Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 5, с. 351 – 356 © 2010 г. 10 сентября

Атомные реконструкции и электронные состояния на поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями сурьмы и цезия

А. Г. Журавлев, К. В. Торопецкий, П. А. Половодов, В. Л. Альперович

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2010 г.

В экспериментах по адсорбции и термодесорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различными атомными реконструкциями и составом (обогащенных катионом – галлием, и анионами – мышьяком и сурьмой) установлена корреляция в поведении атомной структуры и поверхностных электронных состояний, определяющих изгиб зон. Адсорбция Cs на анион-обогащенных поверхностях приводит как к сходному разупорядочению атомной структуры, так и к близким дозовым зависимостям изгиба зон, в то время как на Ga-обогащенной поверхности адсорбция происходит упорядоченно и приводит к качественно иной дозовой зависимости, содержащей несколько максимумов и минимумов. При десорбции цезия и в последующих адсорбционно-десорбционных циклах обнаружено стабилизирующее влияние сурьмы на атомную структуру и электронные состояния поверхности Cs/Sb/GaAs(001).

Изучение связи между электронными состояниями, определяющими поверхностный изгиб зон, и атомной структурой поверхности полупроводников с адсорбированными атомами металлов представляет как научный, так и практический интерес. Несмотря на многолетние исследования, эта задача далека от решения даже для системы Cs/GaAs, которая считается модельной [1, 2] и используется для создания фотоэмиттеров с отрицательным электронным сродством [3]. При нанесении атомов щелочных металлов на неполярную поверхность p-GaAs(110), которая может быть получена сколом в вакууме и имеет простую структуру (1×1), изгиб зон φ_S растет при малых концентрациях адатомов θ, проходит через максимум при $\theta \sim 0.1$-0.2 монослоя (ML) и затем насыщается [1, 4]. Такая зависимость $\varphi_S(\theta)$ может быть качественно объяснена в модели адатом-индуцированного поверхностного состояния [2, 5].

Атомная структура важной для применений полярной поверхности GaAs(001) существенно сложнее. Известно, что термическим удалением защитного слоя мышьяка, нанесенного на поверхность GaAs(001) после эпитаксиального роста [6] или образованного при химическом удалении оксидов в спиртовом растворе HCl [7], можно получить ряд сверхструктурных реконструкций, соответствующих переходу от As-обогащенной к Ga-обогащенной поверхности при увеличении температуры прогрева в вакууме. Разнообразие реконструкций поверхности GaAs(001) открывает возможности для изучения влияния атомной структуры поверхности на формирование адатом-индуцированных электронных состояний и изгиба зон. В работе [8] показано, что поведение атомной структуры и электронных свойств поверхности GaAs(001) при адсорбции цезия существенно зависят от состава и реконструкции исходной чистой поверхности. На As-обогащенной поверхности GaAs(001)-(2×4) зависимость изгиба зон от цезиевого покрытия θ_{Cs} аналогична зависимости на неполярной грани GaAs(110). Напротив, на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2) в зависимости $\varphi_S(\theta_{\mathrm{Cs}})$ проявляется "тонкая структура", состоящая из нескольких максимумов и минимумов [9]. Эти качественные отличия предположительно связаны с тем, что на Ga-обогащенной поверхности цезий адсорбируется упорядоченно, соразмерно с атомной структурой подложки, сохраняя реконструкцию (4×2) вплоть до покрытий $\theta_{\mathrm{Cs}} \sim 0.75$ ML, в то время как As-обогащенная реконструкция (2×4) разупорядочивается уже при малых цезиевых покрытиях, начиная с $\theta_{\mathrm{Cs}} \sim 0.1$-$0.3$ ML. Неустойчивость As-обогащенной поверхности по отношению к адсорбции цезия проявляется также в Cs-индуцированном снижении температуры перехода к Ga-обогащенной поверхности с реконструкцией (4×2) [8, 10].

