Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 10, с. 647 – 652 © 2011 г. 25 мая

Сурфактантные свойства цезия в молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs(100)

О. Е. Терещенко[*+1)], *Д. В. Дмитриев*[*+], *А. И. Торопов*[*+], *С. В. Еремеев*[∇Δ], *С. Е. Кулькова*[∇Δ]

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

[+] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[∇] *Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отд. РАН, 634021 Томск, Россия,*

[Δ] *Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 5 апреля 2011 г.

Экспериментально и расчетами из первых принципов изучен эффект уменьшения энергии связи поверхностных атомов мышьяка при адсорбции Cs на As-стабилизированную поверхность GaAs(001)-(2×4). Cs-индуцированное перераспределение заряда на поверхностных атомах вызывает уменьшение электронной плотности в связи As-Ga верхнего слоя поверхности GaAs(001), что уменьшает энергию связи As-Ga и, как следствие, приводит к уменьшению энергии активации диффузии и десорбции атомов мышьяка. Увеличение коэффициента диффузии поверхностных атомов наряду со свойством Cs сегрегировать на поверхность растущей пленки полупроводника позволили использовать цезий в качестве сурфактанта при низкотемпературном росте GaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии.

В настоящее время при росте полупроводниковых материалов методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) широко используют добавки поверхностно-активного вещества к растущему материалу, так называемые сурфактанты, способствующие улучшению двумерного слоевого роста [1–3]. Для реализации двумерного роста поступающие атомы должны иметь возможность диффузии по поверхности и встраивания в ступени. Если температура настолько низка, что не позволяет адатомам свободно диффундировать, то растущая поверхность имеет, как правило, развитый рельеф. Основная идея в использовании сурфактантов заключается в увеличении поверхностного коэффициента диффузии адатомов через уменьшение энергии связи поступающих атомов растущего слоя с подложкой. При этом сам сурфактант, являющийся "загрязнением" для объема, должен "всплывать" на поверхность растущей пленки. Условием двумерного слоевого роста является критерий Бауэра [4]:

$$\sigma_{ad} + \gamma_i - \sigma_{sub} < 0, \qquad (1)$$

где σ_{ad} и σ_{sub} – поверхностные энергии адсорбированного слоя и подложки, соответственно, а γ_i – энергия границы раздела. Изменение знака в уравнении (1) приводит к трехмерному росту. Наличие на поверхности сурфактанта может существенным образом влиять на состояния поверхностных атомов полупроводника, насыщая оборванные связи, изменяя энергию поверхности подложки и тем самым условия роста. В процессе МЛЭ стандартные температуры роста GaAs составляют 580–620 °C. Эти температуры значительно ниже температуры роста GaAs почти равновесными способами жидкофазной и газофазной эпитаксии, поэтому слои схожего качества в МЛЭ удается получить за счет кинетических факторов [5], в частности, за счет малой скорости роста и достаточно высокого поверхностного коэффициента диффузии при $T \sim 600\,°C$. Однако при высоких температурах диффузия, сегрегация и перемешивание атомов при росте гетероструктур приводят к размытию границ гетеропереходов. Уменьшить эффект межслоевого перемешивания можно снижением температуры роста. В свою очередь снижение температуры роста ведет к замедлению кинетики встраивания Ga и As и тем самым к увеличению концентрации точечных дефектов. Таким образом, роль сурфактанта при низкотемпературном росте сводится к сохранению термодинамического неравенства (1) и величины коэффициента диффузии поступающих атомов на поверхность в процессе МЛЭ, определяющей кинетические ограничения на слоевой рост кристалла.

