

УДК 621.315.592

Реконструкция поверхности InSb(111)A при адсорбции серы

© М.В. Лебедев[†], М. Shimomura*, Y. Fukuda*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия* Nano-Device Process Lab, Research Institute of Electronics, Shizuoka University,
Hamamatsu, 432-8011, Japan

(Получена 27 сентября 2006 г. Принята к печати 3 октября 2006 г.)

Методами дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии исследовалось изменение реконструкции поверхности InSb(111)A при адсорбции серы и отжиге в сверхвысоком вакууме. Показано, что эволюция реконструкции поверхности InSb(111)A существенным образом зависит от исходной толщины адсорбированного слоя серы на поверхности. Если толщина слоя серы немногим больше монослоя, то на поверхности формируется реконструкция (1×1) , которая при последующем отжиге трансформируется в реконструкцию (2×2) . Если же толщина слоя серы составляет несколько монослоев, то этот слой серы будет изначально аморфным. Отжиг такой поверхности при температуре $315\text{--}325^\circ\text{C}$ может привести к образованию реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$, которая при более высокой температуре трансформируется в реконструкцию (2×2) , сохраняющуюся при дальнейшем отжиге вплоть до полного исчезновения атомов серы с поверхности. Впервые показано, что при адсорбции атомов халькогенидов на поверхности $A^{III}B^V(111)A$ может образовываться реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$.

PACS: 68.43.-h, 68.47.Fg

1. Введение

Полярные поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ ориентации (111) представляют интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Они образуют семейство поверхностей, на которых можно исследовать природу химических связей между атомами элементов группы IIIA и различными адсорбатами. Адсорбция чужеродных атомов часто приводит к реконструкции поверхности, что в свою очередь вызывает модификацию ее электронных свойств.

С другой стороны, на поверхности $A^{III}B^V(111)$ могут формироваться напряженные гетероструктуры с уникальными пьезоэлектрическими свойствами, что может использоваться в различных приборах [1,2]. Лазерные структуры, выращенные на подложках с ориентацией (111), часто характеризуются более низкими пороговыми токами, чем аналогичные структуры, выращенные на подложках с ориентацией (100) [3].

Антимонид индия и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для создания фотоприемников и излучателей в длинноволновой области спектра (2–5 и 8–12 мкм), а также устройств, основанных на эффекте Холла [4]. Кроме того, полярная поверхность InSb(111)A активно используется в качестве подложки для эпитаксиального выращивания $\alpha\text{-Sn}$, представляющего собой алмазоподобный полупроводник с нулевой запретной зоной, перспективный для создания транзисторов с высокой подвижностью электронов, а также лазеров [5,6].

Структура чистой поверхности InSb(111)A исследовалась методами малоугловой рентгеновской дифракции [7], дифракции электронов на просвет [8], фотоэлек-

тронной спектроскопии с разрешением по углам [9,10] и сканирующей туннельной микроскопии [11]. Было показано, что упорядоченная поверхность InSb(111)A имеет реконструкцию (2×2) , которая отображает структуру с деформированной индиевой вакансией. Если поместить данную поверхность в поток сурьмы, то при определенных условиях такая поверхность с реконструкцией (2×2) трансформируется в поверхность с реконструкцией $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{--}R30^\circ$ [12].

Адсорбция атомов халькогенидов (серы и селена) на различные поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ привлекает внимание главным образом благодаря пассивирующим свойствам этих атомов [13–15]. Исследования реконструкции поверхности, вызванной адсорбцией, позволяют понять механизмы модификации атомной и электронной структуры. В данной работе с помощью дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии рассматривается изменение реконструкции поверхности InSb(111)A при адсорбции атомов серы и последующем отжиге.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной камере ($P < 1 \cdot 10^{-8}$ Па) в которой была установлена аппаратура для исследования дифракции медленных электронов, включающая в себя оже-спектрометр, оборудованный анализатором с задерживающим потенциалом. В качестве образцов служили нелегированные пластины InSb(111)A. Перед загрузкой в вакуумную камеру проводилась ультразвуковая промывка образцов в этаноле и ацетоне для удаления возможных загрязнений. Исходная чистая поверхность InSb(111)A приготавливалась путем повторяющихся циклов бомбардировки ионами аргона

