

06;07

Новый тип углеродной наноструктуры на вицинальной поверхности SiC(111)-8°

© Г.В. Бенеманская^{1,2}, П.А. Дементьев¹, С.А. Кукушкин²⁻⁴, А.В. Осипов³, С.Н. Тимошнев^{2,5}¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия⁵ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: galina.benemanskaya@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2018 г.

Принято к публикации 5 декабря 2018 г.

Впервые исследованы электронные свойства нанointерфейса Ва/SiC/Si(111)-8° методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Эксперименты проведены *in situ* в сверхвысоком вакууме при субмонослойных покрытиях Ва на образцах SiC/Si(111)-8°, выращенных методом замещения атомов. Обнаружено, что адсорбция Ва вызывает сильные изменения в спектре остоного уровня С 1s. Показано, что эффект обусловлен образованием новой, ранее неизвестной углеродной наноструктуры. Установлено, что наноструктура образуется исключительно на вицинальных поверхностях SiC в присутствии стабилизирующих адсорбированных атомов металла Ва и состоит из углеродных колец, в которых химические связи близки по природе к связям, присущим ароматическим соединениям.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47390.17621

Интерес к широкозонному полупроводнику карбиду кремния (SiC) обусловлен широкими перспективами использования данного материала в полупроводниковых приборах различного назначения. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками и высокой радиационной устойчивостью SiC представляют большой интерес при создании мощных высокотемпературных электронных и оптоэлектронных приборов, работающих на высоких частотах [1]. Несмотря на значительный технологический прогресс в выращивании высококачественных материалов, данных об электронной структуре SiC недостаточно. Исследования поверхностных состояний и процессов формирования границ раздела металл/SiC имеют особое значение с практической точки зрения. Особенности поверхности SiC могут оказывать существенное влияние на электронные свойства и таким образом отвечать за благоприятные решения в дальнейшем развитии технологий.

В настоящей работе эпитаксиальные слои SiC были выращены с помощью оригинального метода замещения атомов подложки. Метод основан на идее химического замещения половины атомов кремния точно таким же числом атомов углерода. Процедура роста подробно описана в работах [2,3]. Укажем ключевые моменты метода. Во время химической реакции в „предкарбидной“ кремниевой фазе образуются пары точечных дефектов С и вакансий кремния V_{Si} . Эти точечные дефекты расположены строго перпендикулярно направлению [111] в подложке Si. В результате получается очень чистый кар-

бид кремния, свободный от примесей фосфора и бора, существующих в исходном кремнии. Важным фактором является приоритетное испарение кремния при росте на ступенчатых (вицинальных) поверхностях и обогащение этих поверхностей углеродом (относительно содержания углерода на сингулярной поверхности).

Фотоэлектронная спектроскопия представляет собой мощный метод изучения электронных свойств и получения наиболее полной информации о зонной структуре материала. Техника отличается высокой чувствительностью к химическим состояниям. Недавно было опубликовано исследование фотоэмиссии различных поли-типов SiC [4,5]. Однако проблемы, связанные с интерфейсами металл/SiC, остаются слабо изученными. Существует несколько работ по адсорбции металлов Cs [6], Na [7] и Sc [8] на поверхности гексагонального поли типа SiC. Недавно была изучена электронная структура интерфейса Ва/3C-SiC(111) для случая сингулярной поверхности SiC [9]. Обнаружена заметная модификация спектров остоных уровней Si 2p и С 1s. Более существенные изменения наблюдались при формировании интерфейса путем адсорбции цезия на вицинальную поверхность SiC/Si(111)-4° [10]. Было установлено, что при адсорбции атомов Cs на сингулярные поверхности нанослоев SiC электронная плотность испытывает химический сдвиг от кремния к углероду. Этот результат принципиально отличается от соответствующих данных, полученных для гексагональных кристаллов SiC, выращенных стандартным методом [11,12]. При изменении электронной плотности

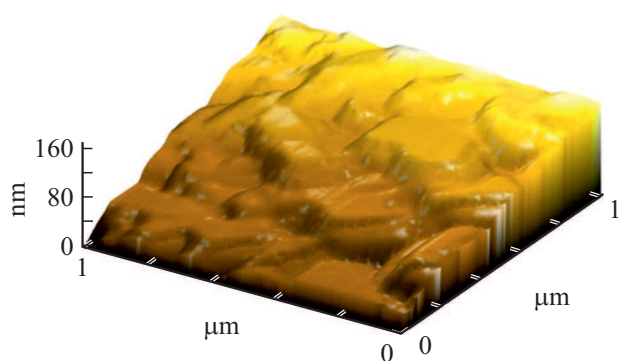


Рис. 1. Трехмерное изображение АСМ области ($1 \times 1 \mu\text{m}$) поверхности SiC/Si(111)- 8° .

