

Электронные свойства ультратонких Cs-покрытий на поверхности GaAs (100), обогащенной Ga

© Г.В. Бенеманская, В.П. Евтихийев, Г.Э. Франк-Каменецкая*

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

* Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 31 мая 1999 г.)

Для субмонослойных Cs-покрытий на поверхности GaAs (100), обогащенной Ga, исследованы электронные спектры поверхностных состояний и ионизационная энергия как функция покрытия. Использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии. При Cs-покрытии вблизи половины монослоя в спектре ниже уровня Ферми обнаружены две узкие зоны, индуцированные адсорбцией, что указывает на наличие двух неэквивалентных позиций для атомов Cs при взаимодействии с димерами Ga. Установлено, что Cs-покрытие ~ 0.7 монослоя является насыщающим для оборванных связей Ga и адсорбционная связь имеет преимущественно ковалентный характер. При покрытиях, близких к монослою, впервые наблюдались широкие зоны с энергией 1.9, 2.05 и 2.4 eV, которые могут быть связаны с возбуждением Cs-островков или кластеров и поверхностного Cs-плазмона соответственно. Результаты свидетельствуют о наличии двух фаз адсорбции с сильной и слабой связями.

Работа выполнена при поддержке гранта № 98-02-18265 РФФИ и гранта № 99-2.14 программы Миннауки РФ "Поверхностные атомные структуры".

Взаимодействие атомов металла с поверхностью GaAs многие годы вызывает устойчивый интерес, что связано как с фундаментальными проблемами формирования границы раздела металл–полупроводник, так и с широкими техническими применениями данных систем [1,2]. Особое значение для получения барьеров Шоттки и фотоэммиттеров с высоким квантовым выходом имеет поверхность GaAs (100), высокое качество которой может быть обеспечено различными методами роста и обработки поверхности.

Как показали исследования последних лет, на атомарно-чистой поверхности GaAs (100) наблюдается до 10 различных реконструкций. В общем случае можно выделить два класса реконструкций, в которых образуются либо димеры мышьяка, либо димеры галлия. В реально наблюдаемых реконструкциях часть атомов первого слоя отсутствует. Так, для поверхности GaAs (100), которая получается при максимально возможной температуре отжига $\sim 600^\circ\text{C}$, характерна структура $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ с димерами Ga, где отсутствует каждый четвертый Ga-димер [3]. Отсюда происходит периодичность 4×2 . Периодичность 8×2 обуславливается пространственным смещением одного ряда димеров относительно другого. Поскольку в верхнем слое отсутствует четверть атомов Ga, то их концентрация на поверхности составляет $3/4$ монослоя. Отметим, что монослой (1ML) определяется как плотность атомов идеальной нереконструированной поверхности GaAs (100) 1×1 и равен $1ML = 6.2 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ [1,4]. Димеризация приводит к уменьшению в 2 раза числа активных оборванных связей Ga, так что их концентрация равна концентрации поверхностных атомов Ga, т.е. $4.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (0.75ML). В настоящее время установлено, что поверхность GaAs (100)

имеет полупроводниковый тип электронной поверхностной структуры с пустыми состояниями оборванных связей Ga и заполненными состояниями оборванных связей As [5].

При адсорбции Cs димерная структура поверхности, как правило, сохраняется, и адатомы могут занимать различные неэквивалентные позиции, так называемые "адсорбционные места", над димерами, между атомами в димере, между рядами димеров и т.д., что по мере заполнения данных мест должно влиять на энергетические характеристики интерфейсов. Так, для адсорбции Cs на димерно-реконструированной поверхности Si (100) 2×1 установлено, что атомы Cs занимают последовательно адсорбционные места над димерами (один тип локальных взаимодействий) и между рядами димеров (другой тип локальных взаимодействий) [6,7]. В отличие от подробных фотоэмиссионных исследований электронной поверхностной структуры для интерфейсов на кремниевых подложках, а также на поверхности GaAs (110) аналогичные исследования для поверхности GaAs (100), обогащенной галлием (Ga-rich), отсутствуют. Более того, не проведены исследования модификации поверхностных состояний при адсорбции Cs, а также не наблюдалось появление в спектре каких-либо индуцированных поверхностных состояний. Дискуссионным является и вопрос о насыщающем Cs-покрытии, которое по одним данным равно 0.5ML [4], а по другим оценивается как 1ML [8].