Стабилизация атомной структуры анион-терминированной поверхности GaAs(001) возможна при изовалентном замещении атомов мышьяка на атомы сурьмы в поверхностном слое [11, 12]. Ранее было показано, что нанесение сурьмы на As-обогащенную поверхность GaAs(001)-(2×4) и последующий прогрев в вакууме приводят к формированию Sb-стабилизированной реконструкции (2×4), в которой часть атомов мышьяка заме-

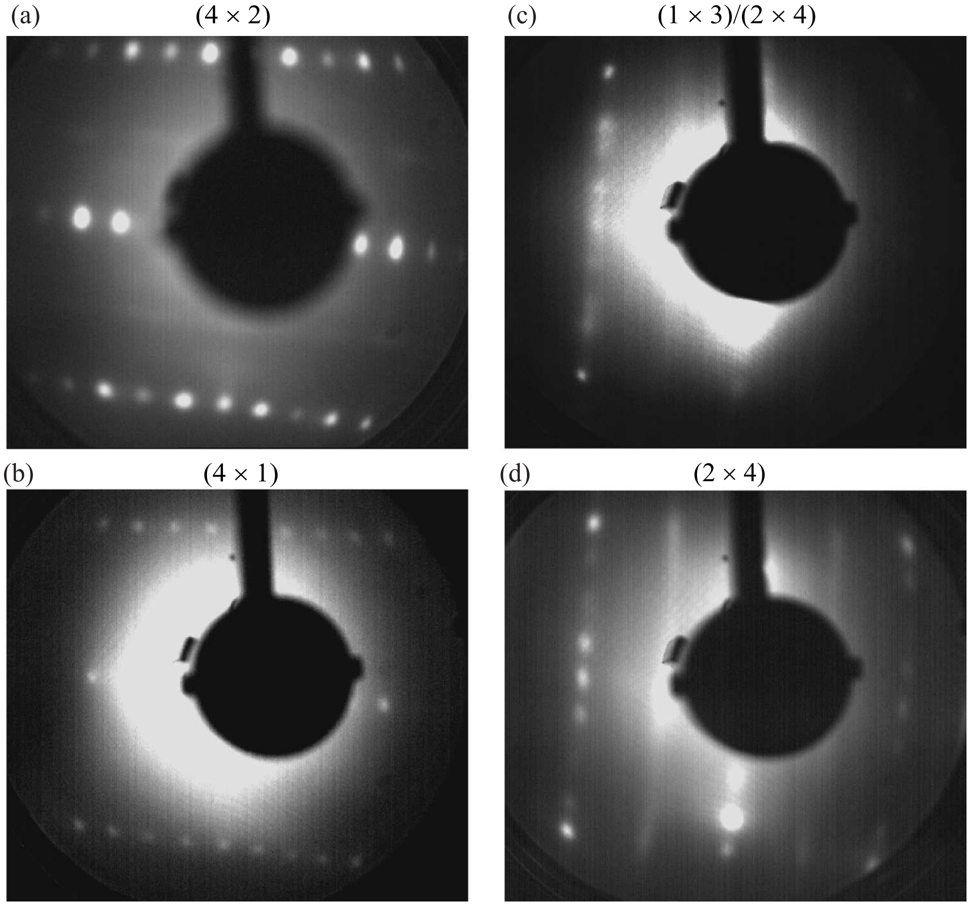

Рис.1. Картины ДМЭ Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2) (a), после нанесения 0.6 ML сурьмы (b) и прогрева поверхности с $\theta_{\mathrm{Sb}} \approx 2$ ML при $T = 430\,^{\circ}$C (c) и 550 °C (d)

щена атомами сурьмы [11–14]. Эта поверхность устойчива в существенно более широком диапазоне температур по сравнению с As-обогащенной поверхностью GaAs(001)-(2×4) [11, 12]. Устойчивость атомной структуры и поведение изгиба зон при адсорбции цезия на Sb-стабилизированной поверхности ранее не исследовались. Такое исследование представляет интерес для выяснения природы наблюдавшихся в [8, 9] качественных различий дозовых зависимостей изгиба зон $\varphi_S(\theta_{\mathrm{Cs}})$ на As-обогащенной и Ga-обогащенной поверхностях, поскольку Sb-стабилизированная поверхность GaAs(001)-(2×4) является анион-терминированной, как и As-обогащенная поверхность, и в то же время термически устойчива, подобно Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2). В данной работе сопоставлены результаты экспериментов по адсорбции и термодесорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различными атомными реконструкциями и составом (обогащенных галлием, мышьяком и сурьмой) и установлена корреляция в поведении атомной структуры и поверхностных электронных состояний, определяющих изгиб зон.