в кристаллах SiC, выращенных стандартными методами, поверхностная реконструкция приводит к образованию связей Si–C, отличных от связей в нанослоях SiC. В нанослоях SiC часть связей просто обрывается на поверхности. В этом случае атом углерода „перетягивает“ электронную плотность от кремния. Адсорбция атомов Ba или Cs частично восстанавливает равновесное состояние электронной плотности, возвращая атомы Si и C из возбужденного состояния в состояние, близкое к объемному в пленке SiC.

В настоящей работе исследованы электронные и фотоэмиссионные свойства эпитаксиальных нанослоев SiC, выращенных оригинальным методом на вицинальных поверхностях Si(111), наклоненных под углами 8° к плоскости (111). Впервые изучена модификация спектров фотоэмиссии остовных уровней C 1s при поэтапной адсорбции бария на поверхности SiC/Si(111)- 8° . С помощью фотоэмиссионной и рамановской спектроскопии обнаружен новый тип двумерной наноструктуры на основе углерода, образующейся при адсорбции Ba. Механизм формирования интерфейса анализируется с использованием экспериментальных и теоретических методов.

Эпитаксиальные нанослои SiC были выращены оригинальным методом замещения атомов на вицинальных поверхностях Si(111)- 8° [2,3]. Метод роста определяет важные факторы: поверхность всегда обогащается C; существенными дефектами являются вакансии Si. Образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Толщины слоев SiC составляли 100–150 nm.

На рис. 1 приведено АСМ-изображение морфологии поверхности образца. Видно, что поверхность нерегулярно ступенчатая. Высота шага составляет ~ 10 nm, что намного превышает высоту моноатомного шага. После адсорбции Ba существенного изменения морфологии поверхности не наблюдалось.

Фотоэмиссионные исследования выполнены на синхротроне BESSY II (Берлин, Германия) методом фотоэлектронной спектроскопии при энергиях фотонов

в диапазоне 130–450 eV. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Torr при комнатной температуре. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Полное энергетическое разрешение составляло 50 meV. Образцы SiC предварительно отжигались при температуре ~ 950 K. Атомарно-чистый барий напылялся пошагово на чистую поверхность образца из стандартного источника. Следует отметить, что один монослой (ML) определяется как один полный слой атомов Ba и равен для сингулярной поверхности $\sim 6.25 \cdot 10^{14}$ atoms/cm². Реальная поверхность SiC не является гладкой на атомарном уровне. В общем случае поверхность SiC содержит выступы и впадины, т.е. реально поверхность является шероховатой, поэтому атомы Ba могут собираться в кластеры. В результате о полном покрытии барием поверхности SiC можно говорить лишь с некоторой долей осторожности. Степень субмонослойного покрытия оценивалась также по интенсивности фотоэмиссии основного дублетного максимума Ba 4d (рис. 2, b).

На рис. 2, a представлены спектры остовного уровня C 1s, полученные для чистой поверхности SiC (кривая 1) и для интерфейса Ba/SiC при различных покрытиях Ba (кривые 2, 3). Найдено, что спектр C 1s для чистой поверхности SiC состоит из двух мод. Основная мода B соответствует атомам C в объеме образца. 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. Похожие спектры можно наблюдать для поверхности 3C-Si(111) [13]. Положение моды S1 при больших энергиях связи свидетельствует о том, что для чистой поверхности, обогащенной углеродом, в слое C–Si происходит увеличение ионности для атомов C.

Крайне необычный спектр C 1s наблюдается при формировании интерфейса Ba/SiC(111)- 8° (рис. 2, a, кривые 2, 3). Найдено, что в спектре появляются две новые моды S2 (сдвиг энергии на 3.8 eV) и SU (сдвиг энергии 7.0 eV). Мода S1 сдвигается в сторону больших энергий связи на ~ 0.3 eV. Спектр C 1s, лежащий в столь широкой области значений энергии и содержащий столь богатый набор интенсивных мод, наблюдается впервые. Это указывает на структурные особенности вицинальной поверхности нанослоя SiC(111)- 8° с террасами и ступенями (рис. 1), а также на необычные электронные и морфологические особенности поверхностных атомов C, образующих связи C–Si и гибридные связи sp^2 и sp^3 в обогащенном углеродом слое C–C на поверхности.

