

07:08

Фотоэмиссионные исследования вицинальной поверхности SiC(100) 4° и интерфейса Cs/SiC(100) 4°

© Г.В. Бенеманская^{1,2}, П.А. Дементьев^{1,2}, С.А. Кукушкин²⁻⁴,
М.Н. Лапушкин^{1-3,¶}, А.В. Осипов^{2,3}, С.Н. Тимошнев^{2,5}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

⁵ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН

¶ E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 июня 2016 г.

Впервые проведены фотоэмиссионные исследования электронной структуры вицинальной поверхности SiC(100) 4°, выращенной новым методом замещения атомов подложки, и интерфейса Cs/SiC(100) 4°. Исследована модификация спектров валентной зоны и остовных уровней C 1s, Si 2p в процессе формирования интерфейса Cs/SiC(100) 4°. Обнаружено подавление поверхностного состояния SiC с энергией связи 2.8 eV и образование индуцированного цезием состояния с энергией связи 10.5 eV. Впервые обнаружена и исследована модификация сложной структуры компонентов в спектре остовного уровня C 1s. Найдено, что адсорбция Cs на вицинальной поверхности SiC(100) 4° приводит к интеркаляции островков графена на SiC(100) 4° атомами Cs.

Карбид кремния SiC в настоящее время вызывает повышенный интерес в связи с использованием монокристаллов и пленок SiC в опто- и микроэлектронике. Препятствием к широкому применению SiC в электронике является высокая стоимость монокристаллов SiC и проблемы с получением однородных эпитаксиальных пленок. Этих недостатков лишен новый метод [1,2], который позволяет создавать бездислокационные монокристаллические эпитаксиальные пленки SiC толщиной ~ 100 nm на подложках Si. Метод основан на замещении

половины атомов Si на атомы C в кристаллической решетке Si за счет топохимической реакции между монокристаллом Si и газом CO [1–3].

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) позволяет исследовать электронную структуру материалов. Электронные свойства интерфейсов металл/SiC изучены недостаточно, что оставляет открытым вопрос относительно изменения спектра поверхностных состояний и формирования интерфейса металл/SiC. Недавно начаты исследования методом ФЭС эпитаксиальных слоев SiC и интерфейсов на образцах SiC, полученных новым методом [4,5]. Адсорбция щелочных металлов на различных поверхностях SiC остается на сегодняшний день также слабо изученным направлением. Адсорбция Cs исследована на поверхности $6H$ -SiC(0001) в [6] и на поверхности β -SiC(100) [7]. В данной работе впервые проведено исследование электронной структуры вицинальной поверхности SiC(100) 4° , полученной новым методом, и интерфейса Cs/SiC(100) 4° .

Фотоэмиссионные исследования выполнены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II, Берлин, Германия с использованием метода ФЭС высокого энергетического разрешения при возбуждении в диапазоне энергий фотонов $h\nu = 120\text{--}450$ eV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие по нормали к поверхности образца. Возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Исследование образца SiC и интерфейса Cs/SiC проводилось *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Torr при температуре $T = 300$ K. При различных энергиях возбуждения регистрировались спектры валентной зоны и спектры остовных уровней Si $2p$, C $1s$. Полное энергетическое разрешение анализатора и монохроматора составляло 50 meV.

Образец представлял собой эпитаксиальный слой SiC(100) 4° толщиной ~ 100 nm, который был получен новым методом [1,2] на подложке Si(100) 4° . Образец подвергался прогреву *in situ* при температуре 1000 K. Атомарно-чистый Cs напылялся на поверхность SiC из стандартного источника, который был предварительно откалиброван по величине потока атомов Cs. Отметим, что Cs при $T = 300$ K не может быть напылен более, чем монослой. Отметим, что за один монослой (1 ML) Cs принимается концентрация $5.2 \cdot 10^{14}$ atom/cm², при которой формируется укомплектованный слой атомов Cs [8]. Однако в случае вицинальной поверхности при наличии террас и ступеней морфология поверхности не является гладкой и Cs-покрытие „1 ML“ является условным.

