

# Уменьшение энергии связи атомов мышьяка на поверхности GaAs(100)-(2×4)/c(2×8) под влиянием адсорбированного цезия

О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 8 января 2004 г.

Экспериментально обнаружено уменьшение энергии связи атомов мышьяка на поверхности GaAs(100) под влиянием адсорбированного цезия, проявляющееся в разупорядочении As-стабилизированной поверхности и в снижении на  $\sim 100^\circ\text{C}$  температуры перехода к Ga-стабилизированной поверхности (100)GaAs(4×2)/c(8×2). Эффект обусловлен перераспределением плотности валентных электронов между атомами мышьяка в верхнем слое и атомами галлия в нижележащем слое вследствие передачи заряда от электроположительного адсорбата в полупроводник. В сочетании с аналогичным эффектом уменьшения энергии связи атомов галлия на Ga-стабилизированной поверхности GaAs при адсорбции электроотрицательных адсорбатов (галогенов) обнаруженный эффект позволяет осуществить атомно-слоевое травление полярной грани GaAs(100).

PACS: 68.35.Bs, 73.40.–с, 81.15.Ef

Успехи физики низкоразмерных систем, активно развиваемой в последние годы, тесно связаны с возможностями современных эпитаксиальных технологий, такой, например, как атомно-слоевая эпитаксия [1]. Возможности эти таковы, что позволяют выращивать гетероструктуры и сверхрешетки, в которых толщины слоев и гладкость интерфейсов контролируются с точностью до одного монослоя. Для современной нанотехнологии необходимым оказывается не только атомно-слоевое выращивание, но и атомно-слоевое травление полупроводников, которое состоит в прецизионной “разборке” кристалла путем удаления одного монослоя за другим при сохранении атомной гладкости поверхности. Атомно-слоевое травление с разрешением в один монослой может быть реализовано, по-видимому, на полярных гранях бинарных полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  путем использования адсорбатов, селективно реагирующих с атомами третьей и пятой групп. В работах [2, 3] показано, что адсорбция йода на атомарно-чистой Ga-стабилизированной поверхности GaAs(100) сопровождается его преимущественным связыванием с атомами галлия. Низкотемпературный прогрев йодированной поверхности приводит к десорбции продуктов реакции в форме  $\text{GaI}_x$  и формированию As-терминированной поверхности с реконструкцией (2×4). Похожие результаты получены при адсорбции различных галогенов на полупроводниках  $A^3B^5$  [2, 4]. Селективность химической активности галогенов по отношению к элементу третьей груп-

пы навела нас на мысль, что щелочные металлы могут селективно ослаблять связь атомов пятой группы на поверхности полупроводников  $A^3B^5$ . Целью данной работы является изучение возможности снижения температуры десорбции мышьяка с поверхности GaAs(100) под влиянием адсорбции электроположительного адсорбата – щелочного металла.

Для исключения возможного влияния дефектов в нарушенном приповерхностном слое GaAs подложек на стехиометрию и структуру поверхности эксперименты проводились на эпитаксиальных слоях GaAs(100). Подготовка чистой поверхности GaAs включало удаление оксидов раствором HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота, перенос образца в сверхвысоковакуумный электронный спектрометр ADES-500 в герметичном контейнере без контакта с воздухом и его последующий прогрев в вакууме [5]. Структура и химический состав поверхности определялись методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), соответственно. В качестве электроположительного адсорбата был использован цезий. Нанесение Cs проводилось в препаративной камере спектрометра в вакууме  $10^{-10}$  мбар с использованием прямонакальных диспенсеров, заполненных очищенным хроматом цезия. Температура Cs диспенсеров не превышала  $500^\circ\text{C}$ . Интервал времени между нанесением Cs и измерением его концентрации в аналитической камере составлял около 5 мин. Нанесение Cs и

все измерения проводились при комнатной температуре.