[†] E-mail: mleb@triat.ioffe.ru

и отжига в вакууме при температуре около 380°C до появления четкой дифракционной картины реконструкции (2×2) поверхности образца. В оже-спектрах подготовленной таким образом поверхности $\text{InSb}(111)\text{A}$ – (2×2) отсутствовали пики, связанные с кислородом и углеродом.

Адсорбция атомов серы проводилась при комнатной температуре двумя различными методами. Первым методом являлась выдержка в сероводороде (H_2S), а вторым — выдержка в потоке молекулярной серы, подаваемой из нагретого стеклянного контейнера с порошком серы. Для контроля экспозиции газы подавались в вакуумную камеру через напускной клапан.

После адсорбции сульфидированная поверхность $\text{InSb}(111)\text{A}$ нагревалась и выдерживалась при различных температурах в течение нескольких минут. Температура образца измерялась пирометром.

3. Результаты

Чистая поверхность $\text{InSb}(111)\text{A}$ довольно слабо реагирует как с сероводородом, так и с молекулярной серой: для осаждения заметного количества серы на поверхности требовались экспозиции порядка нескольких сотен Лангмюр ($1 \text{ Л} = 10^{-6} \text{ Торр} \times \text{с}$). Содержание серы на поверхности оценивалось путем сравнения интенсивностей пиков S LMM (152 эВ) и In MNN (403 эВ) в оже-спектрах (рис. 1).

Было установлено, что эволюция реконструкции сульфидированной поверхности $\text{InSb}(111)\text{A}$ при отжиге существенно зависит от начального содержания серы на поверхности. Так, при выдержке поверхности $\text{InSb}(111)\text{A}$ в атмосфере сероводорода (или молекулярной серы) в течение нескольких минут при давлении около 1 Торр отношение интенсивностей пиков серы и индия в спектре оже-электронов составило около 8.5 (рис. 1). Это примерно соответствует толщине слоя серы ~ 4 монослоя (оценка проводилась на основе оже-спектров, полученных в предыдущих экспериментах по адсорбции серы на поверхности $\text{InP}(100)$, измеренных на той же самой установке и откалиброванных с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [16]). Картина дифракции медленных электронов от такой поверхности показывала равномерный фон диффузно рассеянных электронов, свидетельствуя об аморфной структуре приповерхностного слоя. Такая дифракционная картина наблюдалась и при отжиге этой поверхности при температурах до 300°C .

После отжига данной поверхности при $315\text{--}325^{\circ}\text{C}$ проявлялась дифракционная картина реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^{\circ}$ (рис. 2, а). Одновременно происходило уменьшение содержания серы на поверхности полупроводника так, что отношение интенсивностей пиков серы и индия в оже-спектре уменьшилось до ~ 4.8 (рис. 1). При нагреве до 335°C проявлялась слабая дифракционная картина, состоящая из смеси доменов