Нами впервые проведены исследования спектров поверхностной фотоэмиссии совместно с определением ионизационной энергии для системы Cs/GaAs (100) Ga-rich как функции покрытия. С помощью оригинальной методики определена интенсивность Cs-источника и оценено Cs-покрытие. При покрытии $\sim 0.5ML$ в спектре

обнаружены две узкие зоны, индуцированные адсорбцией, что свидетельствует о локальных взаимодействиях $6s$ -валентных состояний атомов Cs и $s-p^3$ -орбиталей оборванных связей Ga и наличии двух различных адсорбционных мест. Определено, что развитие индуцированных Cs-зон заканчивается при насыщающем покрытии $0.7ML$, которое является стабильным и соответствует минимуму ионизационной энергии. При дальнейшем увеличении Cs-дозы покрытие становится нестабильным и часть его легко десорбируется при нагреве образца до 100°C . Вблизи монослойного покрытия в спектрах поверхностной фотоэмиссии обнаружено несколько широких зон с энергиями возбуждения 2.4, 2.05 и 1.9 eV. Природа этих зон, по-видимому, связана с возбуждением поверхностного Cs-плазмона и Cs-кластеров или островков соответственно. Установлено, что с ростом Cs-покрытия существенно увеличивается плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне, однако в спектре существует энергетическая щель и Cs/GaAs(100) Ga-rich интерфейс сохраняет полупроводниковый характер во всем исследованном диапазоне покрытий.

1. Методика эксперимента

Измерения проводились *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума $P < 2 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. Чистая поверхность GaAs(100) (n -тип, 10^{17} cm^{-3}) была получена после термического ($\sim 580^\circ\text{C}$) удаления тонкого защитного оксидного слоя, сформированного предварительно в ростовой камере. Как указано выше, данный температурный режим приводит к димерно-реконструированной поверхности $(4 \times 8)/c(8 \times 2)$, обогащенной Ga. Высокое качество поверхности данного образца и наличие рядов димеров показано методом атомной силовой микроскопии (АСМ) (рис. 1). Для исследования электронных свойств использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении s - и p -поляризованным светом [9,10]. Метод основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссии, а также на эффекте вблизи порогового усиления фотоэмиссии с поверхностных состояний. В случае s -поляризации происходит возбуждение только объемных состояний подложки с энергией порога $h\nu_s$, которая соответствует положению вершины валентной зоны (ВВЗ) в объеме, т.е. ионизационной энергии ϕ . В случае p -поляризации происходит возбуждение поверхностных зон с энергией порога $h\nu_p$ за счет взаимодействия с нормальной компонентой электрического вектора света. Если поверхностная зона расположена на уровне Ферми E_F (случай металлизации) или имеет низкоэнергетический край между ВВЗ и E_F , то энергии порогов могут существенно различаться $h\nu_s > h\nu_p$. При этом энергия порога $h\nu_p$ определяется либо положением E_F , либо положением края поверхностной зоны. Анализ спектров поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s позволяет определить энергетическое положение поверхностных

