27,31]. Положение моды S при более низких энергиях связи свидетельствует о том, что для чистой поверхности в слое $Si-C$ происходит перенос заряда от атомов C к поверхностным атомам Si . В процессе адсорбции Ва обнаружен существенный спад относительной интенсивности моды S (рис. 4, кривые 2, 3). Полученный результат свидетельствует о том, что адсорбция Ва индуцирует процесс обратного переноса заряда от атомов Si к атомам C в двойном слое $Si-C$. Анализ результатов для спектров $Si 2p$ и $C 1s$ позволяет установить цепочку атомов $Ba \rightarrow Si \rightarrow C$ для эффекта последовательного переноса заряда при адсорбции Ва на поверхности $SiC(111)$.

Таким образом, впервые проведено исследование методом ФЭС электронных свойств и их модификации при формировании нанointерфейса $Ba/SiC(111)$. Обнаружено возникновение индуцированных поверхностных состояний в области валентной зоны и увеличение их электронной плотности с увеличением покрытия Ва. Такое поведение хорошо коррелирует с установленным эффектом последовательного переноса заряда между атомами $Ba \rightarrow Si \rightarrow C$ при адсорбции Ва на поверхности $3C-SiC(111)$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-12-01102.

Список литературы

- [1] S.E. Sadow, A.Agrawal. *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications* (2004). ISBN 1-58053-740-5.
- [2] P. Soukiasian, H.B. Enriquez. *J. Phys.: Condens Matter*, **16**, 1611 (2004).
- [3] T. Seyller. *J. Phys.: Condens Matter*, **16**, 1755 (2004).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.*, **113**, 024 909 (2013).
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 313 001 (2014).
- [6] S.W. King, R.J. Nemanich, R.F. Davis. *Phys. Status Solidi B*, **252**, 391 (2015).
- [7] Y. Hoshino, T. Nishimura, T. Yoneda, K. Ogawa, H. Namba, Y. Kido. *Surf. Sci.*, **505**, 234 (2002).
- [8] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, L.I. Johansson. *Surf. Sci.*, **605**, 1918 (2011).
- [9] S. Watcharinyanon, L.I. Johansson, C. Xia, C. Virojanadara. *J. Appl. Phys.*, **111**, 083 711 (2012).
- [10] V. van Elsbergen, T.U. Kampen, W. Monch. *J. Appl. Phys.*, **79**, 316 (1996).
- [11] C. Virojanadara, L.I. Johansson. *Surf. Sci.*, **600**, 436 (2006).

- [12] L.I. Johansson, C. Virojanadara. *Phys. Status Solidi B*, **248**, 667 (2011).
- [13] B. Wenzien, P. Käckell, F. Bechstedt, G. Cappellini. *Phys. Rev. B*, **52**, 10 897 (1995).
- [14] V.M. Bermudez, J.P. Long. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 475 (1995).
- [15] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. B*, **58**, 10 540 (1998).
- [16] Г.В. Бенеманская, Г.Э. Франк-Каменецкая, Н.М. Шмидт. *ЖЭТФ*, **130**, 506 (2006).
- [17] A.G. Fedorus, A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula. *Phys. Status Solidi A*, **13**, 445 (1972).
- [18] C.P. Cheng, I.H. Hong, T.W. Pi. *Phys. Rev. B*, **58**, 4066 (1998).
- [19] T. Okuda, K.S. An, A. Harasawa, T. Kinoshita. *Phys. Rev. B*, **71**, 085 317 (2005).
- [20] Г.В. Бенеманская, В.Н. Жмерик, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев. *Письма ЖЭТФ*, **91**, 739 (2010).
- [21] P.-A. Glans, T. Balasubramanian, M. Syvajarvi, R. Yakimova, L.I. Johansson. *Surf. Sci.*, **470**, 284 (2001).
- [22] R. Verucchi, L. Aversa, M.V. Nardi, S. Taioli, S. Beccara, D. Alfàe, L. Nasi, F. Rossi, G. Salviati, S. Iannotta. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17 400 (2012).
- [23] G.V. Benemanskaya, P.A. Dementev, S.A. Kukushkin, M.N. Lapushkin, A.V. Osipov, B. Senkovskiy, S.N. Timoshnev. *Mater. Phys. Mech.*, **22**, 183 (2015).
- [24] C.H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, K.J. Chang. *Phys. Rev. B*, **49**, 4485 (1994).
- [25] L. Wenchang, Y. Weidong, Z. Kaiming. *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, 9079 (1991).
- [26] J. Wang, L. Zhang, Q. Zeng, G.L. Vignoles, L. Cheng, A. Guette. *Phys. Rev. B*, **79**, 125 304 (2009).
- [27] L.I. Johansson, F. Owman, P. Martensson. *Phys. Rev. B*, **53**, 19 793 (1996).
- [28] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, K. Heinz. *Phys. Rev. B*, **62**, 10 335 (2000).
- [29] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, Д.Е. Марченко, Д.В. Вялых. *ФТТ*, **53**, 564 (2011).
- [30] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. *Письма ЖТФ*, **39** (8), 1 (2013).
- [31] R. Takahashi, H. Handa, Shunsuke, K. Imaizumi, H. Fukidome, A. Yoshigoe, Yu. Teraoka, M. Suemitsu. *Jph. J. Appl. Phys.*, **50**, 070 103 (2011).

Редактор Г.А. Оганесян

Induced surface states of the ultrathin Ba/3C-SiC(111) interface

G.V. Benemanskaya^{+,*}, P.A. Dementev^{+,*},
S.A. Kukushkin⁺, M.N. Lapushkin^{+,*}, B. Senkovskiy[‡],
S.N. Timoshnev^{*,•}

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} Institute of Problems of Mechanical Engineering,
199178 St. Petersburg, Russia

[‡] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
Elektronenspeicherring BESSY II
D 12489, Berlin, Germany

[•] Academic University
of Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Electronic properties of the Ba/3C-SiC(111) nanointerface have been detailed studied using synchrotron-radiation photoemission spectroscopy with photon energies in the range of 80–450 eV. Experiments were performed in situ in an ultrahigh vacuum for the ultrathin Ba coverages on the 3C-SiC(111) samples grown by a new method of epitaxy of low-defect unstressed nanoscaled silicon carbide films on silicon substrates. It is found that three induced surface states arise under Ba adsorption at binding energies of 1.9, 6.2 eV, and 7.5 eV. Modification of both the surface states and core level Si 2*p*, C 1*s* spectra were ascertained and shown to be provided by redistribution effect of electron density between Ba adatoms and both the Si surface and C interface atoms.