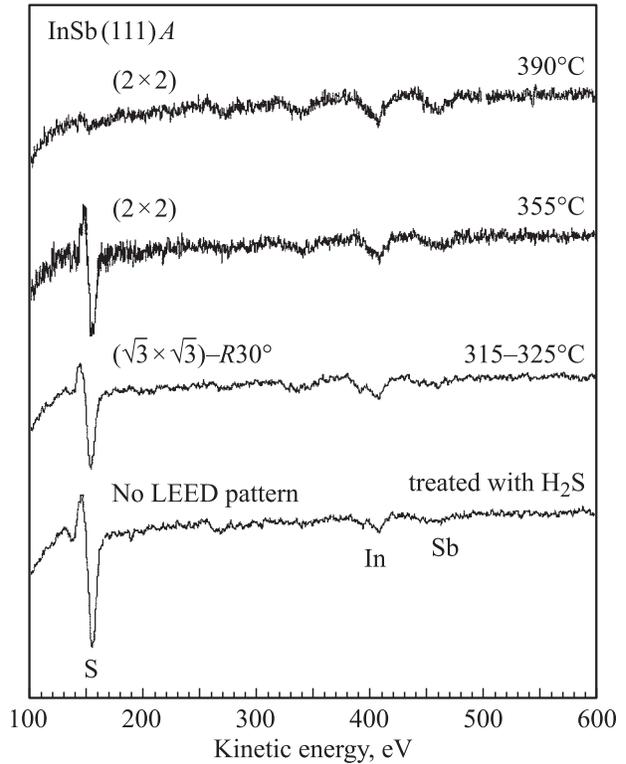


Рис. 1. Оже-спектры поверхности $\text{InSb}(111)\text{A}$, выдержанной в атмосфере H_2S в течение нескольких минут при давлении 1 Торр и подвергнутой отжигу при различных температурах в условиях сверхвысокого вакуума.

реконструкций $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^{\circ}$ и (2×2) (не приводится). Дальнейший отжиг при температуре около 355°C приводил к появлению четкой картины реконструкции (2×2) (рис. 2, б), а интенсивность пика серы в оже-спектре еще немного уменьшалась по отношению к интенсивности пика индия ($\text{S}/\text{In} \approx 4$). Пользуясь вышеприведенными соображениями, толщина слоя серы на реконструированных сульфидированных поверхностях $\text{InSb}(111)\text{A}$ была оценена как ~ 2 монослоя (для поверхности с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^{\circ}$) и ~ 1.5 монослоя (для поверхности с реконструкцией (2×2)). При повышении температуры до $\sim 390^{\circ}\text{C}$ сера исчезает с поверхности (рис. 1) в то время как дифракционная картина реконструкции (2×2) остается.

Если содержание серы на поверхности изначально не такое высокое (например, после экспозиции $\sim 10^5\text{--}10^6 \text{ Л}$ отношение интенсивностей пиков серы и индия составило ~ 1.8 , что соответствует толщине слоя серы, равной 1 монослою), то после адсорбции на поверхности проявляется дифракционная картина, соответствующая реконструкции (1×1) . После отжига такой поверхности при 250°C возникает картина, соответствующая реконструкции (2×2) , которая сохраняется на поверхности при всех более высоких температурах отжига вплоть до полного исчезновения атомов серы с поверхности.

Если же содержание серы на поверхности совсем мало (существенно меньше монослоя), то на поверхности после адсорбции наблюдается дифракционная картина реконструкции (2×2) при всех температурах от комнатной и вплоть до полного исчезновения атомов серы с поверхности.

На рис. 3 приводится качественная диаграмма возникновения различных реконструкций сульфидированной поверхности InSb(111)A в зависимости от исходной толщины адсорбированного слоя серы и температуры отжига.

Если толщина слоя серы существенно меньше монослоя, то дифракционная картина показывает реконструкцию (2×2) во всем интервале температур отжига, свидетельствуя о том, что структура исходной поверхности InSb(111)A оказывается практически невозмущенной

