

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

АРИСТОВ Виктор Юрьевич

**Структура и электронные свойства чистой
и покрытой ультратонкими металлическими
слоями поверхности полупроводников
в интервале температур 10К – 1200К**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Черноголовка 2002

à Tony, Alex et ma chérie

Содержание

Общая характеристика работы	7
Глава I. Поверхности полупроводников и их границы раздела с металлами: общее состояние проблемы	18
Глава II. Методики исследований и аппаратура	23
1. Разработка и внедрение оригинальных методик и приспособлений	23
1.1. Сверхвысоковакуумные криоманипуляторы для электронной спектроскопии, использующие охлаждение жидким He	23
1.2. Разработанные методики и приспособления для приготовления поверхности тв. тела и ее исследования в условиях СВВ	28
2. Принципы основных методов исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума	30
2.1. Фотоэлектронная спектроскопия	30
2.2. Сканирующая туннельная микроскопия	45
2.3. Дифракция медленных электронов	50
2.4. Электронная Оже-спектроскопия	51
2.5. Спектроскопия хар. потерь энергий электронов	52
3. Аппаратура для исследований	53
3.1. Электронный спектрометр ISPRAPHOT	53
4. Выводы по главе II	56
Глава III. Поверхности β - SiC(100): атомная структура и электронные свойства	57
1. Введение	57
2. Общая характеристика карбида кремния	58
3. β – SiC(100) кремниевая поверхность стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем кремния (общее состояние проблемы)	64
3.1. Общее состояние проблемы	64
3.1.1. Структура 2×1 кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава, наблюдаемая при RT	64
3.1.2. Структура $c(4\times 2)$ кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава	67
3.2. Структура $c(4\times 2)$ кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава: экспер. и теор. исследования	69
3.2.1. Исследование поверхности $c(4\times 2)$ методом фотоэлектронной эмиссии с глубоких уровней	70
3.2.2. Эксперим. и теор. исследования электронной зонной структуры поверхностной перестройки β -SiC(001) $c(4\times 2)$	78
3.2.3. Фазовый температурный переход $c(4\times 2) \Leftrightarrow (2\times 1)$ на поверхности β -SiC(100)	100
3.2.4. Обратимый фазовый переход $c(4\times 2) \Leftrightarrow (2\times 1)$ на поверхности	

β – SiC(100), вызванный адсорбцией остаточных газов	104
3.2.5. Металлическая проводимости сверхструктуры (2×1) на поверхности β – SiC(100)	109
4. Поверхность β – SiC(100), обогащенная кремнием	115
4.1. Сверхструктура 3×2 на поверхности β – SiC(100): состояние проблемы	115
4.1.1. Модели, предполагающие адсорбцию на поверхности 1/3 монослоя избыточного кремния	116
4.1.2. Модель, предполагающая адсорбцию на поверхности 2/3 монослоя избыточного кремния	120
4.1.3. Модель с одним избыточным монослоем кремния	121
4.2. Сверхструктура 3×2 на поверхности β – SiC(100): экспериментальное исследование	125
4.2.1. Экспериментальное исследование электронной зонной структуры поверхностной перестройки β – SiC(100) 3×2	125
4.2.2. Определение структуры поверхности β -SiC(001)3x2 с помощью дифракции рентгеновских лучей	139
4.3 Сверхструктуры (m×2), где $m = (2n+1)$	151
4.4. Сверхструктура 8×2 на поверхности β – SiC(100)	153
4.5 Самоорганизующиеся одномерные цепочки димеров кремния на поверхности кубической модификации SiC.	155
5. β – SiC(100) углеродная поверхность стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем C: состояние проблемы	163
5.1. Структура c(2×2) углеродной поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава	163
5.2. Димерные цепочки углерода на поверхности c(2×2)	168
6. Заключение по главе III	170
7. Приложение к главе III	172

Глава IV. Границы раздела металл-органический полупроводник:

Al, Ti, In, Sn, Ag и Au на поверхности PTCDA	175
1. Введение	175
2. PTCDA: некоторые свойства пленок	179
3. Методика приготовления пленок PTCDA и границ раздела с металлами в условиях сверх высокого вакуума	180
4. Чистая поверхность PTCDA	182
5. Взаимодействие с хим. актив. металлами: In, Al, Ti и Sn	185
6. Границы раздела с благородными металлами: Ag, Au	192
7. Химическое взаимодействие металлов с PTCDA	194
8. Диффузия и потенциал ионизации	195
9. Электрические свойства контактов металл - PTCDA	199
10. Выводы по главе IV	203

Глава V. Ультратонкие пленки благородных металлов (Ag, Cu, Au) и Sn на поверхностях $A^{III}B^V$ (110) (GaAs, InAs, InP и InSb) при температуре 10К - 300К	204
1. Обзор литературы	204
2. Морфология роста тонких пленок	212
3. Атомная структура ультратонких слоев Ag, Cu, Au на поверхности $A^{III}B^V(110)$	213
3.1. Ag/InSb: ОЦК-серебро	213
3.2. Ag/InAs, InP, GaAs	217
3.3. Cu(Au)/ $A^{III}B^V$: ОЦК - медь	219
4. Формирование электронной структуры	224
4.1. Ag/GaAs(110): дерелаксация поверхности	224
4.2. Система p-InP - Ag	228
4.3. Ag(Cu,Au)/InAs(InSb)	229
5. Электронные свойства α -Sn(100)2x1: сверхструктура с асимметричными димерами	232
6. Выводы по главе V	242
Глава VI. Щелочные металлы Cs и Na на поверхностях (110) узкозонных полупроводников InAs и InSb	244
1. Поведение E_F вблизи поверхности при адсорбции Cs на InAs(110)	245
2. Форма потенц. ямы и распределение заряда вблизи пов-сти InAs	250
3. Фотоэлектронная эмиссия из двумерного канала, образованного вблизи чистой поверхности InAs(110) или InSb(110)	251
4. Выводы по главе VI	257
Глава VII. Поверхности (111) элементарных полупроводников Si и Ge и взаимодействие с ними ультратонких металлических пленок Ag и Pb	258
1. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Si(111)-2x1 и Ag /Ge(111)-2x1	258
1.1. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Si(111)-2x1 в интервале 10К - 300К	258
1.1.1. Методика	260
1.1.2. Стат. модель роста пленок при низких T	262
1.1.3. Электронная Оже- спектроскопия	263
1.1.4. Дифракция медленных электронов	266
1.1.5. Исследование методом СХПЭЭ	269
1.2. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Ge(111)-2x1 в интервале 10К-300К	272
3. Граница раздела Pb/Si(111)-1x1-H: идеальный барьер Шоттки	274
2.1 Введение	274
2.2. Чистая поверхность Si(111) - H	276
2.3. Граница раздела Pb/Si(111) - H	278

6 Содержание

4. Тонкая структура глубокого уровня Si 2p, полученного от поверхности Si(111)7x7 при низких температурах методом высокоразрешающей фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением 280
5. Выводы по главе VII 286

Выводы по циклу исследований	288
Список публикаций	293
Цитированная литература	299

Общая характеристика работы

Любое конкретное (не воображаемое) твердое тело ограничено внешними поверхностями или границами раздела. Хотя в первом приближении (при традиционном назначении материала, например, конструкционном) влиянием этих поверхностей на объемные свойства твердого тела можно пренебречь, имеется широкий спектр технологических применений твердых тел, когда свойства поверхности определяют свойства материала. Особенно ярко это проявляется в случае полупроводников. К таким свойствам относятся: электрические – в электронике, оптические – в приборостроении (например, медные зеркала для инфракрасного излучения), химические - в катализе, и т.п. Часто объемные свойства нельзя использовать без специальной модификации поверхности, например, методом ионной бомбардировки, лазерного облучения, ионной имплантации, покрытия тонкими слоями других материалов и т.д.

Обычно внешняя поверхность находится в реальных условиях воздействия атмосферы, покрыта окислами, углеродом, другими химическими элементами и фактически представляет собой некоторую неконтролируемую переходную область между окружающей средой и собственно объемом твердого тела. Идеальная или атомарно чистая и гладкая поверхность может быть представлена как переход от объема твердого тела к идеальному вакууму. В том случае, когда имеет место идеальный переход между объемами двух твердых тел, говорят о границе раздела. Изучение реальных поверхностей на микроскопическом уровне практически невозможно, так как невозможно воспроизводимым образом воссоздавать их сложный состав и структуру.

Экспериментальные исследования поверхности твердых тел получили толчок к развитию в конце шестидесятых годов, когда научились создавать сверхвысоковакуумные (СВВ) камеры [1, 2]. Это привело к быстрому развитию методик для контроля химсостава и структуры поверхности - таких, как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), электронная Оже - спектроскопия (ЭОС), дифракция медленных электронов (ДМЭ) и

фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) [3]. Как следствие этого, появилась возможность контролируемым образом создавать атомарно-гладкие и атомарно-чистые поверхности, проводить их исследования [4, 5], а также исследования различных явлений, возникающих при взаимодействии этих чистых поверхностей с адсорбатами [6]. Фактически с этого и началась физика поверхности [7] в полной аналогии с физикой полупроводников, которая получила значительный импульс к развитию на два десятилетия ранее в результате того, что были разработаны технологии изготовления сверхчистых полупроводников и их последующего контролируемого легирования.

Создание СВВ камер, снабженных методиками для контроля химсостава и структуры, как и последующий бум в исследовании поверхностей твердых тел были вызваны необходимостью решения проблем, возникающих перед бурно развивающейся микроэлектроникой. Ее развитие шло по пути микроминиатюризации интегральных схем на основе планарной технологии, в успехе которой понимание поверхностных явлений играет определяющую роль. Оно приобретает еще большее значение с наступлением “эры” нанoeлектроники, когда размер переходной к объему приповерхностной области в направлении нормали к поверхности становится соизмерим с поперечными размерами самих элементов схем. Вследствие существенного уменьшения поперечных размеров, а также отличия структуры и состава этих областей от структуры и состава объема, физические явления, на которых основывается нанoeлектроника, могут отличаться от известных явлений в объеме. При более детальном рассмотрении проблемы можно сделать вывод, что микроэлектроника (а сейчас уже и нанoeлектроника) - это науки о границах раздела, в частности о границах раздела полупроводник- полупроводник и полупроводник – металл [8, 9].

Формирование границ раздела металл-полупроводник представляет собой очень сложный процесс, поскольку на него влияют многие факторы. Среди них можно отметить: (i) взаимную диффузию подложки и адсорбата,

следовательно, возможное существенное легирование приповерхностной области и нарушение или изменение симметрии, (ii) поверхностную миграцию адсорбированных атомов с возможностью образования островков и формирования существенно неоднородной пленки, (iii) химическое взаимодействие металл-полупроводник. Ясно, что каждый из вышеперечисленных факторов влияет и на формирование электронной структуры, которая в свою очередь определяет работу приборов [10, 11].

Особое внимание следует обратить на “нетрадиционные” полупроводники, получившие распространение в последние несколько лет. Прежде всего, это - карбид кремния SiC, единственное из соединений $A^{IV}B^{IV}$, находящееся в твердом состоянии. Благодаря уникальности физических свойств [12, 13], карбид кремния уже сейчас используется для производства мощных высокочастотных приборов, способных работать при высоких температурах и в химически агрессивных средах. На его основе изготавливают электролюминесцентные приборы, детекторы видимого и ультрафиолетового излучения [14, 15].

Большой интерес проявляется к органическим полупроводникам, в частности, к диангидриду перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (PTCDA) [16]. Интенсивные исследования таких объемных свойств этого материала, как электролюминесценция, фотопроводимость и транспорт носителей привели к значительному прогрессу в их понимании и, таким образом, к быстрому развитию электролюминесцентных приборов [17]. Однако, взаимодействие металл - PTCDA и электронные свойства контактов до представленных в этой диссертации работ не изучались, несмотря на важность гетеропереходов и контактов с металлами в приборах, создаваемых на основе этого полупроводника.

Цикл работ посвящен изучению атомной и электронной структур атомарно-чистых поверхностей полупроводников, а также их эволюции на начальных стадиях формирования на этих поверхностях ультратонких металлических

слоев. Кроме того, изучались также явления, сопровождающие формирование металлических слоев. Значительное внимание было уделено исследованиям при низких, близких к гелиевым, температурах [18]. При этом появляется возможность существенно подавить химическое взаимодействие, диффузию, перемешивание и тем самым надеяться получить идеальную границу раздела. Сравнение границ раздела, полученных при низких температурах, с полученными при комнатной температуре, позволяет лучше понять явления, происходящие при 300К. Кроме того, изменение кинетики явлений при понижении температуры дает возможность получения в конечном счете структур, отличных от полученных непосредственно при комнатной температуре. Необходимо также обратить внимание на то, что, насколько нам известно, до начала данного цикла исследований работы, посвященные изучению атомарно – чистых поверхностей полупроводников и их взаимодействия с металлами при столь низких температурах не проводились.

Цель исследования

Целью данного цикла является комплексное изучение современными электронно-спектроскопическими методами в условиях ультравысокого вакуума атомной и электронной структур атомарно-чистых поверхностей полупроводников, а также явлений, сопровождающих формирование на этих поверхностях ультратонких металлических покрытий.

В качестве **объектов исследований** были использованы привлекавшие в последние годы особое внимание нетрадиционные полупроводники: кубическая модификация карбида кремния β - SiC (компаунд $A^{IV}B^{IV}$) и органический полупроводник - диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. Значительное место в работе было уделено также изучению “традиционных” полупроводников: компаундов $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InP и InSb), а также элементарных Si и Ge. Кроме атомарно - чистых поверхностей перечисленных выше полупроводников, изучалось их взаимодействие с

ультратонкими покрытиями следующих металлов: Ag, Au, Cu, Al, In, Pb, Ti, Sn, а также Cs и Na.

Научная новизна

Следующие результаты получены впервые и выносятся на защиту.

1. Впервые проведено в широком интервале температур (80К - 1200К) систематическое и комплексное исследование атомарно-чистой поверхности кубической модификации карбида кремния.

Изучена заканчивающаяся кремнием поверхность (100) как стехиометрического состава, так и обогащенная атомами Si. Выяснено, какие модели наиболее правильно описывают атомно-кристаллическое строение формирующихся на этой поверхности сверхструктур. Изучена их электронная структура, включая построение поверхностных зон электронных состояний.

На поверхности стехиометрического состава обнаружен и изучен обратимый температурный фазовый переход. Низкотемпературная фаза проявляет полупроводниковые свойства, а высокотемпературная – металлические. Изучено также формирование самоорганизующихся одномерных строго прямолинейных и параллельных между собой цепочек, состоящих из димеров кремния. Длина цепочек ограничивается только размером террасы и может достигать нескольких микрон, а расстояние между ними – от 9 ангстрем и выше. Цепочки имеют исключительно высокую стабильность – вплоть до 1200К

2. Впервые изучено образование границ раздела металл - органический полупроводник РТСДА (диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты) для ряда металлов.

Показано, что в формировании электронной структуры этих границ раздела доминирующую роль играет их химическое взаимодействие. При этом изученные границы раздела можно подразделить на две полярные категории.

Для первой категории, включающей In, Al, Sn и Ti, характерно сильное химическое взаимодействие этих металлов с РТСДА, формирование большой

плотности заполненных электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника и диффузия в объем кристаллической пленки PTCDA. Аномально высокую диффузию при комнатной температуре проявляет In, несколько слабее - Al, далее следуют Ti и Sn.

Благородные металлы Ag и Au, отнесенные по результатам исследований ко второй категории, инертны по отношению к PTCDA и образуют с ним резкую границу. При этом покрытие Au является однородным, в отличие от островкового покрытия Ag.

Предложена модель, объясняющая омическую природу контактов PTCDA с металлами первой группы и неомическую – с металлами второй группы.

3. Исследовано взаимодействие щелочных металлов (Cs и Na) с поверхностью узкозонных полупроводников A^3B^5 (InAs и InSb).

Субмонослойные покрытия адсорбата, порядка сотых долей монослоя, формируют на поверхности (110) электронные состояния донорного типа, энергетическое положение которых существенно выше дна зоны проводимости (E_C).

Доказано теоретически, что это приводит к созданию двумерного квантового электронного канала вблизи почти чистой поверхности узкозонного полупроводника. Получены: форма потенциальной ямы, число и энергетическое положение уровней, распределение заряда, а также величина заряда поверхностных состояний донорного типа, вызывающая закрепление уровня Ферми (E_F) выше дна зоны проводимости.

Впервые экспериментально получена и изучена прямая фотоэмиссия электронов из приповерхностного двумерного квантового электронного канала. Повышение углового и энергетического разрешений и использование источника синхротронного излучения позволило разрешить фотоэмиссию с подзон канала, экспериментально получить дисперсию $E_i(K_{||})$ в окрестности $\bar{\Gamma}$ - точки и оценить эффективную массу m^* электрона в окрестности минимума нижнего состояния E_0 квантового канала.

4. Исследовано формирование ультратонких покрытий благородных металлов (Ag, Cu и Au) на поверхностях $A^{III}B^V$ при 10К и при отогреве до комнатной температуры.

Изучены: механизмы роста пленок, многообразие сверхструктур, образующихся при взаимодействии металлических пленок с подложками и атомарно-кристаллическое строение самих пленок, влияние адсорбции благородных металлов на электронные свойства подложек, степень химического взаимодействия этих металлов с подложками.

Формирование электронной структуры при адсорбции металлических атомов на поверхности $A^{III}B^V$ (110) определяется соотношением плотностей поверхностных состояний разной природы. Тип состояний связан с морфологией покрытия.

При определенных условиях адсорбции Ag и Cu на $A^{III}B^V$ формируются ОЦК - модификация серебра и меди. Показано, что в формировании ОЦК структур определяющую роль играет соответствие параметров пленки и подложки. Электронная структура ОЦК-Ag изучена экспериментально (методом ФЭС с угловым разрешением при использовании синхротронного излучения) и теоретически.

5. Проведена серия электронно-спектроскопических исследований поверхности (111) элементарных полупроводников в интервале температур 8К – 300К (Si) и 10К – 300К (Ge).

При адсорбции Ag изучены: механизмы роста пленок; сверхструктуры, образующиеся при взаимодействии пленок с подложками и атомарно-кристаллическое строение самих пленок; влияние адсорбции на структуру и электронные свойства подложек; степень химического взаимодействия адсорбата с подложками.

Впервые доказано, что поверхность $Si(111)1 \times 1-H$, приготовленная химическим способом, не обладает поверхностными состояниями в запрещенной зоне. Сформированная на этой поверхности граница раздела с Pb

является, по-видимому, в данное время единственной, удовлетворяющей пределу Шоттки. Показано, что в зависимости от способа приготовления системы Pb/Si(111) можно закрепить E_F у поверхности практически в любом месте запрещенной зоны.

Новое направление

Проведенный в условиях сверхвысокого вакуума в интервале температур 10К - 1200К цикл исследований электронной и атомной структур поверхностей широкого спектра полупроводников, эволюции этих структур при формировании на них ультратонких металлических пленок, явлений, сопровождающих этот процесс, а также совокупность методических разработок, обеспечивших проведенные исследования, являются *новым направлением* в физике поверхности. Это направление можно определить как: *«Изучение в интервале температур 10К-1200К сверхструктур чистой поверхности полупроводников и явлений, сопровождающих формирование на ней ультратонких металлических покрытий».*

Практическая ценность

Результаты проведенных исследований представляют большое значение для разработки приборов микро- и наноэлектроники. Высокотемпературные исследования SiC найдут применение при разработке приборов, работающих в условиях радиации, в химически агрессивных средах и при повышенных температурах. Исследования органического полупроводника PTCDA ускорят развитие основанных на нем электролюминесцентных приборов. Низкотемпературные исследования металлических покрытий на узкозонных полупроводниках важны для создания приборов, работающих при низких температурах, где носители в традиционных полупроводниках уже выморожены. Создание 2-мерного электронного канала (2D) вблизи чистой внешней поверхности полупроводника и получение прямой фотоэлектронной эмиссии из него дает возможность применить для исследования этого объекта электронно-спектроскопические методы, СТМ, СТС и др.

Апробация работы

Результаты представленных в работе исследований апробировались на Всесоюзных (Российских) и международных конференциях:

Всесоюзные конференции по Физике Поверхности (*Каунас*, 1987; *Черноголовка*, 1989); 14th Conference on Physics and Chemistry of Surfaces of Semiconductors (CPCSS-14), *Salt Lake City*, USA, 1987; 4th Symposium on Surface Physics (SSP-4), *Bechine Castle*, Czechoslovakia, 1987; European Conferences on Surface Science (ECOSS-10, *Bologna*, Italy, 1988; ECOSS-11, *Salamanca*, Spain, 1990; ECOSS-13, *Warwick*, UK, 1993; ECOSS-14, *Leipzig*, Germany, 1994; ECOSS-16, *Genes*, Italy, 1996; ECOSS-17, *Netherland*, 1997); International Conferences on Electron Spectroscopy: (ICES-4, *Honolulu*, Hawaii, USA, 1989; ICES-5, *Kiev*, Ukraine, 1993; ICES-6, *Rome*, Italy, 1995; ICES-7, *Chiba*, Japan, 1997); 9th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-9), *Honolulu*, Hawaii, USA, 1989; International Conferences on Solid Surfaces and International Vacuum Congresses: (ICSS-7 and IVC-11, *Koln*, Germany, 1989; ICSS-8 and IVC-12, *Hague*, Netherlands, 1992); 11th International Conference of the European Physical Society (EPS-11), *Exeter*, England, 1991; Conferences on Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces (PCSI-19, USA, 1992; PCSI-21, USA, 1994; PCSI-22, *Old Town Scottsdale*, USA, 1995); International Conferences on Solid Films and Surfaces (ICSFS-6, *Paris*, France, 1992; ICSFS, *Osaka*, Japan, 1996); International Conferences on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-4, *Julich*, 1993; ICFSI-5, *Princeton*, USA, 1995; ICFSI-6, *Cardiff*, UK, 1997); 1th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-5), *Karuizawa*, Japan, 1993; International Conferences "Physics of Low Dimensional Structures": (PLDS-1 and PLDS-3, *Chernogolovka*, Russia, 1993 and 2001); European Symposium on Frontiers in Science and Technology with Synchrotron Radiation (FSTSR), *Aix en Provence*, France, 1994; 17th International Seminar on Surface Physics (ISSP-17), *Wroclaw*, Poland, 1994; 4th Conference of Condence Materials (JMC4), *Rennes*, France, 1994; 5th International Conference on the

Structure of Surfaces (ICSOS-5), *Aix en Provence*, France, 1996; International Conference on Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials-1997 (ICSCIII-N'97), *Stockholm*, Sweden, 1997; The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-4), Waseda University, *Tokyo*, Japan, October 27-30, 1997; National Symposiums of American Vacuum Society (AVS-44, San Jose Convention Center, *San Jose*, California, October 20-24, 1997; AVS-45, *Baltimore*, USA, 1998); Les journées Surfaces-Interfaces (JSI99): Surfaces-Interfaces et Rayonnement Synchrotron, Paris-Sud-Orsay, LURE, 28 et 29 janvier 1999; Second national Conference on Applying of X-ray, Synchrotron Radiations, Neutrons and Electrons for Material Studies (XSNE-99), *Moscow*, Russia, May 23-27, 1999; 7th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-7), *Goteborg*, Sweden, June 21-25, 1999; The Fifth International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-5), *Aix en Provence*, France, July 6-9, 1999; The 3-d European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, *Kloster Banz*, Germany, Sept. 3-7, 2000; International Conference on Solid Films and Surfaces – ICSFS-11, *Marseille*, France, July 8 - 12, 2002.

Личный вклад автора в работы данного цикла, выполненные в соавторстве, состоял в постановке задач и выборе объектов исследования, разработке и внедрении специальных манипуляторов, приспособлений и методик для модернизации электронных спектрометров и существенного расширения их экспериментальных возможностей, выполнении измерений и их интерпретации. *Большинство методических разработок были развиты в ЛСПИ ИФТТ РАН в тесном сотрудничестве с В.А. Гражулисом, В.М. Жилиным, И.Л. Болотиным и А.М. Ионовым.*

Работа в своей основе была выполнена в 1979 - 2002гг. в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Однако часть экспериментов проводилась также в зарубежных научных центрах: CRMC2-CNRS (Luminy, France); Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay, France); University Paris-Sud (Orsay, France); FHI-MPG (Berlin,

Germany); Istituto di Struttura della Materia, CNR, Rome, Italy; University of Provence (Marseille, France); *и на источниках синхротронного излучения*: LURE (Orsay, France), BESSY-I (Berlin, Germany), HASYLAB (Hamburg, Germany), SRC (Madison, USA), MAX-Lab (Lund, Sweden), Elettra (Trieste, Italy), SRRC (Hsinchu, Taiwan), ESRF (Grenoble, France).

Публикации

Содержание работы отражено *в 65 статьях*, опубликованных в реферируемых физических журналах, в том числе в обзоре *в журнале Успехи физических наук*.

Глава I. Поверхности полупроводников и их границы раздела с металлами: общее состояние проблемы

Данный цикл исследований посвящен изучению атомарно-чистых поверхностей полупроводников и формированию на их основе границ раздела с ультратонкими металлическими покрытиями. Сама по себе постановка задачи представляется актуальной по крайней мере по двум причинам: 1) в физике твердого тела все большее внимание уделяется низкоразмерным системам [19] и 2) поверхности и границы раздела играют доминирующую роль в микро- и нанoeлектронике [20]. Действительно, можно утверждать, что любая современная интегральная схема представляет собой совокупность границ раздела. Например, только один из основных элементов интегральной схемы - полевой транзистор может содержать до двадцати таких границ.

Эти границы могут быть атомарно-резкими или представлять собой переходные области, простирающиеся на десятки и сотни ангстрем в случае сильного химического взаимодействия или сильной взаимной диффузии. Структуру и свойства (например, электронные) таких границ раздела трудно понять и прогнозировать, поскольку они определяются характерным поперечным размером (квантовые эффекты) этих границ, их разупорядоченностью, дефектностью, формированием компаундов и т.п. [21].

Поэтому основные задачи при исследовании границ раздела - создание границ (для начала по возможности простых, атомно-резких) воспроизводимым способом, установление их атомной и электронной структуры, изучение стабильности при различных условиях для прогнозирования надежности в процессе эксплуатации основанных на них приборов. Следует отметить, что отсутствие достаточных знаний о поверхностных состояниях в запрещенной зоне германия отодвинуло создание полевого транзистора на два десятилетия - к началу шестидесятых годов, а борьба с этими состояниями привела в 1949 году к созданию биполярного транзистора. Кстати, создание этого транзистора (а фактически - создание границ раздела) стимулировало бурное развитие физики полупроводников в 50-е и 60е годы.

Изучение границ раздела построено по обычному для физики принципу: от простого к сложному. На первом этапе изучаются атомарно чистые поверхности материалов, образующих данную границу. Затем изучаются атомарно-резкие границы и только потом рассматриваются границы, формирование которых сопровождается взаимной диффузией, химическим взаимодействием между образующими границу раздела материалами. Ясно, что граница раздела расположена глубоко под внешней поверхностью и может быть изучена только традиционными физическими и оптическими методами, которые не дают сведений на микроскопическом уровне. Поэтому разработан подход (см. монографии [20, 21] и ссылки в них), при котором в условиях глубокого вакуума готовят атомарно - чистую поверхность и изучают атомную и электронную структуры [22]. Затем в процессе начальных стадий формирования границы раздела, начиная с домонослойных покрытий и кончая десятками монослоев, теми же поверхностными методами исследуют эволюцию изученных на первом этапе атомной и электронной структур. При этом во многих случаях оказывается, что на последующих этапах роста пленки добавляются лишь объемные слои материала, не имеющие существенного влияния на уже сформированную границу раздела. А на этой начальной стадии граница раздела доступна для исследования всем набором современных экспериментальных методов исследования поверхности твердого тела в условиях сверхвысокого вакуума: ФЭС, ЭОС, ДМЭ, СТМ, СТС и т.д. Таким образом, исследование границ раздела сводится к исследованию свойств внешней поверхности. Существуют и другие подходы, дающие возможность получить дополнительную информацию о взаимодействии контактирующих материалов. Например, осуществляют напыление полупроводника на металлическую подложку (см., например работу [23] и ссылки в ней).

Ко времени начала работ данного цикла достаточно много внимания было уделено исследованию атомарно-чистых поверхностей Si(111), Ge(111) и $A^{III}B^V(110)$. При этом наибольшее понимание было достигнуто для GaAs(110).

Другие поверхности этих, а также поверхности других полупроводниковых материалов были изучены менее обстоятельно или не изучались вообще. В первую очередь это относится к широкозонным типа SiC и органическим полупроводникам. Исследование таких «необычных» материалов вызвано необходимостью создания как новых приборов, так и традиционных, но более технологичных в изготовлении, с улучшенными характеристиками, а также способных работать в экстремальных условиях (особо низкие или высокие температуры, химически активные среды, высокая радиация и др.).

Появились и первые надежные, но не слишком многочисленные публикации по исследованию границ раздела, опять же в первую очередь для Si(111), Ge(111) и GaAs(110) с металлами, предположительно образующими резкую границу. Но даже в этих, на первый взгляд простых случаях, границы оказались сложными. Например, известно, что благородные металлы не реагируют с Si и Ge и не образуют объемных фаз типа силицидов или германидов. Этот факт явился основанием предполагать, что границы раздела кремния с этими металлами будут атомарно резкими. Однако картина оказалась иной. Например, при комнатной температуре золото образует резкую границу раздела с кремнием лишь до толщины покрытия в 3-4 монослоя. Дальнейшее увеличение покрытия приводит к «взрывному» перемешиванию пленки с подложкой и образованию сплава [24]. Более того, в зависимости от эффективной толщины пленки золота, напыляемой при комнатной температуре (!), смешанная область может простираться на многие десятки монослоев, полностью нарушая привычные представления об отсутствии взаимодействия объемных фаз кремния и золота. Что касается серебра на поверхности кремния, мнения различных групп исследователей разделились даже в тех случаях, когда для изучения были использованы те же методики. По мнению одних авторов [25, 26] серебро действительно образует атомарно-резкую границу с кремнием, других - с самых начальных стадий адсорбции происходит взаимное

перемешивание Si с Ag на толщине нескольких монослоев с последующей химической реакцией [27, 28, 29].

Таким образом, даже эти простые, на первый взгляд, системы оказались сложными. Напомним, что во время роста пленки конкурируют одновременно несколько процессов. Для получения более однозначной информации было решено максимально понизить “число степеней свободы” исследуемых систем. Наиболее естественным способом для этого является понижение температуры до гелиевых. Тем самым можно “выключить” термоактивируемые процессы: диффузию (как на поверхности, так и в объеме) и химические реакции. В дальнейшем, варьируя температуру, можно “включать” отдельные процессы и, в конечном счете, понять, что же происходит при комнатной температуре. Именно этот подход и был использован в большей части экспериментов при изучении формирования границ раздела металл/полупроводник, представленных в данном обзоре. В то время сверхвысоковакуумные электронные спектрометры не обладали возможностью охлаждения исследуемых образцов до температур ниже азотной. Поэтому мы вынуждены были разработать специальные манипуляторы, приспособления и методики, позволяющие готовить и изучать поверхности при очень низких температурах вплоть до 10К и тем самым существенно модернизировать существовавшие к тому времени электронные спектрометры (см. обзор [30], монографии [31, 32, 33] и ссылки в них).

Описание этих низкотемпературных разработок будет сделано в гл. II. Там же будут кратко описаны стандартные методики и аппаратура, использованные для получения экспериментальных данных.

Детальный анализ состояния изучаемых проблем (литературный обзор) для каждого конкретного случая приведен в начале соответствующей главы.

Выводы

- 1) Исследование «необычных» материалов, таких как широкозонные типа SiC и органические полупроводники вызвано необходимостью создания как новых приборов, так и традиционных, но более технологичных в изготовлении, с улучшенными характеристиками, а также способных работать в экстремальных условиях (особо низкие или высокие температуры, химически активные среды, высокая радиация и др.).
- 2) Даже для границ раздела между благородными металлами (Ag, Au) и элементарными полупроводниками (Si и Ge), нет однозначного понимания морфологии металлического покрытия, а также структуры и свойств переходной области, хотя в объемных фазах для них не наблюдаются хим. реакции и образование силицидов или германидов.
- 3) Процесс формирования границы раздела сопровождается появлением многих конкурирующих процессов: поверхностной, объемной, а также взаимной диффузии, перемешивания, хим. реакций и т.п.
- 4) Наиболее естественным средством для сокращения числа конкурирующих процессов или уменьшения степени их влияния на процесс формирования границы раздела является понижение температуры до значений, близких к гелиевой. При этом подавляются термоактивируемые химические реакции, диффузия и др.
- 5) Изучение образования границ раздела при низких температурах, наблюдение их эволюции при "включении" отдельных процессов в течение отогрева, а также сравнение с данными для 300К может дать ключ к пониманию закономерностей формирования этих границ.
- 6) Ко времени начала данного цикла исследований не существовали ни электронные спектрометры, позволяющие проводить исследования при температурах ниже азотной, ни методические разработки для таких исследований.

Глава II. Методики исследований и аппаратура

1. Разработка и внедрение оригинальных методик и приспособлений

1.1. Сверхвысоковакуумные криоманипуляторы для электронной спектроскопии, использующие охлаждение жидким гелием

В данной главе описываются разработанные впервые в мире для сверхвысоковакуумных электронных спектрометров, а для LAS 2000 фирмы Riber и ESCALAB-5 фирмы VG Scientific и внедренные специальные манипуляторы, приспособления и методики, позволяющие готовить и изучать поверхности при очень низких температурах, вплоть до 10К.

Необходимость проведения исследований поверхностных явлений в области низких температур потребовали создания манипуляторов для электронных спектрометров, которые позволили бы с помощью жидкого гелия охлаждать исследуемые образцы до температур в интервале 300К - 10К с сохранением условий сверхвысокого вакуума и возможности проведения экспериментальных измерений. В этой связи нами были разработаны и изготовлены специальные, охлаждаемые жидким гелием приставки к высокопрецизионным манипуляторам сверхвысоковакуумных электронных спектрометров НРТ-1 (ESCALAB-5, VG Scientific, Англия) и ТУМ-3 (LAS-2000, RIBER, Франция) [34]. Эти приборы основаны на принципе рефрижератора с непрерывным протеканием и испарением жидкого гелия в комбинации со стандартным сосудом Дьюара с жидким гелием. Благодаря специальным держателям, эти приставки позволяют без нарушения условий сверхвысокого вакуума и во всем интервале указанных выше температур: приготавливать атомарно чистые поверхности образцов (например, путем скалывания), производить создание специальных сверхструктур (например, напылением ультратонких металлических пленок), производить замену образцов, измерять их температуру и производить электронно-спектроскопические исследования. Эти разработанные и изготовленные криогенные вставки являются комбинацией откачиваемых криостатов с

высокоточными горизонтальными (типа прямой трубки) манипуляторами для электронного спектрометра ESCALAB-5 и вертикальными (типа геликоидальной спирали) манипуляторами для электронных спектрометров LAS-2000.

Ниже приводится детальное описание устройства и работы криостат-манипулятора, разработанного для ESCALAB-5. На рис. II-1 приведена фотография обращенной в вакуум части этого манипулятора, а на рис. II-2 - ее схематическое изображение.

Из дьюара с жидким гелием с помощью тонкостенной, изготовленной из нержавеющей стали капиллярной трубки, которая имеет вакуумную изоляцию от окружающей атмосферы, жидкий гелий подается во внутреннюю часть манипулятора. Дополнительно внешняя тонкостенная трубка, служащая для создания вакуумной изоляции, охлаждается парами жидкого азота, что позволяет стабилизировать поток жидкого гелия и устранить возможные осцилляции температуры на исследуемом образце. Далее жидкий гелий попадает во внутреннюю капиллярную трубку манипулятора (2). Она также имеет вакуумную изоляцию и поставляет жидкий гелий в специальный теплообменник (4), изготовленный из бескислородной меди. Внутренняя часть теплообменника представляет собой агломерат из пористой меди, который был приготовлен путем заполнения медным порошком специально изготовленной полости в медном теплообменнике с последующим отжигом в течение 6 часов в вакууме при температуре 950°C . Жидкий гелий просачивается в пористый медный агломерат, там испаряется, охлаждая манипулятор и образец. Отработанные пары гелия откачиваются с помощью специального насоса. Отводящимися парами гелия одновременно охлаждадалась внешняя тонкостенная трубка, служащая для создания вакуумной изоляции капилляра, подводящего жидкий гелий к теплообменнику. Тем самым уменьшается расход жидкого гелия.

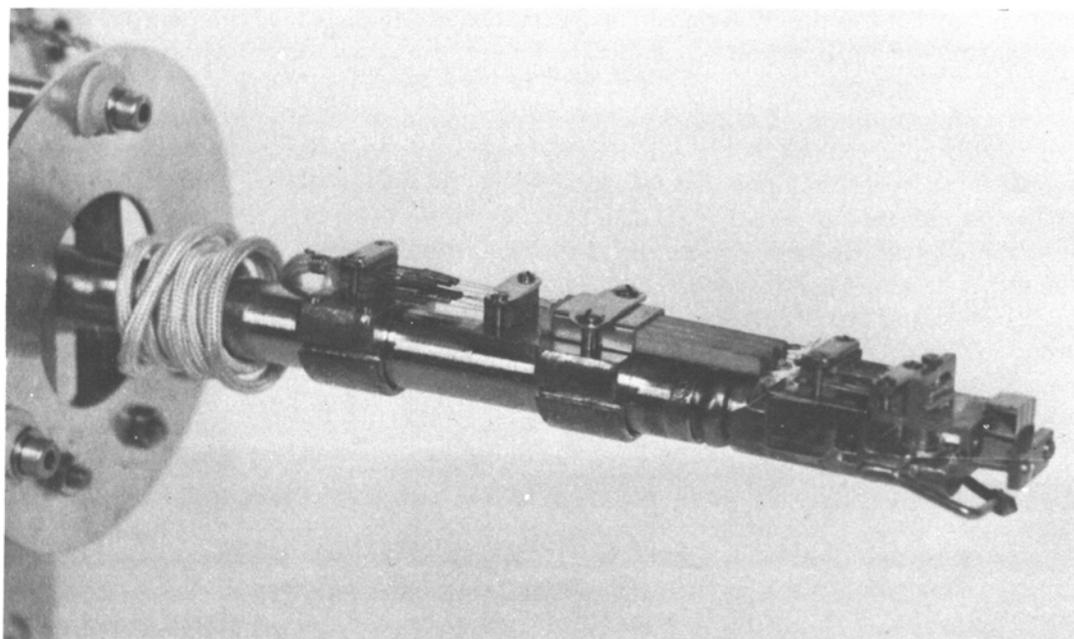


Рис. II-1. Фотография обращенной в вакуум части криостат-манипулятора, использующего охлаждение жидким гелием. Разработан для электронного спектрометра ESCALAB-5.

Кроме того, этими же парами охлаждается и основная толстостенная трубка 1 (рис. II-2) манипулятора, что позволяет использовать ее в качестве «крионасоса» и улучшать вакуумные условия в экспериментальной камере. Для регулирования в широких пределах и точного поддержания температуры во внутреннюю часть теплообменника был встроен миниатюрный электрический нагреватель (3). Для измерения температуры на съемном держателе (8) в непосредственной близости от исследуемого образца (7) закреплен термометр (6), действие которого основано на изменении с температурой сопротивления углеродного или германиевого стержней. Электрические контакты термометра соединены со специальным 8-пиновым электрическим разъемом (9), изготовленным из керамических пластин и 8 золотых контактов и смонтированным на съемном держателе образца. Ответная часть электрического разъема смонтирована на подвижном замке (12), жестко

фиксирующем держатель образца на манипуляторе (на рис. II-2 эта часть разъема отодвинута).

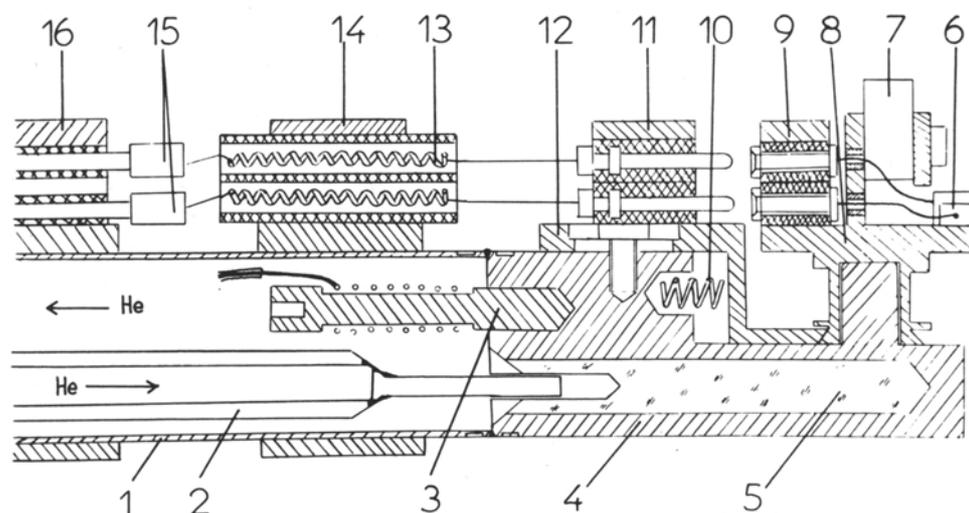


Рис. II-2. Схематическое изображение обращенной в вакуум части криостат-манипулятора, использующего охлаждение жидким гелием и разработанного для электронного спектрометра ESCALAB-5. 1) основная труба, 2) капилляр, подводящий жидкий гелий, 3) нагреватель, 4) медный теплообменник, 5) агломерат пористой меди, 6) термометр углеродный, 7) исследуемый образец, 8) держатель образца, 9) разъем электрический, 10) пружина фиксирующая, 11) разъем электрический ответный, 12) фиксатор держателя образца, 13) пружина токопроводящая, 14) изолятор керамический, 15) токовводы, 16) изолятор керамический.

Пружины замка (10) соединяют или разъединяют электрический разъем, одновременно позволяя менять держатель образца с образцом на другие, хранящиеся на специальной карусели.

Чтобы уменьшить подвод тепла к образцу через этот электрический разъем, были сделаны специальные токопроводящие пружины (13) с изолирующим покрытием. Эти пружины с помощью специальных проводящих мостиков (проводов) соединены с токовводами в камеру (15) и разъемом (11), смонтированным на замке. Температурными датчиками служили смонтированные на держателях образца германиевый термометр и /или угольное сопротивление. Для обеспечения идеального теплового контакта

датчики были припаяны к держателю образца с помощью индия или чистого олова. Многолетнее использование этих сенсоров показало их высокую стабильность и надежность при использовании в условиях сверхвысокого вакуума в широком интервале температур.

Криостат – манипулятор, изготовленный для LAS 2000, содержал аналогичный теплообменник с пористой медью. Однако, в отличие от предыдущего случая, жидкий гелий подавался к теплообменнику с помощью специальной капиллярной трубки диаметром 1 мм. Отходящие пары гелия удалялись с помощью капиллярной трубки диаметром 2 мм. Для обеспечения возможности прецизионных X,Y,Z перемещений образца, а также вращений его на углы до 360 градусов, подводящие жидкий гелий и отводящие газовый гелий капиллярные трубки были выполнены в виде спиралей диаметром около 6 см. Две части электрического разъема, как и в предыдущем случае, были прикреплены с одной стороны к съемному держателю образца, а с другой стороны к теплообменнику манипулятора.

Криовставки позволяют охлаждать образцы от 300К до 10К в течение 10 минут. При этом расход гелия составляет 2л/час. Для получения как можно более низкой температуры на образце, между медным теплообменником и съемным держателем образца создается хороший теплопроводящий контакт. Для этой цели в месте контакта используется сплав In-Ga-Sn с температурой плавления 280К (8⁰С) и создается идеальная адгезия между этим сплавом и контактирующими поверхностями. Поскольку при комнатной температуре сплав In-Ga-Sn является жидким, имеется возможность менять образцы вместе с держателями образцов, не нарушая вакуума. Охлаждение до температуры ниже 280К «спаивает» контактирующие поверхности съемного держателя образца и теплообменника, создавая тем самым между ними идеальный тепловой и механический контакт. Указанная конструкция позволяет достигать на образце температуры вплоть до 6К. Для проверки этого, мы вместо исследуемого образца на его место в держатель помещали германиевый (а

также и угольный) термометры. Измерения температуры образца во время экспериментов показали, что данные криостат – манипуляторы могут быть использованы для получения температуры образца в интервале 10К – 400К без использования специальных термических экранов для защиты от излучения, поступающего со стенок вакуумной камеры. Отсутствие таких экранов значительно облегчает применение всех электронно – спектроскопических методик, используемых для изучения поверхности твердого тела в условиях сверхвысокого вакуума. Каждый из разработанных криостат – манипуляторов изготовлен из материалов, способных работать в СВВ условиях и выдерживать нагрев до 200⁰С. Кроме всего прочего это позволяет в совокупности с нагревом всего спектрометра до такой температуры создавать условия сверхвысокого вакуума в экспериментальной камере. Здесь, однако, следует упомянуть, что первые наблюдения поверхностных структур на металлах при температурах ниже азотной в стеклянных самодельных откачиваемых «лампах» осуществлялись несколько ранее в лаборатории А. Г. Наумовца (см. например [35]).

1.2. Разработанные методики и приспособления для приготовления поверхности твердого тела и ее исследования в условиях СВВ

Ввиду большого числа различных разработок, ниже просто кратко перечислены некоторые из них.

Разработаны и изготовлены специальные устройства для получения атомарно-чистых поверхностей скалыванием в условиях сверхвысокого вакуума. При этом один из них оказался настолько удачным и универсальным, что без каких-либо переделок с успехом использовался (и используется в настоящий момент) в электронных спектрометрах на шести синхротронах в пяти станах.

Разработаны и изготовлены различные держатели образцов, позволяющие производить скалывание; наносить ультратонкие слои металлов; менять образцы, не нарушая вакуума и одновременно со стандартными электронно-

спектроскопическими проводить и электрические измерения, например, исследовать проводимость поверхности в широком (вплоть до 10К) интервале температур; измерять температуру образца с помощью расположенного в непосредственной близости от него угольного термометра сопротивления и т.п.

Разработаны и изготовлены различные источники, позволяющие получать в условиях сверхвысокого вакуума на изучаемых поверхностях ультратонкие слои металлов регулируемой толщины.

Разработаны и внедрены специальные держатели образцов для проведения исследований поверхности методом дифракции скользящих рентгеновских лучей (GIXRD). Они позволяют работать, когда угол между поверхностью образца и падающим (или дифрагированным) рентгеновским пучком составляет несколько минут.

Разработаны и внедрены специальные держатели образцов и коллиматоры для проведения измерений методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с высоким угловым разрешением (доли градуса) на источниках синхротронного излучения.

Изготовлены специальные фильтры для синхротронных источников, управляемые без нарушения вакуума и позволяющие работать с возбуждающими фотонами низких энергий (4-10 эВ).

Разработана и внедрена методика ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии при высоких температурах, использующая нагрев полупроводникового образца путем пропускания через него прерывистого тока с синхронизированной прерывистой регистрацией фотовозбужденных электронов. Это позволяет избежать поляризации образца, искажающей спектры фотоэмиссии.

Изготовлены высоковольтные электронные пушки для камеры быстрого ввода образцов и камеры подготовки образцов сканирующего туннельного микроскопа фирмы OMICRON. Они позволяют, в частности, готовить СТМ иглы в условиях сверхвысокого вакуума путем электронной бомбардировки с

прецизионным контролем температуры конца иглы с помощью длиннофокусной оптики.

2. Принципы основных методов исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума, использованных в данном цикле работ

2.1. Фотоэлектронная спектроскопия

Основной методикой, использованной для исследований в данном цикле работ, является фотоэлектронная спектроскопия.

Она была разработана в лаборатории профессора Кая Зигбана (Uppsala, Швеция). За эти работы он был удостоен Нобелевской Премии по физике 1981 года. Фотоэлектронная спектроскопия основывается на фотоэлектрическом эффекте, который был открыт Герцем в 1887 году и получил теоретическую интерпретацию А. Эйнштейна в 1905 году [36]. За объяснение фотоэлектрического эффекта А. Эйнштейн также был удостоен Нобелевской премии 1921 года. В результате своей эволюции ФЭС превратилась в несколько, теперь уже почти независимых методик, таких как спектроскопия глубоких уровней, спектроскопия с угловым разрешением, фотоэлектронная дифракция (ФЭД) и др.

Основная идея, на которой основана фотоэлектронная спектроскопия, заключается в следующем. Если монохроматический пучок фотонов, падающий на исследуемый образец, обладает достаточной энергией, то фотоны могут вызвать фотоэмиссию электронов образца в вакуум. При этом кинетическая энергия эмитированных электронов зависит от энергии связи электронных состояний внутри твердого тела или на его поверхности. С помощью этого метода могут быть исследованы как электроны глубоких уровней, так и электроны валентной зоны (Рис. II-3)

Структура спектра фотоэмиссии

В спектре фотоэмиссии в общем случае может присутствовать несколько составляющих:

- пики глубоких уровней, эмитируемые различными атомами, из которых состоит образец, а также атомами, адсорбированными на поверхности.

- структура, соответствующая эмиссии из валентной зоны

- пики-Оже, эмитируемые в результате Оже-процесса, который инициируется появлением дырки на глубоком уровне после фотоэмиссии электрона. Их форма и интенсивность могут быть близки к пикам фотоэмиссии. Однако их энергетическое положение в спектре не зависит от энергии падающих на образец фотонов, что позволяет отличить Оже-пики от основных пиков с помощью контрольных тестов с изменением энергии фотонов.

- пики плазменных (характеристических) потерь энергий электронов. Фотоэлектроны, обладающие определённой энергией, при своем движении к поверхности могут терять часть своей энергии на коллективное возбуждение электронного газа образца. Эти потери энергии дискретны и составляют в зависимости от материала образца от 3-4 эВ до 10-15 эВ. Электроны, потерявшие энергию, дают происхождение пикам слабой интенсивности и большой ширины. Эти пики находятся со стороны большей энергии связи от пика их породившего на расстоянии, равном потере энергии. По наличию или отсутствию этих пиков часто делают выводы о состоянии поверхности, например о её металлизации.

- фон, который фактически образуется вторичными электронами. Эти электроны формируются в результате неупругого рассеяния фотовозбуждённых электронов при их движении к поверхности. При рассеянии они теряют информацию о так называемом начальном состоянии и поэтому их кинетическая энергия, зарегистрированная энергоанализатором, не несёт информации об энергии связи в кристалле.

В соответствии с законом сохранения энергии $E_{kin}^s = h\nu - BE - \Phi_s$, где $h\nu$ - энергия фотонов, BE - энергия связи, Φ_s - работа выхода образца, E_{kin}^s - кинетическая энергия электронов, покинувших образец.

Таким образом, измерив кинетическую энергию эмитированного из твёрдого тела электрона и зная энергию возбуждающего пучка фотонов, а также работу выхода электронов из образца можно определить энергию связи электронного состояния относительно уровня Ферми E_F .

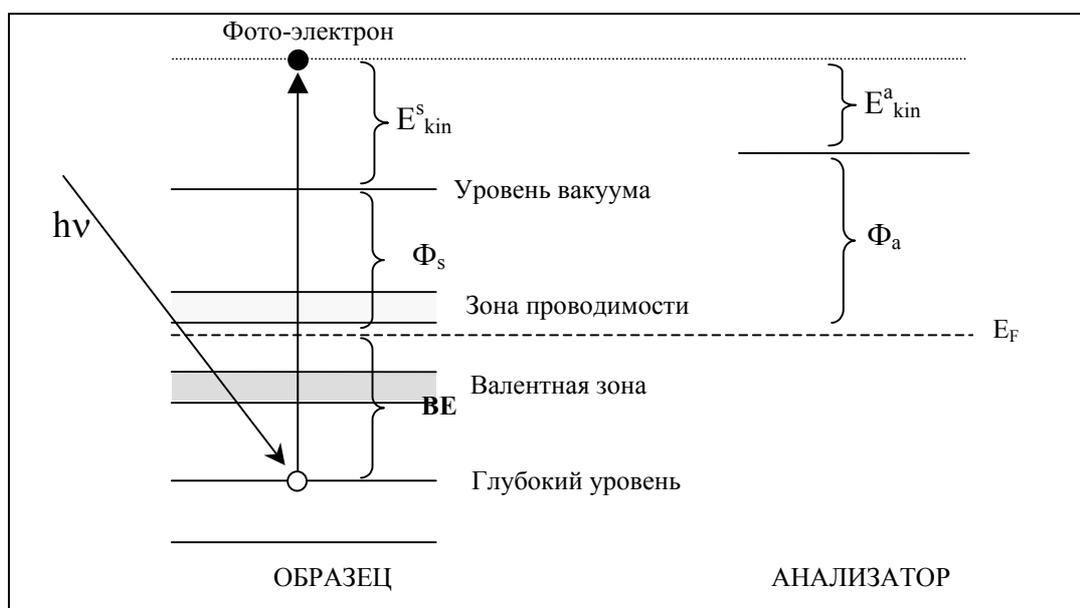


Рис. II-3. Принцип фотоэлектронной спектроскопии

Схематически это представлено на рис. II-3, где кроме вышперечисленных обозначений имеются: Φ_a - работа выхода энергоанализатора, E_{kin}^a - кинетическая энергия электронов, влетевших в анализатор.

Однако работу выхода электронов точно определить достаточно трудно, тем более, что она зависит не только от типа поверхности, но и от её чистоты, структуры, наличия адсорбата и его типа. Более того, поскольку чаще всего исследуются атомарно - чистые поверхности в процессе их эволюции с изменением степени покрытия адсорбатом, то работа выхода может меняться в процессе измерений. Чтобы избежать этой неопределенности в определении работы выхода Φ_s , производится измерение положения уровня Ферми в спектре

Средняя длина свободного пробега электрона в твердом теле λ (расстояние, проходимое электроном с вероятностью неупругого рассеяния равной $1/e$) существенно зависит от его кинетической энергии и практически не зависит от типа материала. Эта зависимость, часто называемая универсальной функцией, представлена на Рис. II-4. Как видим, если кинетическая энергия электронов, движущихся в твёрдом теле, находится примерно в интервале 5 - 2000 эВ, то длина свободного пробега не превышает 100 Å, если же в интервале 10 – 150 эВ, то длина свободного пробега составляет всего несколько ангстрем.

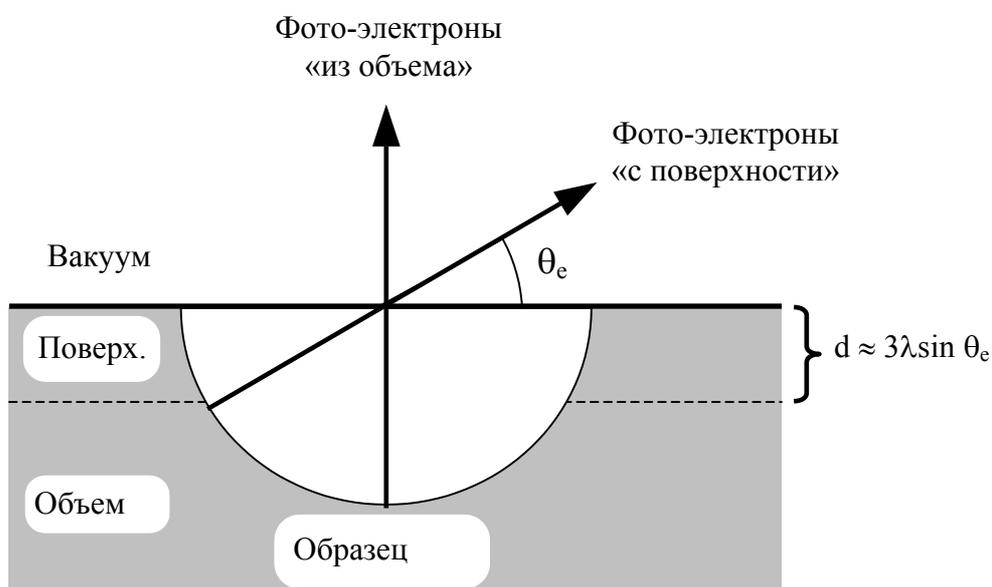


Рис. II-5. Влияние относительного положения образца и анализатора на чувствительность к поверхности.

Эта особенность является следствием высокой способности электронов, движущихся в твердом теле с $E_{\text{kin}} = 10\text{-}150$ эВ, терять энергию на возбуждения плазмонов. Соотношение между количеством фотоэлектронов I_d , возбужденных на глубине d от поверхности и количеством I , достигших вакуума, описывается законом Beer – Lambert:

$$I = I_d e^{-d / \lambda \sin \theta_e}$$

Здесь Θ_e - угол между нормалью к поверхности и направлением эмитированных электронов. Следовательно, в случае эмиссии в направлении, перпендикулярном поверхности, 95% фотоэлектронов могут выйти без рассеяния с глубины $d \approx 3\lambda$. Чувствительность к поверхности можно увеличить, если энергоанализатор электронов имеет малую угловую апертуру по отношению к влетающим в него электронам. Действительно, в этом случае меняя положение анализатора от нормального к поверхности до углов более 45° при условии сохранения кинетической энергии электронов (или, что то же самое - длины свободного пробега λ), можно увеличить чувствительность к поверхности (см. рис. II-5).

Синхротронный источник излучения

Если заряженная частица, обладающая скоростью, близкой к скорости света, испытывает ускорение, то она порождает электромагнитное излучение. В том случае, когда излучение производится электронами (точнее – позитронами) при их вращении в специальном накопительном кольце ускорителя, оно называется синхротронным. В физике элементарных частиц это излучение считалось паразитным, т.к. производя излучение, частицы теряли энергию. Но уже в 70-х годах с целью использования этого излучения для исследований в различных областях науки стали разрабатывать и строить специальные источники синхротронного излучения [39]. Накопительное кольцо является одним из лучших источников фотонов, имеющих такие уникальные характеристики, как высокая интенсивность, позволяющая получать высококоллимированный пучок; естественная поляризация в плоскости кольца; большой диапазон энергий фотонов. Последняя особенность позволяет с помощью монохроматора плавно и непрерывно менять энергию падающих на образец фотонов от инфракрасного до гамма излучения, проходя при этом через области видимого, ультрафиолетового и рентгеновского (мягкого и жесткого) излучения. Такой источник позволяет подобрать энергию фотонов таким образом, чтобы получить, например, максимальную чувствительность к

поверхности (средняя длина свободного пробега возбуждённых электронов находится вблизи минимума) или к объёму, максимальное сечение рассеяния определенного глубокого уровня определённого атома или валентной зоны твердого тела. Естественная поляризация в плоскости кольца является еще одним важным преимуществом синхротронного источника, которое особенно ценно для изучения валентной зоны.

Схема работы синхротрона

Перед инъекцией в накопительное кольцо, необходимо генерировать заряженные частицы, чаще всего – позитроны и осуществить их ускорение. Поэтому синхротрон представляет собой сложное сооружение, которое можно условно разделить на 3 части: генератор заряженных частиц, их ускоритель и накопительное кольцо. Ускоритель может быть линейным (LURE, Франция), или booster - маленькое кольцо, специально разработанное для ускорения заряженных частиц (SRRC, Тайвань). Накопительное кольцо – сверхвысоковакуумное устройство в форме замкнутого кольца большого радиуса, которое специально используется в качестве источника фотонов с плавно меняющейся энергией.

Фактически, накопительное кольцо состоит из прямолинейных секций и тем самым представляет собой многосторонний полигон. Хотя в целом в кольце скорость движущихся заряженных частиц постоянна, в каждом угле полигона с помощью магнитного поля позитрон (электрон) изменяет траекторию, испытывая тем самым ускорение. Благодаря тому, что эта скорость в кольце близка к скорости света, на участке изменения траектории позитронов (электронов) и вдоль касательной к этой траектории эмитируются фотоны в конусе с углом $1/\gamma$, где $\gamma=(1-v^2/c^2)^{-1/2}$ и v - скорость электронов. Излучение сильно поляризовано в плоскости накопительного кольца. Оно собирается с помощью специального зеркала в узкий пучок, а затем монохроматизируется решеткой и фокусируется на образце. Часто на прямолинейных участках накопительного кольца ставят так называемые ондуляторы, представляющие

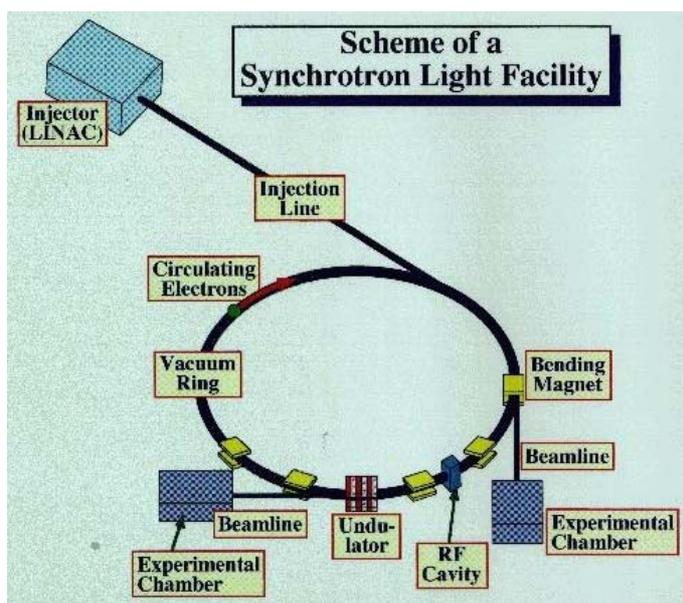
собой набор магнитов с чередующейся полярностью. При этом летящие вдоль ондулятора позитроны (электроны) проходят через серию магнитов с поочередно меняющимся на противоположное направление вектором магнитного поля, что заставляет заряженные частицы описывать зигзагообразную траекторию. При этом от различных участков «змейки» в направлении, близком к оси ондулятора излучение складывается. Параметры зигзага подбираются таким образом, чтобы все элементы излучали в фазе, тем самым существенно повышается интенсивность излучения.

Данные фотоэлектронной спектроскопии, представленные в цикле были получены на синхротронных источниках в лабораториях: LURE (Франция), BESSY и HASYLAB (Германия), SRC в Мэдисоне (США), MAX-Lab (Швеция), ELETTRA (Италия), SRRC (Тайвань). В качестве примера ниже приводятся некоторые характеристики синхротрона ELETTRA (Италия). Elettra – синхротрон 3-го поколения, первый пучок которого был получен в 1993 году. Этот источник излучения имеет исключительную яркость и, благодаря компьютерному управлению зазора между полюсами магнитов ондулятора, – возможность легко настраиваться на максимум излучения от ондулятора для выбранной длины волны.

Время жизни пучка заряженных частиц исключительно велико, что позволяет производить инъекцию лишь один раз в сутки. Длина траектории кольца – 260 метров, энергия пучка – 2 ГэВ, Энергия излучаемых фотонов лежит в интервале 10 эВ – 30 кэВ. В настоящее время излучение собирается 12-ю линиями, к которым пристыкованы экспериментальные сверхвысоковакуумные спектрометры. Несколько дополнительных линий находятся в состоянии строительства. В данной работе использовалась VUV линия, имеющая ондулятор и позволяющая работать с энергиями фотонов от 15 до 900 эВ. Излучение фотонов имеет высокую интенсивность, позволяющую сколлимировать пучок на образце до 100 микрон в поперечном сечении.



б)



в)

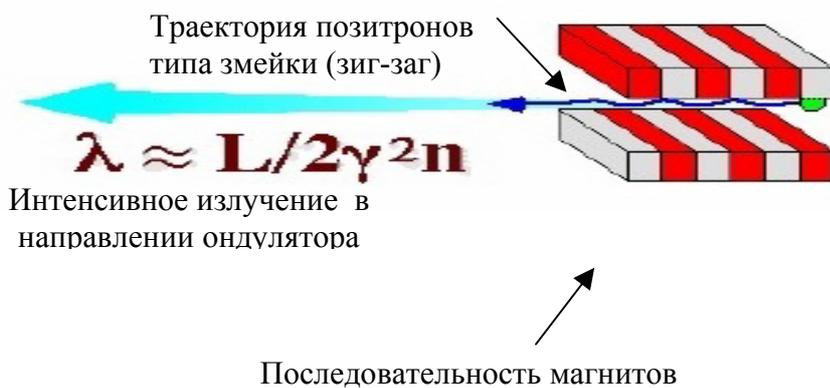


Рис. II-6. а) Общий вид синхротрона ELETTRA (Италия), б) принципиальная схема синхротрона, в) принципиальная схема работы ондулятора.

Спектроскопия глубоких уровней

ФЭС-ГУ используется для изучения глубоких уровней электронов в атомах. Хотя эти электроны и не участвуют непосредственно в химических связях, их энергия связи достаточно чувствительна к изменениям зарядового состояния валентной оболочки своего атома. Эти изменения возникают при химическом взаимодействии в результате переноса заряда от одного атома к другому. Поэтому, если изучаемые атомы образца, например Si, одновременно находятся в различных электронных окружениях (в объеме – с четырьмя насыщенными связями, на поверхности – с меньшим числом насыщенных связей по сравнению с объемом или, например, в состояниях SiO, SiO₂ и т.п.), то измеренный спектр какого-либо глубокого уровня Si фактически будет состоять из нескольких пиков, энергетическое положение каждого из которых будет определяться окружением данного типа атомов. При этом смещение положения глубокого уровня, вызванное взаимодействием с атомами другой природы, называется химическим сдвигом. Если же такое смещение произошло из-за того, что атом находится на поверхности, то оно называется поверхностным сдвигом. Интенсивность и энергетическое положение каждого из пиков может меняться в связи с процессами, происходящими на поверхности. Например, адсорбция или фазовые переходы, вызванные изменением температуры и т.п.

Природу хим. сдвига можно объяснить в рамках простой электростатической модели. Допустим, что какой-либо атом, более электроотрицательный по отношению к атому кремния (кислород, азот и т.п.) в результате химического взаимодействия забирает часть заряда валентной оболочки последнего. При этом сила притяжения рассматриваемого электрона глубокого уровня к ядру (с учётом экранировки других, более близких к ядру электронов) остаётся неизменной, однако сила отталкивания от заряда валентной оболочки уменьшается. В результате энергия связи электрона данного глубокого уровня увеличивается. В общем случае, энергия связи

возрастает с увеличением степени окисления ($\text{Si} \Rightarrow \text{SiO} \Rightarrow \text{SiO}_2$ и т.д.). При взаимодействии же с более электроположительными атомами (например, со щелочными металлами), энергия связи электрона данного глубокого уровня уменьшается.

Влияние конечного состояния. На практике измеренная величина хим. сдвига обычно оказывается ниже оцененной в рамках электростатической модели и даже иногда имеет противоположный знак. Это расхождение можно объяснить, если ввести поправку на релаксацию ΔE_R , вызванную фотоионизацией:

Другие возможные причины смещения пиков в фотоэлектронной спектроскопии

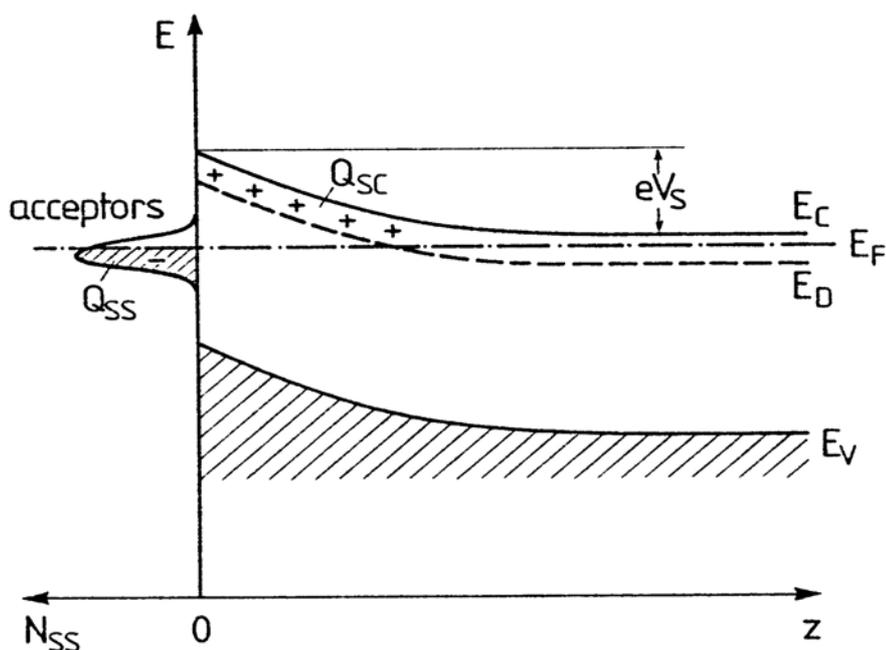


Рис. II-7. Схематическое изображение приповерхностного изгиба зон полупроводника n – типа. Поверхностные состояния частично заполнены (плотность состояний N_{ss}) и имеют заряд Q_{ss} . Поле этого заряда проникает в образец и там компенсируется полем заряда Q_{sc} . При этом возникает изгиб зон, величина которого на поверхности достигает значения eV_s . E_F – уровень Ферми, E_v и E_c – соответственно потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. E_d – уровень донорных состояний. Толщина обедненного слоя в зависимости от концентрации доноров может меняться от десятков до тысяч ангстрем [40].

В полупроводниках наряду с химическими сдвигами практически всегда наблюдаются смещения пиков фотоэмиссии, вызванные приповерхностным изгибом зон. Толщина обедненного слоя в зависимости от концентрации доноров может меняться от десятков до тысяч ангстрем [40]. Данное явление наблюдается, если на поверхности в запрещенной зоне образуются заполненные поверхностные состояния. Электростатическое поле этого заряда изменяет энергию приповерхностных состояний объема и является причиной изгиба зон (Рис. II-7)

Поверхностные состояния в запрещенной зоне могут быть присущи чистой поверхности, а также могут возникать или изменяться в процессе фазовых перестроек поверхностных структур, в результате процессов адсорбции – десорбции чужеродных атомов или молекул, образования металлических кластеров и т.п. Все эти изменения могут являться причиной появления или изменения величины изгиба зон, а следовательно и соответствующего ему сдвига фотоэлектронного спектра.

Интерпретация профиля фотоэмиссионных спектров полупроводников

Фотоэмиссионные спектры, зарегистрированные анализатором энергий электронов, не позволяют непосредственно получить информацию об изучаемом объекте. В сущности, результат измерений представляет собой свёртку фактического сигнала и аппаратной функции.

Теоретическая форма пика глубокого уровня

Структура фотоэмиссионного пика глубокого уровня отражает электронную структуру изучаемого атома. Пики могут быть синглетными (S уровень) или дублетными. Происхождение дублетных пиков связано со спин-орбитальным взаимодействием, благодаря которому электронное состояние расщепляется на два, каждое из которых характеризуется квантовым числом $j=l+s$ (при этом $l>0$). Разница в энергии между этими двумя состояниями пропорциональна величине спин-орбитального взаимодействия и зависит от того, параллельны или антипараллельны спиновый и орбитальный моменты.

Для конкретного состояния эта разница увеличивается с увеличением атомного номера. Для данного атома – уменьшается с увеличением l . Относительная интенсивность двух состояний дублета определяется степенью их дегенерации. Так для уровня $2p$ кремния (Si_{2p}) состояния $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ разделены на 0.608 эВ с отношением амплитуд интенсивностей равным 0.5.

Ширина фотоэмиссионного пика (ширина на полувысоте) представляет собой свертку: естественной ширины глубокого уровня, ширины спектра источника фотонов и аппаратной функции анализатора. Естественная ширина глубокого уровня связана со временем жизни этого уровня в ионизированном состоянии после фотоэмиссии (время жизни дырки). Чем больше время жизни дырки, тем уже линии спектра. Из принципа неопределённости Гейзенберга ($\Delta E \Delta t \sim h$) следует, что естественная ширина (Γ) глубокого уровня:

$$\Gamma = \frac{h}{\tau}$$

h - постоянная Планка и τ - время жизни дырки.

Длительность жизни дырки определяется процессами, которые следуют за процессом фотоэмиссии. Так для легких элементов ($Z < 30$) наблюдается уширение пика $1s$ с увеличением атомного номера, поскольку лучшее заполнение валентной зоны увеличивает вероятность Оже – переходов типа KVV , способствующих быстрому возвращению глубокого уровня в нормальное состояние. Для более тяжелых атомов становятся существенными излучательные переходы, которые тоже способствуют уменьшению времени жизни дырки, а следовательно – уширению спектральной линии. Процесс фотоионизации может сопровождаться возбуждением фононов, что также приводит к уширению Гауссиана глубокого уровня [41].

Процедура разложения пиков фотоэмиссии

Разница между энергетическими положениями пиков, составляющих спектр глубокого уровня, может быть соизмерима с экспериментальным разрешением, поэтому для определения положений и интенсивностей компонент, составляющих спектр, обычно используется математическая

процедура подгонки. Результирующий профиль пика глубокого уровня описывается функцией Фойгта, которая представляет собой свертку функций Гаусса и Лоренца. Разложение пика на компоненты, описываемые функциями Фойгта достаточно трудоёмкая процедура, но она, тем не менее, используется, т.к. в конечном счете отражает физические процессы. Ширина функции Лоренца (лоренциан) связана со временем жизни возбужденного состояния, в то время как ширина функции Гаусса (гауссиан) отражает экспериментальное разрешение, а также уширение, вызванное возбуждением фононов [41].

На первой ступени декомпозиции производится вычитание фона, который возникает в первую очередь из-за неупругих потерь энергии электронов. Их называют также вторичными электронами. Существующий метод Тугарда (Tougaard) даёт хорошие результаты, т.к. учитывает длину свободного пробега и сечение рассеяния движущихся в твердом теле электронов, т.е. учитывает сущность процесса. Однако он очень трудоемок и требует, чтобы спектр был записан в интервале энергий более 100 эВ (при ширине пика в несколько эВ). Поэтому чаще всего используют различные функции, не отражающие сущность рассеяния, но дающие хорошие результаты. Конкретная функция выбирается в зависимости от конкретных условий съёмки спектра. Например, полином третьей степени хорошо описывает фон в диапазоне малых энергий электронов [42].

В любом случае разложение пиков фотоэмиссии на компоненты в первую очередь основывается на нескольких предположениях, таких как химсостав (следовательно, возможные химсдвиги), связи на поверхности (число неэквивалентных мест) и т.п. Это позволяет сделать первоначальные допущения о параметрах: числе компонент, их приблизительном положении на энергетической шкале. Далее производится подгонка этих параметров для получения лучшего совпадения теоретически синтезированного пика с экспериментальным.

Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением валентной зоны дает дополнительную информацию к той, которую обычно получают из спектроскопии глубоких уровней. В частности ФЭС-УР позволяет построить структуры электронных зон поверхности и объема в зависимости от волнового вектора. На рис. II-8 представлена схема геометрии эксперимента фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Как ясно из названия, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением используется для изучения интенсивности фотоэлектронов в зависимости от азимутального и полярного углов вылета электронов из образца. При этом используется энергоанализатор с малой угловой апертурой. Угол вылета электронов дает волновой вектор конечного состояния, зная который можно найти волновой вектор начального состояния внутри кристалла.

Таким образом, измеряя энергию и волновой вектор электронов, эмиттированных твердым телом, можно построить поверхностную зонную структуру. В процессе возбуждения должен выполняться закон сохранения энергии и импульса. Когда электрон покидает твердое тело, компонента его волнового вектора, перпендикулярная поверхности, изменяется из-за преломления и Брэгговского рассеяния.

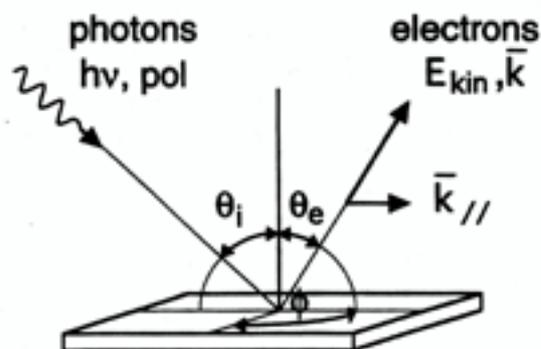


Рис. II-8. Схема геометрии эксперимента фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

Однако, компонента волнового вектора электрона, параллельная поверхности, сохраняется, что существенно упрощает построение зонной структуры поверхности. Энергия и импульс свободного электрона в вакууме связаны соотношением:

$$E_{\text{kin}} = p^2/2m.$$

Таким образом, компонента волнового вектора, параллельная поверхности, может быть выражена через кинетическую энергию и угол эмиссии электронов относительно нормали к поверхности образца Θ_e :

$$k_{\parallel} = (2\pi/h)(2m \cdot E_{\text{kin}})^{1/2} \sin\Theta_e.$$

Если кинетическая энергия выражается в электрон - вольтах, то формула принимает вид:

$$k_{\parallel} = 0,512 \cdot E_{\text{kin}}^{1/2} \sin\Theta_e,$$

где k_{\parallel} выражается в Å^{-1} .

Более подробное описание фото электронной спектроскопии поверхности твердого тела можно найти, например в [3, 43, 44, 45].

2.2. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп

СТМ позволяет получать рельеф поверхности на атомном уровне в реальном пространстве. В отличие от оптического микроскопа он не позволяет непосредственно увидеть данный участок поверхности. Информация записывается локально при сканировании от точки к точке. СТМ относится к категории микроскопов локального зондирования [46, 47].

Принцип работы микроскопа очень прост (рис. II-9). Острая электропроводящая игла перемещается в трех измерениях на уровне долей ангстрем с помощью сканера, выполненного из трех взаимно перпендикулярных пьезоэлектрических стержней (классический вариант). Однако в современных СТМ обычно применяют трубчатые сканеры, позволяющие сделать конструкцию более компактной и существенно повысить собственную резонансную частоту прибора. В процессе работы острие иглы

приближается к электропроводящей поверхности на расстояние в несколько \AA , при котором волновые функции образца и иглы частично перекрываются, и после приложения разности потенциалов между иглой и образцом возникает слабый туннельный ток. Величина тока экспоненциально зависит от размера туннельного промежутка и обычно меняется на порядок при изменении промежутка на 1\AA .

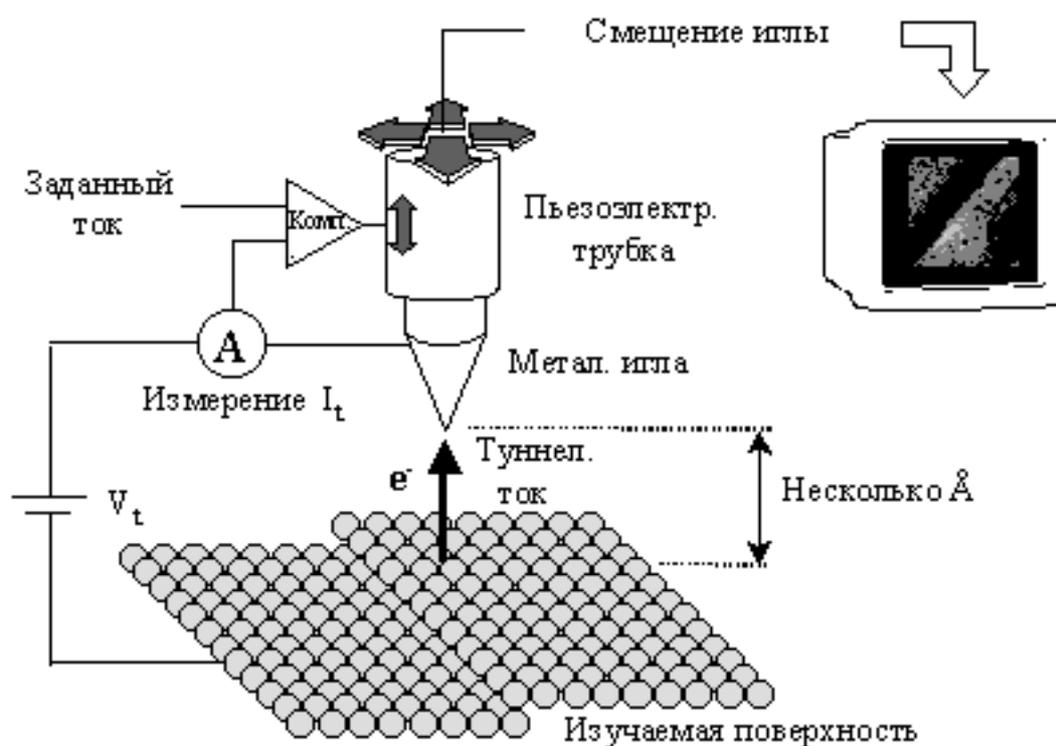


Рис. II-9. Принципиальная схема туннельного микроскопа. Металлическая игла закреплена на трубчатом X , Y , Z пьезосканере, который управляет ее сканированием по поверхности образца. Обратная связь регулирует напряжение на Z для поддержания постоянного туннельного тока.

При перемещении иглы над поверхностью на некотором неизменном расстоянии от неё, можно измерить ток в каждой точке исследуемого участка и тем самым получить изображение рельефа поверхности, т.к. величина тока, как уже говорилось выше, экспоненциально зависит от расстояния иглы до поверхности (*метод фиксированного Z*). Используя туннельный ток в качестве управляющего сигнала для подачи напряжения на пьезоэлектрический

стержень Z , можно поддерживать размер туннельного промежутка с точностью сотых долей \AA . Типичные величины туннельного тока и напряжения в зазоре составляют соответственно $0,1 - 1 \text{ нА}$ и $1 \text{ мВ} - 5 \text{ В}$. В процессе сканирования иглы вдоль поверхности образца с помощью пьезоэлектрических стержней X и Y , система обратной связи поддерживает туннельный зазор постоянным, а напряжение, подаваемое на пьезоэлектрический стержень Z , используется для регистрации топографии поверхности (*метод фиксированного тока*).

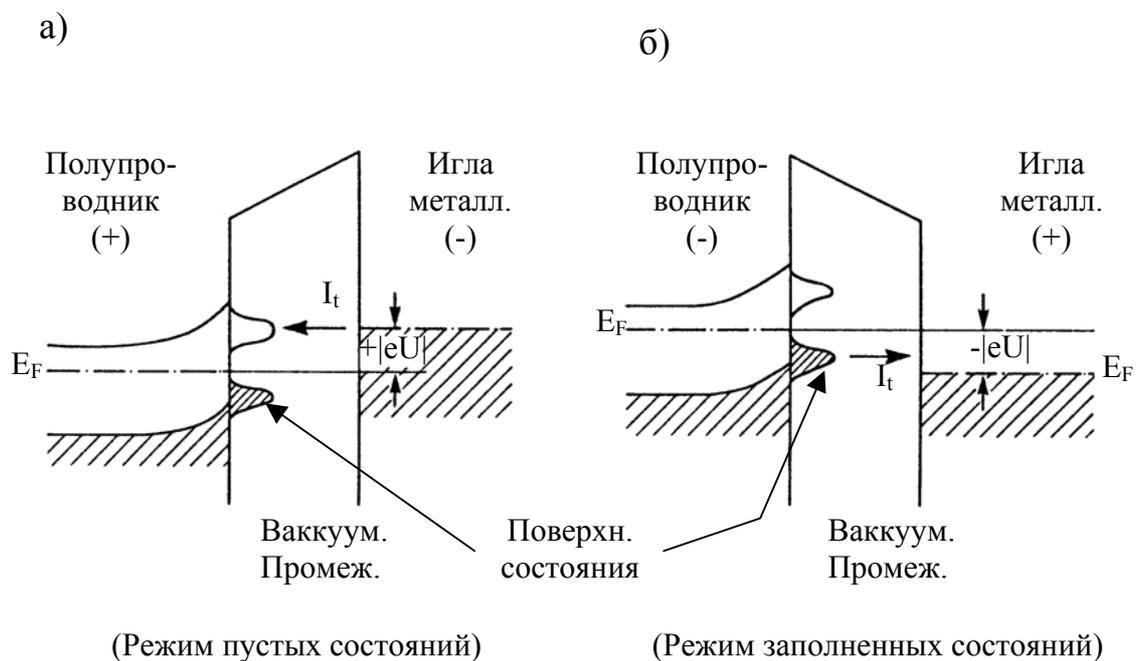


Рис. II-10. а) Схематическая диаграмма энергетических уровней иглы СТМ и образца, разделенных туннельным промежутком. На образец подается положительное (а) или отрицательное (б) смещение по отношению к игле. Соответственно: (а) электроны из металлической иглы попадают в (зондируют) пустые поверхностные состояния или (б) из заполненных поверхностных электронных состояний попадают в металлическую иглу (зондирование заполненных состояний).

Необходимо отметить, что получаемое изображение не просто представляет изменение топографии поверхности. Изменения туннельного тока, а следовательно, и смещение иглы к (или от) поверхности, зависят как от изменений в топографии, так и от изменений локальной плотности

электронных состояний. Следовательно, полученное изображение поверхности представляет собой комбинацию изменений топографии и электронной структуры. Следует также обратить внимание на то, что разность потенциалов между иглой и образцом может быть положительной или отрицательной. Это означает, что электроны могут покидать образец и собираться иглой (СТМ регистрирует заполненные состояния поверхности) или наоборот покидать иглу и попадать на образец (СТМ регистрирует незаполненные состояния поверхности). Схематически это представлено на рис II-10.

Понимание туннелирования в одномерном приближении возникло с первых дней появления идей квантовой механики. Величина туннельного тока экспоненциально зависит от расстояния между иглой и поверхностью.

В первом приближении: $I \sim (U/d)\exp(-kd\sqrt{\Phi})$, где d - размер туннельного промежутка, U - туннельное напряжение, k - обратная величина длины затухания волновой функции в барьере, Φ - локальная эффективная работа выхода ($\Phi \gg eU$). Однако для теоретической интерпретации СТМ изображений потребовались существенно более сложные подходы. Заметный вклад в разработку теоретических методов по интерпретации СТМ изображений внес сотрудник ИФТТ Молотков С.Н. со своей группой (см. например [48] и ссылки в ней), а также J. Tersoff and D. R. Hamann [49].

Порядки величин, используемых в СТМ:

- Туннельный ток: от нескольких пико- до нескольких наноАмпер
- Напряжение смещения между образцом и иглой: от нескольких миллиВольт (металлы) до нескольких Вольт (полупроводники)
- Точность вертикального смещения иглы: $\sim 0.01 \text{ \AA}$
- Размер изображения: от нескольких нанометров до нескольких микрон
- Длительность записи изображения: от десятков секунд до нескольких минут.

Сканирующая туннельная спектроскопия

Зависимость величины туннельного тока от электронной структуры поверхности дает возможность проводить спектроскопические исследования. В данной работе использовались два типа таких исследований.

Первый заключается в получении изображения одного и того же участка поверхности при различной полярности, что дает распределение по поверхности заполненных и пустых состояний. Так может быть получена интересная информация, например, о распределении заряда димеров.

Более прогрессивным методом является получение вольт-амперных характеристик (ВАХ) для любой точки поверхности. При этом отключается обратная связь пьезоэлектрического стержня Z (как в случае получения рельефа поверхности *методом фиксированного Z*), и поддерживается постоянной величина туннельного зазора. Этот тип измерений является достаточно прямым способом получения плотности поверхностных состояний, которая отражается в производной тока по напряжению. Такой способ изучения плотности поверхностных состояний менее эффективен по сравнению с фотоэлектронной спектроскопией в области энергетического разрешения и количественного определения плотности состояний. Однако его локальность просто уникальна: он позволяет получить разницу в плотности состояний на атомном уровне, в то время как фотоэлектронная спектроскопия даёт усреднённую информацию от $\sim 10^{14}$ атомов. Кроме того, этот метод имеет ещё одно неоспоримое преимущество: в одном и том же измерении регистрируются одновременно заполненные и пустые состояния (в ФЭС – только заполненные).

В данном цикле исследований электронные свойства различных поверхностных сверхструктур изучались преимущественно методом ФЭС и, как правило, с использованием синхротронного излучения. Это дает возможность использовать широкий диапазон энергий, уникальные возможности синхротронного излучения, угловое разрешение, позволяющее изучать дисперсию поверхностных состояний и т.п.

Как уже отмечалось, СТС позволяет оценить электронные свойства локальных элементов структуры: их металлический или полупроводниковый характер, открытие или закрытие щели при осаждении адсорбата на поверхности и т.п. [50] В данной работе мы использовали спектроскопию как локально, в определённых точках поверхности, так и равномерно по поверхности методом сетки. В этом методе полученное сканированием изображение участка поверхности как бы покрывается сеткой, в узлах которой проводится спектроскопия. При этом размер ячейки сетки может составлять несколько ангстрем, а число снятых спектров может достигать нескольких тысяч для определенного изображения поверхности. Таким образом «наложением» сетки на изображение рельефа можно легко найти соответствие между определённым спектром и локальным элементом структуры.

