Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 4, с. 209 – 214 © 2009 г. 25 февраля

Новые Ga-обогащенные реконструкции на поверхности GaAs(001)

О. Е. Терещенко, К. В. Торопецкий*, С. В. Еремеев+, С.Е. Кулькова+*

* *Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

* *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

+ *Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отд. РАН, 636021 Томск, Россия*

+ *Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 25 декабря 2008 г.

Поверхности GaAs(001), покрытые собственными оксидами, экспонировались в потоке атомарного водорода в температурном интервале 280–450 °C с целью низкотемпературного приготовления структурно упорядоченных поверхностей GaAs(001). Приготовлены новые Ga-обогащенные поверхности GaAs(001) с реконструкциями (4×4) и (2×4)/c(2×8), которые были изучены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции медленных электронов и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов высокого разрешения. Для поверхности GaAs(001)–(2×4) предложена и рассчитана из первых принципов структура Ga-стабилизированной поверхности в модели элементарной ячейки (2×4) Ga-тример.

PACS: 61.05.Jh, 67.63.Gh, 68.47.Fg, 81.05.Ea

Структура атомарно-чистых поверхностей бинарных соединений A^3B^5 зависит от соотношения элементов III и V групп в приповерхностном слое, то есть от стехиометрии. На поверхности GaAs(001), изменяя стехиометрию от As- к Ga-обогащенной поверхности, можно наблюдать до 10 реконструкций [1]. Наиболее термодинамически устойчивой поверхностью GaAs(001) является Ga-стабилизированная поверхность с реконструкцией (4×2)/c(8×2) [1, 2]. Традиционные методы приготовления Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001), такие как ионная бомбардировка с отжигом или высокотемпературный ($T > 560$ °C) прогрев As-стабилизированной поверхности, приводят к генерации дефектов в приповерхностной области, что ограничивает использование этих методов при изготовлении многих полупроводниковых приборов. В связи с этим, важной задачей является изучение возможности приготовления Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001) при температурах, значительно ниже порога неконгруэнтного испарения арсенида галлия, для исключения генерации термических дефектов.

Для приготовления атомарно-чистой и структурно упорядоченной поверхности GaAs(001) необходимо, в первую очередь, удалить собственные оксиды и углеродсодержащие загрязнения с этой поверхности. Одним из методов удаления собственных оксидов и углеродсодержащих соединений является обработка поверхности GaAs(001) в потоке атомарного водорода (АВ) [3]. Известно, что при экспонировании поверхности GaAs(001) в АВ удаление вышеупомянутых загрязнений происходит при относительно низких температурах, от 20 °C до 400 °C [4, 5]. Большинство работ по изучению взаимодействия АВ с поверхностью оксид/GaAs(001) посвящено изучению состава поверхности [3, 5, 6]. Структура поверхности GaAs(001) при обработке в АВ изучена значительно в меньшей степени, а имеющиеся результаты не дают полного представления о взаимосвязи между условиями обработки, составом поверхности и ее структурой [7, 8]. Теоретический анализ строения атомарно-чистых поверхностей GaAs(001), приготовленных обработкой в атомарном водороде, не проводился [9].

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия атомарного водорода с поверхностью GaAs(001), покрытой собственными оксидами мышьяка и галлия, при низких температурах прогрева для приготовления структурно упорядоченной поверхности, а также экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи реконструкций поверхности с ее стехиометрией.

Эксперименты проводились на подложках и эпитаксиальных слоях GaAs(100), выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Перед загрузкой в сверхвысоковакуумную камеру образцы обезжиривались в изопропиловом спирте. Обработка поверхности GaAs(001) в атомарном водороде проводилась в сконструированной нами водородной камере, соединенной с препарационной камерой сверхвысоковакуумного электронного спектрометра ADES-500. Эксперименты по экспозиции поверхности GaAs(001) в АВ проводились при фиксированных температурах образца, которые составляли 280, 320, 350, 380 и 420 °C. Экспозиция в АВ измерялась в ленгмюрах ($1\,L = 10^{-6}$торр·с). Для каждой температуры использовался новый образец, выкалываемый из одной и той же подложки или ЖФЭ структуры. Это обеспечивало одинаковые начальные условия (состав поверхности) и ориентацию всех образцов относительно основных кристаллографических осей. Атомарный водород получался путем термической диссоциации H_2, при пропускании водорода через нагретую с помощью электронной бомбардировки вольфрамовую трубку. Коэффициент термической диссоциации молекулярного водорода на атомарный в таком источнике близок к единице [10]. Базовое давление в водородной камере составляло 10^{-10} мбар и создавалось диффузионным насосом. Структура и химический состав поверхности определялись методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР). Спектры ХПЭЭВР измерялись с разрешением 10–40 мэВ. Базовое давление в аналитической камере составляло $4{\cdot}10^{-11}$ мбар и создавалось ионным насосом.