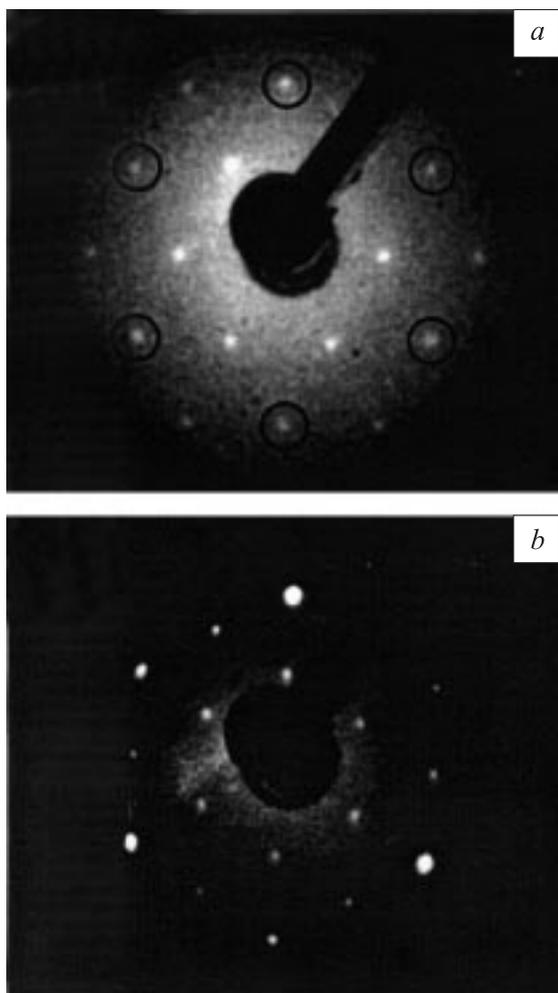


Рис. 2. Картины дифракции медленных электронов от поверхности InSb(111)A, выдержанной в атмосфере H_2S в течение нескольких минут при давлении 1 Торр и подвергнутой отжигу в условиях сверхвысокого вакуума: *a* — при $315^\circ C$, реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ и *b* — $355^\circ C$, реконструкция (2×2) . Измерения проводились при комнатной температуре с энергией первичных электронов, равной 74 эВ (*a*) и 52 эВ (*b*). Рефлексы ячейки (1×1) обозначены окружностями.

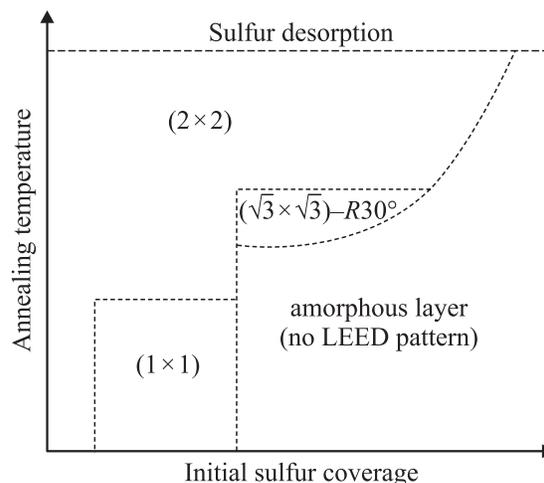


Рис. 3. Качественная диаграмма возникновения различных реконструкций на сульфидированной поверхности InSb(111)A в зависимости от исходной толщины адсорбированного слоя серы и температуры отжига.

отдельными атомами серы. Перестройка поверхности наблюдается только в том случае, когда толщина слоя серы становится порядка одного монослоя или выше. Если же слой серы слишком толстый, то поверхность может оставаться аморфной при всех температурах отжига вплоть до $\sim 390^\circ C$, когда атомы серы исчезают с поверхности. Такой случай реализуется, по-видимому, при сульфидировании поверхности InSb(111)A в водном растворе $(NH_4)_2S$, когда дифракционную картину реконструкции (2×2) удавалось получить только при температурах отжига, близких к температуре десорбции серы.

4. Обсуждение результатов

До сих пор реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ на поверхности полупроводника $A^{III}B^V$ наблюдалась только однажды на поверхности InP(111)A, выдерживаемой в фосфине при температуре $250^\circ C$ [17]. Отжиг этой поверхности в вакууме при более высокой температуре ($400^\circ C$) приводил к появлению реконструкции (2×2) . Предполагалось, что обе эти реконструкции образованы фосфорными тримерами, располагающимися в положениях T_4 , т.е. когда центр тримера располагается непосредственно над атомом фосфора третьего слоя, а атомы фосфора, составляющие тример, связаны с атомами индия второго слоя.

