

Эффект самоорганизации наноструктур на поверхности n -GaN(0001) при адсорбции Cs и Ba

Г. В. Бенеманская, В. С. Вихнин, С. Н. Тимошнев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 22 ноября 2007 г.

После переработки 3 декабря 2007 г.

На поверхности GaN(0001) n -типа создана *in situ* в сверхвысоком вакууме регулярная самоорганизованная 2D наноструктура нового типа – “наносоты”. Наноструктура сформирована в результате многократной послойной адсорбции Cs и Ba. Структура характеризуется высокой степенью регулярности в микродиапазоне, организована в виде сот с диаметром 60–70 нм и высотой стенок ~ 7 нм. Обнаружено, что наноструктура обладает квази-металлической проводимостью, малой работой выхода ~ 1.4 эВ и высоким квантовым выходом фотоэмиссии при возбуждении светом в области прозрачности GaN. Предложена модель самоорганизации, в которой рассматривается формирование поверхностной 2D длиннопериодической несоразмерной фазы, взаимодействующей со сверхструктурой кластеров ионов Cs^+ и Ba^{2+} , с учетом поляронной компенсации на поверхности GaN.

PACS: 61.68.+n, 73.20.-r, 79.60.-i

Создание на поверхности полупроводников регулярных наноструктур со специфической геометрией и различным композитным составом представляет большой интерес с точки зрения фундаментальных исследований, а также является в настоящее время главным направлением в нанотехнологии [1, 2]. Здесь следует отметить тот принципиальный факт, что физические свойства нанобъектов кардинально отличаются от их объемных аналогов. Можно выделить два различных технологических направления, которые применяются для создания наноструктур. Во-первых, наиболее широко развивается техника нанолитографии. Однако при этом существует внутренний лимитирующий параметр, который, например, для рентгеновской нанолитографии составляет ~ 50 нм. Менее распространенный альтернативный метод основывается на создании – “строительстве” наноструктуры из индивидуальных атомов или молекул с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Однако такая индивидуальная атомная манипуляция не может быть распространена для широкого технологического применения. Поэтому в настоящее время наиболее перспективным направлением является поиск и изучение процессов самоорганизации (self-organization) и самосборки (self-assembly) различных наноструктур на поверхности твердого тела.

Эффект самоорганизации наблюдается, например, при росте квантовых точек в системах InAs/GaAs, InAs/InP [3], квантовых точек Ge на Si [4], квантовых точек CdS на подложках пористого Al [5], а также при

формировании нанопроволок Si, InAs [6, 7] и углеродных нанотрубок [8, 9]. Для нитридов III группы, в частности для GaN, такие исследования находятся в начальной стадии. В последнее время появились работы, в которых представлены первые результаты по эпитаксиальному росту на поверхности нанобъектов в виде нанопроволок (wires) и столбиков (pillars) [10, 11].

В настоящей работе впервые представлены данные по созданию и исследованию регулярной наноструктуры нового типа – “наносоты”, которая получена в результате процессов самоорганизации, индуцированных многократной коадсорбцией атомов Cs и Ba на поверхности n -GaN. Проведены исследования наноструктуры с помощью методов АСМ, электронной микроскопии, фотоэмиссионной спектроскопии. Обнаружена высокая степень регулярности параметров структуры вдоль поверхности. Предложена модель самоорганизации, которая принимает во внимание латеральное взаимодействие адсорбированных атомов, сопровождаемое формированием приповерхностной несоразмерной фазы и ее взаимодействием с кластерами ионов Cs^+ и Ba^{2+} .

Эксперимент проводился *in situ* в вакууме $P < 1 \cdot 10^{-10}$ торр при комнатной температуре. Образец n -типа, легированный кремнием ($3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), толщиной ~ 4 мкм представлял собой эпитаксиальный слой GaN(0001), выращенный на сапфировой подложке методом эпитаксии из металлоорганических соединений МОСVD. Непосредственно в вакууме образец подвергался предварительному отжигу при тем-

температуре $\sim 650^\circ\text{C}$. Атомарно-чистые Cs и Ba напылялись на поверхность образца из стандартных источников. Наноструктура сформирована в результате многократной послойной коадсорбции Cs и Ba с последующими отжигами образца при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. АСМ измерения проводились с помощью прибора Solver P-47H в полупроводниковом режиме зондами NSG11 (НТ-МДТ) с радиусом закругления $10 \div 20$ нм.