Расчет атомной и электронной структур поверхности GaAs(001) проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) [11] с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента (GGA) [12] с использованием программного кода VASP [13]. Для расчета структуры поверхности GaAs(001)–(2×4) использовался подход многослойных повторяющихся пленок, разделенных промежутком вакуума не менее 10 Å. Идеальная ячейка содержала 22 и 24 атома Ga и As в модели шестислойной пленки. Оптимизация атомной структуры поверхности проводилась с использованием сетки k-точек 6×3×1. Базисные атомные конфигурации были выбраны в виде As – $4s^2 4p^3$ и Ga – $4s^2 4p^1$. Более детально методика расчета изложена в работе [14].

Для анализа состава кислородсодержащих и углеродсодержащих загрязнений на поверхности GaAs(001) использовался поверхностно-чувствительный метод СХПЭЭВР. На рис.1 приведены спектры потерь от поверхности GaAs при последовательных экспозициях поверхности GaAs(001) в АВ при температуре 280 °C. В спектрах потерь энергии от исходной поверхности наблюдались интенсивные потери с энергиями 170 и 360 мэВ, а также широкая полоса потерь вблизи упругого пика. Потери в области 40–140 мэВ состоят из нескольких не разрешаемых пиков потерь. Это колебания O–H, Ga–O и As–O в оксидах галлия и мышьяка [15], а также продольные колебания связи C–C (ν(C–C) = 118 мэВ) и поворотные колебания молекулы CH_2 ($\gamma(CH_2)$ = 123 мэВ) [16]. Потери с энергиями 170 и 360 мэВ соответствуют возбуждению изгибных и продольных колебательных мод C–H связей углеводородных молекул на поверхности GaAs [16] и принадлежат радикалам CH_2 и CH_3.

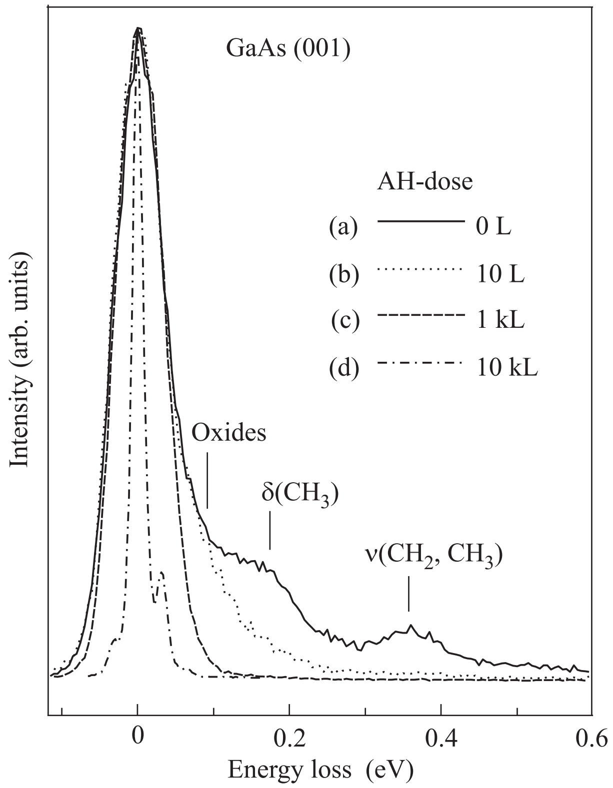

Рис.1. Спектры характеристических потерь энергии электронов от исходной поверхности оксид/GaAs(001) (a) и после последовательной обработки в атомарном водороде при температуре 280° и экспозициях 10 L (b), 1 kL (c), 10 kL (d). Спектры a–c были измерены с разрешением 40 мэВ, а спектр d – с разрешением 15 мэВ

