

Изменение электронных и адсорбционных свойств GaAs(100) при переходе от As-обогащенной к Ga-обогащенной поверхности

© Г.В. Бенеманская, Д.В. Дайнека, 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 12 июля 2001 г.)

Методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии исследовано изменение электронных свойств при адсорбции Cs на GaAs(100) при последовательном переходе от поверхности, обогащенной As, к поверхности, обогащенной Ga. Изучены ионизационная энергия и интегральный фотоэмиссионный ток в зависимости от Cs-покрытия. Установлено, что минимум ионизационной энергии и соответствующая доза Cs существенно различаются для обогащенной As и обогащенной Ga поверхностей GaAs(100). Впервые обнаружены аномальные кривые с двумя минимумами ионизационной энергии, которые наблюдаются для поверхностей в промежуточном состоянии с димерами Ga и с димерами As. Установлено, что коэффициент прилипания Cs на поверхности, обогащенной As, в несколько раз меньше, чем на поверхности, обогащенной Ga.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 01-02-16802 и гранта в рамках программы № 1-107 Министерства промышленности, науки и технологий РФ.

Повышенное внимание к исследованиям поверхности GaAs(100) обусловлено ее широким техническим применением, в частности при создании полупроводниковых наноструктур с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии. Многочисленные работы посвящены изучению атомной структуры и стехиометрического состава поверхности GaAs(100) в зависимости от способа роста и температурной обработки. Как правило, атомно-чистые поверхности GaAs(100) получают в сверхвысоком вакууме при термическом удалении защитного слоя окисла или мышьяка. Установлено, что удаление защитного слоя As происходит при отжиге образца до $T = 320\text{--}350^\circ\text{C}$, что приводит к формированию поверхности, завершенной монослоем As со структурой (1×1) [1–3]. Последовательное повышение температуры отжига позволяет получать разнообразные димерно-реконструированные поверхности: от обогащенной As (As-rich) до обогащенной Ga (Ga-rich). Отжиг при $T \sim 400\text{--}450^\circ\text{C}$ приводит к реконструкции (2×4) или $c(2 \times 8)$ (As-rich) с димерами As в верхнем слое. При этом димеры занимают $\sim 70\%$ поверхности. Дальнейшее увеличение температуры отжига обуславливает появление димеров Ga, т.е. уменьшение соотношения димеров As/Ga на поверхности. При отжиге образца до $T \sim 570\text{--}590^\circ\text{C}$ происходит переход к поверхности Ga-rich с реконструкцией (4×2) или $c(8 \times 2)$. При этих реконструкциях $\sim 70\%$ поверхности занимают димеры Ga в верхнем слое. Переход от поверхности As-rich к поверхности Ga-rich сопровождается уменьшением работы выхода на $\sim 0.4\text{eV}$, что связано с положительным зарядом оборванных связей Ga и отрицательным зарядом оборванных связей As [2].

Следует отметить, что приведенные результаты получены с помощью методов дифракции медленных электронов, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и Оже-спектроскопии, которые характеризуют макро-

скопические области поверхности. Очевидно, что если на поверхности существуют отличающиеся по своим свойствам микрообласти, то результирующий сигнал в этих методах будет определяться доминирующими областями. Исследования методом сканирующей туннельной микроскопии на атомном уровне показывают, что между наиболее стабильными реконструкциями (2×4) As-rich и (4×2) Ga-rich на поверхности существуют различные переходные фазы, например (3×6) , (4×6) , или неупорядоченные фазы, которые наблюдаются при отжиге образцов в диапазоне промежуточных температур $T = 470\text{--}550^\circ\text{C}$ [3,4]. Характерный размер доменов с различными фазами по оценкам [3] составляет $\sim 300\text{ \AA}$. Результаты фотоэмиссионных измерений также указывают на существование на поверхности GaAs(100) доменов двух типов [1].

Процессы адсорбции щелочных металлов и механизмы образования интерфейсов, в частности Cs/GaAs(100), активно исследовались для поверхности Ga-rich [5–8]. В то же время для интерфейса Cs/GaAs(100) As-rich практически отсутствуют данные об электронных свойствах, о характере адсорбции, коэффициенте прилипания, о понижении работы выхода и ионизационной энергии в зависимости от Cs-покрытия.