К настоящему времени исследовано большое количество систем, в которых использовались свойства сурфактантов: при эпитаксии полупроводников IV группы [6], соединений $A^{III}B^{V}$ [7], а также смешанных систем на различных подложках [1–3]. Примером эффективного сурфактанта служит атомарный водород, позволяющий снизить температуру роста GaAs(001) с 600 до 330 °C без потери структурно-

[1)]e-mail: tereshed@thermo.isp.nsc.ru

го качества растущей пленки [8]. Однако диапазон температур использования атомарного водорода в качестве сурфактанта ограничен областью 300–400 °C и определяется адсорбционными и десорбционными свойствами водорода с поверхности GaAs(001) [8]. Поскольку атомы щелочных металлов имеют водородоподобную структуру с одним электроном на внешней оболочке, то можно ожидать проявления сурфактантных свойств при адсорбции этих металлов на поверхность полупроводника. В частности, свойства цезия как сурфактанта на поверхности GaAs могут быть обусловлены несколькими факторами. Во-первых, его активностью в перераспределении электронной плотности на поверхности, связанной со значительной передачей заряда от электроположительного атома Cs к полупроводнику. Во-вторых, в отличие от адатомов некоторых других щелочных металлов, при адсорбции на поверхности GaAs цезий не образует трехмерных металлических кластеров, а также химических соединений с мышьяком и галлием, и не диффундирует в объем полупроводника благодаря большому размеру атома.

В работе [9] было показано, что адсорбция Cs на As-стабилизированную поверхность GaAs(001)-(2×4) приводит к уменьшению температуры перехода в Ga-стабилизированную поверхность (4×2), что качественно было объяснено Cs-индуцированным уменьшением энергии связи поверхностных атомов мышьяка. В настоящей работе экспериментально продемонстрированы свойства Cs в качестве сурфактанта при низкотемпературном росте GaAs(001) и расчетами из первых принципов проведена оценка Cs-индуцированного уменьшения энергии связи поверхностных атомов As.

Эксперименты были выполнены на установке МЛЭ “Катунь-С”, оснащенной стандартными твердотельными источниками галлия и мышьяка в виде молекул As_4 и 30 кВ электронной пушкой для наблюдения дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). В качестве источника Cs использовались прямонакальные диспенсеры, заполненные очищенным хроматом цезия. Рост осуществлялся на “epi-ready” подложках полуизолирующего GaAs(001) с разориентацией не более 0.2°. Перед экспериментами подложка отжигалась 2 мин при температуре 620 °C в потоке As_4, затем при температуре 580°C выращивался буферный слой GaAs 200 нм со скоростью роста 1 МС/с. Соотношение потоков устанавливалось As_4/Ga=10, при котором эквивалентное давление мышьяка в потоке составляло $1 \cdot 10^{-5}$ торр и на поверхности наблюдалась As-стабилизированная структура (2×4) [9].

Расчет атомной и электронной структур поверхности GaAs(001) проводился в рамках формализма теории функционала плотности с использованием псевдопотенциального метода, реализованного в программном коде VASP с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента [10–13]. Реконструкция β2-(2×4) моделировалась шестислойными пленками, разделенными промежутками вакуума $\sim$10 Å. Детали и параметры расчета приведены в [14]. Энергия связи цезия с подложкой рассчитывалась по формуле

$$E_b = -(E_{\mathrm{Cs/GaAs}} - E_{\mathrm{GaAs}} - E_{\mathrm{Cs}}), \qquad (2)$$

где $E_{\mathrm{Cs/GaAs}}$ и E_{GaAs} – полные энергии системы с адсорбированным цезием и чистой поверхности, а E_{Cs} – энергия атома цезия, которая оценивалась из расчета атома в пустой ячейке. Изменение энергии связи атомов мышьяка с поверхностью рассчитывалось из разницы полных энергий системы при удалении димера мышьяка с поверхности β2-(2×4) с адсорбированным цезием и чистой поверхности:

$$\Delta E = (E_{\mathrm{Cs/GaAs}} - E_{\mathrm{Cs/GaAs-As_d}}) - \\ - (E_{\mathrm{GaAs}} - E_{\mathrm{GaAs-As_d}}), \qquad (3)$$

где $E_{\mathrm{Cs/GaAs-As_d}}$ и $E_{\mathrm{GaAs-As_d}}$ – полные энергии систем с цезием и без цезия с удалением ближайшего к атому цезия димера мышьяка. При удалении атомов As релаксация оставшихся атомов не учитывалась.