Следует заметить также, что пик SU, вероятно, является спутником типа „встряски“ (shake-up). При этом энергия связи состояния SU совпадает с известным значением энергии связи для спутника „встряски“ в графене на поверхности 4H-SiC(0001) [14]. Спутник SU наблюдается также в спектрах C 1s в других органических соединениях. Важно отметить, что в отличие от

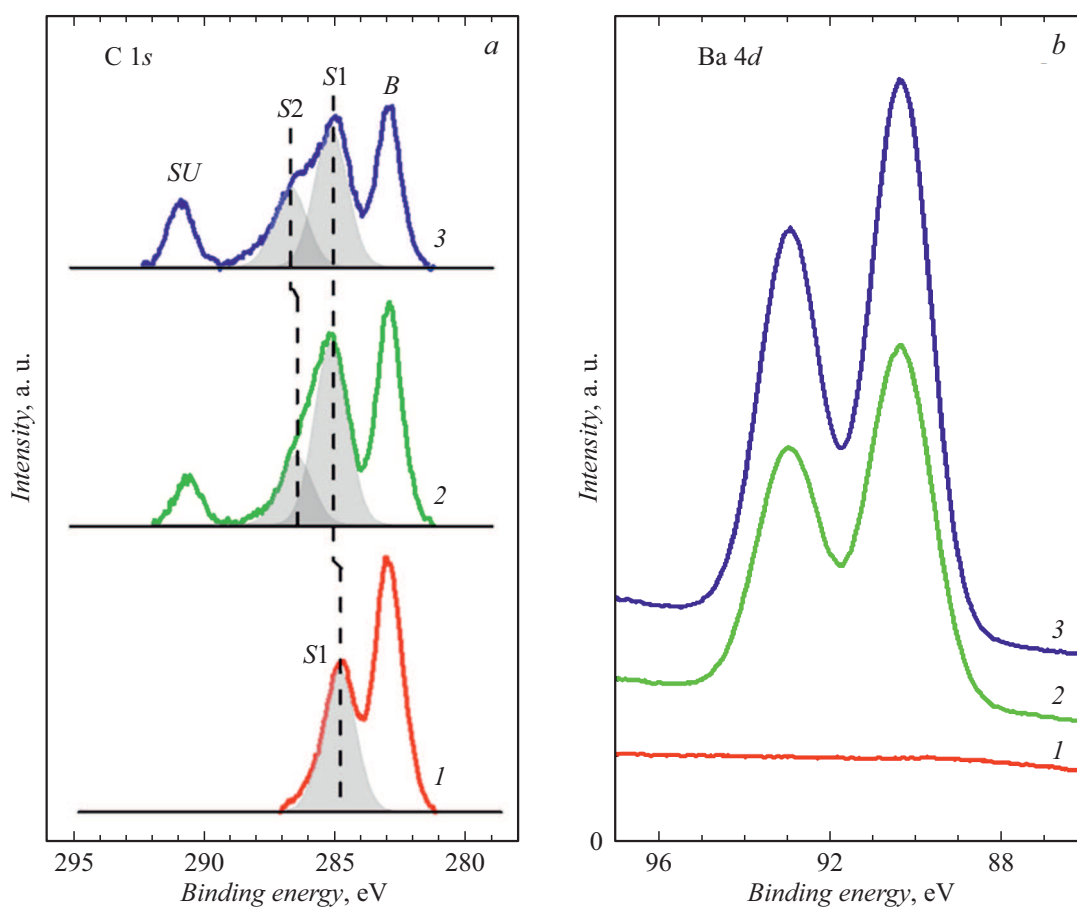


Рис. 2. Фотоэмиссионные спектры основного уровня C 1s (a) и основного уровня Ba 4d (b) для чистой поверхности SiC(111)-8° (1) и для интерфейса Ba/SiC(111)-8° при покрытии Ba 0.5 (2) и 1.2 ML (3). Энергия возбуждения $h\nu = 450$ (a) и 130 eV (b).

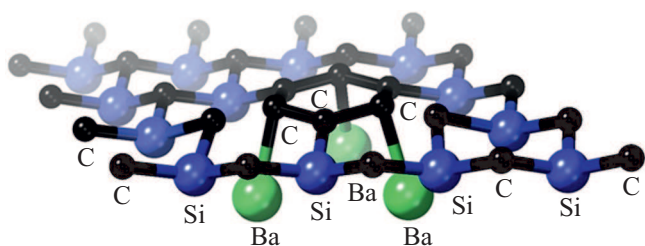


Рис. 3. Схема модификации атомной структуры поверхности SiC и образования новых углеродных связей при адсорбции Ba.