Эксперименты проводились на эпитаксиальных слоях GaAs(001), выращенных методами жидкофазной и МОС-гидридной эпитаксии. Методика приготовления атомарно-чистой поверхности GaAs(001) с различными реконструкциями описана в [7]. Нанесение сурьмы и цезия проводилось с использованием прямонакальных диспенсеров, заполненных сурьмой и хроматом цезия, соответственно. Нанесение адсорбатов и все измерения проводились при комнатной температуре образцов. Структура и химический состав поверхности определялись методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Поверхностное электрическое поле и изгиб зон определялись методом спектроскопии фотоотражения (ФО), по периоду осцилляций Франца-Келдыша [9, 15]. Для повышения точности определения изгиба зон использовались специальные эпитаксиальные UP^+-структуры с однородным поверхностным полем [15], состо-

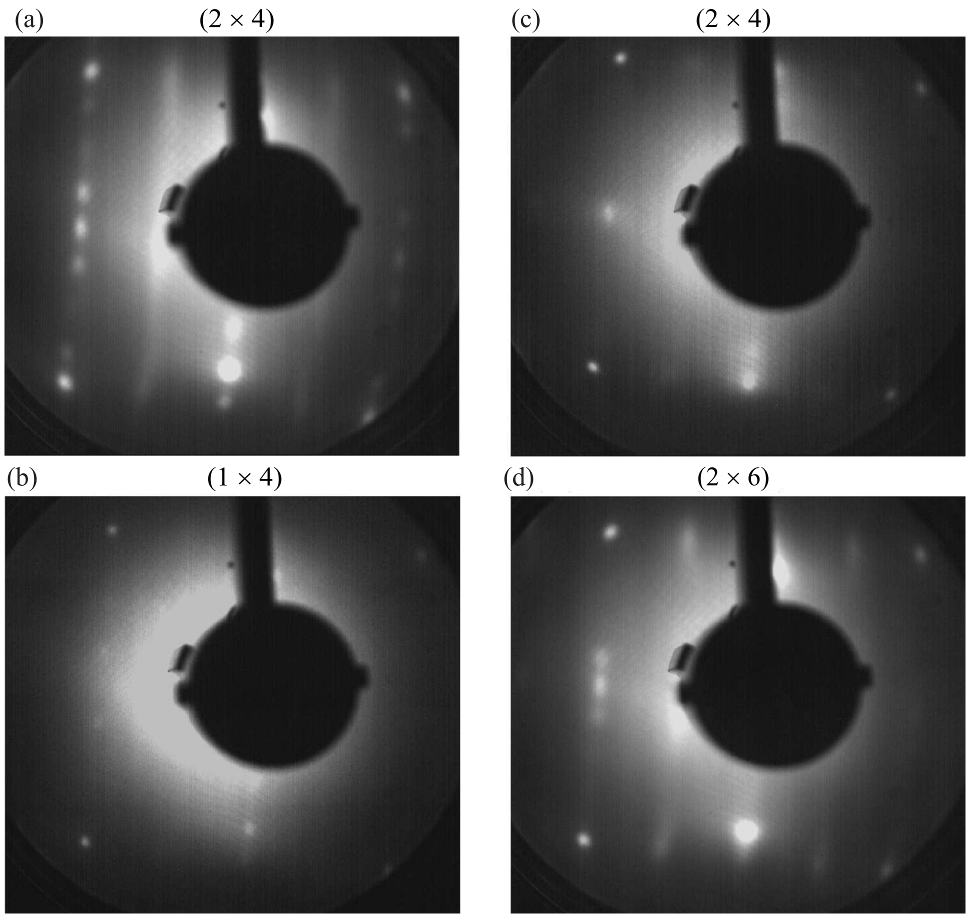

Рис.2. Эволюция атомной структуры Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции цезия: (a) картина ДМЭ исходной Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4); (b) после нанесения 0.5 ML Cs; (c) после прогрева поверхности с $\theta_{\rm Cs} \sim 1$ ML при 310 °C; (d) после прогрева при 550 °C