2.3. Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов использует волновые свойства электронов для определения чистоты поверхности, наличия или отсутствия упорядочения, изучения поверхностных структур и их эволюции при адсорбции, наличия фазовых переходов и т.п. В дифрактометре медленных электронов пучок первичных электронов с определенной энергией ($E_p \approx 10 \div 300$ эВ) падает на образец примерно по нормали к нему, а затем анализируются упруго отраженные электроны, попадающие после ускорения высоким напряжением (≈ 6 кэВ) на флюоресцентный экран. Чтобы отсечь неупруго отраженные электроны на одну из сеток, находящуюся между образцом и экраном, подается соответствующий задерживающий потенциал. В связи с тем, что $E_p \approx 10 \div 300$ эВ упруго отраженные электроны выходят из образца, успев продифрагировать только на первых 2-3 монослоях. Поэтому в направлении, нормальном к поверхности, теряется периодичность и как следствие в этом направлении в обратной решетке вместо узлов появляются стержни, которые практически при любой энергии первичных электронов пересекаются со сферой Эвальда. Последнее обстоятельство означает, что на флюоресцентном

экране при изменении энергии падающих электронов всегда наблюдаются дифракционные пятна. Естественно, мы не учитываем в данном рассмотрении возможности многократного рассеяния. Кроме того, из-за наличия некоторой трехмерности (анализируются 2-3 монослоя), стержни обратной решетки слегка модулированы. Эти факторы сказываются на некоторой модуляции интенсивности, но не на самом наличии рефлексов и их местоположении.

2.4. Электронная Оже-спектроскопия

При достаточно большой энергии электрона, фотона или иона, падающего на поверхность твердого тела, на глубоком уровне E_1 атома может возникнуть дырка, наличие которой способно приводить к Оже-процессу: электрон с более мелкого уровня E_2 имеет возможность заполнить эту дырку, передавая высвободившуюся дискретную энергию электрону, находящемуся на более высоком уровне E_3 . В первом приближении Оже-электрон, вылетающий с уровня E_3 в вакуум, будет иметь кинетическую энергию

$$E_{\text{kin}} = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi,$$

где Φ - работа выхода, а E_i известны практически для всех атомов и в твердом теле отсчитываются от E_F . Таким образом, очевидно, что E_{kin} не зависит от энергии падающего электрона и, следовательно, является “паспортом” данного атома. Обычно в Оже-спектроскопии для возбуждения используются электроны с энергией 3 кэВ, что определяется высоким сечением образования дырок на глубоких уровнях. Поскольку Оже-электроны обычно имеют $E_{\text{kin}} = 10 - 1000$ эВ, они обладают малой длиной свободного пробега и вылетают в вакуум только из нескольких атомных слоев приповерхностной области. Это определяет высокую чувствительность метода к поверхности. Зная энергии и относительные интенсивности Оже -пиков чистых веществ и сравнивая амплитуды экспериментально померенных пиков от изучаемого образца, можно обнаружить не только наличие в нем элементов, но и полуколичественно определить их концентрацию. Факт независимости кинетической энергии Оже -пиков от энергии падающего электрона (фотона,

иона) во многих случаях существенно упрощает процедуру идентификации пиков в Оже - электронной спектроскопии [51].

2.5. Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов

В методе спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ) анализируется энергетическое распределение пиков неупруго рассеянных электронов [52]. Эти пики появляются в спектре в результате потери энергии электронами, падающими на изучаемую поверхность на возбуждение переходов из заполненных состояний в пустые или на коллективные возбуждения. В качестве первичного пучка используется поток моноэнергетичных электронов с энергией E_p от нескольких эВ для СХПЭЭ высокого разрешения до несколько десятков эВ. Энергетическое положение анализируемых пиков отсчитывается от пика упруго отраженных электронов. Из коллективных возбуждений обычно рассматривают поверхностные и объемные плазмоны, поскольку детектирование колебательных мод требует очень высокого энергетического разрешения, а следовательно, и специальной техники. Большим достоинством СХПЭЭ является возможность получения информации о пустых состояниях при наличии информации о заполненных, а поскольку основным методом изучения заполненных состояний в данном цикле работ является ФЭС, то СХПЭЭ становится естественным дополнением к ней при изучении электронной структуры.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что проводились измерения также другими методами. Например, автор данной диссертации проводил исследования поверхности кремния и методом стоячих рентгеновских волн (X-ray standing waves) [53, 54] (детали метода можно найти, например, в [55, 56, 57]), однако результаты этих и некоторых других измерений не вошли в диссертацию, а поэтому описание соответствующих методик опускается.

3. Аппаратура для исследований

Все измерения были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума. В процессе проведения измерений или приготовления поверхностей давление остаточных газов в зависимости от типа эксперимента или используемой камеры находилось в пределах $3 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-10}$ торр. В зависимости от конкретной задачи использовались электронные спектрометры фирмы VG Scientific: ESCALAB-5 и ISPRAPHOT соответственно в ИФФТ АН РАН (Россия) и в Центре ядерных исследований в Сакле (Франция), а также других фирм на источниках синхротронного излучения в следующих лабораториях: LURE, 3 спектрометра (Франция), BESSY и HASYLAB (Германия), SRC в Мэдисоне (США), MAX-Lab (Швеция), ELETTRA (Италия). Кроме того, в Центре ядерных исследований в Сакле (Франция) проводились измерения и на уникальном сканирующем туннельном микроскопе VT STM фирмы Omicron, позволяющем получать топографию с атомным разрешением и спектроскопию поверхности в интервале температур 40К -1200К.

Каждый спектрометр с теми или иными вариациями снабжен оптикой ДМЭ, анализатором энергий электронов, электронными ионными пушками, источниками рентгеновского и ультрафиолетового излучений и т.п., что позволяет в условиях СВВ готовить поверхности и *in situ* изучать атомную и электронную структуры, фазовые переходы и т.п. Количество наименований СВВ электронных спектрометров, как впрочем, и самих фирм их производящих исчисляется единицами. Поскольку ни одна фирма не в состоянии учесть все потребности исследователей (количество разнообразных задач, которые решаются, на порядки больше фирменных разработок), то для конкретных измерений каждый используемый стандартный спектрометр требовал определенных конструктивных и методических доработок.

3.1. Электронный спектрометр ISPRAPHOT

В качестве примера ниже приводится краткое описание спектрометра ISPRAPHOT (рис. II-11), используемого в центре ядерных исследований в

Сакле (Франция). ISPRAPHOT (*Interfaces et Surfaces Propres et Recouvertes d'Adsorbats étudiées par PHOTOémission*) представляет собой ансамбль из двух соединенных между собой сверхвысоковакуумных камер с давлением остаточных газов $5 \cdot 10^{-11}$ Торр.

Главная камера снабжена:

- источниками рентгеновского излучения с энергиями 1486.6 эВ (Mg), и 151.6 эВ (Zr).
- источником ультрафиолетового излучения с энергиями 16.85 эВ (Ne I), 21.2 эВ (He I) и 40.8 эВ (He II)
- полусферическим анализатором энергий электронов CLAM 2, позволяющим анализировать фотоэлектроны как с угловым разрешением, так и в режиме интегрирования по углам.

Кроме того, камера снабжена ДМЭ, масс-спектрометром газов, различными источниками напыления металлов и полупроводников на исследуемую поверхность, системой ввода сверхчистых газов, камерой быстрого ввода образцов и др.

Вторая камера содержит испарители, систему ввода сверхчистых газов, ДМЭ, системы охлаждения и нагрева образцов и др.

В целом эти установки позволяют готовить поверхности, напылять на поверхность различные металлы, адсорбировать различные газы в молекулярном или атомном состояниях, изучать фазовые переходы на поверхностях образца в интервале температур 78К – 1500К, изучать химсостав поверхности, изучать глубокие уровни (с низким разрешением) и электронную структуру валентной зоны с высоким угловым разрешением, не превышающим $\pm 0.5^\circ$. Детальное обсуждение описанных кратко в этой главе, а также других методов и различной аппаратуры для исследования поверхности твердых тел в условиях сверхвысокого вакуума можно найти, например, в монографии [58].

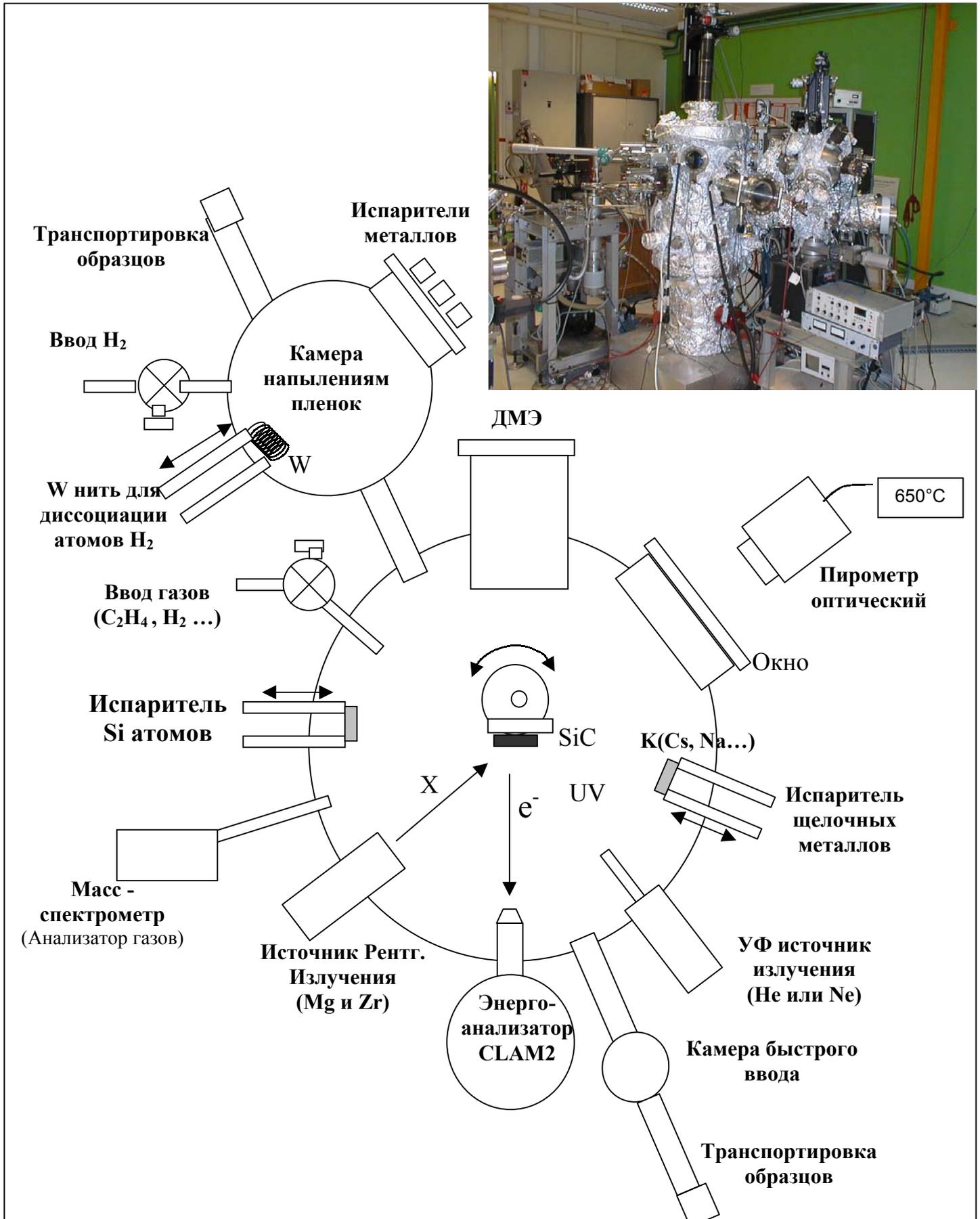


Рис. II-11. Сверхвысоковакуумный электронный спектрометр.

4. Выводы по главе II

Для электронных спектрометров ESCALAB-5 фирмы VG Scientific и LAS-2000 фирмы Riber в лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников в сотрудничестве с другими ее сотрудниками были сделаны следующие усовершенствования:

1) Разработаны и изготовлены специальные манипуляторы для камеры анализа и камеры подготовки образцов, позволяющие с помощью прокачки жидкого гелия через особый теплообменник готовить и изучать поверхности в интервале температур 10К - 1200К. Фактически эти спектрометры стали первыми в мире стандартными СВВ электронными спектрометрами, позволяющими получать температуру образца, близкую к гелиевой.

2) Разработаны и изготовлены специальные устройства для получения атомарно-чистых поверхностей скалыванием в условиях СВВ. При этом один из них оказался настолько удачным и универсальным, что без каких-либо переделок с успехом использовался (и используется в настоящий момент) не только на всех перечисленных выше спектрометрах, но также и на новом синхротроне в Триесте (Италия).

3) Разработаны и изготовлены различные держатели образцов, позволяющие производить скалывание, наносить ультратонкие слои металлов, менять образцы, не нарушая вакуума и одновременно со стандартными проводить электрические измерения (например, изучать проводимость поверхности) вплоть до 10К, измерять температуру образца с помощью расположенного в непосредственной близости от него угольного термометра сопротивления и т.п.

4) Разработаны и изготовлены различные источники для получения на изучаемых поверхностях ультратонких слоев металлов заранее заданной толщины при сохранении условий СВВ.

Глава III. Поверхность β – SiC(100): атомная структура и электронные свойства

1. Введение

В значительной степени благодаря созданию и бурному развитию микроэлектроники, мы стали свидетелями, а многие – и участниками необозримого количества исследований “традиционных” полупроводников, что привело к фантастическому прогрессу во многих областях техники, но особенно – в разработке и производстве компьютеров. Еще 7 – 10 лет назад невозможно было себе представить компьютер карманного размера с оперативной памятью в 250 мегабайт. Даже объем жесткого диска у стандартного IBM совместимого компьютера составлял обычно 40 мегабайт. Однако в последнее десятилетие исследователи все возрастающее внимание стали уделять так называемым “нетрадиционным” материалам, среди которых особое место заняли соединения элементов четвертой группы: $A^{IV}B^{IV}$. И это не случайно, т.к. по числу публикаций, по крайней мере, в области физики твердого тела, в последние два – три десятка лет бесспорное лидерство занимают именно элементы четвертой группы.

Предметом исследований, представленных в этой главе является SiC – единственное бинарное соединение элементов этой группы, существующее в твердой фазе. Точнее – поверхность (100) кубической фазы β – SiC. Как материал карбид кремния используется достаточно давно, и можно насчитать даже несколько работ, опубликованных в середине 80 – х годов, которые были посвящены изучению поверхности карбида кремния, но фактически интенсивные исследования поверхности этого полупроводника начались менее 10 лет назад, после того, как научились более или менее воспроизводимым способом приготавливать поверхность. Здесь можно найти полную аналогию с физикой полупроводников: хотя первые исследования проводились и в тридцатые годы, но понимание явлений, настоящее бурное развитие исследований началось в пятидесятых годах, когда научились получать очень

чистые кристаллы полупроводников и затем легировать их контролируемым образом.

Как оказалось, поверхность β – SiC(100), как впрочем, и сам материал, обладают удивительными свойствами, существенно отличающими их, например, от кремния. Эти свойства уже сейчас можно было бы использовать для производства микроэлектронных приборов. Целью данной главы является на основе краткого анализа состояния знаний в этой области к середине 90-х годов определить важнейшие направления дальнейших исследований, постановку задач и проведение экспериментальных и теоретических исследований, направленных на выполнение этих задач. Как будет видно, нам, кажется, удалось за последние 5-6 лет существенно продвинуться в понимании структуры и свойств поверхности β – SiC(100) и на основе этого предложить несколько идей по возможности ее использования в некоторых направлениях техники.

2. Общая характеристика карбида кремния

Значительный вклад в развитие технологии выращивания кристаллов карбида кремния и в исследование их объемных свойств был внесен В.М. Таировым и сотрудниками Электротехнического Института, а также А.О. Константиновым и сотрудниками ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе (Санкт – Петербург, Россия) [12].

SiC представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной, имеющий 50% атомов кремния и 50% атомов углерода. Известно более 200 политипов SiC. Они отличаются порядком чередования двойных плоскостей Si – C. В каждом из политипов атомы одного типа являются центром тетраэдра, в вершинах которого находятся 4 атома другого типа (рис. III–1). Существует много гексагональных фаз (2Н, 4Н, 6Н...), сгруппированных под общим названием α . Наиболее часто в научной литературе встречаются фазы 4Н и 6Н, которые представляют собой чередование соответственно ABCB – ABCB и

ABCACB – ABCACB. Фаза 2H имеет идеальную классическую гексагональную структуру вюрцита (AB – AB).

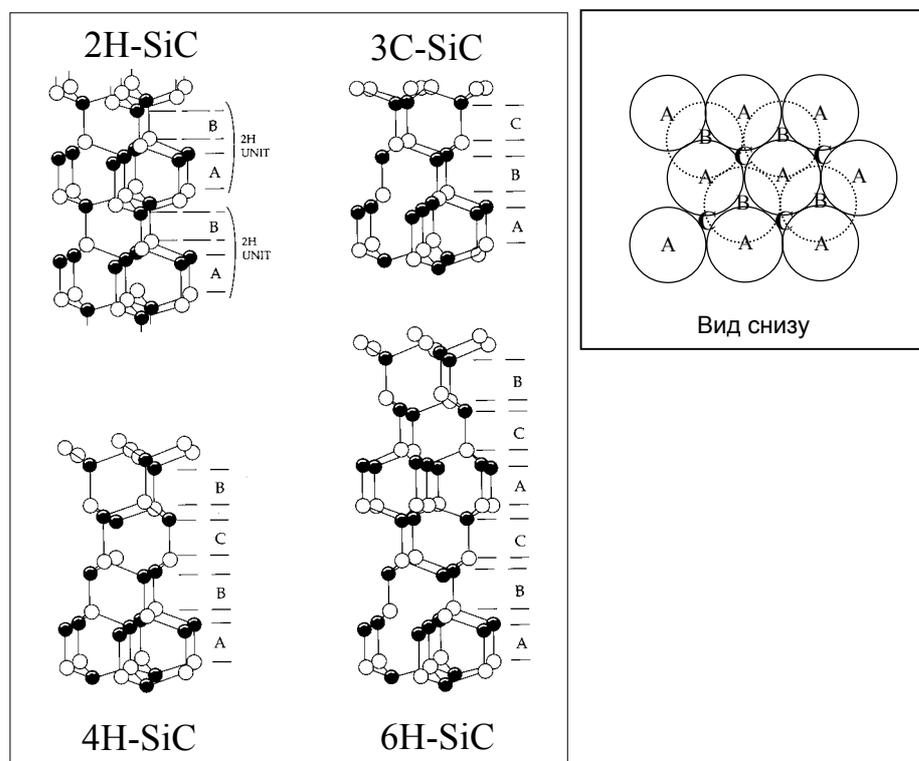


Рис. III-1. Последовательность двойных плоскостей Si-C в политипах 2H, 3C, 4H и 6H карбида кремния.

Предметом данного обзора является поверхность кубической фазы (ее часто обозначают β или 3C). Она характеризуется чередованием типа ABC – ABC. Этот тип SiC существует в форме объемных кристаллов очень малого размера (несколько кубических миллиметров) и низкого качества (со значительным количеством дефектов по сравнению с массивными кристаллами α – SiC). Кубический карбид кремния существует также в виде тонких пленок, выращенных на кремниевых подложках. Эти пленки являются монокристаллическими, имеют достаточно высокое качество и могут достигать толщины в несколько микрон и диаметра – порядка 100 мм. Структуре и свойствам поверхности таких кристаллических пленок и посвящена данная глава.

β -SiC имеет кристаллическую структуру типа цинковой обманки (рис. III-2). Это означает, что ее решетка состоит из двух гранецентрированных решеток, одна из которых сдвинута по отношению к другой в направлении диагонали куба на одну четвертую ее длины. При этом одна из решеток состоит из атомов кремния, другая – из атомов углерода. К тому же в направлении $\langle 100 \rangle$ кубический карбид кремния представляет собой чередующуюся последовательность атомных плоскостей кремния и углерода. В случае идеального кристалла поверхность (100) может быть образована или только из атомов Si, или только из атомов C.

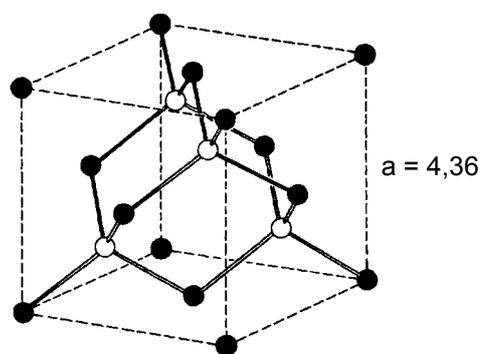


Рис. III-2. Кристаллическая структура β -SiC (типа цинковой обманки)

Вследствие большой разницы в электроотрицательности между атомами кремния и углерода, SiC является ионным материалом. Это означает, что значительная часть заряда атомов кремния переносится к атомам углерода. В объеме плоскости атомов углерода заряжены отрицательно, в то время как плоскости атомов кремния – положительно. Эта особенность в сочетании с тем фактом, что у β -SiC размер элементарной ячейки на 22% больше, чем у алмаза и на 20% меньше, чем у кремния, является основным отличием данного материала от наиболее близких к нему – алмаза и кремния.

SiC обладает очень важными свойствами. Благодаря сильной связи Si – C, его твердость и износостойкость уступают только алмазу и нитриду бора,

поэтому он давно используется для производства режущих и полирующих материалов. Однако в настоящее время он рассматривается чаще всего как материал для электроники будущего [13, 14, 15, 59]. Широкая запрещенная зона позволяет использовать полупроводниковые свойства SiC при высоких температурах, когда кремний уже проявляет собственную проводимость. Высокое значение насыщения подвижности электронов в сочетании с высоким напряжением пробоя может использоваться для производства высокочастотных приборов высокой мощности. В то же время его теплопроводность превышает таковую для меди, что в свою очередь способствует использованию SiC в приборах высокой мощности, благодаря его способности хорошо отводить тепло, выделяемое при работе прибора. И, наконец, нужно отметить его радиационную и химическую стойкость. Эти свойства дают возможность использования SiC в особо тяжелых условиях работы, например, в ядерных реакторах или в космосе. В таблице III – 1 приводятся некоторые свойства SiC в сравнении с аналогичными свойствами для кремния. И все же, из-за отсутствия простой технологии производства карбид кремния пока еще не может заменить в электронике кремний. Однако благодаря значительным усилиям промышленных лабораторий, особенно в Японии и Америке, в этом направлении все более и более очевиден прогресс [13, 14, 15, 59]. Уже в настоящее время карбид кремния используют для производства мощных высокочастотных приборов, способных работать при высоких температурах и в химически агрессивных средах. Кроме того, на его основе изготавливают электролюминесцентные приборы, детекторы видимого и ультрафиолетового излучения. Практически все типы приборов могут быть реализованы на основе SiC: диоды, тиристоры, полевые транзисторы и т.п. Однако из-за большой плотности дефектов в настоящий момент возможность производства больших интегральных схем пока находится под вопросом. Для электроники среди всех политипов наиболее привлекательна кубическая модификация SiC, в частности, благодаря особенно высокой подвижности электронов. Однако в настоящее

время промышленностью в основном используется гексагональный SiC, т.к. для него разработана технология производства кристаллов более высокого качества и больших размеров.

Таблица III–1. Некоторые свойства SiC в сравнении с аналогичными свойствами для кремния:

Свойства	SiC	Si
Запрещенная зона (эВ)	Прямая 2.4	Непрямая 1.1
Поле пробоя (МВ/см)	2.0	0.3
Теплопроводность (Вт/см К)	4.9	1.5
Максимальная скорость электронов (10^7 см/сек)	2.7	1
Точка плавления (°С)	2830	1400

Тем не менее β – SiC используется для производства датчиков, работающих при $T \geq 500^\circ\text{C}$. Кроме того, кристаллы кубического карбида кремния являются отличными подложками при выращивании важных для оптики нитридов. И, наконец, β –SiC используется для производства многослойных материалов типа α – SiC / β – SiC. Запрещенная зона карбида кремния существенно зависит от структуры политипа (от 2.4 эВ для 3С до 3.3 эВ для 4Н). Выращивание кристаллов с такими структурами позволит реализовать транзисторы на гомо – переходах (типа НЕМТ), которые с успехом могут применяться для работы с высокими частотами и мощностями. Поэтому сейчас большие усилия прилагаются к разработке технологии производства кубической модификации карбида кремния, что, без сомнения, не может не привести к широкому использованию этого материала.

И в заключение нельзя не отметить еще одно обнаруженное недавно свойство: на поверхности SiC(100) могут образовываться самоорганизующиеся одномерные нанобъекты (одномерные структуры). Наноструктурами

называются объекты, состоящие из элементов, размер которых, по крайней мере в одном из измерений, составляет несколько нанометров или меньше. В общем случае наноструктуры подразделяют на 3 категории: наноструктуры типа 2D (ультратонкие моно – и многослойные пленки), типа 1D (квантовые нити, линейные цепочки атомов) и типа 0D (квантовые кластеры).

В последние несколько лет исследование структуры низкоразмерных объектов и их свойств (электронных, оптических, химических) испытывает настоящий бум [60, 61]. Одномерные структуры получить гораздо сложнее и поэтому, несмотря на значительные усилия, они изучены гораздо хуже, чем структуры типа 0D и 2D. Предложено много методов получения одномерных структур, при этом каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

Один из методов заключается в манипулировании индивидуальными атомами на подложке и создании из этих атомов одномерных объектов желаемой формы [62]. Возможность реализации этого метода появилась с изобретением туннельного микроскопа. Преимуществом метода является возможность получения структуры фактически любой заранее заданной формы. Недостатком – длительность процесса, ограничивающая возможность создания структур с достаточно большим числом атомов.

Обнаруженное свойство поверхности SiC(100) образовывать самоорганизующиеся одномерные нанобъекты (одномерные структуры) имеет огромное преимущество: можно быстро и в больших количествах выращивать структуры с большим числом атомов в каждом объекте. Этим свойством обладает очень ограниченное число систем, при этом особенно важно, что структуры, получаемые на поверхности SiC(100) проявляют уникальную стабильность в широкой области температур.

В большинстве работ, представленных в этой главе, были использованы высококачественные пленки SiC с поверхностью (100), выращенные на подложках кремния (100) группой Thierry Billon в лаборатории CEA – LETI (Гренобль, Франция) эпитаксией из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor

Deposition) используя SiH_4 и C_3H_8 . Кроме того, часть образцов была выращена André Leycuras в CRHEA (Sophia – Antipolis, Франция), Yves Monteil в l'Université Claude Bernard (Lyon I, Франция) и в лаборатории профессора Таирова Ю.М. в Электротехническом Институте Санкт – Петербурга.

3. β – SiC(100) кремниевая поверхность стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем кремния

3.1 Общее состояние проблемы

Как уже говорилось выше, в направлении $\langle 100 \rangle$ кубического кристалла карбида кремния имеет место чередование атомных плоскостей кремния и углерода. Поэтому идеальная поверхность β – SiC(100) может состоять или из атомов Si или из атомов C. Естественно, можно приготовить поверхность, обогащенную кремнием (напылением избыточного количества Si в условиях вакуума) или обогащенную углеродом (десорбцией кремния). Данный раздел посвящен как состоянию знаний о возможных структурах чистой поверхности (100) кубического карбида кремния на момент постановки задачи дальнейших исследований, так и новым исследованиям, проведенным при участии автора данной работы. На рис. III– 3 схематически представлены различные структурные модели, предложенные для этой поверхности (см. текст). Ввиду достаточно большого числа структур, выявленных при изучении чистой поверхности β – SiC(100), первоначальное прочтение предлагаемого ниже раздела может потребовать некоторых усилий. Для облегчения его восприятия можно использовать приведенные в приложении сводные таблицы структур и методов их получения (стр. 194-195).

3.1.1. Структура 2×1 кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава, наблюдаемая при комнатной температуре

Впервые данные о существовании на поверхности β – SiC(100) структуры 2×1 были опубликованы в 1986 году Dayan [63], Bellina *et al.* [64] и Kaplan *et al.* [65]. Методом рассеяния ионов средних энергий (MEIS) Hara *et al.* [66] выяснили, что поверхность карбида кремния, обладающая этой структурой,

имеет один монослой атомов кремния. Поверхность (100) карбида кремния похожа на (100) чистого кремния при комнатной температуре, которая имеет структуру 2×1 , состоящую из димеров кремния. При понижении температуры кристалла кремния, его поверхность испытывает фазовый переход: Si(100) 2×1 – Si(100) $c(4 \times 2)$. В этой низкотемпературной поверхностной фазе вдоль цепочки димеров имеет место альтернативное чередование асимметричных димеров. Другая структура – $c(4 \times 2)$ на поверхности β – SiC(100) была обнаружена в 1989 году Kaplan *et al.* [67]. По аналогии со структурой Si(100) $c(4 \times 2)$ была предложена модель, согласно которой поверхность β – SiC(100) $c(4 \times 2)$ состоит из асимметричных антикоррелированных димеров (рис. III – 3). Экспериментально эту структуру получить очень трудно, и поэтому большинство исследовательских групп, как экспериментаторов, так и теоретиков, долгое время ее даже не упоминали. Только в 1996 году было опубликовано первое исследование структуры $c(4 \times 2)$ [68]. При этом использовался метод фотоэмиссии с глубокого уровня Si_{2p}. Декомпозиция спектра этого уровня на три компоненты (две из которых – поверхностные), а также слишком большое отношение суммы интенсивностей поверхностных компонент к интенсивности объемной компоненты привели к выводу о том, что на поверхности β – SiC(100) находится более одного монослоя атомов кремния. Сразу необходимо отметить, что поверхности многих полупроводников испытывают реконструкцию с образованием димеров. При этом уменьшается число «болтающихся» связей на поверхности, т.к. атомы группируются в пары (димеры) с образованием σ связей, параллельных поверхности. Оставшиеся «болтающиеся» связи, как правило, хотя и более слабо, но тоже взаимодействуют между собой с образованием π связей, тем самым еще более понижая поверхностную энергию.

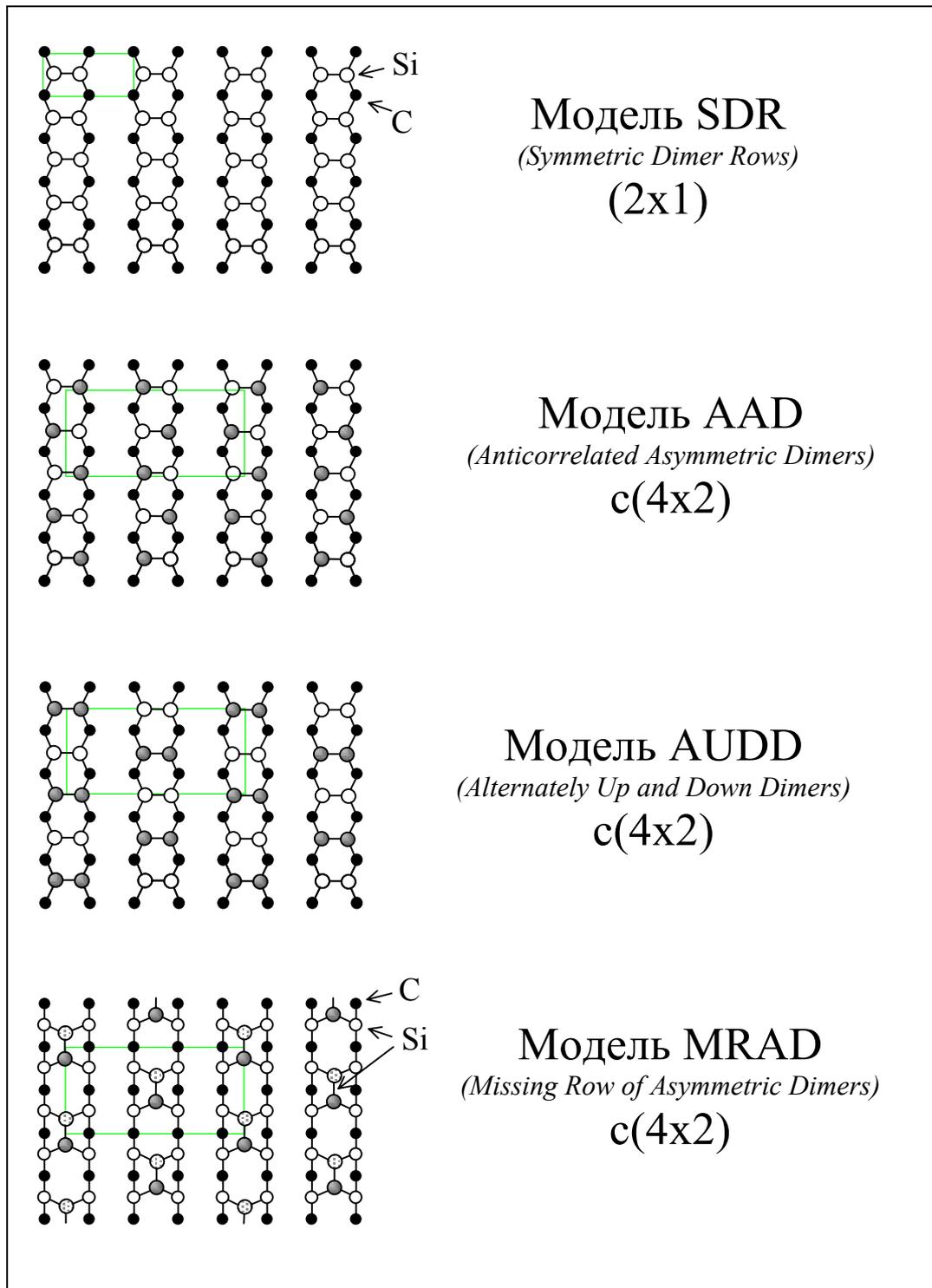


Рис. III-3. Модели структур поверхности β -SiC(100) 2x1 и c(4x2) (в соответствии с [94]).

Анализируя экспериментальные данные по дифракции медленных электронов с помощью динамической теории дифракции, Powers *et al.* [69] предложили следующую модель структуры β – SiC(100) 2×1 : атомы кремния формируют сильно связанные асимметричные димеры, наклоненные в одну и ту же сторону и образующие длинные линии в направлении, перпендикулярном к направлению димерной связи.

Что касается теории, то все полуэмпирические расчеты приводят к выводу о наличии сильной связи в димерах для структуры 2×1 . При этом некоторые из них отдают предпочтение асимметричным димерам [70], другие считают, что димеры симметричны [71,72,73,74,75,76,77,78]. С другой стороны *ab-initio* расчеты, выполненные Sabisch *et al.* [79], Käckell *et al.* [80] и Catellani *et al.* [81], приводят к выводам, что межатомная связь в димерах слабая, а межатомное расстояние – большое. Эти расчеты противоречат выводам, сделанным на основе экспериментальных данных по дифракции медленных электронов [69]. Однако, как будет показано ниже, при комнатной температуре структура 2×1 образуется, по-видимому, вследствие загрязнения поверхности, наличия большого числа дефектов или просто ее дегенерации. На самом деле эта структура существует при $T \geq 400^\circ\text{C}$ (см. ниже), а основной структурой, присущей поверхности β – SiC(100) при комнатной температуре является $c(4 \times 2)$.

3.1.2. Структура $c(4 \times 2)$ кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава

В том же 1996 году F. Semond *et al* провели первое исследование этой структуры с помощью сканирующей туннельной микроскопии [82]. Было доказано, что структура $c(4 \times 2)$ является характеристикой поверхности (100), имеющей один монослой кремниевых атомов, в то время как структура 2×1 появляется, по-видимому, вследствие загрязнения поверхности, наличия большого числа дефектов или просто ее дегенерации.

Измерения, проведенные авторами [82], фактически были первыми, которые прямым способом позволили осуществить идентификацию димеров кремния на поверхности (100). Эти измерения в сочетании с симуляцией изображения СТМ, выполненной группой С. Joachi [83], позволили предложить еще одну модель структуры $c(4\times 2)$ [83]. В соответствии с этой моделью, поверхность состоит из упорядоченно расположенных симметричных димеров атомов кремния. Имеющие дальний порядок димеры, располагаются поочередно выше и ниже некоторого среднего уровня. Это альтернативное расположение сопровождается очень существенным перераспределением заряда между соседними димерами: димеры, расположенные выше, имеют более высокую плотность оккупированных состояний. Эта модель получила название AUDD (*Alternately Up and Down Dimers*). Несколько позже в работе Douillard *et al.* [84] с помощью *ab-initio* вычислений была подтверждена эта модель. Нашло подтверждение альтернативное расположение димеров выше и ниже некоторого среднего уровня, доказан предположенный ранее перенос заряда, показано, что ниже расположенные димеры короче тех, что расположены выше (2.27 Å и 2.54 Å соответственно), а разница в их высоте составляет 0.23 Å. Заметим однако, что симулирование изображения СТМ, выполненное в [83] предсказывало разницу в высоте димеров равной 0.1 Å. В 1998 году группа под руководством J. Gali провела новые *ab-initio* расчеты для этой поверхности [85]. Во-первых, были подтверждены предыдущие расчеты, выполненные той же группой [81]. Показано, что в случае отсутствия напряженного состояния поверхности, наиболее стабильной является структура 2×1 , которая состоит из длинных димеров со слабой связью. Вообще говоря, поверхность испытывает напряженное состояние, но большое количество дефектов (димерных вакансий) уменьшает это напряжение и стабилизирует структуру 2×1 . Однако в тех же расчетах показано, что при наличии некоторого дополнительного напряжения, приложенного к поверхности, последняя демонстрирует структуру $c(4\times 2)$ и подтверждает AUDD модель. Имея в виду

способ получения пленок кубического карбида кремния, нетрудно понять, что избежать наличия напряженного состояния практически невозможно. Это напряжение и приводит к стабилизации структуры $c(4 \times 2)$. В работе [85] представлена также симуляция СТМ изображений (в режиме заполненных состояний), которая хорошо согласуется с изображениями, полученными в [82].

Необходимо сделать замечание по поводу напряженного состояния. Кристаллическая структура β – SiC фактически такая же, как у кремния, но параметр элементарной ячейки на 20% меньше, чем у кремния. Это огромное различие в параметрах элементарных ячеек и приводит к сильному напряженному состоянию в пленке. Чтобы скомпенсировать такое различие, на кремниевую подложку предварительно наносится слой углерода. Тем не менее, из-за того, что выращивание происходит при высокой температуре, а разница в коэффициентах термического расширения Si и SiC велика, в пленке всегда создается сильное напряженное состояние (даже притом, что пленка имеет толщину в несколько микрон).

Совсем недавно еще одна группа исследователей на основе проведенных ею *ab-initio* вычислений предложила новую модель структуры $c(4 \times 2)$ [86]. Эта модель, названная MRAD (*Missing Row Asymmetric Dimers*), предполагает наличие 1,5 монослоя кремния на поверхности (100). (В модели AUDD – 1 монослой атомов кремния). Эта величина (1.5 монослоя) является довольно странной [66, 87] и не соответствует существующим к настоящему моменту экспериментальным данным [88].

В следующем разделе, где описано исследование поверхности $c(4 \times 2)$ методом фотоэмиссии из глубокого уровня Si_{2p} , будет показано, что модель AUDD более предпочтительна по сравнению с MRAD.

3.2. β – SiC(100) кремниевая поверхность стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем кремния: экспериментальные и теоретические исследования

3.2.1. Исследование поверхности $c(4\times 2)$ методом фотоэлектронной эмиссии глубоких уровней

До результатов, представленных в данном разделе, фактически была только одна публикация, где изучалась структура $c(4\times 2)$ [68]. В частности, методом фотоэлектронной эмиссии исследовалась структура глубокого уровня Si_{2p} . К недостаткам этой работы следует отнести следующее:

- 1) в то время приготовление поверхности с данным типом структуры плохо поддавалось контролю;
- 2) была использована только одна энергия фотонов;
- 3) энергетическое разрешение не превышало 0.4 эВ.

В этой работе M.L. Shek [68] осуществила разложение спектра на 3 компоненты, одна из которых – объемная и две – поверхностные. Отношение суммы интенсивностей поверхностных компонент к интенсивности объемной компоненты привели автора [68] к выводу о том, что содержание кремниевых атомов на внешней поверхности превышает один монослой. Этот вывод был использован Pollmann *et al.* для разработки MRAD модели [86] (см. выше).

Для проверки реальности той или иной модели недавно было проведено детальное исследование структуры $c(4\times 2)$ методом фотоэлектронной эмиссии глубокого уровня Si_{2p} [89]. Исследование было проведено на SU3 линии источника синхротронного излучения SuperACO (L.U.R.E Orsay). При этом использовался широкий спектр энергий фотонов с целью получить спектры глубокого уровня, как в режимах повышенной чувствительности к поверхностности и объему, так и промежуточные. Энергетическое разрешение составляло 150 мэВ. Структура поверхности соответствовала однодоменной структуре $c(4\times 2)$, что регулярно контролировалось по наличию четких рефлексов в ДМЭ.

На рис. III – 4 представлены спектры глубокого уровня Si_{2p} , полученные в интервале энергий фотонов от 115 до 135 эВ. Даже без специального анализа видно, что спектры содержат, по крайней мере, 3 компоненты. Кроме того,

обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность пика, расположенного со стороны наименьших энергий связи, увеличивается с ростом энергии фотонов. Относительная интенсивность пика достигает максимума при энергии фотонов 130 эВ, которая в свою очередь соответствует также максимальной чувствительности к поверхности (отношение сигнала от поверхности к таковому от объема) для случая возбуждения электронов с уровня Si_{2p} . Пик, находящийся на стороне больших энергий связи, напротив, увеличивается в интенсивности при уменьшении энергии фотонов вплоть до 115 эВ. Такая энергия фотонов при изучении кремния используется для исследования атомов, находящихся в объеме. Центральная часть спектра сохраняет высокую интенсивность во всем диапазоне энергий фотонов и содержит, таким образом, вклад как от поверхностных атомов, так и от объемных.

Для лучшего понимания спектров, они были разложены на дублеты Voigt [41]. Для разложения были приняты параметры, которые обычно используются для обработки экспериментальных спектров Si_{2p} [90]: ширина Лоренца – 85 эВ и спин – орбитальное расщепление – 602 мэВ. Пик S1, отстоящий достаточно далеко от всех других, позволил оценить Гауссову ширину поверхностных компонент спектра: 0.55 эВ. Для объемного пика была использована ширина распределения Гаусса ≈ 0.6 эВ. Эта величина примерно в 3 раза больше, чем обычно используется при исследовании монокристаллического кремния, но вполне согласуется с другими фотоэмиссионными исследованиями SiC [91,92].

На рис. III – 5 представлены спектры для трех энергий фотонов и их разложение на компоненты. Это единственный способ, позволяющий разложить спектры для всех изученных энергий фотонов и, как будет показано ниже, это разложение имеет физическое объяснение. В таблице III – 2 представлены результаты разложения.

Для того, чтобы определить физическое происхождение каждой из компонент, обратимся к рис. III –6, где приводится эволюция относительной интенсивности каждой из компонент с изменением энергии фотонов.

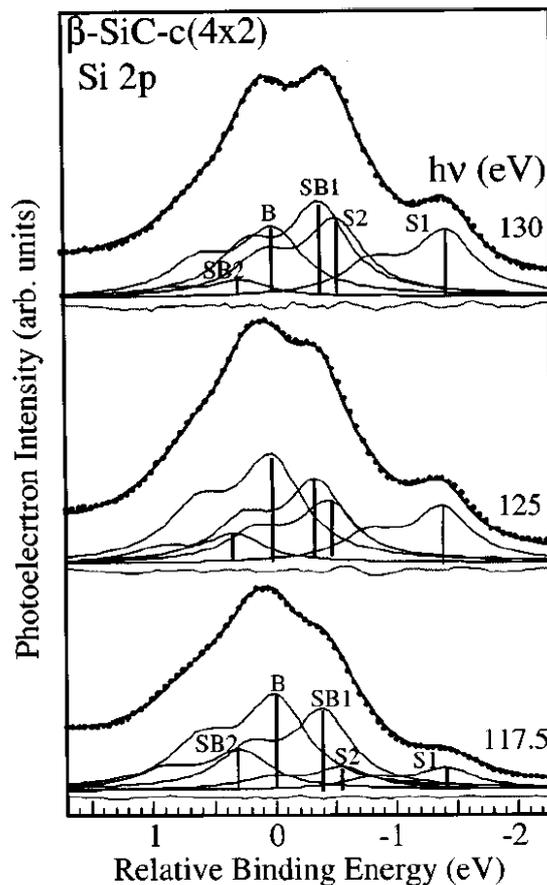
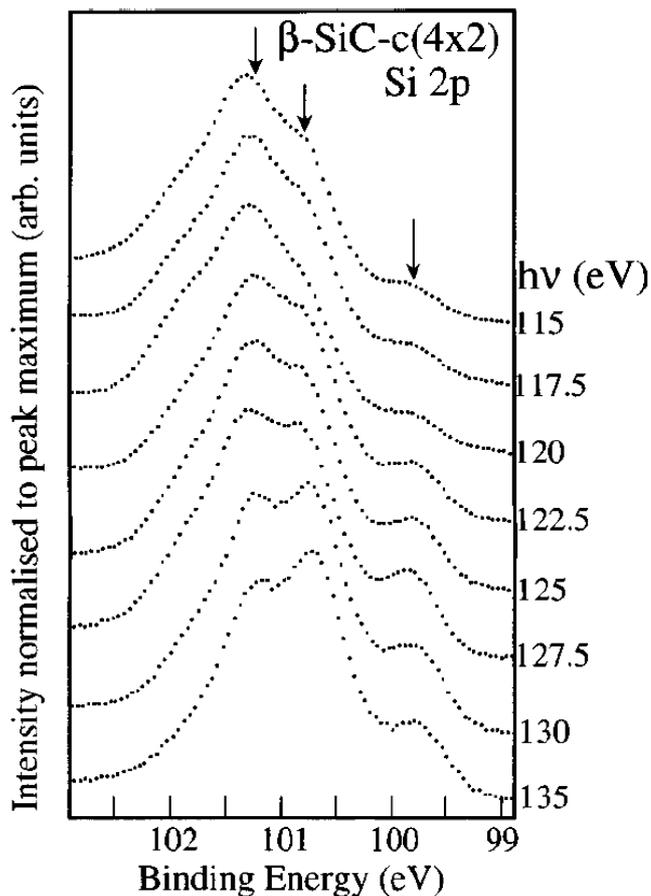


Рис. III-4. Спектры фотоэмиссии глубокого уровня Si_{2p} структуры $c(4 \times 2)$ в зависимости от энергии возбуждающих фотонов. Верхний и нижний спектры соответствуют максимальной чувствительности к объему и поверхности.

Рис. III-5. Разложение фотоэмиссионных спектров глубокого уровня Si_{2p} структуры $c(4 \times 2)$ для трех энергий возбуждающих фотонов. Спектр при 130 эВ наиболее чувствителен к поверхности, в то время как при 117.5 эВ – к объему.

Обратим внимание на тот факт, что интенсивности компонент S1 и S2 практически совпадают для каждой энергии во всем исследованном интервале энергий фотонов. Их интенсивность возрастает с увеличением энергии фотонов от 115 эВ до 130 эВ и затем слегка уменьшается при 135 эВ. Эта зависимость находится в очень хорошем соответствии с поведением поверхностных компонент. Оно связано с эволюцией длины свободного пробега электронов, возбужденных с уровня Si_{2p} в том же диапазоне энергий фотонов. Таким

образом, мы можем идентифицировать пики S1 и S2 как поверхностные. Противоположное поведение компоненты В позволяет идентифицировать ее как объемную.

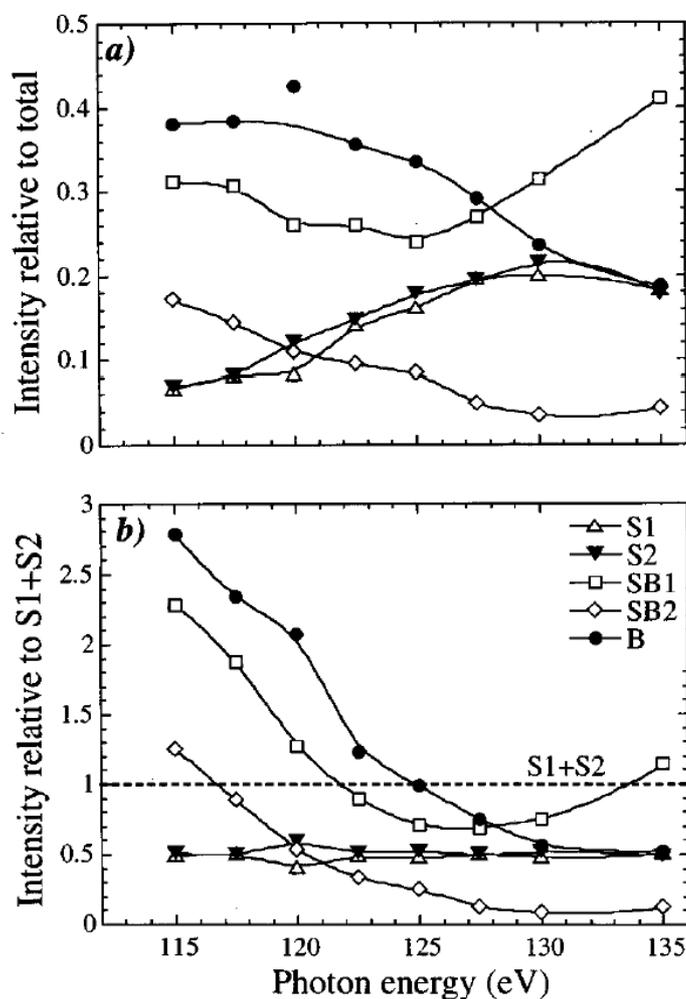


Рис. III-6. Кривые эволюции интенсивностей различных компонент в зависимости от энергии фотонов. Интенсивности компонент нормированы на общую интенсивность (а) и интенсивность, равную S1+S2 (б).

Поведение компоненты SB2 аналогично объемной компоненте В, в то время как поведение SB1 (промежуточное между объемной и поверхностной компонентами) более напоминает поведение объемной компоненты при малых энергиях фотонов и поверхностной - при более высоких энергиях. Для лучшего понимания компонент SB1 и SB2 проследим на рис. III – 5 поведение всех компонент, интенсивность которых нормирована на суммарную интенсивность

поверхностных компонент S1 и S2. Из рисунка видно, что все компоненты, кроме S1 и S2, ведут себя по типу объемных компонент; такое поведение более четко прослеживается для компонент B и SB2 и менее – для SB1.

И, наконец, для того, чтобы количественно оценить глубину зондирования, в работе использованы относительные интенсивности для определения средней длины свободного пробега электронов для каждой энергии. Для этого считалось, что суммарная интенсивность $I_{S1}+I_{S2}$ соответствует эмиссии от одного наружного (поверхностного) монослоя кремниевых атомов. Кроме того, допускалось, что измеренная интенсивность уменьшается экспоненциально с изменением расстояния от поверхности эмиттирующего электроны атома (по определению длины свободного пробега).

Таблица III–2. Результаты разложения на компоненты спектров уровня Si_{2p} , полученных в интервале энергий фотонов от 115 до 135 эВ.

Компоненты	Энергия связи (эВ)	Положение относительно пика В (эВ)	Ширина Гаусса (эВ)
S1	~ 99.8	– 1.43	0.55
S2	~ 100.66	– 0.54	0.55
SB1	~ 100.8	– 0.40	0.55
B	~ 101.2		0.60
SB2	~101.51	+ 0.31	0.55

В течение всех измерений угол эмиссии составлял 45° относительно нормали к поверхности. Тогда отношение интенсивности фотоэлектронов I_n от n -ой плоскости атомов, расположенной на расстоянии $d \times n$ от поверхности, к интенсивности, происходящей от первого монослоя поверхностных атомов I_0 , дается выражением:

$$I_n/I_0 = \exp(-1,414nd/\lambda)$$

Где λ – средняя длина свободного пробега электронов для данной энергии и $d = 2.2 \text{ \AA}$ – расстояние между двумя ближайшими плоскостями кремния.

Далее, отношение суммы интенсивностей от всех плоскостей, кроме наружной, к интенсивности от этой внешней плоскости дается выражением:

$$\sum_{n=1}^{\infty} I_n / I_0 = \frac{\exp(1,414 d / \lambda)}{1 - \exp(-1,414 d / \lambda)}$$

Таблица III–3 содержит результаты этих вычислений: в ней представлена средняя длина свободного пробега электрона λ как функция относительной интенсивности объема/поверхности, полученной из декомпозиции. Оцененная величина средней длины свободного пробега электрона меняется между 6 \AA и 21 \AA при изменении энергии фотонов в диапазоне $135 \text{ эВ} - 115 \text{ эВ}$. Заметим, что чем больше длина свободного пробега электронов в твердом теле, тем большая доля информации об объеме содержится в спектре (говорят: «большая чувствительность к объему»). Полученная зависимость прекрасно согласуется с «универсальной кривой». Опять же обратим внимание на то, что наибольшая чувствительность к поверхности оказалась для электронов, возбужденных фотонами с энергией, равной 130 эВ . Таким образом, полученные экспериментальные результаты являются прямым количественным доказательством ранее сделанного предположения, согласно которому компоненты S1 и S2 представляют собой эмиссию от атомов, непосредственно находящихся на поверхности и образующих одну атомную плоскость. Поэтому есть основания предположить, что компоненты S1 и S2 происходят от димеров, расположенных выше и ниже некоего среднего уровня в модели AUDD сверхструктуры $c(4 \times 2)$.

Одинаковая интенсивность S1 и S2 свидетельствует о том, что каждая из них происходит от одинакового количества атомов, а большая разница в энергетическом положении между этими компонентами говорит о перераспределении заряда между поднятыми и опущенными димерами. Отметим аналогию с поверхностью Si(100) $c(4 \times 2)$, где две поверхностные

компоненты, разделенные по энергии на 0.55 эВ [90] происходят, как было установлено, от поднятых и опущенных атомов асимметричных димеров, составляющих поверхность. В этом случае имеет место перенос заряда от низко расположенных атомов к атомам, расположенным выше, в то время как в случае SiC – от низко расположенных димеров к выше расположенным димерам. Это предположение находится в прекрасном соответствии с полученными данными по СТМ, показывающими значительную разницу между зарядовыми состояниями двух типов димеров.

Таблица III –3. Средняя длина свободного пробега электрона λ как функция относительной интенсивности объема/поверхности, полученной из декомпозиции пиков

Энергия фотонов	Относительная интенсивность $(I_B + I_{SB1} + I_{SB2}) / (I_{S1} + I_{S2})$	Оцененная средняя длина свободного пробега λ (Å)
115	6.35	21.3
117.5	5.15	17.5
120	4	13.9
122.5	2.5	9.2
125	1.95	7.5
127.5	1.55	6.2
130	1.45	5.9
135	2.75	10

Напомним, что недавно на основе *ab-initio* вычислений была предложена новая модель структуры $c(4 \times 2)$ [87]. Эта модель MRAD предполагает наличие 1.5 монослоя кремния на внешней поверхности вместо монослоя кремния в модели AUDD. В рамках модели MRAD можно предположить, что компоненты S1 и S2 происходят от расположенных выше и ниже некоего среднего уровня атомов Si асимметричных димеров поверхности, а SB1 или SB1+SB2 – от

атомов Si первой полностью заполненной плоскости. Тогда интенсивность $SB1+SB2$ должна быть в два раза выше интенсивности $S1+S2$. Это противоречит данным, представленным на рис. III – 6b (при энергии фотонов, соответствующей наибольшей чувствительности к анализу поверхности: $I_{SB1}+I_{SB2} \sim I_{S1}+I_{S2}$). Более того, чтобы удовлетворять модели MRAD, разложение должно содержать две другие компоненты одинаковой интенсивности, которые соответствовали бы атомам выше или ниже расположенных димеров.

Остается обсудить происхождение компонент SB1 и SB2 в рамках модели AUDD. Как было показано выше, эти компоненты соответствуют эмиссии от атомов кремния, находящихся в объеме. Тем не менее, даже при 115 эВ глубина зондирования остается небольшой ($22 \text{ \AA} \sim$ десяток атомных плоскостей кремния). Поэтому следует предположить, что сверхструктура по модели AUDD не только вызывает перестройку в поверхностном слое атомов, но и влияет на расположение атомов нескольких приповерхностных атомных плоскостей. Так для кремния теоретические расчеты показывают, что в случае реконструкции поверхностной структуры $c(4 \times 2)$ изменения атомного расположения и электронной структуры распространяются, по крайней мере, на 3 атомные плоскости, лежащие ниже первого поверхностного монослоя [93]. По-видимому, аналогичного поведения следует ожидать и для SiC, учитывая, что кристаллическая решетка SiC имеет ионный характер.

В заключение этого раздела еще раз обратим внимание на то, что в [89] предложено разложение спектра глубокого уровня Si_{2p} поверхности $c(4 \times 2)$ кубического карбида кремния на пять компонент, две из которых соответствуют кремниевым димерам поверхности, расположенным выше и ниже относительно некоторого среднего положения. Это исследование находится в удовлетворительном согласии с моделью AUDD. Более того, спектроскопическая идентификация наличия альтернативного чередования ниже и выше расположенных димеров оказалась очень важной для изучения химических реакций этой поверхности с адсорбатами [94].

3.2.2. Экспериментальное и теоретическое исследования электронной зонной структуры поверхностной перестройки β -SiC(001) c(4x2)

Введение

Любая конкретная монокристаллическая поверхность изучаемого материала может претерпевать релаксацию или реконструкцию. Знание свойств поверхностных перестроек и их связи с электронной зонной структурой важно в первую очередь с точки зрения понимания возможностей использования этих свойств при разработке и создании приборов. Вспомним, например, что отсутствие понимания решающей роли электронных состояний в закреплении уровня Ферми вблизи поверхности германия отодвинуло создание полевого транзистора (основного элемента микроэлектронных приборов), а следовательно, и современной микроэлектроники, по крайней мере, на 10 лет. С другой стороны, знание электронной структуры важно и для понимания природы образования той или иной структуры поверхности. Особое положение в ряду многочисленных сверхструктур, обнаруженных на поверхности β -SiC(001) занимает структура c(4x2). Для нее характерно наличие на внешней поверхности минимально возможного количества атомов кремния, благодаря чему о структуре c(4x2) говорят, как о структуре со стехиометрическим содержанием кремния - одним атомным слоем (согласно MRAD модели [86, 95] на внешней поверхности должно находиться 1.5 монослоя кремния). Напомним некоторые другие особые свойства сверхструктуры c(4x2):

наличие фазового перехода;

сверхструктура c(4x2) служит подложкой для самоорганизующихся высокопериодичных и очень термически устойчивых образований линейных атомных цепочек димеров кремния;

на первый взгляд достаточно полная аналогия с хорошо изученной структурой Si(100)c(4x2)/2x1.

Однако до настоящего момента для сверхструктуры c(4x2) нет ясной картины электронной зонной структуры. В [96 97] было обнаружено

электронное состояние и показано, что оно является характеристикой сверхструктуры $c(4 \times 2)$.

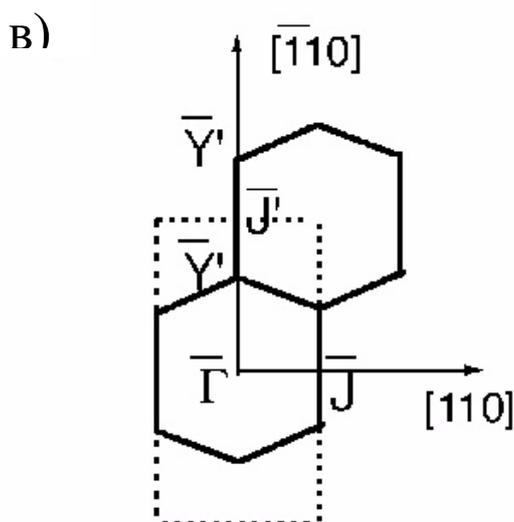
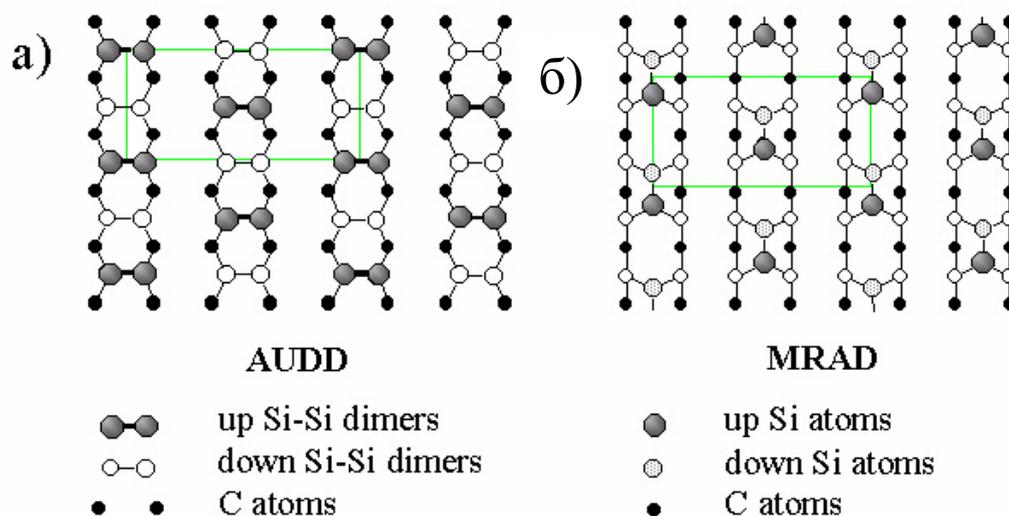


Рис. III-7 (а, б) - схематическое изображение двух основных моделей поверхностной структуры β -SiC(001) $c(4 \times 2)$: а – AUDD (alternating up and down dimers) и б – MRAD (missing row asymmetric dimer model); в - представлена схема поверхностной зоны Бриллюэна этой сверхструктуры (сплошные линии) и структуры 2×1 (пунктирные линии)

В [98] были частично проведены измерения дисперсии с использованием синхротронного излучения. Однако, в указанных работах не было сделано каких - либо выводов в пользу модели MRAD или модели AUDD. Из

теоретических исследований были опубликованы лишь расчеты электронной зонной структуры для модели MRAD. На рис. III-7а и III-7б приводятся схематические изображения этих двух моделей поверхностной структуры β -SiC(001) $c(4 \times 2)$. На рис. III-7в представлена схема поверхностной зоны Бриллюэна (ПЗБ) этой сверхструктуры.

Для того, чтобы определить электронную зонную структуру и отдать предпочтение той или другой модели атомной структуры было проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование электронной зонной структуры поверхностной перестройки $c(4 \times 2)$. При этом использовалась фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением и расчет электронной структуры из первых принципов. Как будет показано ниже, результаты экспериментальных измерений и теоретических расчетов оказались в прекрасном качественном и количественном согласии, при этом были идентифицированы 4 поверхностные зоны.

Одна из зон обладает сильной дисперсией в направлении, перпендикулярном к направлению цепочки димеров и слабой дисперсией в направлении параллельном цепочкам. Найдено существенное перекрытие орбиталей болтающихся связей, принадлежащих поднятым и опущенным димерам соседних параллельных димерных рядов. Более того, используя расчеты полной энергии в рамках теории функционала плотности, проведено детальное исследование относительной стабильности моделей MRAD и AUDD. Эти результаты оказались в хорошем соответствии с моделью AUDD и весьма далеки от результатов, предсказываемых моделью MRAD.

Детали эксперимента и расчетов

Исследования электронной зонной структуры поверхностной перестройки $c(4 \times 2)$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением проводились в условиях сверхвысокого вакуума (базовое давление менее 4×10^{-11} Торр) с использованием источника ультрафиолетового света с линиями неона и гелия: Ne I ($h\nu = 16.85$ эВ) и He I ($h\nu = 21.22$ эВ). Кинетическая энергия

электронов, эмиттированных исследуемой поверхностью за счет возбуждения фотонами, измерялась полусферическим анализатором CLAM 2 (VG Microtech) с разрешением в 130 мэВ. Угловое разрешение составляло $\pm 1^\circ$. Начальное положение образца настраивалось с помощью оптического лазера. Однодоменный кристалл β -SiC(001) был приготовлен в LETI (CEA, Technologies Avancées, Grenoble) с помощью технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) на поверхность Si(001), нормаль к которой имела отклонение в пределах 4° от оси $\langle 100 \rangle$. Кристалл β -SiC был легирован азотом с концентрацией $n = 10^{+17}$ ат/см³. Приготовленная сверхструктура $c(4 \times 2)$ демонстрировала в картинах ДМЭ сверхструктурные рефлексy, интенсивность которых визуальнo невозможно было отличить от основных рефлексов 1×1 . Технология приготовления сверхструктуры $c(4 \times 2)$ описана в приложении к данной главе. Для серии угловых измерений был разработан специальный держатель образца. Это позволило минимизировать возможные градиенты температуры в процессе приготовления сверхструктуры. Тем самым удалось получить однородную структуру высокого качества практически по всей поверхности образца, имеющего размеры 20×8 мм. С другой стороны специальный держатель позволил производить измерения энергий электронов, вылетающих с поверхности в широком диапазоне углов - до 70° по отношению к нормали к исследуемой поверхности.

Ab-initio расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности, используя подход сверхячейки. Вычисления полной энергии для AUDD (MRAD) реконструкций были выполнены для симметричной пластины (слаб), состоящей из 11 (13) слоев с 16 атомами в каждом слое, разделенных вакуумным промежутком $\sim 8 \text{ \AA}$. Каждый атом пластины мог свободно двигаться. Взаимодействие между электронами и ионным остовом описывалось псевдопотенциалом, согласующимся с выбранным обменно – корреляционным функционалом. Электронные состояния были разложены по плоским волнам. Для расчетов общей энергии использовалось градиентное приближение

(generalized gradient approximation -GGA) с параметризацией Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [99]. Использование GGA вместо обычного приближения локальной плотности (local density approximation - LDA) оказалось необходимым для получения разницы в значении общей энергии. При этом собственные энергии и дисперсионные кривые оказались гораздо менее чувствительными к выбору функционала обменно-корреляционной энергии. Поэтому расчеты зонной структуры были выполнены в LDA приближении. Расчеты общей энергии были выполнены только в Γ точке зоны Бриллюэна для сверхячейки, которая соответствует трем неэквивалентным точкам поверхностной зоны Бриллюэна сверхструктуры $c(4 \times 2)$. Для вычисления электронных свойств образец карбида кремния был описан как пластина, состоящая из 4-х слоев атомов кремния и 4-х слоев атомов углерода с 4-мя атомами в каждом слое. Восемь атомов водорода элементарной ячейки структуры $c(4 \times 2)$ насыщали болтающиеся связи углерода нижней поверхности и поэтому связанные с водородом состояния были исключены из анализа зонной структуры. Чтобы избежать взаимодействия между поверхностями, в сверхячейку был включен вакуумный промежуток в 12 Å. Геометрия расположения атомов для структуры $c(4 \times 2)$ AUDD была заимствована из работы [85].

Экспериментальные результаты по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

На Рис. III-8 (а и б) представлены серии спектров, полученных методом ФЭС-УР для различных углов эмиссии электронов вдоль двух высокосимметричных направлений: $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры $c(4 \times 2)$ при энергии возбуждающих фотонов 16.85 эВ (Ne I). На Рис. III-9 (а и б) представлены аналогичные результаты, но полученные при энергии возбуждающих фотонов 21.22 эВ (Ne I). (На Рис. III-7в изображена схема поверхностной зоны Бриллюэна вместе с обозначениями высокосимметричных точек).

Для идентификации поверхностных электронных состояний в полученных спектрах были использованы:

- выдержка в атмосфере кислорода (вплоть до экспозиции, соответствующей 20 Лангмюр);
- изучение поведения пиков в спектрах в зависимости от величины энергии фотонов при эмиссии, нормальной к поверхности и с использованием синхротронного излучения; с изменением фотонной энергии спектральные особенности, имеющие отношение к поверхности, не должны обладать дисперсией.
- изучение свойств симметрии пиков относительно высокосимметричных точек поверхностной зоны Бриллюэна для $E(k_{//})$ дисперсии;
- появление – исчезновение пиков в процессе обратимого температурного фазового перехода $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$ [96, 97].

На спектрах Рис. III-8 и Рис. III-9 наиболее выделяющийся пик находится приблизительно на расстоянии 3эВ ниже уровня Ферми. Он обладает сильной $E(k_{//})$ дисперсией и не следует симметрии ПЗБ. Этот пик не чувствителен к адсорбции кислорода и наличию $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$ фазового перехода, но заметно изменяет свое положение в спектрах относительно уровня Ферми с изменением энергии фотонов при нормальной эмиссии. Таким образом, этот пик можно идентифицировать как объемный. Это дает возможность определить энергетическое положение максимума валентной зоны (E_V) в $\bar{\Gamma}$ -точке. Действительно, при нормальной эмиссии и изменении энергии возбуждающих фотонов в диапазоне от 16 до 32эВ указанный пик проявлял сильную дисперсию с минимумом энергии связи около 1.9 - 1.95 эВ относительно E_F . Эта величина находится в прекрасном соответствии с аналогичным значением, найденным в [98] для структуры $c(4 \times 2)$. В некоторых случаях для нахождения положения поверхностных зон по отношению к краям фундаментальной щели, определение положения E_V является более важным, чем определение E_F , т.к. E_F

вблизи поверхности может зависеть от чистоты, наличия дефектов, легирования и др. факторов.

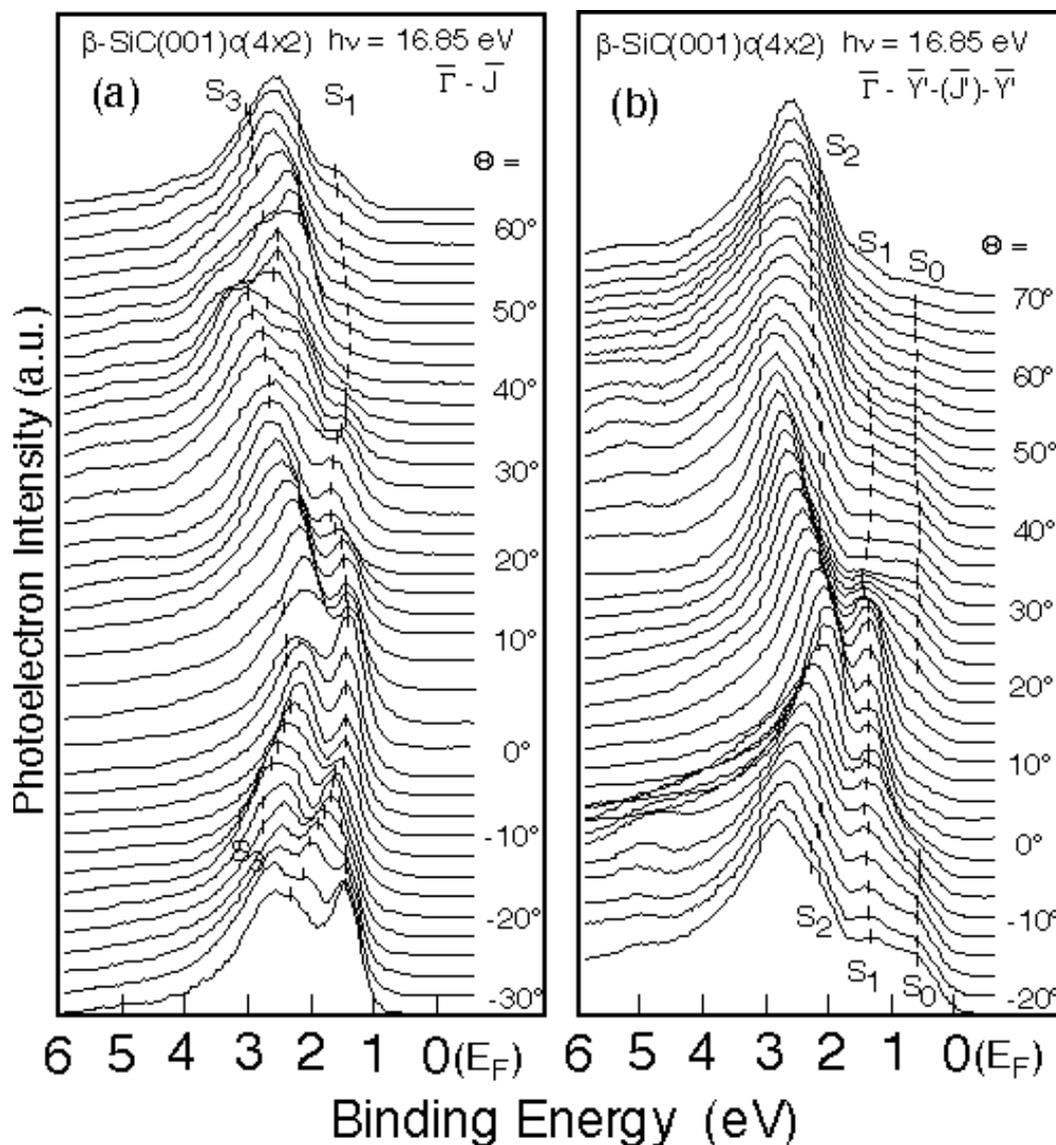


Рис. III-8. Серии спектров полученных методом ФЭС-УР для различных углов эмиссии электронов вдоль двух высокосимметричных направлений: $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ (а) и $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J} - \bar{Y}'$ (б) поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры β -SiC(100)c(4x2) при энергии возбуждающих фотонов 16.85 эВ (Ne I). Энергии связи указаны по отношению к уровню Ферми. Положения пиков указаны вертикальными короткими штрихами. Особые точки и направления высокой симметрии поверхностной зоны Бриллюэна показаны на рис. III-7в.

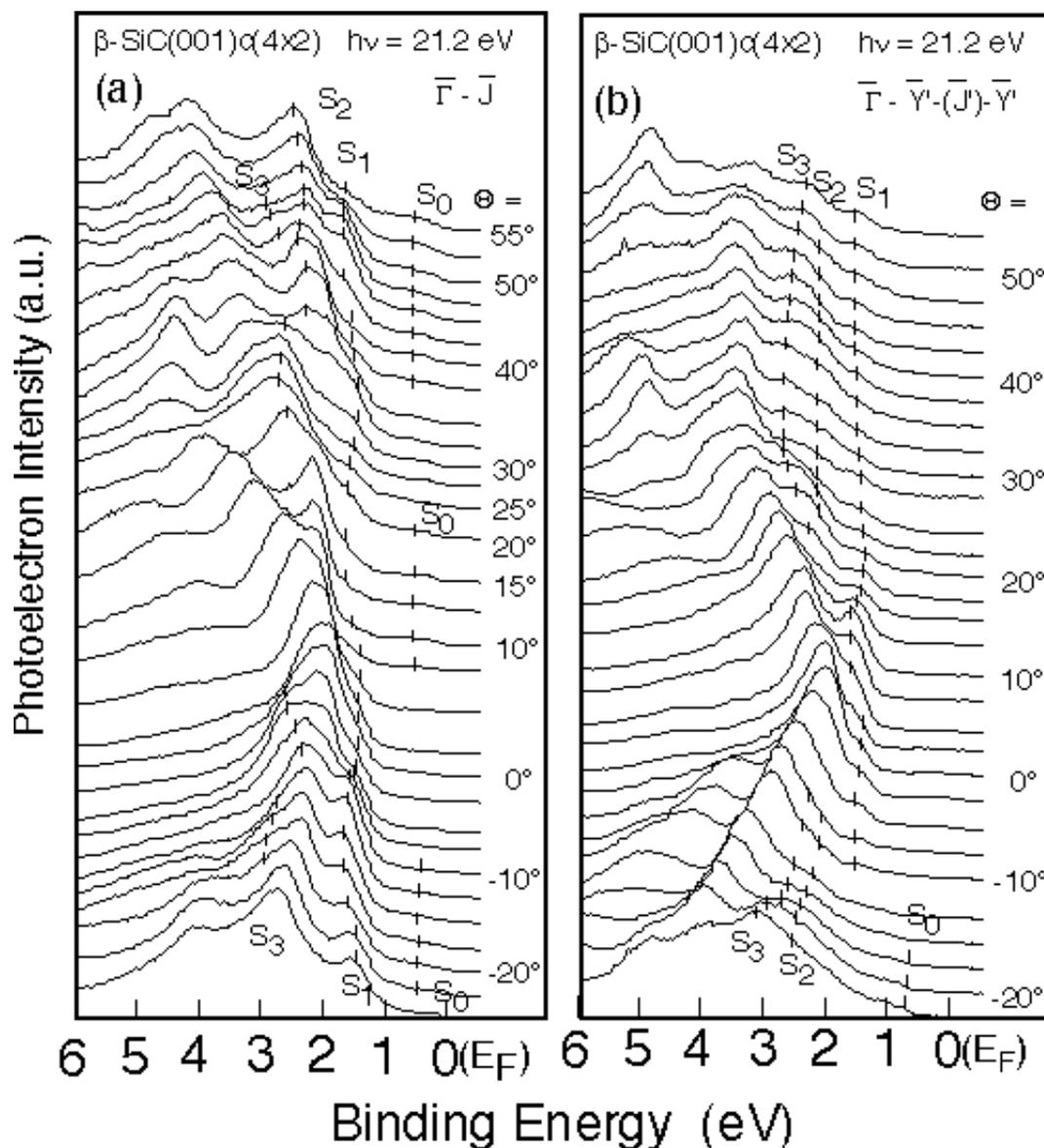


Рис. III-9. То же, что и на рис. III-9, но для энергии возбуждающих фотонов 21.22 эВ (He I).

Среди довольно большого количества пиков в обсуждаемых спектрах мы выделили 4, которые обладают энергией связи ≤ 3 эВ относительно уровня Ферми и обозначены на Рис. III-8 и III-9 как S_0 , S_1 , S_2 и S_3 . Все эти пики практически исчезают из спектров при адсорбции кислорода, давая тем самым возможность предположить, что они относятся к поверхностным зонам. В качестве примера на рис. III-10 выборочно представлены несколько спектров валентной зоны. Они зарегистрированы для некоторых $k_{//}$ вдоль

направления $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и энергии возбуждающих фотонов равной 16.85 эВ (Ne I) (как и на рис. III-8а) для чистой поверхности, а также после экспозиций той же поверхности в атмосфере кислорода, соответствующей 5 и 20 Лангмюр. Очевидно, что S_1 - S_3 пики, обнаруженные на чистой поверхности, полностью исчезают после адсорбции кислорода. Среди поверхностных пиков наиболее выделяется пик S_1 . Он демонстрирует полное отсутствие дисперсии при k_{\perp} , но проявляет вполне четкую ($\sim 0.35 - 0.4$ эВ) дисперсию от k_{\parallel} в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{J}$. Среднее положение этого пика находится на 1.5 эВ ниже уровня Ферми, что означает, что S_1 полностью лежит внутри запрещенной зоны. Этот факт еще раз подтверждает поверхностное происхождение S_1 . Как мы увидим ниже (рис. III-14а и III-14б) данное состояние проявляет одинаковую дисперсию для обеих энергий фотонов (16.85 эВ и 21.22 эВ). Более того, указанное состояние проявляет свойства симметрии относительно особых точек симметрии поверхностной зоны Бриллюэна. Все эти особенности пика доказывают, что он является поверхностным электронным состоянием, характерным для поверхностной перестройки $c(4 \times 2)$ (как уже было отмечено в [96, 97]).

Следующим этапом анализа является идентификация природы этой поверхностной зоны. Электрический вектор падающего на поверхность образца ультрафиолетового света всегда перпендикулярен траектории падающих фотонов. В схеме проведенного эксперимента направление падающего на образец пучка ультрафиолетового света относительно оптической оси энергоанализатора электронов сохранялось неизменным. В то же время образец вращался для изменения направления угла эмиссии между траекторией электронов, направляющихся к анализатору и нормали к поверхности. Отрицательные значения θ углов эмиссии, представленные на рис. III-8 и III-9, соответствуют в большей степени направлению болтающихся связей. Чем больше положительное значение угла эмиссии, тем ближе направление

падающего пучка к нормали к поверхности, а направление электрического вектора становится практически параллельным поверхности.

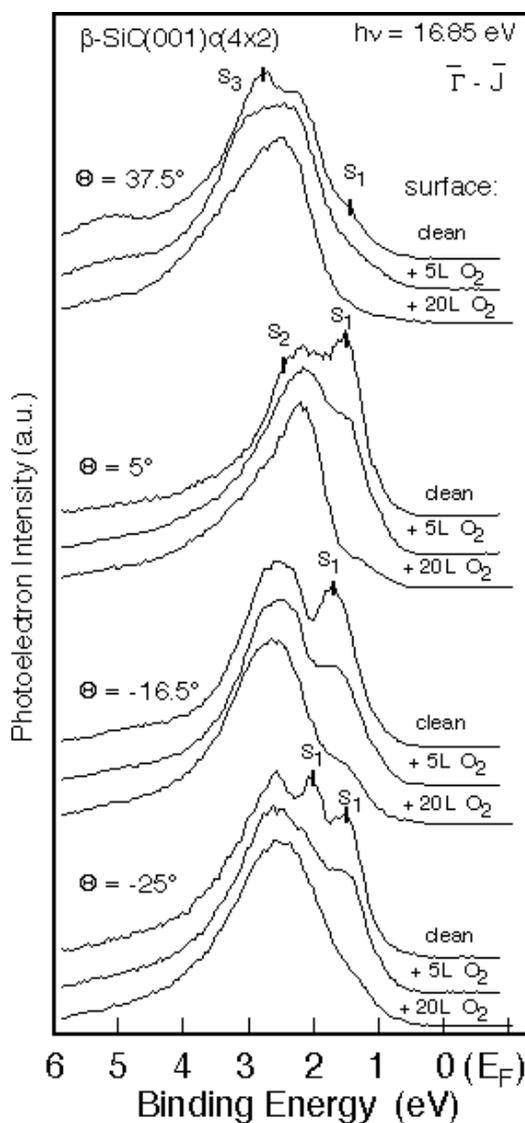


Рис. III-10. O_2/β -SiC(001) $c(4 \times 2)$: эволюция спектров ФЭС-УР в процессе адсорбции кислорода. Спектры были записаны от однодоменной β -SiC(001) $c(4 \times 2)$ поверхности для нескольких выбранных углов эмиссии вдоль $\Gamma - J$ направления поверхностной $c(4 \times 2)$ зоны Бриллюэна при энергии фотонов 16.85 эВ. Положения пиков электронных состояний чистой поверхности обозначены вертикальными штрихами. Выдержка в атмосфере кислорода, эквивалентная 20 L, уничтожает поверхностные состояния.

Тот факт, что эмиссия от поверхности, соответствующая состоянию S_1 является значительно интенсивнее для отрицательных углов, чем для

положительных позволяет сделать вывод, что это электронное состояние имеет сильно выраженный p_z характер. Следовательно, эмиссия этого пика обусловлена главным образом болтающимися связями структуры $c(4 \times 2)$. Этот вывод подтверждается и другими экспериментальными наблюдениями. Так S_1 оказался очень чувствительным к наличию остаточной атмосферы в сверхвысоковакуумной камере или, например, к загрязнению, вызванному электронной пушкой дифрактометра медленных электронов в процессе контроля структуры поверхности. Для восстановления первоначальной интенсивности пика нужно было удалять адсорбат с поверхности кратковременными (10 – 15 сек) нагревами образца до температуры ~ 900 °C примерно с интервалом в 1 час в процессе ФЭС-УР измерений и после каждого наблюдения дифракционной картины методом ДМЭ. Та же процедура была необходима для восстановления поверхностной S_1 зоны (тем самым и сверхструктуры $c(4 \times 2)$ [96, 97]) после выдержки образца в сверхвысоковакуумной камере в течение ночи. Такая высокая чувствительность к остаточной атмосфере газов и к различным примесям еще раз указывает на то, что в происхождение S_1 основной вклад вносят болтающиеся связи.

И в заключение этого раздела еще раз подчеркнем, что пики S_0 , S_2 и S_3 тоже являются очень чувствительными к адсорбции кислорода и при выдержках, соответствующих 20 Лангмюр практически полностью исчезают из спектров валентной зоны (см. рис. III-10), что подтверждает их происхождение от поверхности. Однако они гораздо менее четко выражены, чем S_1 , и идентификация их происхождения будет сделана ниже при сравнении с расчетами зонной структуры.

Теоретический анализ

А) Модели структур и расчеты полной энергии.

Детальные расчеты общей энергии в LDA приближении выполнены в [85]. Показано, что AUDD модель может быть стабилизирована для оканчивающейся кремнием β -SiC(001) поверхности стехиометрического

состава, если учесть наличие растягивающих напряжений. В данной же работе мы следили за разницей в общей энергии между различными структурными моделями, используя обменно-корреляционный функционал с учетом градиента электронной плотности (GGA). Используя методику, описанную выше, мы оптимизировали электронную и атомную структуры обеих сверхструктурных моделей: предполагающую стехиометрический состав поверхности (AUDD) и предполагающую обогащение кремнием в 0.5 монослоя сверх стехиометрического состава (MRAD).

Использование GGA-PBE [99] в расчетах общей энергии дает лучший результат для кристаллической решетки объемного кристалла SiC, чем полученный в рамках LDA [100]. Расчеты в GGA приближении показали, что разупорядоченная AUDD перестройка тоже может быть стабилизирована даже при отсутствии растягивающих напряжений. Используя ту же схему расчетов было найдено, что и MRAD модель стабилизируется (с содержанием кремния в наружном слое 1.5 монослоя). При этом оптимизированная геометрия дает асимметричные димеры с длиной связи 2.3 Å и с разницей в высоте атомов, образующих димеры, равной 0.5 Å, что находится в хорошем соответствии с деталями структуры, рассчитанной в LDA приближении [86, 101].

Прямое сравнение общей энергии для двух моделей невозможно из-за различного содержания кремния. Эту трудность можно преодолеть, используя подход большого канонического ансамбля [102]. При этом разница свободной энергии зависит от хим. потенциала атомов, ответственных за разницу в покрытии, т.е. в данном случае - от Si. В публикациях последнего времени, посвященных поверхности SiC, имеется разногласие [103] в интерпретации определения «химического потенциала» (μ). Некоторые авторы [86] выводят хим. потенциал из *общей энергии* стабильной объемной фазы для того, чтобы уменьшить большие ошибки в определении атомных энергий по методу LDA (они вошли бы в когезивную энергию). Другие авторы вместо этого используют

когезивную энергию составляющих атомов для определения химического потенциала [95].

Следуя работе [104], сравним общую энергию объемных фаз, имеющих одинаковые плотности. При этом предполагается, что поверхность материала находится в равновесии со своим объемом. Здесь, в подходе большого канонического ансамбля, мы меняем хим. потенциал в диапазоне между общей энергией объемного кремния (как получено в GGA-PBE) и энергией объемного кремния за вычетом теплоты образования кристалла SiC. (Экспериментальная величина: $\Delta H_f = 0.72$ эВ).

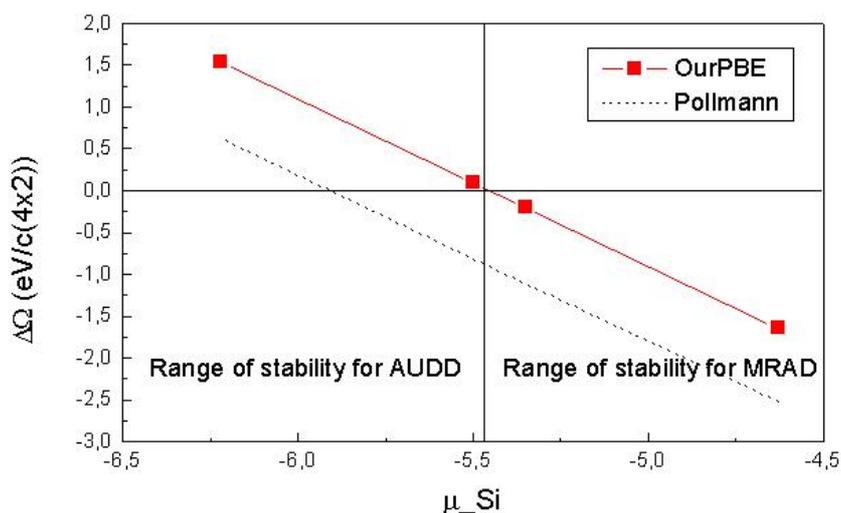


Рис. III-11. Разница в энергии между полученными в данной работе PBE результатами для MRAD и AUDD моделей в зависимости от хим. потенциала кремния μ_{Si} . Относительная стабильность MRAD и AUDD моделей может меняться при постепенном переходе от поверхности, обогащенной Si до поверхности, обогащенной C.

На рис. III-11 графически представлена разница в энергии между нашими PBE результатами для MRAD и AUDD моделей в зависимости от хим. потенциала кремния μ_{Si} в данной области. На этом рисунке выделены две области, иллюстрирующие тот факт, что в зависимости от условий, от поверхности, обогащенной Si до поверхности, обогащенной C, относительная

стабильность MRAD и AUDD моделей может меняться. Эти результаты указывают на то, что выбор μ и области его дозволённых значений является критичным при сравнении систем с очень плоской поверхностью потенциальной энергии для сверхструктуры, как в случае Si-SiC(001) [85]. При сравнении результатов для двух структурных моделей следует сравнивать расчеты, выполненные с тем же параметром решетки, т.е. для не очень упорядоченной AUDD перестройки.