Для исследования *in situ* электронных свойств интерфейсов Cs+Ba/*n*-GaN и сформированной наноструктуры использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении *s*- и *p*-поляризованным светом. Ранее метод успешно применялся для изучения электронных свойств интерфейсов в случае адсорбции металлов на поверхности полупроводников с относительно небольшой запрещенной зоной Si(100), Si(111) [12], GaAs(100) [13]. Метод основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссии, а также на эффекте припорогового усиления фотоэмиссии с поверхностных состояний. Использование поляризованного возбуждения позволяет исследовать фотоэлектронную эмиссию с разной глубины образца от квазиобъемной при *s*-поляризации (глубина зондирования ~ 30 нм) до поверхностной фотоэмиссии при *p*-поляризации (глубина зондирования ~ 0.5 нм).

Ранее нами было обнаружено, что при формировании ультратонких интерфейсов Cs/*n*-GaN(0001) и Ba/*n*-GaN(0001) в начальной стадии адсорбции при субмонослойных Cs или Ba покрытиях происходит кардинальное изменение электронных свойств поверхности GaN(0001) *n*-типа. Главным эффектом при этом является возникновение 2D электронного канала – зарядового аккумуляционного слоя (АС) на поверхности GaN [14]. Для широкозонных полупроводников данное явление было зафиксировано нами впервые. Пространственные размеры АС оцениваются в пределах $10 \div 20$ нм, что обеспечивает возможность размерного квантования в узком приповерхностном потенциале [15–17]. Формирование аккумуляционного слоя индуцируется адсорбцией и происходит за счет приповерхностного изгиба зон с образованием достаточно глубокой (~ 0.5 эВ) потенциальной ямы, при этом край зоны проводимости на поверхности сдвигается ниже уровня Ферми. Было найдено, что для интерфейсов Cs, Ba/*n*-GaN минимум работы выхода 1.40 и 1.95 эВ, соответственно, наблюдается при покрытиях, близких к 0.5 монослоя, и незначительно изменяется при монослойных покрытиях. Дальнейшее увеличение покрытий и использование коадсорбции при-

вело к неординарным эффектам, которые изложены ниже.

Морфология исходной поверхности образца *n*-GaN(0001), полученная методом АСМ, описана нами ранее [16]. Показано, что образец характеризуется атомарно гладкой поверхностью. После многократного процесса адсорбции атомов Cs и Ba и последующего термического отжига происходят необратимые изменения морфологии поверхности GaN. На рис.1–3 представлены экспериментальные данные, полученные методом АСМ, которые иллю-

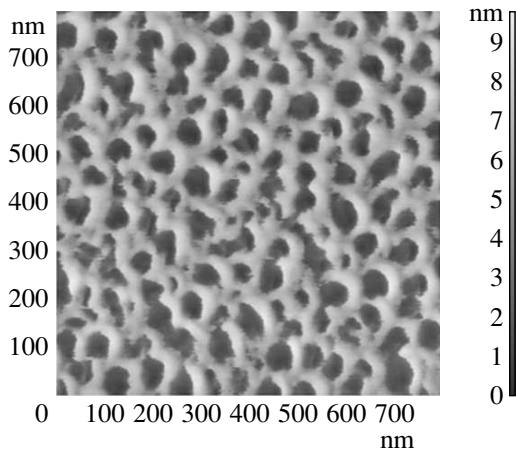


Рис.1. АСМ изображение топографии регулярной наноструктуры – “наносоты” на поверхности *n*-GaN(0001), размер поля 800×800 нм