ящие из тонкого (~ 100 нм) нелегированного слоя i-GaAs, выращенного поверх сильнолегированного слоя p^+-GaAs (толщиной $\sim$1 мкм и концентрацией акцепторов $p \sim 10^{18}$ см$^{-3}$) на полуизолирующей подложке GaAs(001). Для детального измерения дозовых зависимостей изгиба зон использовалась модификация спектроскопии фотоотражения, позволяющая измерять спектры ФО одновременно с непрерывным нанесением адсорбатов [9, 16].

При адсорбции сурьмы на As- и Ga-обогащенных поверхностях GaAs(001) наблюдалось разупорядочение поверхности, которое проявлялось в увеличении диффузного фона и уменьшении интенсивности дробных рефлексов в картинах ДМЭ. На рис.1 показаны картины ДМЭ чистой Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2) (рис.1a) и после адсорбции 0.6 ML сурьмы (рис.1b). “Тяжи” слабой интенсивности, соответствующие периодичности ×2 (рис.1a), исчезают, начиная с покрытий $\theta_{\rm Sb} \sim 0.4$ ML. Дробные рефлексы, отвечающие периоду ×4, видны вплоть $\theta_{\rm Sb} \sim 0.6$-0.8 ML и исчезают при $\theta_{\rm Sb} \geq 1$ML. Следует отметить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности дробных рефлексов и увеличение диффузного фона может быть вызвано не только разрушением исходной реконструкции поверхности, но и рассеянием электронов в неупорядоченном слое адатомов.

Независимо от реконструкции исходной чистой поверхности GaAs(001), прогрев после адсорбции сурьмы приводил к формированию Sb-стабилизированных реконструкций. В согласии с [11, 12], при температуре прогрева $T = 370$ °C в картинах ДМЭ проявлялась реконструкция (1×3). В диапазоне температур 400–450 °C наблюдалась смесь реконструкций (1×3) и (2×4) (рис.1c), а начиная с $T = 450$ °C и вплоть до 550 °C – Sb-стабилизированная реконструкция (2×4) (рис.1d). Отметим, что переход от Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2) к Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4) наблюдался нами впервые.

На полученной таким способом Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4) мы изучили эволюцию атомной структуры и электронных состояний при адсорбции и последующей термодесорбции цезия. На рис.2 показаны картины ДМЭ, полученные на Sb-стабилизированной поверхности (рис.2a), после адсорбции 0.5 ML цезия (рис.2b) и последующих прогревов при температурах 310 °C (рис.2c) и 550 °C (рис.2d). Видно, что адсорбция цезия приводит к разупорядочению поверхности, вплоть до полного исчезновения дробных рефлексов ×4 при $\theta_{Cs} \approx 0.7$ ML.

Прогрев разупорядоченной поверхности Cs/Sb/GaAs с $\theta_{\mathrm{Cs}} \sim 1$ ML при температуре 310 °C приводит к появлению слабой картины (2×4) (рис.2c). При повышении температуры прогрева до 490 °C появляется новая сверхструктура (2×6), которая сохраняется вплоть до $T \sim 550$ °C (рис.2d), когда на поверхности остается около 0.2 ML сурьмы. Такое поведение качественно отличается от Cs-индуцированных изменений As-обогащенной поверхности (2×4), на которой после адсорбции Cs и прогрева при относительно низкой температуре $T \sim 480$ °C наблюдается переход к Ga-обогащенной поверхности с реконструкцией (4×2) [10].

