Спектроскопия остовного уровня атомов углерода С 1*s* на поверхности эпитаксиального слоя SiC/Si(111) 4° и интерфейса Cs/SiC/Si(111) 4°

© Г.В. Бенеманская^{*+}, П.А. Дементьев^{*+}, С.А. Кукушкин^{+•♦}, М.Н. Лапушкин^{*+}, А.В. Осипов⁺♦, Б.В. Сеньковский ■

* 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 политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт- Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (ИТМО),

197101 Санкт-Петербург, Россия

Helmholtz_Zentrum Berlin fur Materialen und Energie, Elektronenspeicherring BESSY II D,

12489 Berlin, Germany

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

(Получена 13 апреля 2016 г. Принята к печати 20 апреля 2016 г.)

Впервые проведены фотоэмиссионные исследования электронной структуры наноинтерфейса Cs/нано-SiC/Si(111) 4° с использованием синхротронного излучения в диапазоне энергий фотонов 120-450 эВ. Эксперименты проведены *in situ* при субмонослойных Cs покрытиях на поверхности эпитаксиального слоя SiC, выращенного новым методом замещения атомов подложки на вицинальной поверхности Si(111) 4°. Исследована модификация спектров валентной зоны и остовных уровней C 1s, Si 2p. Обнаружено появление индуцированных Cs поверхностных состояний с энергиями связи 1.2, 7.4 эВ и резкое изменение спектра остовного уровня C 1s с появлением двух дополнительных мод. Эволюция спектров показывает, что формирование интерфейса Cs/нано-SiC(111) 4° происходит за счет переноса заряда от адатомов Cs к поверхностным атомам на террасах и ступенях вицинальной поверхности. Обнаружено, что структура C-слоя является неординарной и характеризуется энергетически различными состояниями углерода.

Карбид кремния (SiC) в настоящее время вызывает повышенный интерес в связи с трендом к созданию высокотемпературных, высокомощных и высокочастотных электронных приборов. Большая подвижность электронов, а также величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими данными и высокой радиационной устойчивостью карбида кремния SiC являются перспективными характеристиками при создании электронных и оптоэлектронных приборов [1-3]. При этом электронные свойства металл/SiC интерфейсов крайне важны при функционировании приборов. К сожалению, таких работ мало, при этом все они рассматривают в основном интерфейсы металл/SiC(0001) [4-9]. Реализация высоких потенциальных возможностей карбида кремния тормозится, однако, существенными проблемами, которые возникают при росте кристаллов или эпитаксиальных слоев SiC с использованием различных методов.

В настоящей работе впервые исследуются электронные свойства поверхности эпитаксиального слоя нано-SiC(111), выращенного на вицинальной поверхности Si(111) 4°, отклоненной от базовой ориентации (111) на 4°. Пленки SiC синтезированы при помощи нового метода замещения атомов [10–13]. Данный метод и технология роста SiC принципиально отличаются от всех существующих на сегодняшний день способов и технологий выращивания монокристаллов, пленок и

наноструктур. В основе метода лежит "сборка" новой матрицы карбида кремния на основе старой матрицы кремния путем частичной замены кремниевых атомов, находящихся в кристаллической матрице подложки, на атомы углерода. Для реализации данного подхода в межузельную позицию решетки кремния предварительно внедряют атом углерода, а соседний с ней атом кремния удаляют, создавая кремниевую вакансию. При этом в приповерхностной области кремниевой решетки образуется ансамбль дилатационных диполей: устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации упруго взаимодействуют друг с другом. В частности, если дилатационные диполи расположены вдоль направления [111] кремния, то они притягиваются друг к другу и практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует. Синтез подобного рода упругих диполей осуществляется при помощи химической реакции между кремнием и монооксидом углерода. Скорость данной химической реакции максимальна вдоль направления, где дилатационные диполи притягиваются, т.е. вдоль направления [111] подложки Si. После завершения процесса химического превращения механические диполи распадаются на слой карбида кремния с образованием пор под его поверхностью. Ориентацию слоя задает "старая" кристаллическая структура исходной матрицы Si, а не только поверхность подложки, как это обычно реализуется в традиционных методиках выращивания пленок. Образование упругих диполей "атом углерода-вакансия Si" позволяет получать высокого качества пленки нано-SiC, одним из важнейших свойств которых является уникальная возможность выращивания не только кубического, но и ряда гексагональных политипов [11,12]. Следует отметить, что при выращивании пленок SiC данным методом они, как правило, вырастают двухслойными. При этом один из слоев является кубическим 3C-SiC политипом, а другой — одним из гексагональных политипов: либо 6*H*-SiC, либо 4H-SiC. Было доказано, что существует сильная зависимость образования типа политипа SiC от кристаллографической ориентации исходной Si поверхности и более слабая зависимость типа политипа от температуры синтеза и давления монооксида углерода [12,13].