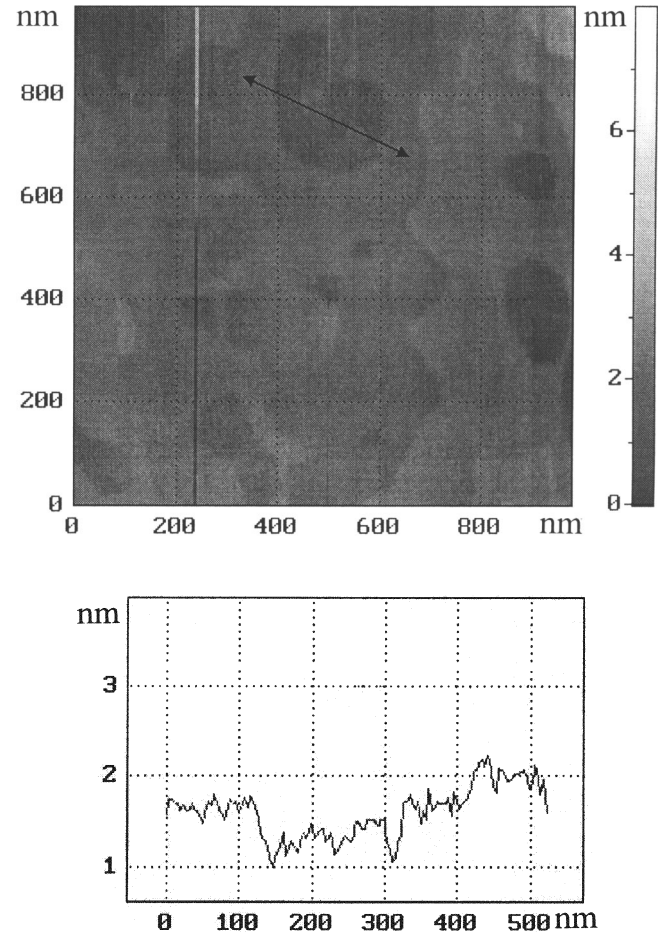


Рис. 1. АСМ изображение чистой поверхности GaAs(100) Ga-rich.

зон с оптическим разрешением ($\sim 0.02 \text{ eV}$), а также установить наличие или отсутствие энергетической щели в спектре поверхностных состояний.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами впервые установлено, что адсорбция Cs на поверхности GaAs(100) Ga-rich приводит к резкому понижению энергии порогов фотоэмиссии. На рис. 2 приведено изменение энергии порогов $h\nu_s = \phi$ и $h\nu_p$ в зависимости от степени субмонослойного Cs-покрытия. Можно видеть, что обе энергии имеют слабо выраженный минимум при одном и том же покрытии θ_{min} . Мы многократно определяли дозу Cs, при которой достигается насыщающее покрытие θ_{min} , соответствующее минимуму ионизационной энергии $\phi_{min} = 1.45 \text{ eV}$. Для количественного определения дозы были проведены измерения интенсивности потока от источника Cs. Использовалась методика определения интенсивности источника *in situ* по соотношению времен напыления Cs на исследуемую поверхность GaAs(100) и на чистую

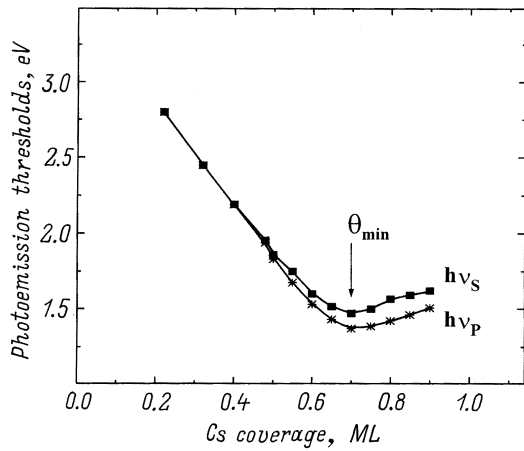


Рис. 2. Изменение энергии фотоэмиссионных порогов $h\nu_s$ и $h\nu_p$ для s - и p -поляризованного света соответственно в зависимости от степени Cs-покрытия на поверхности GaAs(100) Ga-rich.

поверхность W(110), выступающую в роли эталонной. Оба образца одновременно находились в вакуумной камере и подводились под пучок атомов Cs посредством манипулятора. Точность установки образцов в одно и то же положение относительно источника Cs контролировалась по скрещенным лазерным лучам. Процедура калибровки подробно описана в [6].

Было установлено, что доза Cs для достижения покрытия θ_{\min} составляет $(6.0 \pm 0.2) \cdot 10^{14}$ at/cm². Пересчет дозы, напыленной на поверхность образца, в поверхностную концентрацию адсорбированных атомов Cs может быть сделан только в том случае, если известен коэффициент прилипания. Точных данных для всего диапазона субмонослойных покрытий в настоящее время нет. Мы можем опираться только на результаты исследований [11–13], в которых установлено, что коэффициент прилипания равен 1 при напылении Cs в диапазоне от 0 до покрытия 0.5ML ($3.1 \cdot 10^{14}$ at/cm²), а затем резко падает в 2–3 раза. Поэтому ошибка в определении покрытия неодинакова по шкале и соответствует (± 0.02 ML) в пределах 0.2ML–0.5ML и (± 0.05 ML) в пределах 0.5ML–1ML. Исходя из определенной нами дозы мы можем оценить Cs покрытие $\theta = \theta_{\min}$ как (0.70 ± 0.05) ML. Таким образом, можно утверждать, что определенное нами насыщающее покрытие θ_{\min} практически совпадает с концентрацией атомов галлия в верхнем поверхностном слое.

