

# Обратимые сверхструктурные переходы на поверхности GaAs(001) при селективном воздействии йода и цезия

О. Е. Терешенко<sup>1)</sup>, К. В. Торопецкий, В. Л. Альперович

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

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.

Экспериментально изучено селективное взаимодействие атомов йода и цезия с поверхностью GaAs(001), которое приводит к уменьшению энергии связи поверхностных атомов галлия и мышьяка, соответственно, благодаря перераспределению электронной плотности в приповерхностной области под влиянием электроотрицательных и электроположительных адсорбатов. Такое селективное взаимодействие позволяет поочередно удалять монослои галлия и мышьяка при адсорбции йода и цезия и последующем прогреве при температуре  $T \leq 450^\circ\text{C}$  и, тем самым, осуществлять обратимые низкотемпературные переходы между Ga- и As-стабилизированными сверхструктурами, а также атомно-слоевое травление полупроводника с физически предельной, монослойной точностью.

PACS: 61.14.–x, 68.35.Bs, 68.43.–h, 72.80.Ey, 81.15.Ef

Развитие методов управления составом и атомной структурой поверхностей полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  *in situ*, в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), представляет научный интерес и важно для практических применений. Для наиболее широко используемой полярной грани (001) арсенида галлия весь набор сверхструктурных реконструкций, соответствующих различному соотношению мышьяка и галлия в верхнем атомном слое, может быть получен заданием температуры кристалла и давления паров мышьяка в вакуумной камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии [1]. В исследовательских СВВ установках без молекулярных источников мышьяка возможности получения различных реконструкций поверхности GaAs(001) более ограничены. Ионной бомбардировкой и последующим отжигом в вакууме можно получить только Ga-стабилизированную поверхность с реконструкцией  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  [2]. Основная As-стабилизированная реконструкция  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  может быть получена прогревом в вакууме при  $T = 420\text{--}450^\circ\text{C}$  поверхности GaAs(001), защищенной после эпитаксиального роста слоем аморфного мышьяка [3], или приготовленной химическим удалением оксидов в спиртовом растворе HCl в инертной атмосфере азота [4]. Прогревы при более высоких температурах,  $T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ , приводят к постепенному необратимому переходу от As-обогащенной к Ga-обогащенной поверхности и позволяют получить весь ряд реконструкций, харак-

терных для GaAs(001). Однако для приготовления Ga-стабилизированной поверхности с реконструкцией  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  нужен нагрев до температур  $560\text{--}600^\circ\text{C}$ , близких к температуре неконгруэнтного испарения GaAs, при котором в приповерхностной области рождается много точечных дефектов, ухудшается морфология поверхности, а наличие даже субмонослойных загрязнений приводит к фасетированию [5]. Важный вопрос состоит также в том, как осуществить обратный переход от Ga-обогащенной к As-обогащенной поверхности в отсутствие источника мышьяка.

Обратимые переходы между As- и Ga-стабилизированными реконструкциями поверхности GaAs(001) можно реализовать путем монослойного удаления атомов мышьяка и галлия при низких температурах. В работе [6] нами наблюдалось индуцированное адсорбцией цезия снижение температуры сверхструктурного перехода от As-стабилизированной поверхности GaAs(001)- $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  к Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001)- $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ . Этот результат был объяснен Cs-индуцированным уменьшением энергии связи поверхностных атомов мышьяка вследствие передачи заряда от электроположительных адатомов цезия в полупроводник. Обнаруженный эффект, в сочетании с индуцированным адсорбцией йода обратным переходом от катион- к анион-стабилизированным реконструкциям на поверхностях InAs(001) [7, 8] и GaAs(001) [9], позволяет высказать гипотезу о селективности взаимодействия электроотрицательных и

<sup>1)</sup>e-mail: teresh@thermo.isp.nsc.ru

электроположительных адсорбатов с поверхностями полупроводниковых соединений  $A^3B^5$ , стабилизированными атомами третьей и пятой групп.

Цель данной работы состоит в выяснении механизма, обеспечивающего селективность взаимодействия йода и цезия с галлием и мышьяком на поверхности GaAs(001), и в использовании такой селективности для осуществления обратимых реконструкционных переходов на этой поверхности.