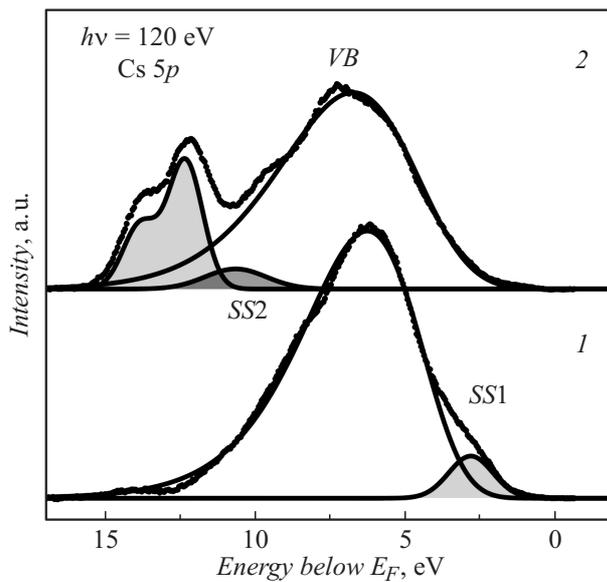


Рис. 1. Спектры нормальной фотозмиссии в области валентной зоны: 1 — исходная поверхность SiC(100) 4°, 2 — Cs-покрытие 1 ML, энергия возбуждения $h\nu = 120$ eV. Точки — экспериментальные данные.

На рис. 1 представлены спектры в области валентной зоны для чистой поверхности SiC(100) 4° и для интерфейса Cs/SiC(100) 4° при монослойном покрытии Cs. Спектры приведены к энергии связи относительно уровня Ферми (E_F), который был определен по спектру нержавеющей стали, находящейся в омическом контакте с образцом SiC. Для исходного состояния SiC(100) 4° спектр представляет собой слабоструктурированную широкую асимметричную полосу фотозмиссии (кривая 1). Вблизи максимума валентной зоны обнаружено поверхностное состояние SS1, которое частично лежит в запрещенной зоне и частично в валентной зоне. Полученный спектр находится в хорошем согласии с известными из литературы экспериментальными данными [9]. Напыление монослоя Cs приводит к изменениям в спектре валентной зоны (кривая 2), что проявляется в уменьшении интенсивности, и сдвигу спектра валентной зоны в сторону больших

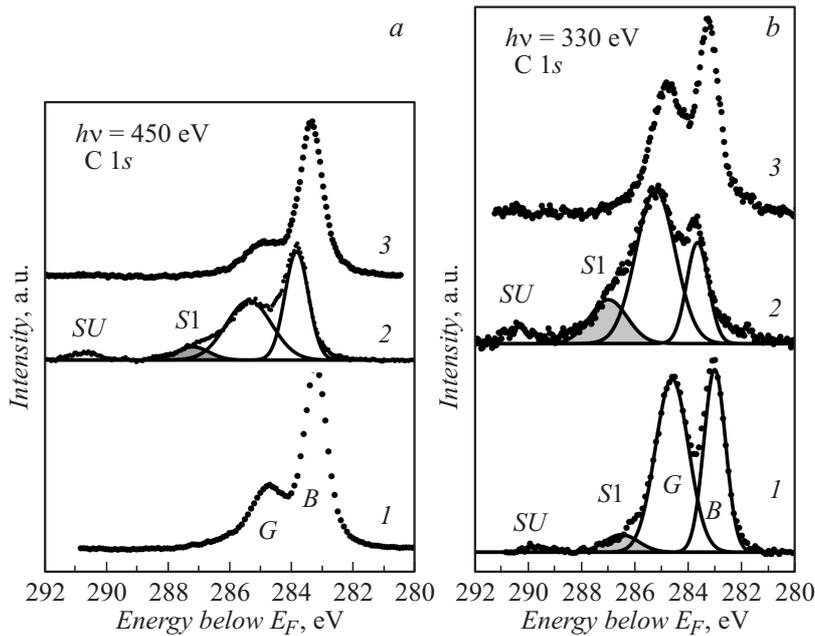


Рис. 2. Фотоэмиссионные спектры основного уровня C 1s: 1 — исходная поверхность SiC(100) 4°, 2 — Cs-покрытие 1 ML, 3 — после прогрева при $T = 1000$ K. Точки — экспериментальные данные. Энергия возбуждения $h\nu$, eV: $a - 450$, $b - 330$.