Хотя AUDD модель является метастабильной даже при равновесном объеме, наши результаты показывают, что растягивающие напряжения в слое кремния являются ответственными за стабилизацию этой структуры.

Таким образом, преодолеваются ограничения, возникающие при сравнении равновесных энергий. Более того, теоретическая геометрия AUDD модели полученная в присутствии растягивающих напряжений находится в хорошем согласии с известными экспериментальными результатами, полученными методами СТМ [83, 105] и ФЭС-УР [89].

В) Электронные свойства.

Как уже было сказано выше, электронная зонная структура была вычислена в приближении локальной плотности, используя разложение по плоским волнам с обрезанием кинетической энергии при значении 40 Ридберг и 12 особыми k -точками в расширенной схеме поверхностной зоны Бриллюэна для $c(4 \times 2)$ AUDD геометрии, оптимизированной ранее [85]. Здесь уместно будет вспомнить, что AUDD стабилизируется на Si-SiC(001) стехиометрической поверхности благодаря растягивающим напряжениям двумерной ячейки: выбранные координаты соответствуют однородному напряжению растяжения, составляющему $\sim 2\%$ от теоретически равновесного параметра решетки SiC. Результаты вычислений зонной структуры для такой поверхности представлены на рис. III-12 для направлений $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}$ (см. схему ПЗБ на рис. III-7в). На Рис. III-13 схематически изображены поверхностные состояния в Y' точке: левый столбец - вид сбоку и правый - вид

сверху, при этом энергия состояний увеличивается от верхней части рисунка к нижней. Очевидно, что структура β -SiC(001)c(4x2) является неметаллической, при этом щель поверхностной зоны в LDA приближении составляет около 0.55 эВ.

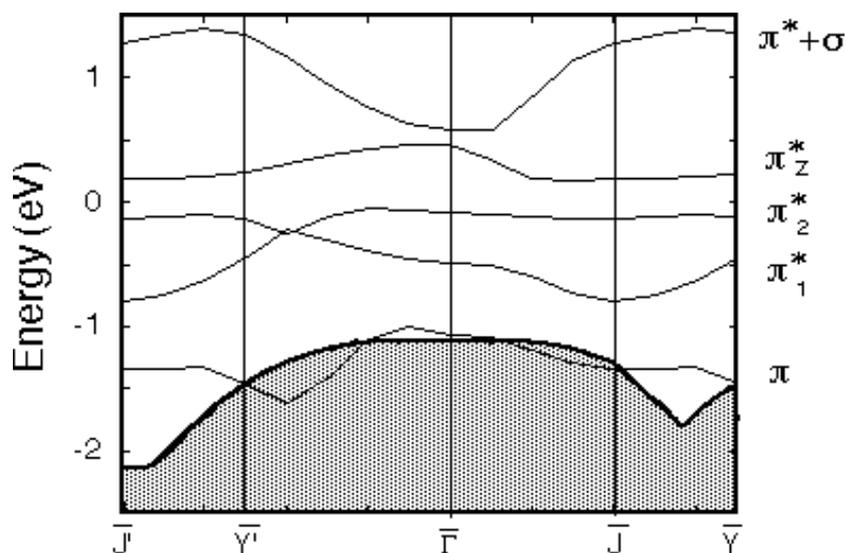


Рис. III-12. Результаты вычислений зонной структуры β -SiC(001)c(4x2) поверхности в соответствии с AUDD моделью для $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} и $\bar{\Gamma}$ - \bar{Y}' - \bar{J}' направлений поверхностной зоны Бриллюэна (схему ПЗБ см. на рис. III-7в).

Мы можем идентифицировать три заполненные и две пустые поверхностные зоны, расположенные в запрещенной щели. Самая высокая заполненная зона, расположенная на ~ 1 эВ выше потолка валентной зоны в $\bar{\Gamma}$ точке практически не имеет дисперсии во всей ПЗБ. Она образуется антисвязывающими π состояниями, локализованными на димерах с частично связывающим характером вдоль направления $[\bar{1}10]$, т.е. направления вдоль димерного ряда. На рис. III-12 это состояние обозначено как π^*_2 . Приблизительно на 0.4 эВ ниже его в $\bar{\Gamma}$ точке было найдено похожее состояние, которое тоже происходит от антисвязывающих π состояний на димерах (π^*_1), при этом они вытянуты предпочтительно в направлении $[110]$, т.е. в направлении, перпендикулярном к димерному ряду. Эта зона имеет

значительную дисперсию в $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направлении и существенно меньшую – в направлении вдоль $\bar{\Gamma}$ - \bar{Y}' - \bar{J}' . Заполненные состояния π^*_{2} и π^*_{1} напоминают НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) состояние, полученное для $p(2 \times 1)$ реконструкции [85]: между ними имеет место расщепление, когда под влиянием растягивающего напряжения уменьшается симметрия при переходе от $p(2 \times 1)$ к $c(4 \times 2)$. Еще ближе к потолку валентной зоны расположено связывающее π состояние, локализованное на димерах кремния. Соответствующее ему отщепленное состояние не может быть разрешено из-за резонанса с объемными. На рис. III-12 оно обозначено как π . Примерно на ~ 0.55 эВ выше (в $\bar{\Gamma}$ точке) самого высокого из заполненных состояний (π^*_{2}) находятся несвязывающие пустые состояния. Низшее из них является антисвязывающим π^*_{z} состоянием, локализованным на Si атомах и направленным наружу.

Самая большая плотность заряда локализована на нижних димерах, в отличие от π^*_{2} состояний. Эти теоретические представления нашли отличное подтверждение в СТМ изображениях структуры $c(4 \times 2)$, полученных в режимах пустых и заполненных состояний [105]. Более высокое из двух пустых состояний, полученное из расчетов (на рис. III-12 – обозначено $\pi^* + \sigma$) также имеет сильную связывающую компоненту на димерах. Эти наблюдения находятся в согласии с упорядочиванием поверхностных состояний для $p(2 \times 1)$ реконструкции, где наблюдались π , π^* заполненные состояния и σ , σ^* пустые состояния [85]. Как дисперсионное поведение, так и характер полученных из расчетов поверхностных состояний оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, позволяя однозначно отдать предпочтение одной из моделей (см. ниже). Наши ФЭС-УР эксперименты в сочетании с расчетами общей энергии и зонной структуры дают аргументы в пользу AUDD модели поверхностной перестройки β -SiC(001) $c(4 \times 2)$. Ниже приведено детальное сравнение экспериментальных и теоретических результатов.

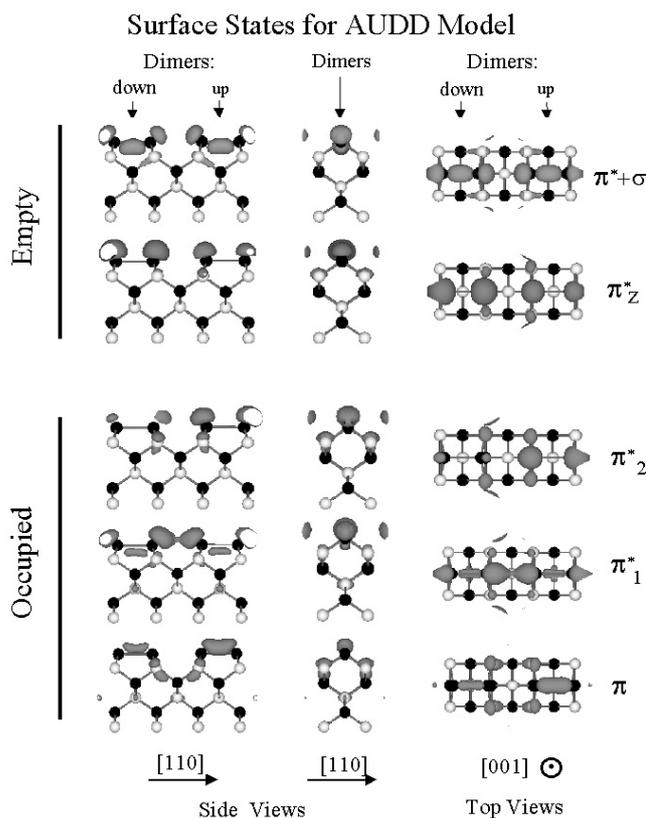


Рис. III-13. Схематическое изображение двух нижних пустых и трех верхних заполненных поверхностных состояний в точке Y' для $c(4 \times 2)$ структуры поверхности β -SiC(001), заканчивающейся кремнием. Изображения выполнены на основе представленных на рис. III-12 расчетов в соответствии с AUDD моделью. Энергия связи увеличивается при переходе сверху вниз. Левый столбец - вид сбоку [110]; средний - вид сбоку $[\bar{1}10]$; правый - вид сверху [001]. Серые (черные) сферы соответствуют атомам Si и C соответственно. Справа (вид сверху [001]) показаны только три верхние атомные плоскости. Обозначения «up» и «down» соответствуют димерам расположенным выше и ниже некоторого среднего уровня в AUDD модели.

На рис. III-14 представлены диаграммы зависимости энергии связи E_b от параллельного поверхности волнового вектора $k_{//}$ для пиков в спектрах, полученных вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ симметричных направлений поверхностной зоны Бриллюэна. На тех же диаграммах сплошными линиями представлены дисперсии заполненных поверхностных зон в расширенной зонной схеме, рассчитанные в данной работе для AUDD модели и соответствующие рис. III-12. Для того, чтобы сравнить относительное

энергетическое положение экспериментальных и рассчитанных зон, максимум валентной зоны объема в $\bar{\Gamma}$ точке рассчитанной зонной структуры был совмещен с аналогичным максимумом, полученным из эксперимента.

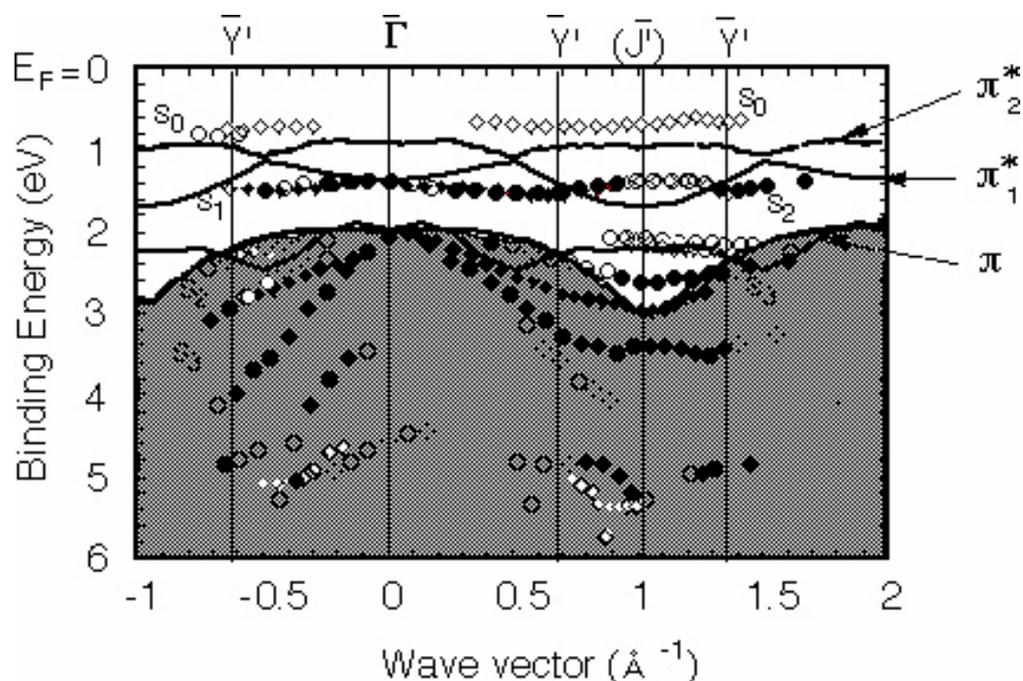


Рис. III-14а. Теоретическая (в соответствии с AUDD моделью) и экспериментальная зонные структуры β -SiC(001)c(4x2) поверхности для $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направления поверхностной зоны Бриллюэна (схему ПЗБ см. на рис. III-7в). Экспериментальная диаграмма зависимости энергии связи E_b от параллельного поверхности волнового вектора $k_{||}$ получена из обработки спектров, записанных при 16.85 эВ (ромбы) и 21.22 эВ (кружки). Заполненные символы обозначают интенсивные или четкие пики в экспериментальных спектрах, незаполненные – соответствуют слабым или широким. Серая область – проекция объемной валентной зоны на поверхность (001) кубического карбида кремния.

При рассмотрении рис. III-14 (а, б) можно убедиться, что для любого заранее заданного волнового вектора энергетическое положение каждого поверхностного состояния не зависит от энергии падающих фотонов. Данное поведение означает, что поверхностные состояния проявляют ту же дисперсию от $k_{||}$ независимо от энергии возбуждающих фотонов. Сделанный вывод

подтверждает правильность идентификации этих зон как зон поверхностных состояний.

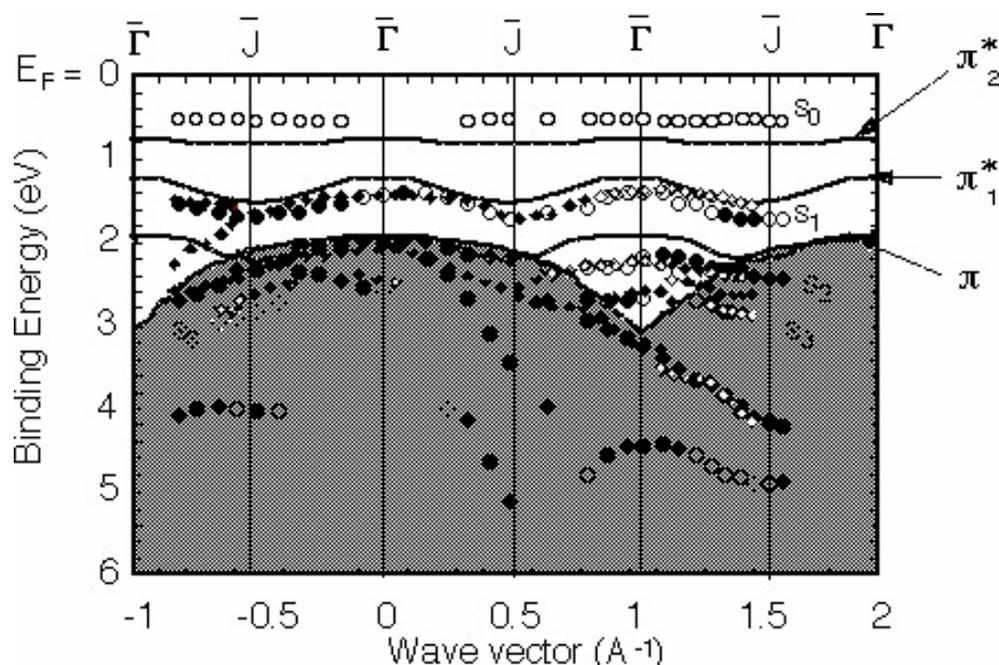


Рис. III-14б. То же, что и на рис. III-14а, но для $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ направления поверхностной зоны Бриллюэна (схему ПЗБ см. на рис. III-7в).

Обратим теперь внимание на дисперсию поверхностных состояний вдоль направления $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ (Рис. III-14а). Очевидно, что состояние S_0 не проявляет какой-либо дисперсии. Однако такое утверждение можно делать лишь с поправкой на то, что в экспериментальных спектрах это состояние очень слабое и значительно уширено. Т.е. энергетические положения пиков, соответствующих S_0 состоянию не могут быть определены с достаточной точностью. Состояние S_1 демонстрирует две характерные особенности: (i) сильную дисперсию с амплитудой примерно 0.35 эВ - 0.4 эВ с увеличением энергии связи при движении от $\bar{\Gamma}$ точки к \bar{J} точке и (ii) явную симметрию $E(k_{//})$ дисперсии вдоль ПЗБ. Для того, чтобы это свойство было более очевидным, экспериментальные точки, полученные вне первой зоны Бриллюэна, представлены в расширенной зонной схеме, т.е. они не были «свернуты» в первую ПЗБ. S_2 и S_3 состояния наблюдались главным образом в

окрестности $\bar{\Gamma}_{01}$ точки, где они лежат в фундаментальной щели. Они тоже диспергируют вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}$.

Таким образом, детальное рассмотрение экспериментальных результатов дает право сделать вывод (см. выше), что зона S_1 связана в первую очередь с болтающимися связями. Другие три выявленные состояния (S_0 , S_2 и S_3) тоже являются поверхностными зонами, но по сравнению с S_1 они выражены в меньшей степени, а поэтому идентифицировать их происхождение довольно трудно. Однако это возможно сделать путем сравнения рассчитанного и полученного из эксперимента энергетического положения и дисперсионного поведения зон. Действительно, экспериментальные и теоретические структуры зон оказались в очень хорошем соответствии: оба подхода обнаружили очень схожие дисперсии и энергетические положения вдоль линии симметрии для трех S_0 , S_1 и S_2 зонных структур. Количественная разница в энергетических положениях теоретических и экспериментальных зон не превышает 0.3 эВ, если рассматривать среднее положение каждой из них. Столь хорошее согласие наряду с наблюдаемым характером поведения зон дают нам основание идентифицировать их как заполненные состояния, описанные в предыдущем разделе. Четвертое обнаруженное в эксперименте поверхностное состояние, как было сказано выше является главным образом резонансным: его можно рассматривать как одно из двух расщепленных π состояний. Это расщепление, по-видимому, вызвано уменьшением симметрии структуры $c(4 \times 2)$ и не было разрешено в расчетах, так как на фоне объемных указанное резонансное состояние трудно выявить.

Обратимся теперь к результатам, полученным вдоль направления $[110]$. На рис. III-14б представлена диаграмма, изображающая зависимость энергии связи E_b от волнового вектора $k_{//}$ для пиков, представленных в экспериментальных спектрах, которые были получены при использовании фотонов с энергией 16.85 эВ и 21.22 эВ для симметричного направления $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ ПЗБ суперструктуры $c(4 \times 2)$. На том же рисунке представлены результаты расчетов

для заполненных поверхностных зон. Символы, обозначающие экспериментальные точки, сплошные линии и серая область имеют тот же смысл, что и на рис. III-14а. После детального рассмотрения представленных на рисунке данных можно сделать те же выводы, которые были сделаны ранее из анализа рис. III-14а: (i) для двух различных энергий возбуждающих фотонов (16.85 эВ и 21.22 эВ) S_1 , S_2 и S_3 состояния подчиняются симметрии ПЗБ, имеют энергетические положения близкие к таковым, полученным вдоль $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направления. Более того, хотя состояние S_0 и является не очень интенсивным, тем не менее, в направлении $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} оно наблюдается для обеих энергий возбуждающих фотонов и имеет, в основном, одну и ту же энергию связи; (ii) состояния S_0 и S_1 полностью находятся в фундаментальной щели, подтверждая тем самым свое происхождение от поверхности; (iii) состояния S_2 и S_3 частично (в окрестности \bar{J}') расположены в запрещенной зоне объема. Для $\bar{\Gamma}$ - \bar{J}' направления, можно найти корреляцию между тремя заполненными зонами (π^*_{2} , π^*_{1} и π), вычисленными для AUDD модели и соответствующими экспериментальными состояниями S_0 , S_1 и S_2 : в среднем они обладают практически совпадающими значениями энергий. Дисперсии состояний S_0 и S_2 очень близки к вычисленным (π^*_{2} и π). Зона S_1 , однако, демонстрирует дисперсию, отличающуюся от дисперсии, полученной из расчетов зоны π^*_{1} , которая гораздо значительно диспергирует вдоль линии симметрии. Это расхождение может быть вызвано низким напряжением, которое учитывалось в расчетах (~ 1.8 % [85]), по сравнению с напряжением, полученным из измерений (~ 7 % [83]). Но это единственное несоответствие между расчетами и экспериментом, найденное в данной работе.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что зонная структура, вычисленная в соответствии с AUDD моделью перестройки $c(4 \times 2)$ находится в очень хорошем согласии с соответствующими зонами S_0 , S_1 и S_2 , полученными из эксперимента. Таким образом, AUDD модель находится в хорошем согласии

с комбинированными экспериментальными и теоретическими результатами по построению зонной структуры.

Наши экспериментальные данные не согласуются с зонной структурой, рассчитанной для MRAD модели [86, 95]. Прежде всего, авторы этой модели [86] смогли найти в расчетах только две заполненные зоны. Верхняя из них расположена примерно на 0.1 эВ выше максимума валентной зоны в $\bar{\Gamma}$ точке. Она имеет незначительную дисперсию с увеличением энергии связи на величину примерно 0.1 эВ при перемещении от $\bar{\Gamma}$ к \bar{J} точке поверхностной зоны Бриллюэна. Таким образом, эта рассчитанная зона не соответствует ни одной из экспериментально полученных S_0 и S_1 зон. Напомним, что S_1 зона расположена примерно на уровне 0.5 эВ выше максимума валентной зоны в $\bar{\Gamma}$ точке и имеет амплитуду дисперсии около 0.4 эВ. Что касается другого $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ направления поверхностной зоны Бриллюэна, то расхождение между вычисленной зонной структурой для MRAD модели и измеренной зонной структурой оказывается еще больше. Таким образом, наши экспериментальные результаты по исследованию зонной структуры перестройки $c(4 \times 2)$ находятся в разногласии с зонной структурой, рассчитанной в соответствии с MRAD моделью.

Итак, исследования электронных свойств поверхностной перестройки $c(4 \times 2)$ для оканчивающейся кремнием β -SiC(001) поверхности были проведены с одной стороны экспериментально, методом ФЭС-УР, и с другой - *ab-initio* расчетами общей энергии, используя теорию функционала электронной плотности в GGA приближении. Определена электронная зонная структура и найдены четыре заполненные электронные состояния вдоль двух направлений высокой симметрии ($\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$) поверхностной зоны Бриллюэна. Поверхностное электронное состояние, локализованное на 1.3 эВ ниже уровня Ферми, проявляет сильную дисперсию вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ направлении и слабую – вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{Y}' - \bar{J}'$ и своим происхождением обязано, в основном, болтающимся связям Si-Si димеров. Найдено также слабое взаимодействие между

ближайшими, но лежащими на разной высоте димерами соседних димерных рядов в AUDD модели перестройки $c(4 \times 2)$ для поверхности β -SiC(100). Результаты совершенно очевидно противоречат MRAD модели, основанной на *ab-initio* расчетах. С другой стороны получено очень хорошее согласие между теорией и экспериментом, как в отношении дисперсии поверхностных зон, так и их свойств. Это позволило однозначно заключить, что стабильной геометрией для поверхности является AUDD $c(4 \times 2)$, предложенная ранее на основе анализа СТМ изображений. Влияние механических напряжений в наружном моноатомном слое кремниевых атомов оказалось движущей силой наблюдаемой топологии поверхности.

В следующем разделе будет описано еще одно необычное свойство кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава: при $T \sim 400^\circ\text{C}$ обнаружен обратимый фазовый переход полупроводник $c(4 \times 2) \Leftrightarrow$ металл (2×1) . Более того, оказалось, что свехструктура 2×1 может появляться не только из-за наличия дефектов, но существовать самостоятельно при повышенных температурах ($T > 400^\circ\text{C}$).

3.2.3. Фазовый температурный переход $c(4 \times 2) \Leftrightarrow (2 \times 1)$ на поверхности β – SiC(100)

Как указывалось выше, ранее считалось, что структура β – SiC(100) – 2×1 может существовать только в результате загрязнения или наличия дефектов на поверхности $c(4 \times 2)$. Однако оказалось, что при повышенных температурах эта структура может существовать самостоятельно [96, 97]. Эксперимент проводился на туннельном сканирующем микроскопе ВТ – СТМ фирмы Omicron, позволяющем работать в интервале температур от 40К до 1200К.

Кроме того, измерения проводились на электронном спектрометре фирмы VG с угловым разрешением и полусферическим анализатором электронов. Структура поверхности контролировалась также с помощью ДМЭ. На рис. III – 15(a) представлена СТМ $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ топограмма от поверхности β – SiC(100), полученная при комнатной температуре, которая является типичной для

структуры $c(4 \times 2)$. В правом нижнем углу представлена соответствующая картина ДМЭ.

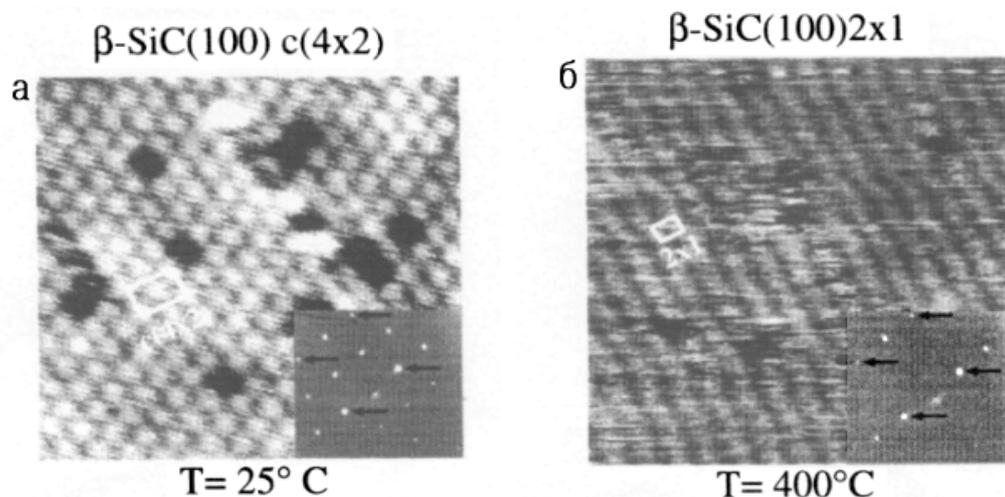


Рис. III-15. $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ СТМ изображение (заполненные состояния): (а)- β -SiC (100) $c(4 \times 2)$ при 25°C ; (в)- β -SiC (100)- (2×1) при 400°C ; $V = +3,2$ Вольт, $I = 0,12$ нА. Соответствующие диаграммы ДМЭ ($E_p = 60$ эВ) представлены в правых нижних углах, где стрелки указывают на рефлексы (1×1) [96].

На рис. III – 15(б) представлено аналогичное СТМ изображение того же образца после нагрева его до 400°C . Это изображение является типичным для структуры 2×1 . Ранее такое изображение получали при комнатной температуре от плохо подготовленной поверхности. Картина ДМЭ, подтверждающая, что это действительно структура 2×1 , представлена в правом нижнем углу СТМ изображения. Изменение температуры образца до 25°C и обратно до 400°C обратимым образом приводило к получению топограмм, идентичных представленным соответственно на рис. III – 15(а) и III – 15(б). Для сравнения характеристик этих структур была проведена сканирующая туннельная спектроскопия в ≈ 1000 точках как при 25°C , так и при 400°C . Усредненные кривые этих измерений представлены на рис. III – 16а. На вольт – амперной характеристике структуры $c(4 \times 2)$ (кривая "а") виден горизонтальный плоский

участок размером $\sim 1,7\text{В}$, явно указывающий на полупроводниковые свойства поверхности

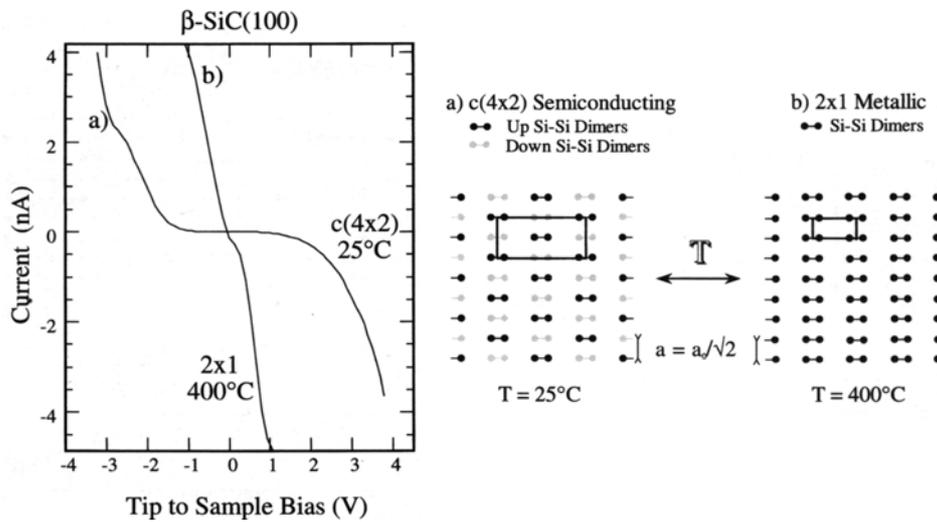


Рис. III-16: а) Вольт-амперные характеристики, полученные методом СТС для β - SiC (100) $c(4 \times 2)$ при 25°C (кривая а) и β - SiC (100) (2×1) при 400°C (кривая в). Каждая кривая является усреднением ≈ 1000 ВАХ, снятых с точек, равномерно распределенных по участку поверхности $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$. Образец заземлен [96]. б) Схема обратимого фазового перехода на поверхности β - SiC (100) от структуры $c(4 \times 2)$, которая имеет чередующуюся последовательность “вверх-вниз” димеров в ряду, к структуре 2×1 , димеры которой расположены на одном уровне. Указаны также соответствующие элементарные ячейки [96]

Напомним, что в объеме полупроводника величина фундаментальной щели составляет 2.3 эВ. С другой стороны, вольт – амперная характеристика структуры 2×1 (кривая “b”), снятая при 400°C , почти линейна, не имеет какой – либо измеримой щели, что указывает на металлический характер этой структуры. Дополнительная информация о фазовом переходе была получена из исследований электронной структуры поверхности $c(4 \times 2)$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Обнаруженный в фотоэлектронных спектрах пик ~ 1.3 эВ ниже уровня Ферми, характерный для структуры $c(4 \times 2)$, обратимо исчезал и появлялся при изменении температуры в интервале $25^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$. Исчезновение пика при повышенных температурах

доказывает, что структура $c(4 \times 2)$ претерпевает фазовое превращение. На рис. III–16б представлено схематическое изображение обсуждаемых сверхструктур. По–видимому при 400°C (структура 2×1) линии, соединяющие соседние атомы в димере параллельны поверхности и все димеры находятся на одном уровне.

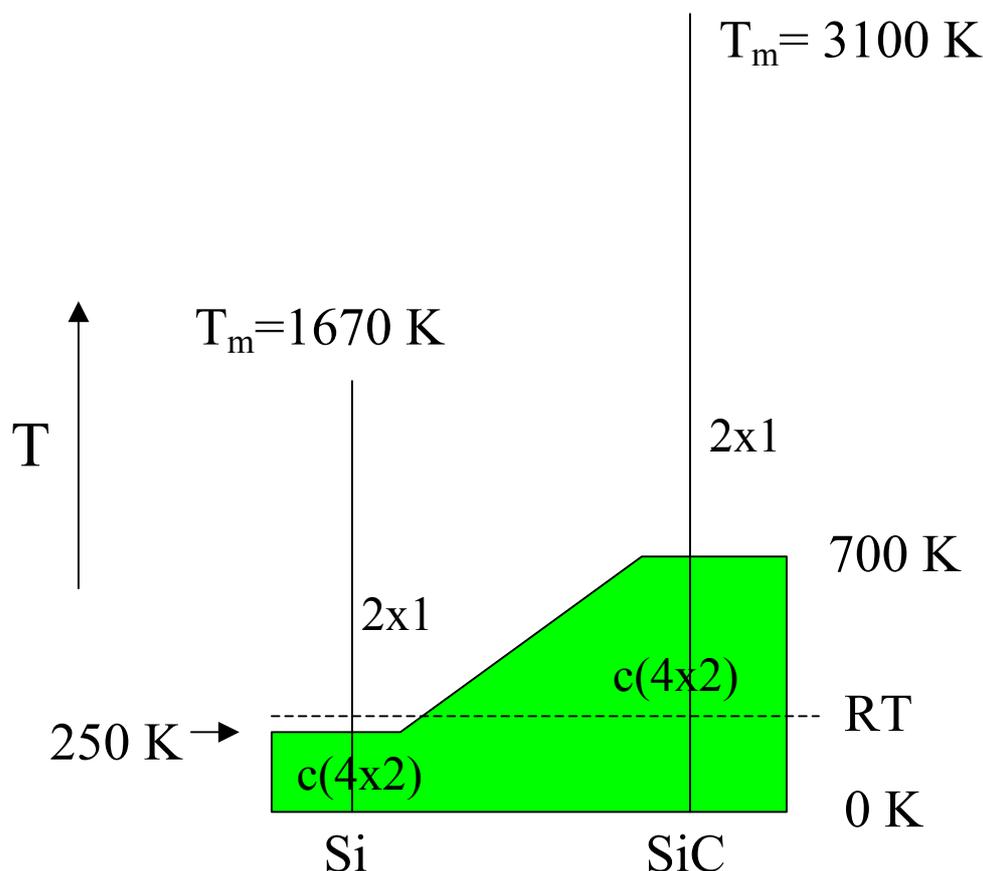


Рис. III-17. Сравнительная схема обратимого фазового перехода на поверхности Si(100) и поверхности SiC(100) стехиометрического состава, заканчивающейся монослоем атомов кремнием. T_m - температура плавления.

По аналогии с расчетом [106], выполненным для точно такой же конфигурации димеров на поверхности Si(100) – 2×1 , обнаруженная в данной работе сверхструктура 2×1 должна быть металлической. Охлаждение образца, видимо, приводит к переходу типа Пайерлса и, как следствие, к появлению щели на уровне Ферми. При этом, в соответствии с [107], линии, соединяющие соседние атомы в димере, параллельны поверхности, в то время как вдоль цепочки димеров имеет место чередование “вверх – вниз”.

Таким образом, мы обнаружили большое формальное сходство в поведении сверхструктур на поверхности Si(100) и поверхности SiC(100) стехиометрического состава, заканчивающейся монослоем атомов кремнием (см. рис. III-17). Обе поверхности при «высокой температуре» демонстрируют сверхструктуру 2×1 и при понижении температуры испытывают обратимый фазовый переход $2 \times 1 \Leftrightarrow c(4 \times 2)$. Разница в температуре этого перехода тоже не удивительна, если учесть, что у этих двух материалов существенно различаются температуры плавления и Дебая.

Однако использование других, кроме ДМЭ, методов исследования показало существенные различия элементарных ячеек обеих фаз. В низкотемпературной поверхностной фазе Si(100) $c(4 \times 2)$ вдоль цепочки димеров имеет место альтернативное чередование асимметричных димеров, а в высокотемпературной 2×1 – быстрый флиппинг этих асимметричных димеров приводит к «усреднению во времени» их положения. На поверхности β -SiC(100) структуры $c(4 \times 2)$ имеет чередующуюся последовательность “вверх-вниз” димеров в ряду, к структуре 2×1 , димеры которой расположены на одном уровне.

3.2.4. Обратимый фазовый переход $c(4 \times 2) \Leftrightarrow (2 \times 1)$ на поверхности β – SiC(100), вызванный адсорбцией остаточных газов

Еще раз напомним, что до недавнего времени считалось, что кремниевая поверхность β – SiC (100) стехиометрического состава демонстрирует структуру (2×1) по аналогии с Si (100) и Ge (100). Это было показано как теоретически, так и в многочисленных экспериментах. Однако недавно с помощью ДМЭ было доказано, что все эти экспериментальные данные были получены на поверхностях низкого качества: с большим количеством дефектов и/или загрязнений [14, 15, 108, 82, 109, 110, 111, 112]. Более того, и в [62], и в расчетах [113] тоже были выдвинуты предположения, подтверждающие это утверждение. На самом деле оказалось, что тщательно приготовленная

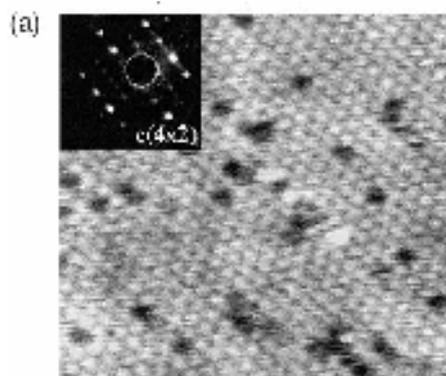
поверхность демонстрирует при комнатной температуре структуру $c(4 \times 2)$. Более того, эта структура не является аналогом и низкотемпературной фазы на поверхностях кремния и германия. В отличие от Si и Ge, она представляет собой чередующуюся последовательность выше и ниже расположенных симметричных димеров (параллельных поверхности): модель AUDD [62]. Как будет показано ниже, в пользу этой модели говорят и результаты вычислений [113, 47].

Однако, кроме данных по ДМЭ, а также предположений, высказанных в [62, 113], до результатов, опубликованных в работе [114], не было прямых доказательств того, что традиционно получаемая ранее и являвшаяся объектом многочисленных исследований при комнатной температуре структура 2×1 фактически является характеристикой плохо приготовленной поверхности. В данном разделе с помощью СТМ исследований прямым способом доказано, что адсорбция незначительных количеств остаточных газов в сверхвысоковакуумной установке фактически приводит к обратимому фазовому переходу $c(4 \times 2) \Leftrightarrow (2 \times 1)$. Этим исследованием одновременно доказана большая чувствительность структуры $c(4 \times 2)$ к адсорбции остаточных газов.

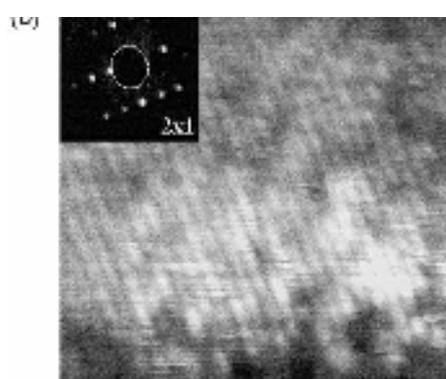
Измерения были проведены на туннельном сканирующем микроскопе ВТ – СТМ фирмы Omicron при комнатной температуре. Давление в спектрометре поддерживалось на уровне $4 \cdot 10^{-11}$ Торр. В качестве дополнительного контроля состояния поверхности использовался метод ДМЭ.

На рис. III – 18а представлено $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ СТМ изображение атомарно – чистой поверхности β – SiC (100) стехиометрического состава со структурой $c(4 \times 2)$. Изображение зарегистрировано при комнатной температуре в режиме заполненных электронных состояний. В левом верхнем углу рис III – 18а представлена дифракционная картина этой поверхности. Она получена методом ДМЭ и также подтверждает наличие структуры $c(4 \times 2)$.

Чистая поверхность β -SiC(100)



После экспозиции ≈ 2.5 L



После нагрева до 900 °С

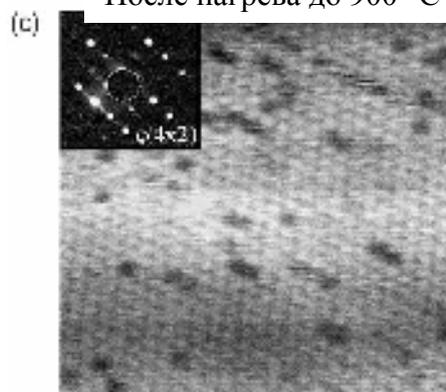


Рис. III-18. 150 Å x 150 Å СТМ изображения: (а) атомарно - чистой поверхности β - SiC (100) $c(4 \times 2)$; (в) β - SiC (100) 2×1 , полученной после выдержки в течение 14 часов в вакууме 5×10^{-11} Торр структуры (а); (с) - поверхности (в) после короткого нагрева до 900 °С. Изображения зарегистрированы при комнатной температуре в режиме заполненных электронных состояний. В левом верхнем углу каждой топограммы - соответствующая каждой поверхности ДМЭ фотография, подтверждающая наличие каждой структуры.

СТМ изображение представляет собой систему ярких пятен, образующих псевдогексагональную картину и аналогично изображению, полученному ранее в [62], где оно ассоциировалось с находящимися выше среднего уровня димерами кремния (AUDD модель).

С помощью симуляции СТМ изображений было также показано [62], что, несмотря на небольшую разницу в высоте между чередующимися димерами (0,1 Å), в СТМ методе ниже расположенные димеры «невидимы» для зондирующей иглы. Чтобы определить влияние остаточных газов на структуру $c(4\times 2)$, образец был оставлен на 14 часов в сверхвысоковакуумном спектрометре при давлении остаточных газов (в основном – H_2) $\approx 5\cdot 10^{-11}$ Торр. Полученное затем в режиме заполненных состояний $150\text{ Å}\times 150\text{ Å}$ СТМ изображение этой поверхности представлено на рис. III – 18б. Как видим, наиболее бросающееся в глаза отличие от изображения на рис. III – 18а заключается в отсутствии характерного центрированного псевдогексагона. Вместо этого мы наблюдаем набор параллельных близкорасположенных рядов. Периодичность в перпендикулярном к рядам направлении составляет 6.2 Å, что соответствует примерно удвоенному параметру нереконструированной поверхности (3.08 Å).

Никакой периодичности в направлении ряда разрешить не удалось. В дополнение к представленному СТМ изображению в левом верхнем углу рис. III – 18б представлена также полученная методом ДМЭ четкая дифракционная картина, соответствующая этой же поверхности. Фотография прекрасно подтверждает наличие структуры 2×1 , обнаруженной методом СТМ. Экспозиция в атмосфере остаточных газов, полученная поверхностью, соответствует 2.5 Лангмюр (1 Лангмюр = 10^{-6} Торр-сек). Однако можно выдвинуть контраргумент такому объяснению полученных результатов. Предположим, что на самом деле не поверхность подверглась значительным изменениям в течение 14 часовой выдержки, а произошло простое загрязнение вольфрамовой зондирующей иглы, которое и привело к невозможности

получения атомного разрешения поверхности. Для проверки этого предположения образец нагревался до 900°C и выдерживался при этой температуре в течение 30 сек. Такой прогрев удаляет адсорбат с поверхности образца и в то же время не приводит к десорбции кремния, сохраняя, таким образом, неизменной стехиометрию поверхности. Поверхность иглы нагреву не подвергалась и поэтому осталась неизменной. На рис. III – 18с представлено $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ СТМ изображение поверхности образца после такого прогрева. Оно получено также в режиме заполненных состояний. Явно видна структура $c(4 \times 2)$, которую мы уже наблюдали ранее на чистой поверхности (см. рис. III – 18а). Соответствующая четкая дифракционная картина, полученная методом ДМЭ от этой же поверхности и подтверждающая восстановление структуры $c(4 \times 2)$ также представлена на рис III – 18с в левом верхнем угле. Таким образом, в [114] показано, что на кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава при комнатной температуре имеет место обратимый фазовый переход $c(4 \times 2) \Leftrightarrow (2 \times 1)$, вызванный адсорбцией – десорбцией остаточных газов сверхвысоковакуумного спектрометра. Одновременно прямым способом было доказано, что образование поверхностной сверхструктуры 2×1 может являться следствием загрязнения поверхности, как ранее было предположено в экспериментах, выполненных с помощью ДМЭ [14, 15, 108, 82, 109, 110, 111, 112]. Это объясняет тот факт, что поверхностную структуру $c(4 \times 2)$ долго не могли получить и в течение длительного времени считали, что при комнатной температуре структура 2×1 является основной для кремниевой поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава. Кроме того, становится понятным, почему сверхструктуру $c(4 \times 2)$ трудно изучать по сравнению с другими структурами поверхности β – SiC(100). Поскольку доминирующей составляющей остаточных газов является молекулярный водород, то, по-видимому, именно он ответственен за изменения структуры поверхности.

Таким образом, поверхностная структура может подвергаться существенным изменениям под влиянием небольшой адсорбции. При этом адсорбат существенно изменяет локальное распределение заряда, приводящее от альтернативного чередования выше и ниже расположенных димеров к положению всех их на одной и той же высоте. Удаление этого газового адсорбата с поверхности кратковременным нагревом до 900°C приводит к восстановлению распределения заряда между соседними димерами и первоначальной сверхструктуры, характерной для атомарно – чистой поверхности стехиометрического состава. Сразу обратим внимание, что природа этого явления, вызванного адсорбцией остаточных газов, совершенно отлична от обнаруженного нами и описанного ниже обратимого температурного фазового перехода $c(4\times 2)\Leftrightarrow (2\times 1)$.

3.2.5. Металлическая проводимость сверхструктуры (2×1) на поверхности β – SiC(100)

В разделе 3.2.3. методом СТС было показано, что структура 2×1 поверхности (100) проявляет металлическую проводимость. Однако, как правило, СТС спектроскопия не может однозначно утверждать, проявляет ли поверхность действительно металлические свойства. Одним из главных методов, позволяющих доказать «металличность» поверхности является фотоэмиссионная спектроскопия. Поэтому в работе [115] методом ФЭС в окрестности уровня Ферми были проведены сравнительные исследования электронной структуры валентной зоны поверхности β – SiC (100) $c(4\times 2)$ при 25°C (до фазового перехода) и β – SiC (100) (2×1) при $T > 400^{\circ}\text{C}$ (после фазового перехода). Ниже будет показано, что фотоэлектронная спектроскопия вблизи уровня Ферми однозначно демонстрирует наличие эмиссии, а, следовательно, и металлической проводимости. Более детальный анализ показал [47], что одним из наиболее вероятных механизмов поверхностной проводимости структуры (2×1) является одномерная проводимость. Сравнительный анализ спектров глубокого уровня до и после фазового

перехода также подтверждает правомерность такого вывода. Возможная квази – одномерная проводимость поверхности β – SiC (100), заканчивающейся атомной плоскостью кремния, может быть причиной существенного отличия свойств этой поверхности от аналогичной, на первый взгляд, поверхности Si (100).

Фотоэмиссионные исследования были проведены на VUV линии источника синхротронного излучения ELETTRA (Триест, Италия) с использованием SGM монохроматора [115]. Эмиттированные электроны анализировались с помощью электростатического сферического анализатора с угловым разрешением. Энергетическое разрешение (вместе с температурным уширением) составляло 200 мэВ, в то время как угловое – $\pm 0,5^\circ$. Поскольку исследование структуры (2×1) необходимо было проводить при $T > 400^\circ\text{C}$, возникла необходимость разработать метод импульсного нагрева образца. Действительно, для нагрева методом прямого прохождения тока необходимо приложить к образцу разность потенциалов. В результате на участке поверхности, с которой эмиттируются направляемые в анализатор электроны, возникает градиент потенциала. Таким образом, при реальной длине образца ~ 10 мм, размере анализируемого участка образца ~ 1 мм и приложенной к образцу разности потенциалов ~ 10 В, кинетическая энергия эмиттированных электронов для различных точек анализируемого участка может отличаться на 1 эВ. Если принять во внимание, что энергетическое разрешение даже при высокой температуре образца ~ 200 мэВ, то становится ясно, что проводить измерения невозможно, т.к. фактическое энергетическое разрешение в таком случае становится более 1000 мэВ. Метод импульсного нагрева, разработанный и использованный в этих [115] измерениях, схематически заключался в следующем. Через образец пропусклся импульсный ток прямоугольной формы в координатах ток – время. Длительность импульса тока – 50 мсек. Это время, в течение которого происходил нагрев образца. Последующие 50 мсек. образец был заземлен, и именно в этот период осуществлялся сбор и анализ

эмиттируемых электронов. Благодаря относительно большой массе образца, его температура во времени практически не менялась.

Как уже упоминалось выше, фотоэмиссионная спектроскопия валентной зоны является уникальным инструментом для определения типа поверхности. Для двух – и трех – мерных систем в случае, когда поверхность проявляет металлические свойства, вблизи уровня Ферми в спектрах валентной зоны наблюдается ступенька Ферми, являющаяся характерной чертой этих свойств. Рис. III – 19 представляет спектры фотоэмиссии в Γ точке поверхностной зоны Бриллюэна в окрестности уровня Ферми для обеих структур: $c(4 \times 2)$ при 25°C и $c(2 \times 1)$ при 400°C . Спектр, соответствующий первой структуре, демонстрирует явную щель вблизи E_F , тем самым, доказывая полупроводниковую природу этой поверхности. После нагрева образца щель исчезает, и мы наблюдаем постепенное появление эмиссии в окрестности E_F . Таким образом, поверхность при $T > 400^\circ\text{C}$ более не является полупроводниковой, но вместе с тем, не была обнаружена и характерная металлическая ступенька. На этом же рисунке III – 19 представлен спектр, снятый в тех же экспериментальных условиях от золотой фольги, находящейся в электрическом контакте с исследуемым образцом. Видна характерная металлическая ступенька, середина которой указывает на положение E_F , а ширина – дает возможность определить инструментальное разрешение. Но даже учет температурного уширения, вызванного повышением температуры образца от комнатной до 400°C , не приводит к форме спектра, полученного нами для структуры 2×1 .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поведение электронной плотности вблизи E_F отлично от характерного для Ферми – жидкости. По–видимому, представленных экспериментальных данных недостаточно, чтобы делать далеко идущие фундаментальные выводы, однако все же попробуем привести одно из возможных объяснений наблюдаемого явления. Для Ферми – жидкости характерно, что элементарные возбуждения являются независимыми, подчиняющимися статистике Ферми. Следствием этого является наличие в

спектрах металлической ступеньки вблизи E_F . Однако в том случае, когда имеет место сильное электрон – электронное взаимодействие, что свойственно, например, низкоразмерным системам, картина Ферми – жидкости может более не соответствовать поведению электронной системы [116, 117, 118].

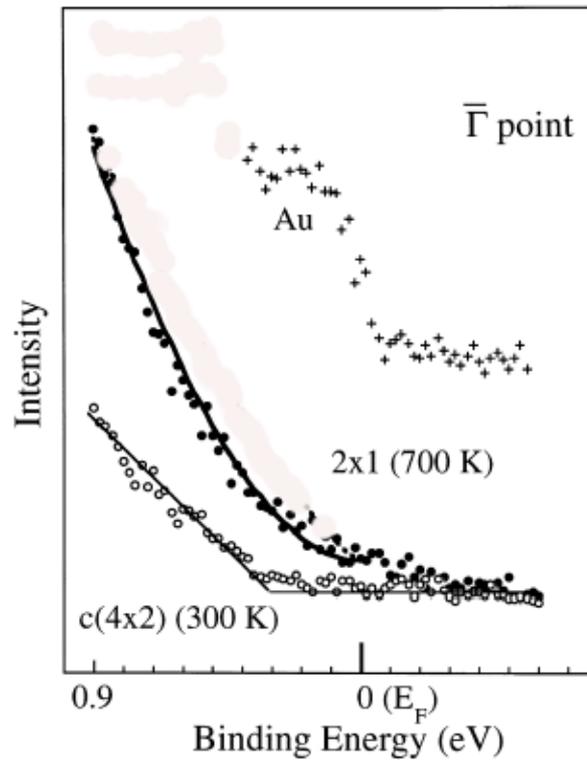


Рис III-19. Спектры фотоэмиссии в Γ точке поверхностной зоны Бриллюэна в окрестности уровня Ферми для обеих структур: $c(4 \times 2)$ при 300К и $c(2 \times 1)$ при 700К. Сверху представлены данные от золотой фольги, находящейся в электрическом контакте с образцом. Энергия фотонов $h\nu = 18.9$ эВ [115].

Таким образом, одним из вероятных объяснений наблюдавшегося поведения электронной плотности в окрестности E_F является следующее. На поверхности β – SiC(100) при $T > 400^\circ\text{C}$, по-видимому, может образовываться квази – одномерная сильно коррелированная система электронов. Аналогичное поведение электронной плотности (со степенной зависимостью в фотоэлектронных спектрах вблизи Ферми – уровня) наблюдается в хорошо известных квази – одномерных объемных материалах, таких как органические

проводники [119] или неорганические материалы со структурой типа цепочек, например $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, K_xMoO_3 или BaVS_3 [118, 120, 121].

Однако, в отличие от перечисленных выше материалов в случае β – SiC(100) квази – одномерная система электронов, по-видимому, имеет место в наружном одноатомном слое широкозонного полупроводника. Квази – одномерные свойства поверхности β – SiC(100) никак не связаны со свойствами лежащего ниже объемного материала. Более того, они не связаны и с какими либо металлическими нитями, образованными на поверхности в результате напыления металлических атомов. Квази – одномерность поверхности можно было бы объяснить поведением электронной системы взаимодействующих димеров Si – Si, принадлежащих одной и той же димерной цепочке. Обратим внимание на то, что на поверхности величина периода в направлении цепочки составляет 3.08 \AA , а в направлении, перпендикулярном цепочке – 6.16 \AA . Поэтому, очевидно, существует сильное перекрытие волновых функций между димерами одного и того же ряда (цепочки) и очень слабое – между соседними цепочками.

Обратимый фазовый переход около 400°C на поверхности β – SiC(100): металл $(2 \times 1) \Leftrightarrow$ полупроводник $c(4 \times 2)$ может быть объяснен как переход типа Пайерлса. Действительно, пусть димерные цепочки проявляют одномерные свойства и показывают «металличность» для периодичности 1 в направлении цепочки (при $T > 400^\circ\text{C}$). Тогда возможно, что при снижении температуры в районе 400°C электрон – фононное взаимодействие приводит к неустойчивости Пайерлса: вблизи уровня Ферми открывается энергетическая щель, связанная с удвоением периодичности решетки и появлением волн зарядовой плотности. Как следствие – поверхность становится полупроводниковой. При этом обнаруживает себя взаимодействие между соседними, далеко отстоящими цепочками. Оно выражено в появлении структуры $c(4 \times 2)$, характерной для всей поверхности в целом, т.е. в наличии корреляции и в направлении перпендикулярном к направлению цепочек. Возможность фазового перехода

возникает благодаря конечному взаимодействию между соседними цепочками, гасящему сильные флуктуации, которые характерны для идеальных одномерных систем. В отсутствие этого подавления сильные флуктуации препятствовали бы фазовому переходу и уменьшению энергии системы за счет появления щели в районе E_F .

Чтобы лучше понять природу этого фазового перехода, в работе [115] было проведено также фотоэмиссионное исследование глубокого уровня Si_{2p} поверхности β – SiC(100) – для обеих структур: полупроводниковой $c(4 \times 2)$ и металлической (2×1) . На рис. III – 20 представлены спектры глубокого уровня, полученные для наиболее поверхностно – чувствительного режима ($\nu=130$ эВ) для обеих структур. Как было показано выше, для полупроводниковой структуры $c(4 \times 2)$ мы провели разложение спектра на 5 компонент, две из которых – S_1 и S_2 – соответствуют эмиссии от димеров, расположенных выше и ниже некоторого среднего положения. Две поверхностные компоненты разделены по энергии на 0.9 эВ с перераспределением заряда между ними. Эта картина соответствует удвоенной периодичности в направлении цепочек. Вследствие фазового перехода, обе поверхностные компоненты существенно уменьшили свою амплитуду, при этом между ними появилась новая компонента – S^* . В работе [115] предполагается, что новая компонента представляет собой результат эмиссии от димеров структуры 2×1 , расположенных примерно на одном и том же среднем уровне (между S_1 и S_2) и, следовательно, имеющих некую среднюю энергию. При этом периодичность в направлении цепочки становится равной 1. По-видимому, имеет место частичный фазовый переход, т.к. согласно декомпозиции должны сосуществовать домены обеих структур 2×1 (преобладающей) и $c(4 \times 2)$. Возможность больших флуктуаций, связанных с фазовым переходом (см. выше) может объяснить сосуществование обеих фаз и одновременно косвенно подтвердить одномерный характер поверхности β – SiC(100).

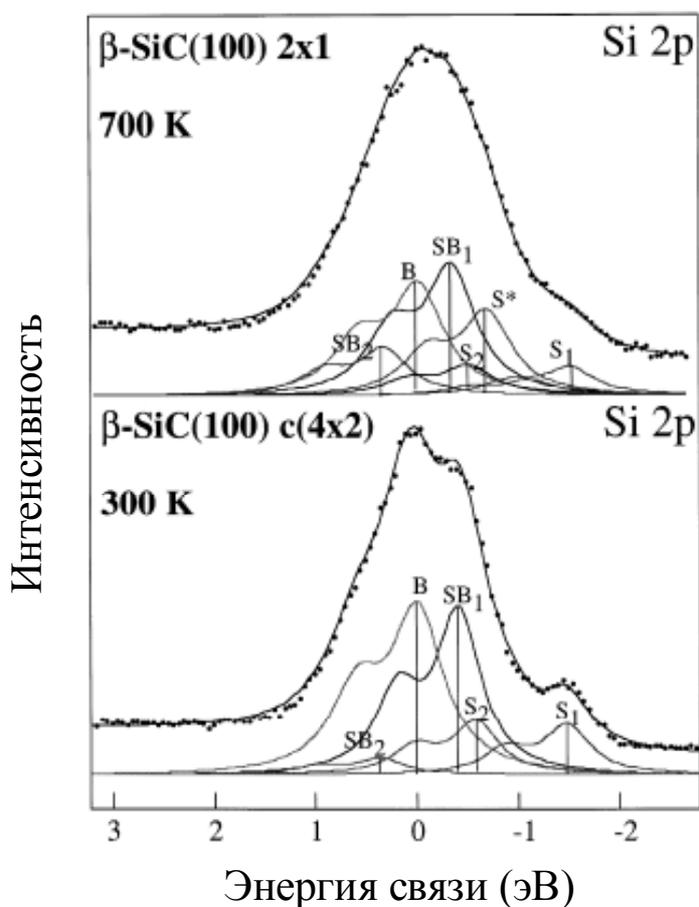


Рис. III-20. Si 2p спектры поверхности β - SiC(100), полученные при 300К (внизу) и 700К (вверху). S_1 и S_2 - поверхностные компоненты, соответствующие эмиссии от димеров, расположенных выше и ниже некоторого среднего положения. S^* - новая компонента, представляет собой результат эмиссии от димеров структуры 2x1. SB_1 и SB_2 : приповерхностные компоненты, B - объемная. Энергия фотонов: $h\nu = 130$ эВ (наиболее поверхностно-чувствительна для обеих структур) [115].

4. Поверхность β – SiC(100), обогащенная кремнием

Увеличивая количество кремния на поверхности β – SiC(100) c(4x2) сверхстехиометрического, можно получить несколько других поверхностных сверхструктур, при этом наиболее богатой кремнием является структура 3x2.

4.1 Сверхструктура 3x2 на поверхности β – SiC(100) (состояние проблемы)

В эксперименте проще всего получить на поверхности β – SiC (100) наиболее обогащенную кремнием сверхструктуру 3x2. Видимо это обстоятельство и

является причиной того, что ей посвящено гораздо больше опубликованных работ, чем другим сверхструктурам, обнаруженным на указанной поверхности. Однако вплоть до настоящего момента нет окончательных и бесспорных доказательств (теоретических и экспериментальных) по количеству избыточного кремния, соответствующего структуре 3×2 . Нет и достаточных аргументов в пользу той или иной из предложенных моделей. Этот раздел посвящен критическому обзору различных точек зрения, высказываемых за или против тех или иных моделей этой структуры.

На кремниевой поверхности кристалла β – SiC (100) идеального стехиометрического состава находится монослой атомов Si. Все различные модели могут быть сгруппированы в зависимости от предполагаемого избыточного количества кремния на этой поверхности. Как теоретиками, так и экспериментаторами обсуждаются три варианта: избыточное количество кремния равно $1/3$, $2/3$ или 1 монослою. В таблице III – 4 проводится сопоставление обсуждаемых моделей [94].

4.1.1. Модели, предполагающие адсорбцию на поверхности $1/3$ монослоя избыточного кремния

К настоящему времени известны две модели, предполагающие присутствие на поверхности $1/3$ монослоя избыточного кремния. Схематически они представлены на рис. III – 21 (а и б).

Первая модель, называемая SDRM (*Single Dimer Row Model*), была предложена Naga *et al.* [66] и предполагает наличие адсорбированных димеров Si в количестве одного димера на элементарную ячейку 3×2 . Ориентированы эти димеры перпендикулярно к ориентации димеров первоначальной (до адсорбции) структуры $c(4 \times 2)$.

Вторая модель, называемая ADRM (*Alternate Dimer Row Model*) была предложена Yan *et al.* [122] на основе проведенных *ab-initio* вычислений. Она также предполагает наличие адсорбированных димеров Si в количестве одного димера на элементарную ячейку 3×2 .

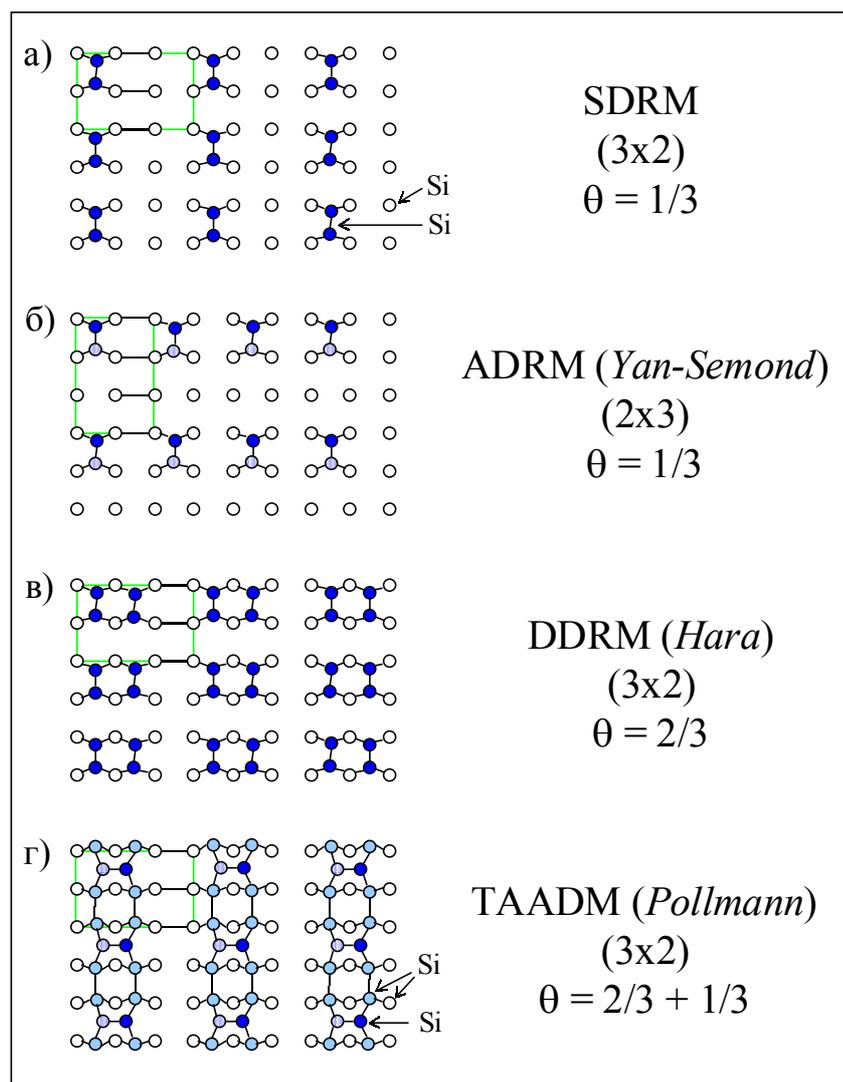


Рис. III-21. Модели структур, предложенные для сверхструктуры β -SiC(100) 3×2 . θ обозначает содержание избыточного кремния в долях монослоя на поверхности Si плоскости. Все изображенные атомы являются кремниевыми (в соответствии с [94]).

Сразу же следует обратить внимание на то, что элементарные ячейки этих моделей повернуты на 90° градусов одна относительно другой и, если быть точными в обозначении поверхностной структуры, то необходимо учесть, что модель ADRM описывает структуру 2×3 . Обе модели предусматривают также возможность для кремниевых атомов заполненного монослоя уменьшить число «болтающихся» связей, образуя димеры, которые схематически показаны на

рис. III – 21 как пунктирные линии. При этом в модели SDRM – два димера на одну элементарную ячейку, в то время как в ADRM – три димера на ячейку.

Модель SDRM не в состоянии объяснить СТМ изображения, полученные Nara *et al.* [123] и Semond *et al.* [124]. В работе [124] было показано, что в структуре 3×2 димеры ад-атомов асимметричны и все наклонены в одном направлении. Более того, на всех СТМ изображениях видно, что направление димерной связи перпендикулярно к направлению димерных цепочек структуры (рис. III– 21а), что противоречит модели SDRM. Впрочем, и расчеты Yan *et al.* [122] показывают, что эта модель менее предпочтительна по сравнению с моделью ADRM. В более поздних расчетах Pollmann *et al.* [125] предпочтение все же отдается модели SDRM. Однако там же показано, что обе эти модели являются менее стабильными по сравнению с моделью, предполагающей покрытие поверхности бóльшим количеством избыточных атомов кремния. Справедливости ради следует добавить, что Pollmann *et al.* [125] в своих расчетах использовали 16 точек зоны Бриллюэна, в то время как Yan *et al.* [122] – только одну точку, что, безусловно, снижает надежность расчетов, выполненных последней группой. Расчеты Pollmann *et al.* [125] показали, что хотя модель SDRM и более предпочтительна по сравнению с ADRM, она все же не может объяснить не только симуляцию СТМ изображений, но и известные экспериментальные данные по зонной структуре [126, 127]. Таким образом, модель SDRM не соответствует реальности.

Модель ADRM хорошо описывает СТМ изображения и их симуляции, но тоже не отвечает реальности, т.к. противоречит результатам, полученным методом ДМЭ. Эти результаты показывают, что направление утроения структуры 3×2 совпадает с направлением удвоения структуры 2×1 , что находится в противоречии с моделью ADRM, которая описывает структуру 2×3 .

Есть еще аргументы против обеих моделей: SDRM и ADRM. Dayan *et al.* [63] а затем Nara *et al.* [128] обратили внимание на то обстоятельство, что в

результате адсорбции атомарного водорода происходит фазовый переход: 3×2 – 3×1 . В то же время согласно модели ADRM даже в случае разрушения димерных связей и насыщения «болтающихся» связей структура 2×3 должна сохранить свою периодичность, т.е. остаться структурой 2×3 . Впрочем, это касается и структуры 3×2 модели SDRM.

Для полноты картины проведенных исследований структуры 3×2 , предполагающих наличие $1/3$ монослоя избыточных атомов кремния, следует остановиться на работах двух групп теоретиков. Группа G. Galli провела *ab-initio* молекулярно – динамические расчеты [129], которые привели к выводу, что структура, соответствующая модели ADRM является более стабильной, чем две другие, одна из которых имеет $2/3$ монослоя избыточных атомов кремния. Симуляция СТМ изображений, проведенная этой группой, также отдает предпочтение модели ADRM по сравнению с моделью SDRM и моделью, предполагающей присутствие на поверхности $2/3$ монослоя избыточных атомов кремния. Недавно *ab-initio* расчеты структуры 3×2 провели Shevlin *et al.* [130]. Они также сравнили ADRM с моделью, предполагающей присутствие на поверхности $2/3$ монослоя избыточных атомов кремния. При этом модель SDRM вообще во внимание не принималась. Оказалось, что модель ADRM более стабильна и лучше соответствует экспериментальным измерениям зонной структуры.

В заключение следует заметить, что обе рассмотренные модели предполагают, что направление связи димеров, образованных ад-атомами (ад-димеры), перпендикулярно направлению димерной связи сверхструктуры 2×1 . Galli *et al.* [107] был осуществлен расчет возможности такого взаимного расположения димеров, когда направление связи ад-димеров параллельно направлению димерной связи в структуре 2×1 . Было показано, что эта ситуация менее предпочтительна по сравнению с классической, когда димеры взаимно повернуты на 90 градусов.

4.1.2 Модель, предполагающая адсорбцию на поверхности 2/3 монослоя избыточного кремния

Модель, предполагающая наличие 2/3 монослоя избыточного кремния была предложена Dayan [63] и впоследствии развита Kaplan [67] et Hara *et al.* [123]. Эта модель, получившая название DDRM (Double Dimer Row Model), включает два ад-димера в элементарной ячейке структуры 3×2 (см рис. III – 21 с). Существует 5 возможных способов расположения этих двух ад-димеров в элементарной ячейке. Hara *et al.* [123] предложили модель, состоящую из симметричных димеров (см. рис. III–21 с). Остальные 4 возможных варианта расположения димеров предполагают их асимметричными [125].

Hara *et al.* утверждают, что их модель объясняет СТМ изображения, полученные Semond *et al.* [124]. Они считают, что каждое пятно этого изображения происходит от группы из четырех избыточных атомов, т.е. фактически от двух димеров. Изображением в режиме пустых состояний объясняется возможность чередования симметричных димеров, имеющих разное расстояние от поверхности. Эти авторы также провели разложение уровня Si_{2p} структуры 3×2 [91] на 4 компоненты: одну – объемную и 3 поверхностные. Интенсивности поверхностных компонент оказались в соотношении 2:2:1. Предполагается, что первая компонента происходит от 4 – х избыточных атомов, вторая – от 4 – х атомов лежащего ниже монослоя, каждый из которых имеет одну связь с одним из избыточных атомов, а третья – от двух атомов лежащего ниже монослоя, каждый из которых имеет по две связи с избыточными атомами.

Модель DDRM нашла подтверждение в молекулярно динамических расчетах, выполненных Kitabatake et Greene [131]. С другой стороны расчеты Galli *et al.* [129] не исключают возможность существования такой модели с энергетической точки зрения, т.к. ее общая энергия незначительно превышает таковую в модели ADRM. Однако СТМ изображения и вычисленная зонная структура DDRM не соответствуют экспериментальным данным,

опубликованным к настоящему времени. Более того, авторы [129] показали, что модель типа DDRM должна иметь асимметричные димеры, что противоречит предположениям Kitabatake *et al.* [131] и Hara *et al.* [123].

В недавних *ab-initio* расчетах, выполненных Pollmann *et al.* [125] рассмотрена модель с симметричным расположением двух ад-димеров и показано, что эта конфигурация менее стабильна по сравнению с 4-мя другими моделями, предполагающими димеры асимметричными. Более того, эта модель оказалась и менее стабильной, чем две рассмотренные выше модели с 1/3 монослоя избыточных атомов кремния. Расчеты зонной структуры для модели с симметричным расположением двух ад-димеров показали, что НОМО имеют большую дисперсию в направлении $\Gamma - J$, по сравнению с дисперсией, измеряемой экспериментально Lübbe *et al.* [126] и de Hara *et al.* [127]. Более того, симуляция СТМ изображений в режиме пустых состояний показывает, что для структуры 3×2 в модели DDRM должны быть видны 4 пятна, что также противоречит эксперименту. Таким образом, все имеющиеся в литературе данные позволяют утверждать, что модель DDRM с 2/3 монослоя избыточных атомов кремния не соответствует действительности.

4.1.3 Модель с одним избыточным монослоем кремния

Несколько лет назад Pollmann *et al.* [125] впервые высказали предположение, что избыточная концентрация кремния в структуре 3×2 превышает 2/3 монослоя и составляет 1 монослой. За основу была взята модель DDRM с 2/3 монослоя избыточных атомов кремния. Поверх этого второго слоя в [125] допустили наличие третьего слоя с содержанием 1/3 монослоя кремния в форме асимметричных димеров и назвали модель: TAADM (Two Adlayer Asymmetric Dimer Model). Как показано на рис III – 21г пунктирными линиями, атомы второго слоя тоже образуют между собой связи и в результате в элементарной ячейке остаются только две «болтающиеся» связи. Авторы модели считают, что TAADM может удовлетворительно объяснить все имеющиеся к настоящему моменту экспериментальные данные. Во-первых,

они показали, что вычисленная на основе модели зонная структура находится в хорошем согласии с имеющимися измерениями [126, 127]. Это означает, что заполненные поверхностные состояния не имеют дисперсии в направлении $\Gamma - J$ (направление утроения периода) и демонстрируют дисперсию 0,37 эВ в направлении $\Gamma - J'$. Такое поведение объясняется большим расстоянием между димерами первого слоя в направлении $\Gamma - J$ ($3 \times a_0$). В направлении $\Gamma - J'$ димеры могут взаимодействовать через атомы второго слоя. Далее эти авторы показывают, что симуляция СТМ изображений, основанная на их модели, прекрасно объясняет экспериментальные данные Semond *et al.* [124]. Это является естественным, т.к. согласно [124] правильная модель должна предполагать существование асимметричных димеров, направление связи которых параллельно направлению утроения периода и перпендикулярно направлению цепочки димеров. Собственно это и предполагается в модели TAADM.

Авторы [125] попытались в рамках своей модели описать и экспериментальный результат, полученный недавно Yoshinobu *et al.* [87] с помощью RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*). В работе [87] было показано, что для перехода от структуры $c(2 \times 2)$, являющейся характеристикой поверхности, имеющей один монослой углерода, к структуре 3×2 нужно адсорбировать на эту углеродную поверхность в 1,36 раза больше атомов кремния, чем в случае перехода к структуре 2×1 . В принципе это прекрасно подтверждают модели ADRM и SDRM, предполагающие наличие на поверхности $1/3$ монослоя избыточного кремния. Авторы [125], чтобы привести свою модель TAADM в соответствии с результатом [87], предложили новую модель для структуры $c(4 \times 2)$, содержащую $1/2$ дополнительного монослоя кремния (общее содержание Si атомов равно 1,5 монослоя) [86]. В этом случае для структуры 3×2 общее количество Si атомов согласно [87] будет равно $1.5 \times 1.36 = 2.06$, что вполне соответствует TAADM модели (2 монослоя).

Таблица III-4: обобщение экспериментальных и теоретических данных по структуре β - SiC (100)3x2 и сопоставление обсужденных моделей [94].

	Положительные моменты	Отрицательные моменты
SDRM	<ul style="list-style-type: none"> • Сопоставима с количеством покрытия, найденным Yoshinobu <i>et al.</i> • Считается более предпочтительной по сравнению с ADRM в расчетах Pollmann <i>et al.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Шесть болтающихся связей в 3x2. • Не объясняет СТМ изображения. • Считается менее предпочтительной по сравнению с ADRM в расчетах Yan <i>et al.</i> • Не объясняет переход (3x2→3x1) под влиянием водорода.
ADRM (Yan)	<ul style="list-style-type: none"> • Сопоставима с количеством покрытия, найденным Yoshinobu <i>et al.</i> • Считается более предпочтительной по сравнению с SDRM в расчетах Yan <i>et al.</i> • Считается более предпочтительной в расчетах Galli <i>et al.</i> Лучше других моделей соответствует СТМ изображениям, полученным симуляцией, и расчетам зонной структуры, выполненным этой группой. • Считается более предпочтительной по сравнению с DDRM в расчетах Shevlin <i>et al.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Четыре болтающиеся связи на элементарную ячейку 3x2. • Соответствует структуре 2x3 вместо структуры 3x2. • Не объясняет переход (3x2→3x1) под влиянием водорода. • Считается менее предпочтительной по сравнению с ADRM в расчетах Pollmann <i>et al.</i>
DDRM (Hara)	<ul style="list-style-type: none"> • Позволяет Hara <i>et al.</i> объяснить проведенную ими декомпозицию спектров Si_{2p}. • Единственная модель, объясняющая переход от 3x2 к 3x1 под влиянием водорода. 	<ul style="list-style-type: none"> • Четыре болтающиеся связи на элементарную ячейку 3x2. • Менее стабильная модель в расчетах Pollmann <i>et al.</i> • Плохо объясняет СТМ изображения. • Несопоставима с количеством покрытия, найденным Yoshinobu <i>et al.</i> • Плохо соответствует симулированным СТМ изображениям и зонной структуре, вычисленной Galli <i>et al.</i> • Считается менее предпочтительной по сравнению с ADRM в расчетах Shevlin <i>et al.</i>
TAADM (Pollmann)	<ul style="list-style-type: none"> • Всего две болтающиеся связи на элементарную ячейку структуры 3x2. • Наиболее стабильная модель в расчетах Pollmann. <i>et al.</i> • Объясняет СТМ изображения. • Совместима с данными по зонной структуре. • По-видимому, соответствует экспериментальной степени покрытия в работе Yoshinobu <i>et al.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Странная величина покрытия. • Не объясняет переход (3x2→3x1) под влиянием водорода. • Вычисления Pollmann <i>et al.</i> для поверхности 3x2 являются такими же, как и вычисления, подтверждающие MRAD для сверхструктуры c(4x2). Или же модель MRAD не является правильной.

Сразу же следует заметить, что расчеты Pollmann *et al.* [125] для структуры 3×2 основываются на расчетах для модели MRAD структуры c(4×2).

Однако, как будет показано ниже, MRAD модель находится в глубоком противоречии с полученными экспериментальными данными. Поэтому и к модели TAADM следует также относиться с осторожностью. И, наконец, нужно отметить, что в рамках модели TAADM не может быть объяснен переход $3 \times 2 \rightarrow 3 \times 1$, происходящий при адсорбции атомарного водорода, если конечно не допустить, что при этом степень покрытия избыточными атомами кремния уменьшается за счет образования молекул Si_xH_y , покидающих поверхность. Однако такое снижение концентрации кремния до настоящего времени не нашло экспериментального подтверждения. Таблица III – 4 представляет краткое обобщение имеющихся к настоящему времени экспериментальных и теоретических данных по структуре β – SiC (100) 3×2 и сопоставление обсужденных моделей [94].

4.2. Сверхструктура 3×2 на поверхности β – SiC(100): экспериментальное исследование

4.2.1. Экспериментальное исследование электронной зонной структуры поверхностной перестройки β – SiC(100) 3×2

В этом параграфе описано исследование методами прямой фотоэмиссии электронной структуры поверхности β -SiC(001) 3×2 , оканчивающейся кремнием. Данные, полученные прямой фотоэмиссией, хорошо согласуются с аналогичными измерениями, опубликованными в [91, 127], и поддерживают предсказанную теоретически TAADM модель этой 3×2 реконструкции.

Детали эксперимента

Детали эксперимента аналогичны описанным в разделе 3.2.2. Способ приготовления сверхструктуры 3×2 описан в приложении к этой главе. Приготовленная поверхность демонстрировала в картинах ДМЭ четкие рефлексы сверхструктуры 3×2 [83, 89, 105].

Сверхструктура 3×2 оказалась менее чувствительной к молекулярному кислороду [132] или другим компонентам остаточных газов в СВВ камере [114] по сравнению со структурой $c(4 \times 2)$. Тем не менее, для большей гарантии

каждые 60 минут мы подвергали исследуемые образцы кратковременным нагревам (в течение нескольких секунд) до 950°C . Тем самым поддерживалась высокая степень чистоты поверхности. Другие детали проведения измерений и способа приготовления поверхности можно найти также в [83, 89, 105, 133].

Экспериментальные результаты

Как уже упоминалось выше, измерения проводились при двух энергиях возбуждающих фотонов: 16.85 эВ (Ne I) и 21.22 эВ (He I). Для того чтобы идентифицировать поверхностные состояния, было использовано несколько методов (см. стр. 89), включающих изучение поведения спектральных пиков при изменении энергии возбуждающих фотонов в геометрии эмиссии вдоль нормали к поверхности. При этом использовалось синхротронное излучение [134].

На рис. III-22 изображена схема поверхностной зоны Бриллюэна вместе с обозначениями высокосимметричных точек. На Рис. III 23 представлены серии спектров, полученных методом ФЭС-УР для различных углов эмиссии электронов вдоль высокосимметричного направления $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры 3×2 .

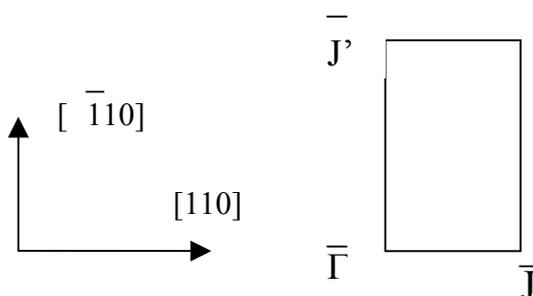


Рис. III-22. Схема поверхностной зоны Бриллюэна вместе с обозначениями высокосимметричных точек.

Наиболее выделяющийся на спектрах рис. III 23 (а и б) пик находится на расстоянии 2 - 3 эВ ниже уровня Ферми, обладает сильной $E(k_{//})$ дисперсией и не следует симметрии ПЗБ. Этот пик не чувствителен к адсорбции кислорода,

но значительно изменяет свое положение в спектрах относительно уровня Ферми с изменением энергии фотонов и при нормальной эмиссии [134]. Таким образом, можно идентифицировать этот пик как объемный V. Идентификация этого пика как объемного помогла определить энергетическое положение максимума валентной зоны (VBM) в $\bar{\Gamma}$ -точке. Действительно, при нормальной эмиссии и изменении энергии возбуждающих фотонов в диапазоне от 16 до 32 эВ, этот пик проявлял сильную дисперсию с минимумом энергии связи около 1.95 – 2.0 эВ относительно E_F . Значение этой величины находится в прекрасном соответствии с найденным нами ранее минимумом энергии связи для структуры $c(4 \times 2)$. Действительно, объемные зоны не зависят от структуры на поверхности материала и, таким образом, должны вести себя аналогично при тех же энергиях фотонов и углах эмиссии для любой сверхструктуры поверхности SiC(100). Т.к. E_F вблизи поверхности может зависеть от чистоты, наличия дефектов, легирования и других факторов, в некоторых случаях для нахождения положения поверхностных зон по отношению к краям фундаментальной щели определение положения VBM является более важным, чем определение E_F .

Рассмотрим теперь другие спектральные особенности, расположенные в пределах от 1 эВ до 4 эВ ниже уровня Ферми. Среди довольно большого количества пиков в обсуждаемых спектрах мы выделили, в первую очередь, пик S_1 , который, по-видимому, является основным среди пиков, связанных с поверхностью. Он не обладает дисперсией с k_{\perp} , но проявляет хоть и относительно слабую (≈ 0.35 эВ), но вполне четко выраженную дисперсию вдоль $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направления. Среднее положение этой поверхностной зоны находится на 1.4 эВ ниже уровня Ферми. Это означает, что S_1 полностью находится внутри запрещенной зоны, тем самым еще раз подтверждая свое поверхностное происхождение. Как мы увидим ниже (рис. III-25), это состояние проявляет аналогичную дисперсию для обеих энергий фотонов

(16.85 эВ и 21.22 эВ). Более того, это состояние проявляет свойства симметрии относительно особых точек симметрии поверхностной зоны Бриллюэна.

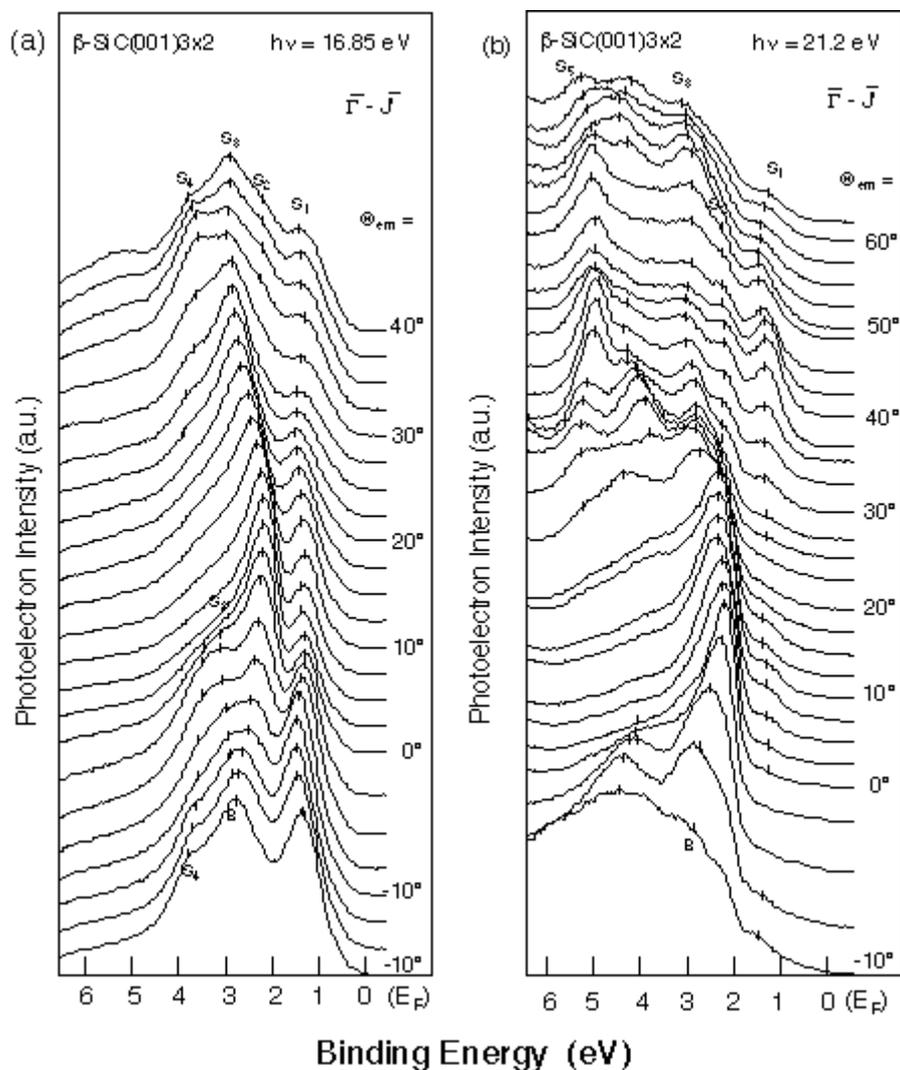


Рис. III-23. Серии спектров, полученных методом ФЭС-УР для различных углов эмиссии электронов вдоль высокосимметричного направления $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры 3×2 . Энергия возбуждающих фотонов 16.85 эВ (а) и 21.22 эВ (б). Энергии связи указаны по отношению к уровню Ферми. Положения пиков указаны вертикальными короткими штрихами. Особые точки и направления высокой симметрии поверхностной зоны Бриллюэна показаны на рис. III-22.

И, наконец, это состояние очень чувствительно к кислороду и почти исчезает при выдержке в кислородной атмосфере, соответствующей уже 10 Лангмюр (см. рис. III-24). Названные свойства пика доказывают, что он является поверхностным электронным состоянием. Другой пик, обозначенный нами как

S_2 , появляется при энергии связи 2.2 – 2.4 эВ. Этот пик является достаточно интенсивным в интервале углов эмиссии $30^\circ \leq \Theta \leq 40^\circ$ для $h\nu = 21.2$ эВ и очень слабым при $h\nu = 16.85$ эВ. Пик S_2 имеет область дисперсии, лежащую внутри области дисперсии объемного пика В, но стоит в стороне от объемного пика по шкале $k_{//}$. Как поверхностные были идентифицированы еще два состояния: S_3 и S_4 . Они тоже проявляют некоторую дисперсию и являются очень чувствительными к кислороду: S_3 и S_4 практически полностью исчезают при выдержке, соответствующей 20 Лангмюр (см. рис. III-24). При $h\nu = 21.2$ эВ и $\Theta \geq 15^\circ$ проявилось еще одно очень интенсивное состояние S_5 , которое, по – видимому, тоже обусловлено наличием поверхности. Однако по причине его глубокого положения относительно уровня Ферми, мы состояние S_5 , более его обсуждать не будем.

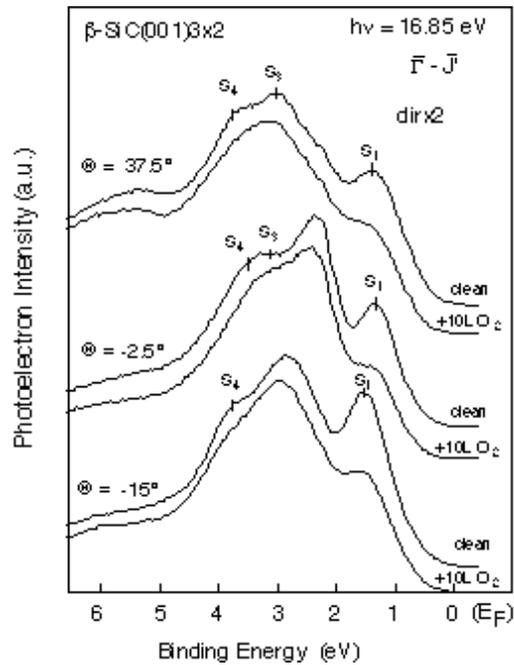


Рис. III-24. O_2/β -SiC(001)-3x2: Эволюция спектров ФЭС-УР в процессе адсорбции кислорода. Спектры были записаны от однодоменной β -SiC(001) 3x2 поверхности для нескольких выбранных углов эмиссии вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ направления поверхностной $c(4x2)$ зоны Бриллюэна при энергии фотонов 16.85 эВ. Положения пиков электронных состояний чистой поверхности обозначены вертикальными штрихами. Выдержка в атмосфере кислорода, эквивалентная 10 L, практически уничтожает поверхностные состояния.