Эксперименты проводились на эпитаксиальных слоях GaAs(001), выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Методика приготовления атомарно-чистой реконструированной поверхности GaAs описана в [10]. Структура и химический состав поверхности определялись методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В качестве электроположительного и электроотрицательного адсорбатов использовались цезий и йод, соответственно. Нанесение Cs проводилось в аналитической камере СВВ установки в вакууме  $5 \cdot 10^{-11}$  мбар с использованием прямонакальных диспенсеров, заполненных очищенным хроматом цезия. Нанесение йода проводилось в препаративной камере с базовым давлением  $10^{-10}$  мбар путем пропускания тока через твердотельную электрохимическую ячейку, содержащую соединение  $Ag_4RbI_5$  [7]. Давление в камере при экспозиции поверхности образца в йоде составляло  $10^{-9}$  мбар. Нанесение адсорбатов и все измерения проводились при комнатной температуре образца.

Для экспериментальной проверки возможности обратимых низкотемпературных переходов между As- и Ga-стабилизированными реконструкциями поверхности GaAs(001) мы изучили эволюцию картины дифракции медленных электронов при поочередной адсорбции цезия и йода и последующих прогревах при  $T \leq 460$  °C. Результаты представлены на рис.1. На рис.1а показана картина ДМЭ исходной атомарно-чистой As-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4)/c(2×8). Эта поверхность была получена удалением оксидов в HCl-ИПС в атмосфере азота и прогревом в вакууме при  $T = 440$  °C [10]. Нанесение цезия на As-стабилизированную поверхность приводило к размытию дифракционной картины, что свидетельствует о разупорядочении поверхности [11]. Интенсивность дифракционных рефлексов относительно фона диффузно рассеянных электронов уменьшалась в несколько раз уже при покрытии  $\theta_{Cs} \sim 0.1$  монослоя (ML). При  $\theta_{Cs} \sim 0.3-0.5$  ML дробные рефлексы исчезали (рис.1б). Увеличение  $\theta_{Cs}$  до 0.7 ML приводило к исчезновению и части основных рефлексов, а интенсивность оставшихся

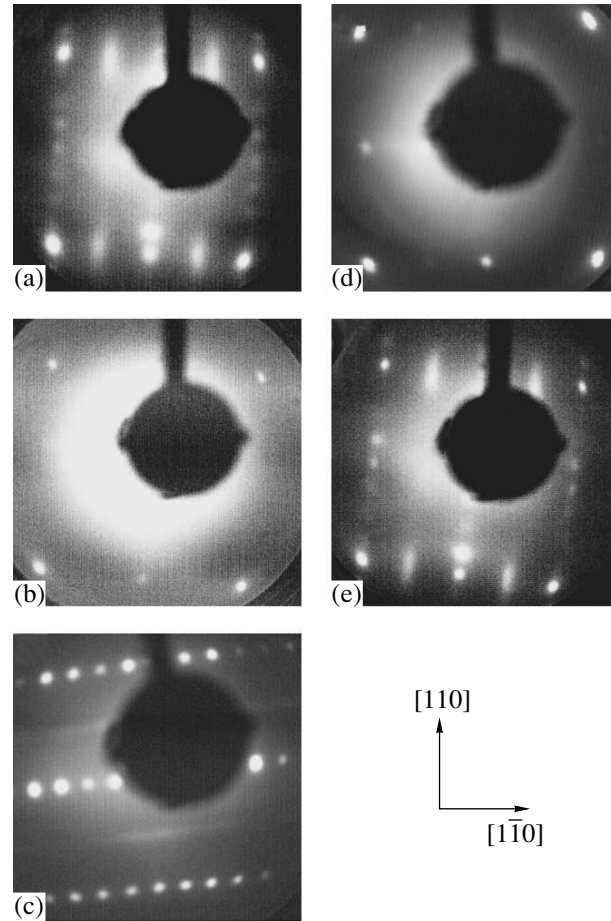


Рис.1. Картины ДМЭ поверхности GaAs(001) при переходах между As- и Ga-стабилизированными реконструкциями под воздействием цезия и йода: (а) исходная As-стабилизированная поверхность с реконструкцией (2×4)/c(2×8); (б) поверхность (1×1), полученная после нанесения 0.5 монослоя (ML) Cs на поверхность (а); (с) Ga-стабилизированная поверхность с реконструкцией (4×2)/c(8×2), полученная после прогрева поверхности (б) при  $T = 450$  °C; (д) поверхность (1×1), полученная после нанесения 1 ML йода на (с); (е) As-стабилизированная поверхность (2×4)/c(2×8), полученная после прогрева (д) при 440 °C. Отличия  $\sim 5^\circ$  в ориентации ДМЭ картин обусловлены различиями в угле установки образца в манипуляторе аналитической камеры

ся становилась в несколько раз меньше диффузного фона. Из рис.1с видно, что последующий прогрев при  $T = 450$  °C приводил к появлению Ga-стабилизированной реконструкции (4×2)/c(8×2) (рис.1с). Важно отметить, что Cs-индуцированный переход от As- к Ga-стабилизированной поверхности происходит при более низкой (на  $\sim 100$  °C) температуре по сравнению с прогревом чистой поверхности

GaAs(001)-(2×4)/c(2×8), без предварительного нанесения цезия.