Как видно из рис.1b, уже при экспозиции 10 L в АВ при температуре 280 °C происходит значительное уменьшение интенсивности потерь на C-H колебательных модах, при этом интенсивность потерь (вблизи упругого пика) в оксидном слое практически не изменялась. Результаты измерений методом РФЭС показали, что при такой обработке с поверхности удалялся оксид мышьяка, тогда как количество оксида галлия на поверхности оставалось около одного монослоя. Увеличение экспозиции обработки в АВ до 1 kL приводило к удалению кислородсодержащих и углеродсодержащих загрязнений ниже предела чувствительности метода СХПЭЭВР, который составляет 0.005 ML (рис.1c). В спектре чистой поверхности (рис.1d) наблюдались пики с энергиями −35, 35 и 70 мэВ, соответствующие антистоксовской, стоксовской и двойному возбуждению продольных оптических поверхностных фононов Фукса–Клейвера соответственно. Наличие в спектре поверхностных фононных потерь свидетельствует о кристаллической структуре приповерхностного слоя.

Изменение стехиометрии поверхности анализировалось методом РФЭС как отношение интенсивностей As$3d$ и Ga$3d$ линий. Толщина оксидного слоя на исходной поверхности GaAs(001), рассчитанная из отношений химически сдвинутых компонент в фотоэмиссионных спектрах As$3d$ и Ga$3d$ к их объемным компонентам [17], составляла 0.6–0.8 нм, как для подложек, так и для ЖФЭ пленок. Из отношения полных интенсивностей $3d$ линий As/Ga на поверхности следует, что для ЖФЭ пленок поверхность покрыта преимущественно оксидом галлия Ga_2O_3, тогда как поверхность подложек – оксидом мышьяка As_2O_3. Несмотря на различия в составе исходных поверхностей, обработка в АВ при определенной температуре приводила к одному и тому же соотношению As/Ga в приповерхностном слое. При $T \geq 400\,°C$ соотношение As/Ga указывало на обогащение поверхности As с отношением As/Ga, соответствующим As-стабилизированной поверхности с реконструкцией (2×4)/c(2×8) [17]. Уменьшение температуры обработки в АВ до $T < 400\,°C$ приводило к уменьшению отношения As/Ga. При $T = 280\,°C$ на поверхности образовывалось около одного монослоя (ML) избыточного галлия. Таким образом, обрабатывая поверхности GaAs(001), покрытые собственными оксидами, в потоке АВ в температурном интервале 280–450 °C, можно приготавливать поверхности от сильно Ga обогащенной до As-стабилизированной поверхности. Качественно наблюдаемое изменение стехиометрии поверхности с температурой можно объяснить следующим образом. Стехиометрия поверхности GaAs(001) при обработке в АВ определяется главным образом температурой десорбции оксида галлия Ga_2O, которая лежит в пределах 300–350 °C [8], а также преимущественной десорбцией AsH_x при низких температурах обработки [5]. Оксид Ga_2O образуется в результате взаимодействия атомарного водорода с оксидом Ga_2O_3 [8]. При температуре экспозиции в АВ выше 350 °C оксид Ga_2O быстро десорбируется и в результате получается As-стабилизированная поверхность, тогда как при $T \leq 350\,°C$, Ga_2O продолжает взаимодействовать с АВ, образуя воду, которая десорбируется, и Ga, который остается на поверхности и, таким образом, приводит к обогащению поверхности галлием. Известно, что изменение стехиометрии в приповерхностном слое GaAs(001) может приводить к структурным изменениям поверхности [17].