Для полупроводниковых поверхностей ионизационная энергия является фундаментальной характеристикой в той же мере, что и работа выхода. Изменение работы выхода и ионизационной энергии при формировании границы раздела металл–полупроводник непосредственно связано с локальными взаимодействиями адатомов и активных оборванных связей поверхности, причем наиболее сильные изменения происходят на начальной стадии адсорбции при субмонослойных покрытиях. Увеличение поверхностной концентрации адатомов металла обуславливает модификацию спектра поверхностных состояний. Насыщение оборванных связей приводит, как

правило, к стабилизации работы выхода и ионизационной энергии [9,10].

В настоящей работе изучена адсорбция Cs на поверхности GaAs(100), реконструкция и стехиометрический состав которой последовательно изменялись от As-rich до Ga-rich путем отжига *in situ* при температурах 450–580°C. Впервые для поверхности полупроводников применен метод измерения зависимостей интегрального фотоэмиссионного тока от дозы Cs непосредственно в процессе напыления (так называемые концентрационные зависимости). Показано, что данный метод исследования является эффективным экспресс-анализом состояния поверхности. Обнаружено, что кривые ионизационной энергии для интерфейсов Cs/GaAs(100) As-rich и Cs/GaAs(100) Ga-rich существенно различаются как по минимальным значениям ионизационной энергии, так и по дозе Cs, необходимой для их достижения. Установлено, что коэффициент прилипания Cs на поверхности As-rich в несколько раз меньше, чем на поверхности Ga-rich. Для промежуточных реконструкций поверхности GaAs(100) (при наличии как As-димеров, так и Ga-димеров) впервые обнаружены аномальные кривые с двумя минимумами ионизационной энергии как функции Cs-дозы. Анализ результатов показывает, что на таких поверхностях сосуществуют домены двух типов: домены, обогащенные Ga, и домены, обогащенные As. Установлено, что адсорбционные свойства доменов существенно различны, так что первоначально адсорбция осуществляется на домены, обогащенные Ga, а затем на домены, обогащенные As. После отжига образца при температуре $\sim 580^\circ\text{C}$ происходит полный переход к поверхности Ga-rich, и доменная структура исчезает. Плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне незначительна для всех изученных интерфейсов.

1. Методика эксперимента

Фотоэмиссионные исследования проводились *in situ* в сверхвысоком вакууме $P \sim 5 \cdot 10^{-11}$ Торр при комнатной температуре. Атомно-чистая поверхность образца GaAs(100) (*n*-тип, 10^{18} cm^{-3}) была получена после удаления защитного слоя As. Температура отжига образца определялась при помощи термопары и инфракрасного пирометра. Погрешность при этом составляла $\sim 10^\circ\text{C}$. Атомарно-чистый цезий наносился на поверхность образца из стандартного источника. Интенсивность потока Cs находилась при помощи эталонного образца W(110) по методике [11]. Погрешность в определении дозы цезия (D), напыленной на поверхность GaAs(100), не превышала 10%.

Использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии, в котором фотоэмиссия возбуждается *s*- и *p*-поляризованным светом, падающим на образец под углом 45° [11,12]. Процессы возбуждения фотоэмиссии в пороговой области схематически показаны на вставке к рис. 1, *a*. При *s*-поляризации происходит возбуждение объемных состояний подложки, при этом

фотоэмиссионный порог $h\nu_s$ соответствует положению вершины валентной зоны, т.е. $h\nu_s = \phi$, где ϕ — ионизационная энергия. В случае *p*-поляризации происходит возбуждение фотоэмиссии как из объема, так и из поверхностных зон за счет взаимодействия с нормальной компонентой электрического вектора света. При этом, если в запрещенной зоне имеются заполненные поверхностные состояния, порог для *p*-поляризованного света $h\nu_p < h\nu_s$. В работе регистрировались спектральные зависимости фотоэмиссии $I_s(h\nu)$ при различных дозах Cs и зависимости фотоэмиссионного тока от дозы Cs — так называемые концентрационные зависимости $I_s(D)$ и $I_p(D)$ — при возбуждении He-Ne-лазером ($h\nu = 1.96 \text{ eV}$, $P = 2 \text{ mW}$). Фотоэмиссионные токи в диапазоне 10^{-8} – 10^{-13} А измерялись с погрешностью соответственно 1–10%.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведена кривая изменения ионизационной энергии, полученная при напылении Cs на поверхность GaAs(100) Ga-rich, а на рис. 1, *b* представ-