Для осуществления обратного перехода к As-стабилизированной поверхности на полученную таким образом Ga-стабилизированную поверхность GaAs(001)-(4×2)/c(8×2) наносился йод с последующим прогревом в вакууме. Из рис.1d видно, что адсорбция ~1 ML йода приводила к исчезновению дробных рефлексов и формированию структуры (1×1). Прогрев образца при  $T = 440^\circ\text{C}$  восстанавливал As-стабилизированную реконструкцию (2×4)/c(2×8) (рис.1e). Переход от Ga- к As-стабилизированной реконструкции наблюдался нами начиная с 0.2 ML йода.

Таким образом, поочередная адсорбция цезия и йода на поверхности GaAs(001) и последующие прогревы при низких температурах позволяют осуществить обратимые переходы между основными реконструкциями поверхности GaAs(001): As-стабилизированной (2×4)/c(2×8) и Ga-стабилизированной (4×2)/c(8×2). Существенный вопрос состоит в том, не происходит ли накопления адсорбатов на поверхности в результате таких переходов. Для ответа на этот вопрос было проведено измерение состава поверхности методом РФЭС на различных этапах адсорбционно-десорбционного цикла. Установлено, что после нанесения 0.5 ML Cs на As-стабилизированную поверхность и прогрева при  $T = 450^\circ\text{C}$  на поверхности оставался цезий в количестве ~ 0.1 ML. Последующая адсорбция йода и прогрев при  $T = 440^\circ\text{C}$  удаляли как йод, так и остаточный цезий, и давали атомарно-чистую (в пределах чувствительности метода РФЭС ~0.01 ML) поверхность GaAs(001)-(2×4)/c(2×8).

Для дальнейшего исследования характера взаимодействия цезия и йода с поверхностью GaAs были проведены эксперименты по адсорбции цезия на Ga-стабилизированной поверхности с реконструкцией (4×2)/c(8×2) и йода на As-стабилизированной поверхности с реконструкцией (2×4)/c(2×8). Последующие прогревы при температуре  $T \sim 450^\circ\text{C}$  в обоих случаях привели к восстановлению исходных реконструкций. Это подтверждает селективный характер воздействия электроположительных и электроотрицательных адсорбатов на состав и структуру поверхности полупроводника  $\text{A}^3\text{B}^5$ . Действительно, адсорбция электроположительных атомов цезия, взаимодействующих преимущественно с элементами 5 группы, и последующий прогрев конвертируют анион-стабилизированную поверхность в катион-стабилизированную, но оставляют неизменными состав и структуру катион-стабилизированной поверх-

ности. Напротив, адсорбция электроотрицательных атомов йода и последующий прогрев конвертируют катион-стабилизированную поверхность в анион-стабилизированную и не изменяют состав и структуру анион-стабилизированной поверхности.

Адсорбционно-десорбционный цикл, проиллюстрированный на рис.1, приводит к удалению ровно одного монослоя арсенида галлия и, таким образом, может лежать в основе метода цифрового травления полупроводника. Важно выяснить, не происходит ли генерация дефектов и ухудшение морфологии поверхности при многократных циклах травления. Мы провели несколько циклов цифрового травления, измеряя отношение интенсивности дифракционных рефлексов  $I_{sp}$  к суммарной интенсивности  $I_0$  рефлексов и фона диффузно рассеянных электронов. Это отношение, характеризующее степень упорядоченности атомной структуры поверхности, показано на рис.2 кружками и треугольниками как функ-

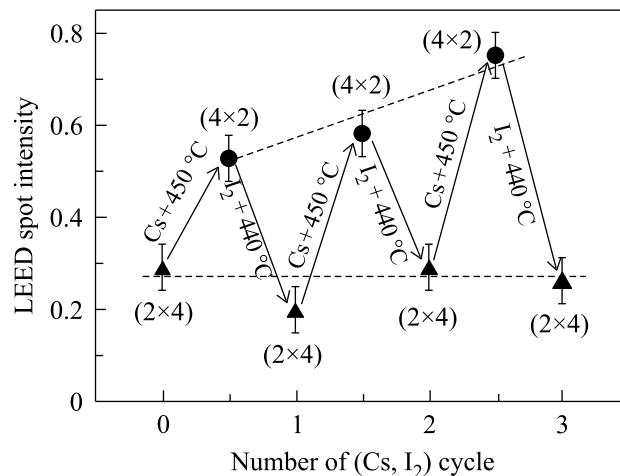


Рис.2. Отношение интенсивности дифракционных рефлексов  $I_{sp}$  к суммарной интенсивности рефлексов и фона диффузно рассеянных электронов  $I_0$  как функция номера цикла адсорбции и десорбции цезия и йода. Покрытие йода на поверхности составляло 0.25, 0.5 и 1 ML в первом, втором и третьем циклах, соответственно. Штриховые линии проведены для удобства восприятия

