

Изменение электронной структуры поверхности GaN/Si(111) при адсорбции Li

© С.Н. Тимошнев¹, Г.В. Бенеманская², А.М. Мизеров¹, М.С. Соболев¹, Я.Б. Эннс¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: timoshnev@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 мая 2022 г.

В окончательной редакции 29 июля 2022 г.

Принята к публикации 24 октября 2022 г.

Проведены исследования электронной структуры эпитаксиальных слоев GaN/Si(111) и границы раздела Li/GaN/Si(111) при монослойном покрытии Li *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума. Эксперименты проводились с использованием фотоэлектронной спектроскопии при синхротронном излучении в диапазоне энергий фотонов 75–850 эВ. Исследованы фотоэмиссионные спектры валентной зоны и остовных уровней Ga 3*d*, N 1*s* при монослойном покрытии Li. Обнаружено, что адсорбция Li вызывает существенный спад интенсивности фотоэмиссионной линии собственного поверхностного состояния и возникновение индуцированного поверхностного состояния за счет переноса заряда между адсорбированным слоем Li и поверхностными атомами Ga. Установлено, что поверхность GaN/Si(111) имеет преимущественно Ga-полярность. Граница раздела Li/GaN/Si(111) имеет полупроводниковый характер.

Ключевые слова: III-нитриды, электронная структура, граница раздела металл-GaN, фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.10.53956.9904

1. Введение

Исследование свойств нитридов III группы представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и для технологических применений в мощных высокочастотных электронных и оптоэлектронных устройствах, работающих в широком спектральном диапазоне от инфракрасного до ультрафиолетового [1–3]. Пристальное внимание к нитридам обусловлено уникальными физическими свойствами, такими как прямая и широкая запрещенная зона, высокая подвижность носителей заряда, высокое напряжение пробоя, отличная механическая, термическая и химическая стойкости, относительно высокая температура плавления и хорошая теплопроводность. Современные электронные устройства формируются на основе гетероструктур. Все они содержат простой контакт металл/полупроводник, поэтому состояние поверхности полупроводника играет решающую роль в функционировании электронных устройств. Изменения характеристик поверхности могут быть вызваны также взаимодействием с адсорбированными атомами.

Электронная структура поверхности GaN широко изучалась в многочисленных экспериментальных и теоретических работах [4–10]. Исследованы электронные и фотоэмиссионные свойства границ раздела Ru/GaN, Ni/GaN, Pd/GaN, Cs/GaN и Ba/GaN [11–18]. Адсорбция лития была исследована только на N-полярной подложке

GaN/SiC/Si(111) [19]. В данной работе адсорбция лития исследована на Ga-полярной подложке GaN/Si(111) [20].

Для выращивания эпитаксиальных слоев GaN обычно используют подложки из сапфира, Si, SiC и GaN. Кремний можно рассматривать как перспективную подложку из-за его низкой стоимости, большого размера пластин. Также развитие технологии роста гетероструктур нитридов III группы на кремнии привлекает пристальное внимание благодаря возможности интеграции с хорошо изученной кремниевой технологией. Однако сильное рассогласование параметров кристаллических решеток этих материалов и различие коэффициентов термического расширения являются причиной трудностей при выращивании пленок GaN хорошего качества на подложке Si. Для успешного выращивания GaN на кремниевых подложках необходимо использовать различные переходные слои для уменьшения теплового и решеточного несоответствия на гетерогранице между слоем GaN и кремниевой пластиной. Электронные и фотоэмиссионные свойства эпитаксиальных слоев GaN на Si изучены недостаточно. В нашей предыдущей работе была исследована электронная структура GaN, выращенного на гибридной подложке SiC/Si(111) [19].