Для выяснения влияния условий роста GaAs(001) от температуры подложки были проведены измерения осцилляций интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО (ДБЭО-осцилляции). Перед началом каждого опыта образец с выращенным буферным слоем нагревался до $T = 580$ °C в потоке As для сглаживания поверхности и проведения роста на одинаковой начальной поверхности. На рис. 1 показаны ДБЭО осцилляции от поверхности GaAs(001), измеренные во время роста при различных температурах подложки.

Из рис. 1 видно, что при данных условиях роста понижение температуры подложки до 400 °C и ниже приводит к исчезновению осцилляций вследствие перехода от двумерного слоевого роста к трехмерному из-за недостаточной диффузии адатомов для встраивания в большие островки и реализации слоевого роста.

Для изучения сурфактантных свойств цезия были проведены эксперименты по росту GaAs в зависимости от величины предварительно нанесенного цезиевого покрытия и температуры роста. На рис. 2 показаны ДБЭО осцилляции, измеренные во время

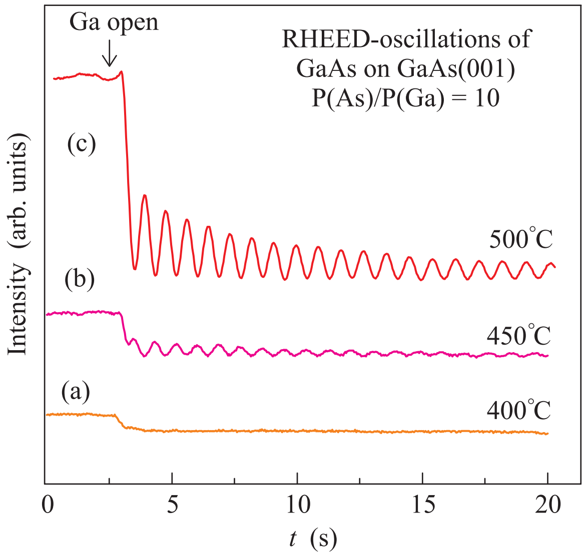

Рис. 1. Осцилляции интенсивности зеркального рефлекса во время роста GaAs при различных температурах подложки и фиксированном отношении потоков As_4/Ga=10

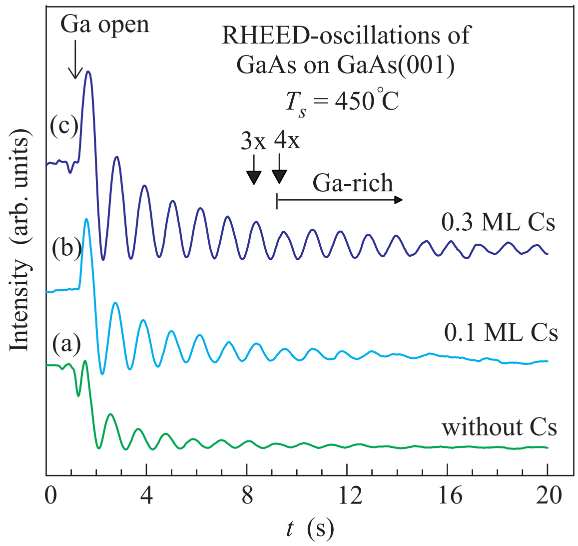

Рис. 2. Осцилляции интенсивности зеркального рефлекса во время роста GaAs(001) при $T = 450\,°C$ на чистой поверхности и с адсорбированным Cs

роста GaAs при $T = 450\,°C$ в отсутствие Cs и при различных величинах цезиевого покрытия.