энергий связи. Это связывается с изгибом зон ~ 0.7 eV вниз, что является ожидаемым эффектом при адсорбции электроположительных элементов. На рис. 1 также представлены результаты разложения спектров фотоэмиссии, которые получены при выделении отдельных пиков с использованием функций Гаусса и асимметричного Гаусса. В области энергий связи 12–16 eV наблюдается широкий слабо разрешенный дублет Cs $5d_{3/2}$ и Cs $5d_{5/2}$. Основной широкий максимум при энергии ~ 4.5 eV соответствует фотоэмиссии из валентной зоны. Это подтверждается расчетами плотности электронных состояний [10], а также экспериментальными данными [9]. Дополнительный пик на краю валентной зоны SS1 с энергией связи ~ 2.8 eV может быть

обусловлен собственным поверхностным состоянием $SS1$, природа которого связана с оборванными связями атомов Si, что обеспечивает высокую адсорбционную активность поверхности. Адсорбция монослоя Cs полностью подавляет пик $SS1$ и вызывает появление новой зоны $SS2$ при энергии связи ~ 10.8 eV. Похожая картина наблюдалась при адсорбции Ba на поверхности 3C-SiC(111) [5]. Это свидетельствует об аналогичной природе взаимодействия при адсорбции щелочных (Cs) и щелочно-земельных (Ba) атомов с поверхностью SiC. В отличие от работы [9], где не было обнаружено зон $SS1$ и $SS2$, мы связываем их природу с особенностями строения поверхности SiC разными методами. Отсутствие состояний вблизи уровня Ферми (E_F) свидетельствует о полупроводниковом характере интерфейса Cs/SiC(100) 4° .

Рис. 2, *a* представляет спектры основного уровня C $1s$, полученные для чистой поверхности SiC(100) 4° и для интерфейса Cs/SiC(100) 4° при монослойном покрытии Cs. Энергия возбуждения соответствует $h\nu = 450$ eV. Спектр C $1s$ для чистой поверхности SiC состоит из двух компонентов — B и G . Компонент B ($E_B = 283.2$ eV) соответствует возбуждению фотоэмиссии из атомов C в объеме образца. Компонент G при больших энергиях связи ($E_B = 284.7$ eV) соответствует связи C–C поверхностных атомов C и соответствует графену или графиту [11]. Адсорбция монослоя Cs приводит к резкому уменьшению пика B . Удивительным новым эффектом является тот факт, что пик G практически не изменяется при адсорбции Cs. После адсорбции атомов Cs на SiC в спектре появляются пики $S1$ и SU . Пик SU ($E_B = 290.0$ eV) является сателлитом типа „встряски“ (shake-up), энергия связи его совпадает с известным значением энергии связи для сателлита „встряски“ в графене на 4H-SiC(0001) [12]. Значительно большую ширину (в два раза) „графенового“ пика, чем для монослоя графена (~ 0.7 eV), наблюдаемую в многочисленных работах по исследованию графена, можно объяснить тем, что у нас островки графена могут находиться на разных расстояниях от подложки или это связано с разной дефектностью островков графена [13]. Неоднородность вицинальной поверхности SiC также может свидетельствовать в пользу большей ширины графенового пика, наблюдаемой нами, по сравнению со случаем графена на гладкой поверхности SiC. Пик $S1$ можно связать с состояниями атомов C на границах неоднородностей, где могут быть различия электростатических потенциалов атомов C, по сравнению с атомами C на гладкой поверхности.