В данной работе исследованы изменения электронных и фотоэмиссионных свойств эпитаксиальных слоев GaN/Si(111) при адсорбции монослойного покрытия лития. Показано, что спектры валентной зоны и поверхностных состояний и спектры остовных уровней Ga 3*d* и N 1*s* существенно модифицируются за счет адсорбции

Li. Произведено сравнение с ранее полученными результатами исследований образца GaN/SiC/Si(111). Следует отметить, что эпитаксиальные слои GaN/Si(111) и GaN/SiC/Si(111) были выращены на двух различных типах подложек в одном ростовом процессе при одинаковых условиях роста.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои GaN были выращены на установке Veeco GEN200 методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Установка молекулярно-пучковой эпитаксии Veeco GEN200 является многоподложечной и позволяет осуществлять синтез эпитаксиальных слоев на различных типах подложек в одном ростовом процессе при максимальной нагрузке до 7 трехдюймовых пластин. Для активации азота использовался высокочастотный (13.56 МГц) плазменный источник Riber RFN 50/63. В качестве подложки для образца использовалась полуизолирующая кремниевая пластина Si(111). Подложка была предварительно подготовлена по методу Ширази. Непосредственно перед ростом подложка была подвергнута термической очистке *in situ* при температуре $T_S = 850^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После этого подложка была нитридизована при температуре $T_S = 850^\circ\text{C}$ в течение 60 мин с целью формирования нитридного поверхностного слоя. Условия эпитаксиального роста аналогичны условиям, описанным в работе [21]. Образец GaN был выращен без дополнительного легирования во время роста. Холловские измерения образца GaN/Si(111) показали, что он имеет проводимость *n*-типа с концентрацией электронов $7.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Толщина полученных эпитаксиальных слоев GaN составляла $\sim 800 \text{ нм}$.

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории Центра Гельмгольца в Берлине (Германия) с помощью фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) при синхротронном излучении в диапазоне энергий фотонов 75–850 эВ. Эксперименты проводились *in situ* в сверхвысоком вакууме $P \sim 5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. Анализировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Регистрировались фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны и остовных уровней Ga 3*d*, N 1*s* и Li 1*s*. Для спектров в данной статье фон был вычтен по методу Ширли.

Перед исследованиями образец GaN подвергался отжигу *in situ* при температуре $\sim 680^\circ\text{C}$. Незначительное количество кислорода и углерода было обнаружено при регистрации остовных уровней O 1*s* и C 1*s*. Атомарно-чистый Li напылялся пошагово на чистую поверхность образца при комнатной температуре из стандартного геттера SAES Getters. Покрытие определялось с помощью кварцевых микровесов по изменению частоты колебаний кварцевого резонатора. Отметим, что

за один монослой (ML) Li принимается концентрация $\sim 1.0 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^2$, при которой формируется укомплектованный слой атомов Li.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены фотоэмиссионные спектры для чистой поверхности GaN/Si(111) (1) и границы раздела Li/GaN/Si(111) при покрытии Li 1.0 ML при энергии возбуждения 110 эВ. Кривые иллюстрируют характерные фотоэмиссионные пики остовных уровней Ga 3*d* и Li 1*s* и фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны. Было определено положение вершины валентной зоны E_{VBM} на поверхности путем линейной аппроксимации низкоэнергетического края спектра. E_{VBM} расположен при энергии связи $\sim 2.9 \text{ эВ}$ ниже уровня Ферми для образца GaN/Si(111). Также было установлено, что остовный уровень Ga 3*d* расположен на 17.2 эВ ниже по энергии связи от E_{VBM} . Полученные значения расположения остовного уровня Ga 3*d* практически совпадают с литературными данными [22,23]. Незначительные расхождения могут быть связаны с модификацией электронной структуры на поверхности для различных образцов. Пик Li 1*s* расположен при энергии связи 55.5 эВ.