На Рис. III-25 представлена диаграмма энергии связи E_b в зависимости от параллельного поверхности волнового вектора $k_{||}$ для пиков в спектрах, полученных при 16.85 эВ (ромбы) и 21.22 эВ (кружки) вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ симметричного направления поверхностной зоны Бриллюэна в расширенной схеме.

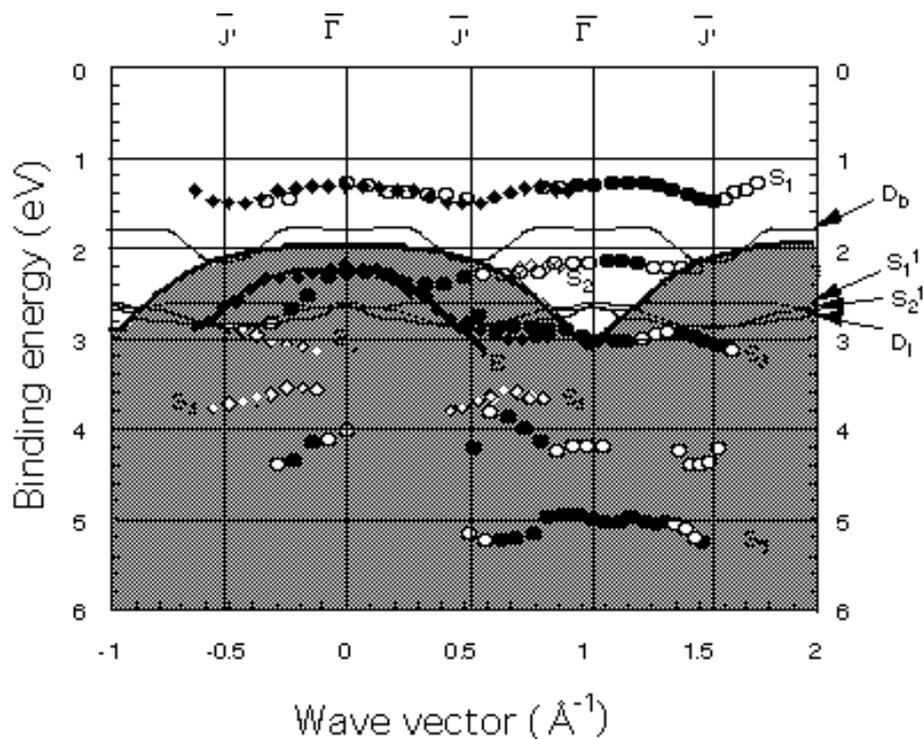


Рис. III-25. Экспериментальная и теоретическая зонные структуры β -SiC(001)3x2 поверхности для $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ направления поверхностной зоны Бриллюэна (схему ПЗБ см. на рис. III-22). Экспериментальная диаграмма энергии связи E_b в зависимости от параллельного поверхности волнового вектора $k_{||}$ получена из обработки спектров, записанных при 16.85 эВ (ромбы) и 21.22 эВ (кружки). Заполненные символы обозначают интенсивные или четкие пики в экспериментальных спектрах, незаполненные – соответствуют слабым или широким. Сплошные линии представляют собой рассчитанные [125] в соответствии с TAADM моделью поверхностные зоны. Серая область – проекция объемной валентной зоны на поверхность (001) кубического карбида кремния.

Для того, чтобы можно было сравнивать относительное энергетическое положение экспериментальных и рассчитанных зон, максимум валентной зоны объема в $\bar{\Gamma}$ -точке рассчитанной зонной структуры был совмещен с

аналогичным максимумом, полученным из эксперимента. При анализе рис. III-25 можно убедиться, что для любого заранее заданного волнового вектора $k_{//}$, энергетическое положение каждого поверхностного состояния относительно E_F не зависит от энергии падающих фотонов (16.85 эВ и 21.22 эВ). Данное поведение означает, что независимо от энергии возбуждающих фотонов поверхностные состояния проявляют одну и ту же дисперсию от $k_{//}$. Это подтверждает правильность идентификации указанных зон как зон поверхностных состояний. Диаграмма также показывает, что S_1 , S_2 и частично S_3 состояния находятся в запрещенной зоне. Более того, S_1 состояние имеет еще две характерные особенности: заметная дисперсия с амплитудой около 0.35 эВ и увеличением энергии связи вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ направления; явная симметрия $E(k_{//})$ дисперсии относительно симметричных точек поверхностной зоны Бриллюэна. Для того, чтобы эта особенность была более очевидной, экспериментальные точки, померенные вне первой ПЗБ, представлены в расширенной зонной схеме.

Рис. III-26 представляет серии спектров, полученных методом ФЭС-УР для различных углов эмиссии электронов вдоль высокосимметричного направления $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры 3×2 . Это направление является перпендикулярным по отношению к направлению $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$. В отличие от рис. III-23 самая значительная спектральная особенность находится в интервале энергии связи $\approx 2 - 4$ эВ и тем самым проявляет более сильную дисперсию, независимую от симметрии ПЗБ. Этот пик проявляет те же свойства, которые были описаны выше для состояния В, представленного на рис. III-23. Таким образом, он также должен быть идентифицирован как объемный пик В. Кроме указанного сильного объемного пика на рис. III-26, в отличие от рис. III-23, мы идентифицировали еще одну, хотя и более слабую зону, дисперсия и свойства которой полностью идентичны зоне В и обозначили ее ВU. Отличие ВU от В заключается только в сдвиге в обратном пространстве на $k_{//}$ вектор, равный размеру ПЗБ в «х3» направлении и

меньшей интенсивности. Это указывает на то, что данная ВU зона появился в спектрах, как результат поверхностного Umclapp процесса в зоне В. Аналогичные явления обсуждались в [135] для полупроводников – компаундов.

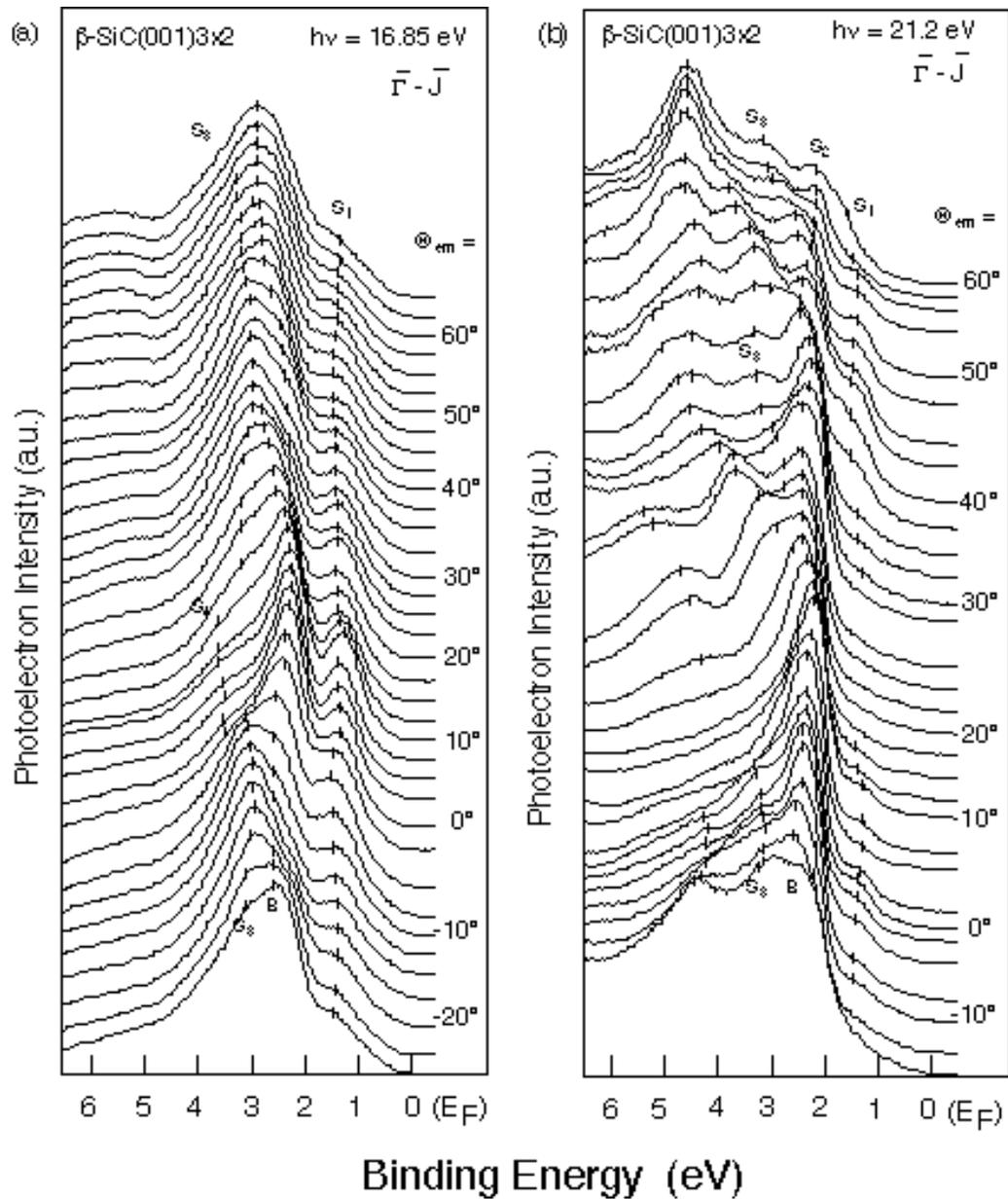


Рис. III-26. То же, что и на рис. III-23, но для направления $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} поверхностной зоны Бриллюэна для сверхструктуры 3×2 .

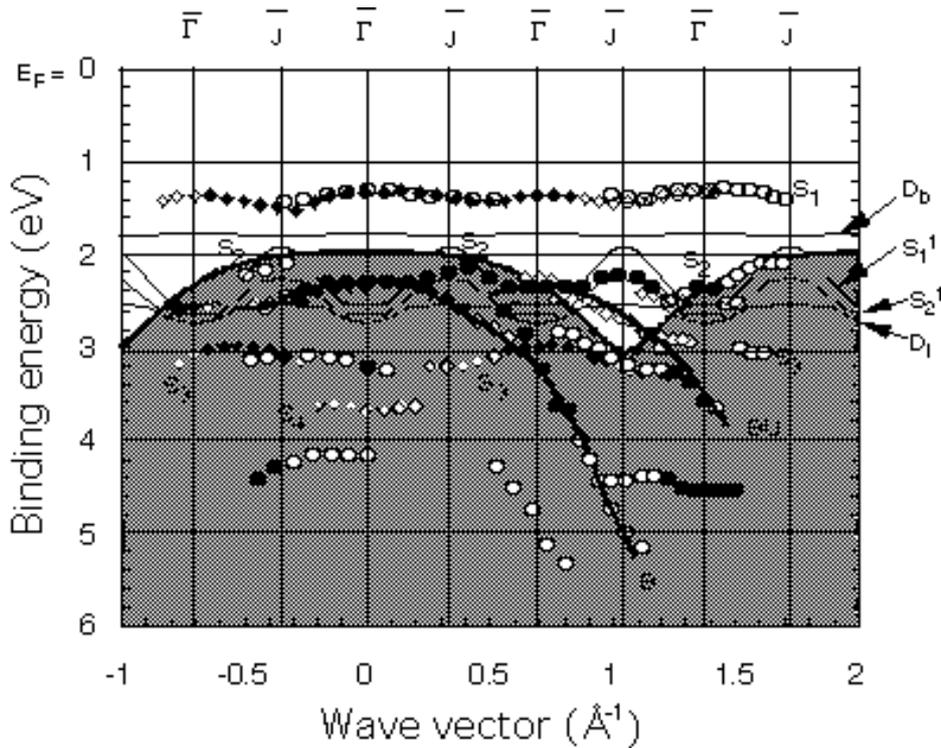


Рис. III-27. То же, что и на рис. III-25, но для $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направления поверхностной зоны Бриллюэна (схему ПЗБ см. на рис. III-22).

Другие пики, которые были найдены в спектрах мы обозначили как S_1 - S_4 . Соответствующая диаграмма энергии связи E_b в зависимости от параллельного поверхности волнового вектора $k_{||}$ для пиков в спектрах, полученных при 16.85 эВ (ромбы) и 21.22 эВ (кружки) вдоль $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} симметричного направления поверхностной зоны Бриллюэна в расширенной схеме представлена на рис. III-27. Заполненные символы обозначают интенсивные или четкие пики в экспериментальных спектрах, в то время как незаполненные представляют слабые или широкие пики. Серая область диаграммы обозначает проекцию валентной зоны объема на (001) поверхность. Для того, чтобы можно было сравнивать относительное энергетическое положение экспериментальных и рассчитанных зон, максимум валентной зоны объема в $\bar{\Gamma}$ точке рассчитанной зонной структуры был совмещен с аналогичным максимумом, полученным из эксперимента. Опять же, как и для направления $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} мы видим, что для

любого заданного волнового вектора $k_{//}$, энергетическое положение каждого поверхностного состояния относительно E_F не зависит от энергии падающих фотонов (16.85 эВ и 21.22 эВ). Это означает, что поверхностные состояния проявляют ту же дисперсию от $k_{//}$ независимо от энергии возбуждающих фотонов, что подтверждает правильность идентификации этих зон как зон поверхностных состояний. Диаграмма также показывает, что S_1 и S_2 состояния находятся в запрещенной зоне. Что касается электронного состояния S_1 , то оно имеет более слабую дисперсию от $k_{//}$ с амплитудой около 0.2 эВ и увеличением энергии связи вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ направления. Тем не менее, это состояние явно демонстрирует симметрию относительно особых точек ПЗБ в дисперсионном поведении $E(k_{//})$.

Обсуждение

При изучении SiC(100)-3x2 поверхности, было обнаружено пять электронных состояний S_1 - S_5 , существование которых, как можно утверждать, обусловлено именно наличием поверхности. Их энергии связи относительно уровня Ферми составляют 1.4, 2.2, 2.8, 3.9 и 4.9 эВ. Наиболее четкое S_1 состояние демонстрирует относительно большую дисперсию (около 0.35 эВ) в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ и менее явную дисперсию (около 0.2 эВ) в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{J}$. Это наблюдение хорошо согласуется с тем фактом, что периодичность вдоль димерной линии меньше, чем в направлении, перпендикулярном к ней. Однако нужно отметить, что аналогичные поверхностные электронные состояния, так же основанные на димерах реконструкций и изученные ранее на других полупроводниках (элементарных и компаундах), могут демонстрировать величину дисперсии, достигающую 0.8 эВ. По-видимому, существуют некие фундаментальные факторы, приводящие к относительно низкой величине дисперсии электронных поверхностных состояний, обнаруженных на Si(100). Сильная дисперсия характеризует две особенности: а) перекрытие волновых функций соседних элементов структуры; б) наличие дальнего порядка в обсуждаемой структуре. Мы можем допустить, что

орбитали измеренных нами поверхностных состояний очень локализованы. Но при этом нужно помнить, что межатомное Si - Si расстояние на β -SiC(001)3x2 поверхности на 20% меньше аналогичного расстояния на поверхности Si(100) (!!!). Это обстоятельство должно способствовать перекрытию волновых функций соседних элементов структуры и должно приводить к более сильной дисперсии электронных состояний сверхструктур, обнаруженных на SiC(001) поверхности по сравнению с таковыми на поверхности Si(100). Наиболее вероятной причиной относительно малой величины дисперсии электронных поверхностных состояний является, по-видимому, сильное напряженное состояние кристаллографической решетки этого материала - β -SiC. Напряженное состояние, вероятно, управляет многими процессами на поверхности и является препятствием для образования на ней дальнего порядка. Это предположение может объяснить тот факт, что при комнатной температуре без каких - либо видимых причин Гауссова ширина объемной и поверхностной компонент Si 2p глубокого уровня на поверхности SiC(001) имеет величину в пределах 400 – 700 мэВ. В то же время та же характеристика на поверхности Si(100) при комнатной температуре имеет величину около 100 мэВ.

Теперь нам следует обсудить микроскопическую природу поверхностных электронных состояний, наблюдавшихся в эксперименте. Наибольшее внимание мы уделим состоянию S_1 . Как уже было упомянуто выше, при анализе результатов исследования структуры $c(4 \times 2)$, электрический вектор падающего на поверхность образца ультрафиолетового света всегда перпендикулярен траектории падающих фотонов. В схеме проведенного эксперимента направление падающего на образец пучка ультрафиолетового света относительно оптической оси энергоанализатора электронов сохранялось неизменным, в то время как образец вращался для изменения направления угла эмиссии между траекторией электронов, направляющихся к анализатору, и нормали к поверхности. Отрицательные значения углов эмиссии θ ,

представленные на рис. III-23 и III-26 соответствуют в большей степени направлению болтающихся связей. Чем больше положительное значение угла эмиссии, тем ближе направление падающего пучка к поверхностной нормали, а электрический вектор становится практически параллельным поверхности. Тот факт, что эмиссия от поверхности, соответствующая состоянию S_1 , является значительно интенсивнее для отрицательных углов, чем для положительных, позволяет сделать вывод, что это электронное состояние имеет сильно выраженный p_z характер. Следовательно, эмиссия этого пика обусловлена, главным образом, болтающимися связями сверхструктуры 3×2 . Этот вывод подтверждается и другими экспериментальными наблюдениями. Так S_1 оказался очень чувствительным к наличию остаточной атмосферы сверхвысоковакуумной камеры или, например, к загрязнению, вызванному электронной пушкой дифрактометра медленных электронов в процессе контроля структуры поверхности. Для восстановления первоначальной интенсивности S_1 пика нужно было удалять адсорбат с поверхности кратковременными (10 – 15 сек) нагревами образца до температуры ~ 900 °C примерно с интервалом в 1 час в процессе ФЭС-УР измерений и после каждого наблюдения дифракционной картины методом ДМЭ. Та же процедура была необходима для восстановления поверхностной S_1 зоны после выдержки образца в сверхвысоковакуумной камере в течение ночи. Такая высокая чувствительность к остаточной атмосфере газов и к различным примесям еще раз подчеркивает, что S_1 происходит главным образом от болтающихся связей. Однако, несмотря на высокую чувствительность поверхностных электронных состояний обеих ($c(4 \times 2)$ и 3×2) структур к остаточной атмосфере, поведение самих сверхструктур существенно различается. Если остаточная атмосфера может уничтожить одновременно и поверхностные состояния и симметрию структуры $c(4 \times 2)$, приводя к структуре 2×1 , то в случае структуры 3×2 уничтожаются только поверхностные состояния.

Для более полного понимания происхождения поверхностных электронных состояний, а также для более точного определения атомной структуры этой 3×2 перестройки нужно сравнить экспериментальные результаты с теоретическими расчетами. Тем более, что недавно Lu et al. провели *ab initio* расчеты по минимизации полной энергии в подходе большого канонического ансамбля для различных моделей, предложенных вплоть до настоящего времени для объяснения известных экспериментальных результатов по исследованию 3×2 сверхструктуры. Как было уже упомянуто ранее, к настоящему моменту в научной литературе обсуждаются четыре модели, которые можно классифицировать в зависимости от предполагаемого сверхстехиометрического состава количества атомов кремния на поверхности:

i-модель одно - димерного ряда – SDRM, предложенная Hara et al. [66], предполагающая $1/3$ монослоя избыточного количества кремния (см. рис III-21а);

ii-модель ряда чередующихся димеров - ADRM, предполагающая также $1/3$ монослоя избыточных атомов кремния, образующих асимметричные димеры. Она была предложена Hara et al. [10] на основе теоретических расчетов и адаптирована Semond et al.[124] для объяснения данных по СТМ (см. рис.III-21 б);

iii-модель ряда двойных димеров – DDRM, предполагающая $2/3$ монослоя избыточных атомов кремния. Предложена Dayan [109, 63, 91, 136] (см. рис.III-21 в);

iv-модель асимметричных димеров с двумя адсорбированными слоями - TAADM, подразумевающая 1 монослой избыточных атомов кремния. Предложена Lu et al. [125] на основе *ab-initio* расчетов по минимизации полной энергии в подходе большого канонического ансамбля (см. рис.III-21 г).

Две первые модели, которые предполагают содержание на поверхности $1/3$ монослоя избыточного количества кремния можно сразу же исключить из рассмотрения. Действительно, SDRM модель не смогла объяснить СТМ

изображения структуры, что обсуждалось и авторами модели [3,7], и авторами СТМ измерений [124]. Дело в том, что согласно этой модели, направление индивидуальных димеров должно быть параллельно димерной линии и перпендикулярно направлению x_3 , что противоречит эксперименту. Более того, в соответствии с расчетами [125], зона самых верхних занятых состояний практически не имеет дисперсии вдоль обоих $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ высоко симметричных направлений ПЗБ сверхструктуры 3×2 . Однако это свойство противоречит ФЭС-УР результатам, представленным на рис. III-25 и III-27. Вторая, содержащая $1/3$ монослоя избыточного количества кремния, ADRM модель очень хорошо соответствует экспериментальным результатам, полученным методом СТМ: асимметричные димеры ориентируются вдоль направления x_3 и все наклонены в одном направлении. К сожалению, эта модель оказалась в непримиримом противоречии с экспериментальными данными по ДМЭ. В соответствии с этой моделью направление x_3 сверхструктуры 3×2 должно быть перпендикулярным к направлению x_2 сверхструктуры 2×1 , получаемой при уменьшении концентрации избыточных атомов Si до стехиометрического состава на той же поверхности. Однако картины ДМЭ указывают на то, что направление x_3 является параллельным направлению « x_2 ». Таким образом, мы должны исключить из дальнейшего рассмотрения обе SDRM и ADRM модели сверхструктуры 3×2 , как противоречащие экспериментальным наблюдениям.

Следующая, DDRM модель, предполагает содержание $2/3$ монослоя избыточного количества кремния [109, 63, 91, 136] (Рис. 1с) и при первом рассмотрении кажется правильной. Так Yeom et al. даже смогли использовать эту модель для объяснения своих результатов по измерению Si_{2p} глубокого уровня [91]. Однако данные по расчету зонной структуры, основанной на этой модели, оказались в противоречии с нашими экспериментальными данными по ФЭС-УР. Из расчета оказалось, что наиболее существенная, самая верхняя из рассчитанных зона заполненных поверхностных состояний имеет сильную

дисперсию (> 0.6 эВ) с возрастанием энергии связи при перемещении от $\bar{\Gamma}$ точки до \bar{J} точки поверхностной зоны Бриллюэна. Более того, большая часть зоны этого отрезка обратного пространства находится внутри проекции объемной зоны на поверхность (100), что абсолютно не соответствует экспериментальным результатам. Что касается второго, $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ симметричного направления ПЗБ, самая верхняя из рассчитанных зона заполненных поверхностных состояний оказалась внутри проекции объемной зоны на поверхность (100).

Таким образом, из существующих в литературе моделей для рассмотрения и обсуждения остается только одна: TAADM, предсказанная на основе *ab-initio* расчетов по минимизации полной энергии в подходе большого канонического ансамбля [125] и предполагающая, что на изучаемой поверхности количество атомов кремния сверх стехиометрического состава эквивалентно одному монослою. Посмотрим на рис. III-25 и III-27, на которых представлены диаграммы энергии связи E_b в зависимости от параллельного поверхности волнового вектора $k_{//}$ для пиков в спектрах, полученных вдоль $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ симметричных направлений ПЗБ в расширенной схеме вместе с результатами Lu et al. [125] по расчету зонной структуры на основе TAADM модели. Как видим, эксперимент и теория находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом: для наиболее четко выраженной померенной S_1 зоны и верхней заполненной рассчитанной зоны D_b энергетические положения и дисперсии вдоль обоих $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ направлений высокой симметрии практически совпадают. При этом разница в среднем положении по шкале энергии не превышает 0.4 эВ. В связи с этим заметим, что экспериментальная энергетическая щель существенно больше, чем теоретическая LDA щель (хорошо известный недостаток LDA расчетов). Отмеченное очень хорошее соответствие эксперимента и теории, а также наблюдаемые свойства этих электронных состояний позволяют рассматривать S_1 как D_b занятые состояния. В соответствии с [125], D_b занятые состояния происходят в результате

связывающей комбинации болтающихся связей выше и ниже расположенных атомов кремния в каждом димере самого верхнего адсорбированного слоя. Что касается S_2 и S_3 экспериментальных зон, мы нашли также очень хорошее соответствие в энергетическом положении и в характере дисперсионного поведения с “ S_1 ” и “ S_2 ” зонами, полученными из расчетов [125]. Последняя из рассматриваемых экспериментальных зон- S_4 вдоль $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} направления симметрии ПЗБ находится очень близко по энергетическому положению к положению D_i теоретической зоны. На основе выше сказанного можно сделать вывод, что, по-видимому, экспериментальные зоны S_2 и S_3 поверхностных состояний обусловлены взаимодействием орбиталей второго слоя атомов кремния и атомов кремния подложки. Экспериментальная зона S_4 своим происхождением обязана связям в асимметричных димерах верхнего адсорбированного слоя.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что рассчитанная на основе ТААДМ модели зонная структура [125] поверхностной сверхструктуры 3×2 находится в очень хорошем соответствии с S_1 - S_4 зонами, найденными в эксперименте. Тем самым, ТААДМ модель на настоящий момент, по-видимому, наиболее правильно описывает 3×2 сверхструктуру. Конечно, более детальные измерения или измерения другими методами могут привести к уточнению деталей этой модели, но вряд ли эти уточнения приведут к существенному изменению картины атомного устройства, описываемого этой моделью. Напомним, кстати, что с некоторыми оговорками эта модель довольно адекватно описывала результаты теоретических расчетов отражательной анизотропной спектроскопии [137].

4.2.2 Определение структуры поверхности β -SiC(001) 3×2 с помощью дифракции рентгеновских лучей

Как следует из сказанного выше, из всех структур, обнаруженных на поверхности (001) кубической модификации карбида кремния легче всего получить структуру β -SiC(001) 3×2 . По-видимому, благодаря именно этому

обстоятельству данной структуре посвящено наибольшее число научных публикаций. Тем не менее, ко времени проведения описанных ниже измерений не было устоявшегося мнения не только по поводу того, какая модель из нескольких предложенных наилучшим образом описывает реальную структуру, но даже не было согласия между различными научными группами по количеству избыточных атомных кремниевых слоев и общего содержания кремния в них. Очевидно, что для определения точного расположения атомов на поверхности необходимо применить какую-то другую методику. В последние годы, для определения сложных поверхностных структур, с успехом была использована дифракция рентгеновских лучей в геометрии скользящих пучков (grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD)) с применением синхротронного излучения и в условиях сверхвысокого вакуума [138]. Однако, насколько нам известно, для исследования поверхности β -SiC(001) эта мощная и эффективная методика не применялась. Поэтому нам казалось очень важным использовать GIXRD для изучения этих систем.

В приведенном ниже исследовании с помощью дифракции рентгеновских лучей в геометрии скользящих пучков (GIXRD) с использованием синхротронного излучения мы определили структуру обогащенной кремнием поверхности β -SiC(001) 3×2 . Наиболее близкой к экспериментальным результатам оказалась основанная на теоретических расчетах TAADM модель. Более того, детальное определение расположения атомов позволило уточнить детали структуры: кремниевые димеры второго монослоя образуют ряды из чередующихся длинных (2.55 Å) и коротких (2.24 Å) димеров, что, по-видимому, приводит к уменьшению поверхностного напряжения. Кроме того, этим может объясняться отсутствие асимметричности в расположении димеров верхнего слоя атомов.

Измерения были проведены с использованием сверхвысоковакуумного рентгеновского дифрактометра на французской CRG-IF (BL32) линии Европейского синхротрона (ESRF) в Гренобле (Франция). Для этого

эксперимента был разработан специальный уникальный держатель, позволяющий нагревать образец методом прямого пропускания тока. Однако электрические контакты держателя несколько уменьшали область возможного сканирования обратного пространства. Давление остаточных газов в спектрометре поддерживалось на уровне 3×10^{-11} Торр в течение всех измерений и не превышало нескольких единиц на 10^{-10} Торр при выдержке образцов, когда температура составляла ~ 1050 °С.

Сверхструктура SiC(100)3x2 приготавливалась стандартной процедурой. Качество получаемой таким образом сверхструктуры контролировалось как с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), так и методом SXRD. Несмотря на то, что кристаллографическая ось $\langle 100 \rangle$ была перпендикулярна исследуемой поверхности образца с точностью $\pm 0.1^\circ$, нам удалось получить однодоменную структуру. Рефлексы в направлении «x3» были очень четкими и яркими, в то время как рефлексы «x2» – значительно менее яркие и вытянутые в направлении «x3». Такая картина типична для данной сверхструктуры [82] и является результатом присутствия большого количества антифазных границ в направлении «x2», что обычно наблюдается на изображениях STM.

Рентгеновский луч с энергией 12 кэВ имел двукратную фокусировку с размерами 0.4 x 0.25 мм (соответственно в горизонтальном и вертикальном направлении) в области расположения образца. При этом величина угла между пучком и поверхностью образца поддерживалась постоянной и равной критическому углу полного внешнего отражения (0.176°). Обратное пространство описывалось индексами Мюллера (h, k, l), где l соответствовало направлению, перпендикулярному плоскости поверхности.

Сверхструктура (3x2) приготавливалась дважды, и для каждой из них проводилась серия измерений. По причине большого уширения стержней обратного пространства, соответствующих периодичности x2, их интенсивность не могла быть надежно проинтегрирована и поэтому не

анализировалась. Измерения осуществлялись с помощью качания образца относительно нормали к поверхности. Для каждой из двух приготовленных сверхструктур (3x2) «в плоскости» было промерено по 78 дифракционных рефлексов при $l = 0.05$ и по 276 рефлексов в направлении, перпендикулярном к поверхности. Для каждой серии после приготовления сверхструктуры измерения продолжались около 24 часов. Для проверки возможной эволюции исследуемой структуры через каждый час проводилось контрольное радиальное сканирование «в плоскости» вдоль $(h,0,0.05)$ направления. Согласно этим измерениям исследуемая сверхструктура (3x2) оставалась стабильной в течение всего суточного интервала исследований. Дифракционные картины, получаемые методом RHEED сразу после приготовления поверхности и после 24 часов, необходимых для серии структурных исследований, были полностью идентичны, что подтверждает отсутствие изменений в структуре (3x2) в течение этого времени. Другие детали приготовления поверхности, а также измерений и анализа методом GIXRD можно найти в [13, 109, 124, 138, 139].

Как обсуждалось выше, ранее были предложены 4 различные модели сверхструктуры (3x2), основанные либо на экспериментальных результатах, либо на теоретических исследованиях. В нашем исследовании каждая из этих моделей была проверена на основе χ^2 фактора, служащего критерием при сравнении экспериментальных и расчетных интенсивностей дифракционных стержней, измеренных «в плоскости». При этом для каждой модели положения атомов «в плоскости» релаксировались с целью минимизировать разницу между экспериментальным и вычисленным из соответствующей модели структурным фактором. Результирующие χ^2 представлены в таблице III-5. Полученные значения величины χ^2 для всех моделей, кроме TAADM, получились существенно больше идеального значения, равного 1. И только для TAAD оказалось, что $\chi^2 = 6$, что явилось наиболее близким к идеальной величине. Следовательно, полученные нами экспериментальные результаты «в

плоскости» позволяют исключить из рассмотрения все предложенные ранее модели сверхструктуры (3x2), кроме TAADM.

Таблица III-5. Величины χ^2 , соответствующие различным моделям структуры 3x2.

	DDRM [63,91,136] (3x2)	SDRM[66] (3x2)	ADRM [122, 129] (2x3)	ADRM [124] (3x2)	TAADM [125] (3x2)
$\chi^2 =$	14	21	21	21	6

Теперь мы сконцентрируемся на TAADM модели и исследуем ее стабильность для реконструированного слоя Si при релаксации положений атомов, как в плоскости поверхности, так и в направлении нормали к ней. После минимизации величины χ^2 по методу наименьших квадратов мы получили «в плоскости» и «перпендикулярно к ней» значения, равные соответственно 0.7 и 1.1, которые оказались очень близкими к «идеальной» величине, равной 1 [138]. На рис. III-28 представлены относительные величины структурного фактора, полученного экспериментально при геометрии «в плоскости» (измеренного при $l = 0.05$) и вычисленного. Очевидно очень хорошее совпадение в значениях структурного фактора. Интенсивность дифракционных рефлексов в направлении x_2 более чем на порядок ниже, чем у рефлексов в направлении x_1 , поэтому сравнение с интенсивностью, полученной из расчета, затруднено. Однако эти результаты хорошо коррелируют с поведением дефектов димерных пар, обнаруженных с помощью СТМ [124]. Они являются основой длинных антифазных границ, приводящих к ослаблению интенсивности x_2 рефлексов. Это хорошо видно на полученных методом ДМЭ дифракционных картинах, в которых дифракционные пятна в направлении x_1 являются гораздо интенсивнее, чем в перпендикулярном направлении [13, 63, 109, 139].

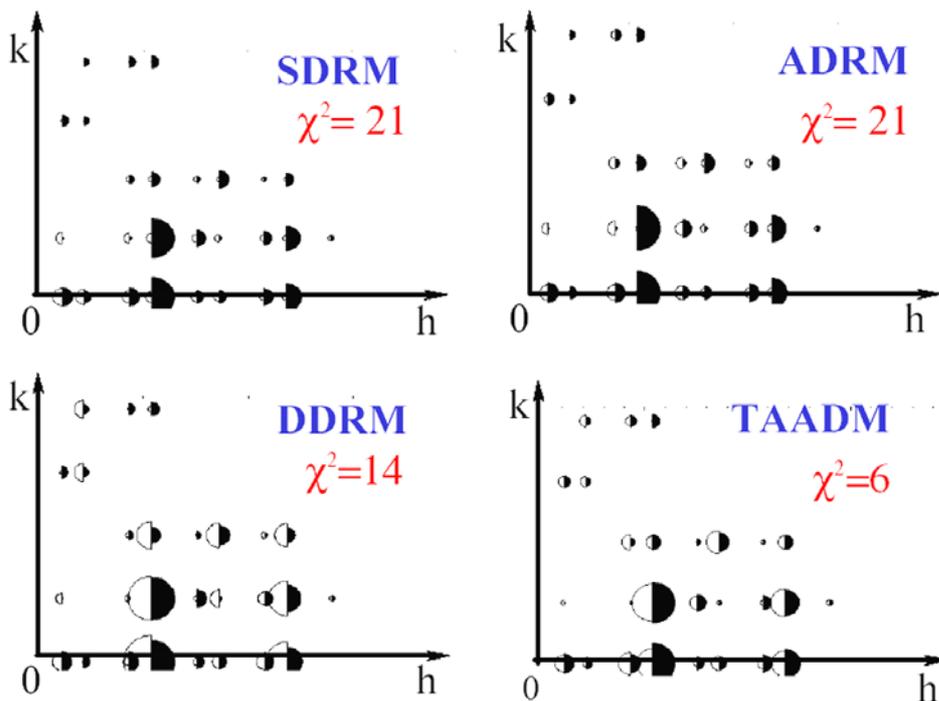


Рис. III-28. Карта интенсивности дифракции «в плоскости» для β -SiC(001)3x2 поверхности, измеренная при $l = 0.05$ в сравнении с рассчитанными для различных моделей. Диаметры, соответствующие заполненным и пустым полукружкам, дают относительную интенсивность рефлексов, полученных из эксперимента и расчета. Нецелочисленные рефлексы в направлении «x2» не представлены. Индексы h и k соответствуют структуре 3x2.

Дополнительные аргументы в пользу модели могут быть найдены при сравнении теоретической и экспериментальной функций Паттерсона (Рис. III-29, левая и правая панели соответственно), которые дают в реальном пространстве информацию о межатомных векторах «в плоскости». На рисунке видно прекрасное согласие между теоретической и экспериментальной функциями парной корреляции.

Теперь рассмотрим стержни обратного пространства в методе усечения образца (the truncature rods), который дает возможность определить расположение атомов в направлении, перпендикулярном к поверхности (the out-of-plane structure). На рис. III-30 представлена серия профилей

интенсивностей, измеренных вдоль $(5\ 0\ 1)$, $(5\ \bar{2}\ 1)$, $(1\ 0\ 1)$ и $(8\ 0\ 1)$ стержней обратного пространства. Подгоночные кривые показывают, что в единицах обратного пространства период модуляции находится в пределах 2.5 – 2.8, что соответствует межплоскостному расстоянию $\approx 1.7\ \text{\AA}$ (межплоскостное расстояние в объеме равно $1.09\ \text{\AA}$). Это значение указывает на то, что 3×2 реконструкция охватывает более двух атомных слоев кремния. Таким образом, предсказанная теоретически модель дает хорошее описание морфологии поверхностной сверхструктуры 3×2 [125].

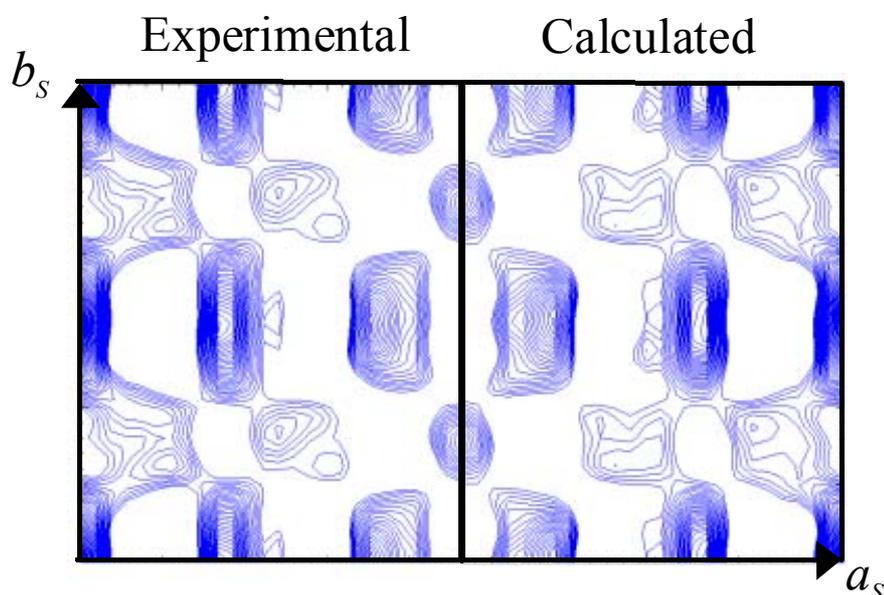


Рис. III-29. Экспериментальное (левая панель) и рассчитанное для модели TAADM (правая панель) изображения контуров функции Паттерсона для элементарной ячейки поверхности β -SiC(001) 3×2 . Для демонстрации распределения между минимумом (0) и максимумом (1) использованы 50 контурных линий.

Теперь мы рассмотрим положения и длины межатомных связей, которые могут быть оценены из предыдущей подгонки. Таблица III-6 представляет X, Y, Z координаты двенадцати атомов кремния, образующих элементарную ячейку перестройки 3×2 , а на рис.4 схематически представлено изображение этой β -SiC(001) 3×2 сверхструктуры: вид сверху (а) и вид сбоку (б).

Эта информация показывает, что 3×2 реконструкция простирается вплоть до трех атомных плоскостей, при этом расстояние между плоскостями составляет $\approx a_0/3$ (a_0 – параметр кристаллической решетки в объеме).

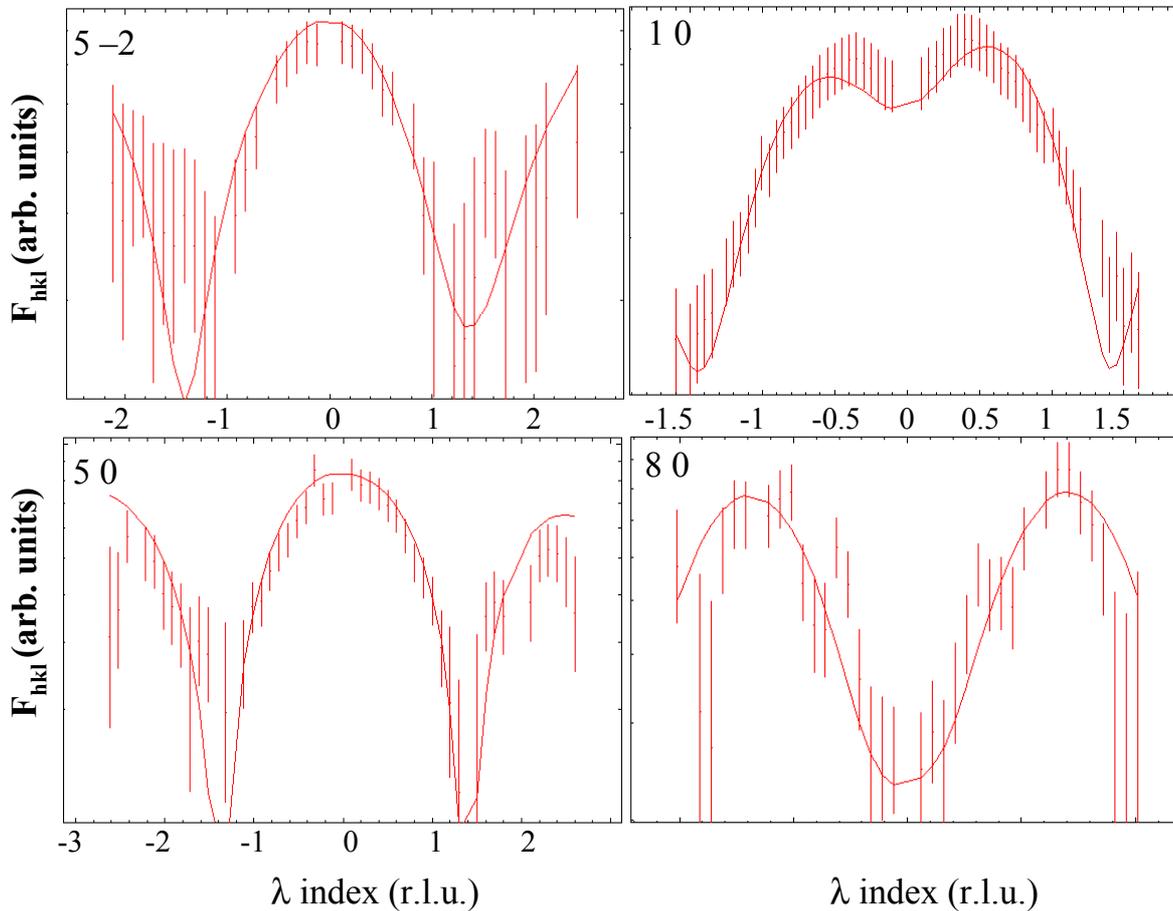


Рис. III-30. Серия профилей интенсивностей, измеренных вдоль $(5 \ 0 \ 1)$, $(5 \ \bar{2} \ 1)$, $(1 \ 0 \ 1)$ и $(8 \ 0 \ 1)$ стержней обратного пространства с указанием ошибок измерений, а также подгоночные кривые. Логарифм абсолютной величины структурного фактора представлен в функции координаты l обратной решетки, направленной «вне плоскости».

Напомним, что расстояние между ближайшими плоскостями в объеме составляет $a_0/4$. Это указывает на существенно меньшую плотность приповерхностной области по сравнению с объемной.

Длина проекции отрезка линии, соединяющей Si-Si атомы димеров A_U - A_D самой верхней плоскости оказалась равной $2.42 \pm 0.06 \text{ \AA}$, что существенно

больше величины, предсказанной теоретически ($2.24 \pm 0.05 \text{ \AA}$) [125]. Димеры самой верхней плоскости оказались асимметричными: атом A_U димера находится на 0.15 \AA выше по сравнению со вторым атомом димера $A_{\square\square}$ эта величина значительно меньше, чем в [10], где в соответствии с расчетами она равна 0.5 \AA .

Таблица III-6: нормированные (X, Y, Z) координаты 12 атомов Si, образующих элементарную ячейку 3×2 перестройки.

Номер атома Si	X («в плоскости» вдоль направления «x3»)	Y («в плоскости» вдоль направления «x2»)	Z («вне плоскости»)
1	0.230 +/-0.003	0.25	0.7120 +/-0.0075
2	0.521 +/-0.003	0.25	0.6771 +/-0.0069
3	0.1780 +/-0.0007	0.5430 +/-0.0054	0.3506 +/-0.0031
4	0.1780 +/-0.0007	0.9570 +/-0.0054	0.3506 +/-0.0031
5	0.5600 +/-0.0007	0.5693 +/-0.0038	0.3360 +/-0.0029
6	0.5600 +/-0.0007	0.9306 +/-0.0038	0.3360 +/-0.0029
7	0.0000 +/-0.0006	0.0000 +/-0.0055	-0.0156 +/-0.0046
8	0.36900	0	-0.0156 +/-0.0046
9	0.7380 +/-0.0006	0.0000 +/-0.0055	-0.0156 +/-0.0046
10	0.0000 +/-0.0006	0.4999 +/-0.0055	-0.0156 +/-0.0046
11	0.36900	0.5	-0.0156 +/-0.0046
12	0.7380 +/-0.0006	0.4999 +/-0.0055	-0.0156 +/-0.0046

Однако эта величина оказалась очень близкой к разнице в положении по высоте (0.2 \AA) между выше и ниже расположенными димерами (up- and down-dimers) на заканчивающейся кремнием β -SiC(001)c(4x2) перестройке [83]. Очень интересным оказалось то, что димеры второго слоя имеют неодинаковую длину связи: длинные димеры D_L - 2.55 \AA попеременно чередуются с короткими димерами D_S - 2.24 \AA (alternating long and short dimers (ALSD)). Длинные D_L и короткие D_S димеры имеют связи с обеих сторон с A_U и A_D атомами, принадлежащими асимметричным димерам самой верхней атомной плоскости [124].

И, наконец, самая нижняя, третья, атомная плоскость очень близка по расположению атомов к плоскости в объеме. Наблюдаются лишь небольшие отклонения атомов от идеальных позиций: $\Delta x = 0.02 \text{ \AA}$ (0.2%), $\Delta y = 0.09 \text{ \AA}$ (1.4%) и $\Delta z = 0.05 \text{ \AA}$ (1%), которые определены из подгонки экспериментальных профилей интенсивностей стержней обратного пространства, полученных в методе усечения образца (the truncature rods).

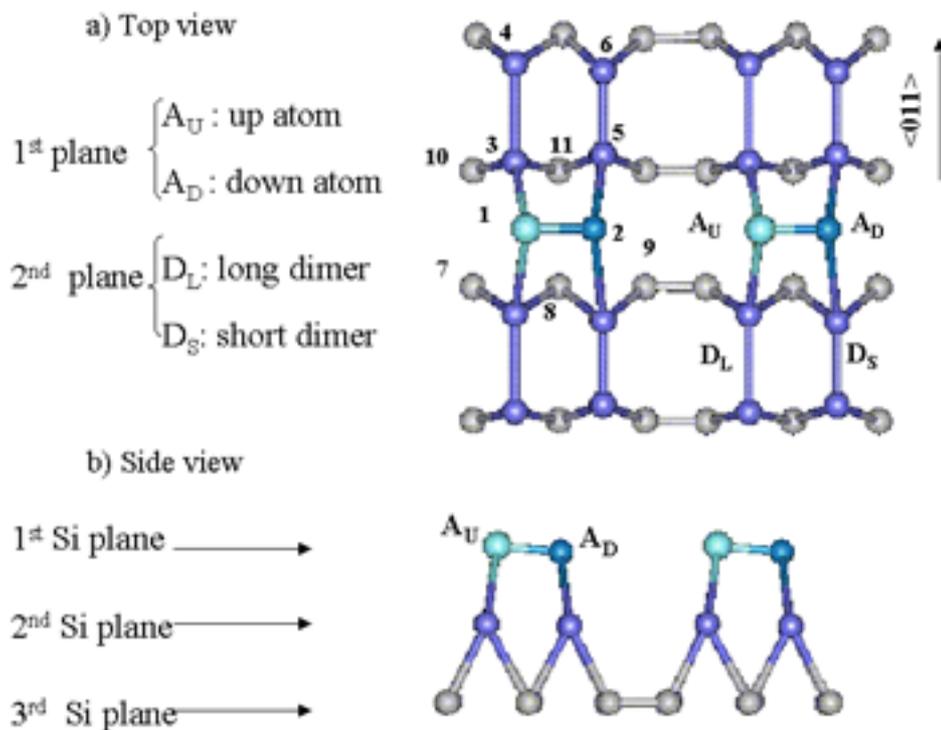


Рис. III-31. Вид: сверху (а) и сбоку (б) β -SiC(001) 3x2 структуры, которые показывают наличие трех атомных кремниевых плоскостей: первая состоит из асимметричных димеров; вторая имеет димерные ряды, образованные чередующимися димерами (ALSD dimers) разной длины (длинные D_L и короткие D_S).

Наши измерения по методу GIXRD дают аргументы в поддержку такой модели β -SiC(001)3x2 сверхструктуры, которая имеет 3 атомных плоскости кремния (снизу вверх: $1/3 + 2/3 + 1$ MC), находящихся выше первой плоскости атомов углерода. Это находится в хорошем качественном согласии с теоретической моделью TAADM. Наши результаты дают основание исключить

из рассмотрения все другие, предложенные ранее модели, в особенности DDRM и SDRM, основанные на результатах, полученных из дифракции электронов. То же можно сказать и о ADRM-2x3 модели, основанной на расчетах [13, 63, 109, 139] и результатах сканирующей туннельной микроскопии [122, 129]. Эти модели правильно предсказывают присутствие асимметричных димеров, направление каждого из которых перпендикулярно к направлению димерной линии. При этом все димеры, образующие димерную линию наклонены в одном и том же направлении. Это было доказано с помощью СТМ с атомным разрешением [124], но, как известно, этот метод не может обеспечить информацию о структуре слоев, лежащих ниже поверхности. Несмотря на то, что качественно наши результаты поддерживают TAAD модель, мы обнаружили и существенные отличия между этой теоретической моделью и моделью, построенной нами на основе GIXRD результатов. Во-первых, мы обнаружили существенно меньшую разницу в положении по высоте ниже и выше расположенных Si атомов, образующих димер: 0.15 Å вместо 0.5 Å, полученных из расчетов [125]. Интересным оказался и тот факт, что димеры второго слоя атомов кремния имеют попеременно чередующиеся длинные и короткие связи с длинами 2.55 Å и 2.24 Å (alternating long and short dimers). Действительно, необходимо помнить, что второй слой расположен над монослоем кремниевых атомов, образующих очень напряженную плоскость [83, 125]. Если бы этот монослой не был покрыт избыточными кремниевыми атомами, как это имеет место в сверхструктуре 3x2, эта атомная плоскость образовывала бы заканчивающуюся кремнием поверхностную перестройку β -SiC(001)c(4x2) с попеременным чередованием выше и ниже расположенных симметричных димеров (AUDD модель), уменьшающих напряженное состояние поверхности [83]. Можно легко представить, что если эта поверхность покрыта дополнительными слоями кремния, то расположение атомов по AUDD модели становится невозможным и, как следствие, напряженное состояние переносится к верхнему слою атомов кремния.

Действительно, наши результаты точно указывают, что в плоскости с 1 монослоем атомов кремния местоположения атомов лишь слегка отклоняются от идеальных положений в объеме. Что касается следующей атомной плоскости, состоящей из атомов кремния в количестве $2/3$ монослоя, она могла бы иметь чередующиеся симметричные димеры, расположенные на разной высоте (как это имеет место в структуре $c(4 \times 2)$). Однако такая структура не может реализоваться, поскольку этот подповерхностный слой сам покрыт дополнительным слоем, состоящим из атомов кремния в количестве $1/3$ монослоя. Другим путем релаксации напряжений и минимизации энергии в этом промежуточном слое может быть существование димеров с попеременным чередованием длинных D_L и коротких D_S связей (ALSD). Это и было найдено в данной работе и показано на рис. III-31. В свою очередь, это может влиять на расположенные над ними (в самом верхнем слое) A_U - A_D димеры. Длинные D_L димеры «выталкивают» вверх A_U атомы, в то время как короткие D_S димеры «тянут» A_D атомы вниз, приводя к образованию асимметричных димеров. Существование асимметричных димеров доказано методом СТМ с атомным разрешением [124] и позднее – с помощью расчетов [125]. Более того, по-видимому, наши результаты объясняют и тот экспериментальный факт, что все асимметричные A_U - A_D димеры, образующие 3×2 сверхструктуру, наклонены в одном и том же направлении [124] в отличие от соответствующих Si(001) и Ge(001) $c(4 \times 2)$ поверхностных перестроек [46, 140].

Таким образом, с помощью GIXRD метода мы изучили атомную структуру обогащенной кремнием β -SiC(001) 3×2 поверхностной сверхструктуры. Наши результаты исключают DDRM и SDRM и ADRM- 2×3 модели, но находятся в хорошем качественном согласии с TAADM моделью. Реконструкция 3×2 описывается тремя атомными слоями кремния, содержащими атомы кремния в количествах, равных $1/3$, $2/3$ и 1 Si MC в направлении сверху вниз. Однако выявлено существенное различие в

положениях атомов и длинах связей. Мы нашли, что расстояние между выше и ниже расположенными атомами димеров в верхнем (содержащем $1/3$ Si MC) слое атомов кремния составляет 0.15 \AA , а в следующем слое имеет место попеременное чередование длинных (2.55 \AA) и коротких (2.24 \AA) димеров. Интересно, что это объясняет и тот экспериментальный факт, что все асимметричные A_U - A_D димеры, образующие 3×2 сверхструктуру, наклонены в одном и том же направлении в отличие от поверхностей других полупроводников IV группы (Si и Ge). Эти измерения, которые прояснили β -SiC(001) 3×2 структуру после более чем 10 лет исследований, также подтвердили роль напряженного состояния в устройстве атомов на поверхности.

4.3. Сверхструктуры ($m \times 2$), где $m = (2n+1)$

Как было показано выше, β – SiC (100) 3×2 является структурой с наибольшим числом избыточных, по сравнению со стехиометрическим составом, атомов кремния на поверхности (100). Идеальная, стехиометрического состава поверхность кристалла, заканчивающаяся одной атомной плоскостью кремния, имеет структуру $c(4 \times 2)$. Если с помощью десорбции при $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ уменьшить содержание избыточного количества атомов кремния, можно наблюдать переход от β – SiC (100) 3×2 к структуре $m \times 2$, где m не может быть четным, т.е. $m = (2n+1)$: 5×2 и 7×2 [107, 129, 130]. Считается, что далее должны образовываться структуры 9×2 , 11×2 и т.д., но они пока экспериментально не наблюдались. Обратим внимание, что 3×2 тоже принадлежит к этой группе поверхностных сверхструктур при $n = 1$. Кроме того, следует заметить, что если для структуры 3×2 избыточное содержание кремния над стехиометрическим составом составляет $1/3$ монослоя, то избыточное содержание кремния для обсуждаемых структур (включая структуру и 3×2) определяется соотношением: $\Theta = 1/(2n+1)$. Как и для структуры 3×2 для их объяснения было предложено несколько моделей.

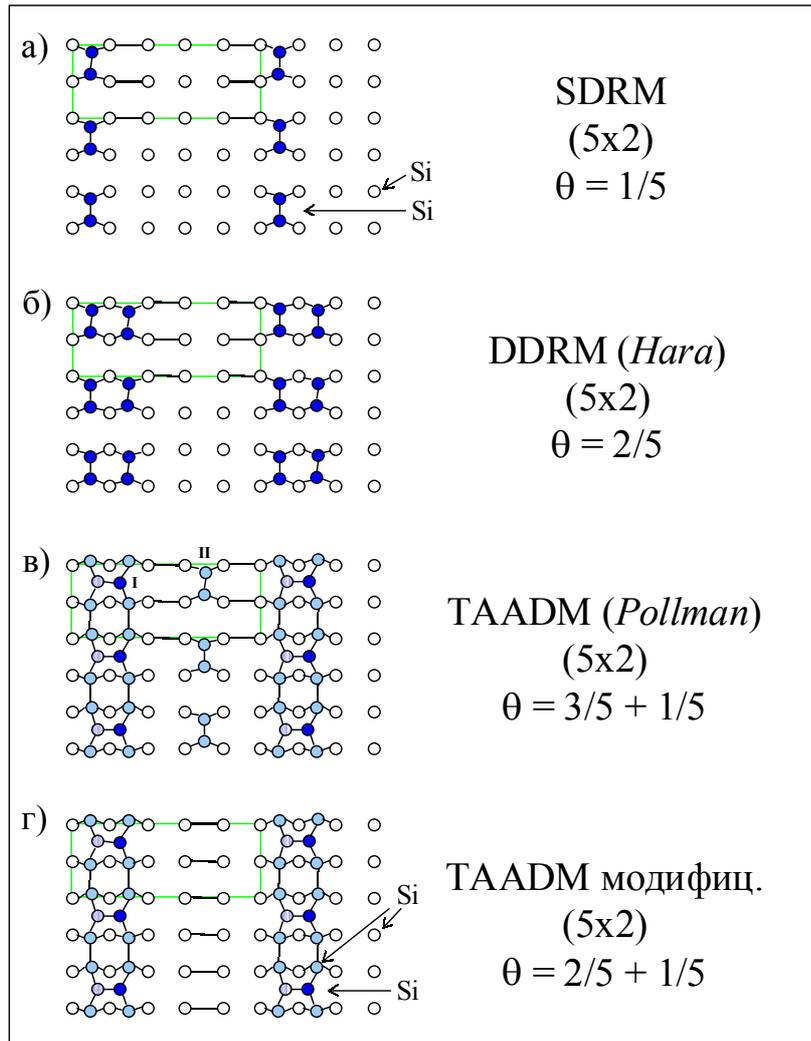


Рис. III-32. Модели структур, предложенные для сверхструктуры β -SiC(100) 5×2 . θ обозначает содержание избыточного кремния в долях монослоя на поверхности Si плоскости. Все изображенные атомы являются кремниевыми (в соответствии с [94]).

Эти различные модели обобщены на рис. III-32 на примере сверхструктуры 5×2 . Рассмотренные ранее модели SDRM и DDRM легко адаптируются к этому случаю, если концентрацию избыточного количества атомов кремния уменьшить соответственно с $1/3$ до $1/5$ и с $2/3$ до $2/5$ монослоя. Что касается модели TAADM, то *Pollmann et al* [106] предложили между двумя «стандартными» линиями димеров (на рис. III-32 они обозначены символом *i*) еще одну димерную линию с направлением связи повернутой на 90° по сравнению с направлением связи в димерах основных линий (на рис. III-32 она

обозначена символом ii). Эти дополнительные димеры принадлежат нижней полностью заполненной плоскости атомов кремния [106]. Все те аргументы «за» и «против» конкретной модели 3×2 , которые приводились выше, остаются в силе и для соответствующих моделей структуры 5×2 . Скажем только, что количество «болтающихся» связей для этих трех моделей структуры 5×2 составляет соответственно 10, 8, и 4.

4.4. Сверхструктура 8×2 на поверхности β – SiC(100)

Выше было показано, что сверхструктуры $m \times 2$ (где $m = (2n+1)$: 3×2 , 5×2 , 7×2 и т.д.) на поверхности идеального кристалла β – SiC (100), заканчивающегося атомной плоскостью кремния, являются результатом упорядочения димерных рядов. Эти димерные ряды образованы избыточными над стехиометрическим составом атомами кремния, причем до недавнего времени наблюдались и обсуждались только реконструкции с нечетным m . Однако в [141] показано, что параметр m сверхструктур “ $m \times 2$ ” может быть и четным. На идеальную поверхность β – SiC (100) напылялось избыточное количество Si. Как правило, кратковременные отжиги образцов при $T \approx 1150^\circ\text{C}$ приводят к уменьшению концентрации избыточного (над стехиометрическим составом) кремния и, как следствие, к последовательному получению структур: 3×2 , 5×2 , 7×2 и т.д. Однако, в [141] методом ДМЭ было обнаружено, что при отжигах при 1150°C , длительность которых находится в промежутке между таковыми, необходимыми для получения сверхструктур 3×2 и 5×2 образуется новая сверхструктура – 8×2 , которая из-за необычного положения в ряду, не подчиняется правилу $\Theta = 1/(2n+1)$. Это несоответствие удалось разрешить с помощью СТМ. На рис. III–33 представлены топограммы, полученные с участка поверхности размером $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, от такой структуры для заполненных (а) и пустых (б) состояний. Как видно, структура представляет собой самоупорядоченную периодическую последовательность пар димерных рядов. Расстояние $d_1 = 9 \pm 1 \text{ \AA}$ (рис. III–33с) соответствует расстоянию между

соседними димерными рядами структуры 3×2 ; $d_2 = 25 \pm 1 \text{ \AA}$ – восьмикратному периоду подложки, что соответствует структуре 8×2 и согласуется с картиной ДМЭ.

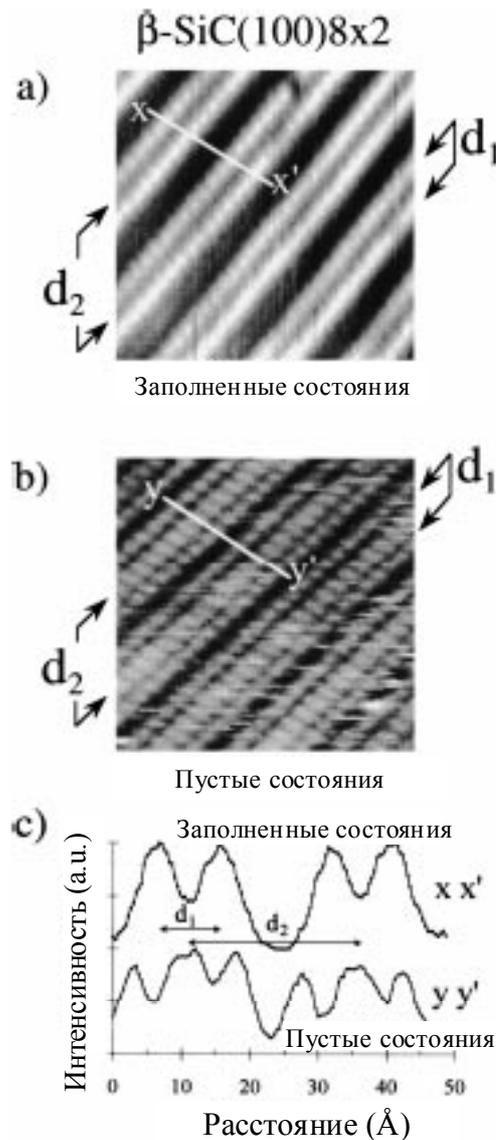


Рис. III-33. а, в- $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ СТМ изображение β - SiC (100)8x2 полученное в режимах: (а): заполненных состояний; $V = +3.55$ Вольт, $I = 0.3$ нА и (в)- пустых состояний; $V = -2.75$ Вольт, $I = 0.3$ нА. (с) - Профили топограмм, измеренные поперек димерных рядов. d_1 и d_2 - расстояние соответственно между рядами в паре и между ближайшими парами [141].

Расстояние между ближайшими рядами соседних пар равно $16 \pm 1 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между соседними димерными рядами структуры

5×2. Таким образом, структуру 8×2 можно рассматривать как имеющую дальний порядок последовательность парных рядов димеров или чередующуюся последовательность наименьших элементов структур 3×2 и 5×2: $3a+5a = 8a$, где a – период подложки. Элементарный расчет показывает, что если структура 3×2 содержит 1/3 монослоя избыточного Si, то для структуры 8×2 избыточная концентрация кремния $\Theta = 1/4$.

Таким образом, при уменьшении содержания избыточного кремния ниже стехиометрического на поверхности β – SiC (100) имеет место следующая последовательность структур и составов: 3×2 ($\Theta = 1/3$), 8×2 ($\Theta = 1/4$), 5×2 ($\Theta = 1/5$), 7×2 ($\Theta = 1/7$) и т.д. (состав указан при допущении, что структура 3×2 имеет избыточное содержание атомов кремния $\Theta = 1/3$).

Свойства этих сверхструктур – линейность цепочек, одномерность, прямолинейность – делают их привлекательными для использования в нанoeлектронике, особенно в случае, когда плотность атомных линий в направлении, перпендикулярном к цепочке, можно было бы регулировать. Поэтому нам представлялось важным исследовать термическую устойчивость этих структур. Полученным результатам и будет посвящен следующий раздел.

4.5. Самоорганизующиеся одномерные цепочки димеров на поверхности кубической модификации SiC

В данном разделе показано, что в процессе фазового перехода от обогащенной кремнием структуры β – SiC (100)3×2 к структуре β – SiC (100)c(4×2) (тоже образованной атомами кремния, но уже стехиометрического состава) формируются самоорганизующиеся прямые линии, представляющие собой цепочки из димеров атомов Si. Образующиеся при этом структуры оказались устойчивыми до 900°C.

Для перехода от β – SiC (100)3×2, имеющей максимальное количество избыточного Si, к стехиометрической структуре SiC (100)c(4×2) необходимо выдержать образец некоторое время при $T \approx 1150^\circ\text{C}$ с целью удаления избыточного Si. При малых временах отжига формируются структуры,

состоящие из упоминавшихся выше одномерных цепочек: 8×2 ($\Theta = 1/4$), 5×2 ($\Theta = 1/5$), 7×2 ($\Theta = 1/7$); (Θ приведены из расчета, что для начальной структуры 3×2 $\Theta=1/3$) [106]. Более того, нами было показано, что при переходе от сверхструктуры 3×2 к стехиометрической структуре $c(4 \times 2)$ можно получить димерные цепочки, довольно удаленные друг от друга и даже отдельные индивидуальные линии [82, 97, 142, 143]. Димерные цепочки являются одномерными, прямолинейными и непрерывными (в пределах данной террасы) образованиями, плотность которых в направлении перпендикулярном к линии цепочки можно регулировать. На рис. III–34 представлена последовательность СТМ изображений размером $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, полученных от поверхности β – SiC (100) при 300К после отжига различной продолжительности при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Эти нано – объекты, представляющие собой линии цепочек димеров кремния, самоорганизуются на поверхности β – SiC (100) и имеют уникальные свойства, которые существенно отличают эти объекты от аналогичных, полученных ранее, например, адсорбцией металлов на поверхности Si [82, 111]. Эти цепочки: (i) состоят из Si – Si димеров; (ii) имеют очень большую длину, которая ограничивается только размерами террас на поверхности; (iii) могут быть получены в результате одноступенчатой обработки – отжига при определенной высокой температуре; (iv) их число и расстояние между ними может быть определено заранее выбором времени и температуры отжига; при этом можно получить, в зависимости от желания, широкий спектр наноструктур – от сверхрешетки с минимальным периодом 9.24 \AA до отдельной изолированной атомной линии; (v) образуются на поверхности широкозонного полупроводника, и, следовательно, являются интересными объектами для изучения транспортных свойств. Очевидно, они являются гораздо более стабильными по сравнению со всеми другими известными нано – или субнано – структурами. [82, 111].

Как известно, β – SiC – высокотемпературный полупроводник с набором особо уникальных свойств. Принимая во внимание, что во многих случаях для

изготовления приборов есть необходимость использовать нано – технологии, представляется интересным и необходимым изучить динамику трансформации обнаруженных нано – объектов (атомных линий Si) при изменении температуры. До недавнего времени не проводилось подобных исследований стабильности нано – объектов при высоких температурах, и практически отсутствовали данные об их поведении в условиях экстремальных температур.

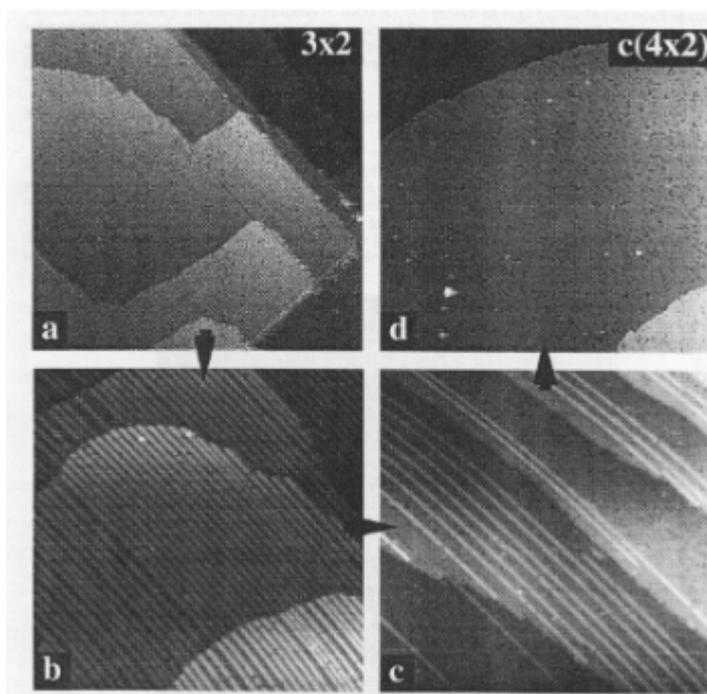


Рис. III-34. $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ СТМ топограммы поверхности β -SiC (100): а) β -SiC (100) 3×2 . в) димерные линии высокой плотности атомов Si. с) тоже, что и на (в), но отличающиеся меньшей плотностью линий; между линиями видна поверхность со структурой $c(4 \times 2)$. d) поверхность со структурой $c(4 \times 2)$. $V = +3.0$ Вольт, $I = 0.2$ нА. [143].

Для проверки термической стабильности обнаруженных одномерных цепочек в [144] были проведены исследования с помощью СТМ, позволяющей изучать поверхность при температуре до 950°C . Установлено, что независимо от предыстории, линии, состоящие из димеров атомов Si, остаются устойчивыми к нагреву вплоть до $\leq 900^\circ\text{C}$ и начинают разрушаться при $\sim 900^\circ\text{C}$ [144]. (По-видимому, это самая высокая температура, при которой когда – либо

проводились СТМ исследования). Обнаружено, что разрушение одномерных цепочек происходит как путем удаления индивидуальных димеров (индивидуальный механизм), так и путем смещения в целом атомных линий в направлении, перпендикулярном к направлению линии (коллективный механизм).

Эксперимент проводился на туннельном сканирующем микроскопе ВТ – СТМ фирмы Omicron, позволяющем работать в интервале температур от -230°C до $+900^{\circ}\text{C}$. Давление в спектрометре поддерживалось на уровне 10^{-11} Торр вплоть до температуры образца $T \sim 925^{\circ}\text{C}$. При высокой температуре время, необходимое для стабилизации температурных дрейфов, не превышало 60 минут.

Рассмотрим влияние температуры на линии атомов Si. На рис. III–35 представлены $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ изображения таких линий, зарегистрированные при комнатной температуре (слева) и при 1000К (справа). Изображение, полученное при комнатной температуре, демонстрирует линии кремния, состоящие из индивидуальных димеров, что находится в полном соответствии с более ранними исследованиями [63]. При повышении температуры до 1000К видно, что ни одна из линий не имеет разрывов. Более того, как и при RT, расстояние между линиями кремния неизменно, они параллельны и регулярно расположены, образуя структуру 7×2 .

На рис. III–36 показано $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ СТМ изображение того же участка поверхности, полученное при 1100К. На трех террасах расположены самоорганизованные атомные линии Si с различным расстоянием между ними. Плотность некоторых участков вдоль линий и у краев террас повышена, одновременно с этим наблюдаются разрывы на атомных линиях с образованием димерных вакансий (см. например центральную часть на рис. 4 – 6). Существенное отличие топограммы, полученной при 1100К от топограмм, представленных на рис. III–35 указывает на то, что при температуре 1100К начинается трансформация самоорганизованных наноструктур.

Исследуем эволюцию этих изменений, выбрав один из участков изображения, представленного на рис. III-36 и проследив за ним во времени при той же температуре – 1100К. Рис. III-37 демонстрирует последовательность из восьми (a – h) $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ изображений,

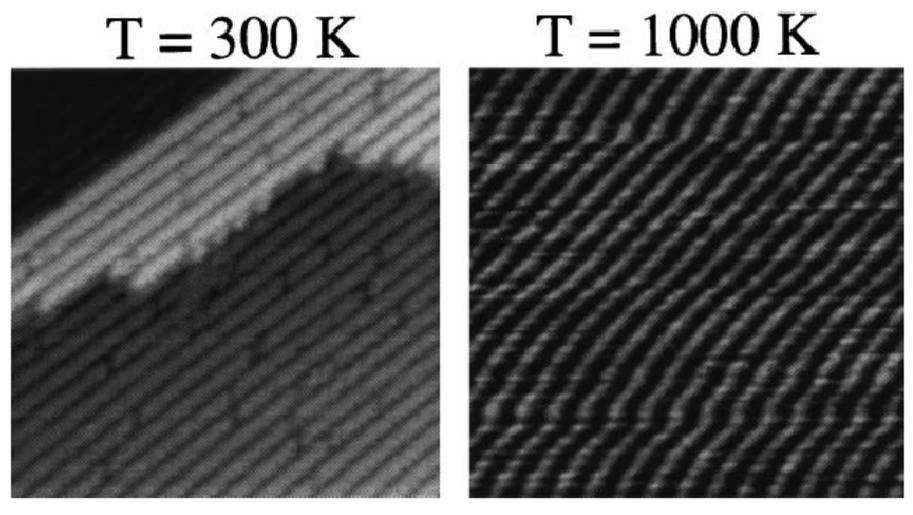


Рис. III-35. $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ изображения Si атомных линий на β - SiC (100) поверхности, зарегистрированные при 300К (слева) и 1000К (справа).

каждое из которых получено при 1100К, при этом общее время измерений (от первого до восьмого изображения) составило 25 минут. Два дефекта на поверхности, обозначенные D1 и D2, использовались нами как метки для слежения за одним и тем же участком поверхности. На всех восьми изображениях положения меток D1 и D2 оставались неизменными, как, впрочем, и плотность практически всех линий выделенного участка.

Линия, обозначенная XX', представляет особый интерес для наблюдения. Она находится между метками D1 и D2 и имеет два сегмента, обозначенных AS1 (девять димеров) и AS2 (восемь димеров), разделенных сегментом вакансий VS (примерно пять отсутствующих димеров) (рис. III-37а). Расстояние между димерами вдоль атомной линии составляет 6.16 \AA .

$T = 1100 \text{ K}$

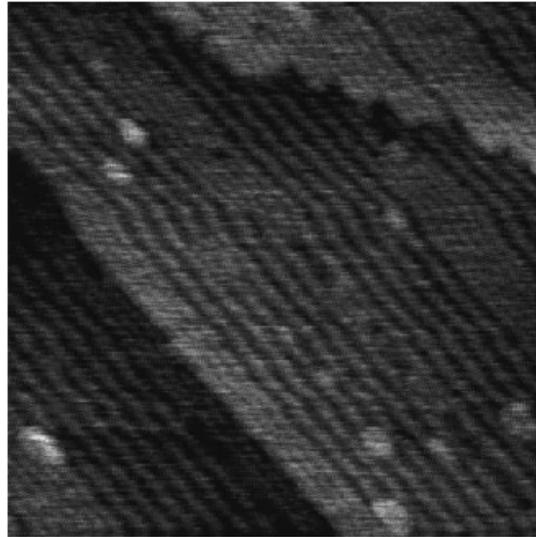


Рис. III-36. $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ СТМ изображение Si атомных линий на β -SiC(100) поверхности, зарегистрированные при 1100К. Обращает на себя внимание изменение плотности линий.

Через 3 минуты, как видно на рис. III-37в, AS1 и AS2 теряют один и два димера соответственно, в то время как VS становится длиннее (семь отсутствующих димеров). Таким образом, AS2 удаляется от AS1, который не меняет своего положения. Двумя минутами позже (рис. III-37с) AS1 не изменился, в то время как AS2 дополнительно потерял димеры, а VS увеличивает свою длину на размер одного димера. Через 7 минут от начала наблюдения у AS2 остается только 1 димер, в то время как длина VS достигает размера, соответствующего 14 потерянным димерам. Это означает, что остающийся сегмент AS2 все еще удаляется от AS1 (рис. III-37d). В интервале от 8 до 25 минут последний принадлежащий AS2 димер исчезает, увеличивая тем самым VS сегмент до размера 25 потерянных димеров.

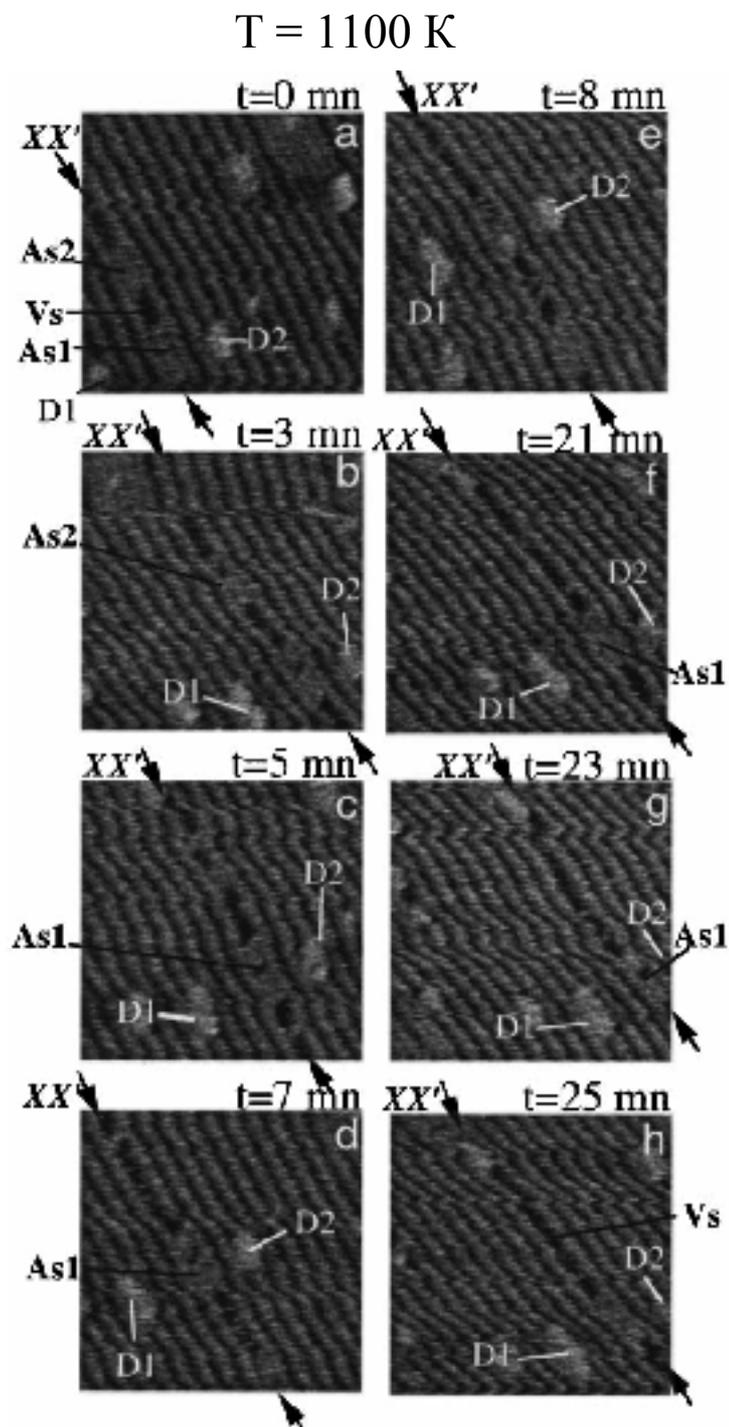


Рис. III-37. Последовательность из восьми (a - h) $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ изображений Si димерных линий при 1100K (0 - 25 минут), демонстрирующая разрушение на линии XX' димерных сегментов AS1 и AS2, превращающихся в вакантный сегмент VS. Дефекты D1 и D2 использовались как метки для слежения за одним и тем же участком поверхности.

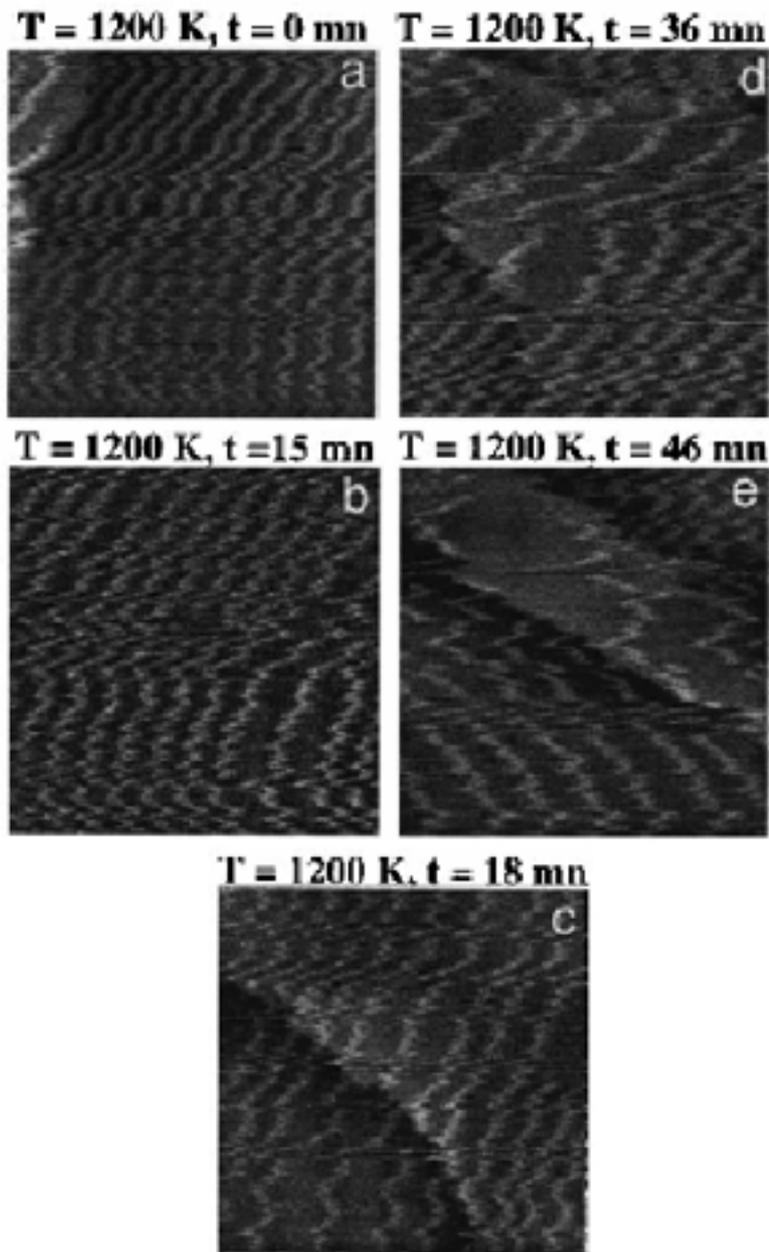


Рис. III-38. Последовательность из пяти (а - е) $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ изображений Si димерных линий, полученных при 1200К. Общее время измерений (от 1 до 5 изображения) составило 46 минут.

Таким образом, эволюция выбранного участка изображения показала механизм разрушения димерной линии, состоящей из атомов кремния. Для того, чтобы определить температурный предел стабильности атомных линий, было исследовано и влияние более высоких температур. На рис. III-38 представлена последовательность из пяти (а - е) $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ СТМ

изображений, каждое из которых получено при 1200К, при этом общее время измерений (от первого до пятого изображения) составило 46 минут. Обратим внимание на то, что при температуре 1200К атомные линии все еще непрерывны. Изменения в изображениях линий вызваны нестабильностью прибора, связанной с очень высокой температурой. На рисунках а и б ($t = 0$ и 15 мин.) атомные линии имеют достаточно регулярное чередование. Однако дальнейшая выдержка при 1200К приводит к заметным нарушениям.

На изображениях с, d и e ($t = 18, 36$ и 46 минут) некоторые линии уже разорваны. Плотность их значительно уменьшается и становится непостоянной при переходе от одного участка поверхности к другому и, более того, в некоторых местах наблюдается полное отсутствие линий. Изменение расстояний между различными участками соседних линий свидетельствует в пользу того, что они двигаются латерально (в перпендикулярном к линии направлении). По-видимому температура 1200К является предельной для кремниевых димерных цепочек.

Таким образом, описанные выше СТМ измерения позволяют утверждать, что при высокой температуре могут наблюдаться индивидуальный и коллективный механизмы поведения кремниевых атомных линий. Индивидуальный механизм включает удаление один за другим индивидуальных атомов и /или димеров из одномерных цепочек. Этот механизм может приводить к возникновению разрывов на линиях и образованию вакансионных линий. Коллективный механизм заключается в коллективном латеральном движении кремниевой линии как целого.

5. β – SiC(100) углеродная поверхность стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем С (состояние проблемы)

5.1 Структура $c(2 \times 2)$ углеродной поверхности β – SiC(100) стехиометрического состава

В первых работах, выполненных Dyan [63], Bellina *et al.* [145] и Kaplan [67], где исследовалась поверхность β – SiC (100), образованная углеродом,

было обнаружено, что она имеет структуру $c(2 \times 2)$. Далее в нескольких работах было показано, что этой структуре соответствует один монослой углерода [66, 87, 146, 147, 148, 149].

Наиболее вероятной структурой поверхности кристалла, представляющей собой плоскость из атомов с координационным числом четыре, как в случае C(100), Si(100) или Ge(100), должна быть структура, образованная димерами 1×2 (рис. III–39а). При этом здесь указывается именно 1×2 , чтобы обратить внимание на то, что направление димерных связей повернуто на 90° по отношению к димерам на такой же поверхности, но образованной кремнием. Для объяснения образования на поверхности структуры $c(2 \times 2)$ были предложены две модели.

Первая модель предполагает структуру, образованную из классических димеров, напоминающих димеры реконструкции 2×1 кремния и алмаза, выстроенных не по прямым линиям, а со сдвигом, так, что они образуют при этом структуру $c(2 \times 2)$. (Рис. III-39б). Эта модель названа моделью сдвинутых димеров. Атомы углерода имеют электронную конфигурацию гибридного типа sp^3 с одной «болтающейся» связью на атом. При этом плоскость атомов кремния, лежащая под этой плоскостью, имеет полностью насыщенные связи. Эта модель была впервые предложена Nara *et al.* [66], затем поддержана Bermudez и Kaplan в 1991 году на основе экспериментальных данных по Оже – электронной спектроскопии, ДМЭ, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и стимулированной десорбции H^+ [149]. В этой работе также было показано, что длина димерной связи равна 1.54 \AA .

Вторая модель, способная объяснить структуры $c(2 \times 2)$ и являющаяся очень необычной, была предложена в том же 1991 году Powers *et al.* [150] на основе расчетов и экспериментальных данных по ДМЭ, обработанных в динамическом приближении. В этой модели также использованы димеры, но каждый атом углерода имеет электронную конфигурацию sp^2 и только одну связь с атомом

кремния (рис. III–39в). Эта модель называется «модель димеров в местах моста».

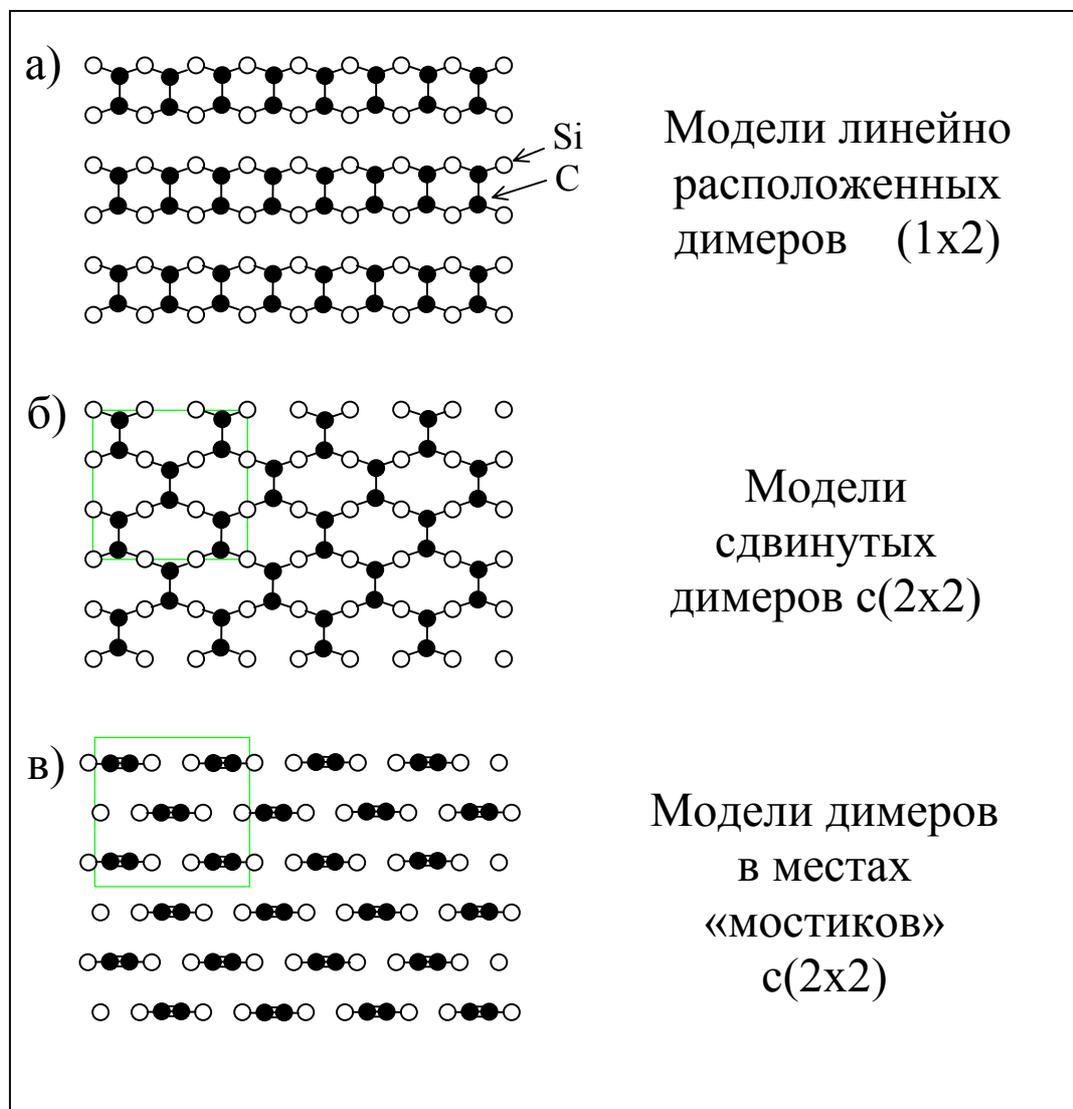


Рис. III-39. Модели структур, предложенные для сверхструктуры, образованной одной атомной плоскостью углерода (в соответствии с [94]).