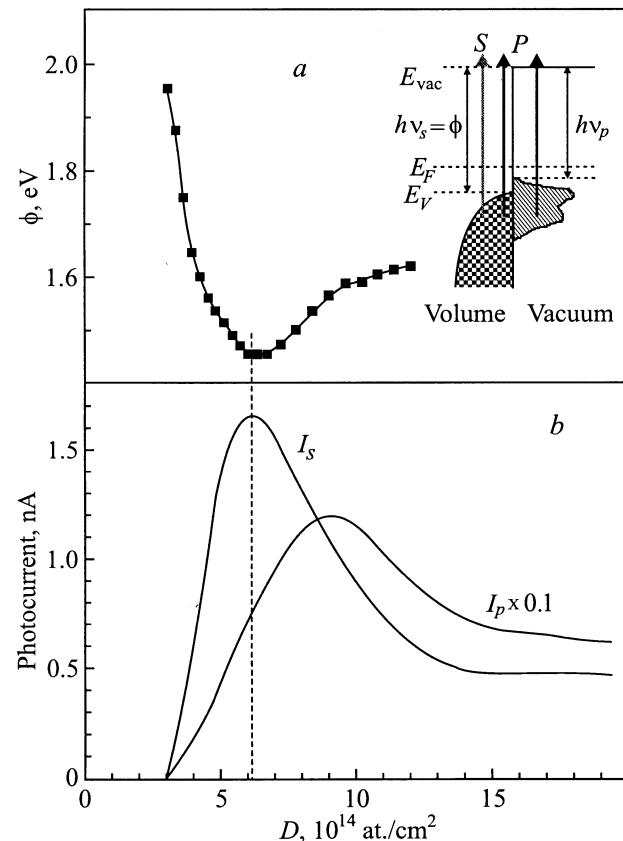


Рис. 1. Ионизационная энергия (*a*) и фототоки I_s и I_p при возбуждении соответственно *s*- и *p*-поляризованным светом $h\nu = 1.96 \text{ eV}$ (*b*) системы Cs/GaAs(100) Ga-rich как функции дозы цезия. На вставке схематически показаны процессы возбуждения фотоэмиссии из полупроводника *s*- и *p*-поляризованным светом в пороговой области.

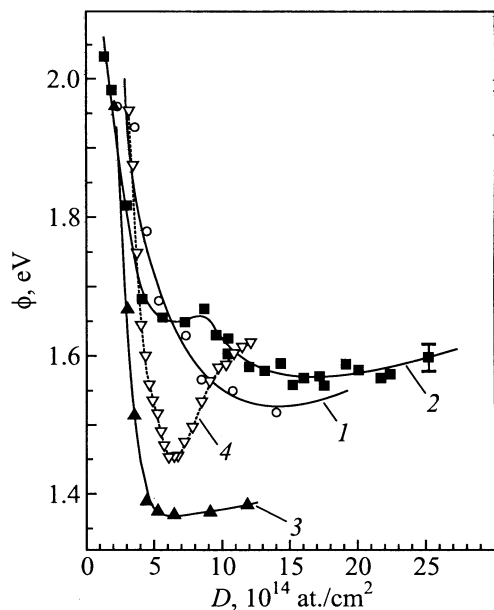


Рис. 2. Ионизационная энергия системы Cs/GaAs(100) как функция дозы Cs. Отжиг образца GaAs(100) при температурах 450 (1), 490 (2), 590°C (3). 4 — данные для поверхности GaAs(100) Ga-rich из работы [13].