На рис. 2, а представлены фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны для образца GaN/Si(111) при энергии возбуждения 110 эВ. Спектр образца GaN представляет собой структурированную полосу фотоэмиссии шириной $\sim 10 \text{ эВ}$. Полученный спектр находится в хорошем соответствии с теоретическими и экспериментальными данными [4,10]. В спектрах можно выделить три

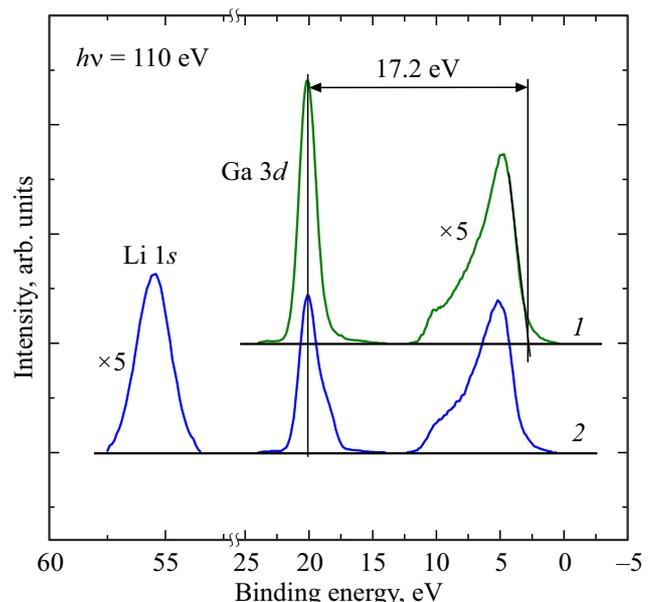


Рис. 1. Фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны и остовных уровней Ga 3*d* и Li 1*s* для чистой поверхности GaN/Si(111) (1) и границы раздела Li/GaN/Si(111) (2).

особенности при энергиях связи ~ 1.9 (А), ~ 4.2 (С), ~ 6.5 эВ (В) относительно $E_{\text{ВМ}}$. Разложение спектров осуществлялось путем разделения на отдельные пики с использованием гауссовых функций. Пики А и В связаны с гибридованными состояниями Ga $4p$ -N $2p$ и Ga $4s$ -N $2p$ соответственно с доминантным характером N $2p$, тогда как пик С приписывается смешанным орбиталем или поверхностным адсорбатам [4]. Дополнительно было установлено положение собственного поверхностного состояния SS при энергии связи 7.5 эВ (рис. 2, а). В отличие от [24,25] в области края валентной зоны поверхностных состояний не обнаружено.

Установлено, что адсорбция Li на поверхность GaN вызывает изменение в фотоэмиссионном спектре валент-

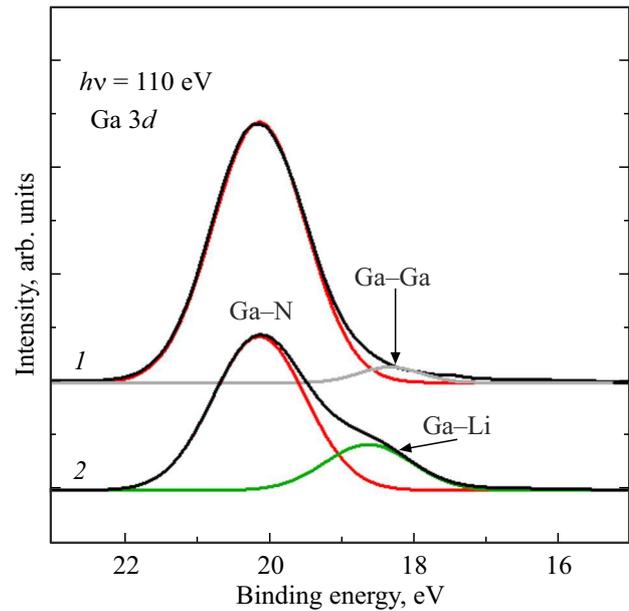


Рис. 3. Фотоэмиссионные спектры основного уровня Ga $3d$ для чистой поверхности GaN/Si(111) (1) и границы раздела Li/GaN/Si(111) при монослойном покрытии Li (2) при энергии возбуждения $h\nu = 110$ эВ.