При данной температуре подложки в потоке мышьяка на картине ДБЭО наблюдалась сверхструктура $c(4\times4)$. Адсорбция ~ 0.3 монослоя Cs при $T = 450\,°C$ приводила к появлению сверхструктуры (2×1). В начальный момент времени адсорбция Cs вызывала уменьшение интенсивности зеркального рефлекса с последующим плавным возрастанием интенсивности до уровня, в несколько раз превышающем первоначальное значение (в отсутствие потоков As и Ga). Столь существенное увеличение интенсивности зеркального рефлекса может свидетельствовать об уменьшении шероховатости поверхности. Известно, что при переходе $c(4\times4)\to(2\times4)$ происходит увеличение интенсивности зеркального пучка вследствие десорбции поверхностного элементного мышьяка и формирования более гладкой поверхности с реконструкцией (2×4) [5]. Наблюдаемый при адсорбции Cs переход $c(4\times4)\to(2\times1)$ также сопровождается уменьшением количества мышьяка на поверхности за счет Cs-индуцированной десорбции элементного мышьяка (As-As-связь) с поверхности [15]. В присутствии цезия на поверхности возможно также упорядочение поверхностных атомов. В работе [16] было высказано предположение об увеличении коэффициента диффузии поверхностных атомов мышьяка и галлия в присутствии цезия на поверхности GaAs(001) при температуре прогрева 150 °C. Таким образом, наблюдаемое увеличение интенсивности зеркального рефлекса связано с десорбцией элементного мышьяка и лучшим встраиванием поверхностных атомов в ступени и, как результат, формированием более гладкой поверхности. После выращивания первого монослоя арсенида галлия ДБЭО осцилляции на цезированной поверхности не отличались периодом от осцилляций на чистой поверхности, за исключением амплитуды, которая возрастала в несколько раз. Затухание осцилляций от цезированной поверхности существенно уменьшалось, что свидетельствует о подавлении цезием развития шероховатости поверхности. Увеличение времени затухания осцилляций можно объяснить увеличением коэффициента диффузии атомов, поступающих на подложку, что приводит к лучшему встраиванию адатомов в двумерные островки роста [17].

Во время роста арсенида галлия при концентрации Cs на поверхности, равной 0.3 МС, наблюдался переход структуры (2×1) в Ga-стабилизированную (4×2) через промежуточную структуру (3×2). Стрелками на рис. 2 отмечены моменты перехода структуры (2×1) в структуру (3×2) и затем в Ga-стабилизированную (4×2). Отметим, что в отсутствие цезия на поверхности рост GaAs(001) во всем исследуемом интервале температур проходил в условиях As-стабилизированной поверхности. Ранее было показано [18, 19], что рост GaAs в условиях, близких к образованию кластеров галлия, может приводить к росту гладкой поверхности. Однако рост полупроводника в Ga-обогащенной фазе без образования кластеров галлия требует более тщательного контроля ростовых условий. При стандартных условиях роста режима обогащения по металлу можно достичь двумя способами: уменьшением отношения потоков As_4/Ga или/и повышением температуры подложки. Поскольку при отношении потоков As_4/Ga=10 в присутствии Cs на поверхности наблюдается Ga-обогащенная структура, это означает, что на поверхности реализуются обедненные условия по мышьяку. Причина наблюдаемого перехода из As- в Ga-обогащенную фазу при росте GaAs(001) с цезием может быть связана с десорбцией поступающих на поверхность атомов мышьяка (уменьшением коэффициента прилипания) в согласии с результатами работы [15]. При стандартных условиях роста понижение температуры роста всегда приводит к обогащению поверхности мышьяком [5]. Можно предположить, что при охлаждении цезированной поверхности условия роста также должны перейти в режим обогащения поверхности мышьяком. На рис. 3 показана эволюция интенсивности зеркального рефлекса (ИЗР) в процессе роста GaAs при различных температурах с предварительно адсорбированным слоем цезия ($\Theta_{Cs} = 0.3$ MC).

С уменьшением температуры подложки время, необходимое для перехода в Ga-стабилизированную поверхность, увеличивается, что говорит об изменении кинетики встраивания и десорбции адатомов мышьяка. В то же время период осцилляций не меняется, что говорит о сохранении скорости роста. При $T_s < 300\,°$C перехода в Ga-обогащенный режим не происходит, и рост проходит только в As-обогащенном режиме. Снижение температуры роста приводит также к более быстрому затуханию осцилляций. Тем не менее осцилляции регистрируются вплоть до $T_s \leq 200\,°$C. Поскольку скорость роста определяется элементом третьей группы (галлием) [5], из наблюдения низкотемпературных осцилляций можно заключить, что диффузионная длина пробега атомов галлия в присутствии цезия остается достаточной для двумерного роста. Отметим, что после выращивания 100 нм пленки GaAs(001) (с цезием), на поверхности по-прежнему наблюдался переход из As- в Ga-стабилизированную поверхность при $T \sim 450\,°$C (без потоков As и Ga), что свидетельствует о сегрегации атомов цезия на поверхность во время роста арсенида галлия.