В качестве первого шага сравнительного изучения изменения свойств As- и Ga-стабилизированных поверхностей полярной грани (100)GaAs при адсорбции Cs мы измерили дозовые зависимости количества Cs на этих поверхностях методом РФЭС. Поскольку толщина адсорбированного слоя цезия при комнатной температуре (в отсутствие потока Cs) не превышает одного монослоя (ML) [6], концентрация атомов Cs на поверхности полагалась прямо пропорциональной интегральной интенсивности  $A$  фотоэмиссионной линии  $Cs3d$ , возбуждаемой рентгеновской линией  $Al-K\alpha$  с энергией 1486 эВ. Для контроля изменений работы выхода во время нанесения Cs измерялся ток эмиссии электронов в вакуум при освещении полупроводниковым лазером с длиной волны 655 нм. Максимум фотоэмиссии на As-стабилизированной поверхности достигался за время  $t_{max}=25$  мин, а на Ga-стабилизированной поверхности – за 19 мин.

Результаты измерения зависимости площади пика  $Cs3d$  от времени нанесения цезия  $A(t)$  для поверхностей GaAs(100) с различной стехиометрией показаны на рис.1. Из рисунка видно, что зависимости  $A(t)$ , измеренные на As- и Ga-стабилизированных поверхностях с реконструкциями  $(2\times4)/c(2\times8)$  и  $(4\times2)/c(8\times2)$ , соответственно, весьма близки друг к другу. Наблюдаемые при  $t \geq 40$  мин систематические отличия в количестве цезия превышают, судя по величине разброса экспериментальных точек, случайную ошибку, однако находятся в пределах абсолютной погрешности метода РФЭС, составляющей  $\sim 10\%$ . Видно также, что линейный рост концентрации цезия, наблюдающийся при малых дозах ( $t < t_{max}$ ), замедляется и затем насыщается при больших дозах ( $t > t_{max}$ ). Такое поведение согласуется с результатами, полученными ранее методом оже-спектроскопии для адсорбции Cs на Ga-стабилизированной поверхности GaAs(100) [7–9]. Для количественного анализа полученных зависимостей мы воспользовались моделью адсорбции Лэнгмюра [7], в которой предполагается, что вероятность адсорбции атома на поверхности пропорциональна коэффициенту прилипания  $\alpha$  и концентрации свободных адсорбционных мест. При постоянной плотности потока цезия модель Лэнгмюра дает следующий вид зависимостей  $A(t)$  и величины покрытия  $\theta(t)$ :

$$A(t) = A_0 \cdot \theta(t); \quad \theta(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha R t}{N_0}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент прилипания адатомов на чистой поверхности,  $N_0$  – концентрация адатомов в одном

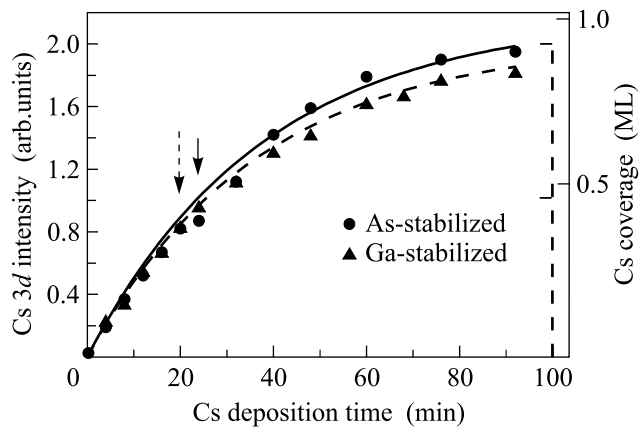
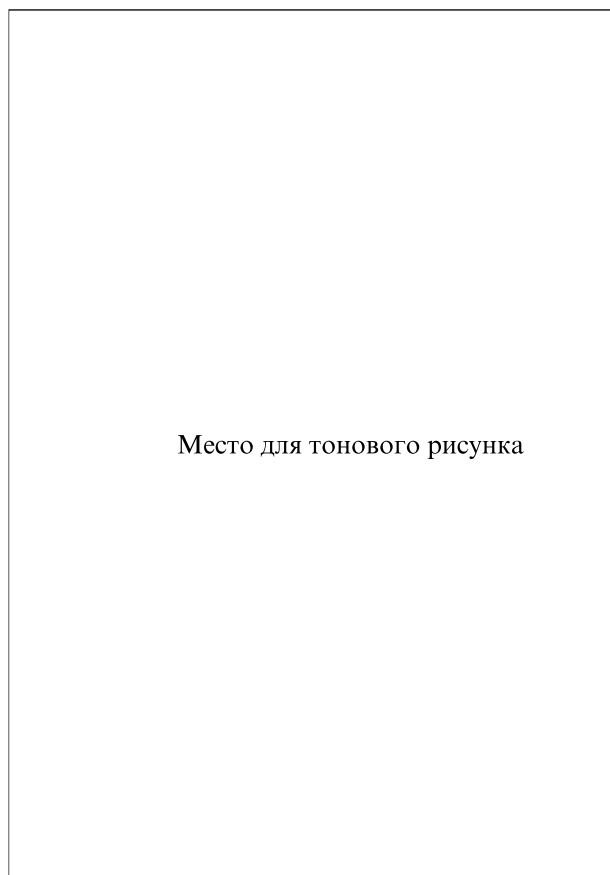