На рис.2 показаны ДМЭ картины от поверхностей GaAs(001) после обработки в АВ с фиксированной дозой 10 kL и температурах 420, 350 и 280 °C. Экспозиция в АВ в температурном интервале 400–450 °C приводила к появлению яркой ДМЭ картины структуры (2×4)/c(2×8), которая является характеристикой As-стабилизированной поверхности (рис.2a) [17]. Возможность приготовления As-стабилизированной поверхности с реконструкцией (2×4)/c(2×8) при обработке поверхности GaAs(001) в АВ при $T \geq 400\,°C$ является хорошо изученной и используется при подготовке подложек перед МЛЭ ростом [7]. Экспозиция поверхности GaAs(001), покрытой оксидами, при $T = 350\,°C$ приводила к появлению структуры (4×2)/c(8×2), показанной на рис.2b. Из сравнения ДМЭ картин на рис.2a и b видно, что структура (4×2)/c(8×2) повернута на 90° относительно As-стабилизированной структуры (2×4)/c(2×8) (рис.2a) и является характеристикой Ga-стабилизированной поверхности [17]. Отметим, что стандартными способами приготовления Ga-стабилизированной поверхности являются ионная бомбардировка с отжигом при $T \geq 550\,°C$ или прогрев As-стабилизированной поверхности (2×4)/c(2×8) при $T \geq 550\,°C$ [1, 17]. Таким образом, обработка в атомарном водороде поверхности GaAs(001), покрытой собственными оксидами, позволяет приготавливать Ga-стабилизированную поверхность с реконструкцией (4×2)/c(8×2) на 200 °C ниже, чем в стандартно используемых методах [1, 17]. Дальнейшее снижение температуры обработки в АВ до $T = 280°C$ приводило к появлению новой реконструкции (4×4) на поверхности GaAs(001) (рис.2c). При температурах обработки ниже 280 °C происходило ухудшение дифракционной картины вследствие ухудшения морфологии поверхности из-за образования кластеров галлия. Поскольку после обработки при $T = 280\,°C$ (10 kL) на поверхности нет кислорода и углерода (рис.1), то можно предположить, что структура (4×4) является водородиндуцированной. Однако в литературе не известна водородиндуцированная реконструкция (4×4) на поверхности GaAs(001) [9]. Другим объяснением может быть наличие структуры, состоящей из суперпозиции сверхструктур (2×4) и (4×2). Отметим, что для поверхности GaAs(001), в отличие от поверхности InAs(001) [18], сосуществование двух реконструкций (As- и Ga-стабилизированной) не наблюдается,

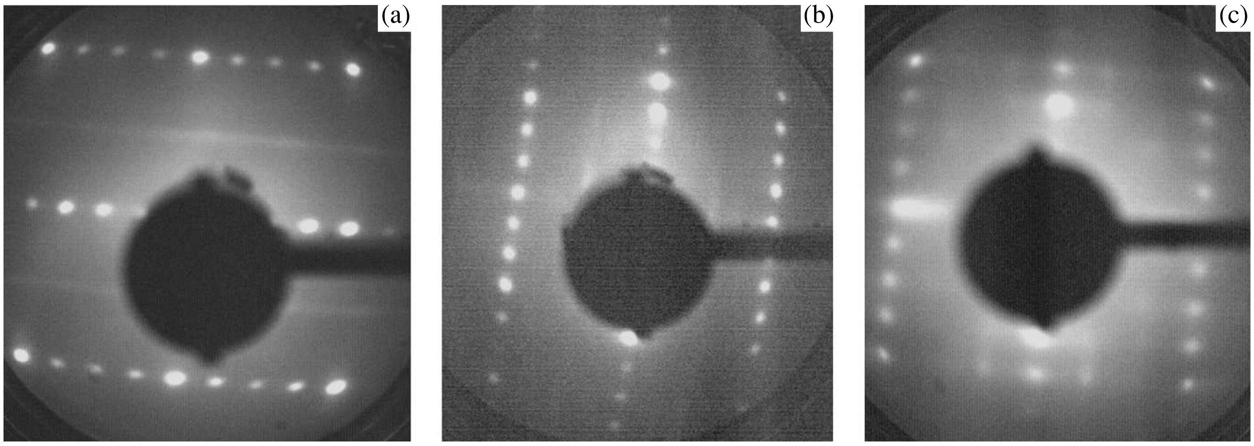

Рис.2. ДМЭ картины от трех поверхностей GaAs(001) после обработки в АВ с экспозицией 10 kL при различных температурах: 420° (a), 350° (b) и 280° (c)