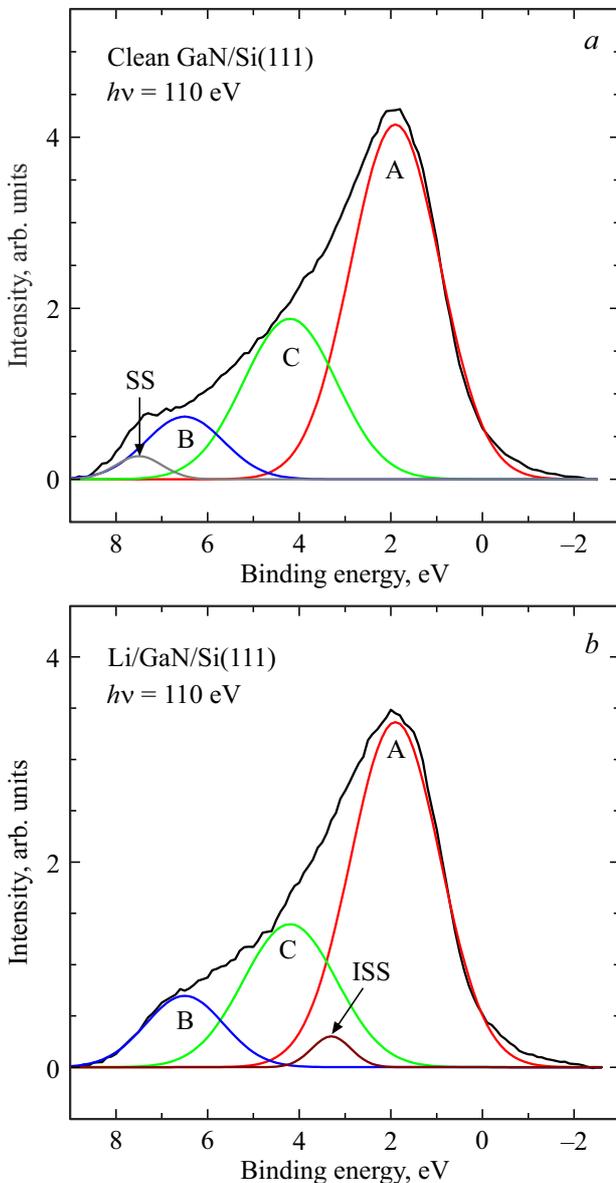


Рис. 2. Фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны для чистой поверхности GaN/Si(111) и границы раздела Li/GaN/Si(111).

ной зоны. На рис. 2, *b* представлен спектр для границы раздела Li/GaN/Si(111) при покрытии лития 1 ML. Видно, что интенсивность пиков А, В и С уменьшается. Обнаружен новый пик индуцированного поверхностного состояния ISS при энергии связи 3.3 эВ. Эти данные хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами для границы раздела Li/GaN/SiC/Si(111) [19]. Также установлено, что при литиевом покрытии 1 ML полностью исчезает собственное поверхностное состояние SS. Граница раздела Li/GaN/Si(111) имеет полупроводниковый характер.

На рис. 3 представлены фотоэмиссионные спектры основного уровня Ga $3d$ для чистой поверхности GaN/Si(111) (1) и границы раздела Li/GaN/Si(111) (2) при энергиях возбуждения 110 эВ. Разложение спектров осуществлялось с помощью гауссовых функций. Спектр фотоэмиссии основного уровня Ga $3d$ при энергии возбуждения 110 эВ соответствует поверхностной фотоэмиссии. Основной пик основного уровня Ga $3d$ (рис. 3, кривая 1) при энергии связи 20.1 эВ приписывается связи Ga-N, а дополнительный пик при энергии связи 18.3 эВ связи Ga-Ga. Полученные значения практически совпадают с литературными данными [22,23].