Рис.1. Зависимости площади фотоэмиссионного пика  $Cs3d$  от времени нанесения цезия на As-стабилизированную поверхность GaAs(100)-(2×4)/c(2×8) (кружки) и Ga-стабилизированную поверхность GaAs(100)-(4×2)/c(8×2) (треугольники). Сплошной и штриховой кривыми показаны зависимости, рассчитанные в модели адсорбции Лэнгмюра для As- и Ga-стабилизированной поверхности, соответственно. Величины Cs покрытия  $\theta$  в монослоях для этих поверхностей показаны сплошной и штриховой линиями на оси ординат справа. Сплошной и штриховой стрелками показано время  $t_{max}$ , отвечающее максимуму фотоэмиссии на As- и Ga-стабилизированной поверхностях, соответственно

монослоя, составляющая для монослоя цезия  $N_0 \approx (6-8) \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup> [7],  $R$  – плотность потока адатомов на поверхность, которая в наших экспериментах была постоянной с точностью 5%,  $A_0 = kN_0$  – площадь пика  $Cs3d$  в насыщении,  $k$  – константа, зависящая от фактора элементной чувствительности для цезия и от интенсивности рентгеновского излучения, которая также поддерживалась постоянной. Сплошной и штриховой линиями показаны лэнгмюровские кривые адсорбции, рассчитанные по формуле (1) по методу наименьших квадратов и описывающие экспериментальные данные для As- и Ga-стабилизированных поверхностей, соответственно. Из рис.1 следует, что для обеих поверхностей эксперимент хорошо описывается в модели Лэнгмюра с коэффициентами  $\alpha$ , не зависящими от величины покрытия  $\theta$ . Из полученных значений подгоночных параметров  $A_0$  и  $t_0=N_0/\alpha R$  следует, что для As- и Ga-стабилизированных поверхностей GaAs(100) значения  $\alpha$  совпадают с точностью 4%, то есть в пределах ошибки эксперимента. Согласно [10, 11], коэффициент прилипания Cs на Ga-стабилизированной поверхности близок к единице. Поэтому, как следует из полученных нами данных,  $\alpha \approx 1$  и для As-

стабилизированной поверхности, в противоречии с выводами авторов [12]. В связи с этим противоречием отметим, что прямых измерений количества цезия на поверхности в работе [12] не проводилось. Таким образом, при комнатной температуре коэффициент прилипания цезия на поверхности GaAs(100) близок к единице и не зависит от ее стехиометрии и структуры.