поскольку переход от As-(2×4) к Ga-(4×2) сопровождается изменением температуры на $\Delta T \sim 100\,°$C. Если предположить, что структура (4×4) все-таки является суперпозицией структур (2×4) и (4×2), то высокотемпературный прогрев такой поверхности должен приводить к конвертации As-стабилизированной поверхности (2×4) к Ga-стабилизированной (4×2), и, следовательно, вся поверхность должна иметь реконструкцию (4×2). Для выяснения этого предположения поверхность с реконструкцией (4×4) была прогрета при $T \geq 560\,°$C с целью ее перевода в известную Ga-стабилизированную поверхность (4×2). На рис.3 показаны ДМЭ картины от поверхности GaAs(001) после обработки в АВ при $T = 280\,°$C и последующего прогрева в вакууме без АВ при $T = 450\,°$C (a) и $T = 560\,°$C (b). После прогрева при $T = 450\,°$C ДМЭ картина структуры (4×4) становилась более яркой с меньшим фоном диффузно рассеянных электронов, вероятно, из-за увеличения диффузии поверхностных атомов и встраивания в кристаллическую решетку. При температуре прогрева 560 °C практически полностью гасли вертикальные дробные рефлексы 4× порядка и появлялись тяжи 2× порядка совместно с горизонтальными дробными рефлексами ×4 порядка. Полученная реконструкция соответствовала структуре (2×4), аналогичной показанной на рис.2a, которая наблюдается на чистой поверхности при стабилизации последней атомами As. Отметим, что поверхность была прогрета при $T = 560\,°$C, при которой на поверхности GaAs(001), приготавливаемой стандартными методами, наблюдается только Ga-стабилизированная структура (4×2)/c(8×2) [1, 17]. Для выяснения причин стабильности структуры (2×4)/c(2×8) при высокой температуре был детально изучен состав приповерхностного слоя и отношение As к Ga в этом слое. РФЭС-анализ показал, что поверхность с реконструкцией (4×4) покрыта 0.8–1 ML галлия. После прогрева при $T = 560\,°$C количество галлия уменьшалось до 0.4–0.6 ML, при этом отношение Ga3d/As3d превышало это отношение на Ga-стабилизированной поверхности (4×2)/c(8×2) [17]. Таким образом, можно заключить, что полученная структура (2×4)/c(2×8) является Ga-стабилизированной и стабильной вплоть до температуры неконгруэнтного испарения GaAs.

Обогащенные галлием реконструкции (4×4) и (2×4)/c(2×8) на поверхности GaAs(001) ранее не наблюдались. Образование структурно упорядоченной поверхности GaAs(001) при столь низких температурах ($T \leq 300\,°$C) обработки, вероятно, связано с уменьшением поверхностной энергии из-за стационарной концентрации атомарного водорода на поверхности, что приводит к увеличению диффузии поверхностных атомов и их встраиванию в кристаллическую решетку (сурфактантный эффект). Известно, что присутствие атомарного водорода на поверхности полупроводника во время МЛЭ роста позволяет значительно снижать температуру роста, не ухудшая структурного совершенства растущих кристаллических слоев [19].

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях сильного обогащения поверхности галлием удавалось наблюдать структуру (4×8) [20]. В работе [20] наблюдался переход от (2×4) к (4×8) через промежуточную реконструкцию (4×6) при адсорбции на As-стабилизированную поверхность (2×4)/c(2×8) 3/4 монослоя галлия. Согласно нашим РФЭС-измерениям, поверхность со структурой (4×4) является близкой по количеству галлия к поверхности со структурой (4×8). Возможной