лены соответствующие концентрационные зависимости фотоэмиссии $I_s(D)$ и $I_p(D)$. Точки на кривой рис. 1, *a* ($h\nu_s = \phi$) получены из аппроксимации спектральных зависимостей $I_s(h\nu)$, которые регистрировались для каждой дозы Cs. Кривые на рис. 1, *b* регистрировались при непрерывном напылении цезия и при фиксированной энергии возбуждения $h\nu = 1.96$ eV. Видно, что минимум кривой ионизационной энергии совпадает с максимумом концентрационной зависимости $I_s(D)$. Приведенные результаты показывают, что только кривая $I_s(D)$ отражает изменение ионизационной энергии и позволяет с большой точностью определять дозу, соответствующую минимальной ионизационной энергии, по положению максимума этой кривой. Вид фотоэмиссионной кривой $I_p(D)$ определяется не только изменением ϕ , но и модификацией спектра поверхностных состояний. При этом ее максимум может не совпадать с минимумом ионизационной энергии (рис. 1, *b*). Следовательно, при использовании данной методики экспресс-анализа принципиальным является создание условий, при которых не происходит возбуждения поверхностных состояний. Это означает, что при возбуждении фотоэмиссии с использованием углов падения света, отличных от нормального, следует использовать *s*-поляризованное возбуждение, которое не имеет компоненты электрического вектора, нормальной к поверхности.

На рис. 2 показаны кривые изменения ионизационной энергии как функции дозы Cs для различных состояний поверхности образца GaAs(100) при переходе от поверхности, обогащенной As, к поверхности, обогащенной Ga. Кривая 1 соответствует поверхности As-rich после полного удаления защитного мышьякового

покрытия и кратковременного (10 min) отжига образца при 450°C. Кривая 2 получена для поверхности образца при промежуточной температуре отжига $T = 490^\circ\text{C}$, кривая 3 — для поверхности Ga-rich после длительного (~ 1 h) отжига образца при $T = 590^\circ\text{C}$. Для сравнения на рис. 2 (кривая 4) приведено изменение ионизационной энергии для системы Cs/GaAs(100) Ga-rich, в которой поверхность Ga-rich получена путем удаления защитного слоя окисла [13]. Видно, что кривые 3 и 4 достаточно хорошо совпадают, в частности по положению минимума ионизационной энергии.

Как следует из рис. 2, кривые 1 и 3 имеют минимумы различной глубины, которым соответствуют разные дозы цезия. Кривая 1 для поверхности As-rich имеет минимум $\phi_{\min} = 1.53$ eV при $D \sim 1.4 \cdot 10^{15}$ at./cm². Для поверхности Ga-rich адсорбция Cs уменьшает ионизационную энергию до $\phi_{\min} \sim 1.4$ eV при $D \sim 6.5 \cdot 10^{14}$ at./cm². При отжиге образца в интервале температур 470–550°C для промежуточных состояний поверхности нами впервые обнаружены anomальные кривые ионизационной энергии с двумя минимумами. Глубина минимумов изменяется с ростом температуры отжига таким образом, что происходит практически плавная трансформация кривой 1 (As-rich) в кривую 3 (Ga-rich). На рис. 2 (кривая 2) приведена одна из таких anomальных зависимостей с минимумами $\phi_{\min}^1 = 1.65$ eV и $\phi_{\min}^2 = 1.57$ eV при дозах $6.5 \cdot 10^{14}$ и $1.6 \cdot 10^{15}$ at./cm² соответственно. Характер модификации кривых ионизационной энергии при увеличении температуры отжига образца свидетельствует о том, что anomальная кривая с двумя минимумами является суперпозицией двух компонент. Поскольку отжиг образца при 450°C приводит к поверхности As-rich с димерами As в верхнем слое [3], минимум при $D = 1.3 \cdot 10^{15}$ at./cm² можно связать с взаимодействием адатомов Cs и оборванных связей As на димерах As. С другой стороны, после максимальной температуры отжига, т.е. для поверхности Ga-rich, наблюдается также один минимум при гораздо меньшей дозе $D \sim 6 \cdot 10^{14}$ at./cm², который, очевидно, связан с адсорбцией Cs на димеры Ga. Тот факт, что при промежуточных температурах отжига наблюдаются оба минимума, можно объяснить, предположив, что на поверхности одновременно существуют домены, обогащенные As, и домены, обогащенные Ga. Модификация кривых с ростом температуры отжига отражает реконструкцию поверхности с увеличением доли Ga-rich доменов в промежуточной фазе, а затем полный переход к поверхности, обогащенной Ga.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости фотоэмиссионного тока I_s , полученные для тех же состояний поверхности GaAs(100), для которых на рис. 2 приведены кривые ионизационной энергии. Видно, что трансформация кривых ионизационной энергии и резкие изменения, которые наблюдаются для кривых интегрального фототока, качественно совпадают. В случае поверхностей As-rich и Ga-rich концентрационные кривые имеют один максимум. Однако соответствующие дозы Cs различаются более чем в 2 раза. Как