Поиск селективности взаимодействия цезия с As- и Ga-стабилизированными поверхностями GaAs(100) мы продолжили путем изучения влияния адсорбции цезия на структуру этих поверхностей. Для этого были измерены картины ДМЭ на чистых поверхностях с различной стехиометрией и при нанесении цезия на эти поверхности. Результаты показаны на рис.2. Чистые поверхности с As-



Место для тонового рисунка

Рис.2. Картины ДМЭ при адсорбции Cs на As-стабилизированной (левая колонка, рис. (a),(b),(c) и Ga-стабилизированной (правая колонка, рис. (d),(e),(f) поверхностях GaAs(100) и последующем прогреве. Картины (a) и (d) получены на чистых поверхностях с реконструкциями  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  и  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ , (b) и (e) – после нанесения цезия (0.5 ML) на эти поверхности, (c) и (f) – после прогрева при 470 и 450 °C, соответственно

стабилизированной реконструкцией  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  (рис.2a) и Ga-стабилизированной реконструкцией  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  (рис.2d) получены удалением оксидов в HCl-ИПС и последующим прогревом в вакууме при температурах  $T = 450$  и  $560$  °C, соответственно. Нанесение цезия на As-стабилизированную поверхность приводит к быстрому размытию дифракционной картины, свидетельствующему о разупорядочении поверхности. Интенсивность дифракционных рефлексов относительно фона диффузно рассеянных электронов уменьшается в несколько раз уже при покрытии  $\theta \sim 0.1$  ML, а при  $\theta \approx 0.3-0.5$  ML исчезают дробные рефлексы (рис.2b). Увеличение  $\theta$  до 0.7 ML приводит к исчезновению и части основных рефлексов, а интенсивность оставшихся становится в несколько раз меньше диффузного фона. Напротив, на Ga-стабилизированной поверхности Cs адсорбируется существенно более упорядоченно: структура  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  отчетливо видна при  $\theta = 0.5$  ML (рис.2e) и сохраняется вплоть до  $\theta \approx 0.75$  ML. При дальнейшем увеличении покрытия дробные рефлексы исчезают, а диффузный фон увеличивается. Тем не менее, при  $\theta \sim 1$  ML картина дифракции  $(1 \times 1)$  на Ga-стабилизированной поверхности остается гораздо более отчетливой, чем на As-стабилизированной поверхности.

Полученные результаты в целом согласуются с утверждением авторов [6, 13] о деградации картины дифракции медленных электронов при адсорбции цезия и формировании неупорядоченной границы Cs/GaAs(100). Однако, хотя в [6] утверждалось, что этот процесс идет одинаково на As- и Ga-стабилизированной поверхностях GaAs(100), в литературе отсутствовали данные, позволяющие сопоставить эволюцию структуры этих поверхностей при увеличении цезиевого покрытия. Как следует из полученных нами результатов, в действии цезия на структуру As- и Ga-стабилизированных поверхностей имеются существенные различия, которые обусловлены не разными коэффициентами прилипания, а фундаментальными отличиями в механизме адсорбции. Наиболее ярко различия в структуре границ раздела Cs/GaAs в зависимости от исходной сверхструктуры проявляются в экспериментах по прогреву цезированных поверхностей. На рис.2c и 2f показаны картины ДМЭ после цезирования As- и Ga-стабилизированной поверхности до  $\theta \sim 1$  ML и последующего прогрева при температурах 470 и 450 °C, соответственно. После прогрева остаточное количество цезия на поверхности составляет  $\theta \leq 0.1$  ML. Из рис.2c видно, что адсорбция цезия и прогрев приводят к конверсии As-стабилизированной

поверхности  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  в Ga-стабилизированную  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ , причем конверсия происходит начиная с температуры прогрева  $T = 450^\circ\text{C}$ . Напротив, Ga-стабилизированная структура  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ , разрушенная нанесением 1 ML цезия, восстанавливается прогревом при температурах  $T \geq 200^\circ\text{C}$ .