Для количественного сравнения устойчивости атомной структуры различных поверхностей GaAs(001) по отношению к адсорбции цезия был проведен анализ интенсивности дробных рефлексов ×4. При вычислении относительной интенсивности дробных рефлексов I_{frac} проводилось вычитание диффузного фона и нормировка на интегральную интенсивность всей дифракционной картины. Результаты показаны на рис.3. Видно, что при упорядоченной адсорбции цезия на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001)-(4×2) наблюдается немонотонная зависимость $I_{\mathrm{frac}}(\theta_{\mathrm{Cs}})$. Начальный рост $I_{\mathrm{frac}}(\theta_{\mathrm{Cs}})$ обусловлен упорядоченной адсорбцией цезия на Ga-обогащенной поверхности, а также большей величиной атомного формфактора рассеяния электронов атомами цезия по сравнению с атомами мышьяка и галлия. На обеих анион-обогащенных поверхностях интенсивности дробных рефлексов монотонно затухают при увеличении Cs покрытия, хотя на Sb-стабилизированной поверхности это затухание более медленное, чем на As-обогащенной поверхности, что соответствует более упорядоченной адсорбции цезия.

В работах [8, 10] быстрое разупорядочение As-обогащенной поверхности GaAs(001)-(2×4) при адсорбции цезия и низкотемпературный Cs-индуцированный переход к Ga-обогащенной поверхности (4×2) объяснялись уменьшением энергии связи атомов мышьяка за счет передачи заряда при адсорбции электроположительных атомов цезия. Сурьма обладает меньшей электроотрицательностью (2.05 по шкале Полинга), чем мышьяк (2.18), поэтому на Sb-стабилизированной поверхности передача заряда должна проявляться слабее. Этим можно объяснить большую устойчивость Sb-стабилизированной поверхности к адсорбции цезия.

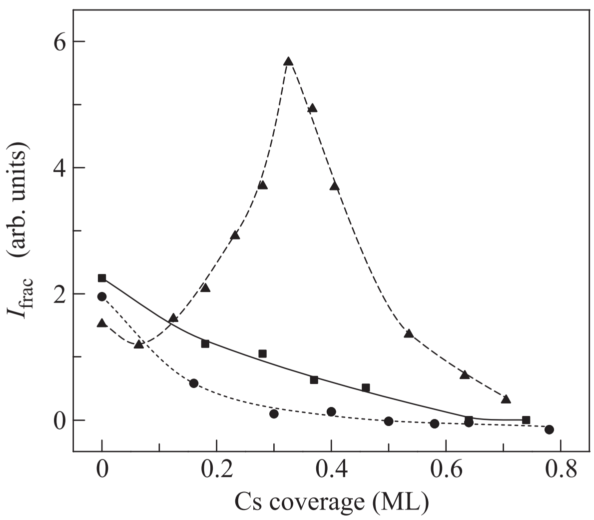

Рис.3. Зависимости интенсивности дробных рефлексов в картинах ДМЭ от цезиевого покрытия при адсорбции на As-, Ga- и Sb-терминированных поверхностях GaAs(001) (кружки, треугольники и квадратики, соответственно). Линии проведены для удобства восприятия

Для изучения электронных состояний, индуцированных цезием на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4), была измерена зависимость изгиба зон на этой поверхности от Cs покрытия $\varphi_S(\theta_{\mathrm{Cs}})$ (рис.4a, кривая *1*). При малых θ_{Cs} наблюдаются быстрый рост φ_S, обусловленный зарядкой Cs-индуцированных поверхностных состояний. Изгиб зон достигает максимума при $\theta_{\mathrm{Cs}} \approx 0.05$ ML, затем проходит через широкий минимум при $\theta_{\mathrm{Cs}} \approx 0.3$ ML и плавно увеличивается при $\theta_{Cs} > 0.3$ ML. Цезированный образец прогревался при последовательно увеличивающихся температурах, и после каждого прогрева вновь проводилось измерение дозовой зависимости изгиба зон (кривые *2–4* на рис.4a). Видно, что при повторном нанесении цезия после прогрева при $T = 460$ °C максимум сдвигается в сторону больших покрытий, а минимум не проявляется (кривая *2*). Форма дозовой зависимости изгиба зон изменяется с ростом температуры до 500 °C (кривая *3*), а при