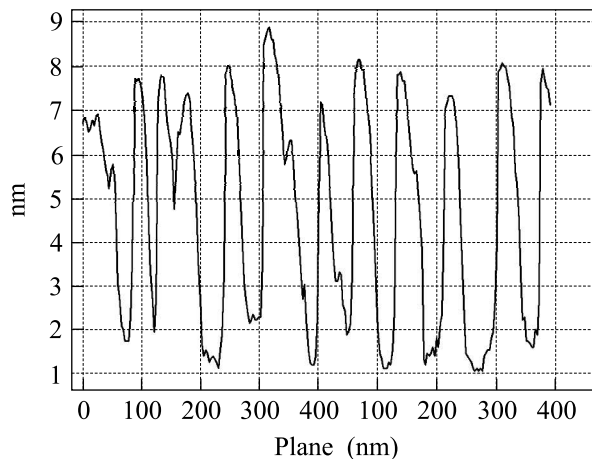


Рис.2. АСМ изображение регулярной наноструктуры – “наносоты” на поверхности *n*-GaN(0001), профиль сечения с периодом наноструктуры ~ 70 нм

люстрируют возникновение самоорганизованной наноструктуры. Видно, что структура обладает высокой степенью регулярности, которая сохраняется

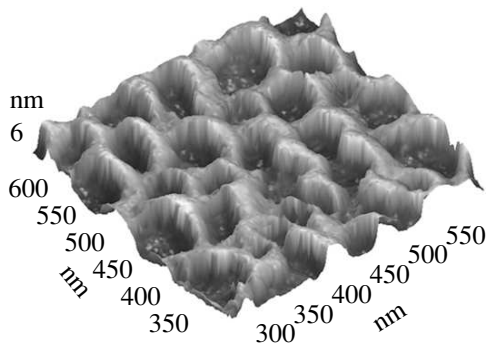


Рис.3. 3D АСМ изображение регулярной наноструктуры “наносоты” на поверхности n -GaN(0001), размер поля 300×300 нм

вдоль всей поверхности, и организована в виде сот с диаметром $60 \div 70$ нм и высотой стенок ~ 7 нм. Проведены также исследования с использованием электронной микроскопии, которые показывают, что структура в виде сот является твердым раствором BaGaN с незначительным содержанием Cs . Установлено, что структура сохраняется в условиях комнатной атмосферы в течение нескольких недель.

Фотоэмиссионные исследования показали, что наноструктура обладает квази-металлической проводимостью, работа выхода составляет ~ 1.5 эВ. Установлен anomalно высокий квантовый выход фотоэлектронной эмиссии из наноструктуры при возбуждении в видимой области спектра $1.5 \div 3$ эВ. Сравнительные результаты для фотоэмиссии из наноструктуры и из аккумуляционного слоя АС (интерфейс $\text{Cs}/n\text{-GaN}$, покрытие Cs соответствует 0.5 ML) показывают, что формирование наноструктуры приводит к резкому увеличению квантового выхода, который примерно в пять раз превосходит квантовый выход из аккумуляционного слоя. Можно также отметить, что квантовый выход фотоэмиссии для наноструктуры характеризуется на порядок большим значением, чем для наиболее известного фотокатода $\text{Cs}/\text{GaAs}(100)$. Все данные получены *in situ* при одинаковых экспериментальных условиях. При измерениях достигалось равенство работ выхода для интерфейсов и наноструктуры.

Формирование нанообъектов при адсорбции многократно наблюдалось в условиях активных каталитических реакций на поверхности металлов [17, 18]. При этом образование отдельных кратеров, мозаичной структуры или других объектов происходит в открытой неравновесной системе и рассматривается в рамках мезоскопического подхода [19]. В этом случае не наблюдается, однако, образования регулярных наноструктур.

Для объяснения наших экспериментальных результатов мы предлагаем рассмотреть следующую модель формирования квази-2D регулярной длиннопериодической наноструктуры. Основное предположение связано с поверхностной несоразмерной фазой, которая может возникать в условиях существенного взаимодействия исходной несоразмерной сверхструктуры с подвижными электронными поляронами и подвижными ионами Cs^+ и Ba^{2+} на поверхности. Вследствие коррелированной самоорганизации этих двух взаимодействующих подсистем, а именно, исходной несоразмерной сверхструктуры, с одной стороны, и подвижных электронных поляронов и подвижных ионов Cs^+ и Ba^{2+} , с другой, концентрации таких подвижных центров также оказываются периодическими функциями с периодом, соответствующим половине длины волны несоразмерной сверхструктуры.