Атомная структура поверхностей $A^{III}B^V(111)A$, покрытых атомами халькогенидов, исследовалась сравнительно редко. При этом реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ никогда ранее не наблюдалась. Было показано, что при адсорбции молекулярной серы на поверхность GaAs(111)A с реконструкцией (2×2) возникает дифракционная картина, соответствующая реконструкции (1×1) [18]. Данная реконструкция (1×1) образована

атомами серы, располагающимися непосредственно над верхними атомами галлия [19]. С другой стороны, при определенных условиях адсорбция атомов Se приводила к формированию реконструкции $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-R30^\circ$ на поверхности GaAs(111)A [20]. Согласно данным дифракции быстрых электронов, фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии, атомы селена на поверхности с такой реконструкцией упорядочены в тримеры, располагающиеся над впадинами поверхности (в положениях H_3).

Адсорбция серы на поверхности InAs(111)A и InP(111)A приводит к формированию реконструкции (1×1) , которая при более высокой температуре отжига трансформируется в реконструкцию (2×2) , обусловленную тройной координацией атомов серы с поверхностными атомами индия [21,22].

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностей InSb(111)A и InSb(100), сульфидированных в водных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, было показано, что при отжиге при температурах свыше 300°C на поверхности сохраняются только связи In-S [23]. Реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ образуется после отжига сульфидированной поверхности InSb(111)A при температуре $315-325^\circ\text{C}$. Таким образом, атомы серы на сульфидированной поверхности InSb(111)A с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$, а также и с более высокотемпературной реконструкцией (2×2) могут быть связаны только с атомами индия.

На рис. 4, *a* представлена возможная модель сульфидированной поверхности InSb(111)A с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$. При построении данной модели использовалась модель, приведенная в [20].

Предложенная структура поверхности с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ не удовлетворяет условию электронейтральности поверхности [24], поскольку каждый атом серы из тримера вносит $5/4$ электрона в связь S-In, два электрона в две связи S-S, формирующие тример, и два электрона в оборванную связь, локализованную на атоме серы. Соответственно каждый тример содержит $9/4$ избыточных электронов. Тем не менее имеется ряд стабильных реконструкций поверхностей полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, для которых условие электронейтральности не выполняется [25]. Кроме того, модель, предложенная для объяснения реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ на поверхности InP(111)A, выращенной при избытке фосфора [17], также не удовлетворяет условию электронейтральности. Поэтому тот факт, что предложенная тримерная структура поверхности с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ не удовлетворяет условию электронейтральности, не может служить основанием для того, чтобы ее отбросить. Можно предположить, что нарушение электронейтральности поверхности с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ является одной из причин того, что данная реконструкция поверхности формируется только в очень узком диапазоне условий адсорбции.

Возможная модель сульфидированной поверхности InSb(111)A с реконструкцией (2×2) , в которую после