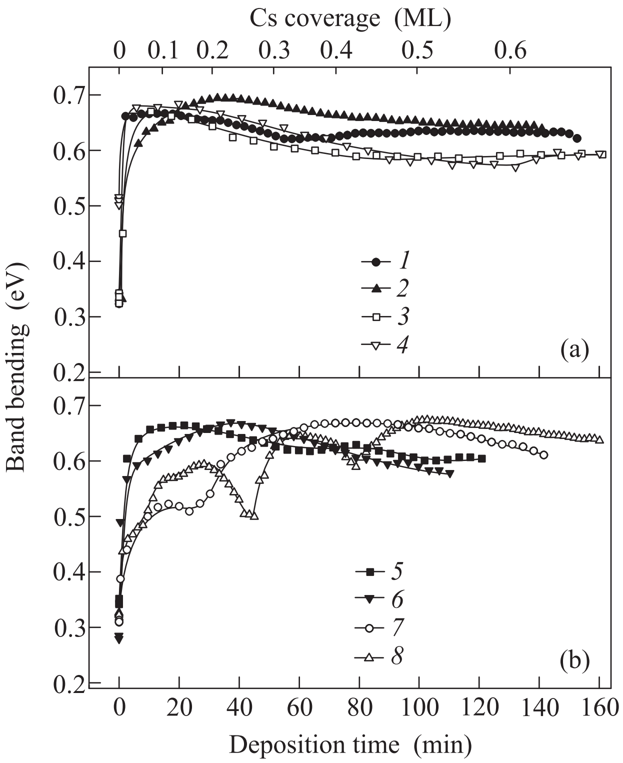

Рис.4. (a) Эволюция изгиба зон при нанесении цезия на Sb-стабилизированную поверхность (*1*) и на поверхности, полученные прогревом цезированного образца при температурах 460 °C (2), 500 °C (*3*) и 580 °C (*4*). (b) Эволюция изгиба зон при нанесении цезия на As-обогащенную поверхность (*5*) и на поверхности, полученные прогревом цезированного образца при температурах 450 °C (*6*), 540 °C (*7*) и 580 °C (*8*). Линии проведены для удобства восприятия

более высоких температурах прогрева, в диапазоне $T = 500$–$580\,^\circ$C, измеренные зависимости совпадают в пределах точности эксперимента (кривые *3* и *4*).

Для сравнения на рис.4b показаны результаты аналогичного эксперимента на As-обогащенной поверхности GaAs(001)-(2×4) [9]. Сравнение кривых *5* и *1*, а также *6* и *2* показывает, что при адсорбции цезия на этой поверхности (кривая *5*) и при повторном нанесении Cs после прогрева при 450 °C (кривая *6*) форма дозовых зависимостей изгиба зон близка к полученной на Sb-стабилизированной поверхности в аналогичных условиях. Однако, как видно из рис.4b, с увеличением температуры прогрева, что соответствует переходу к Ga-обогащенной поверхности [10], форма дозовых зависимостей изгиба зон качественно изменяется: появляются дополнительные особенности в виде ступенек ($T = 540\,^\circ$C, кривая *7*), а после прогрева при $T = 580\,^\circ$C формируется "тонкая структура" в виде нескольких максимумов и минимумов (кривая *8*) [9]. Такое поведение качественно отличается от наблюдавшегося в данной работе для Sb-стабилизированной поверхности, где форма дозовой зависимости изгиба зон стабилизируется при $T \geq 500\,^\circ$C (рис.4a). Таким образом, сурьма стабилизирует не только атомную структуру, но и электронные свойства границы раздела Cs/Sb/GaAs(001).

Из рис.4 видно, что основные особенности дозовых зависимостей изгиба зон, характерные для поверхностей GaAs(001) с различным составом и атомной структурой, наблюдаются в области малых покрытий $\theta_{\mathrm{Cs}} < 0.5\,$ML, а при больших покрытиях, $\theta_{\mathrm{Cs}} \geq 0.5\,$ML, когда происходит конденсация отдельных Cs адатомов в двумерные кластеры [17], эти зависимости становятся более универсальными. Ранее было показано [18, 19], что конденсация адатомов цезия приводит к формированию универсального металлического спектра коллективных возбуждений (локальных плазмонов) на поверхностях GaAs с различными кристаллографическими ориентациями и атомными реконструкциями. Результаты данной работы свидетельствуют о том, что в конденсированной фазе спектр одночастичных электронных состояний, определяющих изгиб зон, также слабо зависит от состава и атомной структуры исходной поверхности GaAs(001).