При адсорбции Li происходит уменьшение интенсивности основного уровня Ga $3d$ (рис. 3, кривая 2). Основной пик, соответствующий связи Ga-N, подавляется на 40%. Наблюдается появление дополнительного пика при энергии связи 18.6 эВ. Сдвиг в сторону меньшей энергии связи характерен для металлической связи и соответствует перераспределению электронной плотности

на границе раздела. Можно предположить, что новый пик соответствует связи Ga-Li.

Фотоэмиссионные спектры из основного уровня N 1s для чистой поверхности GaN/Si(111) и границы раздела Li/GaN/Si(111) при энергии возбуждения 455 эВ были исследованы (фотоэмиссионные спектры не приведены). Результаты показывают, что форма спектра при адсорбции Li практически не изменяется. Происходит уменьшение интенсивности пика N 1s на 40% при покрытии Li 1 ML. Поскольку наибольшие изменения происходят в спектре основного уровня Ga 3d по сравнению со спектром основного уровня N 1s, образец GaN/Si(111) имеет преимущественно Ga-полярную поверхность. Эти данные подтверждаются результатами исследования полярности данного образца [20]. Также следует отметить, что полярность образца отличается от полярности образца GaN, выращенного на гибридной подложке SiC/Si(111) в одном ростовом процессе [19].

4. Заключение

Эпитаксиальный слой GaN был выращен методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложке Si(111). Электронная структура поверхности GaN/Si(111) и границы раздела Li/GaN/Si(111) при монослойном покрытии Li была исследована. Эволюция спектров поверхностных состояний и спектров основных уровней с ростом покрытия Li демонстрирует адсорбционную активность Ga-оборванных связей на поверхности GaN. Образец GaN имеет преимущественно Ga-полярную поверхность. Для чистой поверхности GaN найдены три особенности, связанные с гибридованными состояниями A, C и B при энергиях связи ~ 1.9 , ~ 4.2 , ~ 6.5 эВ относительно вершины валентной зоны на поверхности соответственно. Установлено положение собственного поверхностного состояния SS при энергии связи 7.5 эВ, которое подавляется при покрытии лития 1 ML. Адсорбция лития приводит к возникновению нового индуцированного поверхностного состояния ISS при энергии связи 3.3 эВ. Обнаружено незначительное подавление состояний A, B и C за счет адсорбции Li. Можно полагать, что при адсорбции Li происходит насыщение оборванных связей Ga, что приводит к подавлению собственных поверхностных состояний, а также к полупроводниковому характеру границы раздела Li/GaN.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Helmholtz-Zentrum Berlin и Российско-Германской лаборатории синхротрона BESSY II за предоставленные возможности для проведения экспериментов и за помощь во время экспериментов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20181, <https://rscf.ru/project/22-29-20181> и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 13/2022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.S. Shur, R. Gaska, A. Khan. *Mater. Sci. Forum*, **353–356**, 807 (2001).
- [2] T.J. Flack, B.N. Pushpakaran, S.B. Bayne. *J. Electron. Mater.*, **45**, 2673 (2016).
- [3] G. Li, W. Wang, W. Yang, Y. Lin, H. Wang, Z. Lin, S. Zhou. *Rep. Progr. Phys.*, **79**, 056501 (2016).
- [4] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoç, A. Rockett. *Phys. Rev. B*, **50**, 14155 (1994).
- [5] T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost, W. Schattke. *Phys. Rev. B*, **60**, 11577 (1999).
- [6] G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin, S.N. Timoshnev. *Surf. Sci.*, **603**, 2474 (2009).
- [7] D. Yujie, C. Benkang, W. Xiaohui, Z. Junju, L. Biao, W. Meishan. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7425 (2012).
- [8] M. Lozac, S. Ueda, S. Liu, H. Yoshikawa, S. Liwen, X. Wang, B. Shen, K. Sakoda, K. Kobayashi, M. Sumiya. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **14**, 015007 (2013).
- [9] A. Eisenhardt, S. Krischok, M. Himmerlich. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 231602 (2013).
- [10] D. Skuridina, D.V. Dinh, B. Lacroix, P. Ruterana, M. Hoffmann, Z. Sitar, M. Pristovsek, M. Kneissl, P. Vogt. *J. Appl. Phys.*, **114**, 173503 (2013).
- [11] R. Wasielewski, M. Grodzicki, J. Sito, K. Lament, P. Mazur, A. Ciszewski. *Acta Phys. Polon. A*, **132**, 354 (2017).
- [12] M. Grodzicki, P. Mazur, S. Zuber, J. Pers, J. Brona, A. Ciszewski. *Appl. Surf. Sci.*, **304**, 24 (2014).
- [13] M. Grodzicki, P. Mazur, J. Pers, J. Brona, S. Zuber, A. Ciszewski. *Appl. Phys. A*, **120**, 1443 (2015).
- [14] C.I. Wu, A. Kahn. *Appl. Surf. Sci.*, **162–163**, 250 (2000).
- [15] F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu, K. Ioakeimidi, P. Pianetta, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 3042 (2000).
- [16] T.U. Kampen, M. Eyckeler, W. Moench. *Appl. Surf. Sci.*, **123–124**, 28 (1998).
- [17] G.V. Benemanskaya, S.A. Kukushkin, P.A. Dementev, M.N. Lapushkin, S.N. Timoshnev, D.V. Smirnov. *Solid State Commun.*, **271**, 6 (2018).
- [18] G.V. Benemanskaya, S.N. Timoshnev, S.V. Ivanov, G.E. Frank-Kamenetskaya, D.E. Marchenko, G.N. Iluridze. *JETP*, **118**, 600 (2014).
- [19] S.N. Timoshnev, A.M. Mizerov, G.V. Benemanskaya, S.A. Kukushkin, A.D. Buravlev. *Phys. Solid State*, **61**, 2282 (2019).
- [20] К.Ю. Шубина, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов, А.М. Мизеров, Е.В. Никитина. *Письма ЖТФ*, **43**, 47 (2017).
- [21] S.A. Kukushkin, A.M. Mizerov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, S.N. Timoshnev. *Thin Sol. Films*, **646**, 158 (2018).