Качественная картина влияния Cs при МЛЭ GaAs(001) состоит в том, что, как и в случае других сурфактантов, хемосорбция цезия приводит к уменьшению энергии связи поверхностных атомов, что в свою очередь уменьшает энергию активации поверх-

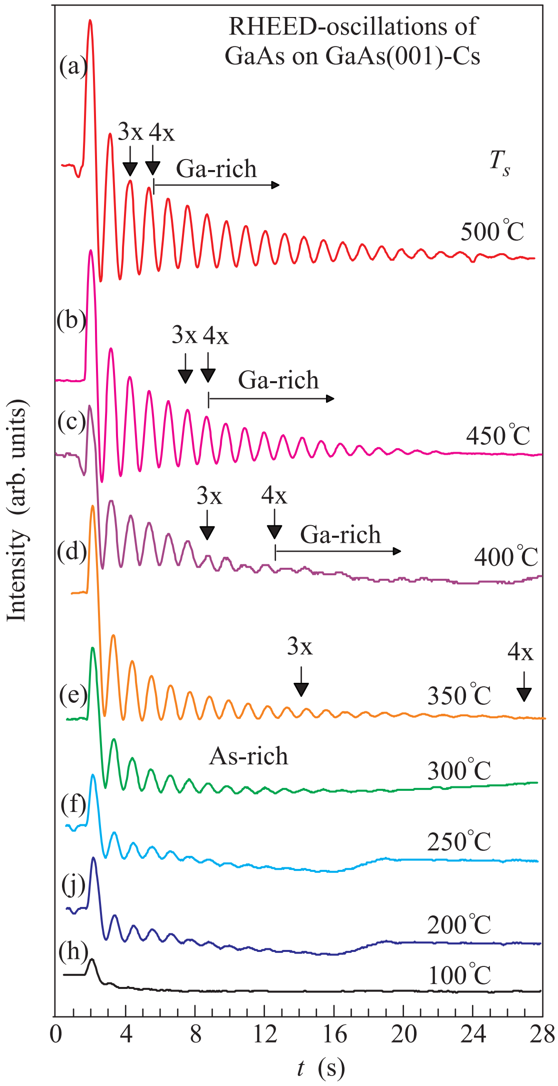

Рис. 3. Осцилляции ИЗР при росте GaAs с предварительной адсорбцией 0.3 монослоя Cs. Стрелками показаны сверхструктурные переходы из (2×1) в (3×1) и далее в (4×2)

ностной диффузии и, соответственно, увеличивает коэффициент диффузии поверхностных атомов. Для подтверждения этой гипотезы были проведены расчеты из первых принципов атомной и электронной структур поверхности β2-(2×4)-GaAs при адсорбции Cs. На рис. 4 приведена атомная структура элементарной ячейки β2-(2×4) As-стабилизированной поверхности с одним атомом цезия на ячейку. Cs показан в позиции T_2', в которой наблюдается наибольшая передача заряда от атомов Cs в подложку и значительное перераспределение заряда между поверхностными атомами галлия и мышьяка [14, 15]. Данная позиция является также одной из наиболее энергетически выгодных [14, 20]. На