Следует отметить, что для более детального понимания связи между электронными свойствами и атомной структурой поверхности, сведения о дальнем порядке, получаемые дифракционными методами, было бы полезно дополнить данными о ближнем порядке, который определяет, главным образом, электронный спектр поверхности. В принципе, такие данные могут быть получены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Однако опубликованные до настоящего времени результаты СТМ-экспериментов на поверхности Cs/GaAs [17, 20] не позволяют связать данные об атомной структуре с поверхностными электронными состояниями, определяющими поведение изгиба зон.

В заключение отметим, что в данной работе изучена связь между эволюцией атомной структуры и изгиба зон при адсорбции и термодесорбции цезия на As-, Ga- и Sb-обогащенных поверхностях GaAs(001). Установлено, что на As- и Sb-обогащенных поверхностях зависимости изгиба зон от концентрации адатомов цезия имеют близкую форму, характерную, по-видимому, для анион-терминированных поверхностей GaAs(001). Эта близость соответствует монотонному разупорядочению атомной структуры As- и Sb-обогащенных поверхностей. Напротив, на Ga-обогащенной поверхности цезий адсорбируется более упорядоченно, что приводит к более сложной зависимости изгиба зон от концентрации адатомов, содержащей несколько максимумов и минимумов. Показано, что при десорбции цезия и в последующих адсорбционно-десорбционных циклах сурьма стабилизирует как атомную структуру, так и электронные состояния поверхности Cs/Sb/GaAs(001).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-02-01236) и Российской Академии наук.

1. F. Bechsted and M. Scheffler, Surf. Sci. Rep. **18**, 145 (1993).
2. W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
3. Р. Л. Белл, *Эмиттеры с отрицательным электронным сродством*, М.: Энергия, 1978.
4. M. Prietsch, M. Domke, C. Laubschat et al., Condensed Matter **74**, 21 (1989).
5. J. E. Klepeis and W. A. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. B. **7**, 964 (1989).
6. I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock et al., Phys. Rev. B. **46**, 13293 (1992).
7. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya et al., Appl. Surf. Sci. **235**, 249 (2004).
8. O. E. Tereshchenko, V. L. Alperovich, A. G. Zhuravlev et al., Phys. Rev. B **71**, 155315 (2005).
9. А. Г. Журавлев, В. Л. Альперович, Письма в ЖЭТФ **88**, 702 (2008).
10. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С.Терехов, Письма ЖЭТФ в **79**, 163 (2004).
11. F. Maeda, Y. Watanabe, and M. Oshima, Phys. Rev. B **48**, 14733 (1993).
12. J. J. Zinck, E. J. Tarsa, B. Brar, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **82**, 6067 (1997).
13. P. Moriarty, P. H. Beton, Y.-R. Ma et al., Phys. Rev. B **53**, R16148 (1996).
14. L. J. Whitman, B. R. Bennett, E. M. Kneedler et al., Surf. Sci. **436**, L707 (1999).
15. C. Van Hoof, K. Deneffe, J. De Boeck et al., Appl. Phys. Lett. **54**, 608 (1989).
16. A. G. Zhuravlev, H. E. Scheibler, A. S. Jaroshevich and V. L. Alperovich, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 185801 (2010).
17. L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, Phys. Rev. Lett. **66**, 1338 (1991).
18. U. del Pennino, R. Companò, B. Salvarani, and C. Mariani, Surf. Sci. **409**, 258 (1998).
19. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, A. N. Litvinov, and A. S. Terekhov, Appl. Surf. Sci., **175-176**, 175 (2001).
20. J. Kim, M. C. Gallagher, and R. F. Willis, Appl. Surf. Sci. **67**, 286 (1993).