- [22] S.M. Widstrand, K.O. Magnusson, L.S.O. Johansson, E. Moons, M. Gurnett, M. Oshima. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **10**, 1 (2005).
- [23] M. Grodzicki, J.-G. Rousset, P. Ciechanowicz, E. Piskorska-Hommel, D. Hommel. *Appl. Surf. Sci.*, **493**, 384 (2019).
- [24] G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin, D.E. Marchenko, S.N. Timoshnev. *Techn. Phys. Lett.*, **44**, 247 (2018).
- [25] S. Timoshnev, G. Benemanskaya, G. Iluridze, T. Minashvili. *Surf. Interface Anal.*, **52**, 620 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Changes in the electronic properties of the GaN/Si(111) surface under Li adsorption

S.N. Timoshnev¹, G.V. Benemanskaya²,
A.M. Mizerov¹, M.S. Sobolev¹, Ya.B. Enns¹

¹ St. Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electronic structure of the epitaxial GaN/Si(111) layers and the Li/GaN/Si(111) interface with a monolayer Li coverages has been studied *in situ* under ultrahigh vacuum conditions. The experiments were carried out using photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation in the photon energy range 75–850 eV. The photoemission spectra in the valence band and the core levels of Ga 3*d*, N 1*s*, and Li 1*s* are studied for the monolayer Li coating. It has been found that Li adsorption causes a significant decrease in the intensity of the photoemission line of the intrinsic surface state and the appearance of an induced surface state due to charge transfer between the adsorbed Li layer and surface Ga atoms. It has been found that the GaN/Si(111) surface has predominantly Ga polarity. The Li/GaN/Si(111) interface has a semiconductor character.