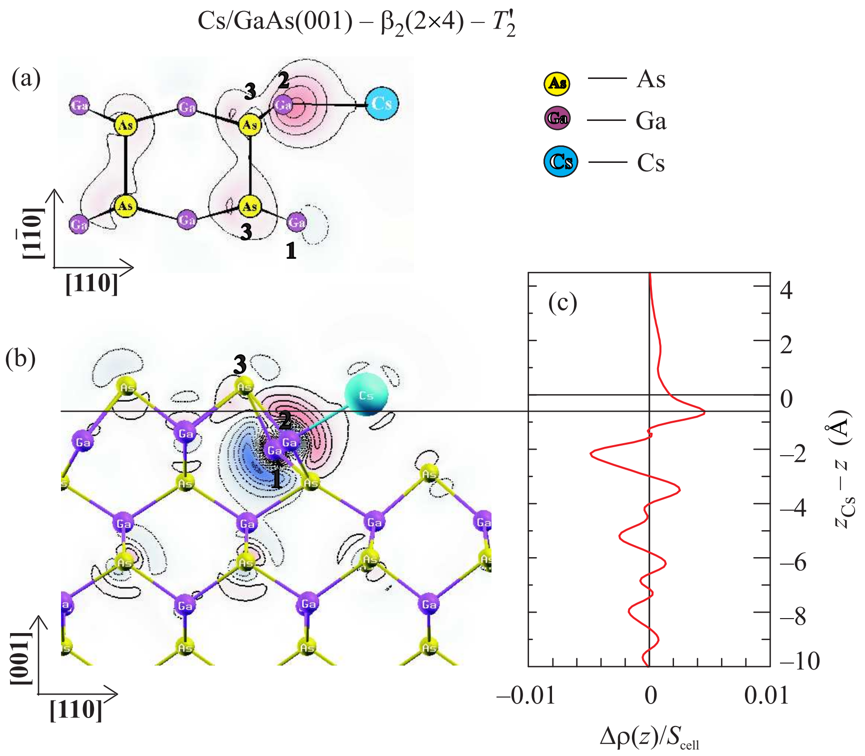

Рис. 4. Атомная структура β2-(2×4) As-стабилизированной поверхности с одним атомом цезия на ячейку и разность зарядовой плотности в плоскости, проходящей посередине связи As-Ga верхнего слоя (a), в плоскости Cs-Ga связи – вид сбоку (b); проинтегрированная по плоскости элементарной ячейки разностная зарядовая плотность (c)

рис. 4a изображена разность зарядовой плотности ($\Delta\rho(r) = \Delta\rho_{\mathrm{GaAs}}(r) + \Delta\rho_{\mathrm{Cs}}(r) - \Delta\rho_{\mathrm{Cs/GaAs}}(r)$) в плоскости, расположенной посередине связи As-Ga между верхним слоем атомов мышьяка и нижележащими атомами галлия, как показано на рис. 4b. Рис. 4c отражает распределение разностной электронной плотности от поверхности в глубь полупроводника, проинтегрированной по плоскости элементарной ячейки. Видно, что разность зарядовой плотности, показанная на рис. 4a, соответствует максимуму положительного заряда (убыль электронной плотности), (рис. 4b, c).

Сплошные кривые отражают убыль электронной плотности (положительный заряд), пунктирные – избыток, то есть приход электронной плотности. Из рис. 4 хорошо видно, что адсорбция цезия вызывает перераспределение заряда между поверхностными атомами мышьяка и галлия, при котором происходит уменьшение электронной плотности между атомами, что эквивалентно появлению дырки. Это ведет к ослаблению связи между атомами верхнего слоя мышьяка и нижележащего слоя атомов галлия. Проведенная оценка изменения энергии связи поверхностных димерных атомов мышьяка в присутствии цезия показала, что энергия связи As-Ga уменьшается на 0.14 эВ. На четыре связи димера мышьяка с нижележащими атомами галлия уменьшение энергии связи димера составляет 0.56 эВ. Эффективная энергия связи атома мышьяка с поверхностью была определена в работе [21] и составляет E ≈ 2.75 эВ, соответственно для димера E ≈ 5.5 эВ. Рассчитанное уменьшение энергии связи (0.14 эВ на связь As-Ga) качественно объясняет снижение температуры десорбции мышьяка с поверхности GaAs(001)-(2×4) на 100° и переход в Ga-стабилизированную поверхность с реконструкцией (4×2) [15]. Энергия активации для поверхностной диффузии, которая имеет значение в диапазоне 1–1.5 эВ [5], также уменьшается, что приводит к увеличению коэффициента диффузии ($D = D_0 \exp(-E/k_BT)$) атомов мышьяка более чем в 100 раз при T = 300 °C. Поступающие на поверхность атомы мышьяка и галлия могут вступать в реакцию замещения поверхностного мышьяка, поскольку последний может легко диффундировать по поверхности. При высоких температурах замещение происходит атомами галлия, что приводит к Ga-обогащенному режиму роста. При низких температурах концентрация мышьяка на поверхности выше и преобладает замещение As-As, при этом коэффициент диффузии как атомов мышьяка, так и галлия, остается высоким вследствие слабой связи димеризованных атомов As. По мере роста происходит встраивание адатомов и сегрегация цезия в условиях 2D роста. Отметим, что выполненные расчеты не могут описать кинетику роста полупроводника, а лишь дают качественную картину возможных реакций на поверхности растущего слоя. Результаты, приведенные на рис. 3, подтверждают, что рост полупроводников $A^{III}B^{V}$ в МЛЭ кинетически определяется адсорбцией элемента V группы, в то время как скорость роста определяется только потоком элемента III группы.