В результате возникает периодическая наноструктура нейтральных кластеров, состоящих из взаимно-скомпенсированных по заряду электронных поляронов и подвижных ионов Cs^+ и Ba^{2+} . Одновременно происходит существенное самосогласованное уменьшение потенциальной энергии этих кластеров за счет электрон-решеточного, ион-решеточного и кулоновского внутрикластерного взаимодействий с учетом кооперативного “Negative-U” эффекта. В последнем случае электронный полярон взаимодействует не только с деформацией решетки, индуцированной вибранным взаимодействием, но также со всеми деформациями в области радиуса корреляции, которые индуцированы прочими N электронными поляронами в этой области кластера. В результате возникает существенный вклад в энергию кластера, который можно определить как

$$\Delta E_{\text{cluster}} = -AN^2, \quad (1)$$

где A – параметр, пропорциональный квадрату вибранный константы. Все это значительно стабилизирует возникающую сверхструктуру.

Отметим, что базовыми элементами при формировании нейтральных нанокластеров являются минимальные кластеры ($e_P \leftrightarrow \text{Cs}^+$) и ($e_P \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow e_P$), которые образуются из электронных поляронов малого радиуса (e_P) и ионов Cs^+ и Ba^{2+} с зарядовой компенсацией одним или двумя электронными поляронами, соответственно.

Можно выделить два взаимодействия, которые ответственны за формирование исходной несоразмерной фазы. Во-первых, основным является взаимодействие параметра порядка Q_{xz} , Q_{yz} с его градиентами в плоскости поверхности, где z – нормаль к поверх-

ности (xy). Данное взаимодействие соответствует инварианту Лифшица:

$$\delta F_{\text{Livsh}} = \sigma \left(Q_{xz} \frac{\partial Q_{yz}}{\partial z} - Q_{yz} \frac{\partial Q_{xz}}{\partial z} \right), \quad (2)$$

где σ – соответствующая константа инварианта Лифшица.

При этом выполнение требований симметрии для существования инварианта Лифшица в рассматриваемом случае обеспечивается низкой симметрией поверхностного и приповерхностных слоев. Такое взаимодействие формирует появление минимума в дисперсии активной поверхностной фононной моды при некотором несоразмерном значении волнового вектора, $k_i = |\sigma|/\nu$, где ν есть параметр квадратичной дисперсии активной фононной моды. Во-вторых, в нашем случае исходная фононная мода не является мягкой, и для реализации несоразмерной структуры требуются дополнительные механизмы, приводящие к ее смягчению с последующей конденсацией. В связи с этим следует рассмотреть роль дополнительных взаимодействий, которые возникают благодаря подвижным примесям и поляронным состояниям. Такие состояния могут участвовать в билинейном взаимодействии флуктуаций параметра порядка несоразмерной волны смещений Q_{xz} , Q_{yz} с квазилокальными колебаниями q_{xz} , q_{yz} и \tilde{q}_{xz} , \tilde{q}_{yz} , которые связаны с описанными выше нанокластерами электронных поляронов и ионов Cs^+ и Ba^{2+} .

Данное взаимодействие может быть представлено в виде

$$U_{\text{vibronic}}(\mathbf{k}) = V_1(\mathbf{k})[Q_{xz}(-\mathbf{k})q_{xz} + Q_{yz}(-\mathbf{k})q_{yz}] + V_2(\mathbf{k})[Q_{xz}(-\mathbf{k})\tilde{q}_{xz} + Q_{yz}(-\mathbf{k})\tilde{q}_{yz}], \quad (3)$$

где V_1 и V_2 – параметры Q_{ij} и q_{ij} билинейного взаимодействия, обладающего пространственной дисперсией. При этом колебательный гармонический потенциал представляется в форме

$$U_{\text{vibrational}}(\mathbf{k}) = \frac{K_1}{2}(q_{xz}^2 + q_{yz}^2) + \frac{K_2}{2}(\tilde{q}_{xz}^2 + \tilde{q}_{yz}^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(\mathbf{k})[Q_{xz}(\mathbf{k})Q_{xz}(-\mathbf{k}) + Q_{yz}(\mathbf{k})Q_{yz}(-\mathbf{k})], \quad (4)$$