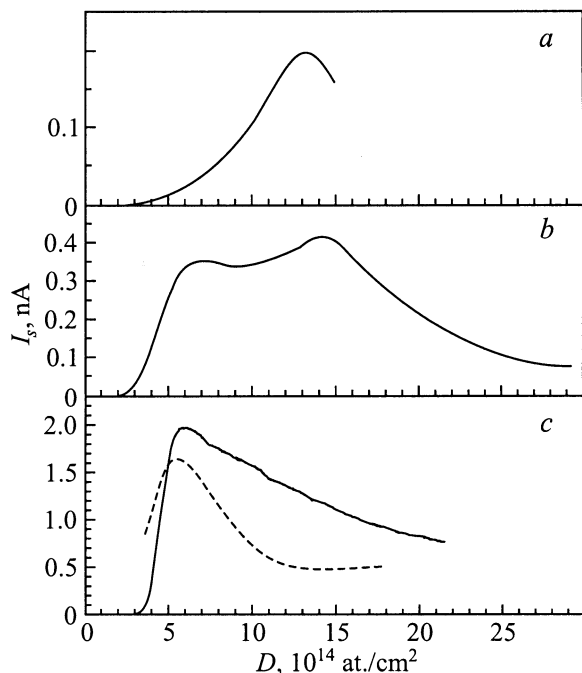


Рис. 3. Концентрационные зависимости фототока $I_s(D)$ для системы Cs/GaAs(100) при возбуждении s -поляризованным светом $h\nu = 1.96$ eV. Отжиг образца GaAs(100) при температурах 450 (a), 490 (b), 590°C (c). Штриховой линией показаны данные для поверхности GaAs(100) Ga-rich, полученной путем удаления защитного окисного слоя.

отмечено выше, методика концентрационных зависимостей является наиболее точным экспресс-анализом адсорбционных систем на наличие минимума ионизационной энергии и определение соответствующей дозы адсорбата. Так, для системы Cs/GaAs(100) As-rich максимум с интенсивностью ~ 0.2 nA наблюдается при дозе $D \sim 1.3 \cdot 10^{15}$ at./cm² (рис. 3, a). Для системы Cs/GaAs(100) Ga-rich обнаружено, что максимум при $D \sim 6 \cdot 10^{14}$ at./cm² имеет на порядок большую интенсивность ~ 2 nA (рис. 3, c). Для промежуточного состояния поверхности с димерами As и димерами Ga концентрационная кривая имеет два четко выраженных максимума (рис. 3, b).

Полученные результаты показывают, что процессы взаимодействия адатомов Cs с димерами As и димерами Ga существенно различаются. Поскольку оборванные связи на димерах Ga не заполнены, можно ожидать, что поверхность Ga-rich будет более адсорбционно-активной. Действительно, при адсорбции Cs на поверхности Ga-rich наблюдается более значительное понижение ионизационной энергии, которое соответствует меньшим дозам Cs, чем на поверхности As-rich. Наличие двух минимумов (рис. 2) или двух максимумов (рис. 3) позволяет утверждать, что на поверхности GaAs(100) в промежуточных фазах адатомы Cs первоначально взаимодействуют с оборванными связями Ga, и только после их насыщения происходит взаимодействие с оборванными связями As.