Два димерных атома связаны между собой одной связью типа σ и одной π связью, при этом у каждого атома углерода остается по одной «болтающейся» связи. Длина димера в этой модели равна 1.31 Å, что обусловлено сильной двойной связью между атомами углерода.

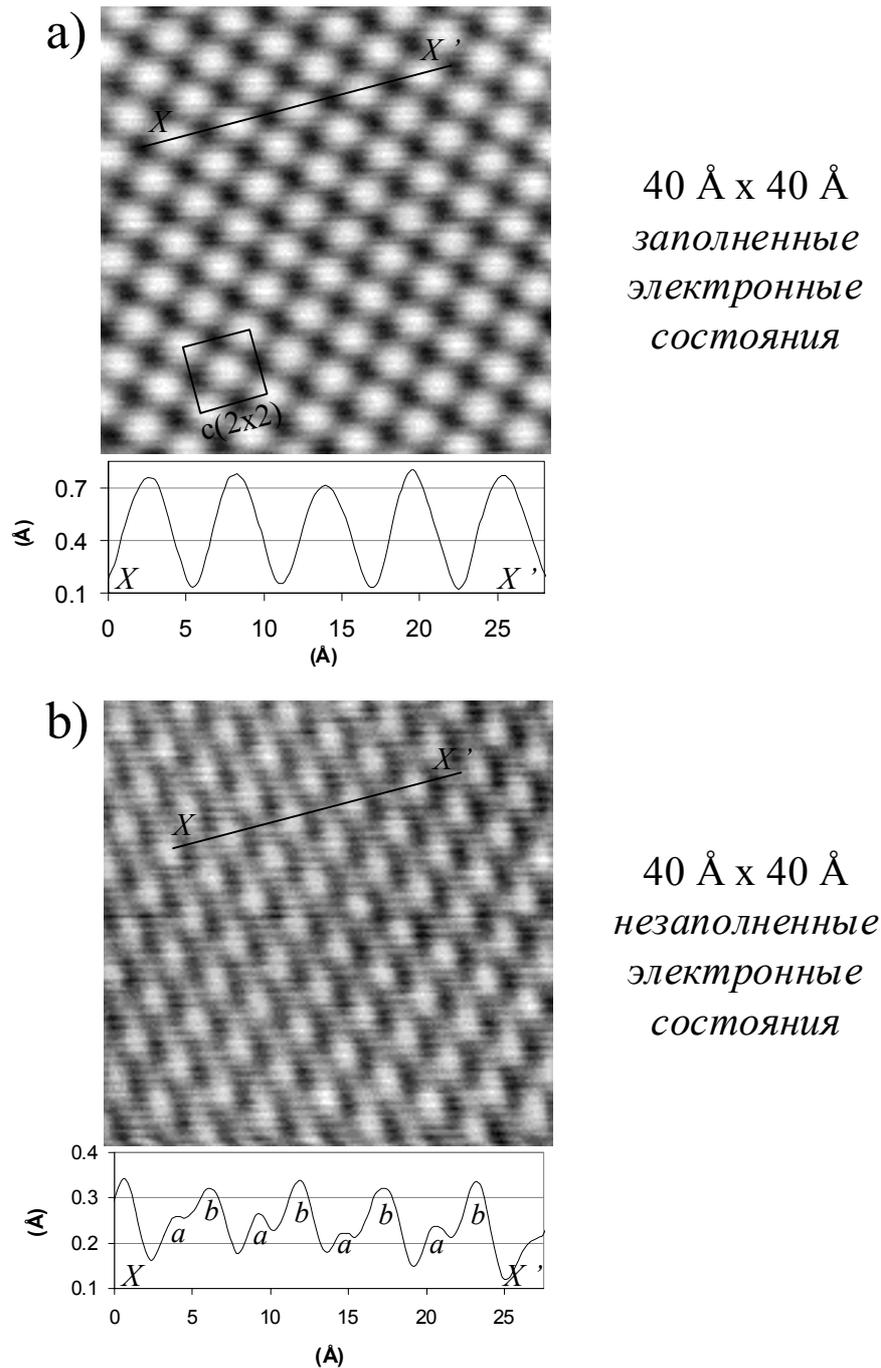


Рис. III-40. СТМ изображения поверхности $c(2 \times 2)$ [156], а) заполненные электронные состояния, $V_t = -3 \text{ В}$; б) незаполненные электронные состояния, $V_t = +3 \text{ В}$. В обоих случаях $I_t = 200 \text{ пА}$. Представлены также профили интенсивностей в направлениях XX' .

Было выполнено большое число теоретических расчетов. Все полуэмпирические вычисления [75, 76, 77, 151, 152], за исключением Badziag

[74], приводят к выводу о правильности модели смещенных димеров. И напротив, все *ab-initio* вычисления [79, 80, 81, 122, 153, 154, 155] подтверждают модель димеров, находящихся в позициях мостиков с тройной C – C связью.

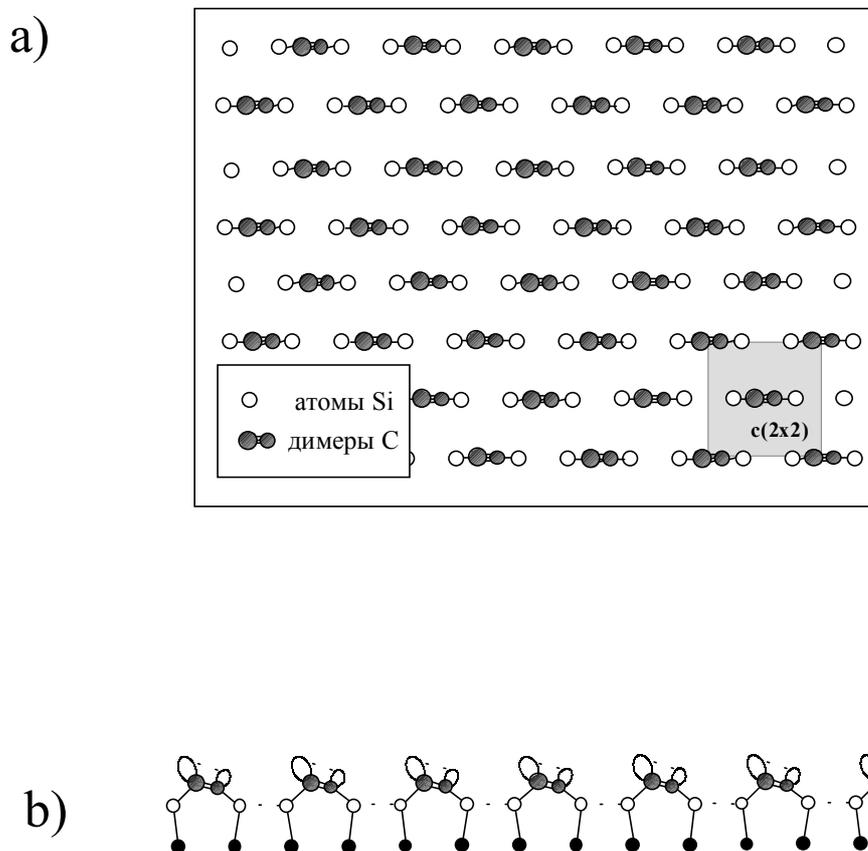


Рис. III-41. Схематическое изображение модели асимметричных димеров в местах «мостиков» для сверхструктуры $c(2 \times 2)$ углеродной поверхности [156].

В [156] проведены СТМ исследования этой структуры. На рис. III-40 представлены СТМ изображения структуры $c(2 \times 2)$, полученные с участка поверхности $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ в режиме заполненных состояний (а) и пустых состояний (в). Каждое яркое пятно в изображении авторы отождествляют с димером углерода.

Анализ СТМ изображений приводит к выводу: димеры углерода структуры $c(2 \times 2)$ являются асимметричными и все они наклонены в одном и том же направлении. При этом видимо, имеет место и перенос заряда от одного атома углерода к соседнему того же димера, что является обычным для

классических димеров, как это наблюдается для поверхности Si(100) $c(4\times 2)$. В данном случае, однако, в отличие от кремния, речь идет о димере, имеющем тройную связь. Более того, ни один из многочисленных расчетов, ни полуэмпирических, ни *ab-initio* не предсказывает наличие асимметричности этих димеров. Авторы [156] считают, что напряженное состояние поверхности, свойственное природе кристаллов SiC, играет главную роль в перераспределении заряда между атомами димера и, как следствие – в образовании наблюдаемой асимметричности. Схематическое изображение модели этой структуры в соответствии с [156] представлено на рис. III-41.

5.2 Димерные цепочки углерода на поверхности $c(2\times 2)$

Возможность образования линий димеров кремниевых атомов на поверхности β – SiC (100), образованной атомами кремния является отличительным и многообещающим свойством этой поверхности. Было бы весьма заманчивым обнаружить что-либо подобное на той же поверхности, но образованной атомами углерода. Авторы [157] обнаружили при $T \sim 1200^\circ\text{C}$ (до проявления графитизации) образование нового типа одномерной структуры. На рис III-42 представлены характерные изображения полученной подобным образом поверхности, зарегистрированные методом СТМ (незаполненные электронные состояния). Большая часть поверхности представляет собой известную структуру $c(2\times 2)$, в то же время на фоне этого видны яркие цепочки, характеризующиеся следующими свойствами:

- i-все цепочки ориентированы в одном и том же направлении;
- ii-длина цепочки меняется в пределах от нескольких ангстрем до нескольких сотен ангстрем;
- iii-цепочки могут начинаться и заканчиваться в различных местах, включая и края террас;
- iv-расстояние между цепочками может быть различным, а также наблюдается образование агломератов;
- v-некоторые участки цепочек могут отклоняться от прямой линии.

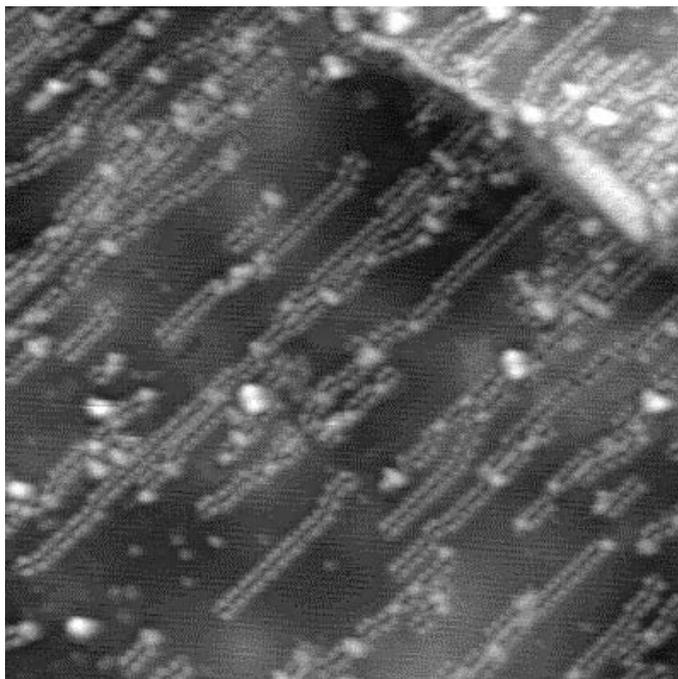
400 Å x 400 Å

Рис. III-42. СТМ изображение (незаполненные электронные состояния) поверхности $c(2 \times 2)$ размером $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$, содержащей одномерные цепочки; $V_t = -3 \text{ В}$, $I_t = 200 \text{ нА}$ [157].

Эти свойства значительно отличаются от свойств димерных цепочек кремния на поверхности $c(4 \times 2)$, которые, в частности, всегда прямолинейны.

В результате исследований структуры цепочек на поверхности $c(2 \times 2)$ методом СТМ авторы [157] предложили следующую модель. Во время отжига при высокой температуре некоторая часть углеродных димеров, имеющая изначально тройную связь типа sp , приобретает классическую конфигурацию sp^3 . Такое преобразование требует поворота направления димера на 90 градусов, а также реорганизацию обратных связей $\text{Si} - \text{C}$. Классические димеры организуются в линии различной длины. При этом каждое пятно на СТМ изображении, полученном в режиме заполненных состояний, соответствует одному димеру, в то время как на СТМ изображении, полученном в режиме незаполненных состояний – каждому атому.

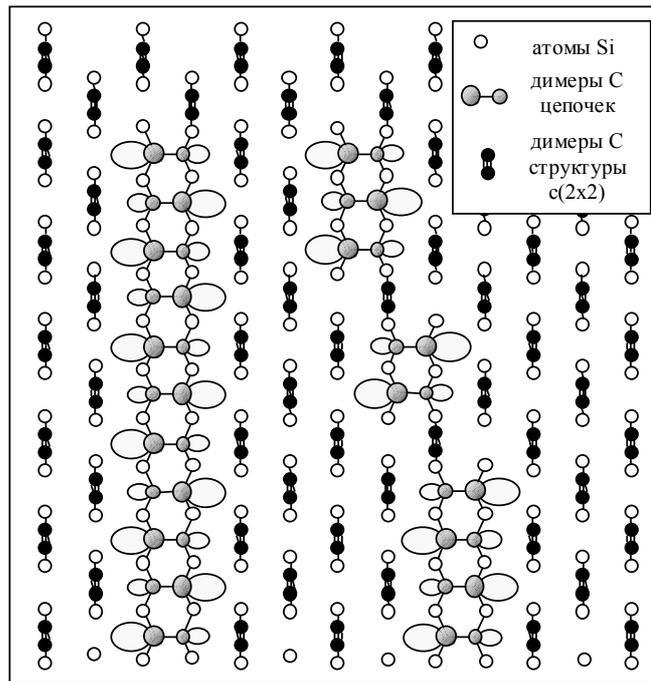


Рис. III-43. Модель структуры углеродной поверхности (100) карбида кремния, содержащей одномерные прямолинейные и изогнутые цепочки [157].

Чередующаяся интенсивность пятен обусловлена асимметрией димеров, что и объясняет зигзагообразное устройство цепочек. При этом атомы цепочек принадлежат той же моноатомной плоскости атомов углерода, что и атомы основной структуры $c(2 \times 2)$.

Эта модель схематически представлена на рис. III-43, где на общем «фоне» структуры $c(2 \times 2)$ изображены прямолинейные и изогнутые цепочки димерных линий.

6. Заключение по главе III

В начале 90 – х годов были достигнуты значительные успехи в выращивании монокристаллов карбида кремния достаточно высокого качества. Как следствие – резко возрос интерес и экспериментаторов, и теоретиков к поверхности β – SiC (100). Объясняется это не только требованиями создания электронных приборов, работающих при более высоких температурах по сравнению с приборами, базирующимися на кремнии, но и многими другими

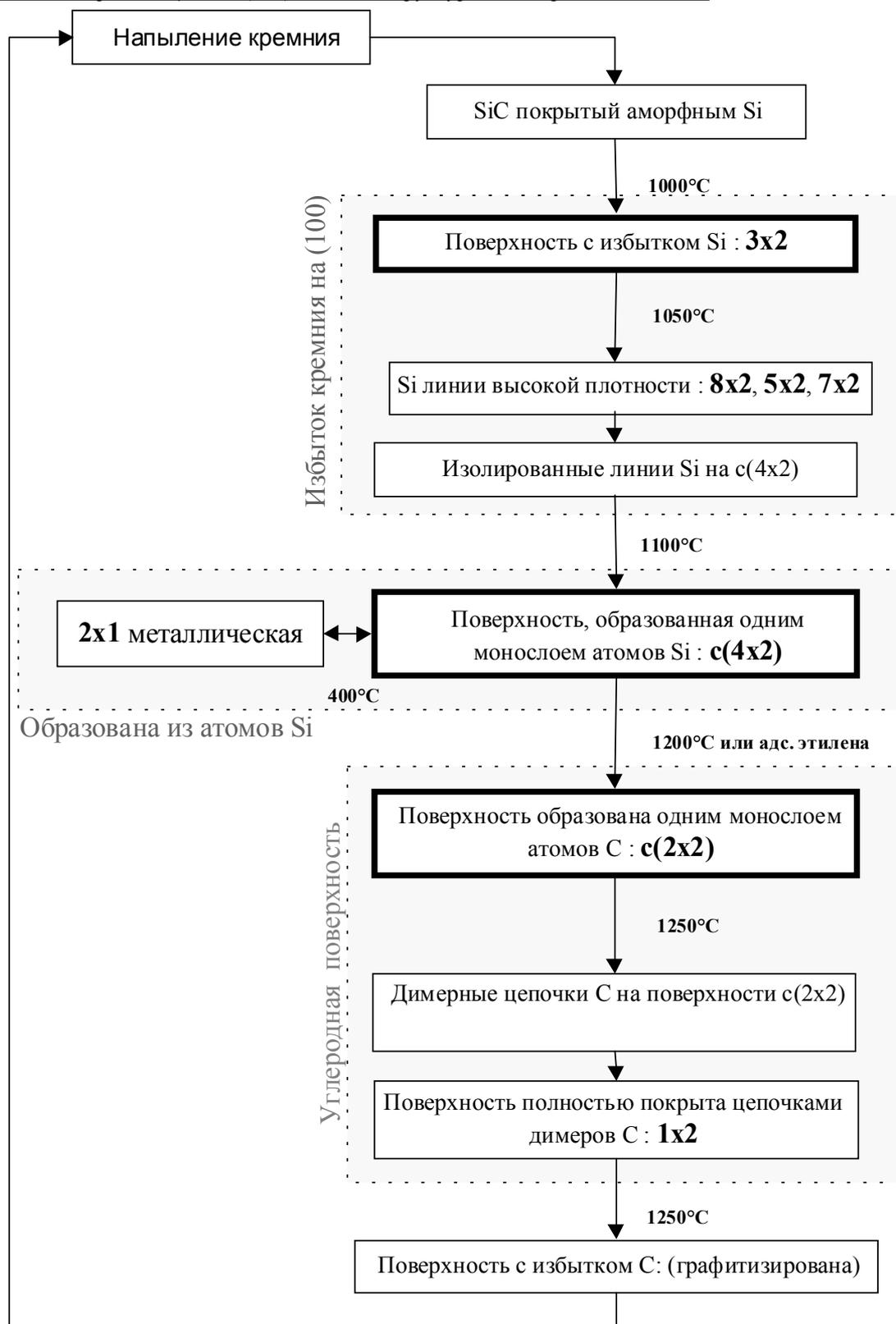
причинами. В частности, весьма заманчивым, особенно для теоретиков, было то обстоятельство, что кремниевая поверхность β – SiC(100) стехиометрического состава имеет (как казалось в то время) такую же структуру, как и поверхность (100) кристаллов кремния, но межатомное расстояние на поверхности при этом – на 20 % меньше! Именно по этой причине в период, рассмотренный в данной главе, было опубликовано большое число теоретических работ, посвященных изучению структуры 2×1 . Однако, как было показано, при комнатной температуре на чистой поверхности такой структуры не существует, и эти работы в данный обзор практически не вошли.

В результате интенсивных исследований пришло понимание, какие сверхструктуры могут образовываться на чистых поверхностях, и какими свойствами они обладают. Обнаружено, что основной структурой на кремниевой поверхности карбида кремния стехиометрического состава является $c(4 \times 2)$, проявляющая полупроводниковые свойства. Выяснено, что расположение димеров этой структуры принципиально отличается от расположения димеров аналогичной структуры $c(4 \times 2)$ поверхности (100) кремния, существующей в области пониженных температур. Однако до настоящего времени нам неизвестны теоретические исследования электронной зонной структуры поверхности $c(4 \times 2)$. Обнаружено, что структура 2×1 существует при $T \geq 400^\circ\text{C}$ и является металлической, в то время как в кремнии эта структура является полупроводниковой и существует при комнатной температуре. Совершенно удивительной оказалась возможность получения на кремниевой поверхности β – SiC(100) прямолинейных самоорганизующихся одномерных цепочек, состоящих из димеров атомов кремния. При этом длина цепочек определяется только размерами террасы, а расстояние между ними можно регулировать от 6 до сотен ангстрем и даже получить по одной линии на террасе. Проводятся исследования по влиянию кислорода, водорода и щелочных металлов на свойства обнаруженных сверхструктур, но эти вопросы оказались вне рамок данного обзора.

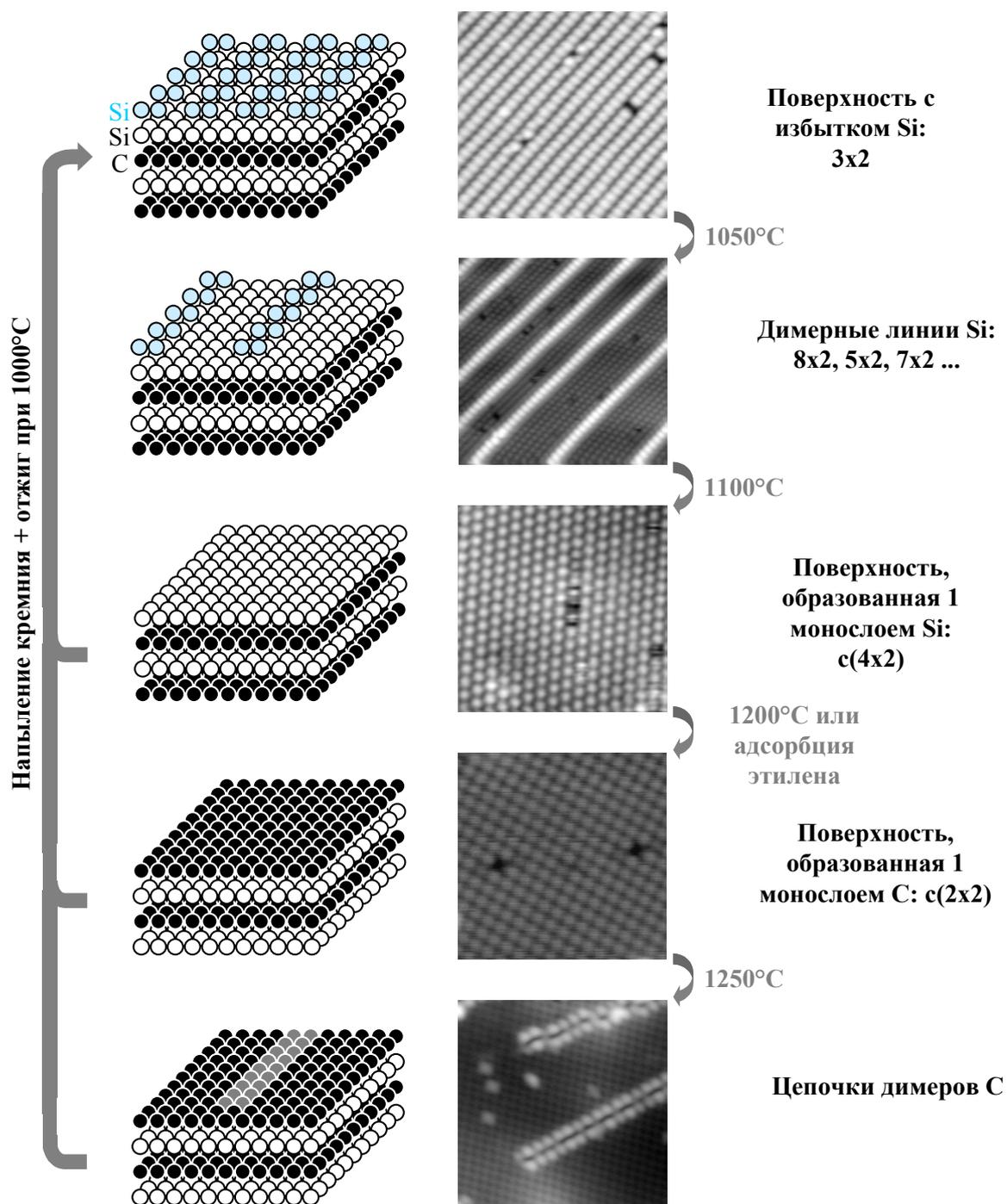
Несмотря на очевидный прогресс в понимании структуры и свойств чистой поверхности β – SiC (100), многое остается неясным или все еще не исследованным. Например, наиболее легко получаемой и наиболее изученной (согласно числу публикаций) является сверхструктура 3×2 обогащенной кремнием поверхности. Однако до сих пор нет согласия между различными группами исследователей не только в том, какой модели соответствует эта перестройка, но и в том, какое количество избыточных атомов кремния она содержит ($1/3$, $2/3$ или 1 избыточный монослой). Спор, видимо, будет решен только после проведения исследований этой структуры методом дифракции рентгеновских лучей в геометрии малых углов между первичным пучком и изучаемой поверхностью (около $0,5^\circ$) с использованием синхротронного излучения. Представляется необходимым продолжить исследования электронных свойств линейных цепочек, образованных из димеров кремния, и изучить возможность их использования в наноэлектронике. Очень много предстоит сделать по изучению взаимодействия как субмонослойных, так и больших покрытий металлов с различными сверхструктурами подложки, что важно, в первую очередь, для производства различных приборов электроники. Таким образом, очевидно, что еще предстоит много сделать для понимания структуры поверхности β – SiC (100). Тем не менее, нам кажется, что благодаря удивительным свойствам карбида кремния, во многих отношениях существенно превышающим аналогичные свойства кремния, а также вследствие все более интенсивных исследований структуры и свойств поверхности этого материала, в ближайшие годы приборы на его основе займут достойное место в микро – и нано – электронике.

7. Приложение к главе III

Приводится последовательность манипуляций, позволяющих приготовить все сверхструктуры, известные на поверхности β – SiC(100), а также их схематическое представление и СТМ изображения.



П.III-1. Последовательность получения сверхструктур β -SiC(100) (в соответствии с [94]).



П.Ш-2: Сверхструктуры на поверхности β -SiC(100), в соответствии с[94].

Глава IV. Границы раздела металл-органический полупроводник: Al, Ti, In, Sn, Ag и Au на поверхности PCTDA

1. Введение

Как уже обсуждалось выше, кроме исследований “традиционных” полупроводников - элементарных Si и Ge, компаундов $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, в последнее десятилетие все возрастающее внимание уделяется исследованию нетрадиционных полупроводников, таких как $A^{IV}B^{IV}$ или органические полупроводники. Эти материалы стали привлекательными благодаря большому технологическому прогрессу в синтезе кристаллов удовлетворительного качества, а также наличию некоторых уникальных свойств, использование которых должно было привести к созданию новых электронных приборов. Физические свойства органических молекулярных кристаллов (organic molecular crystals - OMC) и тонких пленок (organic molecular thin films - OMTF) стали исследоваться достаточно давно [158, 159, 160, 161, 162, 163]. В последние десять лет особое внимание было обращено на тонкие пленки органических молекулярных кристаллов в связи с потенциальной возможностью их применения при создании приборов в электронике и оптоэлектронике [164, 165, 166]. Интенсивные исследования объемных свойств проводятся с целью создания солнечных батарей [167], фотопроводников в электрофотографии [168], сцинтилляторов [169], а совсем недавно – эмиттеров света, и органических электролюминесцентных диодов [170,].

Современная технология приготовления и изучения тонких пленок в условиях сверх высокого вакуума, получившая развитие в предыдущие два десятилетия, фактически является готовой разработкой для производства и контроля OMTF. Отметим лишь, что традиционная молекулярно-лучевая эпитаксия - MBE [171], адаптированная для выращивания органических пленок (organic molecular beam deposition – OMBD), была использована для того, чтобы показать возможность управлять периодичностью чередующихся тонкопленочных слоев, т.е. создавать сверхрешетки из органических молекул. [172, 173]. Сканирующая туннельная микроскопия дает прекрасное разрешение

органических молекул на многих подложках, давая тем самым возможность понимания структуры этих новых ОМТФ [174, 175, 176], в то время как фотоэлектронная спектроскопия дает ценную информацию об электронной структуре как ОМТФ, так и границ разделов их с подложками [177, 178, 179, 180].

Исследования, проводимые с использованием таких современных методов, позволили обнаружить многие интересные явления. Особенно удивительным, полностью противоречащим свойствам неорганических материалов, явилась возможность при определенных условиях выращивать монокристаллические пленки органических материалов независимо от того, есть или нет соответствие между структурой пленки и подложки. Эта возможность явилась следствием слабого взаимодействия между осаждаемыми органическими молекулами и подложками, что позволяет молекулам самоорганизоваться в соответствии с их собственным межмолекулярным взаимодействием ван-дер Ваальса. [173, 181, 182, 183, 184].

Среди многочисленных представителей органических молекулярных кристаллов особое место занимает диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (3,4,9,10 – perylenetetracarboxylic dianhydride – PCTDA, $C_{24}O_6H_8$).

Молекула PTCDA состоит из 5 бензольных колец, образующих ядро, и ангидридных групп (рис.IV-1). Кристалл PTCDA представляет собой органический молекулярный полупроводник с дырочной проводимостью и оптической щелью равной 2,2 эВ [185]. Его моноклинная структура образована плоскими молекулами, которые сильно перекрываются, выстраиваясь в стопки в направлении [102] кристалла [186, 187, 188, 189]. Это приводит к сильной анизотропии в подвижности дырок и диэлектрических свойств параллельно и перпендикулярно к направлению стопки [185]. PTCDA интенсивно изучается, т.к. (i) благодаря высокой подвижности дырок и своей стабильности по сравнению с другими ОМС является перспективным материалом с дырочной

проводимостью в органических электролюминесцентных диодах [190]; (ii) это материал для новых оптических приборов, состоящих из сверхрешеток или квантовых ям [191, 192, 193].

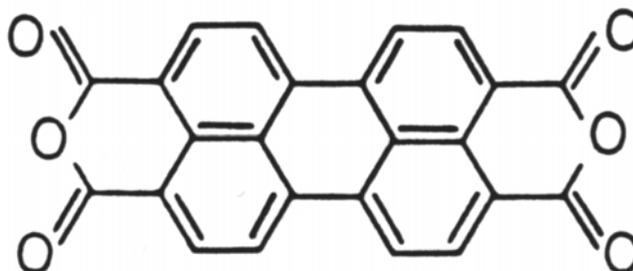


Рис.IV-1. Химическая структура молекулы PCTDA, состоящая из 5 бензольных колец (периленовое ядро) и ангидридных групп.

Физические свойства этого органического полупроводника позволяют в условиях глубокого вакуума как выращивать его в виде тонких эпитаксиальных пленок, так и исследовать их структурные и электронные характеристики с помощью стандартных методов, используемых для изучения поверхностей твердых тел.

Несмотря на общепризнанную важность контактов с металлами и гетеропереходов в приборах, создаваемых на основе органических полупроводников, взаимодействие и электронные свойства контактов металл - OMTF изучены очень мало. При разработке и создании светодиодов на основе OMTF в качестве инжекторов электронов берутся металлы с малой работой выхода, а инжекторов дырок - окислы сплавов индий-олово. При этом предполагается [194, 195, 196], что такие контакты описываются классической моделью Шоттки, где высота барьера определяется разностью работ выхода материалов, образующих контакт. Однако, как уже показано экспериментально [197], в поведении реальных границ раздела металл - OMTF наблюдается отклонение от идеальных контактов Шоттки-Мотта. Очевидно, что при создании контакта существуют механизмы, управляющие высотой барьера.

Среди них можно отметить закрепление уровня Ферми индуцированными металлом состояниями в запрещенной зоне (MIGS – Metal Induced Gap States), образование большой плотности состояний, вызванных металлизацией полупроводника и/или взаимной диффузией контактирующих материалов, дефектными состояниями поверхности и др. [6, 198]. Фактически, при разработке приборов из-за отсутствия такого рода информации этот факт до сих пор не принимали во внимание. Поэтому для установления корреляции между структурой и химическим взаимодействием, механизмами инжекции, деградацией контактов и влиянием области контакта на работу прибора чрезвычайно важно проводить систематические исследования формирования границ раздела металл - ОМТФ.

Таким образом, очевидна важность исследования новых материалов как из-за практически полного отсутствия теоретических представлений и экспериментальных данных о структуре и свойствах контактов диангидрида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты с металлами, так и в связи с насущной необходимостью использовать эти знания при разработке новых приборов.

В данной главе приведены результаты проведенных впервые исследований взаимодействия металлических покрытий с органическим полупроводником PTCDA.

С помощью ФЭС с использованием синхротронного излучения было изучено формирование границ раздела металл - диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты для ряда металлов: Al, Ti, In, Sn, Ag и Au. Осаждение металлических атомов на поверхность осуществлялось напылением в условиях сверхвысокого вакуума. Результаты наших исследований показали, что в формировании электронной структуры границ раздела PTCDA с металлами доминирующую роль играет их химическое взаимодействие, а не разница в работе выхода контактирующих материалов. При этом изученные границы раздела можно подразделить на две полярные категории.

Первая из категорий характеризуется сильным взаимодействием между In, Al, Sn или Ti с одной стороны и PTCDA - с другой. Во всех случаях глубокие уровни металлических атомов однозначно демонстрируют сильный химический сдвиг. При этом интенсивность глубоких уровней атомов углерода, принадлежащих ангидридным группам, уменьшается и одновременно наблюдается формирование большой плотности заполненных электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Для вышеуказанных металлов обнаружена также существенная диффузия внутрь полупроводника при комнатной температуре. Аномально высокую диффузию демонстрирует In, несколько слабее - Al, далее идет Ti, а меньше всех диффундирует Sn.

Во вторую категорию из исследованных попали границы раздела PTCDA с Ag и Au. Для них характерно слабое взаимодействие металл - полупроводник и отсутствие измеряемой величины диффузии металлов внутрь полупроводника.

2. PTCDA: некоторые свойства пленок

PTCDA – высокостабильный органический компаунд, обладающий низким давлением паров. Последнее обстоятельство позволяет изучать пленки этого материала в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре. Температура сублимации ($\sim 300^\circ\text{C}$) является относительно высокой для органического материала, что позволяет создавать управляемые молекулярные потоки и тем самым контролируемым образом выращивать в СВВ условиях тонкие пленки. Физические свойства пленок этого материала изучены очень подробно (см. табл. IV-1), и уже известны некоторые параметры, необходимые для оптимизации процесса выращивания эпитаксиальных пленок (температура подложки, скорость адсорбции и т.д.). Несмотря на то, что исходный порошок PTCDA был относительно чистым [199], перед помещением в сверхвысоковакуумный кнудсеновский испаритель он подвергался трехкратной очистке методом градиентной сублимации [159, 186]. Для этого в одном конце длинной стеклянной ампулы помещался предназначенный для очистки материал. Ампула откачивалась до давления 10^{-6} Торр с помощью

турбомолекулярного насоса (рис. IV-1). Самая высокая температура создавалась в месте загрузки материала, в то время как самая низкая – на противоположном конце.

Табл. IV-1. Электрические свойства PTCDA [185].

Свойства	Символ	Единицы	Значение
Диэлектрическая проницаемость	K_0	pF/cm	0.32 ± 0.04
Подвижность, перпендикулярная подложке ¹	$(\mu_{\text{eff}})_{\perp}$	cm^2/Vs	$10^{-7} - 1.4$
Отношение перпендикулярной подвижности к параллельной	$(\mu_{\text{eff}})_{\perp} / (\mu_{\text{eff}})_{\parallel}$	$10^2 - 10^3$
Концентрация свободных дырок при $T = 300\text{K}$	P_0	cm^{-3}	5×10^{14}
Минимальное сопротивление в направл. перпенд. подложке	ρ_{\perp}	Ωcm	1×10^5
Высота барьера контакта Au/PTCDA	$q\phi_{\text{Bp}}$	эВ	0.64 ± 0.05
Порог возбуждения экситона	ϵ_e	эВ	2.2
Ширина зоны экситонов	ω_0	эВ	0.9
Время рекомбинации электронов	τ_n	sec	$< 2 \times 10^{-6}$

¹ μ_{eff} увеличивается с возрастанием чистоты и совершенства крист. решетки

Отделение чистого материала от примесей получалось благодаря разнице в давлении паров. После такого процесса очистки, занимавшего несколько дней, чистый материал представлял собой порошок темнокрасных кристаллов с зеленоватым отблеском.

3. Методика приготовления пленок PTCDA и границ раздела с металлами в условиях сверхвысокого вакуума

Выращивание эпитаксиальных пленок PTCDA, напыление металлических слоев и фотоэлектронная спектроскопия проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной камере (базовое давление 1×10^{-10} Торр). Пленки PTCDA выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии со скоростью осаждения 10-15 Å/мин. Источником молекулярного пучка была кнудсеновская ячейка с температурой испарения 250-300°C.

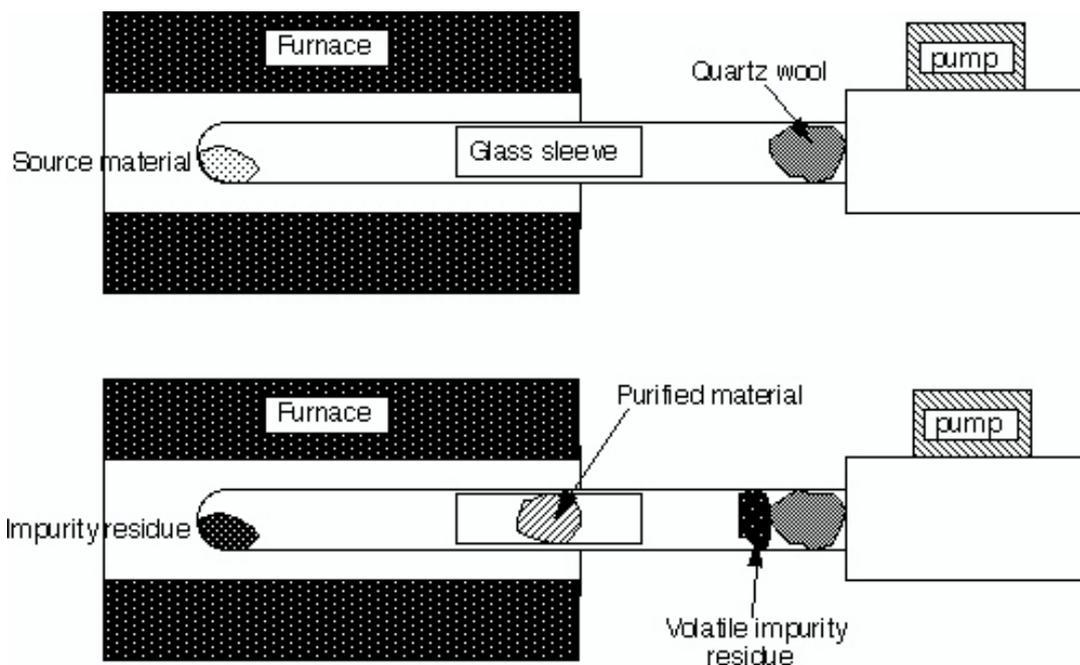


Рис IV-2. Схема трехкратной очистки методом градиентной сублимации [186]. а) исходный материал помещен в конце ампулы; кварцевая вата предохраняет турбомолекулярный насос. б) по окончании процесса чистый материал сконденсирован на кварцевом патрубке

Подложками служили находящиеся при комнатной температуре полированные поверхности высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ). При этих условиях получались пленки, состоящие из монокристаллических, хорошо ориентированных доменов, достигающих в поперечнике несколько тысяч \AA каждый [189]. Оси $[102]$ доменов совпадали и были перпендикулярны плоскости подложки. Оптимальная толщина пленок (от 400 до 800 \AA) определялась необходимостью подавления сигнала от подложки при фотоэмиссии и сведения к минимуму возможных эффектов зарядки поверхности.

Тонкие металлические покрытия получали напылением на эпитаксиальные пленки PCTDA со скоростью от 1 до 50 $\text{\AA}/\text{мин}$ при комнатной температуре. Поток атомов Ti получали сублимацией из титановой проволоки,

нагреваемой прямым электрическим током. Другие металлы испаряли из W корзиночек.

Фотоэлектронные измерения проводились с использованием синхротронного излучения Синхротронного Радиационного Центра университета Висконсин (США). Энергия первичного пучка фотонов задавалась пропусканием синхротронного излучения через монохроматор Mark-II и выбиралась в зависимости от типа измерений в широком диапазоне: от 82 эВ (для исследования валентной зоны) до 450 эВ (для измерения глубоких уровней Ag3d). Это позволяло в каждом конкретном случае оптимизировать чувствительность к поверхности, поперечное сечение и энергетическое разрешение. Энергия эмиттированных электронов определялась с помощью энергоанализатора. Максимальное энергетическое разрешение при исследовании валентной зоны составляло - 0,2 эВ.

4. Чистая поверхность PTCDA

Известно, что количество компонент в спектре какого либо глубокого уровня данного атома определяется количеством типов положений атома в изучаемом твердом теле. Основным структурным “кирпичиком” молекулы PTCDA (а следовательно - и кристаллической пленки) является углерод. Он находится в позициях двух типов: “А”-принадлежащих периленовому ядру и “В”- ангидридным группам.

В нижней части рис. IV-3а показан экспериментальный спектр фотоэмиссии C1s, полученный от чистой поверхности PTCDA. Действительно, спектр C1s состоит из 2 компонент: “А” - имеет высокую интенсивность; “В” – интенсивность ниже, но имеет более высокую энергию связи. Этот сдвиг по энергии между C1s (А) и C1s (В) компонентами, равный ~ 3.9 эВ можно объяснить переносом валентных электронов от углерода к более электроотрицательным атомам кислорода в поляризованной С=О связи ангидридных групп (рис IV-1).

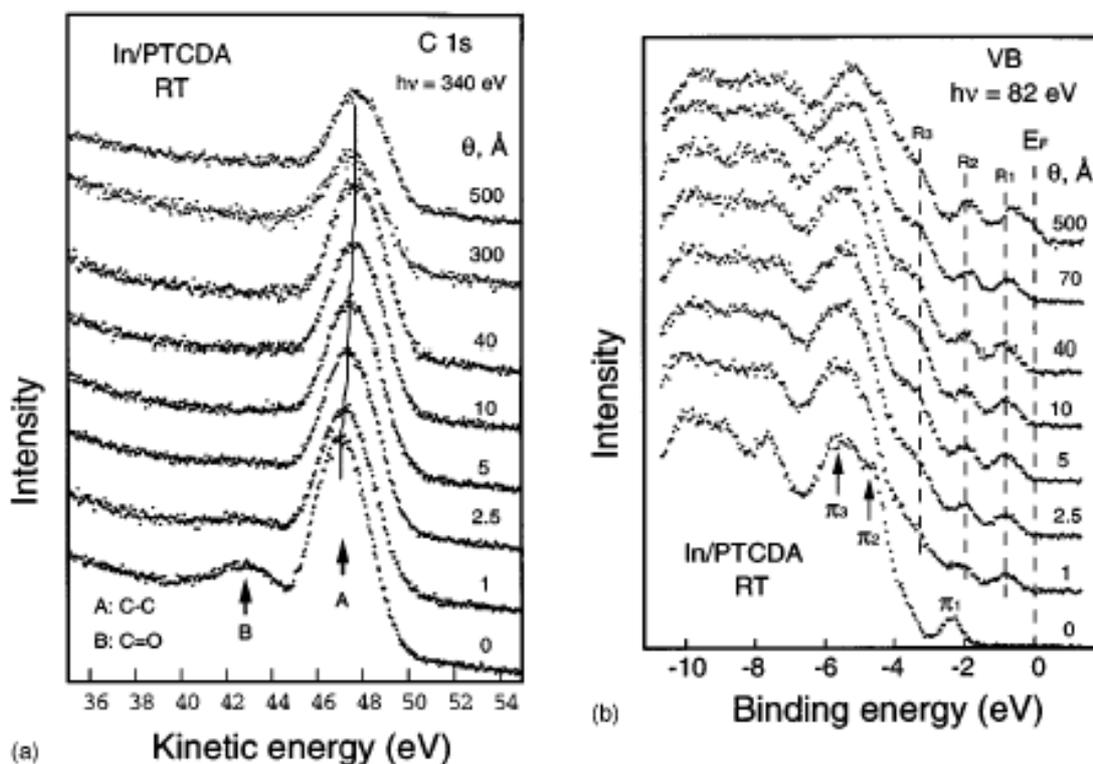


Рис.IV-3. Эволюция фотоэлектронных спектров при адсорбции индия на поверхности PTCDA: а) уровень C1s углерода. Компоненты А и В соответствуют разным позициям атомов углерода. б) Валентная зона. В результате взаимодействия In с подложкой появились состояния R_1 , R_2 и R_3 .

Эта величина оказалась практически равной сдвигу, обнаруженному в полиэтил метакрилате, химическая структура которого близка к структуре PTCDA [200]. В пользу данного утверждения говорит и тот факт, что отношение интенсивностей $I(B)/I(A)$ хорошо коррелирует с отношением числа атомов углерода в позициях, связанных с кислородом к количеству атомов в периленовом ядре. Отсюда следует важный вывод: если в процессе адсорбции какой-либо металл будет взаимодействовать с кислородом молекул PTCDA, то интенсивность компоненты C1s (B) явится чувствительным индикатором этого процесса. Нижний спектр на рис. IV-3b также получен от чистой поверхности PTCDA. Он демонстрирует валентную зону PTCDA с характерными пиками π_1 , π_2 , π_3 , расположенными соответственно на 0.6, 3.0, и 4.0 эВ ниже потолка

валентной зоны, что хорошо согласуется с аналогичными результатами, полученными ранее в [201, 202].

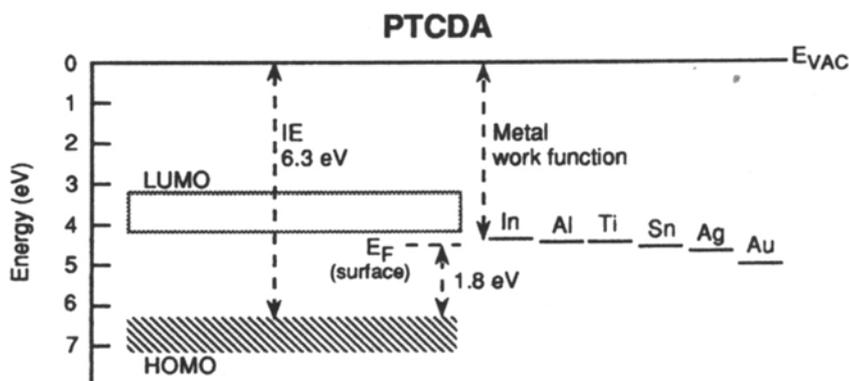


Рис. IV-4. Схема диаграммы энергий PTCDA, иллюстрирующая щель НОМО-LUMO размером 2.2 эВ, энергию ионизации (IE) и согласование уровней Ферми на основе простого совмещения уровней вакуума металла и PTCDA.

Согласно последним вычислениям [184], самая высокая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) π_1 ассоциируется с π -электронами периленового ядра в молекуле, в то время как остальные орбитали находятся на 1-3 эВ ниже середины НОМО и своим происхождением обязаны кислороду. Следует также отметить, что на поверхности чистого PTCDA E_F расположен на 1.8 ± 0.1 эВ выше потолка заполненной зоны, что соответственно на ~ 0.4 эВ ниже края нижней незаполненной молекулярной орбитали (LUMO).

В материалах с собственной проводимостью и низкой концентрацией носителей, к которым относится и PTCDA, положение E_F в объеме и на поверхности в основном определяется малой концентрацией дефектов или неконтролируемых примесных атомов. В тоже время, положение E_F у поверхности становится важным при рассмотрении адсорбции металлов и соответственно – согласования в положениях энергетических уровней и электрических барьеров на границе раздела PTCDA с металлами.

5. Взаимодействие с химически активными металлами: In, Al, Ti и Sn

Химическое взаимодействие между In и PTCDA обнаруживается уже при самых малых покрытиях поверхности металлом (эффективная толщина $\sim 1 \text{ \AA}$). С увеличением количества In на поверхности PTCDA наблюдается быстрое уменьшение интенсивности пика C1s (B) (рис. IV-3а). Это указывает на сильное химическое взаимодействие In с кислородом молекул PTCDA, приводящее к уменьшению положительного заряда углерода ангидридных групп. Зависимость отношения C1s (B) / C1s (A) от толщины металлического покрытия, представленная на рис. IV-6а подтверждает сделанный вывод. Уменьшение интенсивности пика C1s (B) требует переноса заряда от атомов In, которые в результате становятся положительно заряженными. Это видно по появлению компоненты In4d, сдвинутой на 1.7 эВ в сторону больших энергий связи по отношению к In 4d металлического состояния (рис. IV-5б). Однако спин-орбитальное расщепление пика не удается разрешить, что говорит о том, что атомы In находятся в позициях нескольких типов. В то же самое время, наблюдается появление пиков R₁ и R₂ в запрещенной зоне PTCDA (рис. IV-3б и рис. IV-5 а). Третий пик R₃ появляется в валентной зоне. Его появление также является следствием реакции между In и ангидридной группой, что подтверждается расчетами [184], где показано, что состояния, обусловленные конечной группой, имеют энергию близкую к значению R₃. Эти наблюдения согласуются с сильным химическим взаимодействием между In и ангидридной группой, приводящим, в конечном счете, либо к образованию In-O-C-R (In связан с молекулой), либо к созданию оксида индия, не связанного с молекулой. Пик C1s (A), соответствующий углероду бензольных колец остается практически неизменным, что говорит об отсутствии какой-либо реакции углерода периленового ядра с In. Постепенный сдвиг этого пика до величины 0,7 эВ в направлении уменьшения энергии связи нельзя объяснить изгибом зон, т.к. поведение некоторых особенностей в спектре валентной зоны

позволяет утверждать, что изгиб зон не может превышать 0.2 эВ. Следовательно, сдвиг пика $C1s(A)$ обусловлен, по-видимому, перераспределением заряда внутри каждой молекулы после взаимодействия её с In.

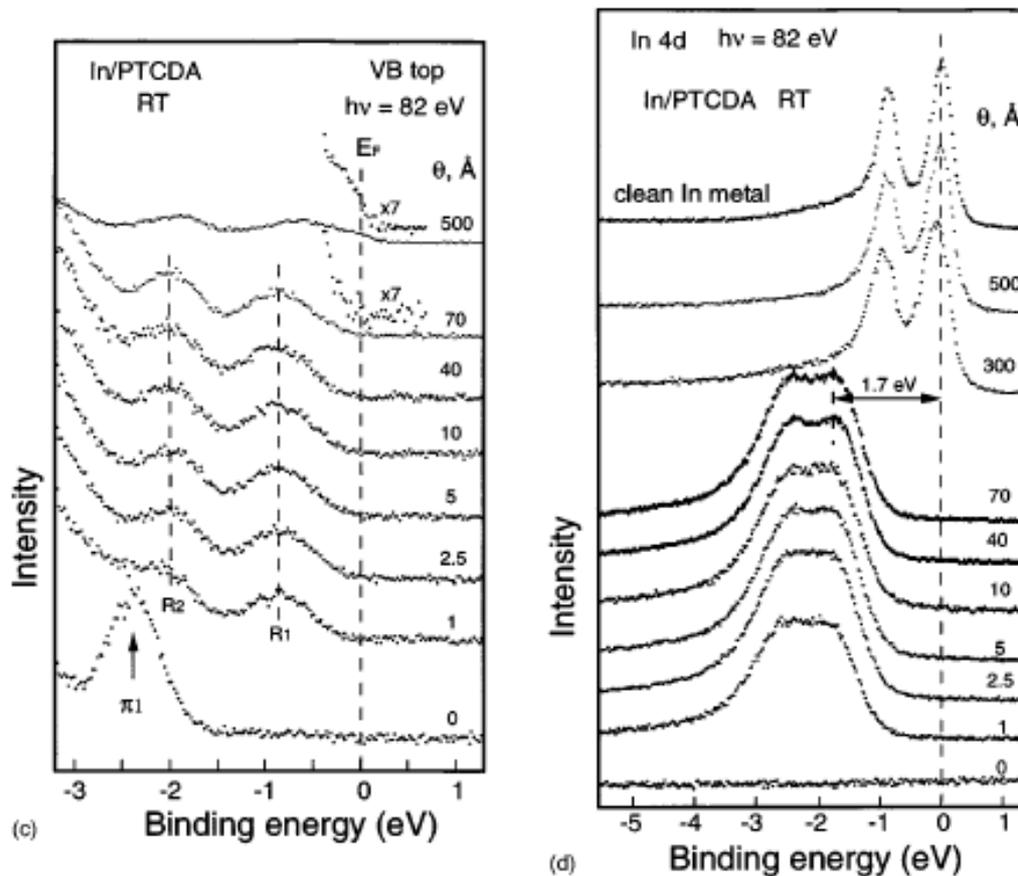


Рис.IV-5. Эволюция фотоэлектронных спектров при адсорбции индия на поверхности PTCDA: а) Верхняя часть валентной зоны. б) Уровень In4d. $E=0$ соответствует компоненте $4d_{3/2}$, полученной от массивной пленки In.

Реакция между индием и PTCDA является причиной образования многочисленных различных химических связей, что приводит к «множественному» (размытому) химическому сдвигу глубокого уровня и невозможности разрешить наличие спин-орбитального расщепления. Величина химического сдвига глубокого уровня In, составляющая 1.7 эВ по отношению к

положению для металлического In (рис. IV-5б), оказалась существенно больше, чем найденная для окислов индия (например, для In_2O_3 — 1.1 эВ) [203].

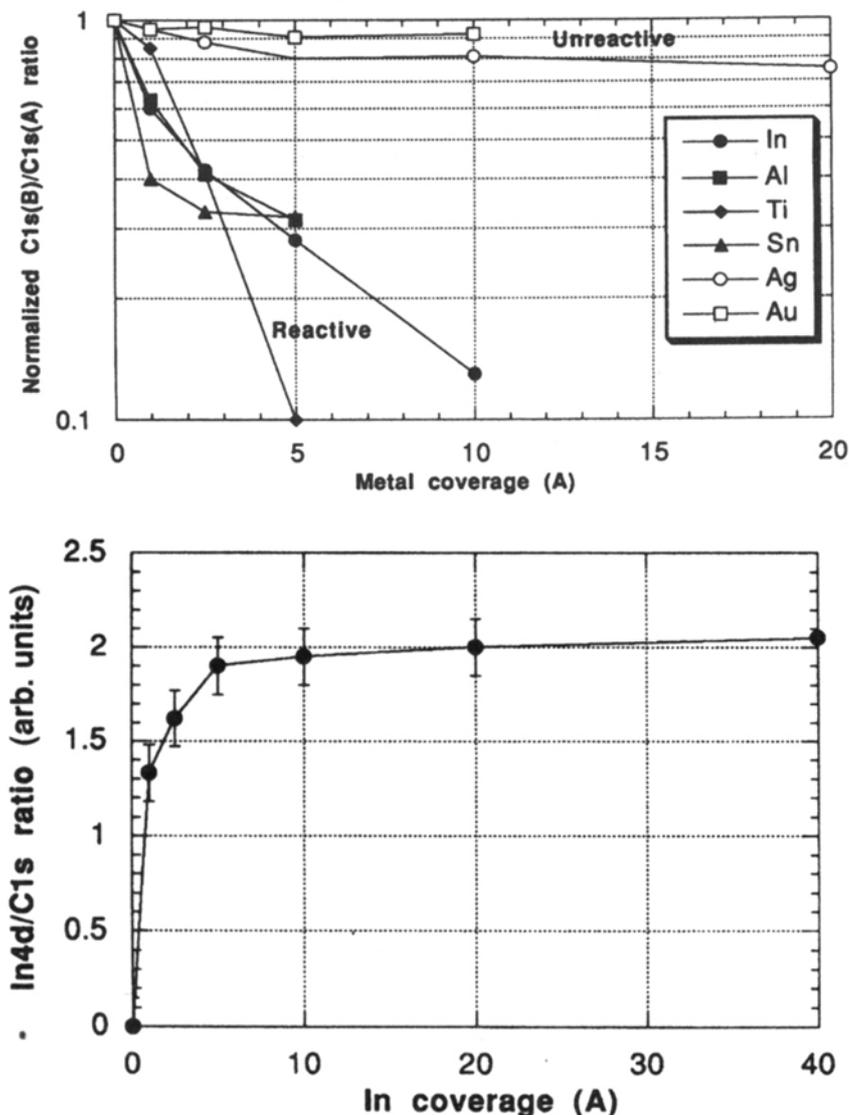


Рис. IV-6. а) Отношение интенсивностей В и А компонент уровня C1s в зависимости от величины адсорбции различных металлов на поверхности PCTDA. б) Отношение интегральных интенсивностей (In 4d)/(C 1s) в зависимости от величины In покрытия.

Аномально большая величина хим. сдвига отчасти может быть обусловлена уменьшением экранирования дырок глубокого уровня индия, вызванных фотоионизацией в матрице (в отличие от металла или полуметалла, такого, как In_2O_3).

Анализ спектров, представленных на рис. IV-3(а-б) и на рис. IV-5(а-б), а также данные рис. IV-6(б) позволяют сделать вывод об аномально сильной диффузии In внутрь PTCDA и, как следствие этого – об отсутствии образования индиевой пленки на поверхности PTCDA до достижения эффективного покрытия, по крайней мере, нескольких сотен ангстрем. Действительно, во-первых, поверхностно чувствительные спектры остаются практически неизменными с увеличением покрытия индием после достижения номинальной величины, равной 1Å . Отношение интенсивностей глубоких уровней In4d/C1s остается практически постоянным при степенях среднего покрытия индием $\Theta \geq 10$ монослоев. Во-вторых, на сильную диффузию In внутрь PTCDA указывает и тот факт, что до покрытия In, равного 100Å наблюдается отсутствие металлических состояний вблизи уровня Ферми (рис. IV-5а) и отсутствие соответствующей металлическому состоянию компоненты In4d (рис. IV-5б). Отсюда можно сделать вывод, что покрытие индием до эффективной толщины около 100Å является неметаллическим. Образование кластеров могло бы объяснить первый эффект, но полностью исключается наличием второго. Допуская, что коэффициент прилипания атомов индия при адсорбции равен 1, как и для остальных исследованных нами атомов (см. ниже), мы делаем вывод, что при комнатной температуре индий в процессе адсорбции сначала диффундирует глубоко в пленку PTCDA, не аккумулируясь на поверхности.

Таким образом, граница раздела In - PTCDA имеет большую толщину (по крайней мере - несколько сотен Å) с высокой плотностью состояний, расположенных в запрещенной зоне PTCDA (пики R_1 и R_2 на рис. IV-3б и рис. IV-5а).

Границы раздела Al/PTCDA, Ti/PTCDA Sn/PTCDA имеют как аналогичные свойства, так и отличия при сравнении с границами раздела In/PTCDA. Подобно In эти металлы (а) - реагируют с ангидридными группами молекул, что подтверждается быстрым уменьшением интенсивности C1s(B) во всех трех случаях (рис. IV-6а, IV-7а и IV-8а) при адсорбции металла, и (б) –

формируют состояния в запрещенной зоне слегка выше НОМО (рис. IV-76 и рис. IV-86).

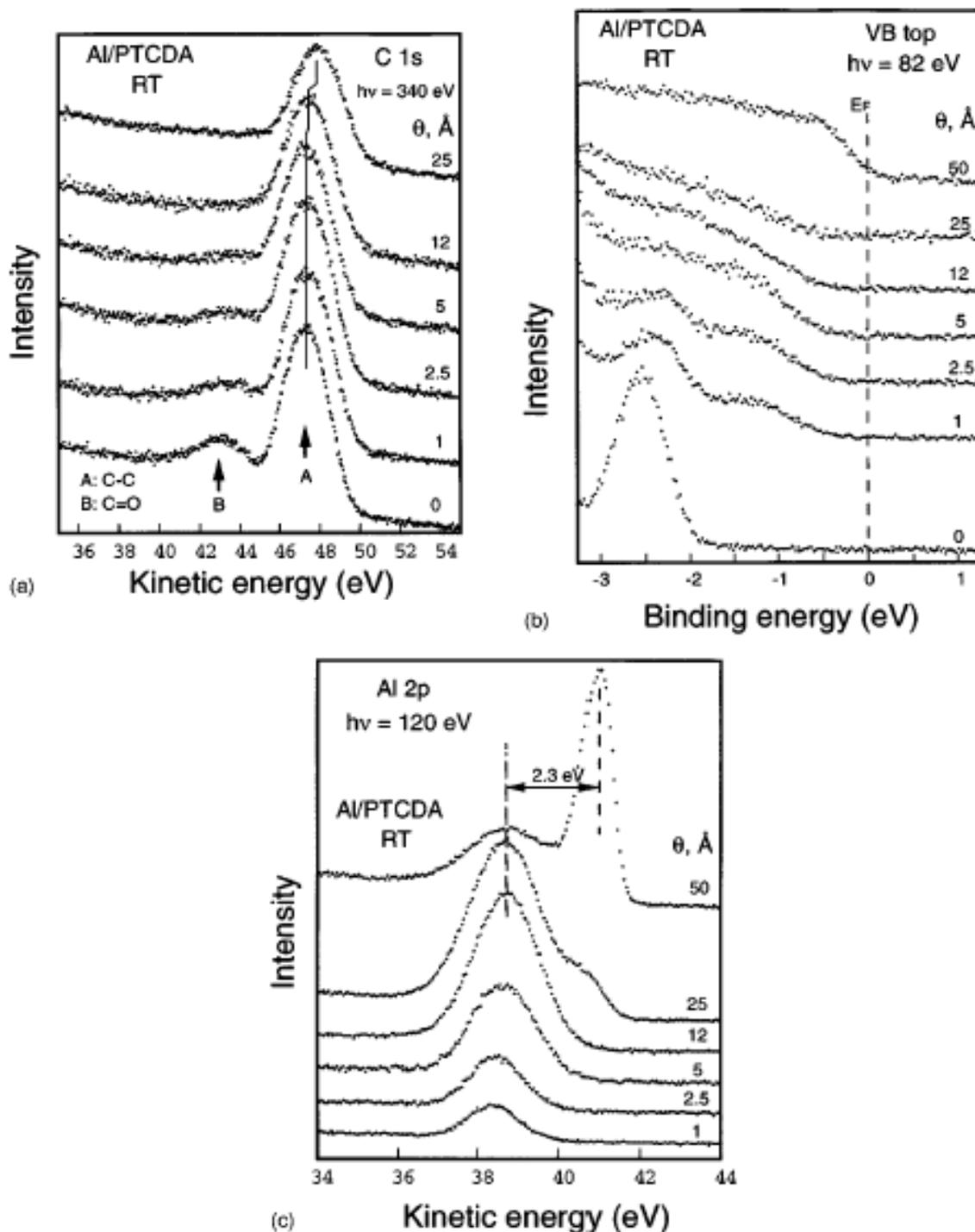


Рис. IV-7. Эволюция фотоэлектронных спектров в зависимости от толщины алюминиевого покрытия на поверхности PCTDA: а) глубокий уровень C 1s, б) – край валентной зоны, и в) – глубокий уровень Al 2p.

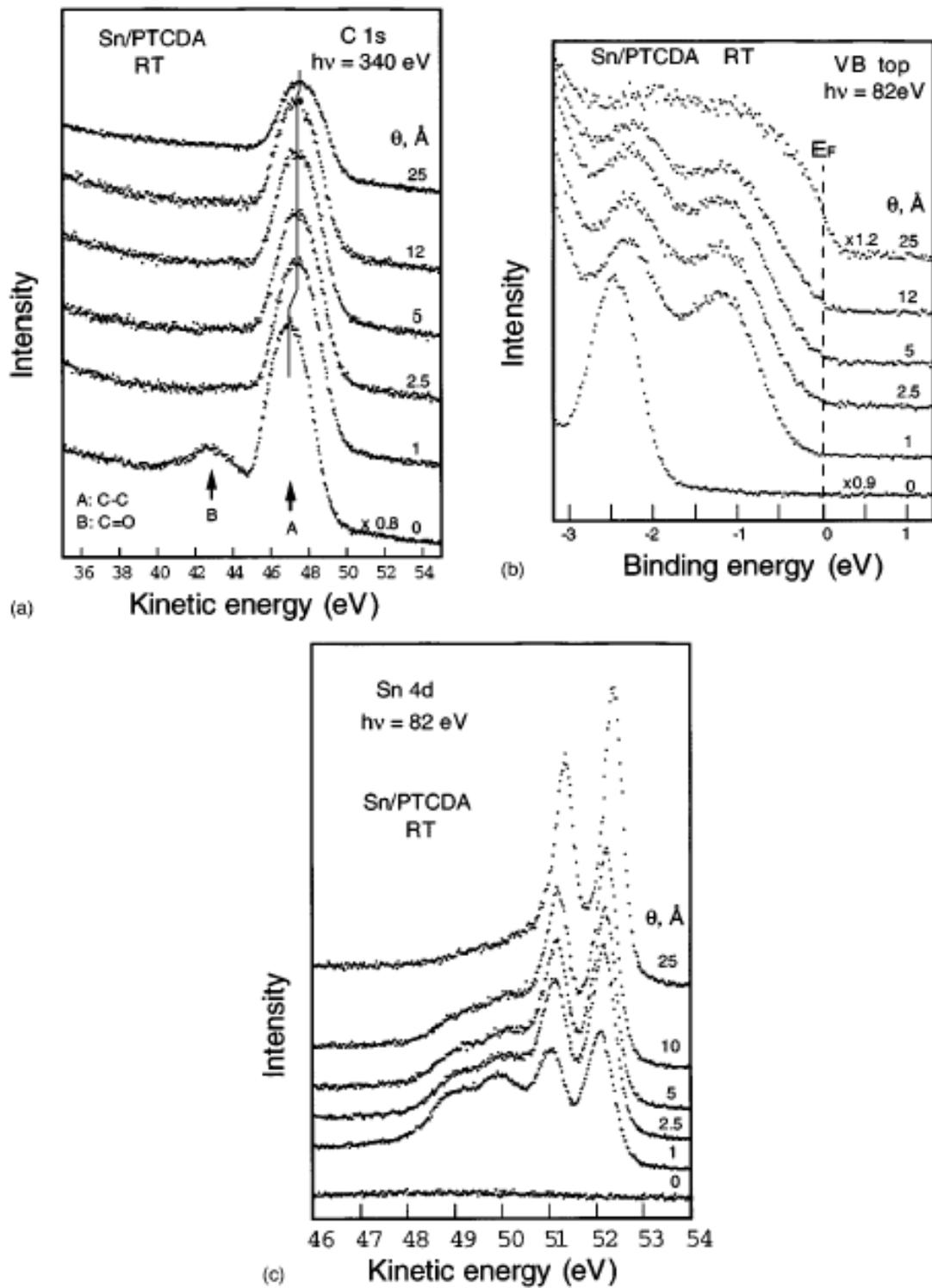


Рис. IV-8. Эволюция фотоэлектронных спектров в зависимости от толщины покрытия Sn на поверхности PCTDA.: а) глубокий уровень C 1s, б) – край валентной зоны, и в) – глубокий уровень Sn 4d.

Энергетическое положение и интенсивность электронных состояний в запрещенной щели слегка меняются при переходе от одной границы раздела к другой, но R_1 - R_2 дублет, появляющийся в результате хим. взаимодействия на границе раздела In/PCTDA, наблюдается и во всех указанных границах раздела. Он также постепенно сдвигается в направлении меньших энергий связи во всех трех случаях благодаря переносу заряда к молекуле и дополнительному экранированию металлом. Главное различие между четырьмя химически активными границами раздела касается интенсивности диффузии, с которой адсорбированные атомы металлов проникают в органическую пленку. Al при малых покрытиях ведет себя так же, как In и диффундирует в пленку: компонента глубокого уровня Al 2p, соответствующая металлическому алюминию отсутствует при покрытиях вплоть до 20 Å (рис. IV-7в). Также отсутствует заметная плотность состояний в окрестности E_F при покрытиях ниже 20-50 Å (рис. IV-7б). Тем не менее, пленка металлического алюминия на поверхности PTCDA начинает появляться при покрытиях существенно меньших, чем в случае с индием. Существование пика C 1s (а) и пика Al 2p при покрытиях алюминием вплоть до 180 Å также показывает, что кластеры Al образуются поверх прореагировавшего слоя. Ti ведет себя похожим образом, но диффузия в органическую пленку и образование кластеров поверх этой пленки несколько слабее по сравнению с Al. И еще в меньшей степени наблюдается диффузия Sn в органическую пленку. Что касается образования кластеров, то металлическая компонента глубокого уровня Sn 4d появляется уже при самых малых покрытиях - примерно в 1 Å (рис. IV-8в). При этом, хотя и присутствует компонента окисла с большей энергией связи, металлическая компонента превышает ее уже при покрытии ≈ 2 Å. Более того, значительная плотность электронных состояний в окрестности E_F появляется при толщине покрытия около 10 Å (рис. IV-7б). Это указывает на то, что адсорбированный на поверхности слой Sn становится металлическим уже при самых малых покрытиях. Присутствие заметного сигнала C 1s при среднем покрытии, равном

125 Å (рис. IV-8а) показывает, что пленка преимущественно формируется в виде кластеров. Следовательно, диффузия Sn в PTCDA существенно ниже по сравнению со всеми другими изученными реактивными металлами.

6. Границы раздела с благородными металлами: Ag, Au

Ag и Au проявляют существенно меньшую химическую активность с PTCDA по сравнению четырьмя металлами, рассмотренными выше. На рис. 9 а-в представлена эволюция фотоэлектронных спектров: (а) - глубокого уровня C 1s углерода, (б) - края валентной зоны и (в) – глубокого уровня Ag 3d в зависимости от адсорбции серебра на поверхности PTCDA. Отношение $C1s(B)/C1s(A)$ остается практически неизменным с увеличением толщины металлического покрытия вплоть до 20 Å (рис. IV-6а и IV-9а). Это означает, что присутствие атомов серебра не влияет на ангидридные группы. Пик PTCDA НОМО также сохраняет свою первоначальную форму (рис. 9б), не наблюдается и появления электронных состояний в запрещенной зоне, характерных для адсорбции химически активных металлов (R_1 , R_2 , R_3 на рис. IV-2а). Более того, глубокий уровень Ag3d уже с самых ранних стадий напыления имеет энергию, характерную для металлического серебра и демонстрирует хорошо разрешенное спин-орбитальное расщепление (рис. IV-9с). Состояния, появляющиеся в запрещенной зоне при толщине покрытия более 5 Å серебра и простирающиеся вплоть до E_F при 20 Å также обусловлены, скорее всего, наличием металлического серебра, а не являются следствием химической реакции. Поэтому можно сделать вывод, что граница раздела Ag - PTCDA является резкой и инертной. Тот факт, что интенсивность C1s остается достаточно большой даже при 40 Å серебра говорит о том, что серебряные атомы на поверхности PTCDA собираются в металлические кластеры. И, наконец, постепенное смещение на 0,5 эВ пика C1s в направлении меньшей энергии связи при начальных покрытиях объясняется, скорее всего, или увеличением экранировки вакансий на глубоких уровнях электронами металлических атомов, или перераспределением заряда в приповерхностных

молекулах PTCDA при адсорбции Ag. Отсутствие какого-либо заметного смещения основного пика валентной зоны говорит об отсутствии изгиба зон при формировании границы раздела Ag – PTCDA (рис. IV-9б).

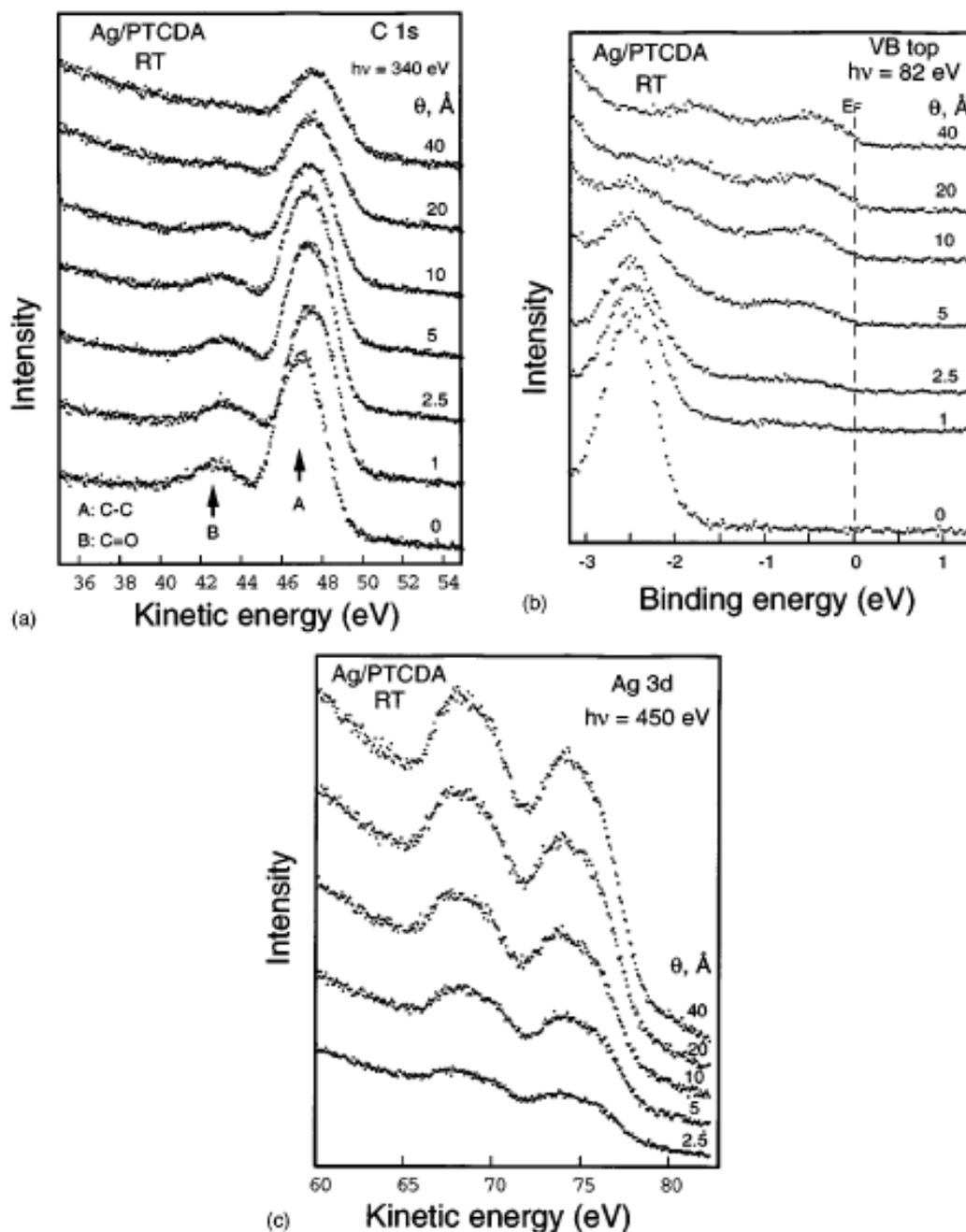


Рис. IV-9. Эволюция фотоэлектронных спектров в зависимости от адсорбции серебра на поверхности PTCDA: (а) - глубокий уровень C 1s углерода, (б) - край валентной зоны и (в) – глубокий уровень Ag 3d.

Золото, в целом, ведет себя так же, как и серебро: формирует химически инертную и резкую границу раздела, что видно по слабому изменению интенсивности пика C 1s (В) и формированию электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Однако, в отличие от серебра, рост металлической пленки в данном случае видимо идет послойно (квази-двумерно), что проявляется в быстром уменьшении интенсивности пика C1s при адсорбции Au.

7. Химическое взаимодействие металлов с PTCDA

In, Al, Ti и Sn реагируют с PTCDA, в то время как у Ag и Au такого взаимодействия не наблюдается. Реакция, в которую вовлекаются в основном ангидридные концевые группы органических молекул и которая приводит к окислению адсорбированных атомов и уменьшению сигнала карбонильного углерода является естественным следствием высокого химического сродства этих металлов к кислороду. Открытый характер связей кислорода в концевых группах молекул также способствует образованию химической реакции, обнаруженной в этой работе. Теплота образования окислов хим. активных металлов (табл. IV-2) на порядок выше, чем таковая для окислов благородных металлов (ΔH_{298} (окисление)) и выше теплоты испарения самого металла (ΔH_{298} (парообразование)).

Табл. IV-2. Теплота образования окислов металлов и испарения [204]

Элемент	ΔH_{298} (окисел) (кДж/моль)	ΔH_{298} (пар) (кДж/моль)
Al	-1675.7 (Al ₂ O ₃)	330
Ti	-542.7 (TiO)	473
	-1520.9 (Ti ₂ O ₃)	
	-2459.1 (Ti ₃ O ₅)	
	-944.0 (TiO ₂)	
In	-925.9 (In ₂ O ₃)	240
Sn	-280.7 (SnO)	301
	-577.6 (SnO ₂)	
Ag	-31.1 (AgO)	285
Au	-3.4 (Au ₂ O ₃)	368

Этим объясняется предпочтительное образование связи металл - кислород, а не металл - металл. Отсутствие окисления серебра и золота при адсорбции их на PTCDA можно объяснить тем фактом, что теплота образования их окислов на порядок меньше теплоты испарения для серебра и на два порядка - для золота. Однако ФЭС-ГУ не позволяет однозначно определить степень окисления, а также определить, остаются ли окисленные комплексы связанными с молекулой PTCDA или отделены от нее. «Растворение» окисленных элементов в матрице с низкой диэлектрической постоянной, каковой является PTCDA и в которой имеет место слабое экранирование вакансий глубокого уровня, может быть причиной сдвига глубокого уровня в направлении большей энергии связи на величину, превышающую величину сдвига, характерную для окисленного состояния. Так, например, сдвиг глубокого уровня In 4d для прореагировавших атомов индия составляет 1.7 эВ по отношению к положению In 4d для металлического индия, что приблизительно на 0.6 эВ выше величины, поменянной для In_2O_3 [203]. Аналогичная ситуация наблюдается для Al: сдвиг глубокого уровня Al 2p для прореагировавших атомов алюминия составляет 2.3 эВ по отношению к положению для металлического Al, в то время как аналогичный сдвиг для Al_2O_3 составляет 1.0 – 1.5 [205]. Это означает, что или по каким-то причинам степень окисления при взаимодействии с PTCDA существенно выше, чем в обычных окислах, или этот сильный сдвиг является артефактом и связан с процессом измерений. В любом случае интердиффузия и высокая степень окисления согласуются с формированием комплексов из окислов металлов, отделенных от молекул или с металлическими атомами, связанными с концевыми группами органических молекул в позициях типа мостиков.

8. Диффузия и потенциал ионизации

Как было отмечено выше, при адсорбции ряда активных металлов обнаружено большое различие степени их диффузии в PTCDA. Это видно по скорости ослабления фотоэмиссионного сигнала от подложки и по количеству

осажденного металла, необходимого для получения металлической пленки. Первый из этих двух критериев количественно представлен на рис. IV-10, где изображена зависимость интегрированной и нормализованной интенсивности уровня C 1s от количества осажденного металла. In заметно выделяется высокой степенью диффузии в пленку PCTDA. С другой стороны, для Sn быстрое уменьшение интенсивности на начальном участке с последующим замедлением говорит об ограниченной диффузии и об образовании на поверхности металлических кластеров, что подтверждается наличием металличности, появляющейся в спектрах при самых малых степенях покрытий (рис. IV-8б и рис. IV-8в).

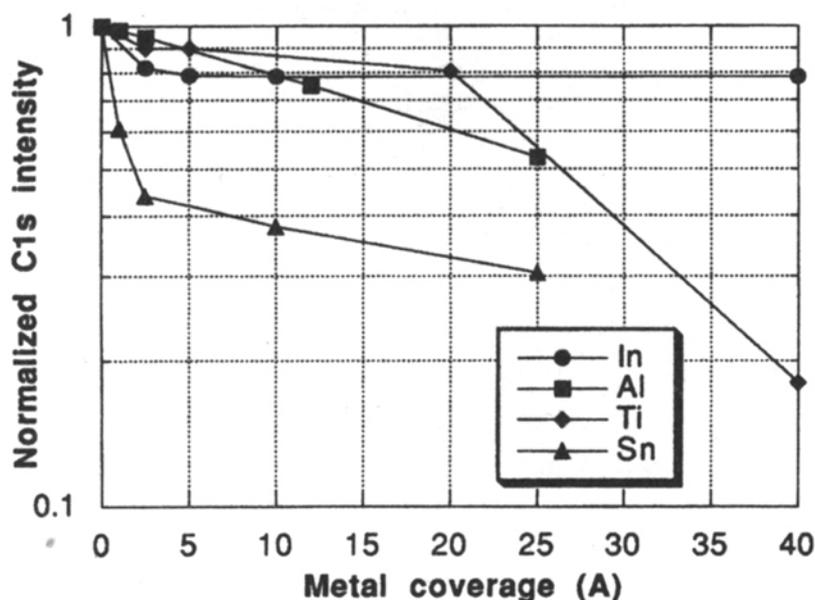


Рис. IV-10. Интегральная интенсивность уровня C 1s в зависимости от количества осажденного металла.

Al и Ti занимают промежуточное положение между этими двумя крайними случаями. При толщине покрытия ниже 25 Å сигнал от подложки остается сильным, что можно приписать как диффузии, так и образованию кластеров. Для Al при степенях покрытий, превышающих 20-25 Å, образование кластеров становится очевидным из появления металлической компоненты глубокого

уровня Al 2p (рис. IV-7в) и заметной плотности состояний в окрестности E_F . С увеличением степени покрытия образование металлических кластеров становится доминирующим, что, видимо, приводит к металлизации поверхности. Из результатов измерений следует, что по степени диффузии в пленку PTCDA исследованные металлы должны быть расположены следующим образом: In, Al, Ti и, наконец, Sn.

Исследованные пленки PTCDA были выращены в одинаковых условиях и, следовательно, должны были содержать одинаковую плотность дефектов и границ зерен. Поэтому обнаруженная разница в степени диффузии или химического взаимодействия должна определяться только свойствами металлических атомов. Однако, корреляция между величиной радиусов атомов (табл. 3) или другими измерениями атомных размеров, с которыми можно было бы связать движение атомов в «рыхлой» матрице типа PTCDA с относительной величиной диффузии для разных металлических атомов не наблюдается.

Табл. IV-3. Первый потенциал ионизации и радиусы атомов различных металлов [206].

Элемент	IE (эВ)	Радиус атома (Å)
In	5.79	2.00
Al	5.99	1.82
Ti	6.82	2.00
Sn	7.34	1.72
Ag	7.58	1.75
Au	9.28	1.79

Каналы с поперечным размером порядка 4-5 Å, имеющиеся между стопками молекул слишком большие по сравнению с радиусами атомов или ионов (табл. IV-3) и могут обеспечить легкую диффузию для всех изученных здесь металлов. В равной степени, теплота образования окислов, которая определяет сродство атомов к кислороду в объеме пленки, тоже не объясняет преимущество проникновения In в пленку по сравнению с Al, Ti или Sn. Несмотря на довольно скудное представление о структурных и химических деталях этих границ раздела, имеется один параметр - ионизационный

потенциал металлических атомов (табл. IV-3), (в порядке возрастания: In, Al, Ti, Sn, Ag, Au), имеющий корреляцию со степенью диффузии. По-видимому, сильное химическое взаимодействие In, Al, Ti, Sn с PTCDA сопровождается ионизацией атомов металла. Эта ионизация может приводить к Кулоновскому отталкиванию между положительно заряженными ионами металлов, находящимися в междоузлиях пленки. По аналогии с хорошо известным процессом интеркаляции в слоистых материалах [207] это отталкивание и может являться движущей силой процесса диффузии. Благодаря относительно низким значениям потенциала ионизации атомов индия и алюминия, они значительно легче ионизируются в PTCDA матрице по сравнению с другими металлами. С другой стороны, атомы металлов с высокой энергией ионизации, как Sn и благородных металлов Ag и Au остаются нейтральными на поверхности органической пленки и просто образуют кластеры.

Таким образом, мы сформулировали механизм, представляющий упрощенный взгляд на очень сложный процесс, являющийся балансом между способностью металлических атомов перемещаться через пленку; движущими силами, способствующими проникновению атомов глубоко в пленку и химической реакцией с молекулами PTCDA, которая должна ограничивать движение металлических частичек. Это приводит, вероятно, к сценарию, в соответствии с которым металлические частички диффундируют сквозь матрицу, благодаря силам Кулоновского отталкивания. При этом они «проходят» мимо уже оккупированных активных центров и достигают пока еще чистых слоев пленки PTCDA. По-видимому, диффузия останавливается к моменту насыщения органической пленки или когда фронт непрореагировавших молекул находится слишком далеко от поверхности пленки.

Предложенный механизм аналогичен процессу интеркаляции в слоистых материалах [207].

9. Электрические свойства контактов металл - PTCDA

В данном разделе мы подходим к проблеме контакта металл/PTCDA. Обсудим его в терминах выравнивания энергетических уровней при границе раздела и предполагая, что энергетический барьер для контакта с дырочным транспортным слоем, таким, как PTCDA, образуется между E_F в металле и НОМО в органической пленке. Для определения величины барьера из данных по фотоэмиссии сравнивается положение E_F на энергетическом спектре от чистой PTCDA поверхности с его смещенным положением, возникающим из-за изгиба зон и вызванным адсорбцией металла. Этот сдвиг, который обычно определяется одновременно по сдвигу глубокого уровня и валентной зоны, довольно трудно точно измерить из-за искажений формы экспериментальных линий, получаемых от органических материалов. Поэтому при адсорбции инертных металлов (Ag и Au), когда не происходит искажения формы спектра НОМО, сдвиг определяют по его положению. При адсорбции химически активных металлов (In, Al, Ti и Sn) величину сдвига определяют по положению более глубоких, не подверженных химической связи частей заполненной зоны и по положению глубокого уровня C 1s.

Вблизи чистой поверхности PTCDA уровень Ферми находится на 1.8 эВ выше потолка валентной зоны, положение которого определяется по положению высокоэнергетического хвоста НОМО (рис. IV-5а, IV-7б, IV-8б и IV-9б). При адсорбции металлов сдвиг глубокого уровня C 1s (за вычетом первоначального сдвига в 0.5 эВ, вызванного перераспределением заряда в молекуле) (рис. IV-3а, IV-7а, IV-8а и IV-9а), а также сдвиг заполненной зоны (рис. 2б и 9б) не превышает 200 мэВ. Следовательно, можно сделать вывод, что НОМО в PTCDA после образования контакта с металлом остается в пределах 1.8 – 1.6 эВ ниже уровня Ферми. Отсюда следует, что высота барьера превышает половину запрещенной зоны и фактически не зависит от работы выхода напыленного металла (Табл. IV-4). Если границы раздела являются резкими и не имеют состояний в запрещенной зоне, то электрические свойства

таких контактов должны определяться только энергетическим смещением в 1,5-1,8 эВ, а сами контакты - быть блокирующими. Такая ситуация имеет место для контактов с благородными металлами: Ag-PTCDA и Au – PTCDA. Экспериментальные измерения вольт - амперных характеристик показали, что они являются блокирующими (Табл. IV-4) [208, 209]. Схематическое изображение выравнивания энергетических уровней для этого случая представлено на рис. IV-11 а.

Табл. IV-4. Работа выхода для различных металлов и величина барьера на PTCDA [208, 209].

Металл	Работа выхода (эВ)	Контакт
In	4.12	омический
Sn	4.42	омический
Ti	4.33	омический
Al	4.25	Неомический
Ag	4.52	Неомический
Au	5.1	Неомический

Если же граница раздела является хим. прореагировавшей, а плотность состояний в запрещенной щели – большой, то свойства контакта могут быть существенно другими. Вдали от границы раздела уровни Ферми металла и PTCDA НОМО остаются разделенными по энергии на величину 1.5 – 1.8 эВ. В окрестностях границы раздела эти два уровня «соединяются» большой плотностью состояний R_1 и R_2 , вызванных хим. взаимодействием и распределенных по переходной области (рис IV-11б). Вследствие этого контакты становятся омическими, что находится в хорошем согласии с экспериментальными измерениями электрических характеристик контактов In/PTCDA, Ti/PTCDA и Sn/PTCDA [208, 209].