где $\omega(k)$ – частота колебаний флуктуаций параметра порядка, μ – массовый коэффициент. Взаимодействие (3) приводит к эффекту расталкивания и смешивания активных мод, при этом результирующая низкочастотная мода становится мягкой. Действительно, минимизация суммарного потенциала

$\{U_{\text{vibronic}}(\mathbf{k}) + U_{\text{vibrational}}(\mathbf{k})\}$ относительно переменных q_{xz} , q_{yz} и \tilde{q}_{xz} , \tilde{q}_{yz} приводит к характерной перенормировке квадрата частоты исходной затравочной моды $\omega^2(\mathbf{k}) \Rightarrow \tilde{\omega}^2(\mathbf{k})$ в виде

$$\tilde{\omega}^2(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k}) - \frac{2}{\mu} \left\{ \frac{|V_1(\mathbf{k})|^2}{K_1} + \frac{|V_2(\mathbf{k})|^2}{K_2} \right\}. \quad (5)$$

С учетом вклада инварианта Лифшица возможна конденсация низкочастотной результирующей моды, что превращает исходную несоразмерную волну смещений из виртуальной в реальную. В результате возрастает эффект расталкивания мод вплоть до своего максимального значения, что сопровождается существенным смягчением низкочастотной активной моды и возможностью ее конденсации, $\tilde{\omega}^2(\mathbf{k}_i) \cong 0$. В этой ситуации электронные поляроны и подвижные ионы Cs^+ и Ba^{2+} могут подстраиваться под несоразмерную волну смещений. При этом концентрации подвижных ионов оказываются периодически функциями с периодом, соответствующим половине длины волны несоразмерной сверхструктуры. В результате формируется регулярная наноструктура. Предложенная модель формирования поверхностной длиннопериодической регулярной наноструктуры представляется эффективной для описания широкого класса самоорганизованных наноструктур.

Авторы выражают благодарность Н.М. Шмидт за плодотворные дискуссии, а также В.Н. Петрову за помощь в эксперименте. Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02-00510 и гранта Программы П-03 # 2 Президиума РАН.

1. J. Z. Zhang, Z.-L. Wang, J. Liu et al., *Self-assembled nanostructures*, Ed. D. J. Lockwood, Kluwer Academic/Plenum publishers, NY, 2005.
2. L. Wee and T. S. Andrew, *Encycl. Nanosci. and Nanotech.* **9**, 641 (2004).
3. S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn et al., *ФТТ* **40**, 849 (1998).
4. T. I. Kamins and R. S. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1201 (1997).
5. N. Koukin, S. Bandyopadhyay, T. Tereshin et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 460 (2000).
6. Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree et al., *Science* **285**, 1719 (1999).
7. B. Alen, J. Martinez-Pastor, A. Garcia-Cristobal et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4025 (2001).
8. J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, and C. M. Lieber, *Nature* **399**, 48 (1999).
9. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, and H. Dai, *Science* **290**, 1552 (2000).

10. M. W. Lee, H. Z. Twu, and C.-C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3693 (2001).
11. J. Khanderi, A. Wohlfart, H. Parala et al., *J. Mat. Chem.* **13**, 1438 (2003).
12. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 6679 (1999).
13. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Каменецкая, *ЖЭТФ* **119**, 342 (2001).
14. G. V. Benemanskaya, V. S. Vikhnin, N. M. Shmidt et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1365 (2004).
15. Г. В. Бенеманская, Г. Е. Франк-Каменецкая, Н. М. Шмидт, М. С. Дунаевский, *ЖЭТФ* **130**, 506 (2006).
16. G. V. Benemanskaya, S. V. Ivanov, and M. N. Lapushkin, *Sol. Stat. Comm.* **143**, 476 (2007).
17. C. Sachs, M. Hildebrand, S. Volkening et al., *Science* **293**, 1635 (2001).
18. R. Schuster, D. Thron, M. Binetti et al., *PRL* **91**, 066101 (2003).
19. M. Hildebrand, *Nonlinear Sci.* **12**, 144 (2002).