Наиболее полную информацию об электронной структуре объемных и поверхностных состояний дают фотоэмиссионные исследования, в частности фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). Предметом исследования ФЭС являются различные модификации SiC: кубическая и гексагональные структуры [5-9]. 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 металлических интерфейсов на подложках SiC в литературе все еще очень мало. Адсорбция некоторых металлов — Сs [14], Au [15] и Ті [16] — исследовалась на поверхности 6H-SiC(0001). Определены величина барьеров Шоттки, энергетические сдвиги остовных уровней, термические свойства. Для поверхности SiC(111) исследования ФЭС крайне незначительны [17,18]. Тем не менее это представляется важнейшей задачей, потому что такие свойства играют ключевую роль в наноструктурах, при формировании которых границы раздела имеют решающее значение.

В настоящей работе впервые проведено исследование электронных свойств поверхности образца нано-SiC, выращенного новым методом на вицинальной поверхности Si(111) 4°. Синтез пленок SiC проводился в специально разработанной установке синтеза SiC на Si [12]. Пленки SiC выращивались на поверхности кремния *р*-типа с сопротивлением 10 Ом · см марки КДБ-10. Температура в зоне синтеза была 1250°С, общее давление газовой смеси (CO + SiH₄) составляло 79 Па, скорость потока газовой смеси 12 sccm, процент силана (SiH₄) по потоку в смеси был равен 45%, время роста составляло 80 мин. Выращенные пленки SiC были исследованы методом рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронографией. Полуширина рентгеновской дифракции исследуемого образца на середине максимума для СиКа1-излучения составляла $FWHM_{\omega-\beta} = 40$ угл. мин, что говорит о эпитаксиальной ориентации данной структуры. Толщина слоя была 80 нм.

На рис. 1 приведена типичная картина дифракции быстрых электронов (электронограмма) от поверхности (111) пленок SiC/Si в направлении [100], снятая при помощи электронографа ЭПМ-100 при энергии электронов 50 кэВ. Точечные рефлексы данной электронограммы однозначно указывают, что на поверхности Si лежит эпитаксиальный слой SiC политипа 3C-SiC с выходящей на поверхность подложки плоскостью (111). Следует отметить, что отличительной особенностью данного метода замещения атомов является то, что независимо от первоначальной исходной кристаллографической плоскости Si, на которой синтезировался SiC, обязательно в качестве одной из плоскостей образуется плоскость (111). Подобная перестройка в SiC будет приводить к существенным изменениям адсорбционных свойств пленки SiC по сравнению с SiC, которые выращены традиционным классическим синтезом при поступлении реагентов сверху на поверхность подложки Si [19].

На рис. 2 представлено трехмерное изображение поверхности образца, полученное при помощи АСМ. Видно, что поверхность покрыта террасами с характерными размерами 150–200 нм преимущественно треугольной или шестиугольной формы. АСМ измерения проводились с помощью прибора Solver P-47H в полуконтактном режиме зондами NSG11 (HT-MДT).

В настоящей работе исследованы спектры валентной зоны (VB) и спектры остовных уровней Si 2p, C 1s с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии



Рис. 1. Электронограмма на отражение от поверхности слоя SiC/Si (111), отклоненной на 4° от базового направления в сторону направления [100].



Рис. 2. 3D-изображение участка 1×1 мкм поверхности кристалла SiC(111) 4°.

ФЭС при синхротронном возбуждении. Впервые изучена модификация спектров при формировании наноинтерфейса Cs/SiC(111) 4° при монослойном (1 ML) Cs покрытии. Обнаружено, что при увеличении Cs покрытия происходят существенные изменения всех спектров и появление двух индуцированных поверхностных состояний в области валентной зоны. Установлено, что взаимодействие адатомов Cs происходит в основном с атомами углерода на террасах C-обогащенной поверхности SiC(111) 4°, при этом атомы углерода находятся в неэквивалентных энергетических состояниях.

Фотоэмиссионные исследования выполнены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II Берлин, Германия с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии ФЭС высокого энергетического разрешения при возбуждении в диапазоне энергий квантов 120-450 эВ. Регистрировались фотоэлектроны в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследование образца SiC(111) 4° и интерфейса Cs/SiC(111) 4° проводилось in situ в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. При различных энергиях возбуждения регистрировались спектры нормальной эмиссии электронов из валентной зоны и спектры остовных уровней Si2p, C1s. Полное энергетическое разрешение анализатора и монохроматора составляло 50 мэВ.