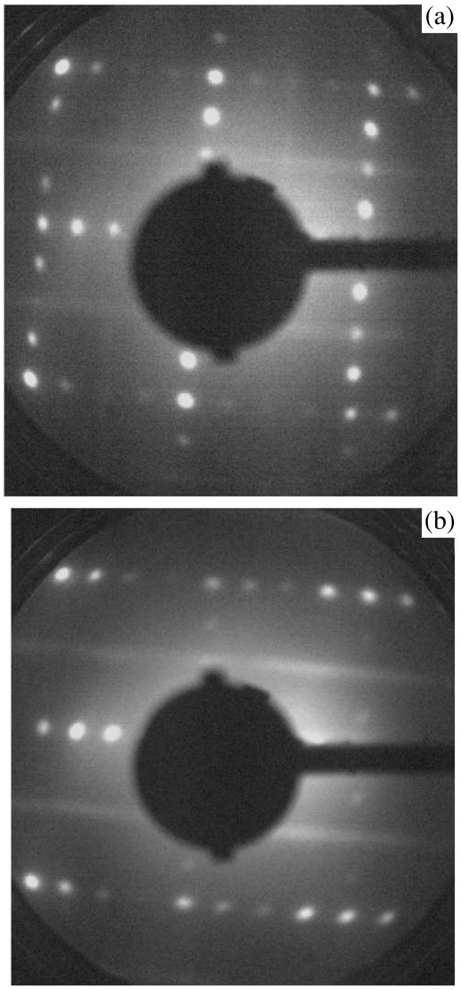

Рис.3. ДМЭ картины от поверхности GaAs(001) после обработки в АВ с экспозиции 10 kL при температуре 280° и последующих прогревах в вакууме при температурах 450° (a) и 560° (b)

моделью строения структуры (4×4) может служить кластерная модель, объясняющая строение Ga-обогащенной структуры (4×6) [20], которая является промежуточной между Ga-стабилизированной (4×2)/c(8×2) и сильно Ga-обогащенной (4×8). В кластерной модели периодичность ×6 вдоль направления [110] образуется благодаря кластерам галлия, располагающимся по углам элементарной ячейки (4×6) [21]. Можно предположить, что переход к структуре (4×4) возникает благодаря уплотнению галлиевых кластеров или увеличению их размеров вдоль направления [110].

Необычной для поверхности GaAs(001) является Ga-стабилизированная структура (2×4)/c(2×8). Для соединений A^3B^5 хорошо известно, что катион-стабилизированная структура (2×4)/c(2×8) наблюдается только на поверхности InP(001) [22]. Для поверхности GaAs(001) Ga-стабилизированная структура β2–(4×2) с двумя димерами галлия в поверхностном слое и одним димером галлия в третьем слое долгое время считалась наиболее стабильной [2], однако экспериментально и теоретически было показано, что ζ-структура с одним димером галлия в первом поверхностном слое и двумя димерами в третьем слое имеет энергию на 3.0–3.3 мэВ/Å^2 ниже, чем β2-структура для Ga-стабилизированной поверхности [14, 23].

На рис.4 приведена расчетная атомная структура релаксированной Ga-стабилизированной по-

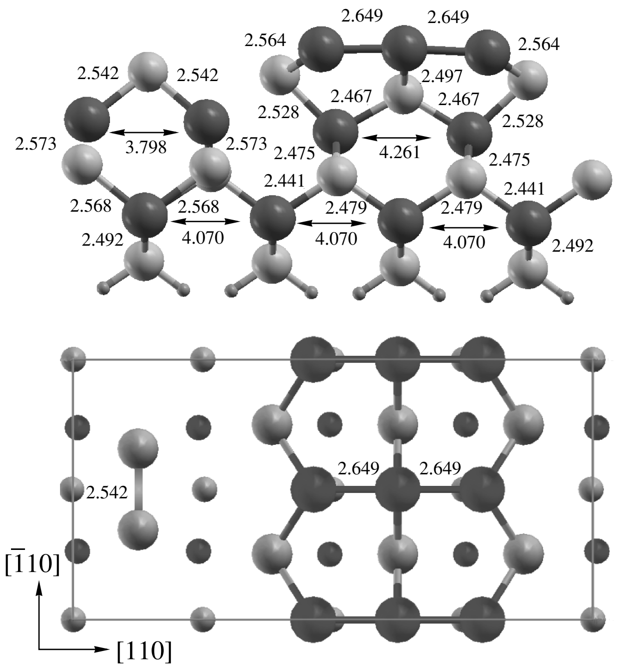

Рис.4. Равновесная атомная структура GaAs(001)–(2×4) с тримером галлия в поверхностном слое (сверху – вид сбоку, внизу – вид сверху). Длины связей приведены в Å. Темные шарики - атомы Ga, светлые – атомы As