По-видимому, дырочная проводимость в этой широкой области границы раздела осуществляется перескоками (при умеренных температурах) и/или тунеллированием по состояниям запрещенной зоны в оккупированные молекулярные уровни PTCDA. Для проверки омичности таких контактов были выращены Ti/1800 Å PTCDA/Ti структуры.

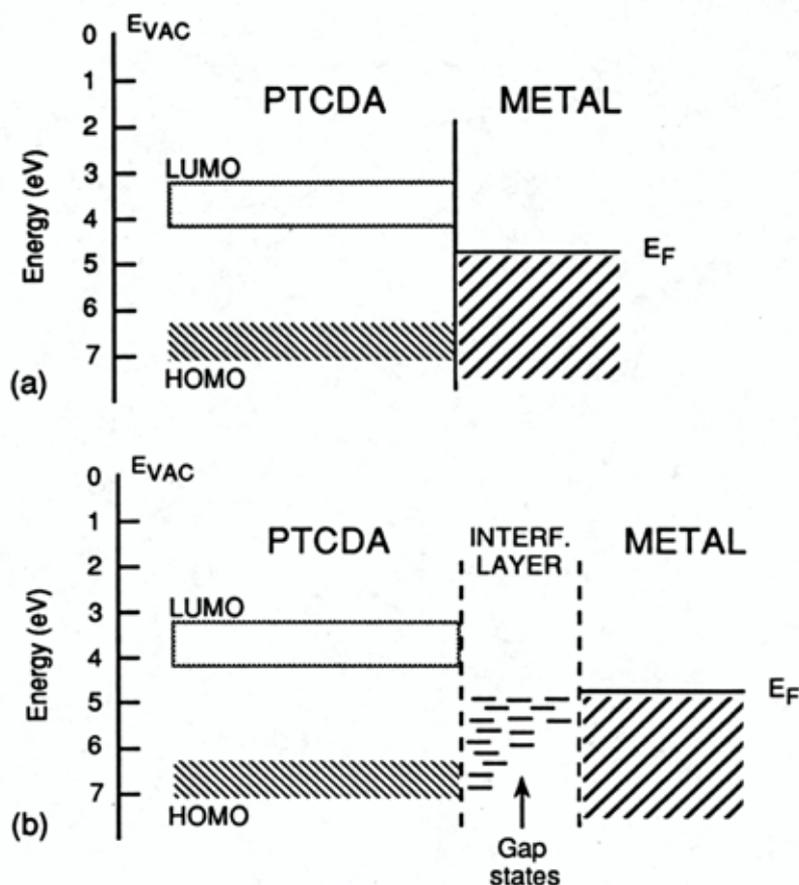


Рис. IV-11. Схематическое изображение согласования энергетических уровней при (а) – инертном и (б) – хим. активном контакте металл – PTCDA.

В той же сверхвысоковакуумной камере, в которой осуществили все фотоэмиссионные измерения, *in situ* провели измерения Вольт - Амперных характеристик границы раздела. Вольт-Амперные характеристики, представленные на рис. 12, показывают явную линейную зависимость, указывая на то, что контакты с площадью $5.7 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ являются омическими. Это находится в полном соответствии с измерениями, проведенными ранее на воздухе [185].

Сопротивление, полученное из наклона экспериментальной прямой, обусловлено проводимостью по PTCDA пленке и равно $0.14 \text{ М}\Omega\text{см}$. Это согласуется с сопротивлением PTCDA пленки на воздухе [185]. Согласно работе [208] контакт Al/PTCDA не является омическим. В таком случае это -

единственное исключение в нашем выводе об омичности контактов реактивных металлов с PTCDA. Однако в работе [208] приготовление образцов происходило в условиях низкого вакуума и на поверхности PTCDA, уже с самых ранних стадий формирования контакта, могла образоваться тонкая пленка окисла Al_2O_3 .

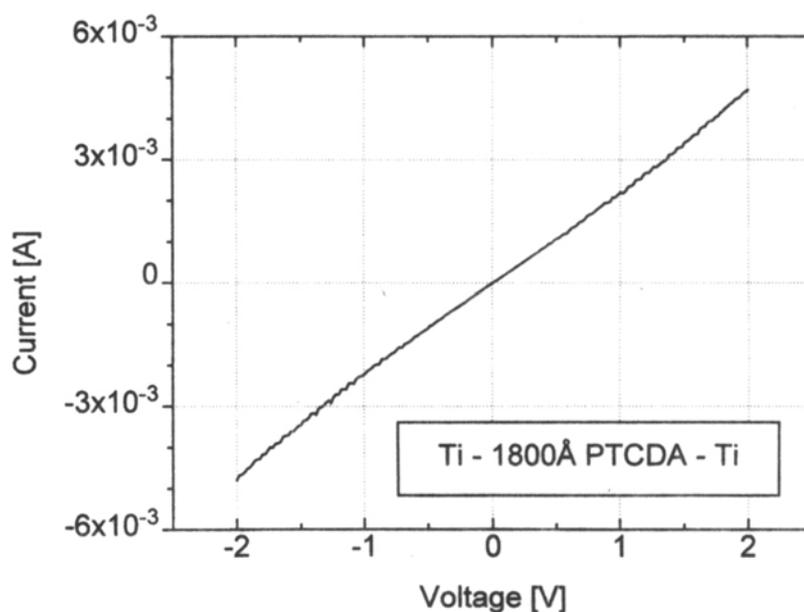


Рис. IV-12. Вольт-Амперная характеристика Ti/1800 Å PTCDA/Ti структуры, приготовленной и измеренной в СВВ условиях. Диаметр верхнего алюминиевого контакта ≈ 0.85 мм, что соответствует площади 5.7×10^{-3} см².

Наши фотоэмиссионные измерения (рис. IV-7а-в) указывают на то, что контакт должен быть омичным. Этот вывод основан на том, что согласно спектрам на границе раздела имеют место: сильное химическое взаимодействие, диффузия и образование большой плотности состояний. Для однозначного ответа на вопрос, является ли этот контакт омическим или блокирующим необходимо приготовить образец и провести измерения Вольт - Амперных характеристик *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума.

9. Выводы по IV главе

1. Впервые исследовано взаимодействие металлических покрытий с

органическим полупроводником PTCDA.

2. Обнаружена сильная химическая реакция между PTCDA и химически активными металлами In, Al, Ti и Sn, сопровождающаяся формированием новых состояний в щели PTCDA.

3. Обнаружена сильная диффузия In и Al в объем пленки PTCDA, что связано с особо низкой энергией ионизации этих металлов.

4. Выявлена инертность благородных металлов Au и Ag по отношению к PTCDA. Обнаружено образование резких границ раздела Ag/PTCDA и Au/PTCDA. При этом покрытие Au является однородным, в отличие от островкового покрытия Ag.

5. Предложена модель, объясняющая тот факт, что контакты PTCDA с химически активными металлами являются омическими, в то время как с благородными - блокирующими.

Глава V. Ультратонкие пленки благородных металлов (Ag, Cu, Au) и Sn на поверхностях $A^{III}B^V$ (110) (GaAs, InAs, InP и InSb) при температуре 10К - 300К

1. Обзор литературы

Процесс адсорбции металлов на поверхности полупроводников (начиная с субмонослойных покрытий) сопровождается различными явлениями. При этом, пленка в зависимости от ее состояния (отдельные атомы, кластеры, монослойное покрытие плюс островки, многослойное покрытие и т.п.) может влиять на состояние подложки (появление или исчезновение сверхструктур, эволюцию электронного спектра, смещение и закрепление уровня Ферми, формирование барьера Шоттки и т.д.). Подложка тоже влияет в свою очередь на формирование металлического покрытия (механизм роста, возможности появления размерных квантовых эффектов и т.п.). Все эти явления, сопровождающие формирование ультратонких металлических покрытий, зависят в свою очередь от температуры, химического взаимодействия, латеральной диффузии по поверхности и взаимной диффузии и взаимного перемешивания. Рассмотрим кратко, что уже известно из выше перечисленного для систем благородные металлы- полупроводники $A^{III}B^V$.

Атомарно-чистые поверхности (110) полупроводников $A^{III}B^V$

Как и кубическая модификация карбида кремния (см. рис. III-2), кристаллы $A^{III}B^V$ имеют кристаллическую решетку типа цинковой обманки и представляют собой две ГЦК решетки, сдвинутые вдоль диагонали куба на $\frac{1}{4}$ ее длины. Связь в решетке осуществляется гибридными sp^3 орбиталями, но, в отличие, например, от алмаза, имеется некоторая ионная компонента. В отличие от решетки типа алмаза, она не обладает центром инверсии. В этой связи, среди низко индексных плоскостей кристалла только (110) не является полярной и может быть плоскостью скола. Атомарно-чистую поверхность проще всего получить методом скола, поэтому (110) поверхность полупроводников $A^{III}B^V$ оказалась наиболее исследованной.

Картины ДМЭ [210] демонстрируют периодичность 1×1 , т.е. наличие идеальной структуры $A^{III}B^V$ (110). Расчеты такой идеальной структуры показали наличие ПС в запрещенной зоне.

Хотя периодичность в направлениях параллельно поверхности оказалась такой же, как и в объеме (структура 1×1), было обнаружено, что имеет место релаксация в направлении, перпендикулярном к поверхности. В результате этого у всех $A^{III}B^V$ компаундов (за исключением GaP) на высококачественных сколах наблюдается отсутствие ПС в запрещенной зоне [211, 212] и, как следствие, имеет место условие плоских зон в приповерхностной области. Это же подтверждается и расчетами [213, 214, 215]. Для GaAs(110) предложена bond relaxation (BR) модель с изменением длин связей: в первом слое анион смещается наружу, а катион – внутрь кристалла [216]. В следующем слое – наоборот. Вторая, rotational relaxation (RR), модель [217] сохраняет длину связей, но допускает латеральные смещения. Это приводит к дегибридизации: $sp^3(\text{Ga}) \Rightarrow$ заполненная (Ga) орбиталь + пустая p орбиталь и $sp^3(\text{As}) \Rightarrow p^3 +$ заполненная s орбиталь [218]. Благодаря тому, что три sp^2 орбитали локализованы практически в одной плоскости, атом Ga втягивается внутрь. Атом As выталкивается наружу из-за того, что p орбитали располагаются под острым углом. При этом перераспределение заряда приводит к тому, что поверхностные атомы становятся более электронейтральными.

Рост металлических слоев

Ранние работы по росту металлических пленок были выполнены в основном в условиях низкого вакуума и на металлических подложках. Результаты этих исследований, а также теоретических работ представлены в [219, 220, 18, 221, 19, 222, 223]. При конденсации на подложку атомы теряют избыточную энергию и или десорбируются или образуют кластеры. В соответствии с капиллярной термодинамической моделью [221], если размер кластера больше критического ($r > r^*$), происходит рост пленки. Однако для типичных условий роста, например Ag, r^* имеет размер порядка атомного

[221], поэтому термодинамическая капиллярная модель не работает. Статистическая теория [18] тоже не дает возможности получения количественных характеристик. Рассматриваются 3 основные модели роста пленок: 1 – Франка - Ван дер Мерве (ФМ - каждый последующий моноатомный слой начинает формироваться после завершения предыдущего), 2 – Фольмер – Вебера (ФВ - рост трехмерных островков), и 3 – Странски – Крастанова (СК - рост трехмерных островков после завершения формирования первого монослоя).

Что касается кристаллографии осаждаемых металлических покрытий, то наиболее интересен случай перехода от двумерного «газа» к двумерному кристаллу при субмонослойных покрытиях металлической пленки. При этом подложка влияет на структуру двумерных решеток через отношение J/V (взаимодействие адатомов/амплитуда потенциального рельефа поверхности) и обычно рассматриваются два крайних случая: $J \gg V$ и $J \ll V$ [19]. Атомы благородных металлов даже при $\Theta \ll 1$ уже образуют плотноупакованные двумерные кристаллы [19, 222, 223]. Подложки (110) кристаллов A^3B^5 обладают анизотропным потенциальным рельефом, что способствует выстраиванию металлических адатомов в линейные цепочки [19].

При $\Theta \gg 1$ в зависимости от условий роста структура пленки может меняться в широких пределах: от высокоупорядоченной до аморфной. Более того, часто структура пленки при несоответствии параметров пленки с подложкой $\leq 4\%$ и малой толщине «подстраивается» под структуру подложки и тем самым имеет место поверхностный псевдоморфизм [220]. При несоответствии $\geq 12\%$ псевдоморфизм не наблюдается для любых покрытий.

Аморфные пленки можно получить существенным уменьшением подвижности адсорбата. Этого иногда достигается осаждением в присутствии достаточно высокого давления газовой фазы, способной термолизовать металлические атомы еще до соударения с подложкой. К аналогичному результату может привести и значительное охлаждение подложки.

Однако обычно рассмотренные выше идеи о росте металлических пленок часто существенно осложняются процессами химического взаимодействия, приводящего к разрушению подложки, диффузии продуктов разрушения в пленку и атомов пленки в подложку, образованием твердых растворов и новых фаз и т.п. В случае металлических покрытий на GaAs и InP рассматривалось [224] химическое взаимодействие между металлом пленки и анионом подложки с образованием компаундов и дальнейшее образование твердого раствора катиона подложки в металлической пленке. Рассматривается также процесс сегрегации атомов подложки $A^{III}B^V$ на границе пленки с вакуумом. При этом оказалось, что среди катионов более активен In, чем Ga, а среди анионов – Sb. Далее идут As и P. На некоторых системах процесс химического взаимодействия наступает только после достижения некоторой критической толщины пленки [24, 225].

Формирование электронной структуры на границе раздела металл- $A^{III}B^V$

Рассмотрим основные модели.

1. *Модель Шоттки – Мотта.* Этот случай описан практически во всех учебниках по физике полупроводников. При этом предполагается, что переход между металлом и полупроводником – резкий и однородный, отсутствует влияние возможных диполей. Тогда высота барьера Φ_b определяется формулой:

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi_s$$

Здесь Φ_m – работа выхода металла, χ_s электронное сродство полупроводника. Если работа выхода полупроводника n-типа $\Phi_s < \Phi_m$, то образуется барьер, в противоположном случае – омический контакт. Для полупроводников p-типа имеет место обратное соотношение.

К сожалению, для реальных систем, включая металл/ $A^{III}B^V$ (110), эта модель не работает, и все последующие модели пытались разрешить это несоответствие.

2. Модель Бардина объясняет практическое отсутствие зависимости величины барьера от работы выхода металла влиянием поверхностных или пограничных состояний [226], на которых закрепляется уровень Ферми. Для этого достаточно 10^{12} см⁻² ПС в случае субмонослойных покрытий и 10^{14} см⁻² в случае толстых пленок [227].

Для поверхностей A^{III}B^V (110) важно понять природу формирования этих ПС, особенно в свете выше упомянутого факта, что в запрещенной зоне чистых поверхностей такие состояния отсутствуют (за исключением GaP(110) поверхности).

К настоящему времени предложены следующие идеи об электронных состояниях на чистой поверхности полупроводника и границе раздела с металлами.

1) В случае осаждения на поверхность полупроводника металлической пленки, волновые функции электронов металла могут проникать в глубину подложки на несколько ангстрем, убывая при этом по экспоненте (модель Хейне). Таким образом, формируется спектр непрерывных поверхностных состояний – metal induced gap states (MIGS) [228].

2) При малых степенях адсорбции, поверхностные состояния могут возникать в результате химического взаимодействия индивидуального адсорбированного атома с подложкой - adsorbed induced gap states (AIGS) [229]. Если электронное сродство адсорбированного атома (или молекулы) меньше работы выхода полупроводника, то подложка «забирает» электрон от адсорбированного атома (молекулы). При этом положение донорного уровня определяется разностью указанных выше величин. В противоположной ситуации образуется акцепторный уровень.

3) Спайсер предложил так называемую единую модель дефектов – unified defect model (UDM) и advanced UDM (AUDM) [230]. Согласно модели при осаждении на поверхность A^{III}B^V возникает возмущение подложки, приводящее к образованию дефектов. Так, Цунгер [231] показал, что такие

дефекты могут образовываться за счет выделения энергии при образовании кластеров даже малого размера. Сам Спайсер не уточнял природу дефектов, но, тем не менее, этот вопрос был результатом многочисленных исследований. Рассматривались изолированные вакансии [232], антиструктурные дефекты [233], комплексные дефекты [234] и др. Однако до настоящего времени, природа дефектов остается под вопросом.

4) Собственные ПС «дерелаксированной» поверхности (110) полупроводников $A^{III}B^V$ рассматривались как возникающие вблизи периметра металлического кластера при адсорбции Co и Ag на GaAs(110) и Au на InP [235].

5) Методом СТМ наблюдали акцепторные состояния на GaAs(110) на краю террас при осаждении Sb [236] и на дислокациях несоответствия при осаждении Bi [237].

6) Терсофф предположил, что поскольку, согласно модели MIGS, в запрещенной зоне полупроводника существует непрерывный спектр волновых функций электронов, проникающих в объем, то первые несколько монослоев подложки должны быть металлизированы. При этом уровень Ферми стабилизируется таким образом, чтобы обеспечить локальную зарядовую нейтральность «металлизированного полупроводника» [238]. Последняя определяется в первую очередь объемной зонной структурой полупроводника. Важным моментом этой теории было введение «канонических уровней нейтральности полупроводников (charge neutrality level – CNL).

7) Харрисон развил идею CNL, связывая его с оборванными связями на поверхности [239].

8) Хасегава и Оно предположили, что, при нанесение на поверхность полупроводника металла или диэлектрика, в подложке образуется приповерхностный тонкий разупорядоченный слой. Этот слой обладает непрерывным спектром состояний в запрещенной зоне, плотность которых определяется степенью разупорядоченности.

В целом рассмотрение всех различных моделей ПС приводит к выводу, что на границе имеет место сосуществование нескольких типов состояний одновременно, с доминированием тех или других. В процессе изменения степени покрытия доминирование одних состояний может сменяться доминированием других. Поэтому, для понимания процессов, происходящих на границе при ее формировании, следует выбирать так называемые модельные системы и создавать условия включения – выключения таких процессов как диффузия, химические реакции.

Результаты исследований систем металл/A^{III}B^V

Полупроводники A^{III}B^V обладают одинаковой атомной структурой и имеют не очень существенные различия зонных структур. Однако многие характеристики существенно меняются от компаунда к компаунду. Так, ширина запрещенной зоны меняется в очень широких пределах: от 0.15 эВ (InSb) до 2,3 эВ (GaP) при комнатной температуре. Кроме того, в широких пределах от вещества к веществу меняются: параметр решетки, температура Дебая, температура плавления и др. Анализ литературных данных привел к выводу, что более-менее была исследована поверхность GaAs(110) и формирование ее границы раздела с металлами при обычных температурах. Поверхности других полупроводников этого класса изучены существенно меньше или не изучались вообще. Это касается и формирования границ раздела этих полупроводников с металлами.

Уже первые исследования показали, что с рассматриваемыми полупроводниками наиболее резкой и наименее реактивной образуется граница с серебром [224, 240, 241, 242, 243]. Поэтому больше всего работ посвящено именно системе Ag /GaAs(110). Оказалось, что при комнатной температуре рост пленки для этой системы происходит по механизму ФВ с формированием трехмерных кластеров или островков в форме длинных треугольных призм, длинные боковые стороны которых огранены плоскостями $\{111\}$. Электронные свойства этой поверхности в основном определяются

серебром с доминированием MIGS. Характерно также отсутствие обнаруживаемых химических эффектов, во всяком случае – при пониженных температурах.

Система Ag/InP(110) оказалась менее изученной, но уже демонстрирующей химические эффекты и перемешивание, хотя и слабо выраженные [243]. В то же время наблюдается некоторый разброс мнений, как по механизму роста пленки, кристалличности или аморфности островков, так и относительно наличия и степени химического взаимодействия [244, 245]. В [246] делается вывод, что на границе раздела, при азотной температуре ее формирования, доминируют MIGS, а при комнатной – дефектные поверхностные состояния.

Системы Ag/InSb и Ag/InAs ранее не изучались. Однако в [240, 247] показано, что, при адсорбции других металлов на InSb(110), на поверхности металлической пленки в равной степени происходит сегрегация катионов и анионов подложки. Более того, иногда атомы индия собираются в кластеры поверх этой металлической пленки.

Что касается систем металл/InAs, то имеются только некоторые сведения об электронных свойствах: в приповерхностной области для подложки n- типа образуется обогащенный слой, а для p - типа – инверсный [248, 249]. Тот же эффект наблюдался при адсорбции кислорода [250, 251] и хлора [250].

Таким образом, приходим к выводу, что достаточно подробно исследовано формирование системы Ag/GaAs. Но уже даже для, казалось бы простой, системы Ag/InP экспериментальные данные не только малочисленны, но и противоречивы. Нам не известно ни одной работы, посвященной низкотемпературным исследованиям.

Данная глава посвящена проведению первых комплексных электронно-спектроскопических исследований формирования ультратонких покрытий благородных металлов (Ag, Cu и Au) на поверхностях $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InP и InSb) при 10К, а также влияния на них отогрева до комнатной температуры.

Для сравнительного анализа проведены аналогичные исследования и при 300К. Сделаны выводы:

- 1) о влиянии адсорбции благородных металлов на структуру и электронные свойства подложек,
- 2) о степени химического взаимодействия этих металлов с подложками при 10К, в процессе отогрева до комнатной температуры, а также при 300К,
- 3) о морфологии и структуре растущих пленок.

2. Морфология роста тонких пленок

Анализ эволюции амплитуд Оже-сигналов атомов адсорбата и подложки, картин ДМЭ, а также спектров ХПЭЭ с увеличением величины адсорбции при различных температурах позволил сделать выводы о механизмах роста пленок. В некоторых случаях можно сделать и выводы о степени химического взаимодействия. Наибольшее внимание уделялось серебряным пленкам, т.к. считалось, что по отношению к полупроводниковым подложкам серебро является наименее реактивным.

Показано, что при 10К серебряные пленки на сколотых поверхностях GaAs, InAs и InSb образуют сплошные покрытия со статистическим распределением по толщине. При этом границы раздела являются атомарно-резкими с явным отсутствием химического взаимодействия и взаимной диффузии. Однако обнаружено аномальное поведение системы Ag-InP: при столь низкой температуре (10К), по-видимому, происходит разрыв связей In-P с замещением атомов индия атомами серебра и “флотацией” атомов индия на внешней поверхности серебряной пленки.

При 300К рост пленок серебра осуществляется по механизму Фольмер-Вебера (чисто островковый рост), при этом формирование границ раздела сопровождается химическими эффектами. Наибольшее химическое взаимодействие выявлено на границах раздела Ag-InP и Ag-InSb. В последнем случае происходит перемешивание атомов серебра и индия, а также сегрегация сурьмы на поверхности серебряных островков.

3. Атомная структура ультра тонких слоев Ag, Cu, Au на $A^{III}B^V$ (110)

3.1. Ag/InSb: ОЦК-серебро

Среди изученных четырех систем особое место занимает Ag - InSb. При напылении Ag на поверхность InSb(110) при 10К и $\Theta \geq 4$ обнаружено появление системы дифракционных пятен, сопровождающееся существенным уменьшением фона (рис. V-1). Это говорит о наличии фазового перехода: аморфная пленка \Rightarrow упорядоченная. Анализ дифракционной картины показал, что прямая двумерная решетка, соответствующая данной дифракционной картине представляет собой плоскость (110) ОЦК модификации серебра (рис. V-2). При этом между пленкой и подложкой имеют место следующие ориентационные соотношения: $(110)_{\text{Ag}_{\text{ОЦК}}} \parallel (110)_{\text{InSb}}$; $[110]_{\text{Ag}_{\text{ОЦК}}} \parallel [110]_{\text{InSb}}$; $[100]_{\text{Ag}_{\text{ОЦК}}} \parallel [100]_{\text{InSb}}$.

Напыление серебра на поверхность InSb(110) при 300К приводит только к появлению сильного фона в дифракционной картине от подложки. Однако охлаждение образца при $\Theta \geq 4$ приводит к появлению рефлексов, соответствующих ОЦК модификации серебра. При последующем нагреве до 300К эти рефлексы снова исчезают. Таким образом, обнаружен еще один обратимый фазовый переход типа “плавление” \Leftrightarrow кристаллизация островков серебра.

ДМЭ дает информацию о двумерных структурах, и поэтому необходимо проверить, имеет ли сама пленка (а не только ее поверхность) структуру ОЦК и в каких пределах толщины пленки и температур существует ОЦК модификация серебра.

Эксперимент был проведен на BESSY (Берлин, Германия). Пленки серебра толщиной $0,5 \leq \Theta \leq 60$ напылялись на InSb (110) при 10К. Спектры валентной зоны этих пленок для различных толщин и температур были изучены с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением с использованием синхротронного излучения. На основании этих спектров были построены зонные структуры.

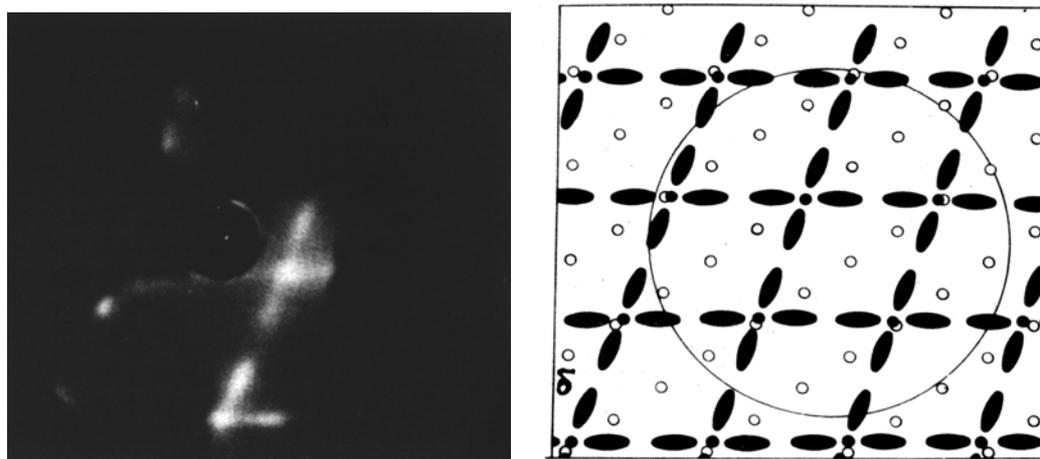


Рис. V-1. а - Дифракционная картина от InSb(110) + Ag ($\Theta \approx 5$), $E_p = 67$ эВ; б - схема, поясняющая представленную дифракционную картину; \circ - места расположения рефлексов подложки до напыления серебра. \bullet - основные рефлексы, соответствующие ОЦК (110) структуре Ag, \blacksquare - сателлиты основных рефлексов серебра.

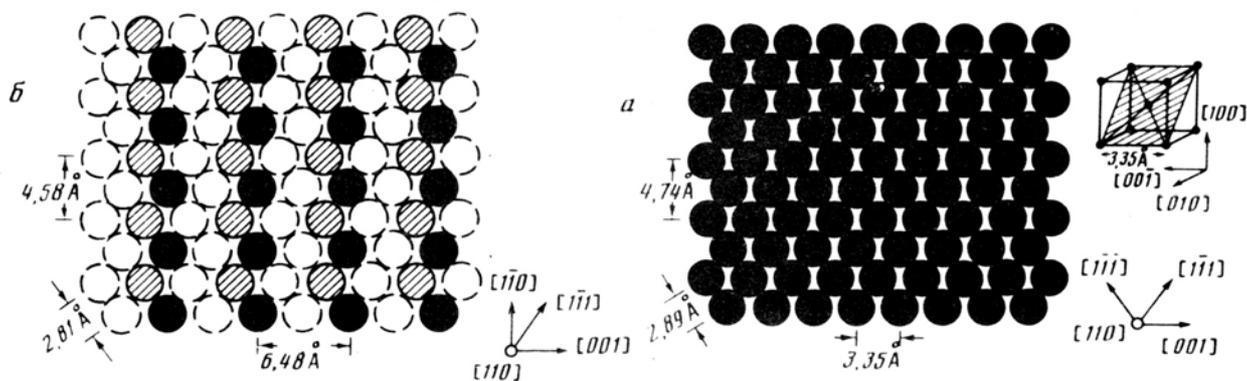


Рис. V-2. а - Схема возможного двумерного расположения атомов Ag, соответствующего дифракционной картине от основных рефлексов на рис. V-1; справа от схемы показана решетка ОЦК с параметром 3.35 Å, имеющая в плоскости (110) такое же расположение атомов; б - схема расположения атомов In и Sb на сколотой поверхности InSb(110); пунктиром показаны атомы второго слоя; \bullet - атомы In; заштрихованные кружочки - атомы Sb.

Для понимания этих структур были проведены скаляр - релятивистские расчеты зонных структур ГЦК и ОЦК серебра, как с учетом спин - орбитального взаимодействия, так и без него. Результаты расчетов с учетом спин - орбитального взаимодействия привели к выводу, что зонные структуры в окрестности Г - точки близки для обеих модификаций. В то время как ближе к краю зоны Бриллюэна, в направлении L и N обнаружено заметное различие. Сравнение зонных структур, расчетной и измеренной в эксперименте, позволило установить, что:

1. При 10К и $2.5 \leq \Theta \leq 30$ на поверхности InSb (110) формируется пленка серебра, имеющая ОЦК модификацию. Это подтверждалось также наблюдением картин ДМЭ.
2. Отогрев пленки до комнатной температуры с $\Theta < 5$ сохраняет ОЦК структуру, в то же время для $10 \leq \Theta \leq 30$ - приводит к необратимому фазовому переходу ОЦК \Rightarrow ГЦК.

Как видно на рис. V-1., между ближайшими основными рефлексами располагаются по 2 дополнительных «тяжа». Эти дополнительные рефлексы можно объяснить, если допустить, что внешняя поверхность пленки, напыленной при 10К состоит из набора узких и длинных ступеней (террас).

Рассмотрим результаты отогрева образцов до комнатной температуры после формирования пленки при 10К. Как видно из Табл. V-1, в интервале покрытий $\Theta \leq (1-1.5)$ наблюдается однородный фон и рефлексы структуры 1x1 от подложки. В следующем интервале, $(1-1.5) \leq \Theta \leq 4.5$, после нагрев восстанавливаются рефлексы 1x1 от подложки и появляются дополнительные три группы рефлексы, представленные схематически на рис. V-1a. Первые две группы соответствуют двум доменам (рис. V-3b) структуры ГЦК Ag(111)-1x1, развернутым друг относительно друга на 10.5° . На рис. V-3c показано одно из возможных расположение субмонослойного покрытия атомов серебра на подложке, соответствующее третьей группе рефлексов.

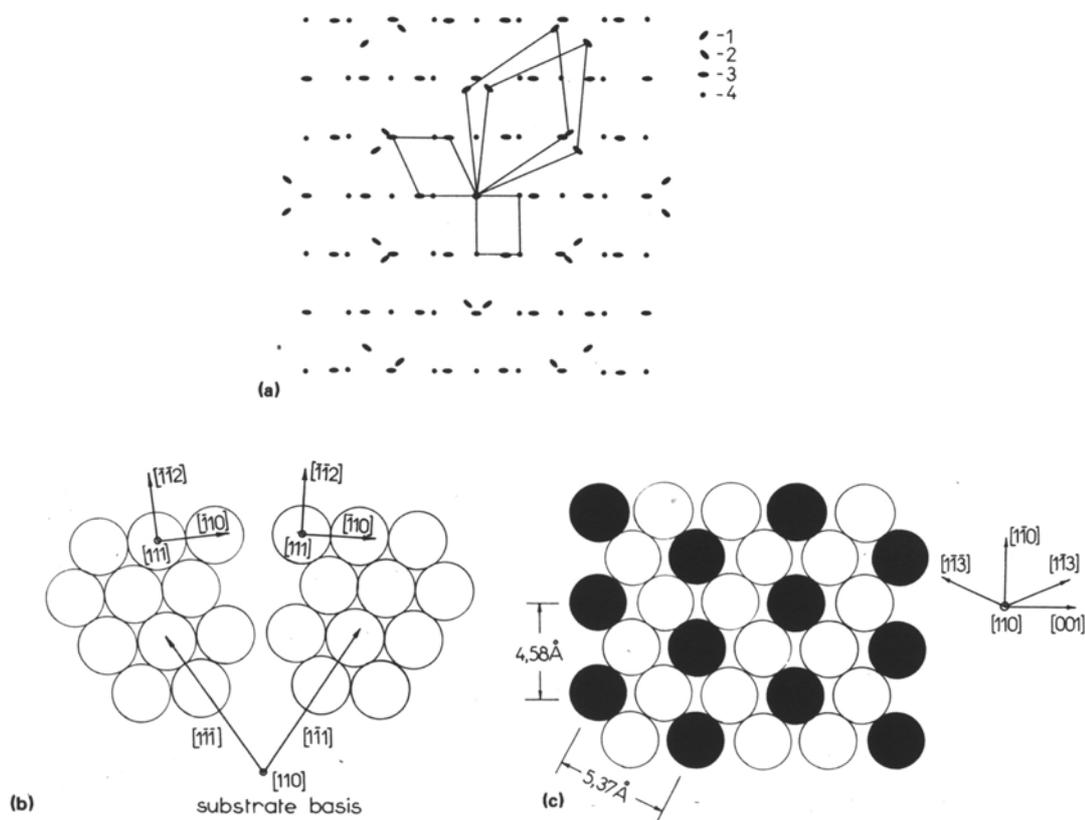


Рис. V-3. а – схематическое изображение дифракционной картины, получающейся от поверхности $\text{InSb}(110) + \text{Ag}$ ($1-1.5 \leq \Theta \leq 4.5$) после напыления серебра при 10К и последующего отогрева до 300К. (1, 2, 3) – группы рефлексов от Ag пленки; (4) – рефлексы от подложки $\text{InSb}(110)$. в – схема, представляющая возможную структуру кластеров серебра на поверхности $\text{InSb}(110)$, соответствующих первым двум группам дифракционных пятен. с – схематическое изображения возможного расположения атомов серебра на поверхности $\text{InSb}(110)$, соответствующих группе 3 дифракционных пятен.

Таким образом, после напыления Ag на $\text{InSb}(110)$ до толщин ($1-1.5 \leq \Theta \leq 4.5$) и последующего отогрева до RT, сильно разупорядоченная пленка собирается в островки ГЦК структурой (рефлексы групп 1 и 2), а между островками образуются коррелирующее с подложкой субмонослойное покрытие. Этот вывод подтверждается иданными по Оже- электронной спектроскопии.

3.2. Ag/InAs, InP, GaAs

Основные полученные результаты для этих систем, а также для уже обсужденной выше Ag/InSb, приведены в таблице V-1 (стр.205). Ниже даются лишь краткие к ней комментарии.

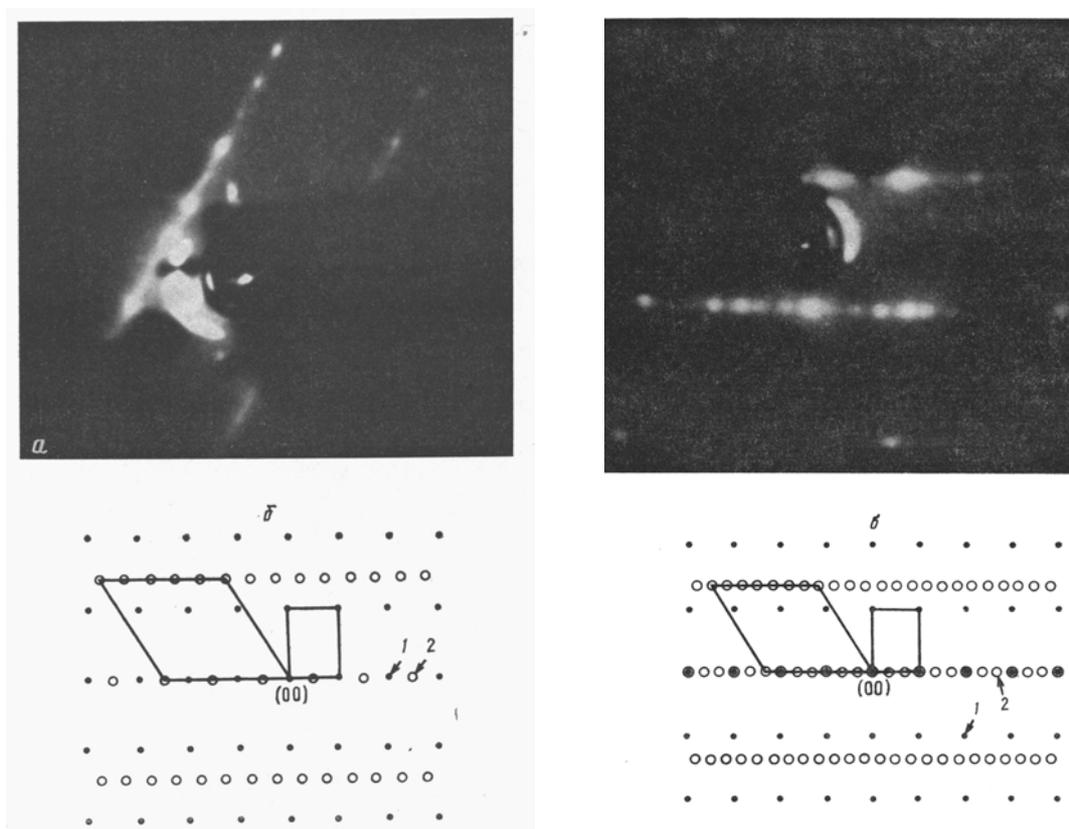


Рис. V-4. *Левая панель:* Картина ДМЭ (вверху) от поверхности InP(110) + Ag после напыления при 10К до $\Theta \approx 9$ и нагрева до $T \approx 300\text{K}$ ($E_p = 107$ эВ). Схема расположения рефлексов (внизу): 1 – рефлексы InP (110) – 1×1 , 2 – рефлексы от пленки Ag. *Правая панель:* Картина ДМЭ (вверху) от поверхности GaAs(110) + Ag после напыления при 10К до $\Theta \approx 9$ и нагрева до $T \geq 300\text{K}$ ($E_p = 117$ эВ). Схема расположения рефлексов (внизу): 1 – рефлексы GaAs(110) – 1×1 , 2 – рефлексы от пленки Ag.

Для всех этих систем было показано, что при 10К и всех изученных Θ формируются сильно неупорядоченные пленки. Однако, при $\Theta \geq 5$ в направлении $[\bar{1}10]$ наблюдается возникновение ближнего порядка с параметром $\xi \sim (2 - 3)a_{\text{Ag}}$. Нагрев до комнатной температуры приводит к

необратимой кристаллизации. При этом в картинах ДМЭ наблюдается сложная система рефлексов, которую можно разбить на: (i) рефлексы многодоменной структуры Ag(111) - 1x1 и (ii) цепочки рефлексов, модулированных в направлении [112] пленки ([001] подложки) сверхструктур Ag(111) - 5x1 для InP и InAs (рис. V-4 и V-5) или Ag(111) - 7x1 для GaAs (рис. V-4). Наличие или отсутствие каких - либо картин, их многообразие можно объяснить путем сравнения параметров несоответствия определенных периодов кристаллографических структур пленки и подложки.

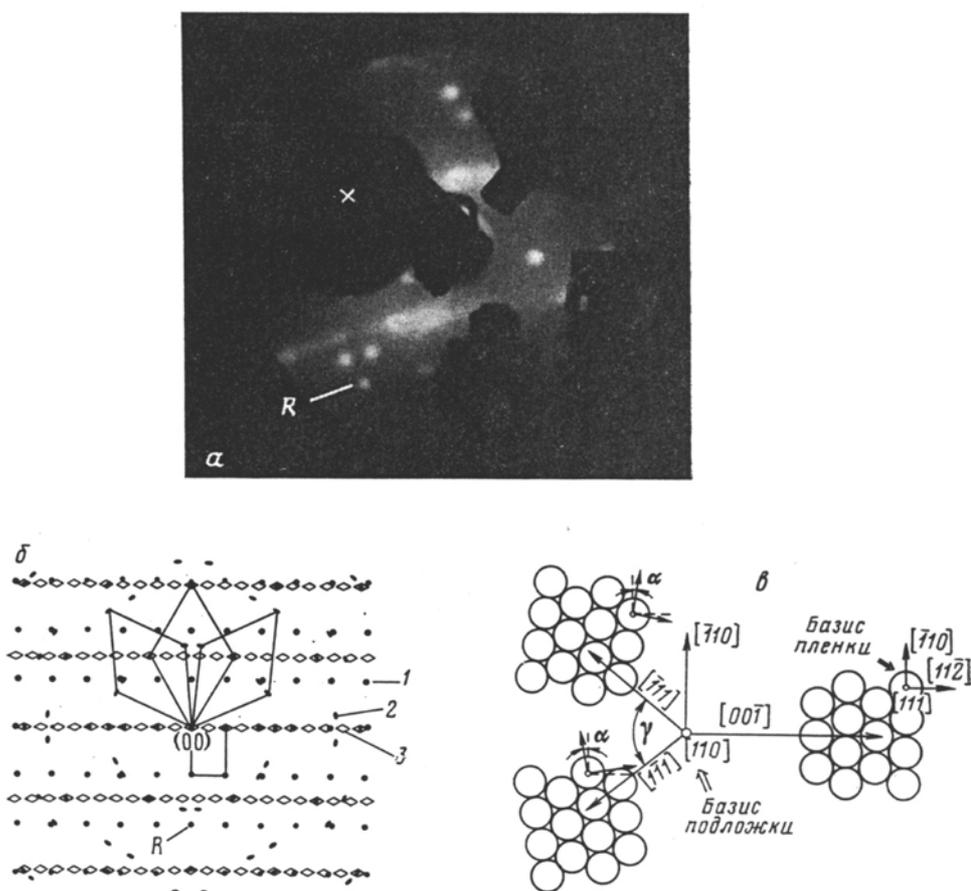


Рис. V-5. а - Картина ДМЭ от поверхности InAs(110) + Ag после напыления при 10К до $\Theta \approx 6$ и нагрева до $T \approx 300\text{K}$ ($E_p = 92$ эВ). б - Схема расположения рефлексов: 1 – рефлексы InAs (110) – 1x1; 2, 3 – группы рефлексов от пленки Ag. в схема возможного расположения атомов Ag на поверхности InAs (110), соответствующих группе рефлексов 2.

Табл. V-1. Структуры ДМЭ, наблюдаемые после напыления Ag на $A^{III}B^V(110)$ при разных условиях формирования систем

Условия формир.	Θ , МС	Подложка			
		InSb	InAs	InP	GaAs
$T_{\text{подложки}} = 300\text{K}$	0	структура $A^{III}B^V(110)-1x1$ и однородный фон			
	≈ 2				
	≈ 10	фон становится неоднородным			
$T_{\text{подложки}} = 10\text{K}$	0	структура $A^{III}B^V(110)-1x1$ и однородный фон			
	1-1.5				
	2-3	появляется ОЦК - Ag(110)			
	4-5				
Отогрев системы до 300K после формирования структуры при 10K	0	структура $A^{III}B^V(110)-1x1$ и однородный фон			
	1-1.5				
≈ 2	InAs(110)-1x1, трехдоменная ГЦК-Ag(111)-1x1				
$\approx 4,5$					InP(110)-1x1, ГЦК-Ag(111)-5x1
	GaAs(110)-1x1, ГЦК-Ag(111)-7x1				

Основные полученные результаты приведены в таблице V-2. Ниже даются лишь краткие комментарии к ней. Обнаружено, что при напылении меди на подложку $A^{III}B^V$ (110) (кроме InSb), независимо от температуры последней, образуется структура, соответствующая плоскости (110) ОЦК - модификации Cu. При этом $(110)Cu_{\text{оцк}} \parallel (110) A^{III}B^V$, а аналогичные кристаллографические направления в плоскости (110) обеих структур совпадают. Из совокупности наблюдаемых картин ДМЭ сделан вывод о том, что определяющую роль в формировании ОЦК - меди имеет соотношение параметров решеток подложки и пленки. Действительно, если обратить внимание на параметр $\Delta = d_{A-B}/d_M$, где d_{A-B} - ближайшее расстояние между атомами подложки, а d_M - межатомное расстояние в кристаллической меди, то можно заметить корреляцию между его величиной и областью существования ОЦК - Cu.

Среди исследованных в этой работе систем $A^{III}B^V$ (110) - Cu, параметр Δ ближе всех к 1 для InP(110) - Cu. И, действительно, именно в этой системе как при 300К, так и после отогрева полученных при 10К образцов, мы наблюдали наиболее четкие картины ДМЭ, соответствующие плоскости (110) ОЦК - структуры меди (см рис. V-7, левая панель)

Системы с промежуточными значениями этого параметра (0.96 и 1.03) также демонстрируют рефлексы ОЦК-Cu, но менее четко выражены. При наибольшем отклонении параметра Δ от единицы (система InSb - Cu, $\Delta=1.10$) ОЦК-Cu не наблюдалась. Что же касается ОЦК - серебра, то оно наблюдалось для системы InSb(110) - Ag (где $\Delta=0.97$), в отличие от остальных изученных нами систем GaAs(110)-Ag ($\Delta=0.85$), InAs(110)-Ag ($\Delta = 0.91$) и InP(110) -Ag ($\Delta=0.88$).

Таким образом, на основании этих результатов можно сделать вывод о том, что если абсолютное значение параметра $|\Delta-1| \cdot 100 \leq 4\%$, то в системе $A^{III}B^V$ (110) - M (где M: Ag, Cu) должны образовываться пленки с ОЦК - модификацией, и они не должны образовываться, если этот параметр больше

9%. Более точное значение критерия существования ОЦК - модификаций пока не установлено.

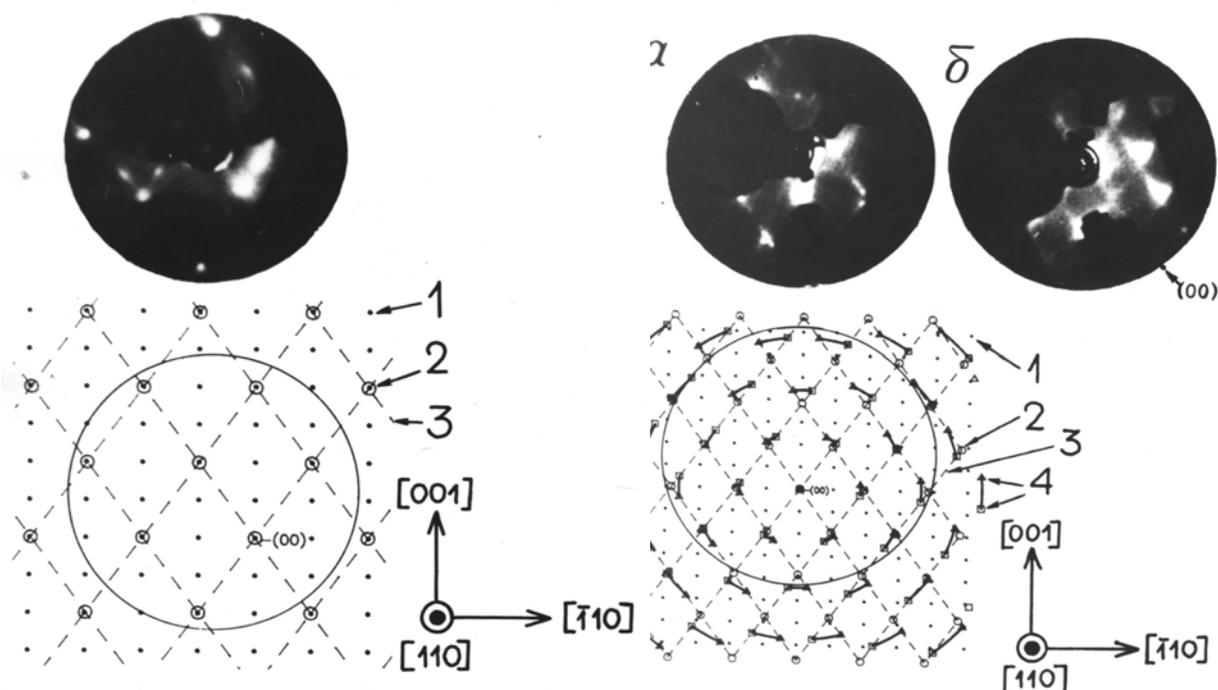


Рис. V-7. *Левая панель:* Картина ДМЭ (вверху) от поверхности InP(110) + Cu после напыления при $\sim 10\text{K}$ до $\Theta \approx 6$ и нагрева до 300K ($E_p = 113$ эВ) и схема, иллюстрирующая эту дифракционную картину (внизу). Показаны рефлексы подложки (1), исчезнувшие после напыления пленки; 2 – рефлексы ОЦК – Cu(110) -1×1 ; 3 - сателлиты. *Правая панель:* Картины ДМЭ (вверху) от поверхности GaAs(110) + Cu после напыления при $\sim 10\text{K}$ до $\Theta \approx 6$ (а) и до $\Theta \approx 14$ (б) с последующим нагревом до 300K ($E_p = 293$ эВ (а) и $E_p = 293$ эВ (б)). Внизу - схема, иллюстрирующая представленную на (а) дифракционную картину. Показаны рефлексы подложки (1), исчезнувшие после напыления пленки. Сплошной линией выделены стяжки между рефлексами (4) двухдоменной структуры ГЦК-Cu(111)- 1×1 ; 2 – рефлексы ОЦК – Cu(110) -1×1 ; 3 - сателлиты.

Причиной образования ОЦК-структуры, по-видимому, являются механические внутренние напряжения в пленке, достигающие, согласно известным расчетам, 10 кбар. Эти напряжения обусловлены несоответствием структурных параметров пленки и подложки [253].

Табл. V-2. Структуры ДМЭ, наблюдаемые после напыления Cu на $A^{III}B^V$ (110) при разных условиях формирования систем

Т, К	Наблюдаемые структуры			
	$A^{III}B^V$ (110)- 1x1	ОЦК-Cu(110)-1x1	ГЦК-Cu(111)- 1x1, двухдоменная	Прочие структуры
Подложка GaAs, $\Delta=0,96$				
300К	при всех Θ	при $\Theta \geq 16$ слабые рефлексы и тяжи (линии сателлитов)	при $\Theta \geq 16$	при $\Theta \geq 4$ пятна структуры ГЦК-Cu(110) с $\langle 001 \rangle_{Cu} \parallel [001]_{GaAs}$
10К	до $\Theta \leq 2,5$	при $\Theta \geq 6$ неоднородности фона в виде широких крестов	-	-
Нагрев от 10К до 300К	специально не изучалось	при $\Theta \geq 5$ (слабая); исчезает при нагреве до $\approx 410К$	при $\Theta \geq 5$; при $\Theta \geq 10$ со стяжками, которые исчезают после прогрева до $\approx 410К$	-
Подложка InP, $\Delta=0,996$				
300К	при всех Θ	при $\Theta \approx 3,5$ отдельные тяжи; при $\Theta \geq 6$ четкая структура	-	InP (110) -2x3-Cu при $0,3 \leq \Theta \leq 1$; 1x3 Си при $0,3 \leq \Theta \leq 3$; 2x1-Cu при $0,3 \leq \Theta \leq 7$
10К	до $\Theta \leq 4$	при $\Theta \geq 7$ неоднородности фона в виде крестов;	-	-
Нагрев от 10К до 300К	специально не изучалось	при $\Theta \geq 4$ четкие рефлексы и тяжи	-	при $\Theta \leq 2$ полосы вдоль направления $InP \langle 001 \rangle$
Подложка InAs, $\Delta=1,03$				
300К	при всех Θ	при $\Theta \geq 7$	-	-
10К	до $\Theta \leq 4$	только однородный фон	-	-
Нагрев от 10К до 300К	специально не изучалось	при $\Theta \geq 7$ четкие рефлексы и тяжи	-	-
Подложка InSb, $\Delta=1,10$				
300К	до $\Theta \leq 8$	не наблюдалась	-	при $\Theta \geq 8$ как при
10К	до $\Theta \leq 2$	только однородный фон	-	300К, так и при нагреве от 10К до 300К, видна
Нагрев от 10К до 300К	специально не изучалось	не наблюдалась	-	InSb(110) - $\left(\begin{smallmatrix} 3/4 & 1/2 \\ 0 & 1 \end{smallmatrix} \right) - Cu$

Авторы [254] по результатам нашей работы провели расчет полной энергии ГЦК - и гипотетического ОЦК - серебра методом линейного ячеистого потенциала и показали, что в случае «отрицательного» давления в кристалле общая энергия, приходящаяся на один атом серебра в ОЦК - решетке может быть ниже, чем в ГЦК. Естественно предположить, что при конденсации серебра на определенные подложки отрицательное давление может быть реализовано экспериментально.

Рассмотрим и другие результаты, представленные в таблице V-2. Система GaAs(110)- Cu, полученная после напыления при 10К с последующим отогревом до комнатной температуры демонстрирует сложную систему рефлексов, которую можно интерпретировать как сумму следующих структур: ОЦК-Cu (110) и двухдоменная ГЦК-Cu (111) (см рис. V-7, *правая панель*). Перегрев до 400К приводит к полному исчезновению рефлексов ОЦК - Cu(110).

Обращают на себя внимание сателлиты, или «тяжи», от центрального рефлекса (см. пунктирные линии на рис. V-7). Они наблюдаются на картинах ДМЭ соответствующих как модификации ОЦК-, так и модификации ОЦК- и, по-видимому, обусловлены спецификой формирования пленок с ОЦК-структурой. Как уже указывалось выше, эти дополнительные рефлексы можно объяснить, если допустить, что внешняя поверхность пленки, напыленной при 10К состоит из набора узких и длинных ступеней (террас). Что касается остальных структур, указанных в таблице, то, на наш взгляд, дифракционная картина InP(110)-Cu-2x3 соответствует сверхструктуре пленки между формирующимися островками металла. Это же относится и к сверхструктурам InP(110)-Cu-2x1 (удвоение в направлении [001] InP) и InP(110) -Cu-1x3 (утроение в направлении $[1 \bar{1}0]$ InP).

4. Формирование электронной структуры

4.1. Ag/GaAs(110): дерелаксация поверхности

Характерные спектры ФЭС в зависимости от толщины покрытия Θ серебра, напыленного при 300 и 10К на n-GaAs(110), показаны на рис. V-8.

Видно, что поведение этих двух спектров существенно различается. Так, при 300К наблюдается смещение всего спектра как целого в сторону E_F , что может говорить о постепенном изгибе зон вверх. При этом вблизи E_F , когда $\Theta \geq 1$, наблюдается формирование металлического края. С другой стороны, при 10К (рис. V-8, б) происходит более резкое смещение спектра в направлении к E_F , а максимальное смещение (≈ 0.5 эВ) достигается уже при $\Theta \approx 0.1$. При этом форма спектра в области энергий, приведенных на рисунке, практически не меняется. В процессе напыления наблюдаются уменьшение амплитуды пика ПС, полученного сразу после скола образца (пик *A*, практически не видный при $\Theta \geq 1$), появление и рост нового пика *B* в области энергий примерно на 1.4 эВ ниже E_F . Рост пика *B* прекращается при $\Theta \approx 1-1.25$. Дальнейшее увеличение покрытия приводит к уменьшению пиков *B* и *C*, которые при $\Theta \geq 4$ уже практически не видны на уровне фона. Пик *B* исчезает и при отогреве до комнатной температуры.

Результаты по изменению изгиба зон приведены на рис. V-9. Как видно при 10К очень малые покрытия Θ приводят к значительному изгибу зон. Действительно, уже при $\Theta \approx 0.01$ изгиб зон составляет 80% от максимальной для этих температур величины (≈ 0.5 эВ), которая достигается при $\Theta \approx 0.1$. При 300К изгиб зон происходит несколько медленнее а его максимальная величина в наших измерениях достигает ≈ 0.8 эВ и имеет тенденцию к дальнейшему увеличению.

Выявлено необычное поведение спектров ХПЭЭ. При комнатной температуре “поверхностный экситон” (ПЭ), связанный с переходом между Ga 3d и пустыми поверхностными состояниями атомов Ga [255], остается в спектрах до достаточно больших покрытий. При 10К ПЭ исчезает уже при $\Theta \approx 1$, хотя остальные пики подложки (включая поверхностный плазмон) продолжают наблюдаться и при больших покрытиях. Отогрев до комнатной температуры приводит к частичному восстановлению ПЭ пика. Такое поведение “поверхностного экситона” объясняется двумя причинами: (1) при низкой

температуре пленка серебра является однородной, а места адсорбции связаны с атомами Ga; (2) при низкотемпературной адсорбции Ag происходит дерелаксация поверхности [256, 257], доказательство наличия которого приводится ниже.

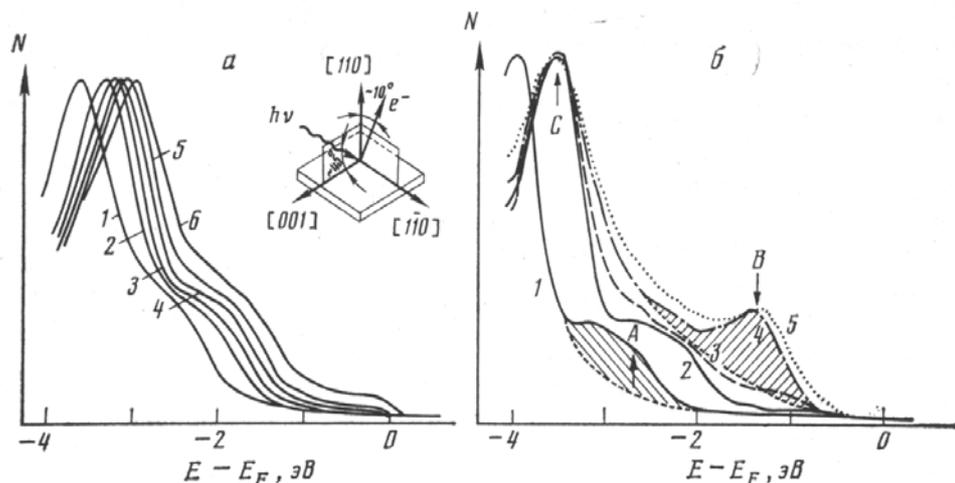


Рис. V-8. Спектры ФЭС от поверхности n-GaAs(110) вблизи E_F в зависимости от величины покрытия Θ серебром и температуры подложки: *a* - 300K; 1 - $\Theta = 0$; 2 - 0.03; 3 - 0.12; 4 - 0.4; 5 - 1.1; 6 - 3.3; *б* - 10K; 1 - $\Theta = 0$; 2 - 0.1; 3 - 0.25; 4 - 1.1; 5 - 1.9. Все спектры нормированы на интенсивность пика валентной зоны (пик C). На вставке рисунка (а) показана геометрия образца относительно падающих фотонов и анализируемых электронов. Штриховкой на рисунке *б* выделены области спектра, отвечающие пикам A и B.

Как ранее показано в теоретических [258, 259] и экспериментальных (см. ссылки в [260]) работах, пик заполненных ПС релаксированной поверхности GaAs(110) лежит ниже края валентной зоны на 1-1.6 эВ. В наших экспериментах этот пик (A) на рис. V-8б находится ниже E_F на ≈ 2.9 эВ для сколотой поверхности, т. е. на ≈ 1.5 эВ ниже края валентной зоны E_v . Расчет показывает, что у нерелаксированной поверхности GaAs(110) этот пик находился бы вблизи края валентной зоны [258]. Напыление при 10K (рис. V-8б) дает новые ПС (пик B) при ≈ 1.4 эВ ниже E_F . Поскольку при этом весь спектр смещен в сторону E_F на ≈ 0.5 эВ, то положение пика B оказывается

примерно на ≈ 0.5 эВ ниже края валентной зоны. Эта величина соответствует положению максимума плотности заполненных ПС для нерелаксированной поверхности GaAs(110), которое следует из расчетов [258]. Кроме того, из расчетов следует, что пик незаполненных ПС нерелаксированной поверхности GaAs(110) лежит на ≈ 0.5 эВ ниже нижнего края зоны проводимости E_c [259]. Поэтому наблюдаемый нами в процессе напыления серебра изгиб зон на величину ≈ 0.5 эВ (рис. 18) при $\Theta \geq 0.1$ и 10К можно трактовать как появление в запрещенной зоне незаполненных ПС при энергии ниже E_c на ≈ 0.5 эВ (за счет дерелаксации поверхности) и закрепление на них уровня Ферми. Таким образом, показано, что адсорбция Ag на поверхности GaAs(110) при 10К приводит к дерелаксации поверхности. Отогрев до 300К сопровождается собиранием атомов Ag в островки и, тем самым, к очистке большей части поверхности от адсорбированного Ag. Поэтому дерелаксация исчезает и электронная структура приобретает вид, характерный для напыления при 300К.

Аналогичный результат был получен для системы Ag - InP (110): при 10К в спектрах ФЭС при $\Theta \geq 1$ наблюдалось формирование новых поверхностных состояний вблизи E_v , которые исчезали при отогреве. Кроме того, в спектрах ХПЭЭ также наблюдалось быстрое исчезновение пика SE, частично восстанавливающегося при нагреве образца.

Закрепление E_F на границе раздела металл - полупроводник определяется наличием, плотностью и типом поверхностных состояний: Их можно подразделить на: 1) собственные состояния чистой поверхности. 2) металлоиндуцированные - MIGS [261, 262]. 3) вызванные индивидуальными адсорбированными атомами - AIGS (atom induced gap - states) [263, 264, 265] и 4) дефектные состояния.

Поведение E_F для n-GaAs при 10К и 300К было описано в связи с явлением дерелаксации. На образцах p - типа при комнатной температуре имеет место монотонное смещение E_F вглубь запрещенной зоны, которое может быть

объяснено появлением MIGS благодаря образованию серебряных островков уже на начальных стадиях напыления.

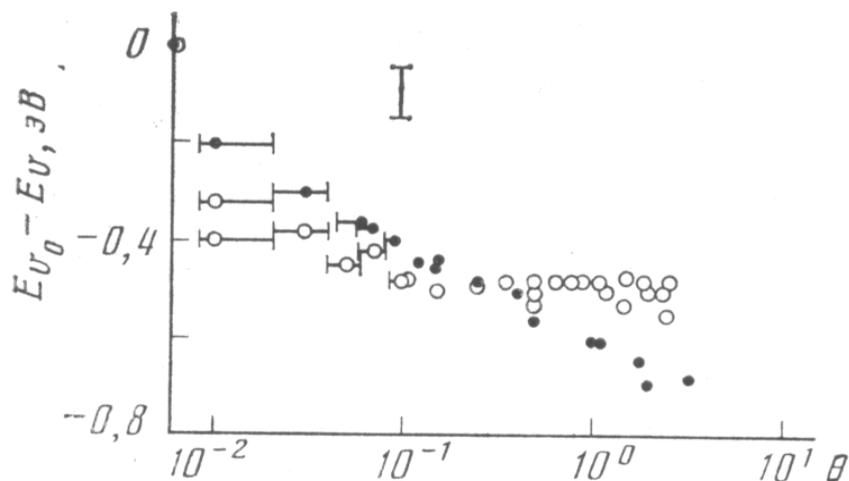


Рис. V-9. Величина поверхностного изгиба зон в зависимости от температуры подложки и величины покрытия Θ . Ошибка определения величины изгиба зон показана вверху рисунка. Приведены результаты при 300К (•) для трех образцов, а при 10К (o) - для четырех.

При 10К на начальной стадии напыления образуется AIGS донорного типа, которые располагаются выше уровня нейтральности или уровня дефектных поверхностных состояний. Уровень E_F закрепляется на этих состояниях. Однако при дальнейшем увеличении степени напыления пленка проявляет металлический характер, что приводит к появлению MIGS, которые и закрепляют E_F ниже по энергии. Таким образом, с увеличением покрытия положение уровня Ферми проходит через максимум. Это явление называется overshoot (“перехлест”).

4.2. Система Ag/p-InP

При комнатной температуре на начальной стадии формирования границы раздела, по - видимому, доминируют поверхностные состояния типа AIGS. Уровень Ферми смещается от потолка валентной зоны в сторону зоны проводимости и фиксируется этими состояниями (рис. V-10а). После

некоторого “плато” идет дальнейшее смещение E_F в направлении зоны проводимости, которое обусловлено уже формированием состояний типа MIGS. То, что эти состояния являются металло - индуцированными подтверждается появлением на уровне Ферми металлических состояний в том же диапазоне покрытий (рис. V-10а). При 10К между двумя предыдущими стадиями обнаружена еще одна, на которой доминируют собственные состояния поверхности GaAs(110). Эти состояния на энергетической шкале расположены ниже AIGS и MIGS и вызваны дерелаксацией поверхности (рис. V-10б).

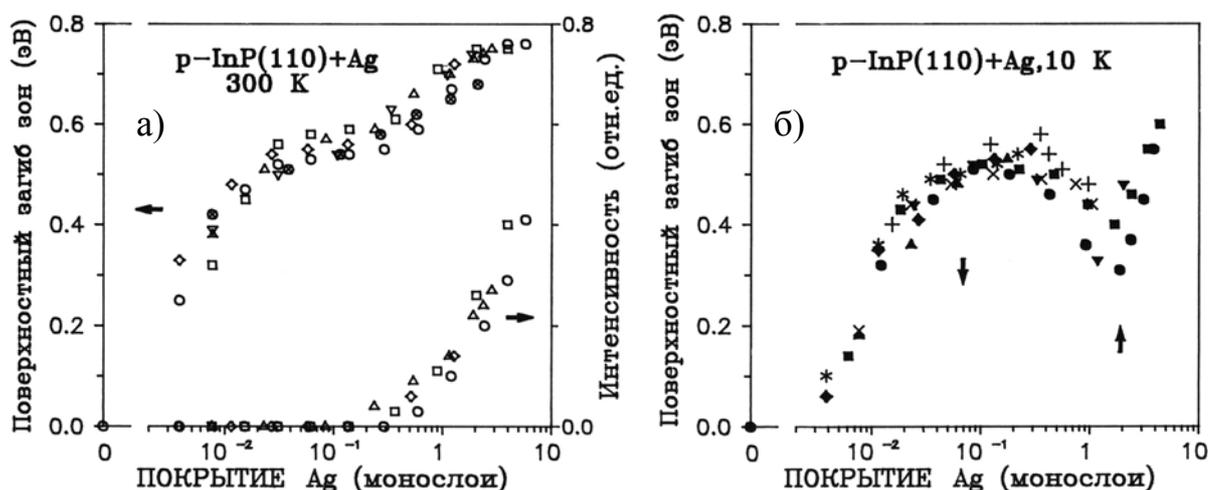


Рис. V-10. Положение E_F для системы p-InP(110) + Ag в зависимости от величины покрытия и температуры подложки. а – напыление при 300К, справа – зависимость амплитуды металлических состояний на E_F (высота «ступеньки»); б - напыление при 10К, стрелками показаны районы, где начинают наблюдаться новые ПС.

4.3. Ag(Cu,Au)/InAs(InSb)

Весьма необычное поведение уровня Ферми обнаружено при формировании границ раздела благородных металлов (серебро, медь, золото) с узкозонными полупроводниками InAs и InSb при низких температурах. При напылении этих металлов на поверхность InAs (110) до величины $\Theta \approx 0.01$ –

0.02 уровень Ферми смещается глубоко в зону проводимости для обоих типов подложки.

Это явление мы объясняем появлением AIGS донорного типа в положении ≈ 0.4 эВ выше дна зоны проводимости (см. также [251]). Эти состояния дают электроны в зону проводимости, а сами приобретают положительный заряд, приводящий, независимо от типа подложки к изгибу зон вниз. С ростом покрытия положение уровня Ферми проходит через максимум при $\Theta \approx 0.1$ (кроме системы Cu/p-InAs). При $\Theta \geq 2$ происходит окончательное закрепление E_F в положении примерно на 0.15 эВ выше дна зоны проводимости.

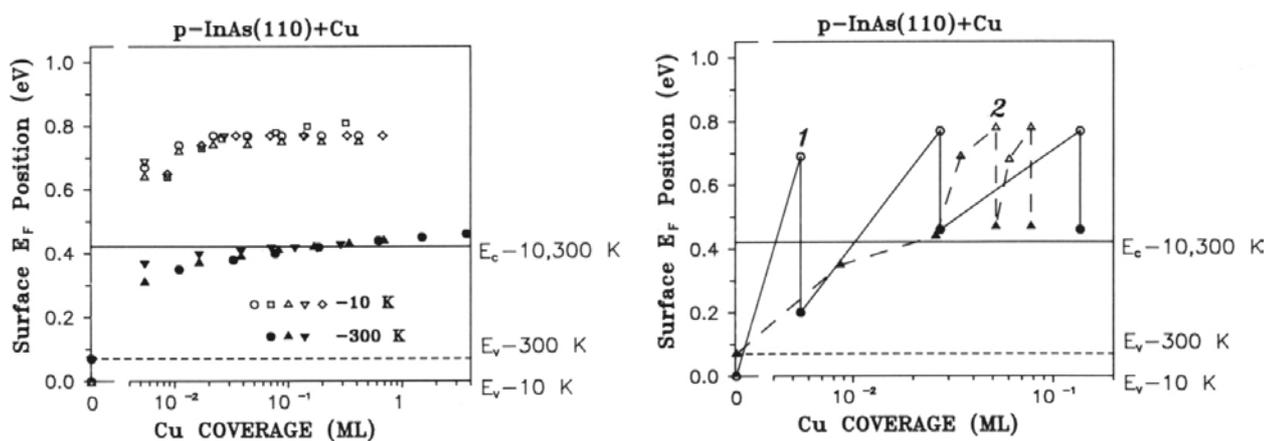


Рис. V-11. Слева: Положение E_F при поверхности p-InAs(110) в зависимости от величины покрытия медными атомами при 10К (светлые символы) и комнатной температуре (темные символы). Треугольники и кружочки соответствуют двум различным образцам. Справа: Положение E_F при поверхности p-InAs(110) в зависимости от величины покрытия медными атомами. Светлые символы – напыление при 10К на чистую поверхность или поверхность, уже покрытую Cu атомами при 10К, нагретую до RT и снова охлажденную до 10К. Темные символы – результаты измерений на образцах, после их нагрева до RT и последующего охлаждения до 10К. 1 и 2 – номера образцов. Первые три точки второго образца получены в результате напыления при RT.

При комнатной температуре с увеличением покрытия происходит монотонное смещение уровня Ферми с окончательным закреплением его около дна зоны проводимости для образцов p - типа или в положении ≈ 0.15 эВ выше дна зоны проводимости для n - типа.

В качестве примера сказанного выше, на рис. V-11 (слева) представлено поведение E_F с напылением меди на поверхность InAs(110) при низкой и комнатной температуре. На правой половине этого рисунка представлено влияние нагрева и охлаждения на положение E_F (комментарии см. в подрисуночной подписи). Этот результат доказывает, что уровень Ферми закрепляется двумя типами поверхностных состояний. AIS формируются при низкой температуре, когда подавлена миграция индивидуальных атомов по подложке и, тем самым, подавлено формирование металлических кластеров при малых степенях покрытий. MIS образуются в процессе напыления при комнатной температуре благодаря миграции осажденных атомов вдоль поверхности с последующим образованием металлических кластеров. Тот же процесс происходит после отогрева пленки до комнатной температуры, когда включается процесс миграции атомов по поверхности.

Данные значения определялись из смещения отдельных объемных пиков, а также края валентной зоны. Однако, спектрометр ESCALAB-5, применяемый для этих измерений, имеет малую входную апертуру для анализируемых электронов. Измерения такого типа дают большой разброс и ошибку измерения изгиба зон из-за угловой дисперсии объемных пиков валентной зоны. Кроме того, сам спектр валентной зоны может претерпевать существенные изменения из-за адсорбции металлов. Поэтому была проведена серия измерений изгиба зон по смещению глубоких уровней методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения на накопительных кольцах SuperACO (Париж, Франция) и BESSY (Берлин, Германия). Эти эксперименты в сочетании с последующим разложением спектров глубоких уровней на объемную и поверхностную компоненты позволили уточнить проведенные

ранее измерения для системы Ag/InAs, а также впервые получить аналогичный эффект на системе Ag/InSb: уровень Ферми достигал смещения вглубь зоны проводимости на величину ≈ 350 мэВ.

5. Электронные свойства α -Sn(100)2x1: сверхструктура с асимметричными димерами

В этом разделе представлены исследования электронных свойств сверхструктуры α -Sn(100) 2x1 методами ФЭС. Результаты находятся в согласии с теоретическими расчетами, выполненными Z.-Y. Lu et al. [266], основанными на асимметричных димерах и учитывающими влияние конечных состояний. Данная работа исключает присутствие симметричных димеров.

Аллотропическая α фаза олова (α -Sn) представляет собой полупроводник с нулевой щелью, который в области температур ниже 13.2°C имеет стабильную алмазоподобную структуру. Выше этой температуры и вплоть до точки плавления (232°C) олово обладает структурой (β -Sn) и является металлом. Однако несоответствие кристаллических решеток этих двух аллотропических фаз настолько велико, что фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ при понижении температуры приводит к порошкообразной форме низкотемпературной фазы. Отсутствие возможности получения массивной (не порошковой) формы долгое время являлось препятствием для исследования многих, особенно поверхностных свойств α фазы. Привлекательность в получении массивной α фазы и исследовании ее свойств заключается в том, что она имеет ту же кристаллографическую структуру, что Ge и Si, но обладает при этом нулевой щелью. Препятствие в возможности получения кристаллов большого размера частично было преодолено обнаружением возможности эпитаксиального выращивания α фазы олова на поверхности InSb(100) при комнатной температуре [267, 268]. Действительно, InSb – очень перспективен для использования его в качестве подложки при выращивании α - олова, поскольку оба материала обладают кубической структурой с очень близкими параметрами решеток (6.479Å и 6.489Å для антимонида индия и α - олова

соответственно), т.е. несоответствие решеточных параметров составляет всего 0.14%. Несмотря на возможность выращивания пленочных кристаллов, до настоящего момента не было систематических исследований электронной структуры поверхности, знание которой существенно для понимания фундаментальных свойств, как этого, так и других полупроводников - элементарных и SiC - компаунда, принадлежащих к IV группе таблицы Менделеева. Это важно также и с точки зрения применений для разработки и производства приборов. Например, благодаря разнице в величинах щели, граница раздела α -Sn/InSb(100) может быть использована в оптических приборах инфракрасной области.

Способ выращивания методом эпитаксии монокристаллических α -Sn пленок различной толщины на (100) поверхности антимонида индия был описан и опубликован несколькими группами [269, 270, 271, 272]. При этом в зависимости от толщины пленки было обнаружено несколько сверхструктур, в частности двухдоменная 2×1 , а также $p(2 \times 2)$ и $c(4 \times 4)$. Выяснение природы этих сверхструктур является решающим фактором для понимания механизмов их образования и образования аналогичных перестроек на (100) поверхностях C, Si и Ge, а также перестроек на оканчивающейся кремнием поверхности (100) SiC - компаунда, состоящего из элементов той же IV группы периодической таблицы химических элементов.

Интерес представляла, прежде всего, сверхструктура 2×1 , которая должна быть близкой по строению к аналогичным и, пожалуй, наиболее изученным Si(100) 2×1 [273, 274] и Sb/Si(100) 2×1 [275, 276] сверхструктурам. В обоих случаях у лежащих на поверхности атомов наблюдается дегибридизация электронов, сопровождающаяся формированием асимметричных (Si(100) 2×1) или симметричных (Sb/Si(100) 2×1) димеров. Эти димеры и являются элементарными блоками при построении обсуждаемых сверхструктур [275, 276, 21]. Предположение о том, что поверхность α -Sn(100) образована аналогичными элементарными блоками было недавно положено в основу

теоретической работы [266]. В ней рассчитаны зонная структура, плотность электронных состояний, распределение заряда, положения атомов и сдвиги глубоких уровней для различных сверхструктур: 2x1, p(2x2) и c(4x4) на α -Sn (100) поверхности. В частности, для 2x1 сверхструктуры были проведены расчеты двух типов: в предположении перестройки, основанной на образовании симметричных и асимметричных димеров [266]. Однако не существовало экспериментальных результатов, на основании которых можно было бы отдать предпочтение той или иной модели.

На поверхности InSb(100) была выращена толстая монокристаллическая пленка α -Sn, плоскость (100) которой параллельна подложке. Картины ДМЭ показывают, что ее структура - 2x1. Электронные свойства этой сверхструктуры были изучены методами ФЭС–УР и ФЭС–ГУ. Результаты оказались в очень хорошем соответствии с расчетами зонной структуры, полученными в работе [266]. Эти расчеты были выполнены в предположении, что перестройка основана на асимметричных димерах и химических сдвигах поверхностных компонент глубокого уровня Sn4d. Таким образом, эти результаты подтверждают существование асимметричных димеров для сверхструктуры α -Sn (100)2x1.

Чистая поверхность (100) антимонида индия была приготовлена несколькими циклами бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией 500 эВ и последующими отжигами при 400°C. На дифракционной картине, полученной методами ДМЭ видны четкие рефлексы сверхструктуры (4x2), являющейся характеристикой поверхности, обогащенной индием. Хорошо упорядоченные пленки α -Sn (100) были получены осаждением атомов олова (толщина слоя примерно 200 Å) на находящуюся при 100К подложку с последующим отогревом до комнатной температуры. Согласно нашим представлениям, развитым ранее при обнаружении и исследовании объемно-центрированной модификации серебра [277] при столь низкой температуре происходит формирование достаточно разупорядоченной пленки олова, но без взаимной

диффузии олова и атомов подложки, их перемешивания и флотации атомов подложки (In или Sb) на поверхности оловянной пленки. Дальнейший нагрев включает, в основном, кристаллизацию, начинающуюся от подложки InSb(110) (которая является в данном случае зародышем) и распространяющуюся в сторону внешней поверхности пленки. По-видимому, механизм интердиффузии атомов пленки и подложки включается позже и не успевает достичь приповерхностной области. Таким образом, поверхность оловянной пленки получается атомарно чистой. Что касается флотации, то она исключена при напылении пленки в условиях низкой температуры (ниже 100K) и поэтому в данном случае может быть исключена из рассмотрения. В результате мы получали идеальную поверхность (100) $\tilde{\alpha}$ -олова, практически не содержащую примесей атомов In или Sb и поэтому обладающую совершенной двухдоменной сверхструктурой (2x1).

Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением была проведена с использованием VSW полусферического анализатора энергий электронов, имеющего разрешение ≈ 80 мэВ. В качестве источника фотонов применялся неоновый источник с $h\nu=16.85$ эВ. Фотоэмиссионные спектры глубоких уровней были получены с энергетическим разрешением ≈ 50 мэВ на линии LURE, Orsay, France.

На рис. V-12 представлена серия спектров, полученных методом ФЭС-УР от InSb(100)/ α -Sn(100)2x1 поверхности для различных углов эмиссии в направлении [010]. Результаты измерений вдоль главных симметричных направлений [011] и $[01\bar{1}]$ здесь не представлены в связи с тем, что их практически невозможно интерпретировать из-за одновременного присутствия вкладов от двух доменов. Очевидно, чтобы избежать этой сложности в интерпретации нужно исследовать спектры для точек, лежащих на диагональном направлении [010], которое идентично для обоих 2x1 и 1x2 доменов. Спектры, записанные для направления [010] показывают полупроводниковый характер изучаемой структуры и содержат пик S1,

выделяющийся среди прочих особенностей спектров. Этот пик при эмиссии, нормальной к поверхности, имеет энергию связи 1.15 эВ по отношению к уровню Ферми и проявляет дисперсию в сторону больших энергий связи на величину примерно 1.3 эВ при увеличении углов эмиссии. Еще один пик (B) был идентифицирован в серии ФЭС-УР спектров при 1.3 эВ ниже уровня Ферми (для угла эмиссии 32.9°).

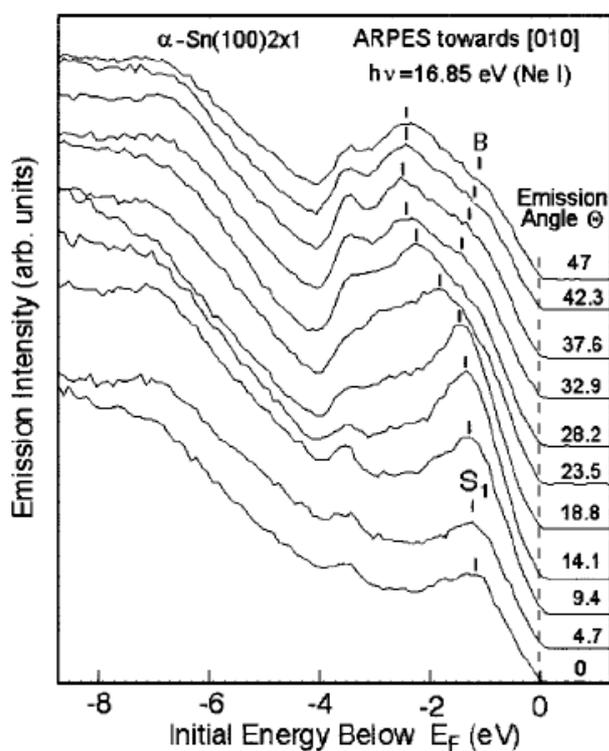


Рис.V-12. Серия спектров фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением, полученных от α -Sn(100)2x1 поверхности для различных углов эмиссии в направлении [010]. Энергия возбуждающих фотонов составляла 16.85 эВ.

Он проявляет некоторую дисперсию с уменьшением энергии связи при движении в направлении $\bar{\Gamma}$ 'a,b точки поверхностной зоны Бриллюэна. В связи с тем фактом, что пленка олова была выращена при 100К и имела значительную толщину, можно ожидать, что на поверхности отсутствует сегрегация атомов In или Sb. Таким образом, с большой вероятностью можно допустить, что

обсужденные выше пики представляют собой электронные состояния, характерные для атомарно-чистой поверхности α -Sn (100)2x1.

На рис. V-13. представлен график зависимости величины дисперсии пика S1, полученной из обработки результатов эксперимента. Похожее поведение было обнаружено для аналогичных поверхностных электронных состояний на поверхностях Si(100) и Ge(100) [273, 21]. В этих работах их наличие связывается с болтающимися связями асимметричных димеров, образованных внешними поверхностными атомами. В недавней теоретической работе [266] было показано, что разрушение симметрии димеров Sn сопровождается значительным изменением относительной высоты в положении соседних, образующих димер атомов. Оно также вызывает открытие большой щели между поверхностными S1 (заполненной) и S2 (незаполненной) зонами, которые определяются неэквивалентностью двух димерных атомов.

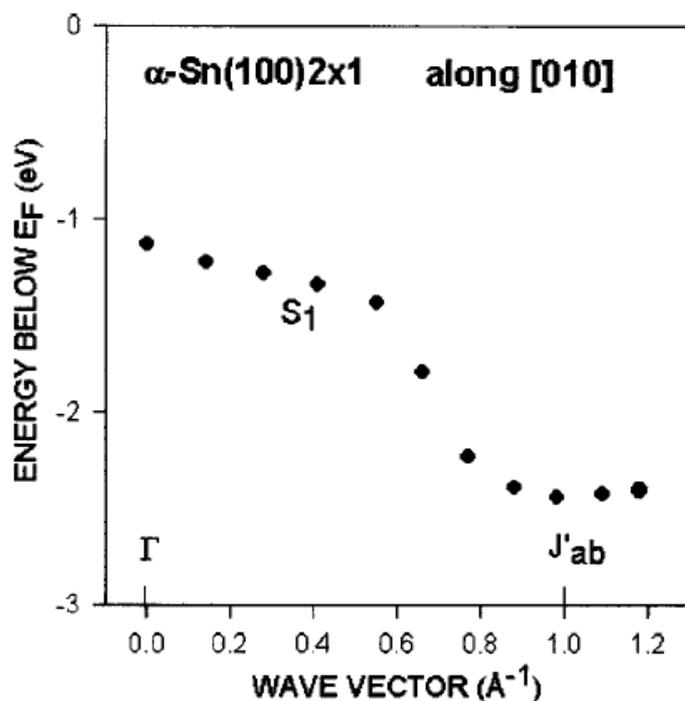


Рис.V-13. Величина дисперсии пика S1 в зависимости от волнового вектора $K_{//}$ для азимутального направления [010]. Значения получены из обработки экспериментальных спектров, представленных на рис. V-12.

Открытие щели вызывает дисперсию вниз поверхностной S_1 зоны при движении в направлениях симметрии K пространства. Максимальная величина дисперсии, полученная в расчетах работы [266] составляет примерно 1 эВ. Что касается поверхностной электронной зоны для симметричных димеров поверхностной сверхструктуры 2×1 , рассчитанной в работе [266], она не может объяснить обнаруженную в эксперименте дисперсию S_1 пика, поскольку рассчитанная зона находится, главным образом, вблизи уровня Ферми и имеет металлический характер. Для больших углов эмиссии было обнаружено состояние B . Его энергетическое положение примерно соответствует G точке состояния S_1 . Однако обнаруженное в эксперименте B - состояние не соответствует ни одной зоне, полученной в теоретических расчетах для структуры 2×1 . Можно предположить, что оно вызвано какими-либо дефектами поверхности, такими, как ступени или точечные дефекты. Тем не менее, нельзя исключать и возможность вклада от части поверхности, которая может обладать симметрией более высокого порядка. Например, в случае $Si(100)2 \times 1$ поверхности, аналогичное B - состояние ассоциировалось с тем, что асимметричные димеры образовывали $p(2 \times 2)$ или $c(4 \times 2)$ перестройки [275].

Еще один пик примерно на 3.5 эВ ниже уровня Ферми с очевидностью присутствует в ФЭС-УР спектрах, представленных на рис. V-12. Такой пик наблюдался в том же диапазоне энергий связи и в других работах [278, 279], посвященных исследованиям олова, осажденного на различные поверхности $InSb$. Это обстоятельство дает основание предположить, что указанный пик является результатом эмиссии из объемной валентной зоны кристалла α -Sn.

Поскольку согласно расчетам [266] в процессе изгиба димеров имеет место перенос заряда от лежащего ниже атома димера к атому лежащему выше, следует ожидать значительного сдвига поверхностных компонент глубокого $Sn4d$ уровня, возникающих от двух различных положений атомов асимметричных димеров. Можно ожидать также и появления дополнительной

поверхностной компоненты, происходящей от монослоя атомов олова, расположенных непосредственно под слоем димеров.

Для проверки высказанных предположений с помощью источника синхротронного излучения было проведено исследование фотоэлектронных спектров глубоких уровней Sn4d. Из многих зарегистрированных Sn4d спектров на рис. V-14 представлен лишь тот, который был записан при нормальной эмиссии и энергии фотонов $h\nu = 55$ эВ. Серия записанных спектров позволила однозначно разделить объемную и поверхностные компоненты. Как видно из рис. V-14, спектры не содержат каких-либо особенностей, которые позволили бы определить положение одного или нескольких компонент, как это было сделано в случае поверхности Si(100)2x1 [280].

Поэтому при разложении спектра следует полагаться только на лучшие результаты подгонки при подборе различного количества компонент и их энергетического положения. На рис. V-14 в дополнение к экспериментальному спектру глубокого уровня Sn4d, представлены результаты лучшего из возможных разложений, полученного с помощью Voigt – функции и четырех дублетов: В – для объемной компоненты, S3 и S1- для поверхностных компонент, соответствующих двум, расположенным выше и ниже некоторого среднего положения атомам димеров и, наконец, S2 – для поверхностной компоненты, соответствующей второму моноатомному слою атомов олова. Это разложение хорошо описывает спектры глубоких уровней, записанные в режиме больших углов эмиссии при энергии фотонов, которая соответствует высокой чувствительности к поверхности: относительная интенсивность объемной компоненты понижается, в то время как относительные интенсивности поверхностных компонент увеличиваются. По отношению к положению объемной компоненты вклад от расположенных ниже и выше атомов димеров находится соответственно в положениях -0.49 эВ (меньшая энергия связи) и $+0.22$ эВ (большая энергия связи). Вклад от второго слоя атомов S2 находится в положении -0.23 эВ. Ошибка составляет ± 0.005 эВ.

Аналогичная картина наблюдалась для поверхности $Si(100)2 \times 1$ [280], что еще раз подтверждает факт формирования асимметричных димеров на поверхности α -Sn $(100)2 \times 1$.