На рис. 2 видно, что до покрытия $\theta = 0.5$ ML пороги $h\nu_s$ и $h\nu_p$ совпадают, т.е. поверхностные состояния в запрещенной зоне отсутствуют. При дальнейшем увеличении дозы наблюдается появление различий в энергетическом положении порогов, что явно указывает на появление поверхностных состояний в запрещенной зоне выше ВВЗ. Разность между порогами монотонно увеличивается и достигает 0.18 eV при ~ 0.9 ML, что свидетельствует о сдвиге края поверхностной зоны в

сторону уровня Ферми. Для покрытий Cs от 0.5 до 1ML анализ фотоэмиссии непосредственно вблизи порога $h\nu_p$ показывает, что плотность поверхностных состояний на E_F равна нулю, т.е. край поверхностной зоны лежит между ВВЗ и E_F . Описание методики подробно изложено в [6,7]. Таким образом, установлено наличие энергетической щели в спектре поверхностных состояний Cs/GaAs(100) Ga-rich интерфейса и отсутствие металлизации вплоть до монослойного покрытия Cs.

На рис. 3 для различных покрытий Cs представлены спектры поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s , которые отражают локальную плотность поверхностных состояний ниже ВВЗ. Обнаружены поверхностные зоны и детально изучена их модификация в процессе формирования интерфейса. На рисунке виден ярко выраженный эффект нарастания плотности состояний и формирования зон, индуцированных адсорбцией Cs. Важно отметить, что до насыщающего покрытия $\theta \leq 0.7$ ML спектры стабильно сохраняются в течение многих часов. При больших покрытиях интенсивность спектра уменьшается по мере увеличения времени после напыления. Это связано с десорбцией атомов Cs при комнатной температуре. Мы определили, что незначительный нагрев интерфейса до температуры 100°C в течение 60 s приводит спектры в состояние, соответствующее $\theta_{\min} = 0.7$ ML, независимо от того, какое покрытие Cs в пределах 0.7–1ML было напылено. Таким образом, приведенные данные указывают на изменение механизма взаимодействия адатомов с поверхностью и изменение характера адсорбционной связи в процессе формирования интерфейса. Можно выделить две фазы адсорбции — фазу хемосорбированного цезия с сильной связью и фазу слабосвязанного цезия.

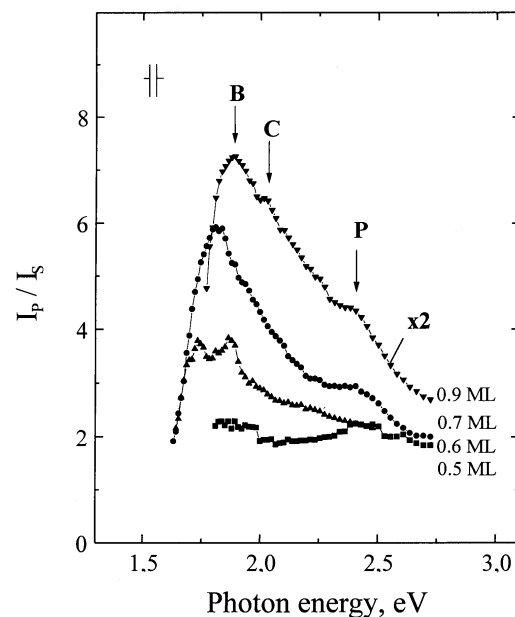


Рис. 3. Спектры поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s для системы Cs/GaAs(100) Ga-rich при различных субмонослойных Cs-покрытиях.