верхности GaAs-(2×4), которую по аналогии с поверхностью InP(001) [22] мы называем (2×4) Ga-тример. Атомы галлия первого слоя, в отличие от Ga-стабилизированной структуры (4×2), образуют связи Ga–Ga в направлении [110], причем 2/3 поверхностных атомов галлия находится в трехкоординированной связи, то есть образуют три связи с соседями, в отличие от объемных атомов галлия и мышьяка. В ячейке отсутствует треть атомов галлия верхнего слоя и присутствует димер атомов мышьяка во втором слое в направлении [−110]. Рассчитанные длины связей Ga–Ga в тримере поверхностного слоя (2.65 Å) превышают значения длин связей в галлиевых димерах, полученные нами ранее для реконструкций α (2.50–2.54 Å), β (2.49–2.50 Å) , $\beta 2$ (2.51 Å) и ζ (2.52 Å) [14]. Длина связи в димере мышьяка (2.54 Å) немного меньше, чем для α-реконструкции, в которой димер мышьяка располагается также во втором слое (2.61 Å), но хорошо согласуется с результатами, полученными для $\beta 2$–GaAs(001)-(2×4) реконструкции с димером мышьяка в поверхностном слое (2.48–2.52 Å). Оценка полной энергии показала, что реконструкция (2×4) Ga-тример менее стабильна по сравнению с ζ–(4×2), однако энергетическая разность (1.28 мэВ/Å^2) более чем в два раза меньше полученной при сопоставлении ζ и $\beta 2$ реконструкций. Отметим, что Ga-стабилизированная реконструкция (2×4)/c(2×8) была получена из сильно Ga-обогащенной фазы (4×4), что кардинально отличается от способов приготовления Ga-стабилизированной структуры (4×2)/c(8×2). Наиболее вероятной причиной образования трехкоординированных связей атомов галлия является низкая температура приготовления и, как следствие, образование большого количества связей Ga–Ga после обработки в АВ.

В заключение, эксперименты по экспозиции поверхности оксид/GaAs(001) в атомарном водороде показали, что основным фактором, определяющим стехиометрию и структуру поверхности, является температура обработки. При температурах ниже температуры десорбции Ga_2O (350 °C) поверхность обогащается галлием, а при температурах выше 350 °C – мышьяком. Таким образом, изменяя температуру экспозиции поверхности оксид/GaAs(001) в АВ в пределах 280–420 °C, можно приготавливать поверхность с различными реконструкциями: от сильно Ga-обогащенной (4×4) до As-стабилизированной структуры (2×4)/c(2×8). Получена Ga-стабилизированная поверхность с реконструкцией (2×4)/c(2×8), равновесная структура которой рассчитана из первых принципов в модели элементарной ячейки (2×4) Ga-тример.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-02-01045) и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (# 99).

---

1. A. Ohtake, Surf. Sci. **63**, 295 (2008).
2. W. G. Schmidt, S. Mirbt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **62**, 8087 (2000).
3. E. J. Petit and F. Houzay, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 547 (1994).
4. M. Yamada and Y. Ide, Jap. J. Appl. Phys. **33**, 671 (1994).
5. P. Tomkiewicz, A. Winkler, and J. Szuber, Appl. Surf. Sci. **252**, 7647 (2006).
6. M. Petravic, P. N. K. Deenapanray, B. F. Usher et al., Phys. Rev. B **67**, 195325 (2003).
7. A. Khatiri, T. J. Krzyzewski, C. F. McConville, and T. S. Jones, J. of Crystal Growth **282**, 1 (2005).
8. Y. Ide and M. Yamada, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1858 (1994).
9. S. Nannarone and M. Pedio, Surf. Sci. Rep. **51**, 1 (2003).
10. C. Eibl, G. Lackner, and A. Winkler, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2979 (1998).
11. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
12. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3685 (1996).
13. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 169 (1996).
14. С. Е. Кулькова, С. В. Еремеев, А. В. Постников и др., Физика и техника полупроводников **41**, 832 (2007).
15. D. Graf, M. Grunder, D. Ludecke, and R. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1955 (1990).
16. Y. Chen, J. Schmidt, L. Siller et al., Phys. Rev. **58**, 117 (1998).
17. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya et al., Appl. Surf. Sci. **235**, 248 (2004).
18. H. Yamaguchi and Y. Horikoshi, Phys. Rev. B **51**, 9836 (1995).
19. J. R. Arthur, Surf. Sci. **500**, 189 (2002).
20. T. H. Chiu, Jap. J. of Appl. Phys. **30**, 3491 (1991).
21. Q. Xue, T. Hashizume, J. M. Zhou et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3177 (1995).
22. W. G. Schmidt, F. Bechstedt, N. Esser et al., Phys. Rev. B **57**, 14596 (1998).
23. S. H. Lee, W. Moritz, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **85**, 38390 (2000).