Обнаруженный эффект цезий-индуцированной конверсии As-стабилизированной в Ga-стабилизированную поверхность представляется интересным и важным. Известно, что As-стабилизированная реконструкция GaAs(100)- $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  воспроизводится прогревом при  $T = 420\text{--}480^\circ\text{C}$  [5, 14]. Получить упорядоченную Ga-стабилизированную поверхность  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  сложнее, поскольку для этого нужен нагрев до температур  $560\text{--}600^\circ\text{C}$ , близких к температуре неконгруэнтного испарения GaAs, при которой в приповерхностной области рождается много точечных дефектов, ухудшается морфология поверхности, а наличие даже субмонослойных загрязнений приводит к ее фасетированию [15]. Последовательность рис.2а-с иллюстрирует альтернативный способ получения реконструкции  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  при более низкой температуре ( $T = 450\text{--}470^\circ\text{C}$ ) с использованием предварительной адсорбции цезия.

Для выяснения причин цезий-индуцированного разупорядочения As-стабилизированной реконструкции  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  и снижения температуры фазового перехода к Ga-стабилизированной реконструкции  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  сопоставим эти эффекты с известными результатами по влиянию электроотрицательных адсорбатов (галогенов) на стехиометрию и структуру поверхности полупроводников  $A^3B^5$  [2–4]. В работах [2, 3] показано, что адсорбция йода на Ga-обогащенную поверхность GaAs(100)- $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  и последующий прогрев позволяют получить структурно-упорядоченную As-обогащенную поверхность с реконструкцией  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ . В то же время, адсорбция йода и последующий прогрев As-стабилизированной поверхности не изменяют ее исходный состав и структуру.

Преобразования структуры поверхности под действием как цезия, так и йода вызваны изменением ее стехиометрии из-за удаления части атомов верхнего слоя: цезий-индуцированный переход обусловлен удалением атомов мышьяка, а йод-индуцированный – атомов галлия. В свою очередь, адатом-индуцированное удаление поверхностных атомов зависит прежде всего от того, ослабляются или усиливаются при адсорбции связи атомов верхнего слоя с атомами, находящимися во втором слое (так называемые “задние связи” – “backbonds”).

Известно, что стабилизация основных поверхностных сверхструктур полупроводников  $A^3B^5$  и соответствующее усиление связей на поверхности достигается за счет передачи электронов с частично заполненных болтающихся орбиталей катиона на орбитали аниона, так что орбитали аниона оказываются полностью заполненными, а катиона – пустыми [16]. Поэтому можно предположить, что дестабилизация реконструкции и ослабление задних связей происходят в том случае, когда адсорбция вызывает возврат электронной плотности от анионов к катионам. Это предположение объясняет противоположное действие цезия и йода с учетом различий в электроотрицательности этих элементов. При адсорбции электроположительных атомов цезия на As-стабилизированной поверхности GaAs(100) передача электронной плотности от цезия к верхним слоям GaAs приводит к возврату электронной плотности от мышьяка к нижележащему галлию. Это приводит к ослаблению задних связей и, как следствие, к экспериментально наблюдавшемуся в данной работе разупорядочению As-стабилизированной поверхности и понижению температуры перехода к Ga-стабилизированной поверхности. Аналогичные рассуждения для электроотрицательного адсорбата – йода приводят к выводу об ослаблении задних связей при адсорбции на Ga-стабилизированной поверхности, что способствует переходу к As-стабилизированной поверхности при последующем низкотемпературном прогреве [2, 3].