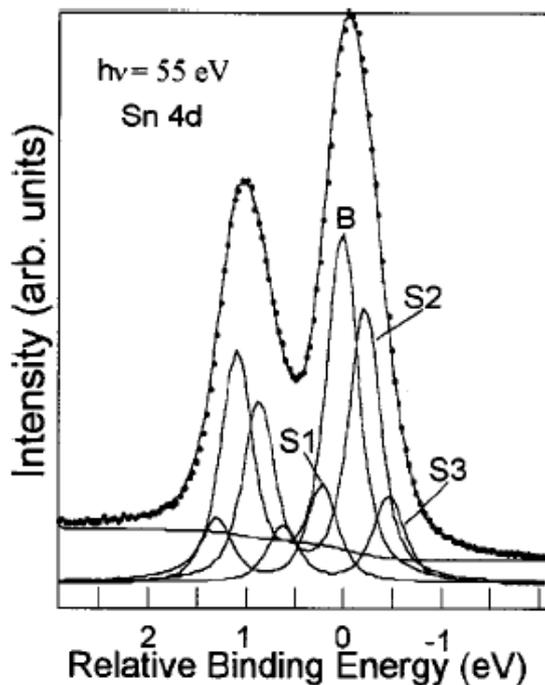


Рис.V-14. Спектр глубокого уровня Sn4d, записанный при нормальной эмиссии электронов и энергии фотонов $h\nu = 55$ эВ. Представлены также результаты лучшего из возможных разложений, полученного с помощью четырех дублетов: В – для объемной компоненты, S_3 и S_1 - для поверхностных компонент, соответствующих двум, расположенным выше и ниже некоторого среднего положения атомам димеров и, наконец, S_2 – для поверхностной компоненты, соответствующей второму моноатомному слою атомов олова. Энергия отсчитывается от пика $Sn4d_{3/2}$, объемной компоненты В. Подгоночные параметры: $W_L = 0.24$ эВ для уширения Лоренца (половина ширины на полувысоте - FWHM), $W_G = 0.24$ эВ для уширения Гаусса (FWHM), $S.O. = 1.08$ эВ для спин-орбитального расщепления и $B.R. = 0.66$ эВ для отношения амплитуд компонент дублета. Эти параметры подгонки и использование Voight функции находится в согласии с подгонкой Sn4d уровня, примененной ранее для случая Sn/Ge (см. [281]) и Sn/Si (см. [282]). Использование четырех компонент было вызвано необходимостью получить разложение всех спектров при одинаковых энергетических сдвигах и ширине компонент.

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с теоретическими расчетами, выполненными в приближении конечных состояний [266], где по отношению к положению объемной компоненты получились следующие значения энергий связи: $S3 = - 0.61$ эВ, $S1 = + 0.1$ эВ, и $S2 = - 0.44$ эВ. Абсолютная величина разницы между расчетными значениями и значениями полученными из разложения экспериментальных спектров составляет около 0.1 эВ, в то время как относительные значения согласуются практически идеально. Полученный результат является именно таким, какого можно было ожидать при асимметричном расположении атомов димеров (согласно [266] эта разница составляет примерно 1\AA) с одновременным переносом заряда от лежащих ниже к расположенным выше атомам. Сумма площади пиков $S1$ и $S3$ примерно равна площади под кривой компоненты $S2$, что подтверждает правильность интерпретации происхождения компоненты $S2$ от атомов второго слоя.

Таким образом, хорошо упорядоченный толстый слой α -Sn (100), который был выращен на поверхности InSb(100) демонстрирует 2×1 перестройку. ФЭС-УР спектры показывают существование двух заполненных поверхностных электронных зон, происходящих от болтающихся связей. Одна зона ($S1$) имеет дисперсию в сторону больших энергий связи при движении в азимутальном направлении $[010]$, которое является эквивалентным для двух возможных 2×1 доменов поверхности. Вторая зона ($S2$) имеет некоторую небольшую дисперсию с уменьшением энергии связи при движении в направлении $\bar{J}_{a,b}$ точки поверхностной зоны Бриллюэна. Тип дисперсии и ширина зоны состояния $S1$ хорошо описываются расчетами зоны болтающихся связей для случая асимметричных димеров. С другой стороны состояние $S2$ не согласуется с теоретически рассчитанной зонной структурой сверхструктуры 2×1 . Этот факт дает основание предположить, что оно вызвано какими-либо дефектами поверхности, такими, как ступени, точечные дефекты или происходит от болтающихся связей доменов асимметричных димеров, образующих $p(2 \times 2)$ или $c(4 \times 2)$ перестройки. Спектры глубоких уровней хорошо

подгоняются тремя поверхностными компонентами с энергиями связи +0.22 эВ, -0.23 эВ и -0.49 эВ по отношению к положению объемной компоненты. Энергетические положения и относительные величины амплитуд находятся в хорошем согласии с предсказанными сдвигами поверхностных компонент спектров глубокого уровня, рассчитанными с учетом конечных состояний. Происхождение поверхностных компонент предполагается соответственно от атомов димеров, которые расположены ниже некоторого среднего уровня, от второго моноатомного слоя и от расположенных выше некоторого среднего уровня атомов димеров. Полученные результаты позволяют исключить существование на поверхности InSb(100) симметричных димеров атомов Sn, что, например, имеет место на поверхности Sb/Si(100)2x1.

6. Выводы по главе V

1. Проведены первые комплексные электронно-спектроскопические исследования формирования ультратонких покрытий благородных металлов (Ag, Cu и Au) на поверхностях $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InP и InSb) при 10К, а также влияния на формирование отогрева до комнатной температуры. Для сравнительного анализа проведены аналогичные исследования и при 300К. Сделаны выводы:

1.1. о влиянии адсорбции благородных металлов на структуру и электронные свойства подложек,

1.2. о степени химического взаимодействия этих металлов с подложками при 10К, в процессе отогрева до комнатной температуры, а также при 300К,

1.3 о морфологии и структуре растущих пленок.

2. Обнаружена в процессе напыления Ag на поверхность InSb(110) при 10К новая ОЦК модификация серебра, теоретически и экспериментально изучена ее электронная структура.

3. Обнаружено, что при напылении меди на поверхность (110) компаундов GaAs, InAs и InP независимо от температуры подложки образуется структура, картина ДМЭ которой соответствует ОЦК - модификации Cu.

4. Показано, что в формировании ОЦК модификаций Ag и Cu на $A^{III}B^V$ (110) определяющую роль играют соответствие параметров пленки и подложки.
5. Обнаружен ряд сверхструктур, наблюдаемых при формировании ультратонких металлических пленок на поверхностях $A^{III}B^V$ (110) при низкой температуре, а также в процессе отогрева до 300К.
6. Обнаружено, что адсорбция субмонослойных количеств Ag на поверхности $A^{III}B^V$ (110) при 10К вызывает их дерелаксацию.
7. При адсорбции металлических атомов на поверхности $A^{III}B^V$ (110) уровень Ферми закрепляется в положении, определяемом соотношением плотностей поверхностных состояний разной природы. Тип состояний связан с морфологией покрытия.
8. На поверхности InSb(100) была выращена толстая монокристаллическая пленка α -олова с двухдоменной сверхструктурой α -Sn(100) 2x1. Методами ФЭС-ГУ и ФЭС-УР изучены электронные свойства этой сверхструктуры. Спектры показывают существование двух заполненных поверхностных электронных зон, происходящих от болтающихся связей. Результаты оказались в очень хорошем соответствии с расчетами зонной структуры, полученными в работе [266]. Тем самым подтверждается существование асимметричных димеров для сверхструктуры α -Sn (100)2x1.

Глава VI. Щелочные металлы Cs и Na на поверхностях (110) узкозонных полупроводников InAs и InSb

В предыдущей главе среди прочих результатов была обнаружена возможность получения большого изгиба зон вниз при низкотемпературной адсорбции металлов на InAs(110) для подложек двух типов. Как оказалось, низкая температура подавляла поверхностную миграцию адсорбированных атомов, предотвращая образование островков и тем самым создавая условия для образования AIS. E_F закреплялось на них на ~ 0.4 эВ выше дна зоны проводимости уже при $\Theta \sim 0.01$, что и обеспечивало аномально большой изгиб зон. Кроме того, была замечена корреляция между потенциалом ионизации атомов, вызывающих образование AIS и положением этих состояний выше дна зоны проводимости.

Поэтому, учитывая чрезвычайно низкий потенциал ионизации щелочных атомов, можно было предположить, что адсорбция их на поверхности InAs должна привести к гораздо более высокому положению AIS относительно дна зоны проводимости и, как следствие, к большей величине изгиба зон. В пользу выбора щелочных металлов говорил также наблюдаемый ранее факт взаимного отталкивания между атомами таких металлов при их адсорбции на поверхности GaAs при комнатной температуре, в результате чего отсутствовало образование металлических островков. Если подобное поведение атомов щелочных металлов будет иметь место и на поверхности InAs, то все исследования можно провести при комнатной температуре, что имеет неоспоримые преимущества перед аналогичными измерениями в области низких (близких к гелиевым) температур. Интерес к проведению этих исследований обусловлен также потенциальной возможностью получить двумерный электронный канал вблизи практически чистой поверхности полупроводника и, как следствие - получить прямую фотоэлектронную эмиссию из такого канала. Это расширило бы количество методов, доступных для исследования двумерных каналов.

Поэтому в данной главе представлены результаты серии измерений по адсорбции Cs и Na на поверхностях InAs, InSb с целью получить AIS глубоко в

зоне проводимости с последующей фиксацией на них уровня Ферми при комнатной температуре. Кроме того, интересно было проверить методом фотоэмиссии возможность образования двумерного электронного канала при почти чистых поверхностях InAs и InSb. Высокора разрешающая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением глубоких уровней и валентной зоны была проведена на трех накопительных кольцах (SuperACO, Франция; HASYLAB, Германия; Aladin, США).

1. Поведение E_F вблизи поверхности при адсорбции Cs на InAs(110)

В качестве примера на рис. VI-1 представлена эволюция глубоких уровней In4d и Cs4d с увеличением адсорбции Cs при комнатной температуре на поверхности InAs (110). Очевидно, что при очень малой адсорбции Cs имеет место сильный сдвиг In4d, достигающий максимальной величины ≈ 0.8 эВ (при $\Theta \approx 0.03 - 0.05$). Сравнительный анализ спектров p- и n- типов позволил определить, что на чистой поверхности имеет место условие плоских зон. Это обстоятельство в сочетании с разложением спектров глубоких уровней на компоненты дало возможность найти положение E_F относительно краев фундаментальной щели в зависимости от степени напыления Cs (рис. VI-3). Эти данные показывают, что адсорбция всего лишь 0.01-0.02 монослоя Cs на поверхности n- и p-InAs(110) сопровождается резким смещением E_F вглубь зоны проводимости и уже при $\Theta \approx 0.04$ достигает своего максимального положения ≈ 0.6 эВ выше дна зоны проводимости. По-видимому, это самое высокое положение из когда-либо наблюдавшихся выше СВМ. Поскольку расчетов по взаимодействию металлических атомов с поверхностью InAs нет, данные результаты можно объяснить по аналогии с расчетами для Cs/GaAs [283, 284]. При малой степени адсорбции атомы Cs располагаются отдельно друг от друга или образуют одномерные цепочки.

Они представляют собой связанные Cs-In состояния донорного типа, которые расположены выше СВМ и заполнены, если поверхность нейтральна.

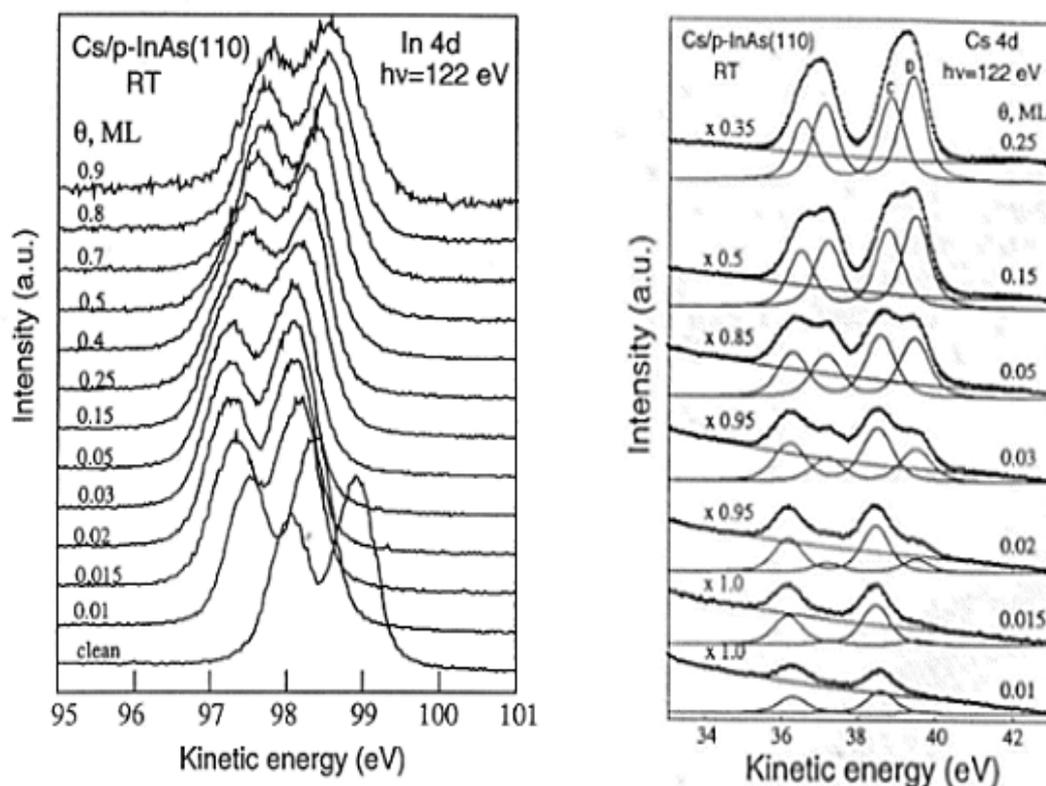


Рис.VI-1. Нормализованные спектры глубокого уровня In 4d, полученные в процессе адсорбции Cs на поверхности p-InAs(110) при комнатной температуре.

Рис.VI-2. Нормализованные спектры глубокого уровня Cs 4d, полученные в той же серии измерений, что и на рис. VI-1, а также результаты разложения на компоненты.

Их положение можно идентифицировать с максимальным положением E_F (рис.VI-3). Присутствие донорных состояний выше СВМ объясняет очень большой изгиб зон вниз для обоих типов подложек: эти состояния отдают электроны в объем, а сами заряжаются положительно. Сделанные выводы подтверждаются также данными, представленными на рис.VI-2. При очень малой степени покрытия мы видим только одну компоненту глубокого уровня Cs4d, интенсивность которой растет с увеличением покрытия Cs. Это указывает на то, что атомы цезия образуют связи с одним типом адсорбционных мест на подложке (In), отдавая свой валентный электрон пустым болтающимся связям атомов In. Именно при этих покрытиях и наблюдался максимальный изгиб зон.

С появлением второй компоненты глубокого уровня Cs4d скорость увеличения изгиба зон замедляется.

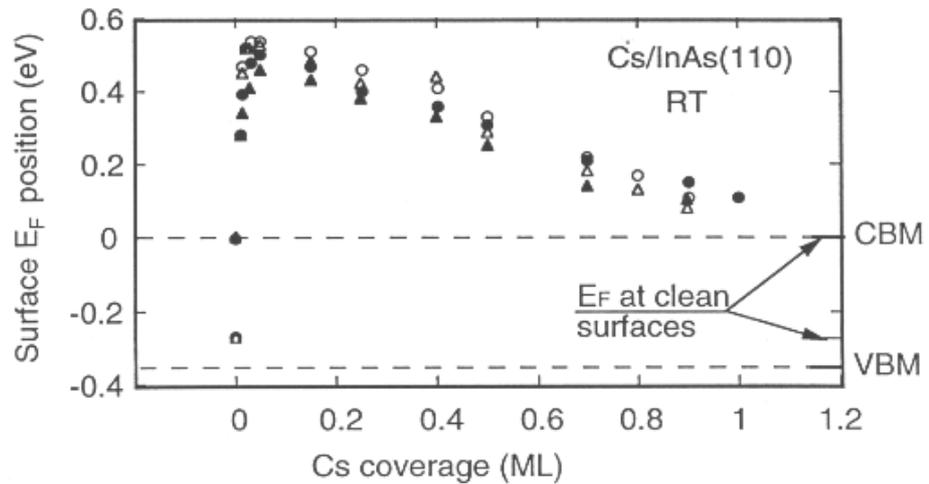


Рис. VI-3. Положение уровня Ферми вблизи поверхности InAs(110) для образцов p- типа (светлые символы) и n- типа (темные символы) в зависимости от величины адсорбции Cs при 300 К. Данные получены из измерений сдвига объемных компонент уровней In4d (кружки) и As3d (треугольники).

Изгиб зон достигает максимального значения, когда обе компоненты равны при $\Theta=0.03 - 0.05$. Уменьшение изгиба зон коррелирует с дальнейшим увеличением интенсивности этой второй компоненты. Напомним, что расчеты, выполненные для адсорбированных на поверхности GaAs(110) металлических атомов с s электронами, (щелочные металлы, Ag, Cu и Au), показали, адатомы, которые при мылых степенях покрытий предпочитают катионные позиции, образуют заполненные поверхностные состояния донорного типа. Вычисленные значения энергий этих состояний находятся в прекрасном соответствии с экспериментом и хорошо коррелируют с первым потенциалом ионизации свободных металлических атомов [262,288]. Принимая во внимание результаты формирования границ раздела Ag, Cu и Au с InAs(110) при 10К, представленные в главе V, а также Cs(Na)/InAs(110), описанные в данной главе, мы обнаружили также очень хорошую корреляцию между максимумом E_F и первым потенциалом ионизации (см. рис. VI-4).

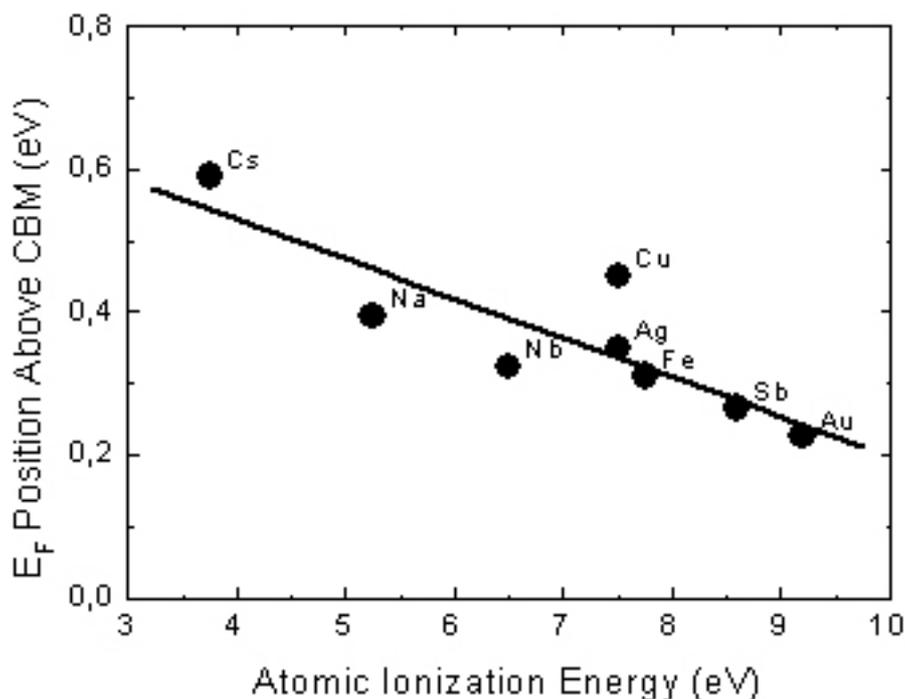


Рис. VI-4. Максимальное положение E_F при поверхности относительно дна зоны проводимости в зависимости от первого потенциала ионизации металлических атомов, адсорбированных на InAs(110). Данные для Nb, взяты из [285]; для Fe - из [286].

На том же рисунке представлены данные для Nb и Fe, опубликованные недавно. Они тоже прекрасно укладываются в данную зависимость, хотя их интерпретация должна быть сделана с осторожностью, т.к., в отличие от других представленных на рисунке металлов, определяющими в электронной структуре Nb и Fe являются d- электроны.

На рисунке VI-5 представлена зависимость энергии ионизации поверхности InAs(110) от степени покрытия атомами Cs. Эти данные были определены из изменения работы выхода, измеренной по порогу эмиссии вторичных электронов в спектрах фотоэмиссии и положения E_F , взятого из рис. VI-3. Это поведение очень похоже на наблюдаемое ранее для Cs/GaAs(110) системы [287] и может быть объяснено аналогично. Отрицательный заряд переносится от атома Cs к атому подложки, образуя тем самым диполь. С увеличением количества адсорбированных атомов образуется дипольный слой.

При малых покрытиях его величина примерно линейно возрастает с Θ ; это сопровождается примерно линейным уменьшением и энергии ионизации (см. рис. VI-5). С ростом количества адсорбированных атомов возникает диполь-дипольное взаимодействие, приводящее к деполяризации и, как следствие, замедлению скорости изменения потенциала ионизации. В конечном счете при приближении к адсорбции цезия, составляющей около 1 МС, наблюдается насыщение, равное примерно -3.8 эВ. Естественно, после достижения минимума мы не можем наблюдать увеличения энергии ионизации, которое следовало ожидать при дальнейшем увеличении содержания Cs на поверхности: при RT на $A^{III}B^V$ (110) концентрация цезия не может превысить одного монослоя.

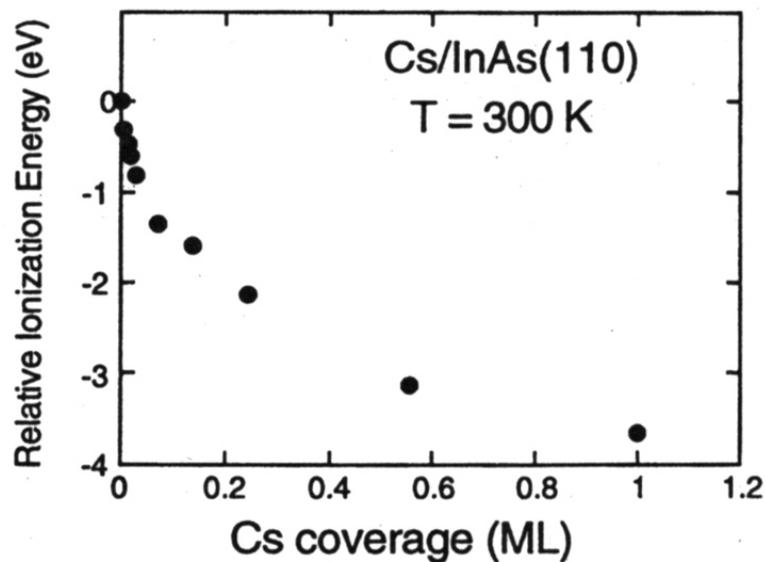


Рис. VI-5. Зависимость энергии ионизации поверхности InAs(110) от степени покрытия атомами Cs.

И наконец, одно замечание относительно инертности границы раздела Cs/InAs(110). В работе [287] указано, что Cs не реагирует с GaAs (110), а в [288] - что InAs(110) более инертен, чем GaAs(110). Исходя из этого, следовало бы ожидать отсутствия химического взаимодействия Cs с подложкой InAs(110). Однако в спектрах глубоких уровней In4d и As3d при $\Theta \geq 0.05$ монослоя

обнаружены новые компоненты, указывающие на наличие химической реакции.

2. Форма потенциальной ямы и распределение заряда вблизи поверхности InAs

В полупроводниковых материалах двумерный электронный канал обычно создается в гетероструктурах или полевых транзисторах. В этих случаях он располагается далеко от внешней поверхности кристалла и не может изучаться такими современными методами, как, например, высокоразрешающая фотоэлектронная спектроскопия с использованием синхротронного излучения. Обнаруженный нами сильный изгиб зон с закреплением E_F глубоко в зоне проводимости для n- и p- типов подложек должен приводить к созданию сильного электронного канала вблизи практически чистой поверхности. Можно ожидать, что благодаря этому будет наблюдаться фотоэлектронная эмиссия из 2D электронного канала и, следовательно, появится возможность использовать этот и другие методы электронной спектроскопии для изучения свойств электронного канала. Принимая во внимание концентрацию и тип примесей в объеме образца, температуру, а также положение уровня Ферми у поверхности, можно вычислить форму потенциальной ямы при поверхности, энергетическое положение электронных уровней и распределение заряда.

Нами было найдено совместное решение уравнений Шредингера и Пуассона в модели желе. Результаты для образцов n - типа представлены на рис. VI-6. Найдено, что величина заряда, приводящего к полученному в эксперименте изгибу зон составляет 2.4×10^{12} эл/см². На рис. VI-6 (а) показаны вычисленная форма потенциальной ямы и три нижних заполненных уровня энергии электронов. (Отметим, что согласно расчету в потенциальной яме для полупроводника p- типа появляется только одно заполненное состояние). На рис. VI-6 (б) – соответствующие распределения зарядов в потенциальной яме. Обращает на себя внимание тот факт, что плотность заряда у поверхности равна нулю и достигает максимума, равного 2.1×10^{18} эл/см³ на расстоянии $\sim 52\text{Å}$ от поверхности. Тем самым показано, что действительно при адсорбции

Cs в количестве $\Theta \sim 0.01$ на InAs вблизи поверхности должен существовать квантовый двумерный электронный канал.

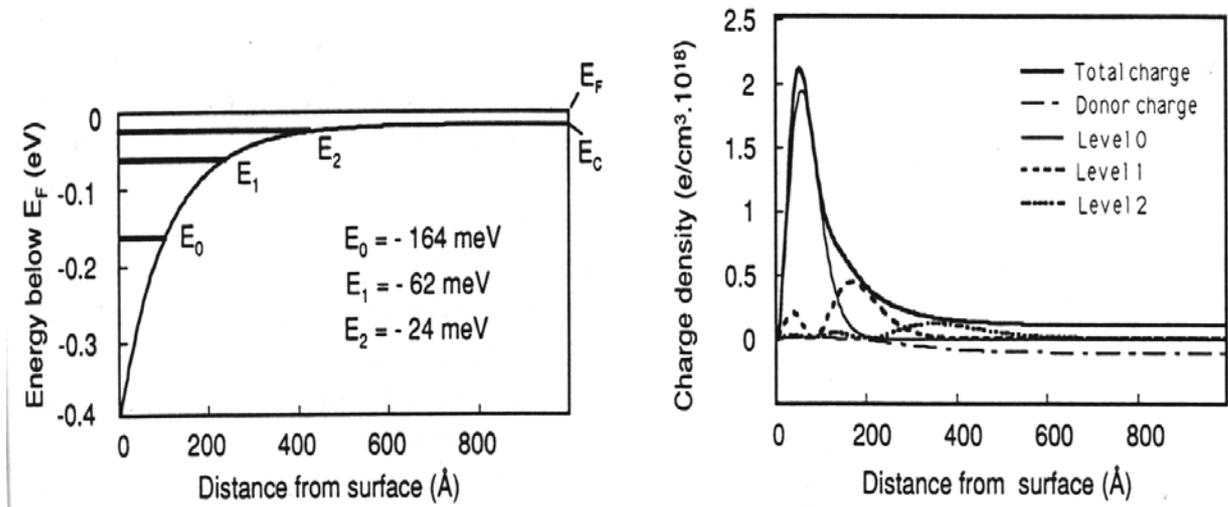


Рис. VI-6. (а) - Результаты расчетов соответствующих изгибу зон ≈ 0.4 эВ вблизи поверхности n-InAs(110): E_C демонстрирует форму потенциальной ямы; E_0 , E_1 , E_2 - энергетические положения заполненных уровней локализованных состояний. (б) - Вычисленное распределение плотности заряда для этих локализованных состояний.

Поскольку максимальная плотность заряда этого канала находится на расстоянии $\sim 50 \text{ \AA}$ от поверхности, для получения фотоэмиссии необходимо увеличить длину пробега возбуждаемых электронов, а, следовательно, использовать фотоны с достаточно малой энергией.

3. Фотоэлектронная эмиссия из двумерного канала, образованного вблизи практически чистой поверхности InAs(110) или InSb(110)

На рис. VI-7 представлены фотоэлектронные спектры в окрестности E_F от чистой (спектр 1-n) и после адсорбции ≈ 0.01 монослоя Cs (спектр 2-n) поверхности n-InAs(110) при 300K. Видно, что в результате адсорбции край валентной зоны смещается в сторону больших энергий связи (что соответствует смещению E_F вглубь зоны проводимости) и вблизи E_F появляется двойной пик. Там же представлен аналогичный пик от поверхности p- типа, который является синглетом в полном соответствии с расчетами.

Известно, что интегральная плотность двумерных состояний одной квантовой подзоны является константой, а для нескольких подзон имеет ступенчатую форму. Принимая во внимание этот факт, функцию Ферми для 300К и делая свертку с функцией Гаусса, синтезировали кривую распределения фотоэмиттированных электронов из двумерного канала для случая двух заполненных подзон (рис.VI-8).

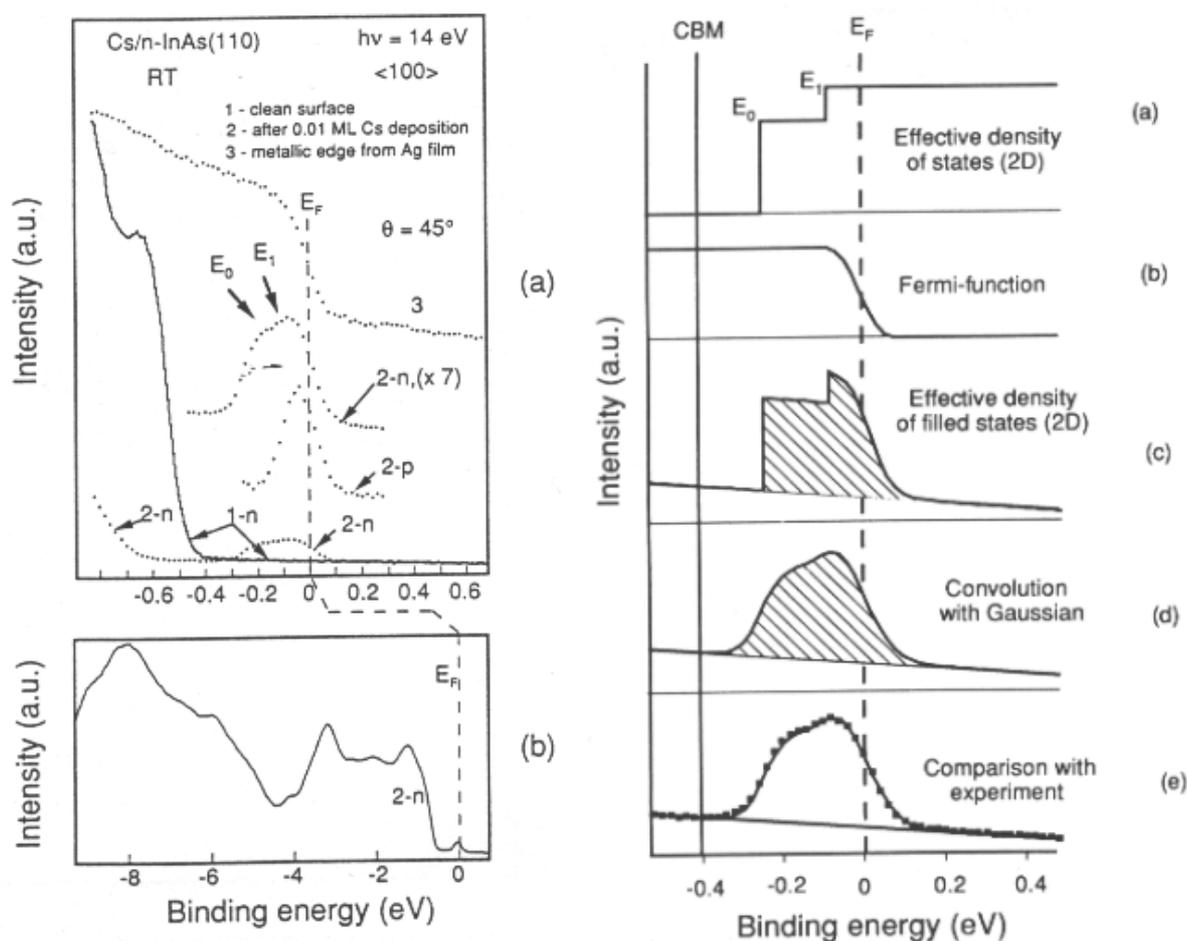


Рис. VI-7. Спектры фотоэмиссии в окрестности E_F при 300К. (а) (1-n): от чистой поверхности n-InAs(110); (2-n): после адсорбции ≈ 0.01 монослоя Cs; (2-p): спектр от образца р- типа для тех же экспериментальных условий, что и (2-n); (3): металлическая ступенька от Ag пленки. Энергия возбуждающих фотонов $h\nu = 14$ эВ. (б): спектр (2-n) в широкой области энергий.

Рис.VI-8. Процедура подгонки, представленного на рис. VI-7а пика (2-n). Использована модель двух подзон вырожденного двумерного квантового канала.

Полученное хорошее совпадение расчетной и экспериментальной кривых как для образцов n- типа (рис.VI-8), так и для p- типа является подтверждением того, что эмиссия осуществляется из двумерного электронного канала и этот канал является квантованным.

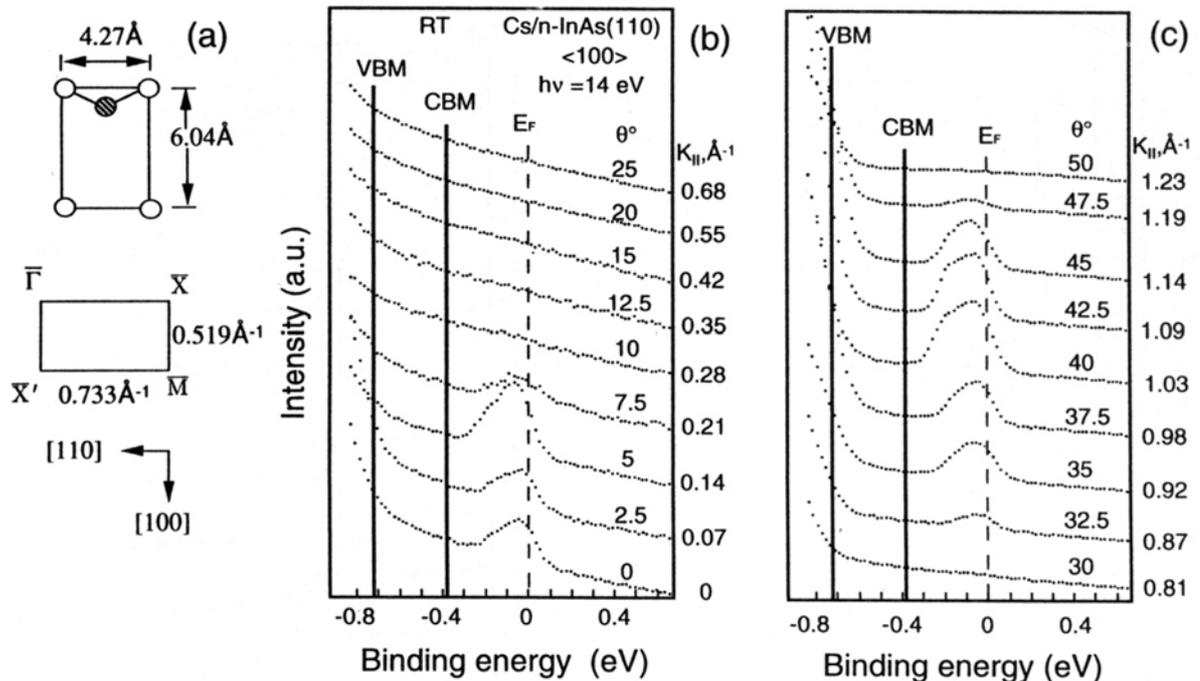


Рис. VI-9. а - Элементарная ячейка в прямом и обратном пространствах поверхности InAs(110). б и с – Фотоэмиссионные спектры от поверхности InAs(110) образца n – типа после осаждения на нее 0.01 монослоя атомов цезия для различных углов эмиссии в направлении $\bar{\Gamma}-\bar{X}'$ поверхностной зоны Бриллюэна. Энергия возбуждающих фотонов составляла 14 эВ.

Были проведены также измерения фотоэлектронной эмиссии из двумерного канала в зависимости от величины полярного угла вдоль направления $\langle 100 \rangle$ подложки, что соответствует направлению $\bar{\Gamma}-\bar{X}'$ поверхностной зоны Бриллюэна (рис. VI-9). Обнаружено, что эмиссия возникает только в окрестностях $\bar{\Gamma}$ - точек первой и второй зон Бриллюэна. Поскольку для InAs проекции $\bar{\Gamma}$ - точек объемной зоны Бриллюэна совпадают с $\bar{\Gamma}$ точками поверхностной, а минимумы зоны проводимости в InAs находятся в

Г - точках, то мы получаем дополнительный аргумент в пользу предположения о происхождении эмиссии.

Обсудим теперь форму фотоэлектронного спектра, ожидаемую при эмиссии из двумерного канала для различных углов сбора электронов энергоанализатором, т.е. для различного разрешения в К пространстве. На рис. VI-10а схематически изображена потенциальная яма (правая сторона), возникающая в результате приповерхностного изгиба зон вниз для образца n-типа и положения первых двух уровней энергии внутри двумерного электронного канала по отношению к E_F . На левой стороне рисунка изображена дисперсия этих двух уровней в К пространстве вдоль компоненты момента, параллельной поверхности. На правой стороне рис. VI-10b схематически изображена интегральная плотность этих двух заполненных состояний (заштрихованные ступеньки). Ступенчатой формы следует ожидать спектр, зарегистрированный при 0К с углом $\Delta\theta_a$ сбора электронов энергоанализатором, который в К пространстве соответствует $\Delta k_a \geq k_0$ (k_0 – момент на уровне Ферми для основного состояния). В противоположной случае - очень малого угла $\Delta\theta_a$ сбора электронов энергоанализатором, который в К пространстве соответствует $\Delta k_a \leq k_1$ (k_1 – момент на уровне Ферми для уровня E_1) можно получить дискретную форму спектра, аналогичную представленному на рис. VI-10с, т.е. зарегистрированный в эксперименте спектр должен состоять из двух изолированных пиков вместо непрерывной ступенеобразной формы. Промежуточный случай, когда угол сбора электронов энергоанализатором близок к углу, в который происходит эмиссия от двумерного электронного канала, представлен на рис. VI-10d. Естественно, на реальную форму спектра влияет ненулевая температура и экспериментальное разрешение энергоанализатора электронов. И действительно, благодаря повышению энергетического разрешения до 45 мэВ за счет снижения вклада фононов (понижив температуру образца до 30К) и улучшению углового разрешения за счет уменьшения входящей апертуры энергоанализатора, в эксперименте были

не только разрешены отдельные подзоны при фотоэлектронной эмиссии из квантованного двумерного канала (рис.VI-11), но и продемонстрирована дисперсия $E_i(k_{||})$ в окрестности $\bar{\Gamma}$ - точки. Измерение $E_1(k_{||})$ позволило оценить эффективную массу m^* электрона в окрестности минимума нижнего состояния E_0 квантового канала $m^*0.05 \approx m_0$.

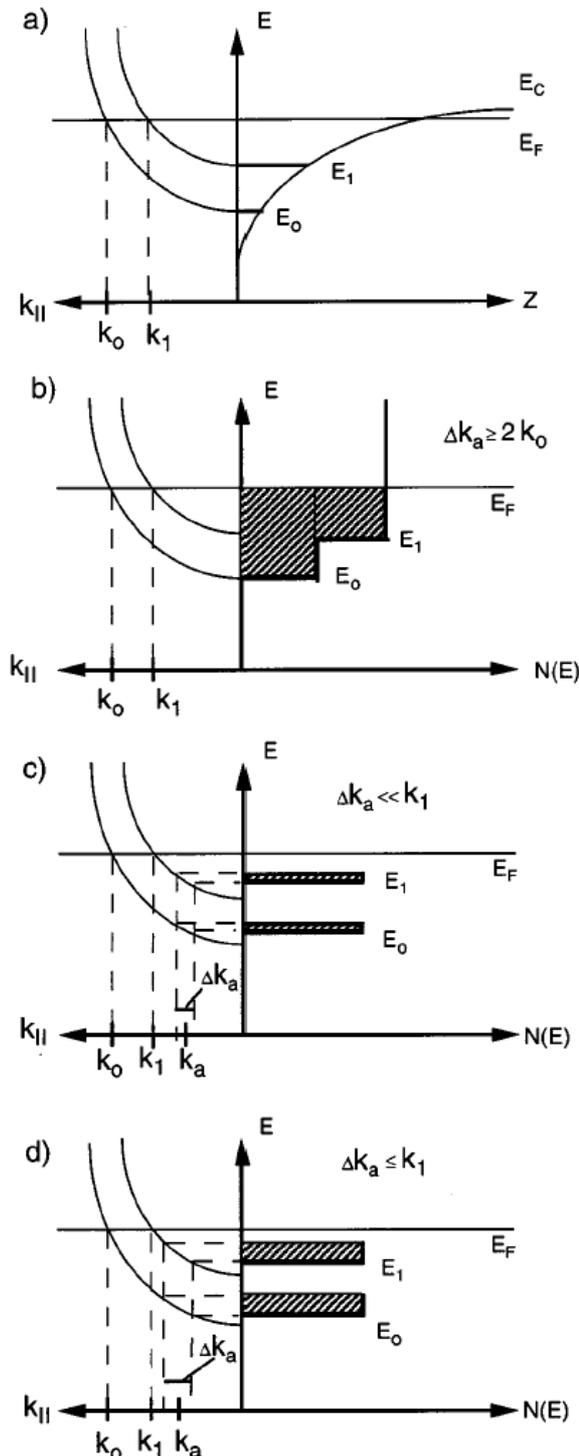


Рис. VI-10. Схематическое изображение: (а) – изгиб зон вниз для образца n-типа и (правая часть) и положения относительно E_F первых двух уровней энергии возникшего двумерного электронного канала; на левой стороне изображены ожидаемая дисперсия этих двух уровней в K пространстве. (б) – интегральная плотность заполненных состояний (правая сторона), иллюстрируемая заштрихованными ступенями. Предполагается $T=0K$ и большой угол сбора электронов анализатором. (с) – плотность заполненных состояний, регистрируемая в режиме с высоким угловым разрешением (правая сторона). Предполагается при очень малом угле сбора электронов анализатором. (d) – промежуточная ситуация.

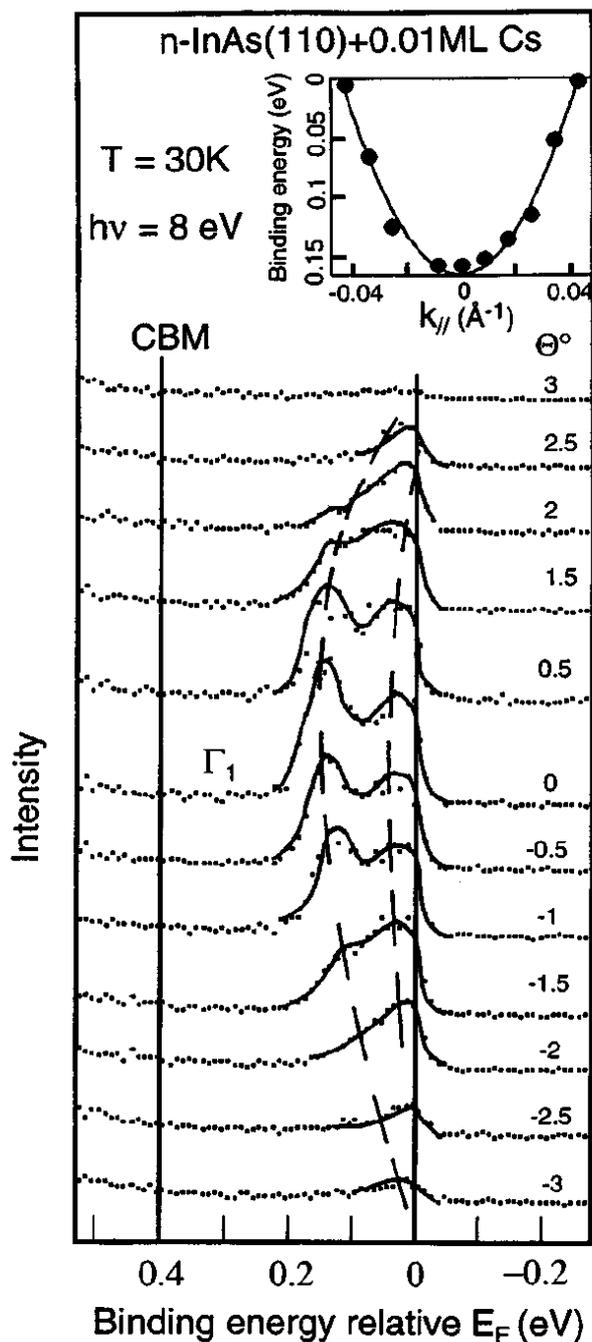


Рис. VI-11. Спектры фотоэмиссии с угловым разрешением в окрестности E_F при 30K от чистой поверхности n-InAs(110) после адсорбции ≈ 0.01 монослоя Cs. Θ - величина полярного угла, измеренного от нормали к поверхности вдоль направления $\langle 100 \rangle$ подложки, что соответствует направлению $\bar{\Gamma}-\bar{X}'$ поверхностной зоны Бриллюэна.

В заключение отметим, что аналогичные результаты (за исключением дисперсии подзон) были получены и на системе Cs/InSb(110) для подложки n-типа, а также на Na/InAs(110) для обоих типов подложки.

4. Выводы по главе VI

1. Впервые исследовано взаимодействие щелочных металлов с поверхностью узкозонных полупроводников InAs(110) и InSb(110).
2. Адсорбция при 300К сотых долей монослоя Cs на поверхности n- и p-InAs(110) вызывает закрепление E_F у поверхности в положении, достигающем $E_F \approx E_c + 0.6$ эВ, что, по-видимому, является самым высоким из всех известных положений E_F выше дна зоны проводимости.
3. Совместным решением уравнений Шредингера и Пуассона в модели желе для InAs при $E_F \geq E_c$ у поверхности образца показана возможность существования двумерного квантового электронного канала. Получены: форма потенциальной ямы, число и энергетическое положение уровней, распределение заряда, а также величина заряда поверхностных состояний, вызывающая данное закрепление E_F выше E_c .
4. Впервые получена и изучена прямая фотоэмиссия электронов из двумерного квантового электронного канала.

Глава VII. Поверхности (111) элементарных полупроводников Si и Ge и взаимодействие с ними ультратонких металлических пленок Ag и Pb

Данный цикл работ являлся первым, в котором использовались близкие к гелиевым температуры для изучения: (1) поверхностей полупроводников и (2) формирования на них границ раздела при адсорбции ультратонких металлических слоев. Для приобретения опыта естественно было начать с наиболее изученных и, казалось бы, простых систем, чтобы иметь возможность сравнения с имеющимися данными, полученными как при комнатной, так и более высоких температурах. Такими объектами в то время являлись элементарные полупроводники Si и Ge, которые состоят из одного элемента, принадлежат одной и той же группе и обладают одинаковой кристаллической структурой. Таким образом, проведение исследований, представленных в данной главе, дало возможность проверить эффективность идеи использования низких температур для изучения полупроводниковых поверхностей и границ раздела, приобрести опыт исследований при близких к гелиевым температурах и получить дополнительные знания об изучаемых системах.

1. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Si(111)-2x1 и Ag /Ge(111)-2x1

1.1. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Si(111)-2x1 в интервале 8К-300К

Практически все работы, посвященные изучению адсорбции металлов (в том числе и Ag) на поверхности полупроводников, опубликованные к моменту проведения наших исследований, были выполнены при относительно высоких температурах $T \geq 300\text{K}$. В отличие от системы Si(111)7x7-Ag, изучению которой было посвящено довольно много публикаций (см. обзор [21] и ссылки в нем), опубликованных работ по системе Si(111)(2x1)-Ag относительно мало [289, 290, 29].

При формировании границ раздела Si(111)2x1-Ag при 300К и последующих отжигах было обнаружено несколько интересных сверхструктур.

Что же касается механизма роста пленки Ag на Si(111)-2x1 при комнатной температуре, то здесь нет единой точки зрения. Действительно, в работах [289, 291] предполагается, что при $T \approx 300\text{K}$ процесс роста пленки Ag на поверхности Si(111)-2x1 происходит по механизму Франка - Ван-дер-Мерве - рост каждого последующего монослоя начинается после завершения предыдущего. В то же время имеются работы, в которых предполагаются и другие механизмы роста (см. [289] и ссылки в ней), а именно, механизм Странски - Крастанова - по завершении роста первого монослоя растут трехмерные (3D) островки и Фольмер - Вебера - рост 3D-островков.

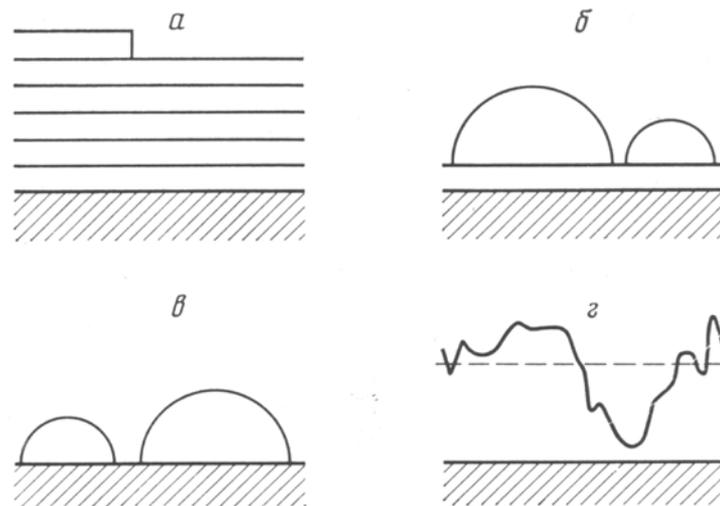


Рис. VII-1. Схематическое изображение механизмов роста пленки: а) Франка - Ван-дер-Мерве - рост каждого последующего монослоя начинается после завершения предыдущего; б) Странски - Крастанова - по завершении роста первого монослоя растут трехмерные островки; в) Фольмер - Вебера - рост 3D-островков; г) модель статистического роста пленки на охлажденную до гелиевых температур подложку.

До последнего времени считалось, что в системе Ag - Si при 300K нет характерного перемешивания атомов металла и полупроводника [292]. Однако в [29] авторы на основании своих экспериментальных данных сделали вывод, что при комнатной температуре (в отличие от температуры жидкого азота)

имеет место некоторое перемешивание атомов Ag и Si на глубине до двух монослоев кремниевой подложки. Модельные расчеты, выполненные в [293], также говорят в пользу образования поверхности с внедренными атомами.

Сравнение работ по системе Si(111)-Ag, выполненных при комнатной и при более высоких температурах, показывает, что понижение температуры, например, с $T \approx 600\text{K}$ до $\approx 300\text{K}$ может приводить к сильным изменениям в структурах границы раздела Si(111)-Ag и в механизме роста пленки. Поэтому представляло большой интерес провести аналогичные исследования в области более низких температур, близких к гелиевым (см. также [294]). Они, с нашей точки зрения, могли пролить дополнительный свет и на некоторые результаты «высокотемпературных» ($T \approx 300\text{K}$) исследований. В этой связи методами ЭОС, ДМЭ и СХПЭЭ нами проведена серия исследований поверхности (111) элементарных полупроводников в интервале температур 8K – 300K (Si) и 10K – 300K (Ge). Изучено взаимодействие с этими поверхностями ультратонких металлических пленок Ag и Pb.

1.1.1. Методика

Исследования проводились на установке ЭСКАЛАБ-5 с полусферическим энергоанализатором и двухсеточным анализатором ДМЭ. Базовое давление в камере установки составляло 5×10^{-11} Торр, а в процессе экспериментов оно не превышало $(2-4) \times 10^{-10}$ Торр. Для того чтобы достичь низких температур (до 10K) была разработана специальная приставка, позволяющая менять образцы, не нарушая вакуума. Температура образца измерялась угольным или германиевым термометром сопротивления, который крепился аналогично образцу на том же образце-держателе. Серебро испарялось с предварительно обезгаженной танталовой проволоки, нагреваемой проходящим током. Скорость напыления регулировалась в диапазоне 10^{-4} - 5×10^{-2} Å/сек и измерялась кварцевым толщиномером непосредственно в процессе осаждения серебра на образец. В работе использовались образцы Si p-типа с концентрациями легирующей примеси $\sim 10^{13}$ и $\sim 10^{18}$ см⁻³, а также n-типа с концентрациями

примеси $\sim 10^{13}$ и $\sim 10^{17}$ см⁻³. Атомарно-чистая поверхность (111) получалась скалыванием при комнатной температуре с помощью специально разработанного приспособления. Геометрия установки позволяла снимать спектры Оже в процессе напыления, не меняя положение образца. Большинство спектров Оже было снято при энергии возбуждающего пучка 3 кэВ. Измерялись амплитуды пика кремния *LVV* с энергией 92 эВ и пика серебра *MVV* с энергией 356 эВ.

Картины ДМЭ получались с помощью стандартного двухсеточного анализатора также в установке ЭСКАЛАБ-5. Энергия первичного пучка электронов изменялась в пределах 30-120 эВ. Картины ДМЭ регистрировались на фотопленку. Профили интенсивностей рефлексов измерялись фотометрированием негативов.

Напыление Ag осуществлялось на образец, находящийся при комнатной или низкой температуре. В последнем случае образец после скола охлаждался. Затем в процессе напыления атомов Ag снимались Оже-спектры, а также регистрировались картины ДМЭ, соответствующие различным значениям степени покрытия Θ . По достижении заданной толщины напыление прекращалось и производился отогрев образцов до комнатной температуры. При этом также проводились записи спектров Оже и наблюдения картин ДМЭ, но уже в зависимости от температуры для постоянных значений Θ . В случае необходимости эта процедура повторялась при дополнительных охлаждениях и нагревах.

В экспериментах, проводимых при комнатной температуре подложки, также снимались Оже-спектры и регистрировались картины ДМЭ в зависимости от степени напыления. Для части образцов по достижении определенной толщины покрытия теми же методами проводились измерения в зависимости от температуры в процессе охлаждения и последующего нагрева до комнатной температуры.

1.1.2 Статистическая модель роста пленок при низких температурах

Перед началом проведения серии измерений при низких температурах в сверхвысоком вакууме возникла необходимость понимания морфологии формирования ультратонких металлических покрытий, формируемых в этих условиях. Для этого была разработана статистическая модель роста пленок на поверхности твердого тела при температурах близких к гелиевым. Модель основана на том допущении, что при этих условиях диффузия адсорбата вдоль подложки отсутствует. Получено аналитическое выражение для экранирования подобным слоем. Адсорбция на холодную ($\sim 10\text{K}$) подложку “горячих” ($T \sim 1000\text{K}$) атомов, характеризуется: 1) высокой скоростью охлаждения этих атомов [295] и 2) отсутствием поверхностной и объемной диффузии, а также и перемешивания адсорбируемых атомов с атомами подложки [296]. Следовательно, можно ожидать, что образуется, во-первых, атомарно-резкая граница раздела металл-полупроводник (МП) и, во-вторых, пленка не будет иметь островковой структуры. При этом высокая скорость охлаждения атомов и отсутствие диффузии могут привести к образованию чрезвычайно неравновесной структуры как поверхности, так и пленки. Более того, возможен широкий спектр состояний поверхности и пленки между двумя крайними состояниями - аморфным и монокристаллическим.

Если предположить, что “упавший” на поверхность атом не меняет своего положения, то следует ожидать статистического характера распределения атомов по толщине пленки, описываемого распределением Пуассона:

$$P_m = (D^m/m!) \exp(-D)$$

где m — число атомов, расположенных друг над другом в рассматриваемом адсорбционном месте поверхности, P_m — вероятность этого события, D — средняя толщина пленки, выраженная в монослоях адсорбата.

Отсюда можно получить выражения для Оже-сигнала пленки и подложки в функции толщины пленки:

$$I_n = I_0 \exp(-d/(a/(1-\exp(-a/l_{пл})))) \quad (1)$$

$$I_{пл} = \frac{I_1}{1 - \exp(-a/l_{пл})} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{a/(1 - \exp(-a/l_{пл}))}\right) \right) \quad (2)$$

где I_n - интенсивность сигнала от подложки, $I_{пл}$ - интенсивность сигнала от пленки, I_0 - интенсивность сигнала от чистой подложки, I_1 - интенсивность сигнала от пленки толщиной 1 монослой (МС), d - средняя толщина пленки, a - постоянная решетки адсорбата, $l_{пл}$ - длина пробега Оже-электрона в пленке. Таким образом, интенсивность Оже-сигнала при росте пленки при низкой температуре изменяется экспоненциально с характерной длиной затухания $l^* = a/(1 - \exp(-a/l_{пл}))$.

1.1.3. Электронная Оже - спектроскопия

Типичные зависимости амплитуд I_{Si} и I_{Ag} Оже-пику Si (92 эВ) и Ag-(356 эВ) от Θ , снятых при низкой температуре, приведены на рис. VII-2 и VII-3. Отношение амплитуд I_{Ag} / I_{Si} в зависимости от Θ показано на рис. VII-4.

Поведение системы Si(111)—Ag при увеличении температуры образца в интервале 8К-300К после напыления при низкой температуре существенно зависит от величины Θ .

Отношение интенсивностей Оже-пику для $\Theta < 1$ в пределах ошибки измерения не меняется в процессе отжига. В то же время для образцов с $\Theta > 1$ величина I_{Ag} / I_{Si} начинает необратимо уменьшаться при $T \geq 100$ К. После достижения комнатной температуры эта величина тем меньше (по отношению к исходной при $T=8$ К), чем больше степень покрытия Θ и уменьшается примерно на два порядка для $\Theta \sim 15$. Оказалось, что такое изменение отношения интенсивностей происходит в широкой области температур 100÷350К. Подчеркнем, что характерная температура T^* , при которой указанные изменения начинают заметно проявляться, растет с увеличением степени покрытия: например, для образцов с $\Theta \approx 4$ величина $T^* \approx 200$ К, а для образцов с $\Theta \approx 15$ величина $T^* \approx 340$ К.

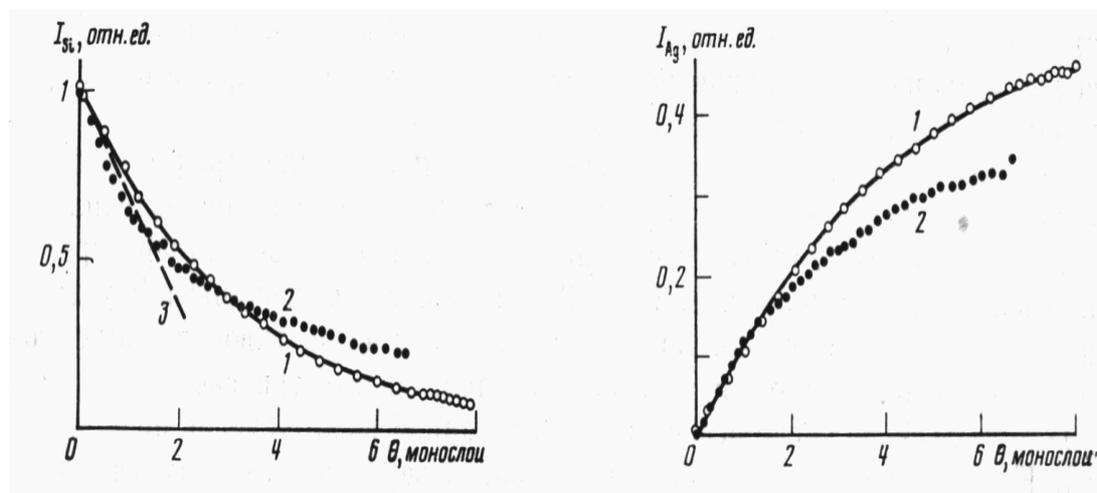


Рис. VII-2. Зависимость амплитуды Оже-сигнала Si от степени покрытия Θ : 1 - при $T = 8K$; 2-при комнатной температуре; сплошная линия - расчет по формуле (1); 3-касательная в точке $\Theta = 0$ к расчетной кривой.

Рис. VII-3. Зависимость амплитуды Оже-сигнала Ag от степени покрытия Θ : 1 - при $T = 8K$; 2-при комнатной температуре; сплошная линия - расчет по формуле (2).

Зависимости амплитуд Оже-сигналов Si и Ag при комнатной температуре от Θ в диапазоне покрытий $\sim 0 \div 1$ практически линейны (см. рис. VII-2, VII-3). Для Si эта зависимость идет круче, чем при $T=8K$. Особенно существенно различие отношений I_{Ag} / I_{Si} для $\Theta > 3$: если при 10K величина I_{Ag} / I_{Si} примерно экспоненциально зависит от Θ во всем интервале $\Theta \sim 0 \div 15$, то при комнатной температуре, как видно из рис. VII-4, от $\Theta \sim 3$ до $\Theta \sim 10$ ее можно считать линейной функцией Θ . При $\Theta > 10$ угол наклона уменьшается. В результате при $\Theta \sim 15$ отношения I_{Ag} / I_{Si} для образцов, напыленных при 300K и 8K различаются на два порядка. Охлаждение до 8K и последующий нагрев до $\sim 300K$ образцов, предварительно полученных при комнатной температуре, на амплитуды Оже-спектров практически не влияют. Как видно из рис. VII-2, VII-3, экспериментальные результаты по ЭОС, полученные при 8K, хорошо согласуются с расчетными зависимостями типа (1) и (2) при условии, что $l(92 \text{ эВ}) = 1.5 \pm 0.5 \text{ МС}$ и $l(356 \text{ эВ}) = 2 \pm 0.6 \text{ МС}$ при всех значениях Θ . Принимая среднее

расстояние между монослоями равным среднему расстоянию d между атомами Ag в кристаллическом состоянии ($d \sim 2,9 \text{ \AA}$), получаем для длин пробега электрона в пленке серебра: $l(92 \text{ эВ}) = 4.4 \pm 1.4 \text{ \AA}$ и $l(356 \text{ эВ}) = 6.0 \pm 1.7 \text{ \AA}$.

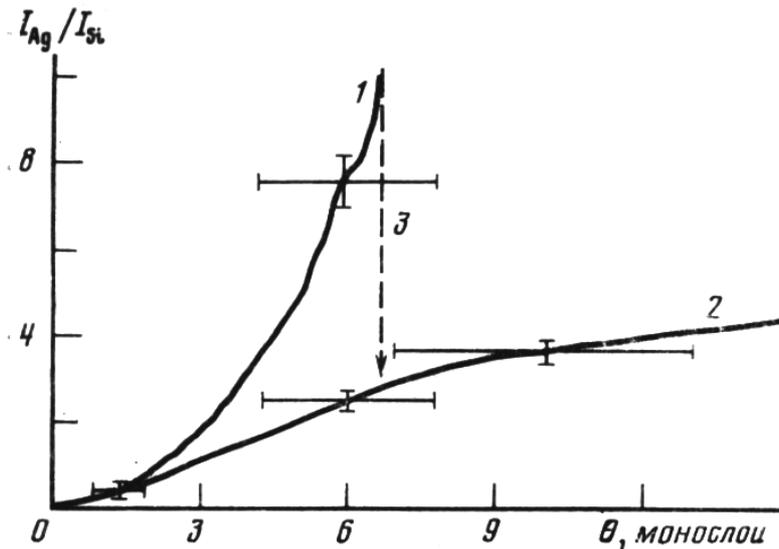


Рис. VII-4. Отношение амплитуд Оже-сигналов серебра и кремния: 1 - при 8К; 2- при комнатной температуре. 3 - изменение отношения I_{Ag} / I_{Si} в процессе отогрева до комнатной температуры образца с пленкой, полученной при 8К.

И так, мы приходим к заключению, что при низкотемпературной адсорбции атомов серебра на поверхности Si(111)-2x1, пленка Ag формируется таким образом, что для всех исследованных значений Θ зависимости $I_{Si}(\Theta)$ и $I_{Ag}(\Theta)$ хорошо описываются в рамках статистической модели Пуассона с одним подгоночным параметром 1 , зависящим от энергии электронов. Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что кривые $I_{Ag}(\Theta)$ для $T = 8\text{K}$ и 300K совпадают (в пределах точности измерений) во всем интервале Θ от 0 до ≈ 1 . Это позволяет полагать, что при 300К и при 8К атомы Ag локализуются на поверхности, а не под верхним слоем атомов Si (как это имеет место при $T \geq 300\text{K}$ [297]), т. е. нет существенного перемешивания атомов Ag и Si.

Теперь рассмотрим область $\Theta \geq 1$. Все экспериментальные точки $I_{Ag}(300\text{K}, \Theta)$ лежат ниже, чем точки $I_{Ag}(10\text{K}, \Theta)$. Это говорит о том, что при 300К с

ростом Θ в области $\Theta \geq 1$ над первым монослоем растут трехмерные островки Ag (механизм Странски - Крастанова). Сделанный вывод согласуется также и с данными рис. VII-4.

Сделанные заключения о механизмах роста пленок Ag на поверхности Si(111)-2x1 при низкой и комнатной температурах хорошо согласуются и с результатами по отогреву пленок до комнатной температуры. Как видно из рис. VII-4, для $\Theta \geq 1$ величина I_{Ag}/I_{Si} в процессе отогрева до комнатной температуры уменьшается. При этом отогрев до $\approx 100\text{K}$ независимо от величины Θ заметных изменений I_{Ag}/I_{Si} не дает. Поэтому есть основание полагать, что поверхностная диффузия атомов Ag и их сегрегация в островки в интервале температур 8К-100К практически отсутствуют. В то же время при $T \geq 100\text{K}$ атомы серебра начинают заметно мигрировать по поверхности и собираются в островки. При этом некоторые участки поверхности «очищаются» от пленки серебра и измеряемый Оже-сигнал от Ag уменьшается, а от Si увеличивается. Конечное значение I_{Ag}/I_{Si} достигает величины, которая соответствует напылению Ag при комнатной температуре до аналогичных Θ .

1.1.4. Дифракция медленных электронов

Картины ДМЭ от чистых поверхностей (111) образцов кремния, сколотых при комнатной температуре, соответствовали, как правило, однодоменной сверхструктуре Si(111)-2x1. Эта структура сохранялась неизменной и при последующем охлаждении образцов до 8К. Сверхрефлексы были четко выражены и располагались вдоль $\langle 211 \rangle$.

В процессе напыления серебра на сколотую поверхность кремния в зависимости от T и Θ наблюдалось большое разнообразие картин ДМЭ, соответствующих структурам Si(111)-2x1, Si(111)-1x1, Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{7}R$ ($\pm 19.1^\circ$), трех доменной Si(111)-3x1 и Ag(111)-1x1. При этом для $\Theta \sim 1.2 \div 1.3$, когда напыление производилось при комнатной температуре, удавалось одновременно наблюдать все перечисленные выше структуры (см. рис. VII-5 а). На рис. VII-5, б представлена дифракционная картина, получаемая после

напыления Ag до $\Theta \approx 0.7-0.8$ при 10К с последующим отогревом образцов до комнатной температуры, а на рис. VII-5в- условная схема расположения рефлексов для различных структур, изображенных на рис. VII-5 а, б.

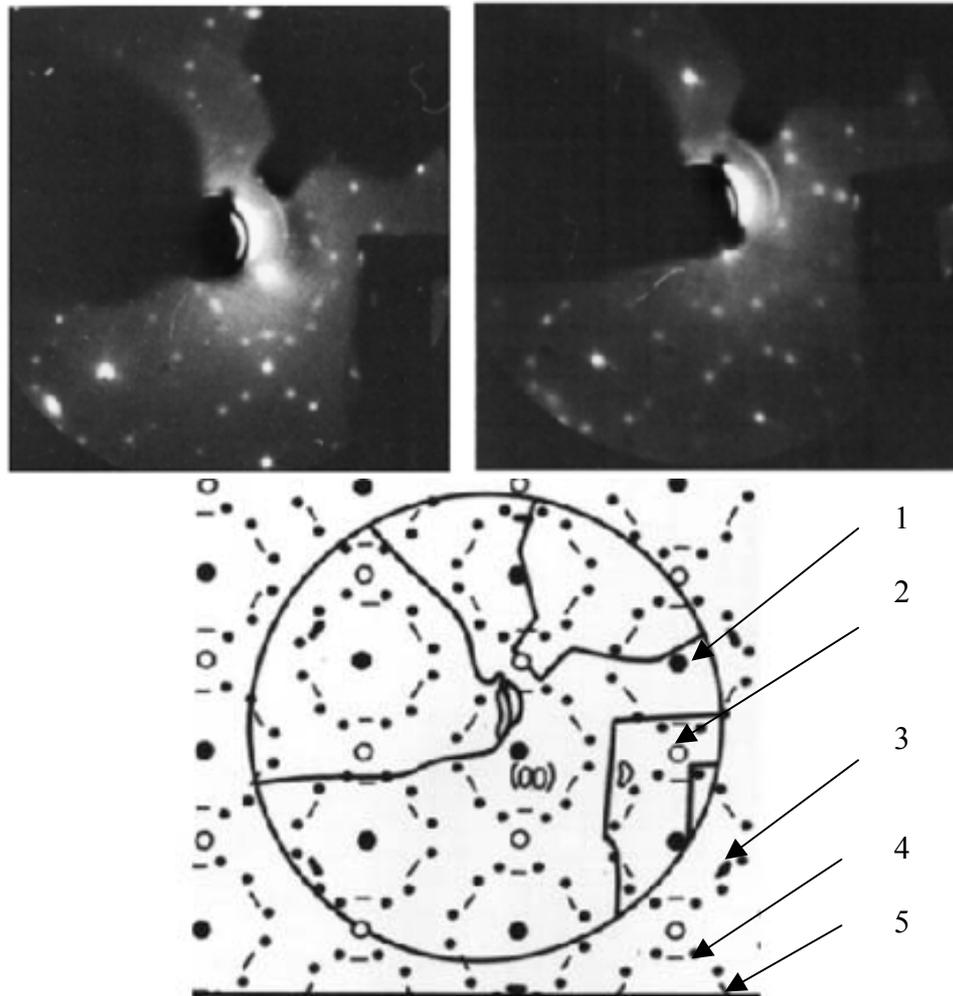


Рис. VII-5. Картины ДМЭ от сколотой поверхности Si(111) после напыления серебра: а) напыление при комнатной температуре. $\Theta = 1.25$, энергия пучка $E_p = 38$ эВ; б) напыление при 8К с последующим отжигом до комнатной температуры, $\Theta = 0.75$, $E_p = 45$ эВ; в) схема расположения рефлексов различных структур: 1 - Si(111) -1x1; 2 - Si(111)-2x1; 3 - Ag(111)-1x1; 4 - Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R(\pm 19.1^\circ)$ -Ag; 5 - Si(111)-3x1-Ag.

Основные результаты, полученные нами в этой работе методом ДМЭ, собраны в таблице VII-1, где представлены области существования различных структур в зависимости от степени покрытия поверхности серебром,

температуры напыления и других факторов. Наличие этой таблицы позволяет опустить детальное изложение экспериментальных результатов по ДМЭ и сразу перейти к их обсуждению.

Напыление атомов Ag при 8К не оказывает сильного влияния на сверхструктуру Si(111)-2x1. Отсюда напрашивается вывод: адсорбируемые атомы Ag при 8К очень слабо взаимодействуют с поверхностью Si(111)-2x1, т.е. при столь низкой температуре, по-видимому, происходит физическая, а не химическая адсорбция атомов Ag.

Действительно, в процессе напыления при низкой температуре подложки картину ДМЭ Si(111)-2x1 удается наблюдать до покрытия поверхности атомами серебра в 1.5-2 слоя. Подчеркнем, что при росте покрытия невидимыми становятся практически одновременно как сверхструктурные, так и основные рефлексы (последние ответственны за структуру Si(111)-1x1). Поскольку в опытах по ДМЭ регистрируются лишь упруго рассеянные электроны, становится ясно, что исчезновение всех рефлексов ДМЭ от поверхности Si(111) при $\Theta \approx 3$ означает непрозрачность пленки Ag с $\Theta \approx 3$ для регистрируемых электронов с энергией ≈ 100 эВ. Следовательно, из данных ДМЭ также возможно (правда, достаточно грубо) оценить длину пробега 1 электронов с энергией ≈ 100 эВ без потерь энергии. Это значение находится в согласии с величиной длины пробега электронов, полученной нами из экспериментальных данных по ЭОС.

Полное отсутствие рефлексов ДМЭ от Ag(111) при $\Theta < 3-4$ или наличие лишь сильно размытых рефлексов (пятен) при $\Theta > 3-4$, размер которых сравним с расстоянием между ними, говорит о том, что атомы Ag, адсорбируемые при 8К, образуют сильно неупорядоченную структуру. Таким образом, мы приходим к заключению, что при низкотемпературной адсорбции атомов Ag на поверхность Si(111)-2x1 формируется слабо взаимодействующая с подложкой пленка серебра, имеющая неупорядоченную структуру.

Для образцов, полученных напылением при 8К, было обнаружено, что в процессе нагрева до $T > 100\text{К}$ существует некоторое критическое значение степени покрытия Θ^* порядка $0.4 \div 0.5$, выше которого при $\Theta > \Theta^*$ на поверхности происходит необратимый фазовый переход типа $\text{Si}(111)\text{-}2 \times 1 \Rightarrow \text{Si}(111)\text{-}1 \times 1$. Это проявляется как исчезновение сверхрефлексов. Более того, температура такого перехода существенно зависит от степени покрытия и тем ниже, чем больше Θ . Исчезновение сверхструктурных рефлексов при нагреве может быть интерпретировано как следствие усиления взаимодействия адсорбированных атомов Ag с поверхностью Si(111) за счет перехода их из состояния физической адсорбции в состояние химической, т.е. в сильно связанное состояние; при этом переход носит термоактивационный характер. Усиление взаимодействия приводит к локальному нарушению трансляционной симметрии, соответствующей сверхструктуре. Важно подчеркнуть, что для «удаления» сверхструктуры 2×1 при $T > 100\text{К}$ необходимо иметь $\Theta \geq \Theta^* \approx 0.4\text{-}0.5$.

1.1.5. Исследование методом СХПЭЭ

СХПЭЭ может дать дополнительную информацию о процессе формирования границ раздела МП, благодаря тому, что в его спектрах можно одновременно наблюдать особенности, связанные как с поверхностью, так и с объемом кристалла. Для записи спектров использовалась вторая производная с амплитудой модуляции $1 \div 1.5$ В. Энергия первичного пучка электронов составляла 200 эВ.

На рис. VII-6. представлены спектры ХПЭЭ для системы Si(111)-Ag, зарегистрированные в процессе напыления при 10К (а) и 300К (б). При низкой температуре амплитуда поверхностного плазмона (SP) уменьшается при напылении серебра в той же степени, как и объемного (BP). Поскольку SP в отличие от BP локализован вблизи поверхности, естественен вывод о том, что на процесс рассеивания SP не влияет наличие серебряного покрытия.

Табл. VII-1. Основные сверхструктуры, обнаруженные для системы Si(111)-Ag и условия их формирования

Условие эксперимента	Si(111)-2x1	Si(111)-1x1	Si(111)- $\sqrt{7}x\sqrt{7}R(\pm 19.1^\circ)$	Si(111)-3x1-Ag	Ag(111)-1x1	Фон
Напыление при комнатной температуре	$0 \leq \Theta \leq 2$	$2 \leq \Theta \leq 22$ (или выше)	$0.2-0.3 \leq \Theta \leq 2.5$, наиболее отчетливо видна при $\Theta \approx 1.2-1.3$	$0.5 \leq \Theta \leq 3 - 6$	$\Theta \geq 0.5$	слабый
Напыление при 8K	$0 \leq \Theta \leq 3$	не набл.	не набл.	не наблюдается	не наблюдается	1. однородный; сильно возрастает до $\Theta \leq 3-4$ 2. появляются области повыш. интенсивности при $\Theta \geq 3-4$
Процесс отогрева до комнатной температуры	1. сохраняется при $\Theta \leq 0.4-0.5$ 2. претерпевает превращение $2x1 \Rightarrow 1x1$ при $0.4 - 0.5 \leq \Theta \leq 3$	возникает из фона или структуры 2x1 при $\Theta \geq 0.4-0.5$	возникает из фона в виде размытых пятен, которые превращаются в рефлексы; $0.2-0.3 \leq \Theta \leq 1$	возникает из фона в виде колец, которые разбиваются на отдельные рефлексы	возникает из: 1. однородного фона при $0.7 \leq \Theta \leq 3 - 4$ 2. областей повышенной интенсивности при $3 - 4 \leq \Theta \leq 12$	уменьшается и трансформируется в различные структуры
Наблюдение при комнатной температуре после отогрева	$\Theta \leq 0.4-0.5$	$0.4-0.5 \leq \Theta \leq 11$ (или выше)	$0.2-0.3 \leq \Theta \leq 1$	$0.7 \leq \Theta \leq 2-4$	$\Theta \geq 0.7$	слабый
Примечания			структура чувствительна к условиям вакуума: при $p \geq 3 \cdot 10^{-10}$ Торр не наблюдается	по-видимому, обусловлена двойной дифракцией	рефлексы слегка размываются по окрестности	

Следовательно, уменьшение амплитуд обоих плазмонов с увеличением напыления Ag связано лишь с экранированием анализируемых электронов серебряной пленкой. Таким образом, мы можем предположить, что при 10К происходит физическая адсорбция атомов Ag. С другой стороны, при 300К в отличие от объемного, поверхностный плазмон почти полностью исчезает уже при достижении серебряного покрытия $\Theta < 1$ МС. Следовательно, при комнатной температуре адсорбция Ag сопровождается резким усилением рассеяния электронов на поверхности.

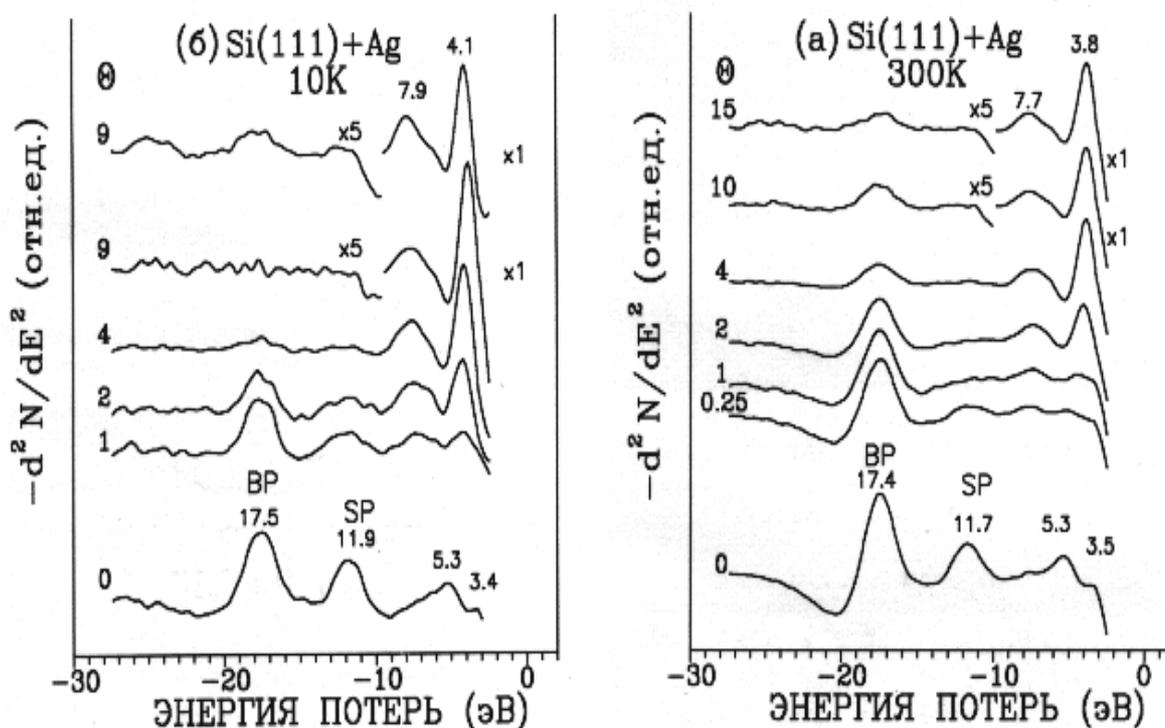


Рис. VII-6. Спектры ХПЭЭ для системы Si(111)-Ag, зарегистрированные в процессе напыления серебра при 300К (а) и 10К (б). SP и BP - поверхностный и объемный плазмоны соответственно. Верхний спектр на рис. VI-6а получен после нагрева образца до 300К с последующим возвращением к 10К.

Отсюда следуют два вывода: 1) о сильном химическом взаимодействии между адсорбатом и подложкой (хемосорбция) и 2) об однородном распределении атомов Ag в первом монослое, что соответствует модели

Странски - Крастанова роста пленки при комнатной температуре. Выводы, сделанные по результатам СХПЭЭ прекрасно согласуются с выводами, сделанными нами ранее по результатам исследований методами ДМЭ и ЭОС.

1.2. Начальные стадии формирования границ раздела Ag /Ge(111)-2x1 в интервале 10К-300К

Сколота при 300К поверхность Ge является реконструированной с удвоением периода в направлении $\langle 112 \rangle$. При последующем изменении температуры образца в интервале $\Delta T \sim 10\text{К} - 300\text{К}$ картина ДМЭ сохраняется [298]. В процессе напыления Ag на поверхность Ge (111)-2x1 при комнатной температуре подложки дифракционная картина существенно зависит от степени покрытия Θ . Сверхструктурные рефлексы полностью исчезают при $\Theta \sim 0.5 - 1$, а основные - при $\Theta \sim 5$. Структура Ag(111)-1x1, кристаллографические направления которой совпадают с аналогичными направлениями в подложке, начинает формироваться при $\Theta \sim 1-1.5$, что соответствует [299].

Часть сколотых при 300К образцов охлаждали до $T \sim 10\text{К}$, после чего также проводили напыление Ag. Результаты этих опытов оказались существенно отличными от полученных при 300К и описанных выше: сверхструктурные рефлексы полностью исчезали уже при $\Theta \sim 0.1-0.2$. В интервале $\Theta \sim 1-2$ полностью исчезали и основные рефлексы от подложки. В целом же при напылении Ag с ростом Θ , как и при комнатной температуре, наблюдалось увеличение фона. Рефлексы Ag становятся заметными при $\Theta \geq 2$. При этом их расположение на картинах ДМЭ оказалось таким же, как и при 300К, но размер каждого из них был заметно больше.

Система Ge (111)-2x1+Ag существенно отличается по степени химического взаимодействия при низкой температуре. Действительно, при 10К уже с $\Theta \sim 0.1-0.2$ полностью исчезают сверхструктурные рефлексы. По-видимому, это свидетельствует о том, что атом Ag, севший на поверхность при 10К, сразу же связывается с ней химически, что и вызывает переход Ge(111)-2x1 \Rightarrow Ge(111)-1x1. Следовательно, энергия активации взаимодействия

поверхностных атомов Ge с Ag очень мала или полностью отсутствует. Сравнение с системой Si(111)-2x1+Ag [см. 3.2] показывает, что в последнем случае химическое взаимодействие проявляется только в процессе отогрева образца выше $T \sim 100\text{K}$. Это однозначно свидетельствует о наличии энергии активации. $\Theta^* \sim 0.4-0.5$, что существенно выше, чем в системе Ge(111)-2x1+Ag. В пользу сильного химического взаимодействия свидетельствует также исчезновение при 10K основных рефлексов Ge(111) при $\Theta \sim 2$. Его нельзя объяснить экранированием пленкой серебра, так как в системе Si(111)+Ag, полученной в тех же условиях, основные рефлекссы подложки наблюдаются до $\Theta \sim 3-5$. Следовательно, в результате химического взаимодействия атомов германия с разупорядоченной системой атомов серебра происходит существенное нарушение трансляционной симметрии поверхности подложки.

Сделан также вывод о том, что при комнатной температуре серебряная пленка на поверхности Ge(111)-2x1 растет по механизму Франка-Ван-дер-Мерве или, в крайнем случае, по механизму Странски - Крастанова (когда по завершении роста первого монослоя начинают расти трехмерные островки).

Исследование этой системы методом СХПЭЭ показали, что в отличие от системы Si-Ag поверхностный плазмон при напылении серебра исчезает быстро, как при низкой, так и при комнатной температуре. Это подтверждает вывод о низком значении энергии активации химического взаимодействия или о полном ее отсутствии.

Выводы по разделу 1

Впервые проведены комплексные электронно-спектроскопические исследования поверхности (111) элементарных полупроводников в интервале температур 8K – 300K (Si) и 10K – 300K (Ge). Изучено также формирования на них ультратонких покрытий серебра.

Сделаны выводы:

1) о влиянии адсорбции Ag на структуру и электронные свойства подложек,

2) о степени химического взаимодействия Ag с Si(111)-2x1 и Ge(111)-2x1 при низкой температуре, в процессе отогрева и при 300К,

3) о структуре и морфологии растущих пленок.

Показано, что при низкой температуре на поверхностях (111) элементарных полупроводников формируется сильно разупорядоченный слой серебра. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными из статистической модели позволило определить длины пробега электронов в таком серебре. Проведение экспериментов при комнатной температуре и сравнение с низкотемпературными данными позволило уточнить модели роста пленок при комнатной температуре.

Выявлено существенное различие в формировании систем Si(111)2x1+Ag и Ge(111)2x1+Ag при низкой температуре. Так, например, адсорбция серебра на Si(111)2x1 может характеризоваться как физическая, которая не влияет на структуру и электронные свойства подложки, что доказывается, в частности сохранением трансляционной симметрии на поверхности подложки и отсутствием рассеяния поверхностных плазмонов. И наоборот, адсорбция серебра на Ge(111)2x1, по-видимому, является химической с малой энергией активации или ее полным отсутствием, что радикально меняет атомную структуру и электронные свойства подложки. Это доказывается, в частности, полным разрушением трансляционной симметрии на поверхности подложки и распадом поверхностных плазмонов.

2. Граница раздела Pb/Si(111)-1x1-H: идеальный барьер Шоттки

2.1 Введение

Во время работ по исследованию элементарных полупроводников мы обратили внимание на появление в литературе нескольких публикаций, посвященных новой методике приготовления изучаемой нами поверхности Si(111): пассивация поверхности атомами водорода в жидких реактивах [300, 301]. Это исключительно важно по ряду причин. Согласно Шоттки, барьер на границе раздела металл-полупроводник (ГРМП) определяется разностью между

электронным сродством полупроводника $\chi_{\text{ПП}}$ и работой выхода металла $\phi_{\text{М}}$. Однако, эта модель не работает, т.к. по тем или иным причинам на ГРМП всегда появляется большая плотность состояний, которые закрепляют уровень Ферми. Распределение поверхностных состояний и, следовательно, положение E_{F} в запрещенной зоне зависит от способа приготовления границы раздела.

С целью получения идеальной границы раздела, удовлетворяющей модели Шоттки, было выполнено большое число исследований, посвященных поиску инертных ГРМП. В частности, было показано, что, например, граница раздела Pb/Si (111) - резкая (отсутствует взаимная диффузия) и на ней не обнаруживается какого - либо заметного химического взаимодействия между контактирующими материалами. Однако даже при большой толщине пленки свинца на этой границе раздела существуют оборванные ненасыщенные связи, которые наследуются от чистой поверхности кремния и закрепляют E_{F} [302]. Поэтому было бы интересно получить пассивированную поверхность кремния, без состояний в запрещенной зоне и на ее основе изучить формирование границы раздела Pb/Si (111).

Как оказалось, поверхность, приготовленная путем пассивации атомами водорода химическим способом в жидких реактивах, обладает рядом уникальных свойств. Например, поверхность Si(111) образца, помещенного прямо из воздуха в сверхвысоковакуумную камеру, без какой-либо дополнительной обработки позволяет получить идеальную дифракционную картину 1×1 , что говорит об отсутствии обнаружимой адсорбции и высокой степени совершенства поверхности. К тому времени появились первые публикации по изучению совершенства этой поверхности методом инфракрасной спектроскопии на образцах n- и p- типов. В двух работах использовались методы сканирующей туннельной спектроскопии и ФЭС для изучения этой поверхности на образцах n-типа [303]. Однако известно, что метод ФЭС может дать однозначный ответ о совершенстве поверхности и отсутствии в запрещенной зоне поверхностных состояний только при

одновременном исследовании образцов обоих типов. Кроме того, представлялось необычайно интересным изучить формирование границ раздела такой, казалось бы, совершенно инертной поверхности полупроводника с металлами. К тому времени в литературе публикации подобных измерений отсутствовали.

Была освоена методика приготовления в жидких реактивах поверхности Si(111)1x1-H, пассивированной химическим способом атомами водорода. Для изучения этой поверхности на образцах n- и p- типов были выбраны методы ФЭС глубоких уровней и валентной зоны с использованием синхротронного излучения. Кроме того, была поставлена задача изучить начальные стадии формирования границы раздела этой пассивированной поверхности с металлической пленкой при адсорбции Pb. Свинец был выбран в связи с тем, что этот металл слабо взаимодействует с поверхностью кремния.