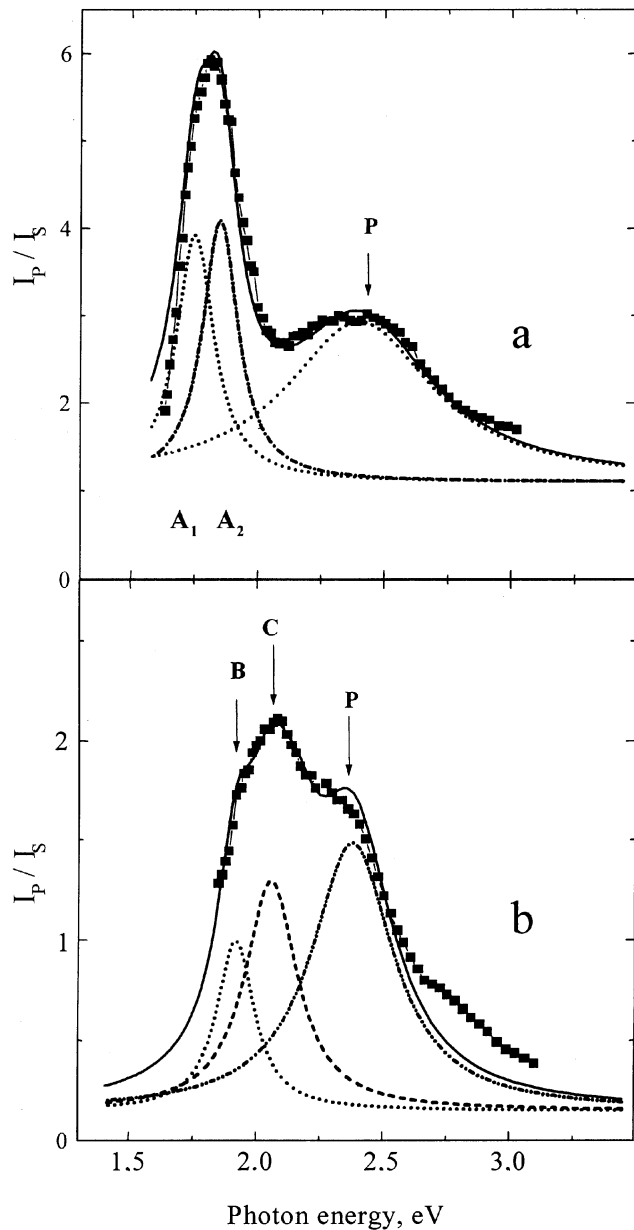


Рис. 4. Спектры поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s для системы Cs/GaAs(100) Ga-rich и их разложение для насыщающего покрытия $\theta \sim 0.7ML$ (a) и монослойного покрытия $\theta = 1ML$ (b).

Нами впервые было установлено, что для первой фазы характерно появление узких поверхностных зон, индуцированных адсорбцией. Так, при покрытии $\sim 0.6ML$ в спектре наблюдаются две узкие ($\Delta = 0.15$ eV) зоны A_1 и A_2 с энергией 1.75 и 1.85 eV, которые при незначительном увеличении покрытия до $\theta = 0.7ML$ не разрешаются и соответствуют максимуму с энергией 1.8 eV (рис. 4, a). Исследование спектров с малым шагом по покрытию позволяет установить, что зоны A_1 и A_2 по своему поведению аналогичны зонам локального взаимодействия Cs с димерами кремния на поверхности Si(100) 2×1 [6,7].

Учитывая также, что формирование зон A_1 и A_2 заканчивается при покрытии $\theta_{min} = 0.7ML$, можно отнести их природу к локальному взаимодействию атомов Cs с димерами галлия, которое насыщает все оборванные связи на поверхности GaAs(100) Ga-rich.