Спектры $C 1s$ для энергии возбуждения $h\nu = 330$ eV, которая является поверхностно-чувствительной, представлены на рис. 2, *b*. Для чистой поверхности наблюдаются пики B и G , которые соответствуют возбуждению фотоэмиссии из объема (B) и графена (G) на поверхности SiC. Видны также пики $S1$ и SU с малой интенсивностью. Обнаружено, что адсорбция Cs приводит к эффекту резкого падения интенсивности пика B и неизменности пика G , что свидетельствует об отсутствии адсорбции атомов Cs на атомах C в слое графена. Интенсивность пиков $S1$ и SU практически не изменяется. Найдено, что изменение в спектре $C 1s$ указывает на неординарное поведение атомов Cs на поверхности с островками графена и на процесс интеркаляции островков графена на SiC(100) 4° атомами Cs. Ранее процесс интеркаляции графена на Re(1010) атомами Cs был подробно исследован в работе [14,15].

Спектр $Si 2p$ состоит из двух неразрешенных спин-орбитальных компонент $Si 2p_{1/2}$ и $Si 2p_{3/2}$. При энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV, которая является поверхностно-чувствительной, в случае чистой поверхности SiC(100) 4° в спектре наблюдается пик с двумя слабовыраженными максимумами: с энергией связи ~ 49 eV относительно E_F , который соответствует атомам Si в объеме SiC, и при энергии связи ~ 48 eV, который связан с атомами Si на поверхности. Адсорбция монослоя Cs приводит к подавлению пиков, а также к сдвигу их в сторону больших энергий связи. Это связано с хорошо известным эффектом увеличения загиба зон при адсорбции Cs. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре $Si 2p$ при энергии возбуждения $h\nu = 450$ eV, которая является объемно-чувствительной.

Для проверки эффекта интеркаляции был проведен нагрев образца до $T = 1000$ K, что должно приводить как к десорбции атомов Cs, так и к выходу атомов Cs из-под островков графена на поверхность. На рис. 2, *a, b*, кривые 3 видно, что происходит селективное возрастание интенсивности фотоэмиссии из SiC(100) 4° . Так, интенсивность пика B уровня $C 1s$ возрастает, но при этом уменьшается интенсивность пика G , что свидетельствует о выходе атомов Cs на поверхность из-под слоя графена. Пик $S1$ уровня $C 1s$ пропадает, что свидетельствует о незначительной энергии связи между атомами Cs и C на неоднородностях поверхности. В свою очередь в спектре $Si 2p$ после прогрева наблюдается лишь незначительное увеличение интенсивности пиков, что свидетельствует о сильной связи атомов Cs с поверхностными

атомами Si. Наблюдаемые сдвиги в спектрах отражают уменьшение изгиба зон после прогрева на величину ~ 0.3 eV. Отметим также, что спектры валентной зоны (рис. 1) свидетельствуют не о сплошной, а об островковой природе графена на SiC(100) 4°.

Таким образом, впервые проведено исследование ФЭС электронных свойств и их модификации при формировании интерфейса Cs/SiC(100) 4°. Обнаружено изменение сложной структуры компонентов в спектре остоного уровня C 1s. Найдено, что адсорбция Cs на вицинальной поверхности SiC(100) 4° приводит к интеркаляции островков графена на SiC(100) 4° атомами Cs.

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

Список литературы

- [1] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 1457.
- [2] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313 001.
- [3] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 0249 091.
- [4] van Elsbergen V., Kampen T.U., Mönch W. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 316.
- [5] Benemanskaya G.V.; Dementev P.A., Kukushkin S.A. et al. // Mater. Phys. Mech. 2015. V. 22. P. 183.
- [6] Бенеманская Г.В., Дементьев П.А., Кукушкин С.А. et al. // ФТП. 2016. Т. 50. С. 465.
- [7] Semond F., Soukiassian P., Mangat P.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 104/105. P. 79.
- [8] Fedorus A.G., Naumovets A.G., Vedula Yu.S. // Phys. Stat. Sol (a). 1972. V. 13. P. 44.
- [9] Сукисян // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 104/105. P. 79.
- [10] Wenchang L., Weidong Y., Kaiming Zh. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 9079.
- [11] Watcharinyanon S., Virojanadara C., Johansson L.I. // Surf. Sci. 2011. V. 605. P. 1918.
- [12] Biedermann L.B., Bolen M.L., Capano M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 125 411.
- [13] Gotterbarm K., Zhao W., Hoöfert O. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 19 625.
- [14] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 732.
- [15] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 2521.