Следует подчеркнуть, что предложенное объяснение, основанное на симметрии в передаче заряда от адатомов к полупроводнику, носит сугубо качественный характер и не учитывает существенных отличий в характере взаимодействия цезия и йода с поверхностью. Известно, в частности, что в фотоэмиссионных линиях Ga и As на поверхности  $I_2/\text{GaAs}$  отчетливо наблюдаются индуцированные хемосорбцией химически сдвинутые компоненты [2], в то время как данные о наличии или отсутствии химически сдвинутых компонент на поверхности Cs/GaAs противоречивы [17, 18]. Отметим также, что другие галогены (F, Cl, Br) и щелочные металлы (Na, K, Rb) с меньшими атомными номерами и меньшими ковалентными радиусами, благодаря большей, по сравнению с цезием и йодом, химической активности при взаимодействии с поверхностью полупроводников  $A^3B^5$ , приводят к более грубым эффектам, в частности, к стационарному травлению поверхности галогенами и к кластеризации щелочных адатомов. Напротив, цезий и йод – элементы с большими ковалентными радиусами – позволяют реализо-

вать более тонкое, селективное воздействие, зависящее от состава и структуры исходной поверхности и открывающее возможность низкотемпературных адатом-индуцированных сверхструктурных переходов и атомно-слоевого травления.

Итак, в данной работе установлено, что изменения атомной структуры поверхностей GaAs(100) с различной стехиометрией, происходящие при адсорбции субмонослойных покрытий цезия, существенно различны: As-стабилизированная поверхность с реконструкцией  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  разупорядочивается при значительно меньших покрытиях по сравнению с Ga-стабилизированной поверхностью с реконструкцией  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ , хотя коэффициенты прилипания атомов Cs на As- и Ga-стабилизированных поверхностях GaAs(100) совпадают в пределах точности метода РФЭС. Данное наблюдение показывает, что передача заряда от адатомов цезия в полупроводник ослабляет химические связи атомов мышьяка. Дополнительным подтверждением этого вывода является обнаруженное нами цезий-индуцированное снижение на  $\sim 100^\circ\text{C}$  температуры сверхструктурного перехода от As-стабилизированной к Ga-стабилизированной поверхности. Этот эффект, совместно с известным явлением уменьшения энергии связи атомов Ga в результате адсорбции йода на Ga-стабилизированной поверхности GaAs(100) [2, 3], открывает возможность реализации низкотемпературного ( $T \leq 450^\circ\text{C}$ ) атомно-слоевого травления полярных граней соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 01-02-17694), Министерством образования РФ (“Интеграция”, контракт # И765/785), Минпромнауки РФ (“Поверхностные атомные структуры”, контракт # 40.012.1.1.1151) и РАН (программа “Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроники”).

1. M. Ritala and M. Leskelä, *Nanotechnology* **10**, 19 (1999).
2. P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski et al., *Phys. Rev.* **B54**, 2101 (1996).
3. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, and A. A. Vedeneev, *Proc. Int. Conf. Scanning Probe Microscopy (SPM-2002)*, March 2-6, 2002, Nizhny Novgorod, Russia, 2002, p. 99.
4. W. K. Wang, W. C. Simpson, J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1465 (1998); *Phys. Rev.* **B61**, 2164 (2000).
5. O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 2655 (1999).
6. B. Goldstein, *Surf. Sci.* **47**, 143 (1975).
7. D. L. Smith and D. A. Huchital, *J. Appl. Phys.* **43**, 2624 (1972).
8. D. Rodway, *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984).
9. G. Vergara, L. J. Gómez, J. Capmany, and M. T. Montojo, *Surf. Sci.* **278**, 131 (1992).
10. M. Kamaratos and E. Bauer, *J. Appl. Phys.* **70**, 7564 (1991).
11. A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and T. G. J. van Oirschot, *Surf. Sci.* **72**, 95 (1978).
12. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, *Surf. Sci.* **523**, 211 (2003).
13. J. Kim, M. C. Gallagher, and R. F. Willis, *Appl. Surf. Sci.* **67**, 286 (1993).
14. I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock et al., *Phys. Rev.* **B46**, 13293 (1992).
15. W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
16. M. D. Pashley, *Phys. Rev.* **B40**, 10481 (1989).
17. S. Moré, S. Tanaka, S. Tanaka et al., *Surf. Sci.* **454-456**, 161 (2000).
18. T. Kendelewicz, P. Soukiassian, M. H. Bakshi et al., *Phys. Rev.* **B38**, 7568 (1988).