При дальнейшем увеличении покрытия Cs, на второй фазе адсорбции, наблюдается значительное увеличение интенсивности поверхностной фотоэмиссии и появление в спектре нескольких широких зон ($\Delta = 0.2-0.4$ eV). На рис. 4, b для монослойного Cs-покрытия представлен экспериментальный спектр поверхностной фотоэмиссии I_p/I_s и его разложение, где отчетливо видно наличие трех новых пиков B , C и P с энергиями 1.9, 2.05 и 2.4 eV соответственно. Следует отметить, что пик B не является развитием зон A_1 и A_2 , которые, как показывает детальный анализ спектров, исчезают при покрытии $\sim 0.85ML$. Важно также еще раз подчеркнуть нестабильность состояний B , C и P и их крайне быстрое исчезновение в спектре при незначительном прогреве образца. Единственное состояние, которое можно наблюдать после прогрева, — состояние P — уменьшается по интенсивности более чем в 5 раз (рис. 4). Приведенные результаты показывают, что природа зон B , C и P может быть связана с образованием на поверхности GaAs(100) неустойчивых Cs-Cs комплексов, например, квази-2D островков Cs или квази-3D кластеров Cs, а также поверхностного цезиевого плазмона. Как показано при исследовании спектров дифференциального отражения [14], поверхностный Cs-плазмон наблюдается при возбуждении монослойной пленки Cs p -поляризованным светом с энергией 2.4 eV. В последнее время появились некоторые косвенные данные, указывающие на возможность образования Cs-кластеров или островков на поверхности GaAs(100) [15].

Таким образом, эволюция спектров поверхностных состояний для границы раздела Cs/GaAs(100) указывает на наличие двух фаз адсорбции, что совпадает с данными по термодесорбции Cs с поверхности GaAs(100) Ga-rich [16,17]. Из наших результатов следует, что до насыщающего покрытия адсорбция Cs имеет преимущественно ковалентный характер и приводит к возникновению двух индуцированных зон ниже ВВЗ. В процессе адсорбции принимают участие все оборванные связи Ga и насыщающее покрытие определено как $\sim 0.7ML$. Интерфейс имеет полупроводниковый тип электронной структуры и металлизацию можно ожидать только при низких температурах, когда возможно формирование второго слоя Cs. Развитие индуцированных Cs-зон заканчивается при насыщающем покрытии, что означает завершение первой фазы адсорбции и начало нестабильной слабосвязанной фазы адсорбции Cs. Вторая фаза характеризуется наличием в спектре широких зон фотоэмиссии, которые могут быть связаны с возбуждением поверхностного Cs-плазмона и ряда конечных островков атомов цезия или Cs-кластеров. Результаты показывают, что взаимодействие Cs-Ga оказывается более сильным, чем Cs-Cs.

Авторы выражают благодарность Д.В. Дайнека, Б.А. Бондареву, А.К. Крыжановскому за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag. (1992). 366 p.
- [2] F. Bechstedt, M. Scheffler. *Surf. Sci. Rep.* **18**, 145 (1993).
- [3] M. Vitomirov, A.D. Raisanen, A.C. Finnefrock. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 4, 1898 (1992).
- [4] M. Kamaratos, E. Bauer. *J. Appl. Phys.* **70**, 12, 7564 (1991).
- [5] Yia-Chung Chang, Shang-Fen Ren, D.E. Aspnes. *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 4, 1856 (1992).
- [6] Г.В. Бенеманская, Д.В. Дайнека, Г.Э. Франк-Каменецкая. *Письма в ЖЭТФ* **65**, 9, 699 (1997).
- [7] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1, 91 (1998).
- [8] J. Kim, M.C. Callaghdher, R.F. Willis. *Appl. Surf. Sci.* **67**, 286 (1993).
- [9] A. Liebch, G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin. *Surf. Sci.* **302**, 303 (1994).
- [10] Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, М.И. Урбах. *ЖЭТФ* **102**, 5, 1664 (1992).
- [11] D. Rodway. *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984).
- [12] G. Vergara, L.J. Gomez, J. Campany, M.T. Montojo. *Surf. Sci.* **278**, 131 (1992).
- [13] B. Kierren, D. Paget. *J. Vac. Technol.* **A15**, 4, 2074 (1997).
- [14] A. Liebsch, G. Hincelin, T. Lipez-Rios. *Phys. Rev.* **B41**, 15, 10463 (1990).
- [15] A.O. Gusev, D. Paget, Y.Ya. Aristov, P. Soukassian, V.L. Berkovits, V. Thierry-Mieg. *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**, 4, 192 (1997).
- [16] H. Gao. *J. Vac. Technol.* **A5**, 4, 1295 (1987).
- [17] J. Sakai, G. Mizutani, S. Ushioda. *Appl. Surf. Sci.* **64**, 275 (1993).