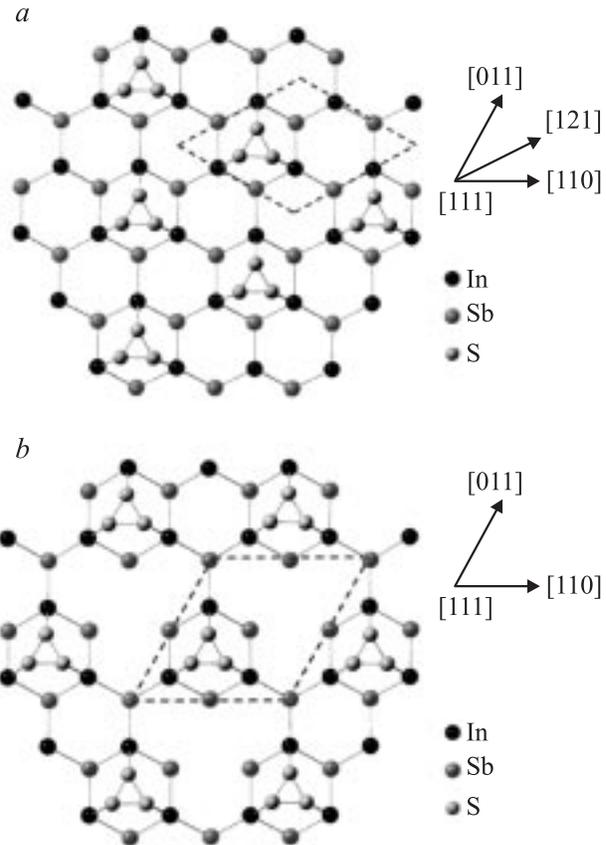


Рис. 4. Возможные модели сульфидированных поверхностей InSb(111)A с реконструкциями: *a* — $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ и *b* — (2×2) .

отжига при более высокой температуре трансформируется поверхность с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$, представлена на рис. 4, *b*. Эта модель удовлетворяет условию электронейтральности благодаря увеличению расстояния между тримерами и созданию одной индивидальной вакансии в каждой элементарной ячейке. В результате избыточные электроны с тримера переходят на три вновь образованные оборванные связи на нижележащих атомах сурьмы. Следует, однако, отметить, что другая модель сульфидированной поверхности (111)A с реконструкцией (2×2) , предложенная для поверхностей InAs(111)A- $(2 \times 2):\text{S}$ и InP(111)A- $(2 \times 2):\text{S}$ [21,22], также не может быть полностью отброшена на данном этапе. В частности, такая модель может быть реализована в случае, когда толщина исходного слоя серы на поверхности InSb(111)A составляет около одного монослоя и поверхность с реконструкцией (2×2) трансформируется из поверхности с реконструкцией (1×1) (рис. 3). Для построения точных моделей реконструированных сульфидированных поверхностей InSb(111)A требуются дополнительные исследования методами сканирующей туннельной микроскопии, а также фотоэмиссионной спектроскопии и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.

5. Заключение

Методами дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии исследовалось изменение реконструкции поверхности InSb(111)A при адсорбции серы и отжиге в сверхвысоком вакууме. Было показано, что эволюция реконструкции поверхности InSb(111)A при адсорбции сероводорода или молекулярной серы и отжиге существенным образом зависит от исходной толщины слоя адсорбированной серы. В частности, если толщина слоя серы составляет примерно монослой, то на поверхности формируется реконструкция (1×1) , которая при последующем отжиге трансформируется в реконструкцию (2×2) . Если же толщина слоя серы составляет несколько монослоев, то этот слой будет изначально аморфным. Отжиг такой поверхности при температуре $315\text{--}325^\circ\text{C}$ может привести к образованию реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$, которая при более высокой температуре трансформируется в реконструкцию (2×2) , сохраняющуюся при дальнейшем отжиге вплоть до полного исчезновения атомов серы с поверхности. Реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$ никогда ранее не наблюдалась на поверхностях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}(100)\text{A}$, покрытых атомами халькогенидов.