При исследовании начальных процессов формирования границ раздела металл-полупроводник одним из важнейших параметров является степень субмонослойного покрытия, или поверхностная концентрация адатомов металла. Определение степени покрытия является сложной задачей, поскольку необходимы данные как о дозе, так и о коэффициенте прилипания адатомов на изучаемой поверхности. Для системы Cs/GaAs(100) Ga-rich результаты Оже-спектроскопии показывают, что адсорбция при комнатной температуре происходит послойно. При этом коэффициент прилипания $S \sim 1$ до покрытия 0.5 монослоя (0.5 ML), затем он уменьшается в 2 раза и убывает практически до нуля при покрытии, близком к монослою [5–8]. При интерпретации этих результатов предполагается, что насыщение Оже-сигнала Cs соответствует завершению первого монослоя, а изменение коэффициента прилипания происходит при 0.5 ML. Необходимо отметить, что монослоем Cs в указанных работах является покрытие, при котором максимальное число адсорбированных атомов находится в непосредственном контакте с поверхностью. Количественные оценки этого покрытия варьируются от $4 \cdot 10^{14}$ [6,14] до $7.9 \cdot 10^{14}$ at./cm² [7]. Мы будем использовать традиционное определение монослоя, в котором 1 ML = $6.3 \cdot 10^{14}$ at./cm². Это соответствует Cs-покрытию, при котором концентрация адатомов равна концентрации атомов на нереконструированной поверхности GaAs(100)1 × 1. Из приведенных выше данных следует, что для формирования монослойного покрытия на поверхности GaAs(100) Ga-rich требуется доза цезия $\sim 9.3 \cdot 10^{14}$ at./cm², а минимальной ионизационной энергии соответствует покрытие ~ 0.7 ML.

Для поверхности GaAs(100) As-rich сведения об изменении ионизационной энергии, а также данные о коэффициенте прилипания отсутствуют. Результаты, приведенные выше, показывают, что минимум ионизационной энергии наблюдается при значительно больших дозах Cs ($\sim 1.3 \cdot 10^{15}$ at./cm²). Поскольку покрытие, соответствующее минимуму ионизационной энергии, не может превышать 1 ML, максимальное значение коэффициента прилипания на поверхности As-rich следует оценить как $S \sim 0.5$ во всем диапазоне субмонослойных покрытий. При этом необходимо подчеркнуть, что коэффициент прилипания должен изменяться по мере увеличения покрытия. Сравнение результатов для поверхностей As-rich и Ga-rich показывает, что в среднем коэффициент прилипания на поверхности As-rich по крайней мере в 2 раза меньше, чем на поверхности Ga-rich. Следовательно, для формирования монослойного Cs-покрытия на поверхности As-rich необходима доза $\sim 1.8 \cdot 10^{15}$ at./cm², и соответственно минимальное значение коэффициента прилипания может быть оценено как $S \sim 0.3$.

Авторы глубоко признательны Д. Паже за предоставление образца GaAs(100) и К.Е. Ровинскому за техническую помощь.

Список литературы

- [1] M. Vitomirov, A.D. Raisenen, A.C. Finnefrock, R.E. Viturro, L.J. Brillson. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1898 (1992).
- [2] W. Chen, M. Dumas, D. Mao, A. Kahn. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1886 (1992).
- [3] V. Chizhov, G. Lee, R.F. Willis, D. Lubyshev, D.L. Miller. *Surf. Sci.* **419**, 1 (1998).
- [4] K.B. Bieligelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup, L.-E. Swartz. *Phys. Rev.* **B41**, 5701 (1990).
- [5] D. Rodway. *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984).
- [6] G. Vergara, A. Herrera-Gomez, W.E. Spicer. *Surf. Sci.* **436**, 83 (1999).
- [7] M. Kamaratos, E. Bauer. *J. Appl. Phys.* **70**, 7564 (1991).
- [8] D. Paget, B. Kierren, R. Houdre. *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**, 2350 (1998).
- [9] B. Reihl, R. Dudde, L.S.O. Johansson. *Appl. Surf. Sci.* **56–58**, 123 (1992).
- [10] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. *Surf. Rev. Lett.* **5**, 91 (1998).
- [11] A. Liebsch, G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin. *Surf. Sci.* **302**, 303 (1994).
- [12] Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, М.И. Урбах. *ЖЭТФ* **102**, 1664 (1992).
- [13] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. *Solid State Commun.* **114**, 285 (2000).
- [14] D. Heskette, T. Maeda Wong, A.J. Smith, W.R. Graham, N.J. DiNardo, E.W. Plummer. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 915 (1989).