Непосредственно перед исследованиями образец подвергался отжигу *in situ* при температуре ~ 750°С. Отсутствие посторонних примесей на поверхности образца



Рис. 3. Спектры нормальной фотоэмиссии в области валентной зоны: 1 — исходная поверхность SiC(111) 4°, 2 — Cs покрытие 1.0 ML. Энергия возбуждения hv = 120 эВ.

контролировалось по спектрам ФЭС при энергии возбуждения 450 эВ. Атомарно-чистый Сs напылялся на поверхность образца из стандартного источника, который был предварительно откалиброван по величине потока атомов Cs [16]. При оценке Cs покрытия учитывалось, что Cs не может быть напылен на поверхность при комнатной температуре более 1 монослоя. Отметим, что за один монослой (1 ML) Cs принимается концентрация ~ $5.2 \cdot 10^{14}$ атом/см², при которой формируется укомплектованный слой атомов Cs [20]. Следует отметить, что в нашем случае вицинальной поверхности использование понятия "монослой" является условным.

Спектры фотоэмиссии в области валентной зоны $SiC(111) 4^{\circ}$ представлены на рис. 3 для чистой поверхности (кривая *1*) и при 1 ML покрытии Cs (кривая *2*). Энергия возбуждения соответствует hv = 120 эВ. Спектры приведены к энергии вершины валентной зоны на поверхности E_{VBM} , которая определяется линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра. Для образца в исходном состоянии спектр представляет собой слабоструктурированную полосу фотоэмиссии шириной ~ 7 эВ. Полученный спектр находится в хорошем согласии с известными из литературы экспериментальными данными [6,14,18,20–23].

Эволюция спектра фотоэмиссии SiC(111) 4° при монослойном Cs покрытии представлена на рис. 3, кривая 2. На рисунке показан также результат разложения спектров фотоэмиссии, который получен с использованием программы MagicPlot (www.magicplot.com). Как видно, наблюдаются кардинальные изменения в области VB, что проявляется в формировании двух новых пиков IS1 и IS2, а также в уменьшении исходной интенсивности. Основной широкий максимум при энергии ~ 4 эВ соответствует фотоэмиссии из валентной зоны. Это подтверждается экспериментальными данными [22,24,25], а также расчетами плотности состояний (DOS) [26-28]. При монослойном Cs покрытии в спектре наблюдаются разрешенный дублет Cs 5p в области энергии связи 7-11 эВ и новые пики с энергиями связи ~ 1.2 эВ (IS1) и ~ 7.4 эВ (IS2), которые соответствуют индуцированным Cs поверхностным состояниям.

При сравнении данных спектров для интерфейса Cs/SiC(111) 4° с поверхностными состояниями для интерфейса Ba/SiC(111) [25] можно видеть незначительное уменьшение энергии связи поверхностных состояний, индуцированных адсорбцией Cs.

На рис. 4 представлены спектры остовного уровня C 1s, полученные для чистой вицинальной поверхности SiC(111) 4° (кривая I) и для интерфейса Cs/SiC(111) 4° при Cs покрытии 1 ML (кривая 2). Видно, что спектр C 1s для чистой поверхности состоит из двух максимумов. Основной пик B соответствует атомам C в объеме. Мода S1 при большей энергии связи соответствует атомам углерода, которые расположены на террасах в поверхностном слое над атомами Si и при взаимодействии образуют двойной слой C–Si. Достаточно похожие спектры можно наблюдать для поверхностей SiC(100), SiC(111) и SiC(0001) [7,22,24,29].



Рис. 4. Фотоэмиссионные спектры остовного уровня С 1*s*, полученные для чистой поверхности SiC(111) 4° (кривая *I*) и для интерфейса Cs/SiC(111) 4° при Cs покрытии 1 ML (кривая *2*). Энергия возбуждения hv = 450 эВ.

Положение моды S1 при больших энергиях связи свидетельствует о том, что для чистой поверхности, обогащенной углеродом, в слое C–Si происходит изменение зарядового состояния между поверхностными атомами C и Si.

Крайне необычный спектр С 1*s* наблюдается при формировании интерфейса Cs/SiC(111) 4° (рис. 4, кривая 2). Видно, что в спектре появляется две новые моды S2 (энергия связи 3.8 эВ) и S3 (энергия связи 7 эВ). Мода S1 сдвигается в сторону больших энергий связи на ~ 0.3 эВ.