ция номера цикла для As- и Ga-стабилизированных реконструкций, соответственно. Стрелки указывают последовательность реконструкционных переходов, а подписи вдоль стрелок — адсорбат и температуру прогрева, которые приводят к данному переходу. Из рис.2 видно, что на поверхности GaAs(001) с Ga-стабилизированной реконструкцией (4×2)/c(8×2) отношение  $I_{sp}/I_0$  больше, чем на As-стабилизированной поверхности (2×4)/c(2×8), что свидетельствует о лучшей структурной упорядоченности поверхности GaAs(001)-(4×2)/c(8×2). Видно также, что при

увеличении номера цезий-йодного цикла структурное совершенство As-стабилизированной поверхности остается практически неизменным, а качество Ga-стабилизированной поверхности даже улучшается.

Причины цезий-индуцированных и йод-индуцированных преобразований состава и структуры поверхности GaAs(001) могут быть поняты на качественном уровне, исходя из соображений об ослаблении так называемых “задних связей” (“backbonds”) атомов полупроводника в верхнем слое с объемом в результате перераспределения заряда между адатомами и полупроводником. Известно, что стабилизация поверхностных сверхструктур полупроводников  $A^3B^5$  достигается за счет передачи электронов с “болтающихся” орбиталей катионов на орбитали анионов, так что орбитали анионов оказываются полностью заполненными, а катионов – пустыми [12]. Поэтому можно предположить, что вызванный адсорбцией возврат электронной плотности от анионов к катионам приведет к дестабилизации сверхструктуры и ослаблению задних связей. Это предположение объясняет экспериментально наблюдаемое действие цезия и йода. При адсорбции электроположительных атомов цезия на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) передача электронной плотности от цезия к верхним слоям GaAs приводит к возврату электронной плотности от мышьяка к нижележащему галлию, что приводит к ослаблению задних связей и, как следствие, понижению температуры перехода к Ga-стабилизированной поверхности. Аналогичные рассуждения приводят к выводу об ослаблении задних связей на Ga-стабилизированной поверхности при нанесении электроотрицательного адсорбата – йода, способствующего переходу к As-стабилизированной поверхности при последующем прогреве.

В заключение следует подчеркнуть, что другие галогены и щелочные металлы с меньшими атомными номерами и ковалентными радиусами обладают большей, по сравнению с цезием и йодом, химической активностью при взаимодействии с поверхностью

полупроводников  $A^3B^5$  и поэтому приводят к грубым эффектам, в частности, к стационарному травлению поверхности галогенами. Напротив, более тонкое, селективное воздействие йода и цезия зависит от состава и структуры исходной поверхности, насыщается при увеличении экспозиции и ограничивается только верхним монослоем. Это и позволяет, как показано в данной работе на примере адсорбции йода и цезия на поверхности GaAs(001), реализовать низкотемпературные сверхструктурные переходы и атомно-слоевое травление полярных граней соединений  $A^3B^5$ .

Авторы благодарят Н.Н. Велькера за помощь в проведении экспериментов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 06-02-16093) и Сибирским отделением РАН.

1. J. R. Arthur, Surf. Sci. **500**, 189 (2002).
2. A. J. Van Bommel and J. E. Crombeen, Surf. Sci. **57**, 109 (1976).
3. I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock et al., Phys. Rev. B **46**, 13293 (1992).
4. O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, Appl. Surf. Sci. **142**, 75 (1999).
5. G. Laurence, F. Simondet, and P. Saget, Appl. Phys. **19** 63 (1979).
6. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, Письма в ЖЭТФ **79**, 163 (2004).
7. P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski et al., Phys. Rev. B **54**, 2101 (1996).
8. W. K. Wang, W. C. Simpson, and J. A. Yarmoff, Phys. Rev. Lett. **81**, 1465 (1998).
9. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, and A. A. Vedeneev, in *Proceedings of SPM-2002*, Nizhny Novgorod, 2002, p. 99.
10. O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2655 (1999).
11. O. E. Tereshchenko, D. Paget, V. L. Alperovich et al., Phys. Rev. B **71**, 155315 (2005).
12. W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.