В данной работе впервые показано: (i) Поверхность Si(111) - H не обладает состояниями в запрещенной зоне. (ii) Граница раздела между этой поверхностью и пленкой Pb является резкой и инертной. (iii) Контакт Pb/Si (111) удовлетворяет модели Шоттки. (iv) В зависимости от способа приготовления системы Pb/Si (111) можно закрепить E_F практически в любом месте запрещенной зоны (до настоящего времени не обнаружены другие системы, обладающие таким свойством).

Поверхность Si(111) - H была приготовлена химическим способом [304]. Высокоразрешающая фотоэлектронная спектроскопия (≈ 55 мэВ для фотонов с энергией 120 эВ) глубоких уровней и валентной зоны проводилась с использованием синхротронного излучения (LURE, Франция). Свинец напылялся из Кнудсеновской ячейки при комнатной температуре подложки.

2.2. Чистая поверхность Si(111) - H

На рис. VII-7 представлены фотоэлектронные спектры от поверхности Si(111) - H для \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна. Пики (a) и (a') соответствуют связям H - Si и Si - Si [14]. Кроме того, было проведено

исследование с высоким энергетическим разрешением глубоких уровней Si 2p и проведен анализ этих пиков с разложением на объемную и поверхностные компоненты.

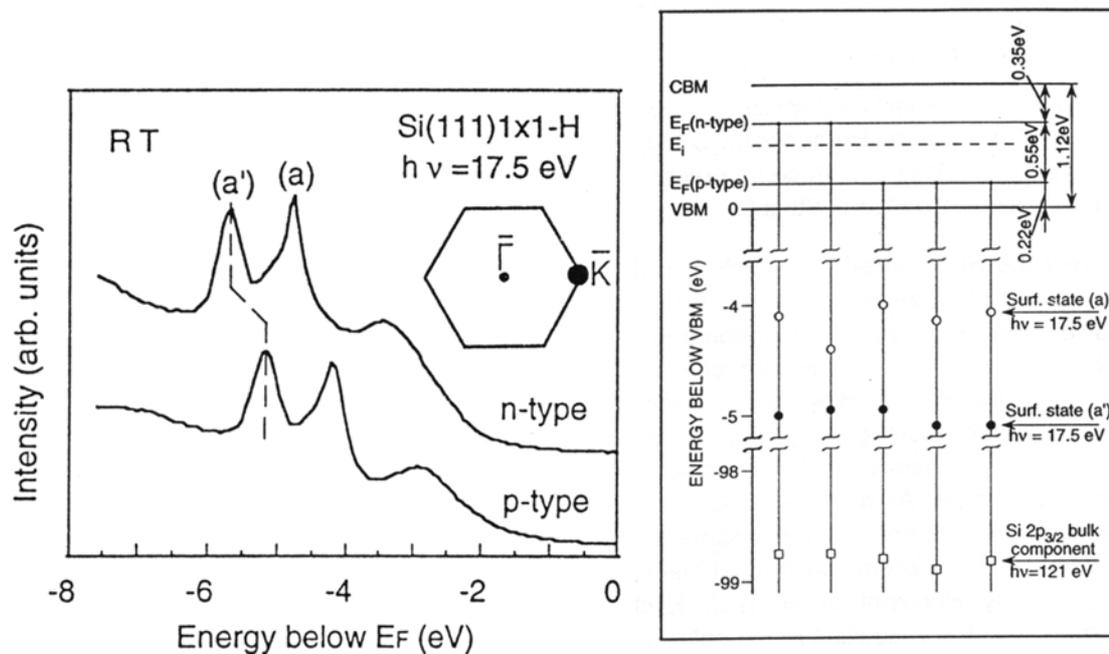


Рис. VII-7. Фотоэлектронные спектры валентной зоны от поверхности Si(111)1x1 - H для образцов n- и p- типов, снятые при комнатной температуре вблизи \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна; (a) и (a') - поверхностные состояния.

Рис. VII-8. Диаграмма, демонстрирующая энергетические положения поверхностных состояний (a) и (a'), а также объемных компонент глубоких уровней Si 2p_{3/2} относительно E_F в объеме для пяти образцов (двух: n-типа и трех: p-типа).

Такой анализ позволил определить с высокой точностью положение E_F . На рис. VII-8 представлены положения пиков (a) и (a'), а также объемных компонент Si 2p относительно положений E_F в объеме исследованных образцов. Тот факт, что энергетическое положение каждого из пиков не зависит от конкретного образца и типа легирования доказывает, что E_F не закрепляется на поверхности Si(111) - H, т.е. имеет место наличие плоских зон при поверхности. Этот вывод согласуется с результатами расчетов [305] и

экспериментов по туннельной спектроскопии [306]. Анализ пиков (a) и (a'), а также Si2p приводит к еще одному важному выводу - о высоком совершенстве поверхности Si(111) - H.

2.3. Граница раздела Pb/Si(111) - H

На поверхность Si(111)-H, не обладающую поверхностными состояниями в запрещенной зоне и удовлетворяющую условиям плоских зон (уровень E_F не закреплен), напылялся свинец. При этом для изучения формирования границы раздела дополнительно проводилось исследование глубоких уровней Pb 5d. По поведению интенсивности пиков Pb 5d с увеличением степени покрытия сделан вывод о росте пленки на данной подложке по механизму Странски - Крастанова (за монослойным покрытием наблюдается рост островков). На рис.VII-9 представлены спектры, аналогичные таковым на рис.VII-7, но для \bar{M} точки поверхностной зоны Бриллюэна. Наличие пика (a') после напыления 2.5 МС свинца и отсутствие его уширения говорят о слабом взаимодействии свинца с подложкой. Сдвиг спектра после напыления соответствует смещению E_F к зоне проводимости. Нагрев образца до $\sim 200^\circ\text{C}$ практически возвращает спектр валентной зоны к первоначальному виду. Анализ поведения спектров глубоких уровней Si 2p при напылении свинца и результат разложения их на поверхностные и объемную компоненты также доказывают наличие смещения E_F в сторону зоны проводимости и подтверждают вывод о слабом взаимодействии свинца с подложкой.

При покрытии ~ 25 монослоев положение E_F у поверхности стабилизируется и достигает величины ~ 100 мэВ ниже дна зоны проводимости. Такое смещение уровня Ферми соответствует изгибу зон вниз и является необычным для поверхности Si(111) на образцах n - типа.

Кроме того, анализируя эти данные и результаты, полученные в [307] удалось показать (рис.VII-10), что в зависимости от способа приготовления системы Pb/Si (111) можно закрепить E_F практически в любом месте запрещенной зоны (до настоящего времени не обнаружены другие системы,

обладающие таким свойством). Кроме того, по-видимому, в данной работе был достигнут предел Шоттки. Действительно $\Phi_{bn} = \Phi_m - \chi_{ПП} = 0.07$ эВ, что прекрасно коррелирует с нашими измерениями – 0.1 эВ.

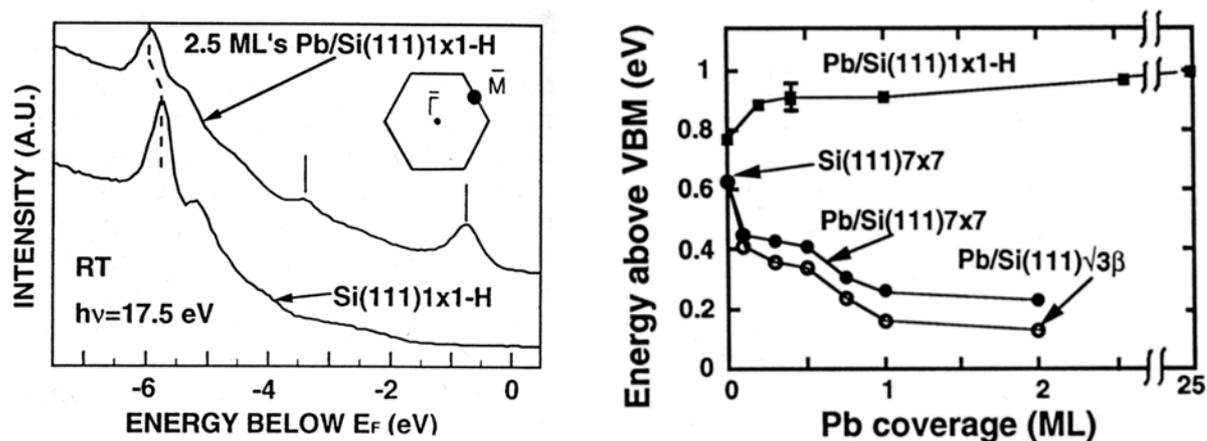


Рис. VII-9. Фотоэлектронные спектры валентной зоны от поверхности Si(111)1x1 - H для образцов n- типа, снятые при комнатной температуре вблизи \bar{M} точки поверхностной зоны Бриллюэна: после пассивации водородом (нижняя кривая) и последующего покрытия 2.5 МС РЬ.

Рис. VII-10. Смещение положения E_F при границе раздела Pb/Si (111) для образцов n- типа в зависимости от степени покрытия Pb и способа приготовления поверхности. Начальное положение E_F для Si (111)-H соответствует условию плоских зон и поэтому зависит от концентрации примесей.

Выводы по разделу 2

Впервые методом фотоэлектронной спектроскопии изучена приготовленная химическим способом поверхность Si(111)1x1-H одновременно для образцов n- и p-типа. Было обнаружено следующее:

1) высокое совершенство поверхности и отсутствие поверхностных состояний в запрещенной зоне;

2) сформированная на этой “идеальной” поверхности граница раздела с РЬ является, по- видимому, к настоящему моменту единственной, удовлетворяющей пределу Шоттки (когда барьер равен разности между

работой выхода металла и электронным средством полупроводника для материалов, образующих контакт);

3) в зависимости от способа приготовления системы Pb/Si(111) можно закрепить E_F у поверхности практически в любом месте запрещенной зоны. Это наблюдение является само по себе уникальным, если иметь в виду, что рассматривается только одна пара металл - полупроводник

3. Тонкая структура глубокого уровня Si 2p, полученного от поверхности Si(111)7x7 при низких температурах методом высокоразрешающей фотоэлектронной спектроскопией с угловым разрешением

Уже при изучении поверхности Si(111)1x1-H мы столкнулись с необходимостью проводить анализ спектров Si 2p. Анализ фотоэлектронного спектра глубокого уровня сводится к разложению его на компоненты, что дает ценную информацию о различных химических состояниях данного атома на поверхности твердого тела. Действительно, разные окружения данного атома приводят к различиям в электростатической экранировке глубоких уровней и, как следствие, к различным их энергетическим положениям. Т.е. появляется возможность по энергетическому положению и амплитуде каждой компоненты спектра сделать выводы о положении и количестве соответствующих ей атомов в элементарной ячейке. Имея в виду этот подход к разложению спектра, мы обратили внимание на существующие в литературе разложения спектра глубокого уровня Si 2p структуры поверхности Si(111)-7x7.

Эта сверхструктура, несомненно, является наиболее исследованной среди всех структур поверхностей твердых тел, как чистых, так и покрытых адсорбатами. Ее атомная структура (DAS - модель [308]) была выяснена лишь спустя ~20 лет после обнаружения методом ДМЭ (рис. Рис.VII-11). Согласно DAS - модели, элементарная поверхностная двумерная ячейка включает несколько типов позиций атомов: 12 адатомов, 18 димеров, 36 - и т.п. Несмотря на такую сложность структуры, для разложения пика Si 2p на составляющие использовался подход, при котором считалось, что существуют лишь объемная

и две поверхностные компоненты. Экспериментальные спектры Si 2p были получены с низким разрешением, на которых очевидной была только одна поверхностная компонента. В литературе отсутствовало согласие во мнении, какому типу позиций атомов элементарной ячейки соответствует эта компонента, в то время как вопрос о происхождении второй компоненты не затрагивался.

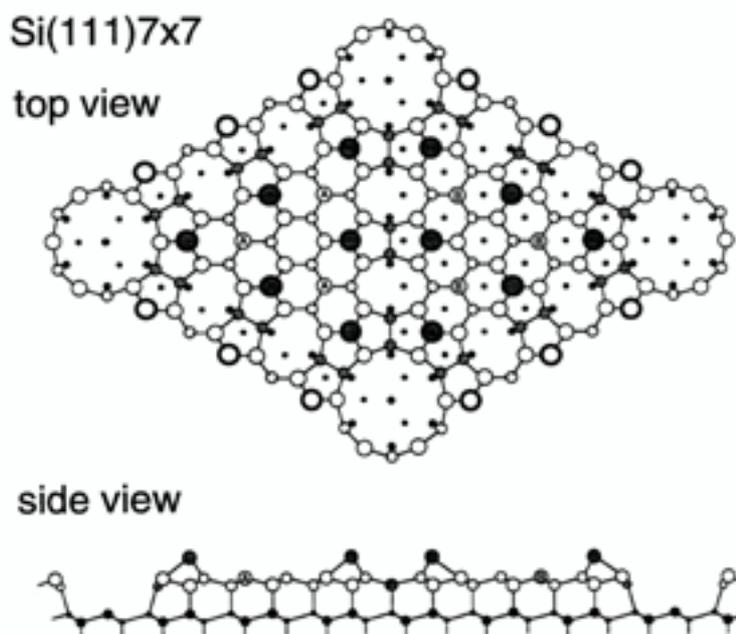


Рис. VII-11. DAS (dimer-adatom-stacking fault model) модель сверхструктуры Si(111)7x7, предложенная Takayanagi et al. [308]. Большие темные кружки представляют 12 адатомов. Кружки, обозначенные А и В изображают rest атомы (6 атомов) в дефектной и недефектной половинах элементарной ячейки соответственно. Пары маленьких темных кружков представляют собой 18 атомов димеров. Остальные кружки и точки соответствуют 36 атомам нереконструированной поверхности (pedestal atoms).

Однако известно, что число поверхностных компонент в разложении пика должно соответствовать количеству неэквивалентных атомных позиций в элементарной двумерной ячейке. Способ разложения пика глубокого уровня неоднозначен, т.к. приходится принимать несколько допущений и использовать несколько параметров: спин - орбитальное расщепление (SO) Si 2p дублета и

отношение его амплитуд (BR); FWHM функции Лоренца (L), отражающие время жизни дырки исследуемого уровня; FWHM функции Гаусса - для объемной (G_b) и поверхностной (G_s) компонент, которые отражают инструментальное уширение, а также уширение, связанное с фононами и дефектами образца. Кроме того, необходимо выбрать тип вычитаемого фона.

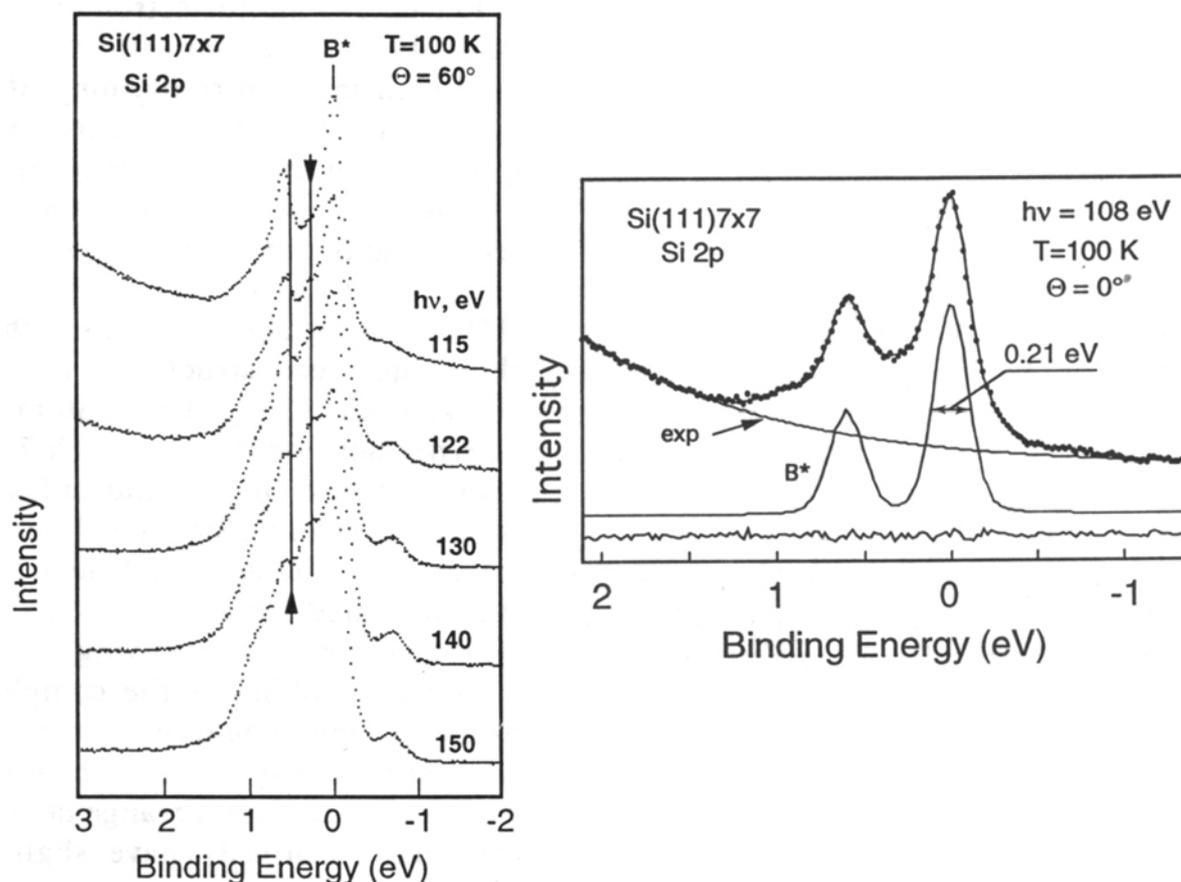


Рис.VII-12. Серия фотоэлектронных спектров глубокого уровня Si 2p от поверхности Si(111)7x7, зарегистрированных при 100K для различных энергий фотонов (эмиссия под углом $\Theta = 60^\circ$). Энергии связи отсчитывается от положения линии Si 2p_{3/2} объемной компоненты B^* .

Рис.VII-13. Фотоэлектронный спектр глубокого уровня Si 2p от поверхности Si(111)7x7, зарегистрированный при 100K в режиме высокой чувствительности к объему ($h\nu=108\text{ эВ}$, нормальная эмиссия). Объемная компонента B^* представлена спин-орбитальным дублетом; спин-орбитальное расщепление: 0.605 эВ; FWHM Лоренца: 35 мэВ; FWHM Гаусса: 210 мэВ; экспоненциальное вычитание фона.

В работе был проведен анализ различных схем разложения пиков глубоких уровней для известных структур Ge и Si. В частности, был сделан вывод, что во всех использованных схемах декомпозиции FWHM функции Лоренца для Si2p принималась равной 150 мэВ [309, 310]. Однако, изучая поверхность Si(111) - Н авторы [311] показали, что эта величина должна составлять, по крайней мере, 35 мэВ.

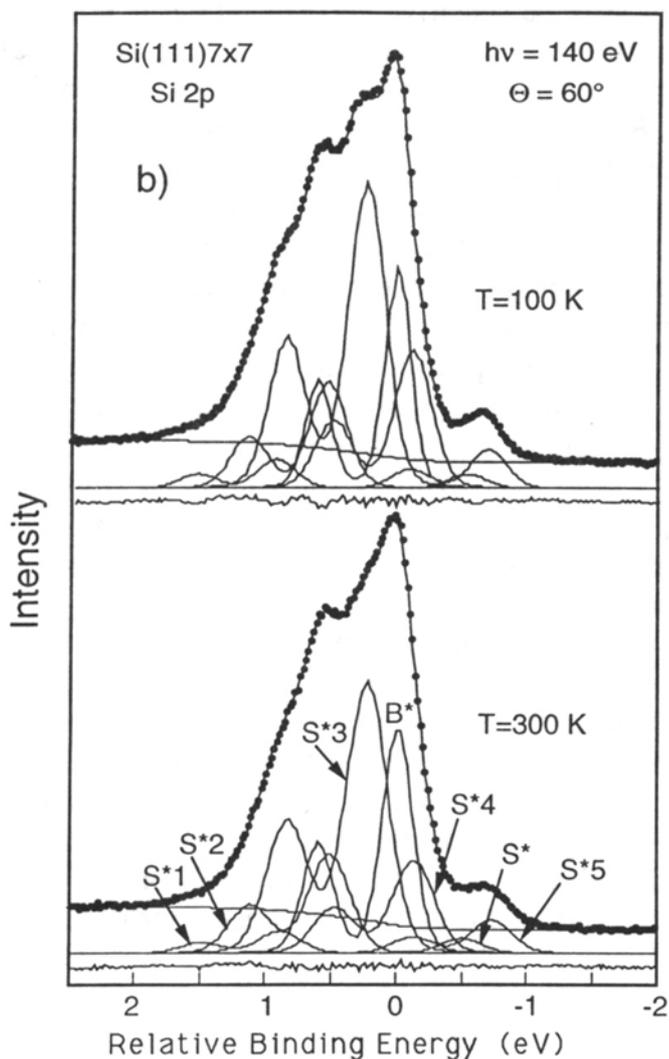


Рис. VII-14. Фотоэлектронные спектры Si 2p от поверхности Si(111)7x7, снятые в режимах высокой чувствительности к поверхности ($h\nu=140$ эВ, эмиссия под углом $\Theta = 60^\circ$) при 100К (вверху) и 300К (внизу). Параметры разложения на 1 объемную и 5 поверхностных компонент даны в табл. VII-2.

Приняв это во внимание, а также проанализировав другие параметры, мы сделали вывод, что известные спектры Si 2p должны быть разложены по крайней мере на 6 компонент - одну объемную и 5 поверхностных. Этот вывод вскоре был подтвержден результатами эксперимента. К тому времени на некоторых источниках синхротронного излучения произошел существенный прогресс в усовершенствовании оптики и систем детектирования.

Это позволило нам провести спектроскопические исследования глубоких уровней Si 2p для поверхности Si(111)7x7 с инструментальным разрешением 80 мэВ и угловым разрешением $\pm 5^\circ$. Чтобы уменьшить влияние фононов на уширение линий и тем самым повысить разрешение, часть спектров снималась при температуре 100К. Для определения положения объемной компоненты, ее уширения, а также количества и местоположения поверхностных компонент, использовался широкий спектр энергии фотонов: от условия высокой чувствительности к объему ($h\nu = 108$ эВ, нормальная эмиссия), до высокой чувствительности к поверхности ($h\nu = 140$ эВ, большие углы эмиссии электронов); рис. VII-12.

На рис. VII-13 представлен спектр фотоэмиссии глубокого уровня Si 2p от поверхности Si(111)7x7, зарегистрированный при наибольшей чувствительности к объему, а на рис. VII-14 – к поверхности. Даже без математического разложения на компоненты на рис. VII-14 видно, что пик Si 2p состоит по крайней мере из нескольких компонент. Этот необычный результат, когда удалось разрешить тонкие особенности спектра, был получен впервые благодаря высокому энергетическому и угловому разрешению. Анализ спектров, снятых при разных энергиях фотонов, углах эмиссии, температурах, а также полученных разностных спектров привел к выводу, что пик состоит из 6 компонент: пяти дублетов $S^*_1-S^*_5$ со спин-орбитальным расщеплением $SO = 0.605$ эВ и одним синглетом S^* . При этом энергетическое положение поверхностных компонент по отношению к объемной практически не изменяется при переходе от спектра к спектру, что подтверждает надежность

разложения Si 2p пиков на компоненты. Результаты декомпозиции приведены в таблице VII-2.

Табл. VII-2. Параметры разложения спектров Si 2p на 1 объемную и 5 поверхностных компонент для T=100K (Рис. VII-14) и комнатной температуры. Энергии выражены в эВ. Ширины функций Лоренца и Гаусса выражены, как полная ширина на полувысоте. Энергии сдвигов поверх. компонент определены по отношению к объемным

Спин-орбитальное расщепление	SO	0.605	
Отношение амплитуд дублета	BR	2.05	
Ширина функции Лоренца	L	0.035	
Ширина функции Гаусса	G _b	0.21 (100K)	0.31 (300K)
Ширина функции Гаусса	G _s	0,25 (100K)	0.35 (300K)
Поверхностные сдвиги	S*1:	+0.90;	S*4: -0.10
	S*2:	+0.50;	S*5: -0.70
	S*3:	+0.90;	S*: -0.10

Число поверхностных компонент в разложении пика должно соответствовать количеству неэквивалентных атомных позиций в элементарной двумерной ячейке. При этом относительная интенсивность каждой компоненты должна коррелировать с относительным количеством атомов, находящихся в соответствующей позиции в элементарной ячейке, а направление и величина смещения по шкале энергии определяется направлением и количеством переноса заряда от одного типа атомов к другим. Сравнение интенсивностей компонент в разложении, их смещений, а также сопоставление с расчетами позволило идентифицировать поверхностные компоненты пика, т.е. с большой вероятностью установить: эмиссия с какой группы атомов ответственна за данную компоненту. А именно: S₃* компонента с энергией связи - 0.24 эВ вызвана эмиссией от атомов нереконструированной поверхности (pedestal atoms), а S₅* компонента с энергией связи - 0.70 эВ вызвана эмиссией от *rest* атомов. S₂* компонента (+ 0.50 эВ) происходит от адатомов и S₄* (- 0.10 эВ) – от атомов димеров. Что касается S₃* компоненты, то ее сдвиг +0.90 эВ, или указывает на наличие более электроположительного окружения по сравнению с адатомами, или отражает некие возбуждения, обусловленных

металлическим характером структуры Si(111)7x7. Однако в последнем случае вместо дублета, следовало бы наблюдать широкий пик.

4. Выводы по главе VII

1. Впервые проведены комплексные электронно-спектроскопические исследования формирования ультратонких покрытий серебра на поверхностях Si(111)-2x1 и Ge(111)-2x1 при 10К, а также влияния на него отогрева до комнатной температуры. Для сравнительного анализа проведены аналогичные исследования и при 300К. Сделаны выводы:

1.1. о влиянии адсорбции Ag на структуру и электронные свойства подложек,

1.2. о степени химического взаимодействия Ag с Si(111)-2x1 и Ge(111)-2x1 при 10К, в процессе отогрева и при 300К,

1.3. о структуре и морфологии растущих пленок.

2. Впервые методом фотоэлектронной спектроскопии изучена приготовленная химическим способом поверхность Si(111)1x1-H одновременно для образцов n- и p-типа. Было обнаружено следующее:

2.1. высокое совершенство поверхности и отсутствие поверхностных состояний в запрещенной зоне;

2.2. сформированная на этой “идеальной” поверхности граница раздела с Pb является, по- видимому, на данное время единственной, удовлетворяющей пределу Шоттки (когда барьер равен разности между работой выхода металла и электронным сродством полупроводника для материалов, образующих контакт);

2.3. в зависимости от способа приготовления системы Pb/Si(111) можно закрепить E_F у поверхности практически в любом месте запрещенной зоны. Это наблюдение является само по себе уникальным, если иметь в виду, что рассматривается только одна пара металл - полупроводник.

3. Предложен новый подход при разложении спектра глубокого уровня Si 2p для атомарно-чистой структуры Si(111)7x7, который позволил показать, что спектр должен включать, по крайней мере, 5 поверхностных компонент.

4. В результате проведенных с высоким энергетическим и угловым разрешением в интервале температур 100К-300К измерений фотоэлектронных спектров от поверхности Si(111)7x7 впервые экспериментально выявлена тонкая структура в спектрах глубокого уровня Si 2p. Эти спектры и результаты их разложения на компоненты подтверждают правильность предложенного подхода при декомпозиции спектра глубокого уровня Si 2p.

Выводы по циклу исследований

Данная диссертационная работа посвящена комплексному исследованию современными электронно-спектроскопическими методами в условиях сверхвысокого вакуума атомной и электронной структур атомарно-чистых поверхностей полупроводников, а также их эволюции на начальных стадиях формирования на этих поверхностях ультратонких металлических слоев. Кроме того, изучались также явления, сопровождающие формирование металлических покрытий. Характерной особенностью работы является широкое применение для исследований источников синхротронного излучения. Значительное внимание было уделено исследованиям при низких, близких к гелиевым, температурах. При этом появляется возможность существенно подавить химическое взаимодействие, диффузию, перемешивание и тем самым получить идеальную границу раздела. Необходимо также обратить внимание на то, что, насколько нам известно, таких исследований при температурах ниже температуры жидкого азота к началу данного цикла работ не проводилось.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Изучена атомарно-чистая поверхность кубической модификации карбида кремния. Проведенное исследование является достаточно полным и может служить основой для дальнейших исследований, таких как формирование на этой поверхности границ раздела, нанообъектов и т.п.

При этом изучены в интервале температур от 80К до 1200К как поверхность стехиометрического состава, так и обогащенная кремнием. Доказаны наиболее адекватные модели атомного строения этих поверхностей. Изучена их электронная структура, включая построение поверхностных зон электронных состояний. На поверхности стехиометрического состава обнаружен и изучен обратимый температурный фазовый переход $c(4 \times 2)$ (полупроводник) $\Leftrightarrow 2 \times 1$ (металл).

Изучено также формирование самоорганизующихся одномерных строго прямолинейных и параллельных между собой цепочек, образованных димерами кремния. Длина цепочек ограничивается только размером террасы и может достигать нескольких микрон, а расстояние между ними составляет 9 ангстрем и выше. Эти линейные цепочки димеров Si являются устойчивыми до 1200K и начинают разрушаться только при $T \geq 1225K$. Выявлены механизмы разрушения данных одномерных образований.

Обнаружена и исследована новая сверхструктурная фаза 8×2 , образованная парами параллельных линейных цепочек димеров Si. Обнаружение этой структуры изменило установившееся в литературе мнение о том, что на обогащенной кремнием поверхности могут существовать только сверхструктуры $m \times 2$ с нечетным m : 3×2 , 5×2 , 7×2 и т.д.

2. Впервые исследовано взаимодействие металлических покрытий с органическим полупроводником РТСДА (диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты). При этом изученные границы раздела можно подразделить на две полярные группы.

Обнаружена сильная реакция между РТСДА и химически активными металлами In, Al, Ti и Sn (первая группа), сопровождающаяся формированием новых электронных состояний в запрещенной щели РТСДА и диффузией адсорбата в подложку. Аномально высокую диффузию проявили In и Al, что ассоциируется с их особо низкой энергией ионизации. Предложен механизм диффузии, аналогичный процессу интеркаляции в слоистых материалах.

Благородные металлы Au и Ag являются инертными по отношению к РТСДА и образуют с ним резкие границы (вторая группа). При этом покрытие Au является однородным, в отличие от островкового покрытия Ag.

Предложена модель, объясняющая то, что контакты РТСДА с химически активными металлами являются омичными, в то время как с благородными - блокирующими.

3. Проведены комплексные электронно-спектроскопические исследования взаимодействия ультратонких покрытий благородных металлов (Ag, Cu и Au) с поверхностями $A^{III}B^V$ в области температур от 10К до 300К. Для этого впервые для стандартных СВВ электронных спектрометров разработаны и внедрены специальные манипуляторы, приспособления и методики, позволяющие готовить и изучать поверхности при температурах вплоть до 10К, разработана статистическая модель роста металлических пленок на поверхности твердого тела при низких температурах.

Сделаны выводы о морфологии и структуре растущих пленок, влиянии адсорбции на структуру и электронные свойства подложек, а также о степени химического взаимодействия этих металлов с подложками при 10К, в процессе отогрева до комнатной температуры и при 300К.

Формирование электронной структуры при адсорбции металлических атомов на поверхности $A^{III}B^V$ (110) определяется соотношением плотностей поверхностных состояний разной природы. Тип состояний связан с морфологией покрытия

При определенных условиях адсорбции Ag и Cu на $A^{III}B^V$ формируются ОЦК - модификации серебра и меди. Показано, что в формировании ОЦК структур определяющую роль играет соответствие параметров пленки и подложки. Электронная структура ОЦК-Ag изучена экспериментально (методом ФЭС с угловым разрешением при использовании синхротронного излучения) и теоретически.

Впервые изучены электронные свойства сверхструктуры 2×1 поверхности (100) пленки α -Sn, выращенной на InSb подложке. Результаты исследований находятся в согласии с известными теоретическими расчетами, основанными на асимметричных димерах.

4. Исследовано взаимодействие щелочных металлов (Cs и Na) с поверхностью узкозонных полупроводников A^3B^5 (InAs и InSb). Субмонослойные покрытия адсорбата, порядка сотых долей монослоя,

формируют на поверхности (110) электронные состояния донорного типа, энергетическое положение которых существенно выше дна зоны проводимости. На этих состояниях происходит закрепление уровня Ферми.

Найдено совместное решение уравнений Шредингера и Пуассона в модели желе для InAs и InSb при $E_F > E_c$ у поверхности. Показано, что вблизи поверхности узкозонного полупроводника возможно образование двумерного квантового электронного канала. Получены: форма потенциальной ямы, число и энергетическое положение уровней, распределение заряда, а также величина заряда поверхностных состояний донорного типа, вызывающая закрепление уровня Ферми выше дна зоны проводимости.

Впервые экспериментально получена и изучена прямая фотоэмиссия электронов из приповерхностного двумерного квантового электронного канала. Доказано, что эмиссия возникает в области выше дна зоны проводимости, но ниже E_F из окрестности $\bar{\Gamma}$ точек первой и второй поверхностных зон Бриллюэна. Повышение углового и энергетического разрешений и использование источника синхротронного излучения позволило разрешить фотоэмиссию с подзон канала, экспериментально получить дисперсию $E_i(K_{||})$ в окрестности $\bar{\Gamma}$ - точки и оценить эффективную массу m^* электрона в окрестности минимума нижнего состояния E_0 квантового канала.

5. Проведена серия электронно-спектроскопических исследований поверхности (111) элементарных полупроводников в интервале температур 8K – 300K (Si) и 10K – 300K (Ge).

При адсорбции Ag изучены: механизмы роста пленок; сверхструктуры, образующиеся при взаимодействии пленок с подложками и атомарно-кристаллическое строение самих пленок; влияние адсорбции на структуру и электронные свойства подложек; степень химического взаимодействия адсорбата с подложками.

Предложен новый подход при разложении спектра глубокого уровня Si 2p для атомарно-чистой структуры Si(111)7x7, который позволил показать, что

спектр включает по крайней мере 5 поверхностных компонент. Впервые экспериментально выявлена тонкая структура фотоэлектронных спектров Si 2p, снятых от Si(111)7x7 с высоким энергетическим и угловым разрешением при 100К.

Впервые одновременно для образцов n- и p-типа изучена приготовленная химическим способом поверхность Si(111)1x1-H и доказано отсутствие поверхностных состояний в запрещенной зоне. Исследование формирования на этой поверхности границы раздела с Pb показало, что она, по-видимому, в данное время является единственной, удовлетворяющей пределу Шоттки. Показано, что в зависимости от способа приготовления системы Pb/Si(111) можно закрепить E_F у поверхности практически в любом месте запрещенной зоны.

В заключение **выражаю благодарность** академику Ю.А. Осипьяну за многократные дискуссии, полезные замечания и большой интерес к данному научному направлению. Также признателен профессорам Соукиассиану и Ли Ляю за плодотворное сотрудничество и интересные дискуссии по обсужденным выше проблемам. Особая благодарность - В.А. Гражулису, В.М. Жилину, И.Л. Болотину и А.М. Ионову за ряд совместных исследований и/или методических разработок, а также всем сотрудникам ИФТТ РАН, способствовавшим выполнению данного цикла работ.

Список публикаций:

1. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис, В.М. Жилин, Исследование системы $\text{Si}(111)\text{-}2\times 1\text{+Ag}$ в интервале 8 -300К при $\Theta = 0\text{-}20$ монослоев методами дифракции медленных электронов и электронной Оже - спектроскопии. ЖЭТФ, **91** (в.4) (1986) 1411-1426.
2. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис, О наблюдении новой модификации Ag в системе $\text{InSb}(110)\text{+Ag}$, Письма в ЖЭТФ, **45** (в. 1) (1987) 49-51.
3. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, V.A. Grazhulis, Auger electron spectroscopy and low-energy electron diffraction investigation of the $\text{InSb}(110)\text{+Ag}$ system at 10-300K with $\Theta = 0\text{-}20$ monolayers. J. Vacuum Sci. Technol., **B5**(4) (1987) 992-999.
4. В.Ю. Аристов, В.А. Гражулис, В.М. Жилин, Исследование начальных стадий формирования границы раздела $\text{Ge}(111)\text{-}2\times 1\text{+Ag}$ в интервале 10-300К методом ДМЭ, Поверхность **8** (1987) 84-88.
5. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис, Исследование системы $\text{InSb}(110)\text{+Ag}$ в интервале температур 10-300К при $\Theta = 0\text{-}20$ монослоев методами Оже-электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов. ЖЭТФ, **93** (в.5) (1987) 1821-1831.
6. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, V.A. Grazhulis, Investigation of the initial stages of the $\text{InAs}(110)\text{+Ag}$ interface formation at 10-300K by AES and LEED methods. Physics of Solid Surfaces 1987, ed. J.Koukal, Elsevier, Amsterdam, 1988, 244-246. (In series: Studies in Surface Science and Catalysis, v. 36).
7. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, V.A. Grazhulis, V.M. Zhilin, Investigation of the $\text{Si}(111)\text{-}2\times 1\text{+Ag}$ system in the temperature range 8-300K. Physics of Solid Surfaces 1987, ed. J. Koukal, Elsevier, Amsterdam, 1988, 247-249. (In series: Studies in Surface Science and Catalysis, v. 36).
8. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис, О роли “дерелаксации” поверхности $\text{GaAs}(110)$ в формировании барьера Шоттки с Ag при 10 К, ЖЭТФ, **94** (в.12) (1988) 270 -275.
9. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, V.A. Grazhulis, V.M. Zhilin, LEELS study of the formation of the Ag- semiconductor (Si , Ge , A^3B^5) interface at 10 K. J. Electr. Spectr. Rel. Phen., **52** (1990) 113-119.
10. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, V.A. Grazhulis, UPS study of the metal-semiconductor interface $\text{Ag-A}^3\text{B}^5$ (GaAs , InAs , InP , InSb) formation at 10 K. Phys. Scripta, **41** (1990) 88-90.
11. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис и А.Я. Нашельский, Исследование формирования границ раздела $\text{InP}(110)\text{-Ag}$ и $\text{GaAs}(110)\text{-Ag}$ методами ДМЭ и ЭОС в интервале 10-300К, Поверхность **9** (1990) 87-94.
12. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, В.А. Гражулис, В.В. Каратаев, Исследование системы $\text{InAs}(110)\text{+Ag}$ в интервале 10-300К при $\Theta=0\div 13$ монослоев методами ЭОС и ДМЭ, Поверхность **7** (1988) 71-78.

13. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, С.Г. Гелахова, Наблюдение методом ДМЭ образования границы раздела A^3B^5 -Cu при 10-300 К: формирование ОЦК-меди, ЖЭТФ, **97** (в.6) (1990) 2005 -2011.
14. V.Yu. Aristov, I.L. Bolotin, S.G. Gelakhova, Anomalous pinning of the Fermi level at the InAs(110)-Cu interface obtained at 10K. Surf. Sci., **251/252** (1991) 453-456.
15. В.Ю. Аристов, И.Л. Болотин, О возможности дерелаксации p-InP(110), Письма в ЖЭТФ, **54** (в. 5) (1991) 283 - 286.
16. V.Yu. Aristov, Electron spectroscopy study of noble metal (Au, Cu, Ag)-InAs(110) interface at 10-300 K. Phys. Scripta, **T39** (1991) 333-338. (Обзор).
17. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, Le Thanh Vinh, K. Hricovini and J. E. Bonnet, Giant band bending induced by Ag on InAs(110) surfaces at low temperature. Phys. Rev. **B47** (1993) 2138-2145.
18. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, J. Kanski, P.O. Nilsson, U.O. Karlsson, K. Hricovini and J. E. Bonnet, Electronic properties of cleaved (110) and MBE-grown (100) InAs surfaces, clean and covered with an ultra-thin Ag ad-layer. Appl. Surf. Sci., **70/71** (1993) 502-506.
19. V.Yu. Aristov, M. Bertolo, P. Althainz, and K. Jacobi, The Ag/n-InSb(110) interface at 10 K: first observation of an anomalous Fermi-level pinning. Surf. Sci., **281** (1993) 74-82.
20. V.Yu. Aristov, M. Bertolo, K. Jacobi, F. Maca, and M. Scheffler, Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of silver deposited onto InSb(110) at 10 K., Phys. Rev. **B48** (1993) 5555-5566.
21. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, L. Seehofer, T. Buslaps and R. L. Johnson, M. Gothelid, M. Hammar, U.O. Karlsson and S.A. Flodstrom, R. Feidenhans'l, M. Nielsen and E. Findeisen, R.I.G. Uhrberg, STM and synchrotron radiation studies of "prototypical" metal/semiconductor systems, Surf. Sci., **307-309** (1994) 280-294. (Обзор)
22. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, K. Hricovini, A. Taleb-Ibrahimi, P. Dumas, R. Gunther, J. Osvald, and G. Indlekofer, Nearly complete tuning of the Fermi level position at a prototypical metal-silicon interface: lead on unpinned Si(111)1x1-H. J. Electr. Spectr. Rel. Phen., **68** (1994) 419-426.
23. M. Gothelid, M. Hammar, U.O. Karlsson, S.A. Flodstrom, L. Seehofer, T. Buslaps, R.L. Johnson, E. Findeisen, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, V.Yu. Aristov and G. Le Lay, STM and synchrotron radiation studies of the surface structures of Ag/Ge(111). "Structure of Surfaces IV", eds. X.D. Xie, S.Y. Tong and M.A. Van Hove, World Sci. Publ. Co. (Singapore), 1994, 421.
24. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, K. Hricovini, A. Taleb-Ibrahimi, P. Dumas, R. Gunther, J. Osvald and G. Indlekofer, Schottky limit on ideally H-terminated unpinned silicon(111) surfaces., in: CONTROL OF SEMICONDUCTOR INTERFACES, I. Ohdomari, M. Oshima and A. Hiraki (editors), Elsevier 1994, p. 39-44.

25. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, P. Soukiassian, K. Hricovini, J. E. Bonnet, J. Osvald, O. Olsson, Alkali-metal-induced highest Fermi-level pinning position above semiconductor conduction band minimum, *Europhys. Lett.* **26** (1994) 359-364.
26. V.Yu. Aristov, A.M. Ionov, Ultra-high vacuum cryomanipulators with liquid helium cooling for electron spectroscopy. *Cryogenic*, **34** (1994) 285-287.
27. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, P. Soukiassian, K. Hricovini, J. E. Bonnet, J. Osvald, O. Olsson, Cs-induced highest E_F jump above InAs(110) conduction band minimum. *J. Vacuum Sci. Technol.*, **B12**(4) (1994) 2709-2712.
28. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, and M. Fontaine, Surface core-level shifts of Si(111)7x7, *Journal de Physique IV, Colloque C9, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, november 1994*, 213-216.
29. V.Yu. Aristov, P.S. Mangat, P. Soukiassian, and G. Le Lay, Giant band bending and interface formation of Cs/InAs(110) at room temperature, *Journal de Physique IV, Colloque C9, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, november 1994*, 217-220.
30. G. Le Lay, M. Gothelid, T. M. Grehk, M. Björkquist, U. O. Karlsson and V.Yu. Aristov, Surface core level shifts of Si(111)7x7: a fundamental reassessment, *Phys. Rev.* **B50** (1994) 14277-14282.
31. V.Yu. Aristov, P.S. Mangat, P. Soukiassian, and G. Le Lay, Na/InAs interface formation at RT, *Surf. Sci.*, **331/333** (1995) 641-645.
32. G. Le Lay, V.Yu. Aristov and M. Fontaine, High resolution synchrotron radiation core-level spectroscopy of semiconductor surfaces, *Progress in Surface Sci.*, **48** (1995) 145-156. (Обзор)
33. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, K. Hricovini, A. Taleb-Ibrahimi, J. Osvald, P. Dumas, J. E. Bonnet, R. Gunter and G. Indlekofer, Tuning the Fermi level position through nearly the whole gap at a non-reactive metal-silicon interface. In: "Formation of Semiconductor Interfaces", B. Lengeler, H. Lüth, W. Mönch and J. Pollman, eds., World Scientific (1994) 245.
34. J. Osvald, K. Hricovini, G. Le Lay and V. Aristov, Pb/Si(111)1x1-H Schottky Barrier Height, *Fizika A4* (1995) 2, 191-197.
35. V.Yu. Aristov, G. Le Lay, M. Grehk, V.M. Zhilin, A. Taleb - Ibrahimi, G. Indlekofer, and P. Soukiassian, Cesium-Induced Quantized 2D-Electron Channel on InAs(110), *Surface Review and Letters*, **2** (1995) 723-729.
36. A. Cricenti, G. Le Lay, V.Yu. Aristov, B.A. Nesterenko, N.Safta, J.P. Lacharme, C.A. Sebenne, A. Taleb - Ibrahimi, G. Indlekofer, High resolution synchrotron radiation Si 2p core-level spectroscopy of Si(110)-"16x2". *J.Electr. Spectr. Rel. Phen.*, **76** (1995) 613-617.
37. Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, Chemistry, diffusion, and electronic properties of metal/organic semiconductor contact: In/perylenetetracarboxylic dianhydride, *Appl. Phys. Lett.* **68**(2) (1996) 217-219.
38. Y. Hirose, A. Kahn V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic and S.R. Forrest, Chemistry and electronic properties of metal/organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag and Au on PTCDA. *Phys. Rev.* **B54** (1996) 13748-13758.

39. V.Yu. Aristov, M. Grehk, V.M. Zhilin, A. Taleb - Ibrahimi, G.Indlekofer, Z. Hurych, G. Le Lay and P. Soukiassian, Sb or Cs covered InAs(110) surfaces: moving E_F into conduction band and quantized 2D electron channel, Appl. Surf. Sci., **104/105** (1996)73-78.
40. Y. Hirose, C.I. Wu, V.Yu. Aristov, P. Soukiassian and A. Kahn, Chemistry and electronic properties of metal contacts on an organic molecular semiconductor, Appl. Surf. Sci., **113/114** (1997) 291-298.
41. V.Yu. Aristov, V.M. Zhilin, G. Le Lay, P. Soukiassian, M. Grehk, H.J. Kim, R.L. Johnson and C. Giamichele, Photoemission investigation of the 2D electron gas created at the InAs(110) surface, Surf. Rev. Lett., **5** (1998) 235-240.
42. S. Odasso, M. Gothelid, V.Yu. Aristov, G. Le Lay, H.J. Kim, T. Buslaps and R.L. Johnson, AR-PES study of the single domain, reconstructed, Si(100) -(2x1)-Pb surface. Surf. Rev. Lett., **5** (1998) 5-7.
43. L. Douillard, V.Yu. Aristov, F. Semond, and P. Soukiassian, Pairs of Si atomic lines self-assembling on β -SiC(100) surface: an (8x2) reconstruction, Surf. Sci., **401** (1998) L395-L400.
44. V.Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux and P. Soukiassian, Temperature-induced semiconducting $c(4x2) \Leftrightarrow$ metallic $2x1$ phase transition on the β -SiC(100) surface, Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 3700-3703.
45. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, O.Boström, J.M. Layet, M.C. Asensio, J. Avila, Y. Huttel, A. Gricenti., Surface charge density waves at Sn/Ge(111)?, Applied Surface Science, **123/124** (1998) 440-444.
- 46 G. Le Lay, V.Yu. Aristov, J.M. Layet, M. Carre, R. Belkhou, H. J. Kim, R.L. Johnson, Surface Electronic Structure of InAs(100) $1x2/1x4$ -Pb, J. Electr. Spectr. Rel. Phen., **88-91** (1998) 613-617.
47. J.M. Layet, M. Carre, H. J. Kim, R. L. Johnson, R. Belkhou, V.Yu. Aristov, G. Le Lay, Two-dimensional electron gas at InAs(100) $1x2/1x4$ -Pb, Surf. Sci., **402-404** (1998) 724-728.
48. F. Semond, V.Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, A. Mayne and G. Dujardin, Self-Organized One-Dimentional Si Atomic Chains on Cubic Silicon Carbide Surface, Materials Science Forum Vols **264-268** (1998) 387-390. Trans Tech Publishing LTD, Switzerland-Germany-UK-USA.
49. L. Douillard, F. Semond, V.Yu. Aristov , P. Soukiassian, B. Delley, A. Mayne and G. Dujardin and E. Wimmer., Combined *Ab initio* Total Energy Density Functional Calculations and Scanning Tunneling Microscopy Experiments of β -SiC(001) $c(4x2)$ Surface, Materials Science Forum Vols **264-268** (1998) 379-382. Trans Tech Publishing LTD, Switzerland-Germany-UK-USA.
50. V.Yu. Aristov, L. Douillard, and P. Soukiassian, High temperature dismantling of Si-atomic lines on β -SiC(001), Surf. Sci. **440**.(1999) L825-L830.
51. V.Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, F. Semond and P. Soukiassian, High temperature STM and STS on β -SiC(100): phase transition and self-organized sub-nanostructures, Omicron newsletter **1** (4) 1997 (invited paper).

52. V.Y. Aristov, H. Enriquez, V. Derycke, P. Soukiassian, G. Le Lay, C. Grupp, A. Taleb- Ibrahimi, Core-level spectroscopy of β -SiC(100) $c(4 \times 2)$ surface, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 16553-16557.
53. V.Yu. Aristov, V.M. Zhilin, A. Taleb - Ibrahimi, G.Indlekofer, C. Grupp, P. Soukiassian and G. Le Lay, Direct Measurement of Quantum State Dispersion in an Accumulation Layer at Semiconductor Surface, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 7752-7755.
54. P. Soukiassian, V.Yu. Aristov, L. Douillard, F. Semond, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, B. Delley, Comments on «Missing-row asymmetric dimer reconstruction of SiC(001)- $c(4 \times 2)$ », *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 3721.
55. V.Yu. Aristov, V.M. Zhilin, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, H.J. Kim, P.S. Mangat, P. Soukiassian, G. Le Lay, Photoemission measurements of quantum states in accumulation layers at narrow band gap III-V semiconductor surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, **166** (2000) 263-267.
56. H. Enriquez, V. Derycke, V.Yu. Aristov, P. Soukiassian, G. Le Lay, L. di Cioccio, A. Cricenti, C. Crotti, L. Ferrari, P. Perfetti, 1D electronic properties in temperature-induced $c(4 \times 2)$ to 2×1 transition on the beta-SiC(100) surface, *Appl. Surf. Sci.*, **162** (2000) 559-564.
57. V. Derycke, P. Fonteneau, V.Yu. Aristov, H. Enriquez, P. Soukiassian, Combined scanning tunneling microscopy and photoemission studies of the beta-SiC(100) $c(4 \times 2)$ surface reconstruction, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, **353-3** (2000). 235-238.
58. L. Douillard, O. Fauchoux, V.Yu. Aristov, P. Soukiassian, Scanning tunneling microscopy evidence of background contamination-induced 2×1 ordering of the beta-SiC(100) $c(4 \times 2)$ surface, *Appl. Surf. Sci.*, **166** (2000) 220-223.
59. A. Cricenti, P. Perfetti, N. Barret, C. Guillot, V.Yu. Aristov, G. Le Lay, Electronic properties of alpha-Sn(100) 2×1 : Evidence for asymmetric dimer reconstruction, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (20): (2001) 3032-3034.
60. P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, R. Larciprete, R. Brochier, C. Richter, V. Ilakovac, P. Bencok, C. Teodorescu, V.Yu. Aristov, R.L. Johnson, K. Hricovini, Electron accumulation layer on clean In-terminated InAs(001) (4×2) - $c(8 \times 2)$ surface, *Surf. Sci.*, **482-485** (2001) 587-592.
61. G. Le Lay, V.Yu. Aristov, A. Cricenti, P. Perfetti, N. Barret and C. Guillot Photoemission studies of α -Sn(100) 2×1 surface, *Surf. Sci.*, **482-485** (2001) 552-555.
62. В.Ю. Аристов, Поверхность β - SiC(100): атомная структура и электронные свойства, *Успехи физических наук*, **171** (2001) 801-826. (Обзор)
63. M. D'angelo, H. Enriquez, V.Yu. Aristov, P. Soukiassian, G. Renaud, A. Barbier, S. Chiang and F. Semond, Determination of the β -SiC(001) 3×2 Surface Structure by X-ray Diffraction, submitted.

64. V.Yu. Aristov and P. Soukiassian, β -SiC(001)3x2: Electronic Structure, submitted
65. V.Yu. Aristov, P. Soukiassian, A. Catellani, R. Di Felice, G. Galli, Electronic structure of the $\tilde{\beta}$ -SiC(001) c(4x2) surface reconstruction, submitted.

Цитированная литература

1. Robinson N.W., *Physical Principles of Ultrahigh Vacuum Systems and Equipment*, Chapman and Hall, London, 1968.
2. Грошковский Я., *Техника высокого вакуума*, Мир, Москва, 1975.
3. Вудраф Д., Делчар Т., *Современные методы исследования поверхности*, М., Мир, 1989.
4. Нестеренко Б. А., Снитко О. В., *Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников*, Киев, Наукова думка, 1983.
5. Kahn A., Surf. Sci. Rep., 3 (1983) 193.
6. Brillson L. J., Surf. Sci. Rep., 2 (1982) 123.
7. Cox P. A., *Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford-New York-Tokyo, Oxford University Press, 1987.
8. Margaritondo G., Solid State Electron, 26 (1983) 499.
9. Woodruff D. P., In: Chemical Physics of Solid States and Heterogeneous Catalysis, Eds. King D. A., Woodruff D. P., Amsterdam-Oxford-New York. Elsevier, 1 (1981) 81.
10. Милнс А., Фойхт Д., *Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник*, М. Мир, 1975.
11. Родерик Е. Н., *Контакты металл – полупроводник*, М., Радио и связь, 1982.
12. Tairov Y. M., *Mat Sci Ing B* **29** (1995) 83, (обзор и ссылки в нем)
13. *Silicon Carbide, A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology*, Ed. Choyke W J, Matsunami H., and Pensl G., Berlin: Akademie Verlag, **Vol. I & II**, 1998.
14. Silicon Carbide Electronic Devices and Materials *Material Research Society Bulletin* **22** (1997)
15. Silicon Carbide Electronic Devices *IEEE Transaction on Electron Devices* Special Issue **46** (1999)
16. Greenham N.C. and Friend R.H., Solid State Phys. **49** (1995) I (Academic Press).
17. So F.F. and Forrest S.R., IEEE Trans. Electron Dev. **36** (1989) 66.
18. Комник Ю. Ф., *Физика металлических пленок*, Атомиздат, М., 1979.
19. Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л., *Двумерные кристаллы*, «Наукова Думка», К., 1988.
20. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р., *Поверхности и границы раздела полупроводников*, М., Мир, 1990.
21. Mönch W., *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg, 1993.
22. Киселев В.Ф., Крылов О.В., *Электронные процессы в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках*. Наука, М., 1979.
23. Шикин А.М., Григорьев А.Ю., Прудникова Г.В., Вялых Д.В., Молодцов С.Л., Адамчук В.К., ФТТ **42(5)** (2000) 942.

24. Hiraki A., *Low temperature reaction at Si/metal interfaces: what is going on at the interaction.*, Surf. Sci. Rep., **3/7**, (1983) 357.
25. Van Loenen E. J., Iwami M., Tromp R., M., van der Veen J. F., Saris F. W., Thin Solid Films, **104** (1983) 9.
26. Bolmont D., Chen P., Sebenne C. A., Proix F., Phys. Rev., **B24** (1981) 4552.
27. Narusavva T., Gibson W. M., Hiraki A., Phys. Rev., **B24** (1981) 4835.
28. Rossi G., Abbati I., Braicovich L., Lindau I., Spicer W. E., Surf. Sci., **112** (1981) L765.
29. Rossi G., Abbati I., Lindau I., Spicer W. E., Appl. Surf. Sci., **11/12** (1982) 348.
30. Grazhulis V. A., Prog. Surf. Sci., **36** (1991) 89.
31. Болотин И.Л., Кандидатская диссертация, ИФТТ АН СССР, 1991.
32. Жилин В.М., Кандидатская диссертация, ИФТТ АН СССР, 1991.
33. Ионов А.М., Кандидатская диссертация, ИФТТ АН СССР, 1986.
34. Aristov V.Yu., Ionov A.M., Cryogenic, **34** (1994) 285.
35. Наумовец А. Г., *Исследование структуры поверхностей методом дифракции медленных электронов: достижения и перспективы* (обзор), УФЖ, **23(10)** (1978) 1585.
36. Einstein A., Ann. Phys., **17** (1905) 132.
37. Zangwill A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
38. *Методы анализа поверхности*, под ред., Зандерны А., М., Мир, 1979.
39. Margaritondo G., *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, 1988.
40. Luth H., *Surface and Interface of Solids*, Springer-Verlag, 2nd edition, 1993.
41. Joyce J. J., Del Giudice M., Weaver J. H., J. Electron Spectr. Relat. Phenom., **49** (1989) 31.
42. Briggs D., Seah M., *Practical Surface Analysis*, Wiley, 2nd edition vol.1, 1983.
43. Гомоюнова М. В. *Электронная спектроскопия поверхности твердого тела*, УФН, **136(1)** (1982) 105. ???
44. Карлсон Т., *Фото-электронная и Оже-спектроскопия*, Л., Машиностроение, 1981.
45. *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*. Под ред. Фирмэнса Л., Вэнника Дж., Декейсера В., М., Мир, 1981.
46. Kubby J. A. and Bolland J. J., Surf. Sci. Rep., **26** (1996).
47. *Surface Science Technique*, edited by Walls J. M. and Smith R., Pergamon, 1994.
48. Молотков С.Н., Докторская диссертация, ИФТТ РАН, 1993.
49. Tersoff J. and Hamann D.R., Phys. Rev. **B31** (1985) 805.
50. Маслова Н.С., Панов В.И., УФН **157** (1989) 185;
Маслова Н.С., Панов В.И., Савинов С.В., УФН **170** (2000) 575;
Картавых А.В., Маслова Н.С., Панов В.И., Раков В.В., Савинов С.В., Физика и техника полупроводников **34(4)** (2000) 394.

51. Запорожченко В. И., Кухаренко Ю. А., Раховский В. И., в *Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел* (сборник), М., Наука, 1985.
52. Кулешев В. Ф., Кухаренко Ю. А., Фридрихов С. А., в *Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел* (сборник), М., Наука, 1985.
53. Dev B.N., Aristov V., Hertel N., Thundat T., Gibson W.M.. *Surf. Sci.*, **163** (1985) 457.
54. Dev B.N., Aristov V., Hertel N., Thundat T., Gibson W.M., *J. Vacuum Sci. Technol. A* **3(3)** (1985) 975.
55. Vartanyantz I.A., Kovalchuk M.V., *Rep. Prog. Phys.*, **64** (2001) 1009.
56. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Sosphenov A.N., *J. Phys. D: Appl. Physics* **26** (1993) A206.
57. Kovalchuk M.V., Kazimirov A.Y., Zheludeva S.I., *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., Section B: Beam Int. Mater. Atoms* **101** (1995) 435.
58. LaFemina J.P., *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 133.
59. Proceedings of the 2nd European Conference on Silicon Carbide and Related Materials *Mat. Sci. and Eng. B* **61 – 62** (1999).
- Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials *Mat. Sci. Forum* **338–342** (1999).
- Proceedings of the 3rd European Conference on Silicon Carbide and Related Materials в печати (2000).
60. Nanotechnology Research Direction, vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade, National Science and Technology Council. Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, Workshop report, 1999.
61. *Nanotechnology*, Ed. Gregory Timp, AIP press, Springer 1999.
62. Stroschio J. A., and Eigler D. M., *Science* **254** (1991) 1319.
63. Dyan M., *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 361 and **A4** (1986) 38.
64. Bellina J. J., Ferrante J., and Zeller M. V., *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 1692.
65. Kaplan R., and Parrill T. M., *Surf. Sci.* **165** (1986) L45.
66. Hara S., Slijkerman W. F. J., van der Veen J. F., Ohdomari I., Misawa S., Sakuma E., and Yoshida S., *Surf. Sci.* **231** (1990) L196.
67. Kaplan R., *Surf. Sci.* **215** (1989) 111; and *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1989) 829.
68. Shek M. L., *Surf. Sci.*, **349** (1996) 317.
69. Powers J. M., Wander A., Van Hove M. A., and Somorjai G. A., *Surf. Sci.* **260** (1992) L7.
70. Wenchang L., Weidong Y., and Kaiming Z., *J. Phys. Cond. Matt.* **3** (1991) 9079.
71. Carter S. J. N., *Sol. Stat. Com.* **72** (1989) 671.
72. Craig B. I., Smith P. V., *Surf. Sci.* **233** (1990) 255.
73. Mehandru S. P., and Anderson A. B., *Phys. Rev.* **B42** (1990) 9040.

74. Badziag P., Phys. Rev. **B44** (1991) 11143; Surf. Sci. **269/270** (1992) 1152; Diamond Relat. Mater. **1** (1992) 285.
75. Yan H., Hu X., and Jonsson H., Surf. Sci. **316** (1994) 181.
76. Hu X., Yan H., Kohyama M., and Ohuchi F. S., J. Phys. Cond. Matt. **7** (1995) 1069.
77. Halicioglu T., Phys. Rev. **B51** (1995) 7217; and Thin. Sol. Films **286** (1996) 184.
78. Gutierrez R., and Frauenheim Th., Mat. Res. Soc. Symp. **423** (1996) 427.
79. Sabisch M., Kruger P., Mazur A., Rohlfing M., and Pollmann J., Phys. Rev. **B53** (1996) 13121.
Pollmann J., Kruger P., Rohlfing M., Sabisch M., and Vogel D., Appl. Surf. Sci. **104–105** (1996) 1.
80. Käckell P., Furthmüller J., and Bechstedt F., Surf. Sci. **352–354** (1996) 55; and Appl. Surf. Sci. **104–105** (1996) 45.
81. Catellani A., Galli G., and Gygi F., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 5090.
82. Semond F., Thèse de Doctorat, Orsay: Université de Paris–XI, 1996.
83. Soukiassian P., Semond F., Douillard L., Mayne A., Dujardin G., Pizzagalli L., Joachim C., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 907.
84. Douillard L., Semond F., Aristov V. Yu., Soukiassian P., Delley B., Mayne A., Dujardin G. and Wimmer E., Mat. Sci. Forum **264–268** (1998) 379.
85. Catellani A., Galli G., Gygi F., and Pellacini F., Phys. Rev. **B57** (1998) 12255.
86. Lu W., Krüger P., Pollmann J., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2292.
87. Yoshinobu T., Izumikawa I., Mitsui H., Fuyuki T., and Matsunami H., Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2844.
88. Soukiassian P., Aristov V. Yu., Douillard L., Semond F., Mayne A., Dujardin G., Pizzagalli L., Joachim C., Delley B., and Wimmer E., Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3721 *Comment* and Lu W., Krüger P., Pollmann J., Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3722 *Reply*.
89. Aristov V. Yu., Enriquez H., Derycke V., Soukiassian P., Le Lay G., Grupp C., and Taleb–Ibrahimi A., Phys. Rev. **B60** (1999) 16553.
90. Landemark E., Karlsson C. J., Chao Y. C., Uhrberg R. I. G., Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1588.
91. Yeom H. W., Chao Y. C., Terada S., Hara S., Yoshida S. and Uhrberg R. I. G. Phys. Rev. **B56** (1997) R15525.
Yeom H. W., Chao Y. C., Terada S., Hara S., Yoshida S., and Uhrberg R. I. G., Surf. Sci. **433** (1999) 392.
92. Johansson L. I., Owman F., and Martensson P., Phys. Rev. **B53** (1996) 13793.
93. Tromp R. M., Smeenk R., Gand Saris F. W., Surf. Sci., **133** (1983) 137.
94. Derycke V., Thèse de Doctorat, Orsay: Université de Paris–XI, 2000.
95. Shevlin S. A., and Fisher A. J., Phys. Rev. **B62**, (2000) 6904.
96. Aristov V. Yu., Douillard L., Fauchoux O., and Soukiassian P., Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3700.

97. Aristov V. Yu., Douillard L., Fauchoux O., Semond F. and Soukiassian P., *Omicron newsletter* **1** (1997) 4.
98. Duda L., Johansson L.S.O., Reihl B., Yeom H.W., Hara S., and Yoshida S., *Phys. Rev. B* **61**, (2000) R2460.
99. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
100. Catellani A., Galli G., and Rigolli P.L., *Phys. Rev.* **B62**, (2000) R4794.
101. Catellani A., and Galli G., unpublished calculations.
102. Widstrand S. M., Johansson L. S. O., Magnusson K. O., Larsson M. I., Yeom H. W., Hara S., and Yoshida S., *Surf. Sci.* **479**, (2001) 247.
103. Northrup J.E., and Neugebauer J., *Phys. Rev.* **B52**, (1995) R17001; Kubaschewski O., and Alcock C. B., *Metallurgical Thermochemistry* (Pergamon, Oxford (1979).
104. Qian G.-X., Martin R.M., and Chadi D.J., *Phys. Rev.* **B38**, 7649 (1988).
105. Derycke V., Fonteneau P., and Soukiassian P., *Phys. Rev.* **B62**, (2000) 12660.
106. Lu W., Krüger P., Pollmann J., *Phys. Rev.* **B61** (2000) 2680.
107. Catellani A., Galli G., and Gygi F., *App. Phys. Lett.* **72** (1998) 1902.
108. Proceedings of the 2nd European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, *Mat. Sci. and Eng.* **B61 – 62** (1999).
Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, *Mat. Sci. Forum* **338–342** (1999).
- Proceedings of the 3rd European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, в печати (2000).
109. Bermudez V., *Phys. Stat. Sol. B* **202** (1997) 447.
110. Kaplan R., and Bermudez V., in: *Properties of Silicon Carbide* (Ed. G. Harris) EMIS Datareview Series, **13** (1995) 101.
111. Soukiassian P., and Semond F., *J. Phys. IV (France)* **7 C6** (1997) and **7** (1997) 101.
112. Pollmann J., Krüger P., and Sabisch M., *Phys. Stat. Sol. B* **202** (1997) 421.
113. Iijima S., *Nature* **354** (1991) 56.
114. Douillard L., Fauchoux O., Aristov V. Yu., Soukiassian P., *Appl. Surf. Sci.* **166** (2000) 220.
115. Enriquez H., Derycke V., Aristov V. Yu., Soukiassian P., Le Lay G., Di Cioccio L., Cricenti A., Croti C., Ferrari L., Perfetti P., *Appl. Surf. Sci.* **162–163** (2000) 559.
116. Haldane F. D. M., *J. Phys. C* **14** (1981) 2585.
117. Voit J., *Phys. Rev.* **B47** (1993) 6740.
118. *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials* (Ed. Grioni M., Voit J., in: Starnberg H.I., Hugues H.) (1999) в печати.
119. Dardel B., Malterre D., Grioni M., Weibel P., Baer Y., Voit J., Jerome D., *Europhys. Lett.* **24** (1983) 687.
120. Dardel B., Malterre D., Grioni M., Weibel P., Baer Y., Levy F., *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3144 и ссылки в ней.

121. Nakamura M., Sekiyama A., Namatame H., Fujimori A., Yoshihara H., Ohtani T., Misu A., Takano M., Phys. Rev. **B49** (1994) 16192.
122. Yan H., Smith A., Pand Jonsson H., Surf. Sci. **330** (1995) 265.
123. Hara S., Kitamura I., Okushi H., Misawa S., Yoshida Y., and Tokumaru Y., Surf. Sci. **357–358** (1996) 436.
124. Semond F., Soukiassian P., Mayne A., Dujardin G., Douillard L., and Jaussaud C., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2013.
125. Lu W., Krüger P., Pollmann J., Phys. Rev. **B60** (1999) 2495.
126. Lübbe et al. J. Vac. Sci. Tech. **A16** (1998) 3471.
127. Yeom H. W., Chao Y. C., Matsuda I., Hara S., Yoshida S., and Uhrberg R. I. G., Phys. Rev. **B58** (1998) 10540.
128. Yeom H. W., Matsuda I., Chao Y. C., Hara S., Yoshida S., Kajimura K., and Uhrberg R. I. G., Phys. Rev. **B61** (2000) R2417.
129. Pizzagalli L., Catellani A., Galli G., Gygi F., and Baratoff A., Phys. Rev. **B60** (1999) R5129.
130. Shevlin S. A., and Fisher A. J., App. Surf. Sci. **162** (2000) 94.
131. Kitabatake M., and Greene I. E., Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2048 and J. Appl. Phys., Part 1, **35** (1996) 5261.
132. Derycke V., Fonteneau P., Pham N., P., and Soukiassian P., Phys. Rev. **B63**, (2001) R201305.
133. Aristov V. Yu., Soukiassian P., Catellani A., Di Felice R., Galli G., submitted for publication.
134. Derycke V., Aristov V. Yu., Soukiassian P., Grupp C., Taleb-Ibrahimi A., and Le Lay G., photoemission spectroscopy experiments using synchrotron radiation, unpublished results.
135. Lévêque G., Banouni M., Jouani C, Bertho D., and Bonnet J., J. Vac. Sci. Technol. **A11**, (1993) 529.
136. Hara S., Misawa S., Yoshida S., and Aoyagi Y., Phys. Rev. **B50** (1994) 4548.
137. Lu W., Schmidt W.G., Briggs E. L., and Bernholc J., Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 4381.
138. Feidenhans'l R., Surf. Sci. Rep. **10**, (1989) 105; Robinson I. K., and Tweet D. J., Rep. Prog. Phys. **55**, (1992) 599; Renaud G., Surf. Sci. Rep. **32**, (1998) 1.
139. Soukiassian P., Mat. Sci. and Engineering **B61**, (1999) 506.
140. Duke C. B., Chem. Rev. **96**, (1996) 1237.
141. Douillard L., Aristov V. Yu., Semond F., and Soukiassian P., Surf. Sci. Lett. **401** (1998) L395.
142. Soukiassian P., Semond F., Mayne A., Dujardin G., Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2498.
143. Semond F., Aristov V. Yu., Douillard L., Fauchoux O., Soukiassian P., Mayne A., and Dujardin G., Mat. Sci. Forum **264–268** (1998) 387.
144. Aristov V. Yu., Douillard L., and Soukiassian P., Surf. Sci. Lett. **440** (1999) L825.
145. Bellina J. J. (Jr.), and Zeller M. V., Appl. Surf. Sci. **25** (1986) 380.

146. Hara S., Aoyagi Y., Kawai M., Misawa S., Sakuma E., and Yoshida S., *Surf. Sci.* **273** (1992) 437;
- Hara S., Meguro T., Aoyagi Y., Kawai M., Misawa S., Sakuma E., and Yoshida S., *Thin Solid Films* **225** (1993) 240.
147. Fuyuki T., Yoshinobu T., and Matsunami H., *Thin Solid Films* **225** (1993) 225.
148. Hasegawa S., Nakamura S., Kawamoto N., Kishibe H., and Mizokawa Y., *Surf. Sci.* **206** (1988) L851.
149. Bermudez V. M., and Kaplan R., *Phys. Rev.* **B44** (1991) 11149.
150. Powers J. M., Wanders A., Rous P. J., Van Hove M. A., Somorjai G. A., *Phys. Rev.* **B44** (1991) 11159.
151. Dyson A. J., and Smith P. V., *Surf. Sci.* **396** (1998) 24.
152. Craig B. I., Smith P. V., *Surf. Sci.* **256** (1991) L609;
- Craig B. I., Smith P. V., *Surf. Sci.* **276** (1992) 174: Erratum, *ibid.* **285** (1993) 295.
153. Pollmann J., Kruger P., Rohlfing M., Sabisch M., and Vogel D., *Appl. Surf. Sci.* **104–105** (1996) 1.
154. Käckell P., Furthmüller J., Bechstedt F., Kresse G., Hafner J., *Phys. Rev.* **B54** (1996) 10304.
155. Gutierrez R., and Frauenheim Th., *Mat. Res. Soc. Symp.* **423** (1996) 427.
156. Derycke V., Soukiassian P., Mayne A., and Dujardin G., *Surf. Sci. Lett.* **446** (2000) L101.
157. Derycke V., Soukiassian P., Mayne A., Dujardin G., Gautier J., *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5868.
158. Pope M., and Swenberg C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press, New York, 1982.
159. Gutman F., and Lyon L. E., *Organic semiconductors*, Robert E. Krieger Publishing, Malabar, FL, 1981.
160. Silinsh E. A., *Organic Molecular crystals*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1980.
161. Wright J. D., *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
162. Silinsh E. A., and Capeç V., *Organic Molecular crystals*, American Institute of Physics, New York, 1994.
163. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, 1973.
164. Forrest S. R., *IEEE Circuits and Devices Magazine*, May (1989) 34.
165. Horowitz, *Adv. Mater.*, **2** (1990) 287.
166. Fichou D., *Nonlinear Optics*, **7** (1994) 315.
167. Chamberlain G. A., *Solar Cells*, **8** (1983) 47.
168. Schein L. B., *Electro-photography and Development Physics*, 2nd ed
169. Birks J. B., *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, The Macmillan Company, New York, 1964.
170. Tang C. W., and Van Slyke S. A., *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 913.

-
171. *The Thechnologies and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, edited by Parker E. H. C., Plenum Press, New York and London, 1985.
172. Burrows P. E. and Forrest S. R., *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 3107.
173. Forrest S. R., Burrows P. E., Haskal E. I., and So F. F., *Phys. Rev.* **B49** (1994) 11309.
174. Ohtani H., Wilson R. J., Chiang S., and Mate C. M., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2398.
175. Chiang S., in: *Scanning Tunneling Microscopy I*, edited by Gunterock H.-J. and Wiesendanger R., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1992, Chap. 7.
176. Burrows P. E., Haskal E., Zhang Y., and Forrest S. R., *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 2417.
177. Grobman W.D., and Koch E. E., in: *Photoemission in Solids II*, edited by Ley L. and Cardona M., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979, Chap. 5.
178. Inokuchi H., Seki K., and Sato N., *Physica Scripta*, **T17** (1987) 93.
179. Koch E., *Physica Scripta*, **T17** (1987) 120.
180. Umbach E., *Prog. Surf. Sci.*, **35** (1990) 113.
181. Forrest S. R. and Zhang Y., *Phys. Rev.* **B49** (1994) 11297.
182. Koma A., Ueno K., and Saiki K., *J. Cryst. Growth* **111** (1991) 1029.
183. Koma A., *Thin Solid Films*, **216** (1992) 72.
184. Hirose Y., Ph. D. thesis, Princeton University, 1996.
185. Forrest S. R., Kaplan M. L., and Schmidt P. H., *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 1492.
186. Haskal E. I., Ph. D. thesis, University of Southern California, 1994.
187. Ludwig C., Gompf B., Glatz W., Petersen J., Eisenmenger W., Mobus M., Zimmerman U., Karl N., *Z. Phys.*, **B86** (1992) 397.
188. Ludwig C., Gompf B., Glatz W., Petersen J., Strohmaier R., Eisenmenger W., *Z. Phys.*, **B93** (1994) 365.
189. Kendrick C., Forrest S. R., and Kahn A., *Appl. Surf. Sci.*,
190. Forrest S. R., privat communication.
191. So F. F., Forrest S. R., Shi Y. Q., and Steier W. H., *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 674.
192. So F. F., and Forrest S. R., *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2649.
193. Haskal E. I., Zhang Y., Burrows P. E., and Forrest S. R., *Chem. Phys. Lett.*, **219** (1994) 325.
194. Era M., Morimoto S., Tsutsui T., and Saito S., *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 676.
195. Shirota Y., Kuwabara Y., Inada H., Wakimoto T., Yonemoto Y., Kawami S., and Imai K., *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 807.
196. Katsume T., Hiramoto M., and Yokoyama M., *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 2546.
197. Kanicki J., in: *Handbook of Conducting Polymers*, edited by Skotheim T. A., Mercell Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.

198. Rhoderick E. H., and Williams R. H., *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd edition, Oxford University Press, New York, 1988.
199. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USA.
200. Lopez G. P., Castner D. G., and Ratner B. D., *Surf. Int. Analy.* **17** (1991) 267.
201. Maler G., *Phys. Rev.* **B47** (1991) 831.
202. Hirose Y., Chen W., Haskal E. I., Forrest S. R., and Kahn A., *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 3482.
203. Sen P., Hedge M. S., and Rao C. N. R., *Appl. Surf. Sci.*, **10** (1982) 63.
204. Kubaschewski O., Alcock C. B., and Spencer P. J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon, Oxford, 1993.
205. Wagner C. D., in *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by Briggs D, and Shea M. P., Wiley, Chichester, 1984.
206. *Periodic Table of the Elements*, edited by Vagra T. K., and Bello C., Papertech Marketing Group Inc., Concord, Ontario, 1994.
207. *Graphite Intercalation Compounds I*, edited by Zabel H. and Solin A., Springer, Berlin, 1984.
208. Forrest S.R., Kaplan M.L., Schmidt P.H., Feidmann W.L., and Yanowski E. J. *Appl. Phys.* **41** (1982) 90.
209. Forrest S.R., Kaplan M.L., and Schmidt P.H., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **17** (1987) 189.
210. MacRae A.U., Gobeli G.W., *J. Appl. Phys.*, **35(5)** (1964) 1629.
211. Spicer W.E., Chye P.W., Garner C.M., Pianetta P., *Surf. Sci.*, **86** (1979) 763.
212. Guichar G.M., Balkanski M., Sebenne C.A., *Surf. Sci.*, **86** (1979) 874.
213. Chadi D.J., *Phys. Rev.* **B18(4)** (1978) 1800.
214. Kahn A., *Surf. Sci.*, **168(1)** (1986) 1.
215. Ferraz A.C., Sprivastava G.P., *Surf. Sci.*, **182** (1987) 161.
216. Kahn A., Cisneros G., Bonn M., Mark P., Duck C.B., *Surf. Sci.*, **71(2)** (1978) 387.
217. Lubinsky A.R., Duck C.B., Lee B.W., Mark P., *Phys. Rev. Lett.*, **36(17)** (1984) 1058.
218. Tong S.Y., Mei W.N., Xu G., *J. Vac. Sci. Techn.*, **B2(3)** (1984) 393.
219. Родин Т.Н., Уолтон Д., в *Монокристаллические пленки*, под ред. Пинскера З.Г., Мир, М., (1966) 44.
220. Ван дер Мерве Дж.Х., в *Монокристаллические пленки*, под ред. Пинскера З.Г., Мир, М., (1966) 172.
221. Чопра К.Л., *Электрические явления в тонких пленках*, Мир, М., 1972.
222. Bauer E., Popra H., *Thin Sol. Films* **12(1)** (1972) 167.
223. Rhead G., *Contemp. Phys.*, **24(6)** (1983) 535.
224. Nogami J., Kendelewich T., Lindau I., Spicer W.E., *Phys. Rev.* **B34(2)** (1986) 669.
225. Weaver J.H., Grioni M., Jouce J., *Phys. Rev.* **B31(8)** (1985) 5348.
226. Bardeen J., *Phys. Rev.* **71(10)** (1947) 717.

-
227. Cowley A.M., Sze S.M., J. Appl. Phys., **36(10)** (1965) 3212.
228. Ortega J., Senches-Dehesa J., Flores F., Phys. Rev. **B37(14)** (1988) 8516.
229. Mönch W. Phys. Stat. Solidi, **40(1)** (1970) 257.
230. Spicer W.E. et al., J. Vac. Sci. Techn., **B6(4)** (1988) 1245.
231. Zunger A., Phys. Rev. **B24(8)** (1981) 4372.
232. Daw M.S., Smith D.L., Phys. Rev. **B20(12)** (1979) 5150.
233. Potz W., Ferry D.K., Phys. Rev. **B31(2)** (1985) 968.
234. Mönch W. Surf. Sci., **132** (1983) 92.
235. Aldao C.M., Waddill G.D., Vitomirov I.M., Weaver J.H., J. Vac. Sci. Techn., **A7(3)** (1989) 817.
236. Martensson P, Feenstra R.M., Phys. Rev. **B39(11)** (1989) 7744.
237. Ludeke R., Taleb-Ibrahimi A., Feenstra R.M., McLean A.B., J. Vac. Sci. Techn., **B7(4)** (1989) 936.
238. Tersoff J., Phys. Rev. Lett., **52(6)** (1984) 465.
239. Harrison W.A., Tersoff J., J. Vac. Sci. Techn., **B4(4)** (1986) 1068.
240. Lin Z., Xu F., Weaver J.H., Phys. Rev. **B36(11)** (1987) 5777.
241. McLean A.B., Williams R.H., McGilp J.F., J. Vac. Sci. Techn., **B6(4)** (1988) 1252.
242. Spicer W.E., et al., Appl. Surf. Sci., **41/42** (1989) 1.
243. Williams R.H., McLean A.B., Evans D.A., Herrenden-Harker W.G., J. Vac. Sci. Techn. **B4(4)** (1986) 966.
244. Babalola I.A., Petro W.G., Kendelewich T., Lindau I., Spicer W.E., Phys. Rev. **B29(12)** (1984) 6614.
245. Magne P., Sebenne C.A., Taleb-Ibrahimi A., Surf. Sci., **162** (1985) 663.
246. Cao R., Miyano K., Lindau I., Spicer W.E., J. Vac. Sci. Techn. **A7(3)** (1989) 861.
247. Hill D.M., Xu F., Lin Z., Weaver J.H., Phys. Rev. **B38(3)** (1988) 1893.
248. Mead C.A., Spitzer W.G., Phys. Rev. Lett., **10(11)** (1963) 471.
249. Brillson L.J. et al., J. Vac. Sci. Techn., **B4(4)** (1986) 919.
250. Smith K., Koenders L., Mönch W., J. Vac. Sci. Technol., **B7(4)** (1989) 888.
251. Дубровский Ю. В., Каратаев В.В., Резников М. И., Поверхность: Физика, химия, механика, **3** (1987) 141.
252. Bolmont D., Mercier V., Chen P., Luth H., Sebenne C. A., Surf. Sci., **126** (1983) 509.
253. Большов Л. А., Вещунов М. С., Дыхне А. М., ЖЭТФ **80(5)** (1981) 1997.
254. Said M., Maza F., Kambe K., Scheffler M., Christensen N. E., Phys. Rev. **B38** (1988) 8505.
255. Kelly M.K., Margaritondo G., Papagno L., Lapeyre G.J., J. Vac. Sci. Technol., **B5** (1987) 1020.
256. Kelly M. K., Kahn A., Tache N. et al., Sol. St. Comm. **58** (1986) 429.
257. Stiles K., Kahn A., Kilday D. G., Margaritondo G., J. Vac. Sci. Technol. **B5** (1987) 987.
258. Mele E. J., Joannopoulos J. D., Phys. Rev. **B17** (1978) 1816.

-
259. Chelokowsky J. R., Louie S. G., Cohen M. L., Phys. Rev. **B14** (1976) 4724.
260. Flores F., Tejedor C., J. Phys. C **20** (1987) 145.
261. Smit K., Koenders L., L. and Monch W., J. Vac. Sci. Technol., **B7** (1989) 888.
262. Mönch W., Europ. Lett. **7** (1988) 275.
263. Heine V., Phys. Rev. **138** (1965) A1689.
264. Tersoff J., Phys. Rev. **B32**, (1985) 6968.
265. Zang S. B., Cohen M. L., and Louie S. G., Phys. Rev. **B34** (1986) 768.
266. Lu Z.-Y., Chiarotti G., Scandolo S., and Tosatti E., Phys. Rev. **B 58** (1998) 13698.
267. Farrow R. F. C., Robertson D. S., Williams G. M., Cullis A. G., Jones G. R., Young I. M., Dennis P. N. J., J. Cryst. Growth **54** (1981) 507.
268. Menendez J., Hochst H., Thin Solid Films **111** (1984) 375.
269. Woodruff D. P., Horn K., Phil. Mag. **A 47** (1983) L5.
270. Hernandez-Calderon I., Hochst H., Phys. Rev. **B 27** (1983) 4961.
271. Yuen W. T., Liu W. K., Joyce B. A., Stradling R. A., Semicond. Sci. Technol. **5** (1990) 373.
272. John P., Miller T., and Chiang T. C., Phys. Rev. **B 39** (1989) 3223.
273. Martensson P., Cricenti A., and Hansson G. V., Phys. Rev **B 33** (1986) 8855.
274. Hammer R. J., Tromp R. M., and Demuth J. E., Phys. Rev. **B34** (1986) 5343.
275. Cricenti A., Selci S., Felici A. C., Ferrari L., Contini G., and Chiarotti G., Phys. Rev. **B47** (1993) 15745.
276. Nogami J., Baski A. A., and Quate C. F., Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 475.
277. Aristov V. Yu., Bolotin I. L., Grazhulis V. A., J. Vac. Sci. Technol., **B5(4)** (1987) 992.
278. Hernandez-Calderon I., H. Hochst, Surf. Sci. **152/153** (1985) 1035.
279. Magnano E., Pivetta M., Sancrotti M., Casalis L., Fantini P., Betti M. G., Mariani C., Surf. Sci. **433-435** (1999) 387.
280. De Padova P., Larciprete R., Quaresima C., Ottaviani C., Ressel B., and Perfetti P., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2320.
281. Le Lay G., Aristov V. Yu., Boström O., Layet J.M., Asensio M.C., Avila J., Huttel Y., Gricenti A., Appl. Surf. Sci., **123/124** (1998) 440.
282. Urberg R. I. G., Zhang H. M., Balasubramanian T., Jemander S. T., Lin N., and Hansson G. V., Phys. Rev. **B62** (2000) 8082.
283. Klepeis J. E. and Harrison W.A., Phys. Rev. **B40**, (1989) 5810.
284. Ortega J. and Flores F., Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2500.
285. Getzlaff M., Morgenstern M., Meyer Chr., Brochier R., Johnson R. L., and Wiesendanger R., Phys. Rev. **B63** (2001) 205305.
286. Morgenstern M., Getzlaff M., Haude D., Wiesendanger R., and Johnson R. L., Phys. Rev. **B61** (2000) 13805.
287. Prietsch M. et al., Z. Phys. **B74** (1989) 21.
288. Mönch W., Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 221.
289. Le Lay G., Surf. Sci., **132** (1983) 169.

290. Лифшиц В. Г., Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М.: Наука, 1985.
- 291 Le Lay G., J. Vac. Sci. Technol. **B1** (1983) 354.
- 292 Dafour G., Mariot J. H., Masson A., Roulet H. J., Phys. C, **14** (1981) 2539.
293. Che Iinguang, Zhang Kaiming, Xie Xide. In: Proc. of the 17-th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, San Francisco, 1984/Ed. by Chadi J. D., and Harrison W.A., New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo: Springer-Verlag, 1985, p. 121.
294. Naumovets A.G., Vedula Yu. S., Surf. Sci, Rep., **4** (1984) 365.
295. Novick A. S., Comm. Sol. St. Phys., **2** (1970) 155.
296. Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцев А. И., УФЖ, **21** (1976) 881.
- 297 Saitoh M., Shoji F., Oara K., Hanawa T., Japan J. Appl. Phys., 1980, **19**, L421.
298. Aristov V. Yu., Golovko N. I., Grazhalis V. A., Ossipyan Ya. A., Talyanskii V. I., Surf. Sci. **117** (1982) 204.
299. Rossi G., Abbati I., Braicovich L., Lindau I., Spicer W. B., Phys. Rev. **B25** (1982) 3612.
300. Weitering H. H., Hibma T., Heslinga D. R., and Klapwijk T. M., Surf. Sci., **251/252** (1991) 616.
301. Chabal Y. J., Dumas P., Guyot-Sionnest P., and Higashi G. S., Surf. Sci., **242** (1991) 524.
302. Heslinga D. R., Weitering H. H., van den Werf D. P., Klapwijk T. M., and Hibma T., Phys. Rev. Lett., **64** (1990) 1589.
303. Doak R. B., Chabal Y. J., Higashi G. S and Dumas P., J. Electron Spectros. Related Phenom., **54/55** (1990) 291.
304. Higashi G. S., Becker R. S., Chabal Y. J., and Becker A. J., Appl. Phys. Lett, **56** (1991) 1656.
305. Buongiorno Nardelli M., Finocchi F., Palummo M., Di Felice R, Bertoni C. M., Bernardini F., and Ossicini S., Surf. Sci., **269/270** (1992) 879.
306. Becker R. S., Higashi G. S., Chabal Y. J., and Becker A. J., Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 1917.
307. Le Lay G., Hricovini K., and Bonnet J. E., Appl. Surf. Sci., **41/42** (1989) 25; Le Lay G., Abraham M., Kahn A., Hricovini K., and Bonnet J. E., Phys. Scr., **T35** (1991) 261.
308. Takayanagi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **A3** (1985) 1502.
309. Carlisle J. A., Sieger M. T., Miller T., and Chiang T.-C., Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2955.
310. Karlsson C. J., et al., Phys. Rev. **B41** (1990) 1521.
311. Hricovini K., et al., Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1992.