Список литературы

- [1] D.L. Smith. Sol. St. Commun., **57**, 919 (1986).
- [2] E.A. Caridi, T.Y. Chang, K.W. Goosen, L.F. Eastman. Appl. Phys. Lett., **56**, 569 (1990).
- [3] Y. Kajikawa, N. Sugiyama, T. Kamijoh, Y. Katayama. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1022 (1989).
- [4] W.K. Liu, M.B. Santos. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 647 (1996).
- [5] P. Fantini, S. Gardonio, P. Barbieri, U. de Pennino, C. Mariani, M.G. Betti, E. Magnano, M. Pivetta, M. Sancrotti. Surf. Sci., **463**, 174 (2000).
- [6] D. Kondo, K. Sakamoto, M. Shima, W. Takeyama, K. Nakamura, K. Ono, Y. Kasukabe, M. Oshima. Phys. Rev. B, **70**, 233 314 (2004).
- [7] J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R.L. Johnson, I.K. Robinson. Phys. Rev. Lett., **54**, 1275 (1985).
- [8] T. Nakada, T. Osaka. Phys. Rev. Lett., **67**, 2834 (1991).
- [9] L.Ö. Olsson, L. Ilver, J. Kanski, P.O. Nilsson, C.B.M. Andersson, U.O. Karlsson, M.C. Håkansson. Phys. Rev. B, **53**, 4734 (1996).
- [10] J.W. Kim, S. Kim, J.M. Seo, S.-I. Tanaka, M. Kamada. Phys. Rev. B, **54**, 4476 (1996).
- [11] T. Eguchi, T. Miura, S.-P. Cho, T. Kadohira, N. Naruse, T. Osaka. Surf. Sci., **514**, 343 (2002).
- [12] M. Nishizawa, T. Eguchi, T. Misima, J. Nakamura, T. Osaka. Phys. Rev. B, **57**, 6317 (1998).
- [13] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., **51**, 33 (1987).
- [14] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП, **32**, 1281 (1998).
- [15] F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis. Chem. Rev., **100**, 2505 (2000).
- [16] M. Shimomura, N. Sanada, S. Ichikawa, Y. Fukuda, M. Nagoshi, P.J. Møller. J. Appl. Phys., **83**, 3071 (1998).

- [17] C.H. Li, Y. Sun, D.C. Law, S.B. Visbeck, R.F. Hicks. Phys. Rev. B, **68**, 085 320 (2003).
- [18] B. Murphy, P. Moriarty, L. Roberts, T. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey. Surf. Sci., **317**, 73 (1994).
- [19] S. Maeyama, M. Sugiyama, M. Oshima. Surf. Sci., **357–358**, 527 (1996).
- [20] A. Ohtake, T. Komura, T. Hanada, S. Miwa, T. Yasuda, K. Arai, T. Yao. Phys. Rev. B, **59**, 8032 (1999).
- [21] S. Ichikawa, N. Sanada, S. Mochizuki, Y. Esaki, Y. Fukuda, M. Shimomura, T. Abukawa, S. Kono. Phys. Rev. B, **61**, 12 982 (2000).
- [22] M. Shimomura, Y. Sano, N. Sanada, L.L. Cao, Y. Fukuda. Appl. Surf. Sci., **244**, 153 (2005).
- [23] S. Ichikawa, Y. Suzuki, N. Sanada, N. Utsumi, T. Yamaguchi, X.Y. Gong, Y. Fukuda. J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 421 (1999).
- [24] M.D. Pashley. Phys. Rev. B, **40**, 10 481 (1989).
- [25] L.J. Whitman, P.M. Thibado, S.C. Erwin, B.R. Bennett, B.V. Shanabrook. Phys. Rev. Lett., **79**, 693 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Reconstruction of the InSb(111)A surface on sulfur adsorption

M.V. Lebedev, M. Shimomura*, Y. Fukuda*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

*Nano-Device Process Lab,
Research Institute of Electronics,
Shizuoka University,
Hamamatsu, 432-8011, Japan

Abstract The low energy electron diffraction and the Auger electron spectroscopy has been applied to study the evolution of reconstruction of the InSb(111)A surface on the sulfur adsorption and subsequent annealing in ultra-high vacuum. It is shown that the InSb(111)A surface reconstruction evolution depends essentially on the thickness of the sulfur layer adsorbed initially at the surface. If the thickness slightly exceeds one monolayer, the reconstruction (1×1) is formed, which transforms on subsequent annealing to the (2×2) reconstruction. If the sulfur layer is of several monolayers thick, then this layer will be initially amorphous. The annealing of such a surface at $315\text{--}325^\circ\text{C}$ can result in the formation of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$ reconstruction, which at higher temperatures transforms into the (2×2) reconstruction existing on further annealing up to complete desorption of sulfur atoms. The formation of $(\sqrt{3} \times 3)\text{--}R30^\circ$ reconstruction after the adsorption of chalcogen atoms on a III-V(111)A surface is demonstrated for the first time.