Спектр C1s с таким богатым набором интенсивных мод в сочетании с шириной спектра наблюдается впервые в случае адсорбции атомов металла на SiC. Это указывает на структурные особенности вицинальной поверхности нанослоя SiC(111) 4° с террасами и ступенями (рис. 2), а также на необычные электронные и морфологические особенности поверхностных атомов С, образующих, возможно, несколько монослоев. При адсорбции проявляется три дополнительные энергетические позиции атомов С на сложноструктурированной вицинальной поверхности, обогащенной углеродом. При этом сильный позитивный сдвиг моды S2 в сторону больших энергий связи, а также позитивный сдвиг моды S1 свидетельствуют об уменьшении электронной плотности поверхностных атомов С. Полученные результаты показывают, что на исследованной вицинальной поверхности SiC(111) 4° существуют дополнительные позиции, связанные с атомами углерода в различных энергетических

состояниях. Следует заметить также, что пик S3 может быть сателлитом типа "встряски" (shake-up). При этом энергия связи состояния S3 совпадает с известным значением энергии связи для сателлита "встряски" в графене на поверхности 4*H*-SiC(0001) [30].

На рис. 5 представлены спектры остовного уровня Si 2p для чистой поверхности SiC(111) 4° (кривая 1) и при Cs покрытии 1 ML (кривая 2). Энергия возбуждения соответствует hv = 150 эВ. Для чистой поверхности (кривая 1) в спектре наблюдается максимум B с энергией связи ~ 101 эВ, соответствующий атомам кремния в объеме подложки и состоящий из двух неразрешенных спин-орбитальных компонент Si 2p1/2 и Si 2p3/2. На высокоэнергетическом крыле можно видеть дополнительную моду SS1, которая связана с атомами Si на поверхности.

В процессе формирования интерфейса Cs/SiC с ростом Cs покрытия наблюдается уменьшение интенсивности объемной моды B и поверхностной моды SS1, а также возникновение дополнительной моды SS2 с отрицательным энергетическим сдвигом. Полученный результат свидетельствует о том, что адсорбция Cs вызывает кардинальные изменения электронной структуры вицинальной поверхнсоти SiC(111) 4° и индуцирует процессы переноса заряда между атомами Cs, Si и C в процессе формирования интерфейса Cs/SiC(111) 4°.

Таким образом, впервые с использованием нового метода выращен образец карбида кремния с вицинальной поверхностью SiC(111) 4°. Исследования морфологии образца методами дифракции быстрых электронов и



Рис. 5. Фотоэмиссионные спектры остовного уровня Si 2*p*, полученные для исходной поверхности SiC(111) 4° (кривая *I*) и для Cs покрытия 1.0 ML (кривая 2). Энергия возбуждения hv = 150 эВ.

АСМ показали, что вицинальная поверхность характеризуется развитой морфологией с террасами и ступенями. Исследования электронной структуры образца $SiC(111) 4^{\circ}$ и интерфейса Cs/SiC(111) 4^{\circ} показали, что спектр валентной зоны и спектр остовного уровня Si 2р имеют незначительные отличия от кристаллов SiC, выращенных традиционными методами. Наиболее ярким эффектом при формировании интерфейса Cs/SiC(111) 4° является кардинальное изменение в спектре остовного уровня С 1s, богатая структура которого с интенсивными модами не наблюдается в других кристаллах SiC, полученных традиционными методами, а также в кристаллах алмаза, в пленках графена и графита. Это указывает на структурные особенности вицинальной поверхности нанослоя SiC(111) 4° с террасами и ступенями, а также на необычные электронные и морфологические особенности поверхностных атомов С, образующих, возможно, графеновые островки.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ # 14-12-01102.