других систем [14] энергия максимума пика *SU*, как следует из рис. 2, a, соответствует 292 eV. Подобное расположение максимума пика *SU* на энергетической шкале, как известно, указывает на возможное образование колец углерода, подобных кольцам ароматических соединений, т. е. указывает на возможное образование колец углерода с sp^2 -типом гибридизации. Для получения дополнительной информации о состоянии углеродного слоя на vicинальной поверхности после адсорбции Ba и природе необычного вида спектра C 1s были исследованы рамановский спектр образца SiC/Si(111)-

8° в исходном состоянии и рамановский спектр интерфейса Ba/SiC/Si(111)-8° с адсорбированным монослоем Ba. Установлено, что для интерфейса в области спектра 1200–1800 cm^{-1} появляются новые особенности, которые не наблюдаются в этой области для того же самого слоя SiC, но без Ba. В присутствии атомов Ba появляются две характерные полосы *D* и *G*. Пик *D* указывает на формирование sp^3 -связей C–C, а пик *G* — на присутствие sp^2 -связей C–C. Кроме того, пик *G* указывает на возможное формирование углеродных колец. Наличие в спектре как пика *G*, так и пика *D* свидетельствует о сложной комбинации данных связей, возникающих из-за возмущающего воздействия атомов бария. Таким образом, присутствие в рамановском спектре полос *G* и *D* с одновременным присутствием пика shake-up в области 292 eV в спектрах фотоэмиссии однозначно указывает на то, что в процессе адсорбции Ba на vicинальных образцах SiC, выращенных методом замещения атомов, образуются кольца углерода, подобные кольцам ароматических соединений.

На рис. 3 представлена схема возможной модификации атомной структуры поверхности SiC и образования новых углеродных связей при адсорбции Ba. Эффект формирования подобных ароматическим колец на по-

верхности образцов SiC является новым и стабильно наблюдается только на вицинальных поверхностях SiC-4°, SiC-8° при адсорбции металлов Ba, Cs.

Авторы выражают благодарность М.Н. Лапушкину за помощь в экспериментальной работе, а также центру Гельмгольца в Берлине за возможность проведения исследований на синхротроне BESSY II.

Исследования поддержаны Российским научным фондом (грант № 14-12-01102).

Список литературы

- [1] *Eddy C.R., Jr., Gaskill D.K.* // *Science*. 2009. V. 324. N 5933. P. 1398–1400. DOI: 10.1126/science.1168704
- [2] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // *ФТТ*. 2008. Т. 50. В. 7. С. 1188–1195.
- [3] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 2. P. 024909. DOI: 10.1063/1.4773343
- [4] *Wang J., Zhang L., Zeng Q., Vignoles G.L., Cheng L., Guette A.* // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. N 12. P. 125304. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.125304
- [5] *Bosi M., Attolini G., Negri M., Frigeri C., Buffagni E., Ferrari C., Rimoldi T., Cristofolini L., Aversa L., Tatti R., Verucchi R.* // *J. Cryst. Growth*. 2013. V. 383. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.08.005
- [6] *Watcharinyanon S., Virojanadara C., Johansson L.I.* // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. N 21–22. P. 1918–1922. DOI: 10.1016/j.susc.2011.07.007
- [7] *Watcharinyanon S., Johansson L.I., Xia C., Virojanadara C.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 8. P. 083711. DOI: 10.1063/1.4704396
- [8] *King S.W., Nemanich R.J., Davis R.F.* // *Phys. Status Solidi B*. 2015. V. 252. N 2. P. 391–396. DOI: 10.1002/pssb.201451340
- [9] *Kukushkin S.A., Benemanskaya G.V., Dementev P.A., Timoshnev S.N., Senkovskiy B.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2016. V. 90. P. 40–44. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.10.018
- [10] *Бенеманская Г.В., Дементьев П.А., Кукушкин С.А., Лапушкин М.Н., Осипов А.В., Тимошнев С.Н.* // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. В. 23. С. 51–57. DOI: 10.21883/pjtf.2016.23.43982.16389
- [11] *Virojanadara C., Hetzel M., Johansson L.I., Choyke W.J., Starke U.* // *Surf. Sci.* 2008. V. 602. N 2. P. 525–533. DOI: 10.1016/j.susc.2007.11.012
- [12] *Kang C., Tang J., Li L., Pan H., Xu P., Wei S., Chen X., Xu X.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. N 6. P. 2187–2191. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.02.068
- [13] *Takahashi R., Handa H., Shunsuke A., Imaizumi K., Fukidome H., Yoshigoe A., Teraoka Y., Suemitsu M.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. N 7R. P. 070103. DOI: 10.1143/JJAP.50.070103
- [14] *Biedermann L.B., Bolen M.L., Capano M.A., Zemlyanov D., Reifemberger R.G.* // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. N 12. P. 125411. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.125411