Полученные экспериментальные результаты и предложенное теоретическое объяснение согласуются с наблюдавшимися ранее эффектами улучшения электронных свойств поверхности GaAs(100) после нанесения цезия [22, 23]. В работах [22, 23] это проявлялось в уменьшении изгиба зон на поверхности, вызванное уменьшением плотности поверхностных состояний на поверхности, полученной прогревом при $T \sim 450\,°$C после предварительного нанесения Cs на As-стабилизированную поверхность GaAs(100)-(2×4). Этот результат подтверждает, что цезий на поверхности GaAs действует как сурфактант, способствующий увеличению поверхностной диффузии, лучшему встраиванию атомов в кристаллическую структуру и тем самым уменьшению концентрации собственных точечных дефектов. Таким образом, Cs-индуцированное уменьшение энергии связи поверхностных атомов позволяет использовать цезий в качестве сурфактанта при низкотемпературном гомоэпитаксиальном росте арсенида галлия, а также открывает возможности низкотемпературного роста гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$.

Авторы выражают благодарность А.В. Бакулину за помощь в оформлении рисунков. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-02-01045а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (№ 99). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

1. D. Kandel and E. Kaxiras, Solid State Physics **54**, 219 (2000).
2. J. R. Arthur, Surf. Sci. **500**, 189 (2002).
3. C. Y. Fong, M. D. Watson, L. H. Yang, and S. Ciraci, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **10**, R61 (2002).
4. E. Bauer, Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958).
5. Л. Ченг, К. Плог, *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, М.: Мир, 1989, с. 65–92.
6. M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
7. J. Massies and N. Grandjean, Phys. Rev. B **48**, 8502 (1993).
8. Y. Okada and J. S. Harris, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1725 (1996).
9. O. E. Tereshchenko, V. L. Alperovich, and A. S. Terekhov, JETP Letters **79**, 131 (2004).
10. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
11. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
12. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
13. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
14. С. Е. Кулькова, С. В. Еремеев, А. В. Постников и др., ФТП **41**, 832 (2007).
15. O. E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia et al., Phys. Rev. B **81**, 035304 (2010).
16. B. Godstein, Surf. Sci. **47**, 143 (1975).
17. M. R. Pillai, S.-S. Kim, S. T. Ho, and S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1232 (2000).
18. E. Tournie and K. H. Ploog, Thin Solid Films **231**, 43 (1993).
19. J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler et al, Phys. Rev. Lett. **90**, 056101 (2003).
20. C. Hogan, D. Paget, Y. Garreau et al., Phys. Rev. B **68**, 205313 (2003).
21. Ю. Г. Галицин, Д. В. Дмитриев, В. Г. Мансуров и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 766 (2005).
22. V. L. Alperovich, A. G. Paulish, H. E. Scheibler et al., Appl. Surf. Sci. **104/105**, 228 (1996).
23. O. E. Tereshchenko, D. Paget, V. L. Alperovich et al., Phys. Rev. B **71**, 155315 (2005).