Список литературы

- S.E. Saddow, A. Agrawal. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications (2004). ISBN 1-58053-740-5.
- [2] P. Soukiassian, H.B. Enriquez. J. Phys.: Condens Matter, 16, 1611 (2004).
- [3] T. Seyller. J. Phys.: Condens Matter, 16, 1755 (2004).
- [4] V. van Elsbergen, T.U. Kampen, W. Monch. J. Appl. Phys., 79, 316 (1996).
- [5] C. Virojanadara, L.I. Johansson. Surf. Sci., 600, 436 (2006).
- [6] L.I. Johansson, C. Virojanadara. Phys. Status Solidi B, 248, 667 (2011).
- [7] B. Wenzien, P. Kackell, F. Bechstedt, G. Cappellini. Phys. Rev. B, 52, 10897 (1995).
- [8] V.M. Bermudez, J.P. Long. Appl. Phys. Lett., 66, 475 (1995).
- [9] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, 58, 10540 (1998).
- [10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys., 113, 024909 (2013).
- [11] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 313001 (2014).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ, 56, 1457 (2014).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма ЖТФ, 42, 16 (2016).
- [14] B. Wenzien, P. Kackell, F. Bechstedt, G. Cappellini. Phys. Rev. B, 52, 10897 (1995).
- [15] V.M. Bermudez, J.P. Long. Appl. Phys. Lett., 66, 475 (1995).
- [16] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R. I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, 58, 10540 (1998).
- [17] F. Semond, P. Soukiassian, P.S. Mangat, Z. Hurych, L. di Cioccio, C. Jaussand. Appl. Surf. Sci., 104/105, 79 (1996).
- [18] 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).
- [19] G. Ferro. Critical Rev. in Solid State and Mater. Sci., 40, 56 (2015).
- [20] A.G. Fedorus, A.G. Naumovets, Yu. S. Vedula, Phys. Status Solidi A, 13, 445 (1972).
- [21] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. Surf. Interf. Anal., 21, 165 (1994).

- [22] P.-A. Glans, T. Balasubramanian, M. Syvajarvi, R. Yakimova, L.I. Johansson. Surf. Sci., 470, 284 (2001).
- [23] R. Verucchi, L. Aversa, M.V. Nardi, S. Taioli, S. Beccara, D. AlfÄe, L. Nasi, F. Rossi, G. Salviati, S. Iannotta. J. Am. Chem. Soc., 134, 17400 (2012).
- [24] L.I. Johansson, F. Owman, P. Martensson. Phys. Rev. B, 53, 19793 (1996).
- [25] Г.В. Бенеманская, П.А. Дементьев, С.А. Кукушкин, М.Н. Лапушкин, Б.В. Сеньковский, С.Н. Тимошнев. ФТП, 50, 465 (2016).
- [26] C.H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, K.J. Chang. Phys. Rev. B, 49, 4485 (1994).
- [27] L. Wenchang, Y. Weidong, Z. Kaiming. J. Phys.: Condens. Matter, 3, 9079 (1991).
- [28] J. Wang, L. Zhang, Q. Zeng, G.L. Vignoles, L. Cheng, A. Guette. Phys. Rev. B, 79, 125304 (2009).
- [29] R. Takahashi, H. Handa, Shunsuke, K. Imaizumi, H. Fukidome, A. Yoshigoe, Yu. Teraoka, M. Suemitsu. Jpn. J. App. Phys., 50, 070103 (2011).
- [30] L.B. Biedermann, M.L. Bolen, M.A. Capano, D.G. Zemlyanov, R. Reifenberger. Phys. Rev. B, 79, 125411 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов

C1s core level spectroscopy of the epitaxial layer SiC/Si(111) 4° and the Cs/SiC/Si(111) 4° interface

G.V. Benemanskaya*+, P.A. Dementev*+,

- S.A. Kukushkin^{+•}, M.N. Lapushkin^{*+},
- *A.V.* Osipov⁺♦, *B.V.* Senkovskiy ■

* loffe Institute,

- 194021 St. Petersburg, Russia
- + Institute of Problems of Mechanical Engineering,
- Russian Academy of Sciences,

199178 St. Petersburg, Russia

- Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University,
- 195251 St. Petersburg, Russia

 Saint-Petersburg National Research Iniversity of Information Technologies, Mechanics, and Optics, 197101 St. Petersburg, Russia

Helmholtz_Zentrum Berlin fur Materialen und Energie, Elektronenspeicherring BESSY II D,

12489 Berlin, Germany

Abstract Electronic structure of the Cs/SiC/Si(111) 4° nanointerface has been first studied using synchrotron-radiation photoemission spectroscopy with photon energies in the range of 120-450 eV. Experiments were performed in situ for the submonolayer Cs coverages on the SiC epitaxial layer grown by a new method of the substitution of substrate atoms on the vicinal $Si(111)^{\circ}$ surface. Modification of the valence band spectrum and core level C1s, Si2p spectra is studied. It is found that two Cs-induced surface states at binding energies of 1.2 and 7.4 eV and drastic change in the spectrum of the C1s core level emerge under Cs adsorption. Evolution of spectra shows that the Cs/nano- $SiC(111)4^{\circ}$ interface formation originate on account of change transfer from Cs adatoms to substrate atoms on the terraces and steps of the vicinal surface. It is found that the structure of the surface C-layer is characterized as specific layer with different electronic states of carbon atoms.